



Bayerisches Landesamt für
Umwelt



Synthetische Nanopartikel in der Umwelt



analytik

Fachtagung am 27. November 2012



Bayerisches Landesamt für
Umwelt



Synthetische Nanopartikel in der Umwelt

Fachtagung am 27. November 2012

UmweltSpezial

Impressum

Synthetische Nanopartikel in der Umwelt
Fachtagung des LfU am 27.11.2012

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071-0
Fax: 0821 9071-5556
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de

Redaktion:

LfU Referat 12

Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt / Autoren

Druck:

Eigendruck Bayer. Landesamt für Umwelt
Gedruckt auf Papier aus 100 % Altpapier.

Stand:

November 2012

Diese Druckschrift wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Sofern in dieser Druckschrift auf Internetangebote Dritter hingewiesen wird, sind wir für deren Inhalte nicht verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

Umweltrelevante Aspekte synthetischer Nanopartikel	5
Dr. Martin Wegenke, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg	
OECD Working Party on Manufactured Nanomaterials	7
Dr. Klaus Günter Steinhäuser, Umweltbundesamt, Dessau	
Integration von Nanomaterialien in die EU REACH-Verordnung	9
Dr.-Ing. Kathrin Schwirn, Umweltbundesamt, Dessau	
Verhalten von Nanopartikeln in Kläranlagen	11
Dr. Marina Maier, Bayerisches Landesamt für Umwelt, München	
Einfluss von Nanomaterialeinträgen auf die Bioabfallkompostierung und -vergärung	14
Dr. Klaus Hoppenheidt, bifa Umweltinstitut, Augsburg	
Wirkung von Silber-Nanopartikeln auf Bodenorganismen	19
Mathias Hänsch und Christoph Emmerling, Universität Trier	
Effekte von nanoskaligem Silber und Titandioxid auf aquatische Organismen	21
Dr. Matthias Oetken, Tonya Gräf, Claudia Jacobasch, Carolin Völker, Johannes Völker, Goethe-Universität Frankfurt am Main	
Aufnahme und Verteilung von nanopartikulärem und ionischem Silber in Dreikantmuscheln	23
Prof. Dr. Bernd Sures, Nadine Ruchter, Sonja Zimmermann, Aquatische Ökologie und Zentrum für Wasser- und Umweltforschung (ZWU), Universität Duisburg-Essen	
Umweltentlastungen durch Nanotechnologie – Faktor 10 oder eher inkrementelle Effizienzsteigerungen mit hohen Risiken? –	25
Dipl.-Ing. Michael Steinfeldt, Universität Bremen, FG Technikgestaltung und Technologieentwicklung	
Einsatz von Nano-Eisen bei CKW-Kontaminationen: Der lange Weg vom Labor ins Feld	29
Dr.-Ing. Norbert Klaas, VEGAS, Universität Stuttgart	
Tagungsleitung / Referenten	31
Programm	33

Umweltrelevante Aspekte synthetischer Nanopartikel

Dr. Martin Wegenke, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg

Produktion und Verwendung synthetischer Nanomaterialien sind in den letzten Jahren rasant angestiegen. In vielen Bereichen des täglichen Lebens kommt Nanotechnologie zum Einsatz. Mit der zunehmenden Anwendung von Nanoprodukten erhöht sich auch die mögliche Belastung der Umwelt. Nanomaterialien können während unterschiedlicher Phasen ihres Lebenszyklus freigesetzt werden und in die Umweltmedien sowie in tierische und pflanzliche Organismen und den Menschen gelangen.

Mehrere Institutionen haben Definitionen für Nanomaterialien vorgeschlagen. Die Empfehlung der EU-Kommission vom 18.10.2011 lautet:

„Nanomaterial“ ist ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben.

Die Wirkungen von Nanomaterialien auf die Umwelt hängen entscheidend von ihren chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften ab. Diese können bei Nanomaterialien stark abweichen von den Eigenschaften chemisch identischer, größerer („makroskaliger“) Partikel, d. h. Nanomaterialien können sich hinsichtlich verschiedener Parameter wie Leitfähigkeit, Löslichkeit, Reaktionsfähigkeit, Membrangängigkeit etc. stark von makroskaligen Partikeln unterscheiden.

Größe/Form, Ladung und Beschichtung sowie die Reaktivität können als Schlüsselparameter für das Umweltverhalten von Nanomaterialien angesehen werden. Sie beeinflussen die Mobilität in der Umwelt, die Aufnahme in Organismen und Zellen, die Interaktion mit Proteinen und DNA, die Freisetzung von Ionen, die Bioakkumulation sowie zahlreiche andere Prozesse.

Abhängig von Produktion und Verwendung werden Nanopartikel in die Luft oder das Wasser freigesetzt und können letztlich in den Boden und das Grundwasser gelangen. Damit ist eine Wirkung auf aquatische und terrestrische Ökosysteme möglich. Die Ökotoxizität von Nanopartikeln ist insgesamt noch unzureichend untersucht, wobei zur aquatischen Toxizität mehr Erkenntnisse vorliegen als zur terrestrischen Toxizität.

Über Konzentrationen synthetischer Nanopartikel in der Umwelt ist nur wenig bekannt. In Augsburg, Dresden, Prag und Stockholm wurden Nanopartikel in der Luft gemessen. In Dresden zeigte die Partikelzahlkonzentration einen ähnlichen Tagesverlauf wie Stickoxide und Ruß. In einer Studie aus dem Vereinigten Königreich wurden die Konzentrationen verschiedener Nanomaterialien in Wasser und Boden abgeschätzt, wobei von einem Marktanteil der Nanoprodukte von 10 % ausgegangen wurde. Die höchsten Belastungen von Wasser und Boden wurden für Nanomaterialien aus Titandioxid, Hydroxyapatit, Latex und Zinkoxid ermittelt. Diese Nanomaterialien kommen u. a. in Farben, Beschichtungen und Sonnenschutzmitteln vor.

Um einen Überblick über die Partikelbelastung in Bayern zu erhalten, werden Wasserproben verschiedener Probenahmestellen (urbane Gewässer, autobahnahe Gewässer, Erholungsgebiete, Sickerwasserproben, Kläranlagen etc.) untersucht. Diese Daten sollen einen ersten Anhaltspunkt für die in der aquatischen Umwelt vorliegenden Konzentrationen liefern.

Literatur

Empfehlung der EU-Kommission zur Definition von Nanomaterialien vom 18.10.2011 (2011/696/EU):
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:275:0038:0040:DE:PDF>

T. KUHNBUSCH, C. NICKEL: Emission von Nanopartikeln aus ausgewählten Produkten in ihrem Lebenszyklus. Umweltbundesamt Texte 52/2010
<http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/4028.pdf>

Institut für Wasserforschung GmbH: Umweltrisiken durch technische Nanomaterialien. Literaturstudie im Auftrag des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV), Schwerte (2009)
<http://www.lanuv.nrw.de/gedoerfnisse/pdf/Abschlussbericht.pdf>

EU-Projekt UFIPOLNET: Korngrößenverteilung von Nanopartikeln in Messnetzen zur Luftüberwachung: <http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/luft/3598.htm>

A. BOXALL, Q. CHAUDHRY, C. SINCLAIR, A. JONES, R. AITKEN, B. JEFFERSON, C. WATTS: Current and future predicted environmental exposure to engineered nanoparticles. Central Science Laboratory, York, UK (2007)
http://hero.epa.gov/index.cfm?action=reference.details&reference_id=196111

OECD Working Party on Manufactured Nanomaterials

Dr. Klaus Günter Steinhäuser, Umweltbundesamt, Dessau

Im Jahr 2006 setzte die OECD die Working Party on Manufactured Nanomaterials (WPMN) ein mit dem Ziel, international abgestimmte Methoden und Strategien zu entwickeln, um die potenziellen Gesundheits- und Umweltrisiken von Nanomaterialien zu erfassen und zu beherrschen. Grund für diese Entscheidung war die Unsicherheit in allen Industriestaaten, in Bezug auf Fragen der Sicherheit mit der rasanten Entwicklung der Nanotechnologie nicht Schritt halten zu können. Immer deutlicher wurden die Hinweise, dass nanoskalige Materialien in Bezug auf Umweltverhalten und Toxizität sich anders verhalten als grobkörniges Material. Es wurden deshalb Arbeitsgruppen gegründet, die sich verschiedenen Themen der Nanosicherheit widmen und Publikationen für die Öffentlichkeit erstellen (siehe: www.oecd.org/env/nanosafety):

- OECD Projektdatenbank zur Information und Analyse über die Nanosicherheitsforschung (SG 1/2)
- Sicherheitstests über eine repräsentative Auswahl hergestellter Nanomaterialien (SG3)
- Hergestellte Nanomaterialien und Testguidelines (SG 4)
- Zusammenarbeit zu freiwilligen und regulatorischen Programmen zur Nanotechnologie (SG 5)
- Zusammenarbeit zur Risikobewertung (SG 6)
- Rolle alternativer Methoden in der Nanotechnologie (SG 7)
- Expositionsmessung und Expositionsminderung (SG 8)
- Zusammenarbeit zum nachhaltigen Umgang mit hergestellten Nanomaterialien (SG 9).

Inzwischen sind sechs Jahre vergangen. Die Unsicherheiten sind einigen Gewissheiten gewichen. Nanomaterialien sind nicht so exotisch, dass die gängigen und bewährten Instrumente der Chemikalienprüfung und -bewertung nicht grundsätzlich auf sie anwendbar wären. Allerdings bedarf es einiger Anpassungen, z. B. im Sinne der Probenvorbereitung bei Untersuchungsverfahren. Die Arbeitsgruppen haben inzwischen zahlreiche Publikationen erarbeitet, die nach wie vor unterstreichen, dass Nanomaterialien als besondere Formen von Stoffen einer eigenen Risikobetrachtung bedürfen. Die Kenntnisse sind aber so fortgeschritten, dass es heute möglich erscheint, gezielte regulatorische Ansätze für diese Materialien in Stoff- und Umweltrecht zu entwickeln.

Kernstück der Aktivitäten der WPMN ist die Sicherheitsprüfung von wichtigen und verbreiteten Nanomaterialien (SG 3). Verschiedene Mitgliedstaaten bildeten Konsortien für jeweils einen Stoff und finanzierten gemeinsam die Testung nach insgesamt mehr als 50 Endpunkten zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften, zur Toxizität und Ökotoxizität sowie zum Umweltverhalten. Ziel sind gesicherte Ergebnisse, die über das Gefahrenprofil Auskunft geben und gleichzeitig Erkenntnisse zur Eignung und zum Anpassungsbedarf von Testverfahren für Chemikalien liefern. Auf diese Weise sollten belastbare Daten zu Nanomaterialien generiert werden, da die Ergebnisse von Publikationen oft widersprüchlich und schwer interpretierbar sind. Inzwischen stehen diese Arbeiten vor dem Abschluss und die Auswertungsphase beginnt. Sie wird begleitet von „horizontalen Workshops“, in denen zu bestimmten Fachthemen, z. B. Ökotoxikologie, der Stand der Kenntnisse ermittelt, die Eignung und der Anpassungsbedarf bestehender Prüfrichtlinien evaluiert und Lücken identifiziert werden sollen.

Die WPMN betrachtet jedoch nicht nur Risiken für Gesundheit und Umwelt von Nanomaterialien. Deshalb wurde als jüngste Gruppe die SG 9 gegründet, die an ausgewählten Beispielen untersuchen soll, welcher Nutzen für Umwelt und Gesundheit sich aus einigen Nanoanwendungen ergeben kann und in

welchem Verhältnis dieser Nutzen zu den potenziellen Risiken steht. Dabei soll möglichst der gesamte Lebenszyklus der ausgewählten Nanomaterialien betrachtet werden.

Wegen der in einigen Bereichen fortgeschrittenen Arbeiten hat die WPMN im Juni dieses Jahres eine Restrukturierung ihrer Arbeitsgruppen beschlossen. Die bisherigen Aktivitäten werden künftig in nur fünf Arbeitsgruppen fortgesetzt.

Integration von Nanomaterialien in die EU REACH-Verordnung

Dr.-Ing. Kathrin Schwirn, Umweltbundesamt, Dessau

1 Einleitung

Nanomaterialien unterliegen als chemische Stoffe den Anforderungen des Chemikalienrechts. Insbesondere die REACH-VO als zentrale Regelung ist dabei zu beachten. Allerdings zeigt sich im Detail, dass die Anwendung der REACH-VO für Nanomaterialien mit Problemen behaftet ist und insbesondere die derzeitigen Regelungen unzureichend sind, um eine hinreichende Informationsbasis für einen sicheren Umgang mit Nanomaterialien zu gewährleisten.

Bereits 2008 hatten sich EU-Kommission und die für REACH zuständigen Behörden der Mitgliedstaaten auf erste Hinweise zur Anwendung der REACH-VO auf Nanomaterialien geeinigt¹.

Inzwischen liegen umfangreiche Berichte zu verschiedenen Aspekten zu REACH und Nanomaterialien vor. Insbesondere die REACH Implementation Projects on Nanomaterials (RIPoN) sind hier zu nennen. Eine zentrale Frage war dabei, ob Nanomaterialien grundsätzlich als eigene Stoffe angesehen werden (selbst wenn es das Material auch in einer Form gibt, die nicht unter die Nano-Definition fällt). Diese Diskussion wurde insbesondere im RIPoN1, welches sich mit der Stoffidentifizierung von NM beschäftigte, geführt. Es kam dort aber zu keiner Einigung.

2 Nötige Anpassung der REACH-VO

In der Diskussion der Regulierung von Nanomaterialien im Chemikalienrecht gibt es im Kern vier verschiedene Positionen:

1. Erläuterungen in Leitfäden und ggf. minimale Anpassungen der Datenanforderungen zur Charakterisierung.
2. Anpassung der Anhänge hinsichtlich Datenanforderungen für Nanomaterialien.
3. Größere Anpassungen der REACH-Verordnung (Anhänge und eigentlicher Verordnungstext).
4. Eigene Nanoregulierung.

Die ECHA gibt inzwischen auch in ihren Leitfäden² konkretere Hinweise zur Registrierung von Nanomaterialien.

Die EU-Kommission hat im Oktober ihre „Zweite Überprüfung der Rechtsvorschriften zu Nanomaterialien“³ vorgelegt. Dort wird die REACH-Verordnung als geeignet für die Regelung von Nanomaterialien angesehen. Lediglich Änderungen in den Anhängen und weitere Erläuterungen in den Leitfäden sollen geprüft werden.

¹ European Commission: Nanomaterials in REACH (Doc. CA/59/2008 rev. 1)
http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/reach/nanomaterials_en.pdf

² ECHA; Leitlinien zu Informationsanforderungen und Stoffsicherheitsbeurteilung für Nanomaterialien aktualisiert (Nachrichten alert ECHA/NA/12/16 vom 30.4.2012) http://echa.europa.eu/documents/10162/1365827/na_12_16_guidance_nano_de.pdf

³ U-Kommission; Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat und den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss - Zweite Überprüfung der Rechtsvorschriften zu Nanomaterialien (COM(2012) 572 final) vom 3.10.2012; <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2012:0572:FIN:DE:PDF>

Zentrale Anforderung an die Regulierung von Nanomaterialien unter REACH ist für das Umweltbundesamt, dass im Sinne der Rechtsklarheit, der Gleichbehandlung und zur Erfüllung des Vorsorgeprinzips die Anforderungen an NM in REACH eindeutig festgelegt werden. Die Instrumente der REACH-VO (Dossierbewertung, Stoffbewertung, Zulassung, Beschränkung, Sicherheitsdatenblatt etc.) müssen dabei eine spezifische Behandlung von NM erlauben.

Die für REACH zuständigen Bundesoberbehörden (BAuA, BfR und UBA) haben im Auftrag des BMU ein Konzept zur sinnvollen Anpassung der REACH-Verordnung zur Regulierung von Nanomaterialien entwickelt¹. Das Konzept geht davon aus, dass Nanomaterialien nicht grundsätzlich als eigener Stoff gelten, aber für die Nanoformen jeweils eigene Datenforderungen zu erfüllen und eine spezifische Risikobewertung im Stoffsicherheitsberichte vorzulegen sind. Es erfordert deutliche Änderungen der REACH-Verordnung und es wird vorgeschlagen, die Datenanforderungen für Nanomaterialien in einem neuen Anhang XVIII zur Verordnung zu regeln. Das Testprogramm berücksichtigt dabei die Besonderheiten von Nanomaterialien. So werden im Bereich der Ökotoxikologie eher chronische Tests gefordert, da die bisherigen Erfahrungen zeigen, dass Effekte von Nanomaterialien oft erst nach längeren Einwirkdauern zu beobachten sind. Daneben sind insbesondere Anpassungen der Tonnagegrenzen vorgesehen.

3 Ausblick

Die Diskussion zur Anpassung der REACH-VO an NM wird sich in den nächsten Monaten verstärken. Mehrere Mitgliedstaaten hatten die EU-Kommission im Sommer aufgefordert, endlich aktiv zu werden. Außerdem arbeiten mehrere Mitgliedstaaten an konkreten Konzepten.

Daneben stehen Industrie und Behörden vor der Herausforderung, dass bereits im nächsten Jahr die Übergangsfrist für Stoffe im Bereich 100 - 1000 t/a endet. Dafür waren bereits Hinweise zu den Anforderungen an die Registrierung von Nanomaterialien zu geben.

¹ Eine Veröffentlichung des Konzepts auf den Internetseiten der beteiligten Behörden ist in Vorbereitung.

Verhalten von Nanopartikeln in Kläranlagen

Dr. Marina Maier, Bayerisches Landesamt für Umwelt, München

In den letzten zehn Jahren hat sich die Verwendung von Nanomaterialien ständig weiterentwickelt und zahlreiche Prognosen zum Nutzen der Nanotechnologie für neuartige Produkte und Industriezweige sind vielversprechend. Diese Chancen können jedoch nur dann wahrgenommen werden, wenn die Produkte im jeweiligen Anwendungsfall sicher sind und offene Fragen zu den Auswirkungen dieser Technologie auf Umwelt und Gesundheit geklärt wurden. Zum Beispiel stellt sich bei der Freisetzung von Nanopartikeln mit antibakteriellen Eigenschaften in Abwasser die Frage, ob biologische Systeme, wie z. B. Kläranlagen, beeinträchtigt werden. An Laborkläranlagen des LfU wurde deshalb untersucht, ob sich entsprechende Hinweise finden lassen und ob die Nanopartikel über den Kläranlagenablauf in Gewässer gelangen können. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf Silber-, Titandioxid- und Zinkoxid-Nanopartikel, die aufgrund ihrer bioziden Wirkung eventuell die Funktionsfähigkeit von Kläranlagen beeinträchtigen könnten. Diese Nanopartikel werden seit einigen Jahren zunehmend in Konsumprodukten wie Textilien, Fassadenfarben oder Sonnencremes eingesetzt und können mit dem Abwasser in die Umwelt gelangen.

In der Laborkläranlage des LfU kann die biologische Stufe mit Stickstoffelimination einer realen Kläranlage unter definierten Bedingungen simuliert werden. Der für die Untersuchung verwendete Belebtschlamm stammte von der Kläranlage Weilheim, Bayern. Nach einer zehntägigen Einlaufphase wurden die getesteten Nanopartikel in zwei separat betriebenen Laborkläranlagen jeweils 55 Tage kontinuierlich zudosiert. Parallel wurde eine Kontrollanlage betrieben, die nicht mit Nanopartikeln beaufschlagt wurde (Abb. 1a). Als Substrat für Mikroorganismen wurde kontinuierlich synthetisches Abwasser zudosiert. Bei den Untersuchungen der toxischen Eigenschaften von TiO_2 -Nanopartikeln ist auch der Effekt der Photokatalyse zu beachten. Dafür wurden an allen drei Anlagen (Kontrollanlage und zwei Prüfanlagen) UV-Lampen eingebaut (Abb. 1b). Die Anlagen wurden täglich 12 Stunden mit UV-Licht bestrahlt.

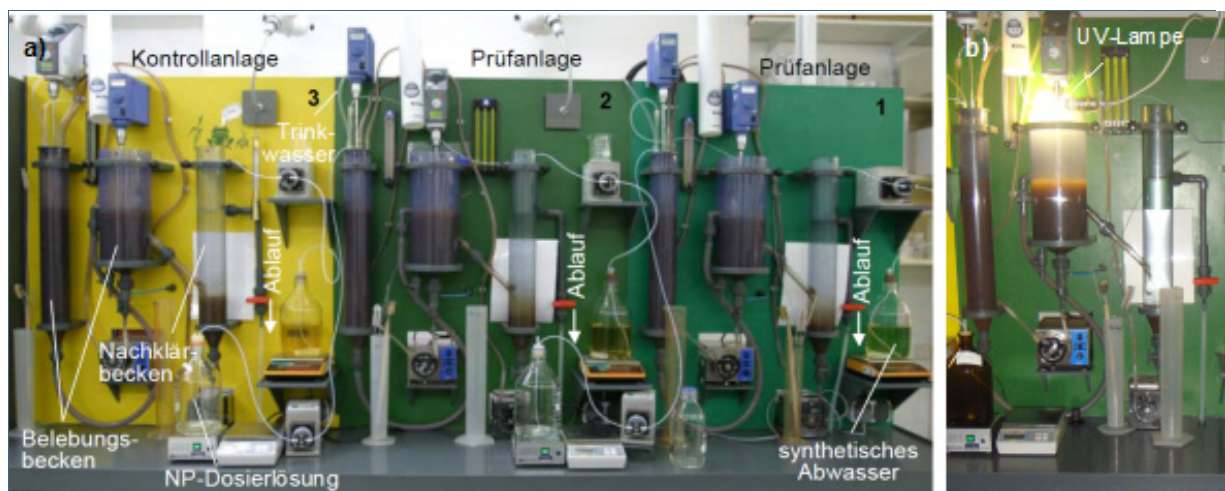


Abb. 1: Laborkläranlagen während des Betriebes: a) mit Ag- bzw. ZnO-Nanopartikeln b) mit TiO_2 -Nanopartikeln

Für die Untersuchungen wurden folgende kommerziell erhältliche Nanopartikel eingesetzt: Titandioxid-Nanopartikel (AEROXIDE P25, Evonik/Degussa), Zinkoxid-Nanopartikel (Sigma-Aldrich) und drei Arten von Silber-Nanopartikeln mit unterschiedlichen Oberflächenbeschichtungen: Nano-Ag-PVP (Particular GmbH), Nano-Ag-Citrat (Particular GmbH), Nano-Ag-Emulgator (Sigma-Aldrich).

An festgelegten Tagen wurden Klärschlammproben sowie Proben des Zu- und Ablaufwassers zur Analyse genommen. Bestimmt wurden die wichtigsten Leistungsparameter der Kläranlagen (CSB - chemischer Sauerstoffbedarf, BSB₅ - biologischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen, DOC (*dissolved organic carbon*) - gelöster organisch gebundener Kohlenstoff sowie Gesamtstickstoff) und die Gehalte von Silber, Titan und Zink. Die Elementanalyse erfolgte nach Mikrowellenaufschluss im induktiv gekoppelten Plasma mit Massenspektrometrie bzw. mit optischer Emissionsspektrometrie (ICP-MS bzw. ICP-OES). Somit wurde die Verteilung der untersuchten Nanopartikel in Laborkläranlagen quantitativ erfasst und bilanziert.

Betrachtet man die Verteilung der Metalle der zudosierten Nanopartikel in den Kläranlagen, so werden ca. 82 - 88 % davon im Klärschlamm zurückgehalten, ca. 5 - 9 % gelangen in den Kläranlagenablauf (Abb. 2).

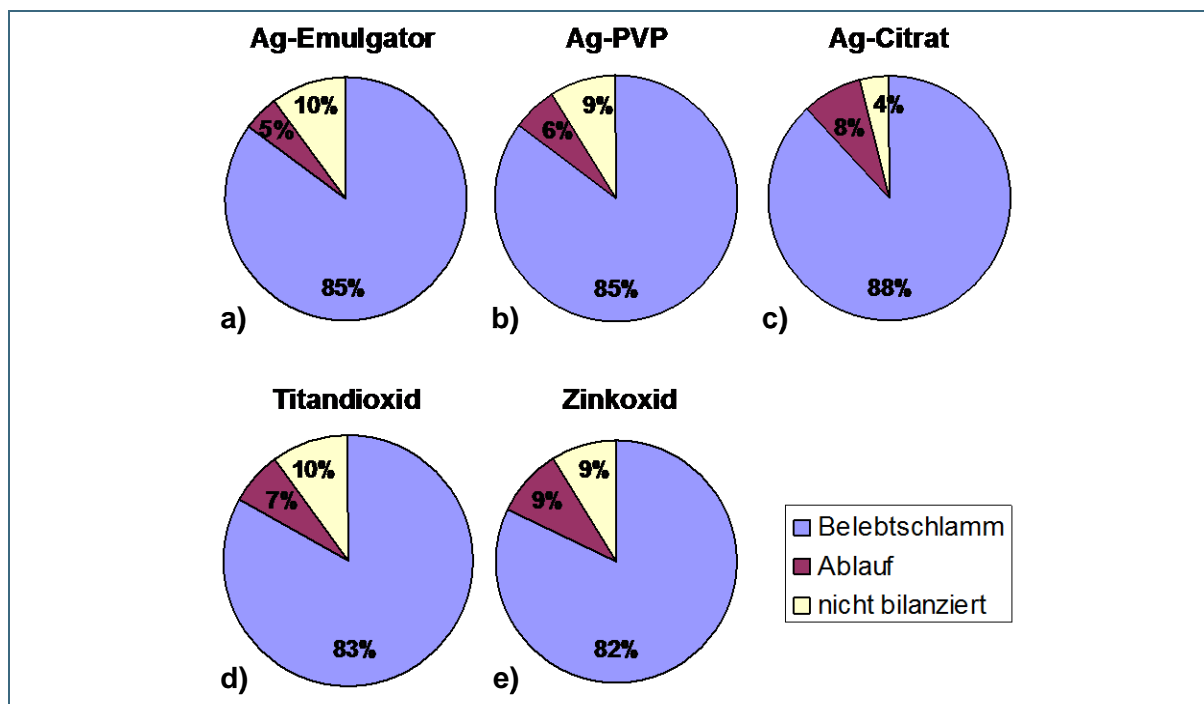


Abb. 2: Silber- Titan- bzw. Zinkbilanz der biologischen Reinigungsstufe während der Dosierung von Nanopartikeln: a) Ag-Emulgator, b) Ag-PVP, c) Ag-Citrat, d) TiO₂, e) ZnO

Für die Quantifizierung der Nanopartikelkonzentrationen, die zur Hemmung der Reinigungsprozesse in einer Kläranlage führen können, wurden Nitrifikationshemmtests (ISO 9509) mit fünf unterschiedlichen Nanopartikelkonzentrationen für jede Partikelart durchgeführt (Abb. 3).

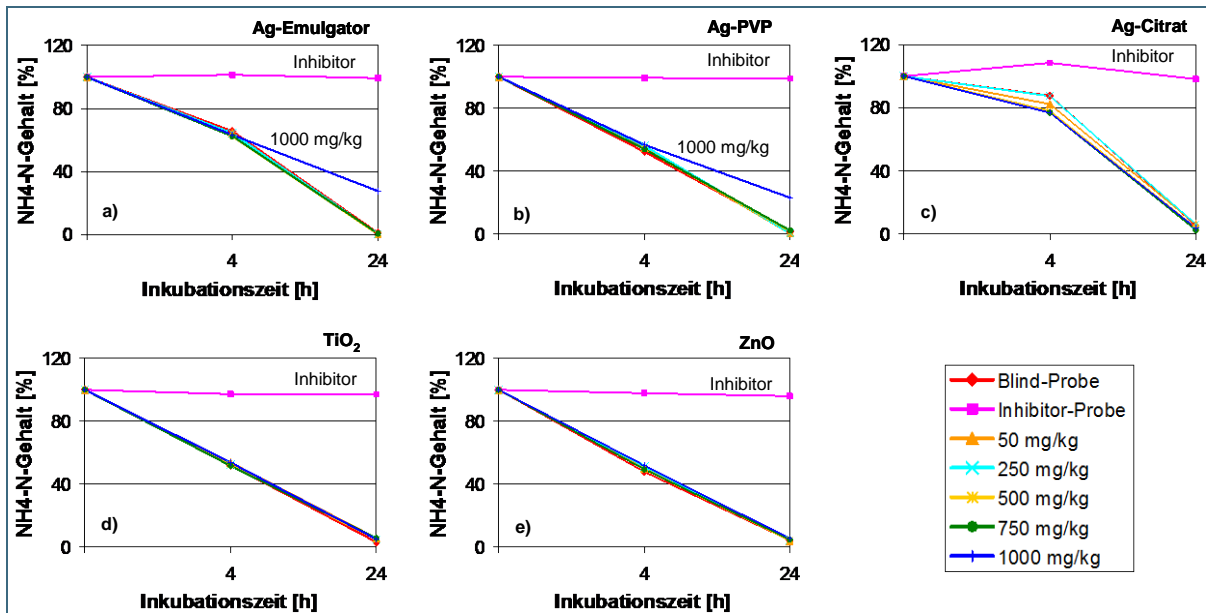


Abb. 3: Ergebnisse zum Abbau von Ammonium-Stickstoff bei der Durchführung des Nitrifikationshemmtests mit Nanopartikeln: a) Ag-Emulgator b) Ag-PVP, c) Ag-Citrat, d) TiO₂, e) ZnO

Die Messungen nach 4h Inkubationszeit ergaben keine Hinweise auf eine Beeinflussung der Nitrifikation durch Nanopartikel. Die Testansätze mit Nanopartikeln und die Kontrollen zeigten dabei keine Unterschiede im Nitrifikationsverlauf. Nach 24h Inkubationszeit wurde eine deutliche Nitrifikationshemmung in den Testansätzen mit hohen Konzentrationen an Nanosilber Ag-Emulgator bzw. an Ag-PVP (1000 mg/kg Trockensubstanz) festgestellt. Die Citrat-beschichteten Ag-Nanopartikel zeigten keine hemmende Wirkung, was darauf hinweist, dass die Oberflächenbeschichtung die Eigenschaften und das Verhalten von Nanopartikeln in den Kläranlagen beeinflussen kann. In den Testansätzen mit Nano-TiO₂- bzw. Nano-ZnO wurden im Konzentrationsbereich bis 1000 mg/kg Trockensubstanz keine Wirkungen auf die Nitrifikationsprozesse festgestellt. In den Ansätzen mit Nitrifikationshemmer war erwartungsgemäß eine deutliche Hemmung der Nitrifikation festzustellen.

Literatur

M. MAIER, M. LETZEL, M. WEGENKE: Verhalten von Nanopartikeln in Kläranlagen, Mitt. Umweltchem. Ökotox., Nr.3 (2012) 62.

Einfluss von Nanomaterialeinträgen auf die Bioabfallkompostierung und -vergärung

Dr. Klaus Hoppenheidt, bifa Umweltinstitut, Augsburg

1 Aufgabenstellung

Die neuartigen Stoffeigenschaften von Nanomaterialien werden in stark zunehmendem Ausmaß bei der Herstellung von Produkten genutzt. In der Folge fallen Nanomaterialien enthaltende Abfälle an. Ob Nanomaterial-Einträge Auswirkungen auf die bisherigen Stoffströme in der Abfallwirtschaft haben (werden), ist weitgehend unbekannt und Gegenstand intensiver Fachdiskussionen [1-5].

Die moderne Abfallwirtschaft strebt die Etablierung einer ressourcenschonenden Kreislaufwirtschaft an. Diesem Ziel folgend wurden in Deutschland 2010 bereits 79 % der Haushaltsabfälle stofflich (63 %) oder energetisch (16 %) verwertet. Der größte, stofflich genutzte Teilstrom der Haushaltsabfälle sind die Bioabfälle, die zukünftig bundesweit getrennt erfasst werden sollen: Bereits 2009 wurden mehr als 9,2 Mio. Mg Bioabfälle in 1.000 Kompostierungs- und 100 Vergärungsanlagen zu Komposten und Gärprodukten verarbeitet. Diese Verwertungsprodukte werden bei der Anwendung in der Landwirtschaft und im Gartenbau letztlich in den Boden eingetragen.

Biologische Abfallverwertungsverfahren basieren auf der technischen Nutzung natürlicher, mikrobieller Abbau- und Umbauprozesse. Im Naturhaushalt sind diese Prozesse überwiegend daran beteiligt, die jährlich entstehenden 120 bis 130 Milliarden Tonnen pflanzlicher Biomasse abzubauen. Vor allem Bakterien und Pilze (neben tierischen Kleinstlebewesen) zersetzen Abfallbiomassen durch komplexe, aerobe und anaerobe Nahrungsketten. Dabei werden die in Bioabfällen vorhandenen Kohlenhydrate (vor allem Cellulose), Proteine und Fette zersetzt und mit schwerer abbaubaren Bestandteilen (wie Lignin) zu humus- und nährstoffreichen Produkten (Kompost, Gärprodukt) umgewandelt. Die mehrstufigen, mikrobiellen Ab- und Umbauprozesse können durch den Eintrag von Stoffen beeinträchtigt werden, die die Aktivität von Bakterien und Pilzen be- oder gar verhindern: Als Ursache von Störungen in Biogaslagern sind Einträge von verschiedensten Hemmstoffen (Schwermetalle, Antibiotika, Biozide, Reinigungsmittel, u. a.) bekannt.

Eine orientierende Untersuchung sollte klären, ob Einträge von ausgewählten Nanomaterialien die mikrobiellen Aktivitäten von aeroben und anaeroben Bioabfallverwertungsverfahren beeinflussen können. Eine Recherche der für die Bioabfallverwertung relevanten Nanomaterial-basierten Produkte zeigte, dass bislang nur wenige Nanomaterialien für einen direkten Einsatz in Nahrungs- und Futtermittel zugelassen sind [6]. Es gibt jedoch eine Vielzahl von Produkten und Produktentwicklungen (z. B. bei Verpackungen [7], Haushaltsgeräte, u. a.), über die Nanomaterialien auch in Bioabfälle eingetragen werden können. Einige Nanomaterialien werden gezielt wegen ihrer antimikrobiellen Wirkungen eingesetzt, bei anderen Nanomaterialien ist unbekannt, ob sie direkt oder durch Folgereaktionen mikrobielle Stoffwechselaktivitäten beeinflussen können.

2 Einfluss auf das Wachstum ausgewählter Prüfkeime

Unter Umweltbedingungen wirken komplexe, schwer überschaubare Einflüsse auf Nanomaterialien ein [8]. Deshalb wurden zunächst Reinkulturen von häufig in Bioabfall vorkommenden Bakterien- und Pilzgattungen für orientierende Prüfungen in mineralischen Kulturmedien eingesetzt. Untersucht wurde der Einfluss von Nanomaterial-Dotierungen auf das Wachstum mit Glucose als alleiniger Kohlenstoffquelle. In einem Mikrotiterplatten-basierten Testsystem wurden für verschiedene Nanomaterialien

Konzentrationsbereiche mit wachstumshemmender Wirkung identifiziert. Anschließend wurde überprüft, inwieweit zusätzliche Dosierungen von Biomassebestandteilen (Kohlenhydrate: Cellobiose, Methylcellulose, Stärke; Protein: BSA; Komposteluat) die Hemmwirkung von Nanomaterialien beeinflussen.

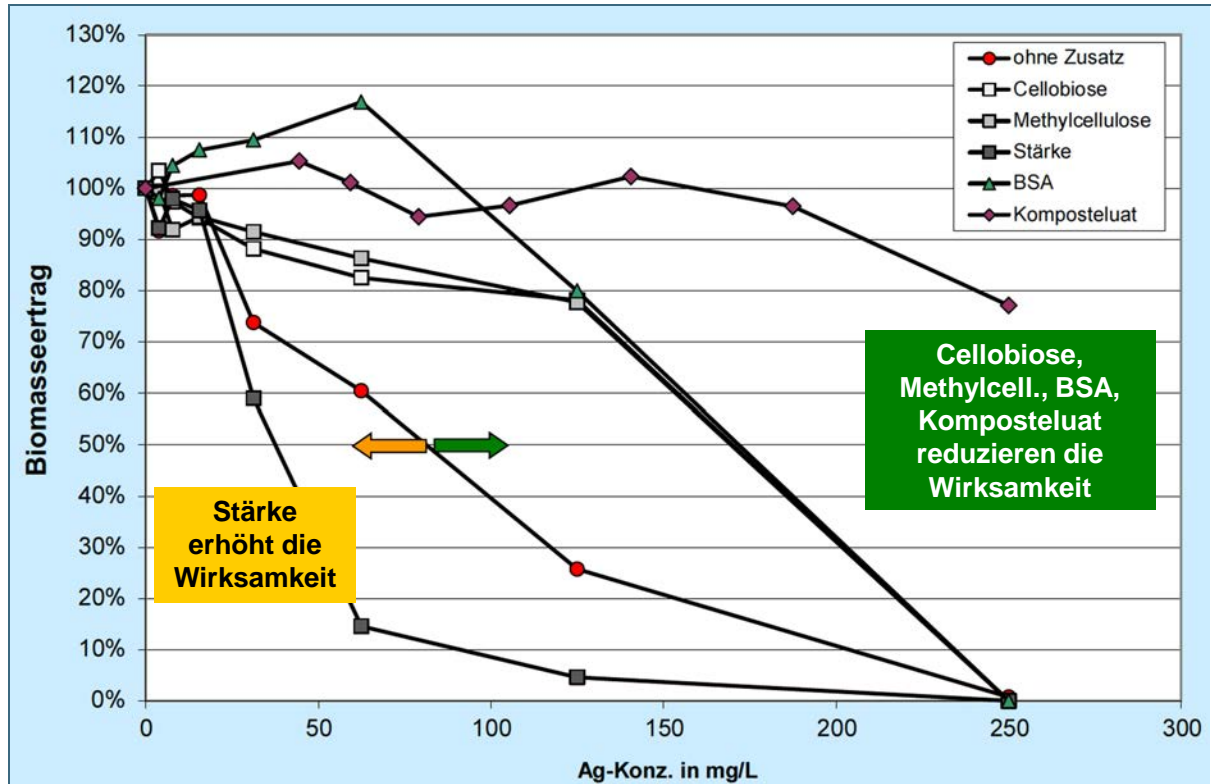


Abb. 1: Hemmung des Wachstums von *Bacillus subtilis* durch Nano-Silber

Vergleich der Biomasseerträge (gemessen als OD) von *Bacillus subtilis* in Mineralmedium mit Glucose als C-Quelle in Anwesenheit von 0 - 250 mg/L Nano-Ag (Iolitec: NM-0023-HP; 35 nm) und von 500 mg/L Cellobiose, Methylcellulose, Stärke bzw. BSA oder 500 µL/L Komposteluat (Filtrat von 1 g/mL; steril filtriert)

Erwartungsgemäß zeigten die Prüfkeime (*Bacillus subtilis*; *E. coli*; *Pichia pastoris*) Unterschiede hinsichtlich der Hemmung durch verschiedene Nanomaterialien. Bemerkenswert war jedoch, dass die Anwesenheit desselben Biomassebestandteils die Wirksamkeit mancher Nanomaterialien verstärkte und die anderer Nanomaterialien abschwächte. Unterschiede zeigten sich sogar bei der Prüfung verschiedener Nanosilberprodukte. Offenbar verändern die verschiedenen Zusätze in Wechselwirkung mit den Aktivitäten der Prüfkeime das Milieu des Prüfmediums in komplexer Weise. Aussagen zu Auswirkungen von Nanomaterialien lassen sich somit nur für den jeweiligen Einzelfall machen.

3 Einfluss auf die Atmungsaktivität von Komposten

Da einige Nanomaterialien eine hemmende Wirkung auf Prüfkeime zeigten, die auch in Bioabfällen in relevanten Mengen vorkommen, wurde überprüft, ob ausgewählte Nanomaterialien auch im Kompostmilieu hemmend wirken. Zu diesem Zweck wurden zu Bioabfallkomposten Nanomaterialien dosiert und der Einfluss auf die Atmungsaktivität der Komposte erfasst. Neben dem Einfluss auf die Basisatmung wurden auch Einflüsse auf die Substrat-induzierte Atmung überprüft. Analoge Untersuchungen werden u. a. genutzt, um nachteilige Auswirkungen auf die Bodenatmung erfassen zu können [9]. Für eine Reihe verschiedener Nanomaterialien konnten Konzentrationsbereiche ermittelt werden, bei denen eine Hemmung der Basisatmung und der Substrat-induzierten Atmung beobachtet

wurde. Komposte weisen eine große mikrobielle Vielfalt auf. Daher ist es plausibel, dass bereits geringfügig veränderte Untersuchungsbedingungen deutliche Abweichungen der Resultate ergeben: Die Dosierung eines leicht abbaubaren Substrates (BSA) verstärkte die Wirkung eines Nano-Silberproduktes und schwächte die Wirkung eines anderen Nano-Silberproduktes ab. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass erhöhte Einträge von Nanomaterialien die Atmungsaktivität von Komposten und damit die Effizienz des Verwertungsprozesses nachteilig verändern können.

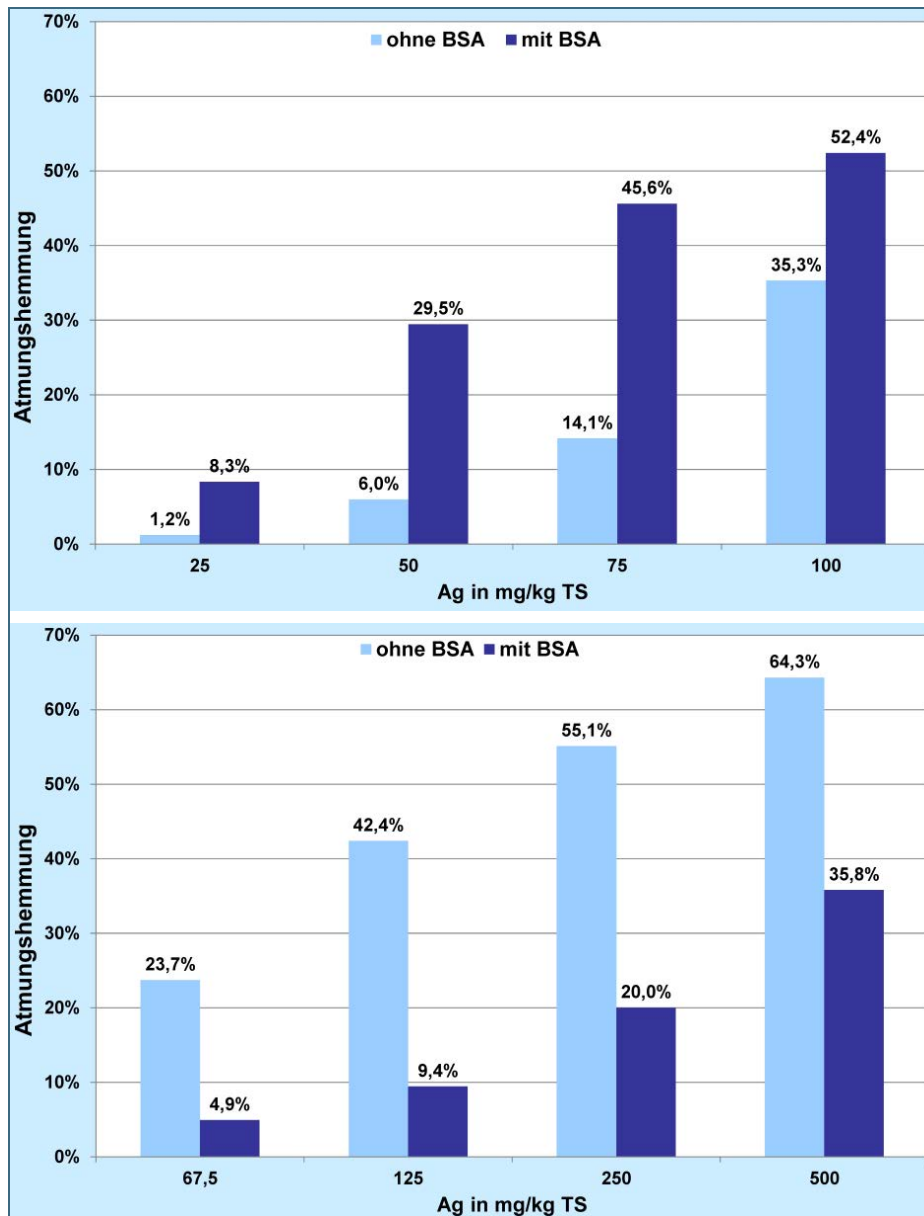


Abb. 2: Hemmung der Basisatmung und der durch BSA-Dosierung induzierten Atmung in Komposten mit AgPure W5 (oben) und Nano-Ag (Iolitec, 35 nm) (unten)

4 Einfluss auf die Biogasbildung

In Anlagen zur Bioabfallvergärung sollen die abbaubaren Anteile von Abfällen zu Biogas umgewandelt werden. Hierfür wird eine komplex zusammengesetzte Nahrungskette verschiedener anaerober Mikroorganismen benötigt. Die Glieder dieser Nahrungskette sind hierbei voneinander abhängig, so dass bereits Hemmungen eines Teils der Mikroorganismen den Gesamtprozess stören können.

Geruchsemissionen durch Störungen des Biogasprozesses werden recht häufig beobachtet [10], doch sind die Ursachen meist unbekannt.

Die Biogasbildung aus Gülle kann bereits durch wenige Milligramm Nano-CuO und -ZnO gehemmt werden [10]. Ein Nano-Ag-Produkt hemmte die Biogasbildung aus Hausmüll in Konzentrationen von 10 mg/kg [12]. Bei eigenen Untersuchungen wurde die Biogasbildung mit Faulschlamm und Cellulose bzw. Hefeextrakt als Substraten sowie verschiedenen Nanomaterialien (AgPure W5; Nano-Ag; Nano-CuO; Nano-ZnO; Nano-MgO; Nano-TiO₂; Multi-walled carbon nanotubes¹) untersucht. Der Arbeitsgang orientierte sich an der in der Deponieverordnung beschriebenen Methodik zur Bestimmung des Gasbildungspotenzials. Hierbei wurden selbst bei Konzentrationen von 100 mg/L (bzw. 6 g/kg TS) keine signifikant reduzierten Minderbefunde ermittelt.

Literatur

- [1] HEALTH COUNCIL OF THE NETHERLANDS (2011): Nanomaterials in waste. <http://www.gezondheidsraad.nl/sites/default/files/Nano%20waste%20201114E.pdf>.
- [2] MUSEE, N. (2011): Nanowastes and the environment: Potential new waste management paradigm. *Environment international* 37 (1): 112–128.
- [3] OECD (2012): SAFE MANAGEMENT OF NANOWASTE. OECD-Workshop hosted by the Federal Ministry of Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU) of Germany, Munich, 9-11 May 2012
- [4] SRU – Sachverständigenrat für Umweltfragen (2011): Vorsorgestrategien für Nanomaterialien. Sondergutachten 2011
- [5] WALSER, T.; LIMBACH, L. K.; BROGIOLI, R.; ERISMANN, E.; FLAMIGNI, L.; HATTENDORF, B.; JUCHLI, M.; KRUMEICH, F.; LUDWIG, C.; PRIKOPSKY, K.; ROSSIER, M.; SANER, D.; SIGG, A.; HELLWEG, S.; GÜNTHER, D. u. STARK, W. J. (2012): Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant. *Nature Nanotechnology* 7 (8): 520–524.
- [6] MÖLLER, M.; EBERLE, U.; HERMANN, A. (2009): Nanotechnologie im Bereich der Lebensmittel. Hrsg.: TA-SWISS Zentrum für Technologiefolgen-Abschätzung: vdf Hochschulverlag.
- [7] DUNCAN, T. V. (2011): Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 363 (1): 1–24.
- [8] LOWRY, G. V.; GREGORY, K. B.; APTE, S. C.; LEAD, J. R. (2012): Transformations of Nanomaterials in the Environment. In: *Environ. Sci. Technol.* 46 (13): 6893–6899.
- [9] LIU, F.; YING, G.-G.; TAO, R.; ZHAO, J.-L.; YANG, J.-F.; ZHAO, L.-F. (2009): Effects of six selected antibiotics on plant growth and soil microbial and enzymatic activities. In: *Environmental Pollution* 157 (5): 1636–1642.
- [10] BECK, R. (2010): Geruchsbeschwerden im Umfeld von Abfälle verarbeitenden Biogasanlagen. Bayerische Immissionsschutztagung 2010, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg, 16./17. Juni
- [11] LUNA-DELRISCO, M.; ORUPÖLD, K. U. DUBOURGUIER, H.-C. (2011): Particle-size effect of CuO and ZnO on biogas and methane production during anaerobic digestion. *Journal of Hazardous Materials* 189 (1-2): 603–608.

¹ Hersteller: Iolitec; Nano-Ag (NM-0023-HP-0005; 35 nm); Nano-CuO (NO-0004-HP-0010; 12 nm); Nano-ZnO (NO-0011-HP-0025; 20 nm); Nano-MgO (NO-0012-HP-0025; 35 nm); Nano-TiO₂ (NO-0058-HP-0025, 5-10 nm); Multi-walled carbon nanotubes (CP-0005-SG-0005)

- [12] YANG, Y.; XU, M.; WALL, J. D. u. HU, Z. (2012): Nanosilver impact on methanogenesis and bio-gas production from municipal solid waste. Waste management (New York, N.Y.) 32 (5): 816–825.

Erarbeitet im Rahmen des Vorhabens „Umweltrisiken der Nanotechnologie: – Sicherung der Kreislaufwirtschaft mit biologischen Testverfahren“ – FORNANO-URI, TGC01GCU-10529



gefördert durch
Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Gesundheit



Wirkung von Silber-Nanopartikeln auf Bodenorganismen

Mathias Hänsch und Christoph Emmerling, Universität Trier

Nanotechnologie spielt eine immer größere Rolle in der industriellen Produkt- und Prozess-Innovation. Nanotechnologie birgt Umwelt- und Gesundheitsrisiken, was auf die spezifische Reaktivität von Nanopartikeln zurückgeführt werden kann. Durch den zunehmenden Einsatz synthetischer Nanomaterialien ist auch mit deren vermehrtem Eintrag in die Umwelt zu rechnen. Metall(oxid)-basierte Nanopartikel nehmen den größten Anteil unter den kommerziell erwerblichen Nanopartikeln ein. Aufgrund seiner antibakteriellen Wirkung nehmen Silbernanopartikel eine besondere Stellung ein; sie sind vor allem in Kosmetikprodukten und im medizinischen Umfeld verbreitet. Mögliche Eintragspfade von Nanopartikeln in Böden sind trockene und nasse Depositionen und die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlämmen.

Zur Erfassung möglicher Effekte von Silbernanopartikeln (AgNP) auf Bodenmikroorganismen wurde in einem ersten Ansatz ein Laborversuch über eine Dauer von vier Monaten durchgeführt. Dazu wurde Boden (Fluvisol) aus dem Versuchsfeld ‚Kenner Flur‘, einer landwirtschaftlich genutzten Niederterrasse der Mosel, in Versuchsgefäße gefüllt und zu Beginn einmalig mit AgNP gespickt. An Konzentrationen wurden 3,2, 32 und 320 $\mu\text{g Ag kg}^{-1}$ Boden gewählt. Ein Ansatz ohne AgNP diente als Kontrolle.

Die Ergebnisse zeigten eine signifikante Reduzierung der mikrobiellen Biomasse und Aktivität um 15 - 20 % im Vergleich zur Kontrolle und umgekehrt ein Anstieg des metabolischen Quotienten (Abb. 1). Dies deutet auf Veränderungen der Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft.

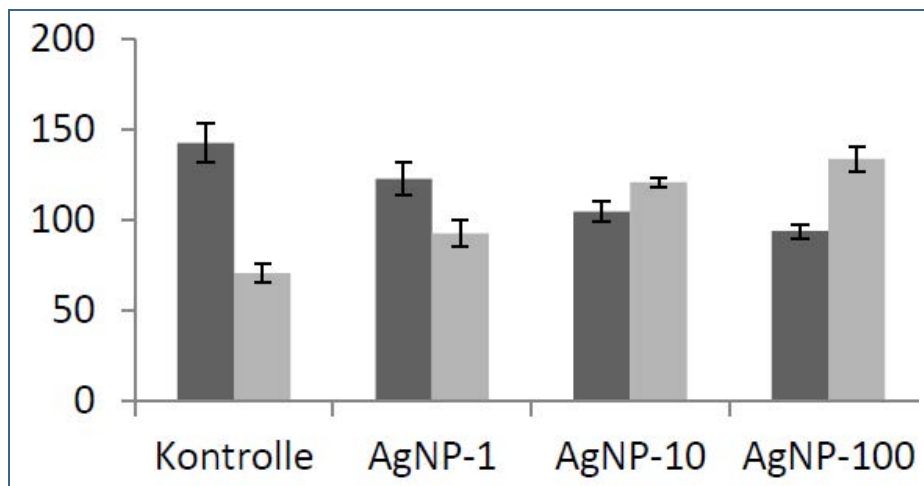


Abb. 1:
Einfluss von Silbernanopartikel auf mikrobielle Biomasse (dunkle Säule) und metabolischer Quotient (hell) im Vergleich zur Kontrolle

Im Rahmen einer Dissertation im Graduiertenkolleg 1319 der Universität Trier, in dem Natur- und Rechtswissenschaftler interdisziplinär zusammenarbeiten, werden derzeit Effekte einer kombinierten Applikation von Klärschlamm und AgNP auf Bodenmikroorganismen, insbesondere auf die funktionelle Diversität, in Böden untersucht. Spezielle Untersuchungen auf funktionaler Ebene werden an freilebenden Nematoden durchgeführt. In diesem Ansatz ist von Bedeutung, dass der verwendete Testboden (s. o.) bereits von Natur aus eine Silberkonzentration von 1 mg kg^{-1} TS aufweist. In diesem Versuchsansatz wurde zunächst Klärschlamm aus der kommunalen Abwasserbehandlung Trier mit Silber gespickt, und zwar mit Silbernanopartikeln und mit Silbernitrat. Für beide Varianten wurde eine Konzentration von 1 mg Ag/L Belebtschlamm gewählt. Anschließend wurde ein landwirtschaftlich genutz-

ter Boden aus dem Untersuchungsgebiet ‚Kenner Flur‘ mit dem vorbereiteten Klärschlamm versetzt. Die Endkonzentration im Boden betrug $55\mu\text{g kg}^{-1}$ TS. Ein Ansatz mit Klärschlamm ohne Silberzugabe und ein weiterer Ansatz ohne Klärschlamm oder Silber dienten als Kontrolle. Auch hier zeigte sich eine eindeutige Reduktion der mikrobiellen Biomasse und eine Veränderung in der Zusammensetzung der Bodenmikroorganismengemeinschaft über einen Zeitraum von 6 Monaten. Für zukünftige Überlegungen einer Integration von Nanomaterialien, speziell AgNP, in die EU-REACH-Verordnung ist daher bedeutsam, dass offensichtlich nicht die Konzentration an Ag in Böden, sondern die Partikelgröße für eine Umweltbeurteilung relevant ist.

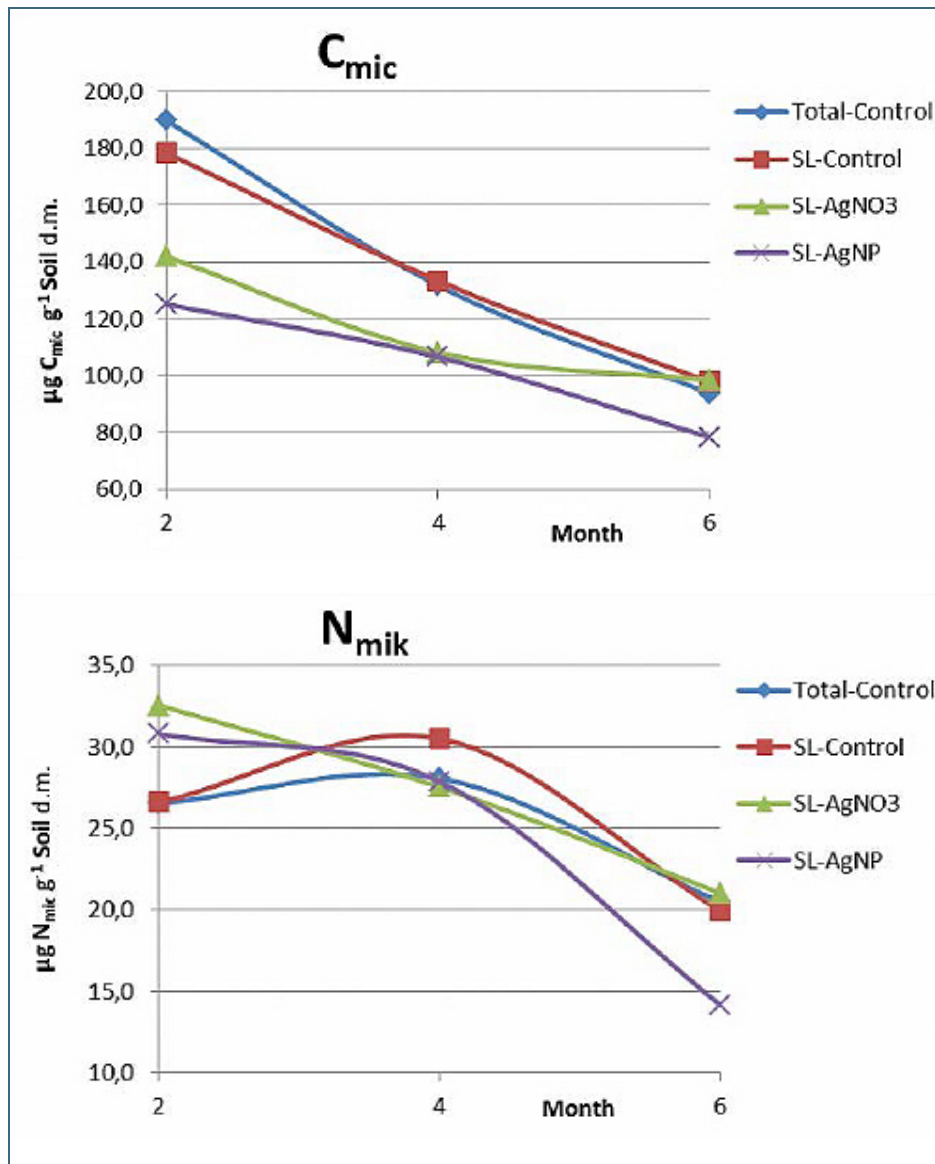


Abb. 2:
Einfluss von AgNP und AgNO₃ ($55\mu\text{g kg}^{-1}$ TS) auf die Gehalte an mikrobieller Biomasse (oben) und mikrobiell gebundenem Stickstoff (unten) im Boden (Grundgehalt: 1 mg Ag kg^{-1} TS)

Um die Wirkung von Silbernanopartikel auf weitere Gruppen von Bodenorganismen zu prüfen, liegen bereits Untersuchungen zur Reaktion von Regenwürmern, insbesondere zum antioxidativen Enzymsystem in den Coelomocyten von Regenwürmern, unter dem Einfluss von AgNP vor.

Literatur

HÄNSCH, M., EMMERLING, C. (2010): Effects of silver nanoparticles on the microbiota and enzyme activity in soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 173, 554-558.

Effekte von nanoskaligem Silber und Titandioxid auf aquatische Organismen

Dr. Matthias Oetken, Tonya Gräf, Claudia Jacobasch, Carolin Völker, Johannes Völker, Goethe-Universität Frankfurt am Main

Studien zur Ökotoxizität von Nanomaterialien beschränken sich meist auf die Erfassung akuter Effekte. Unklarheit herrscht über Langzeiteffekte sowie bezüglich der Anreicherung von Nanomaterialien über die Nahrungskette (BECKER ET AL. 2009). Ebenfalls kaum untersucht sind Wechselwirkungen von Nanomaterialien mit anderen Umweltchemikalien. Für eine umfassende Umweltrisikobewertung von Nanomaterialien ist das Schließen der vorhandenen Wissenslücken dringend erforderlich.

Im Rahmen des OECD Sponsorship Programmes ist Deutschland als Hauptsponsor für Nano-Silber und als Co-Sponsor für nanoskaliges Titandioxid verantwortlich. Daher werden für die Effektstudien NM-300 Silver (ras materials GmbH, Regensburg) und AEROXIDE® P25 (Evonik Industries, Hanau) verwendet, wobei Wasserflöhe (*Daphnia magna*) als Modellorganismen dienen.

Im Einzelnen konzentrieren sich die Untersuchungen mit *Daphnia magna* auf folgende Themenschwerpunkte:

- Durchführung akuter Immobilisationstests und chronischer Reproduktionstests mit AEROXIDE® P25 und dem Wasserfloh *Daphnia magna* in Anlehnung an die OECD-Richtlinien 202 und 211 (OECD 1998, 2004; Endpunkte: Immobilisation bzw. Anzahl der Nachkommen)
- Erfassung der chronischen Toxizität von AEROXIDE® P25 über ein einfaches Nahrungskettenmodell (Alge-Daphnie) (OECD 2004; Endpunkt: Anzahl der Nachkommen),
- Immobilitätsstudien zu Kombinationswirkungen von NM-300 und dem Schwermetall Cadmium,
- Untersuchungen zum Wirkmechanismus von NM-300.

Es kann gezeigt werden, dass AEROXIDE® P25 im verwendeten M4-Medium große Aggregate bildet (> 100 nm) und somit lediglich die Primärpartikel als Nanomaterial i.e.S. gelten können. Im akuten Toxizitätstest über 24 Stunden lässt sich im Konzentrationsbereich bis 200 mg/L keine statistisch signifikant erhöhte Mortalität im Vergleich zur entsprechenden Negativkontrolle beobachten. Eine Exposition der Daphnien über 21 Tage (chronische Toxizität) gegenüber AEROXIDE® P25 resultiert in einer geringeren Fitness der Nachkommen und ist damit populationsrelevant. Besonders deutlich werden die Effekte im chronischen Toxizitätstest über mehrere Generationen (Multigenerationsstudie). Hier zeigt sich, dass bereits eine Exposition der Daphnien gegenüber AEROXIDE® P25 im unteren mg/L-Bereich zum Aussterben der betreffenden Behandlungsgruppen nach fünf Generationen führt.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen weisen AEROXIDE® P25 sowohl im Verdauungstrakt als auch im Filterapparat der Tiere nach. Dieser Befund führt zu Experimenten, die den Aufnahmepfad und die damit verbundene chronische Toxizität von AEROXIDE® P25 untersuchen. Im Ergebnis wird deutlich, dass einerseits die Aufnahme der Partikel über die Wasserphase sowie andererseits über die belastete Nahrung (Algen) nicht zu einer Beeinträchtigung der Reproduktion der Tiere führt. Im Gegensatz dazu wird eine signifikant reduzierte Nachkommenzahl bei einer gleichzeitigen Exposition über die Nahrung und über das Wasser beobachtet.

Nanomaterialien können als Vektoren für den Transport toxischer Chemikalien dienen (CHENG ET AL. 2004) und damit indirekt die Toxizität anderer Umweltschadstoffe erhöhen. Die Studien zur Erfassung einer akuten Toxizität von Nano-Silber (NM-300) konzentrieren sich u. a. auf die kombinierte Wirkung mit dem Schwermetall Cadmium, das als Modellschadstoff eingesetzt wird. Bei der Einzelstofftestung wird deutlich, dass NM-300 im Vergleich zu Cadmium eine höhere Toxizität aufweist. Die gleichzeitige Exposition der Daphnien gegenüber NM-300 und Cadmium führt dann zu einem deutlichen Anstieg der Mortalität im Vergleich zu den Einzelstoffen.

Experimente zum Wirkmechanismus (*mode of action*) von nanoskaligem Silber lassen vermuten, dass es infolge der Bildung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) zu Zellschädigungen kommt. Auf die ROS-Bildung reagiert die Zelle mit der verstärkten Produktion antioxidativer Enzyme (Katalase, Superoxid-Dismutase). Im Versuch werden Daphnien kurzzeitig NM-300 ausgesetzt, um anschließend die Aktivität dieser Enzyme zu messen. Am Beispiel der Katalase kann gezeigt werden, dass die enzymatische Aktivität während der Exposition der Tiere gegenüber geringen NM-300-Konzentrationen im Vergleich zur Kontrollgruppe signifikant ansteigt.

Die bisherigen Laborstudien weisen adverse Effekte sowohl für AEROXIDE® P25 als auch für NM-300 nach, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass auch im Freiland negative Wirkungen auf die Populationen auftreten können.

Literatur

BECKER, H.; DUBBERT, W.; SCHWIRN, K.; VÖLKER, D. (2009): Nanotechnik für Mensch und Umwelt. Chancen fördern und Risiken mindern. Hintergrund. Umweltbundesamt, Dessau.

CHENG X, KAN AT, TOMSON MB (2004): Naphthalene adsorption and desorption from aqueous C60 fullerene. *Journal of Chemical & Engineering Data* Vol. **49**: 675-683.

OECD (1998): OECD guidelines for testing of chemicals. *Daphnia magna* reproduction test (Guideline 211, adopted 21st September 1998). OECD, Paris.

OECD (2004): OECD guidelines for testing of chemicals. *Daphnia sp.*, acute immobilization test (Guideline 202, adopted 13th April 2004). OECD, Paris.

Aufnahme und Verteilung von nanopartikulärem und ionischem Silber in Dreikantmuscheln

Prof. Dr. Bernd Sures, Nadine Ruchter, Sonja Zimmermann, Aquatische Ökologie und Zentrum für Wasser- und Umweltforschung (ZWU), Universität Duisburg-Essen

Das Thema Nanotechnologie ist aktuell von großer Bedeutung. Hierbei geht es um die Nutzbarmachung kleinster Teilchen und Systeme zum Vorteil des Menschen. Neben den erhofften positiven Effekten, die mit der Nanotechnologie verbunden sind, gibt es immer auch Bedenken, dass das Freisetzen von Nanopartikeln negative Begleiteffekte in der Biosphäre haben könnte. Studien zu diesem Thema sind bisher jedoch noch relativ selten. Unter qualitativen wie quantitativen Aspekten spielen Silbernanopartikel eine große Rolle. Sie werden aufgrund ihrer antibakteriellen Eigenschaften im Rahmen medizinischer Behandlungen wie auch für viele Dinge des alltäglichen Lebens eingesetzt. Beispielsweise finden sie sich als Beschichtung in Sport-Funktionskleidung oder auch im Innenraum von Kühlschränken. Trotz der auch weiterhin noch steigenden Verwendung von Silbernanopartikeln ist das Umweltverhalten freigesetzter Silbernanopartikel noch nicht hinreichend charakterisiert. Aktuell geht man davon aus, dass sich ein Großteil des nanopartikulären Silbers in der aquatischen Umwelt löst und von Organismen nicht in Form von Nanopartikeln aufgenommen wird.

Um die biologische Verfügbarkeit von Silbernanopartikeln in aquatischen Systemen näher zu untersuchen, wurden Expositionsversuche mit der Dreikantmuschel, *Dreissena polymorpha*, durchgeführt. Aufgrund ihrer Lebensweise als aktive Filtrierer eignen sich Muscheln hervorragend als Testorganismen. Die Dreikantmuschel ist zudem eine sessile Art und kann daher auch lokale Einträge von Kontaminationen sichtbar machen. In den Laborexpositionsversuchen wurde das Verhalten von Polyvinylpyrrolidon- (PVP) stabilisierten Silbernanopartikeln (AgNP) mit dem von Silbernitrat-Salz (AgNO_3) verglichen. Für die Versuche wurden zwei verschiedene Hälterungswassertypen (Leitungswasser (LW) und rekonstituiertes Wasser (RW)) verwendet. Die Expositionsdauer betrug zwischen 1 und 30 Tagen. Das Hälterungswasser hatte eine nominale Silberkonzentration von 100 $\mu\text{g/L}$ bzw. 500 $\mu\text{g/L}$. Analysiert wurde das speziesabhängige Verhalten von Silber im Wasser, die Metallaufnahme und -eliminierung durch die Muscheln, sowie die subzelluläre Verteilung in den Muscheln. Durch sequentielle Zentrifugationsschritte lassen sich einzelne Zellbestandteile (Metallothioneine, metallreiche Granulae, Organellen, Zelldebris, hitzelabile Enzyme) aus Muschelweichgewebekomponenten isolieren, in denen dann nachfolgend mittels Atomabsorptionsspektrometrie nach mikrowellengesteuertem Säureaufschluss die Metallkonzentrationen analysiert wurden.

Verhalten im Wasser

In allen Versuchsansätzen nahm nach Zugabe des Silbers zum Hälterungswasser die Konzentration an gelöstem ($< 0,45 \mu\text{m}$) Metall innerhalb der ersten Stunden rapide ab. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes lag nur ein niedriger Prozentsatz (0,1 - 7,1 %) des eingesetzten Silbers in der löslichen Fraktion vor. Die Höhe des gelösten Anteils hing von der Metallform ($\text{AgNP} < \text{AgNO}_3$) und dem Typ des Hälterungswassers ($\text{RW} < \text{LW}$) ab.

Aufnahme durch die Muscheln

In allen Versuchsansätzen erreichte die Silberanreicherung im Muschelweichgewebe bereits nach wenigen Tagen eine Gleichgewichtskonzentration. Es ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Ansätzen mit Nanopartikeln und denen mit Silbersalzen. Auch der Typ des Hälterungswassers zeigte keinen Einfluss auf die Aufnahme und Anreicherung von Silber.

Eliminierung durch die Muscheln

Über einen Beobachtungszeitraum von 14 Tagen war keine signifikante Abnahme der Silberkonzentration im Muschelweichgewebe zu erkennen. Dabei zeigte sich kein Unterschied, ob das vor der Eliminierungsphase in den Muscheln angereicherte Silber aus Nanopartikeln oder AgNO_3 stammte.

Subzelluläre Silberverteilung in den Muscheln

Das Silber findet sich nach 14 tägiger Exposition mit AgNP überwiegend in Zelldebris, Organellen und hitzelabilen Enzymen. Zudem erreicht bei der Exposition mit AgNP die Silberanreicherung in den Organellen und hitzelabilen Enzymen bereits nach 3 Tagen eine Sättigungskonzentration. Im Gegensatz dazu steigen die Silbergehalte in diesen beiden Zellfraktionen der mit AgNO_3 exponierten Muscheln über den gesamten Beobachtungszeitraum an. Dies legt den Schluss nahe, dass Silbernanopartikel insbesondere in den ersten Expositionstagen durch Endocytose in die Zellorganellen (insbesondere Lysosomen) aufgenommen wurden.

Nach Exposition mit AgNP zeigt sich während der Eliminierungsphase in allen subzellulären Fraktionen (mit Ausnahme der Zelldebris) eine deutliche Abnahme des Silbers. Nach Exposition mit AgNO_3 ist hingegen außer einer Abnahme von Silber in der Metallothioneinfraktion keine Eliminierung in den weiteren Zellbestandteilen festzustellen. In der Zelldebris und den metallreichen Granulae erfolgt nach der Exposition mit AgNO_3 sogar ein weiterer Anstieg der Silbergehalte während der Eliminierungsphase.

Umweltentlastungen durch Nanotechnologie – Faktor 10 oder eher inkrementelle Effizienzsteigerungen mit hohen Risiken? –

Dipl.-Ing. Michael Steinfeldt, Universität Bremen, FG Technikgestaltung und Technologieentwicklung

Experten schreiben Nanotechnologien Potenziale zu weitreichenden Veränderungen zu, die letztlich fast alle gesellschaftlichen Bereiche erfassen können. Von Nanotechnologien wird auch ein wesentlicher Beitrag zu weitreichenden Umweltentlastungen erwartet, dabei stehen im Wesentlichen Plausibilitätsüberlegungen im Vordergrund. Die sich daraus abzuleitende Frage lautet: Wie groß sind die möglichen Entlastungseffekte für die Umwelt durch nanotechnische Verfahren und Produkte wirklich? Sind weitreichende Innovationssprünge mit entsprechenden Umweltentlastungen realistisch oder doch nur eher inkrementelle Verbesserungen? Und werden Verbesserungen in der Ressourceneffizienz evtl. durch höhere Risiken erkaufte?

Dieser Beitrag versucht die Beantwortung der oben genannten Fragestellungen, indem (i) eine Typisierung von Umweltinnovationen eingeführt wird, (ii) Analyseergebnisse zu schon existierenden beziehungsweise in naher Zukunft erwartbaren nanotechnikbasierten Produkten und Anwendungen mit Umweltbezug dargestellt werden sowie (iii) ein aktueller Überblick zur Quantifizierung von lebenszyklusbezogenen Umweltentlastungspotenzialen dieser sich entwickelnden Techniklinie gegeben wird.

Innovationstypisierung

Das zugrunde gelegte Verständnis von Umweltentlastungspotenzialen umfasst dabei nicht nur die Umwelttechnik im engeren Sinne (End-of-Pipe-Technologien), sondern insbesondere auch den prozess-, produktions- und produktintegrierten Umweltschutz und damit nicht zuletzt auch die ‚Input-Seite‘ auf dem Weg zu einem nachhaltigen Wirtschaften, also die Verringerung und Veränderung der Quantitäten (Ressourceneffizienz) und Qualitäten (Konsistenz) der Stoff- und Energieströme, die in die Technosphäre eintreten.

Analyse der nanotechnischen Anwendungen

Die Analyse von bereits auf dem Markt befindlichen oder kurz vor der Vermarktung stehenden nanotechnischen Produkten und Prozessen mit Bezug auf Umweltschutz/Umweltentlastung ergab eine große Vielfalt an schon realisierten und potenziell erwartbaren Anwendungsbereichen.

Neben den Anwendungspotenzialen im Bereich von End-of-pipe-Technologien wie Membranen (die Katalyse reicht jenseits der Abgasreinigung in vielen Bereichen ja schon weit in den integrierten Bereich hinein) verdeutlicht der Vortrag, dass die überwiegenden und besonders weit reichenden Potenziale für Nano-Umweltinnovationen bei den integrierten Innovationen sowie bei den Innovationen im Energiebereich liegen.

Derzeit existiert schon eine große Vielfalt an schon auf dem Markt befindlichen und demnächst erwartbaren Anwendungsbereichen. Im Rahmen eines Forschungsvorhabens für das Umweltbundesamt wurden mehr als 200 Produkte/Anwendungen identifiziert, mit denen z. T. Umweltentlastungspotenzialen verbunden sind. Festzustellen ist hierbei aber, dass deren Umweltrelevanz bisher fast ausschließlich qualitativ dargestellt wird.

Im Bereich der klassischen Umweltschutztechnologien (end-of-pipe) finden Nanotechnologien insbesondere bei Abgaskatalysatoren, photokatalytische Oberflächen sowie nanostrukturierten Membran- und Filtersystemen Anwendung. Die technische Entwicklung der Abgaskatalysatoren hin zu immer kleineren nanostrukturierten Partikeleinsätzen mit proportional größeren Oberflächen erhöht die Katalysatoreffizienz und senkt die spezifische Einsatzmenge an Edelmetallen.

Im Bereich der integrierten Technologien sind eine Reihe von nanotechnischen Innovationen in den Bereichen Beschichtungen und Materialien mit erheblichen Umweltentlastungspotenzialen verbunden bei gleichzeitiger Verbesserung der Funktionalitäten. Zielrichtung ist dabei oft eine verbesserte Ressourcen- und/oder Energieeffizienz. Eine erhöhte Kratz- und Abriebfestigkeit durch Beschichtungen, neuartige Korrosionsbeschichtungen, Antihaftbeschichtungen und Hartstoffschichten bieten Potenzial für Effizienzsteigerungen in industriellen Anwendungen wie Kraftwerken, Druckereien, Gießereien, Bäckereien, Lackierereien etc. Dadurch ist es möglich, den Werkstoff- bzw. Werkzeugverschleiß zu minimieren, Standzeiten zu erhöhen, Trennvorgänge zu erleichtern sowie schmierstoffarme/-freie Anwendungssysteme zu realisieren.

Zukünftige Potenziale

Die Analyse vorhandener Nanotechnologieroadmaps aus Europa, USA und Deutschland und ähnliche strategisch angelegte Publikationen mit Fokus auf Anwendungspotenziale im Umwelt- und Energiebereich (siehe Abb.) kommt zu dem Ergebnis, dass die größten Schnittmengen im Energiebereich liegen. Darüber hinaus werden weitere relevante nanotechnologische Entwicklungen erwartet, die auch den klassischen Umweltbereich betreffen. Neben kostengünstigeren Membranen für die Abwasserreinigung werden neue Anwendungspotenziale bei der mobilen Trinkwasserreinigung durch Nanonetze sowie durch neuartige Filtermembrane für die Meerwasserentsalzung gesehen. Erhöhte Ressourceneffizienzen werden durch neuartige intelligente Materialien und ultrastabile Leichtbauwerkstoffe zu erreichen sein bzw. konzeptionell durch Produktionstechniken basierend auf molekularen Selbstorganisationsmechanismen (SAMs, templatgesteuerte Kristallisation usw.).

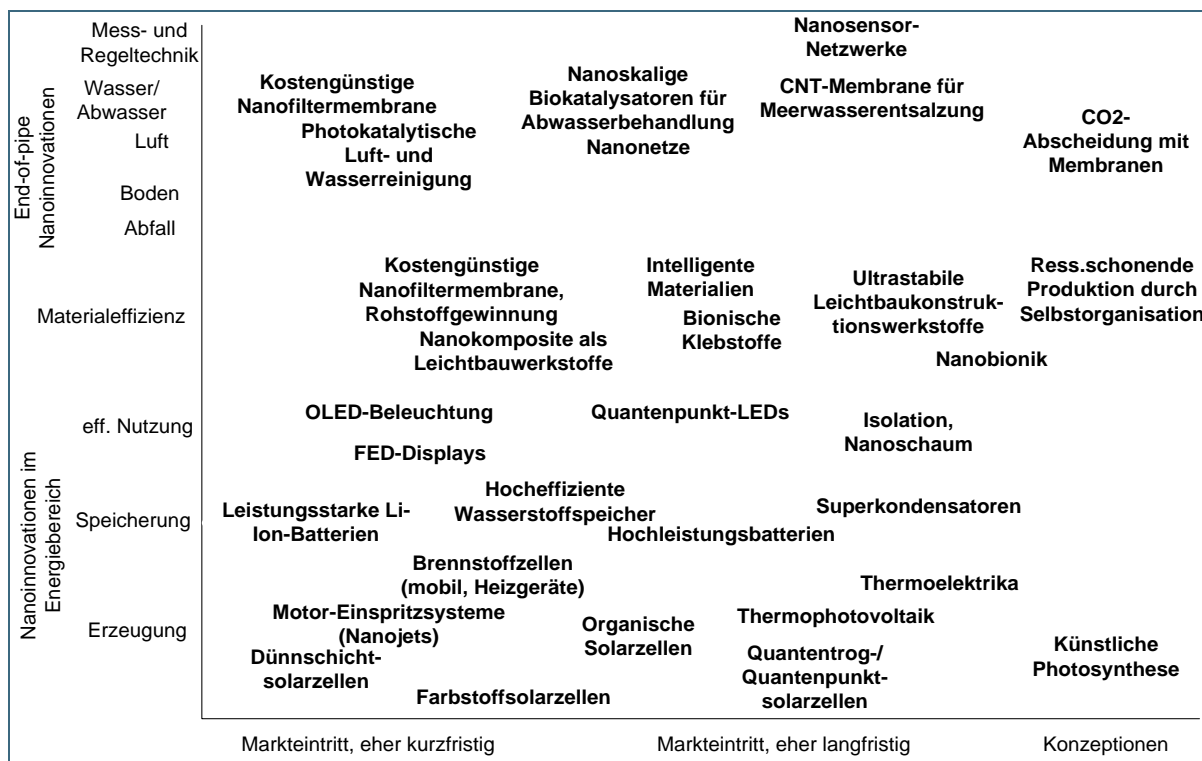


Abb.: Erwartbare nanotechnikbasierte Anwendungen (Quelle: STEINFELDT ET AL 2010)

Quantifizierung von Umweltauswirkungen

Über wortreiche Versprechungen hinaus bilden konkrete quantifizierende Untersuchungen zu erwartbaren Umweltauswirkungen von Nanotechnologie basierten Innovationen bisher die Ausnahme. Inklusive der eigenen Fallstudienarbeiten (z. B. STEINFELDT ET AL 2010, STEINFELDT ET AL 2007) konnten bisher knapp 25 publizierte Beispiele recherchiert werden, in denen zumeist in Anlehnung der Ökobilanzmethodik Nanotechnologie basierte Umweltentlastungspotenziale ermittelt wurden. Einschränkend muss aber betont werden, dass in den recherchierten und auch in unseren eigenen Arbeiten aus Datenmangel oft vereinfachende Annahmen getroffen wurden. Insbesondere für die Gebrauchsphase sowie für die Nachnutzungsphase (Recycling, Entsorgung) existieren kaum Informationen und schon gar keine Daten, solange die Produkte noch nicht auf dem Markt sind, so dass sich die Ergebnisse im Zuge der Entwicklung noch ändern können. Die Analysen verdeutlichen, dass der Einsatz von Nanotechnologien in einigen Bereichen durchaus relevante Umweltentlastungen zur Folge haben kann, wobei die Bandbreite sehr groß ist. Es existieren Produkte/Anwendungen mit deutlichen Entlastungswirkungen und solche bei denen diese eher gering sind oder bei denen sogar unter Berücksichtigung der potenziellen Risiken von zusätzlichen Umweltbelastungen ausgegangen werden muss. Z. B. gewährleistete nanotechnologiebasierte Beschichtungsstoffe insbesondere für Leichtmetalle auf Basis von anorganisch-organischen Hybridpolymeren die gleiche Korrosionsschutzfunktion mit einer um den Faktor 7 - 10 geringeren Beschichtungsdicke. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die bei anderen Verfahren zumeist notwendige Chromatierung als Vorbehandlung überflüssig wird (vgl. STEINFELDT ET AL 2007). Ein weiteres besonders interessantes Beispiel ist das OM Nanofinish-Verfahren zur Herstellung lötfähiger Endoberflächen auf Leiterplatten, das durch eine Kombination aus neuer Materialfunktionalität (organisches Metall) und dessen Nanoskaligkeit gekennzeichnet ist. Gegenüber qualitativ gleichwertigen konventionellen Verfahren verdeutlicht die ökobilanzielle Analyse, dass das neue OM Nanofinish-Verfahren in allen Umweltkategorien um Faktoren zwischen 4 und 20 besser abschneidet (vgl. STEINFELDT ET AL 2010).

Resümee

Die Analyse von bereits auf dem Markt befindlichen oder in Zukunft erwartbaren nanotechnischen Produkten und Prozessen mit Bezug auf Umweltschutz/Umweltentlastung ergibt eine große Vielfalt an schon realisierten und potenziell erwartbaren Anwendungsbereichen. Bezüglich der Umweltentlastungspotenziale verdeutlichen die vorliegenden Arbeiten, dass bisher eher inkrementelle Verbesserungen überwiegen, wie auch die nanotechnologischen Entwicklungen bislang ganz überwiegend inkrementelle Weiterentwicklungen darstellen. Bestimmte Nanoinnovationen in spezifischen Anwendungsbereichen verfügen aber auch heute schon über große spezifische Umweltentlastungspotenziale. Summarisch ist festzuhalten, dass mit den Nanotechnologien weitgehende Umweltentlastungen möglich sind. Bisher ist die Umweltentlastung aber nicht das explizit angestrebte Ziel. Solange aber Umweltentlastung nur als unbeabsichtigte Nebenwirkung erzielt wird, ist die Gefahr groß, dass die Umweltentlastungspotenziale nicht voll ausgeschöpft werden. Damit wird auch deutlich, dass es um die Gestaltung der Technologieentwicklung geht, bei der Umweltentlastung und Risikominimierung als Ziele neben der technischen Funktionalität und der ökonomischen Realisierbarkeit bewusst verfolgt werden. Von einem Automatismus im Sinne einer prinzipiellen Verknüpfung von Nanotechnologien und Umweltentlastung kann nicht ausgegangen werden.

Literatur

STEINFELDT, M. (2012): Environmental impact and energy demand of nanotechnology. In: LAMBAUER, J.; FAHL, U.; VOß, A.(Ed.): Nanotechnology and Energy - Science, promises and its limits, Pan Stanford Publishing, p. 247-264.

STEINFELDT, M. (2012): Umweltentlastungen durch Nanotechnologien. In: DECKER, M.; GRUNWALD, A.; KNAPP, M. (Hg.): Der Systemblick auf Innovation. Technikfolgenabschätzung in der Technikgestaltung. edition sigma, Berlin, S.271-280.

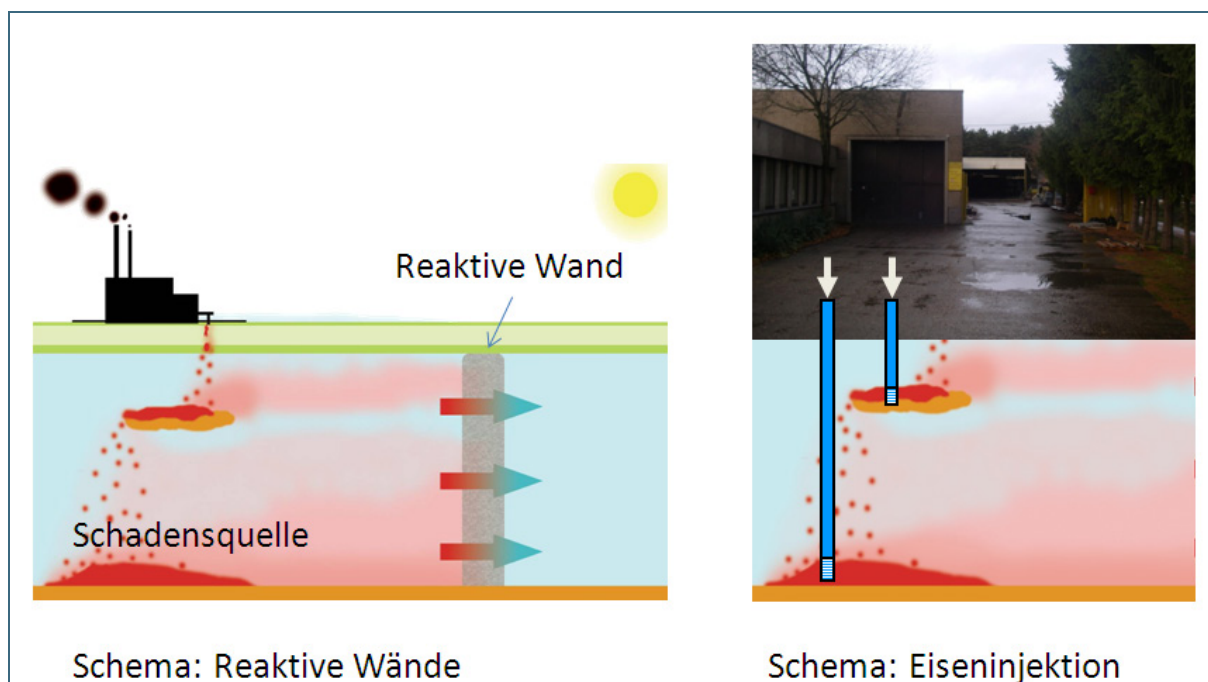
STEINFELDT, M.; GLEICH, A. VON; PETSCHOW, U.; PADE, C. ; SPRENGER, R.-U. (2010): Entlastungseffekte für die Umwelt durch nanotechnische Verfahren und Produkte. UBA-Texte 33/2010, Dessau.

STEINFELDT, M.; GLEICH, A. VON; PETSCHOW, U.; HAUM, R. (2007): Nanotechnologies, Hazards and Resource Efficiency. Springer Heidelberg.

Einsatz von Nano-Eisen bei CKW-Kontaminationen: Der lange Weg vom Labor ins Feld

Dr.-Ing. Norbert Klaas, VEGAS, Universität Stuttgart

Die Anwendung von granuliertem, elementarem Eisen in grundwasserdurchströmten, reaktiven Wänden hat das Potenzial zur passiven Behandlung von Schadstofffahnen mit chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW) in mehreren realisierten Anlagen gezeigt. Nachdem diese Fahnen jedoch aus CKW-Quellen gespeist werden, deren Lebensdauer hunderte von Jahre betragen kann, ist auch ein neuer Blick auf die effizientere Behandlung dieser CKW-Quellen erforderlich, die aus residualen, sorbierten und/oder in freier Phase vorkommenden Schadstoffanteilen bestehen.



Seit Ende der 90er Jahre wird in den USA der Ansatz verfolgt, das metallische Eisen direkt zum Schadstoff zu bringen, um so aufwändige, bautechnische Maßnahmen zu vermeiden. Dazu werden synthetisierte Fe(0)-Nanopartikel in Form von wässrigen Suspensionen eingebracht. Diese haben stark reduzierende Eigenschaften und zeigen auf Grund ihrer sehr großen spezifischen Oberfläche eine sehr schnelle Reaktion mit den Schadstoffen. Die Geschwindigkeit des CKW-Abbaus lässt sich durch Zugabe katalytisch aktiver Metalle zusätzlich beschleunigen. Zusätzlicher Bedarf an innovativen, reduktiven Verfahren zur in situ Quellensanierung wurde auch von der chromverarbeitenden Industrie für Chromat-Belastungen formuliert, für die sich Nanopartikel ebenfalls einsetzen lassen.

Wegen ihrer geringen Größe können sie in permanente oder temporäre Brunnen als Suspension injiziert werden und es wird erwartet, dass sie sich im Porenhohlraum bewegen. Die bisher publizierten Feldanwendungen beschränkten sich jedoch auf sehr kleinräumige Anwendungen (wenige Meter) bei gleichzeitig sehr hoher stöchiometrischer Überdosierung der Nanopartikel und lassen oft eine transparente wissenschaftliche Beweisführung vermissen.

Gleichwohl besitzt die entstehende Technologie ein erhebliches Potenzial, wenn es gelingt, Nanopartikel gezielt herzustellen und derart zu konditionieren, dass sie mehrere Meter im Untergrund transportiert werden und so Schadensherde in situ in überschaubaren Zeiträumen sanieren können. Kostengünstige Bohrverfahren können dazu angepasst werden. Angesichts der räumlichen Dimensionen von Schadensquellen steht der letztgültige Nachweis der Praxistauglichkeit und der Wirtschaftlichkeit jedoch derzeit noch aus. Es fehlt ebenfalls eine ausreichende Bewertung der Wechselwirkungen zwischen mikrobieller und abiotischer Dechlorierung sowie möglicher ökotoxikologischer Effekte der Nanopartikel.

Die erfolgreiche Entwicklung von Nanopartikeln und einer geeigneten Anwendungstechnik zur in situ Sanierung der Quellbereiche von CKW-Grundwasserschäden würde eine erheblich zielgerichtetere und schnellere Sanierung von Altstandorten ermöglichen. Die Sanierungsdauer und der Sanierungserfolg würden so kalkulierbar.

Diese Erwägungen wurden von VEGAS und einer Reihe von Projektpartnern aufgegriffen und entsprechende Forschungsaktivitäten initiiert. Diese Forschungsaktivitäten zielen darauf ab, Erkenntnisse aus Labor- und Technikumsexperimenten, in denen die wissenschaftlichen Grundlagen für eine derartige Sanierungsmethodik erarbeitet werden, zusammen mit den Partnern aus der Industrie in eine marktreife Technologie zu überführen. Diese Technologie soll dann in Pilotanwendungen demonstriert und von den Industriepartnern adaptiert werden.

In der Präsentation werden die wissenschaftlichen Fragestellungen dargestellt, die im Zuge dieser Technologienentwicklung anzugehen waren, die Lösungsansätze, die erarbeitet wurden, sowie der Stand und die Perspektiven der Technologie erläutert.

Tagungsleitung / Referenten

Dr. Werner Reifenhäuser
 Bayer. Landesamt für Umwelt
 Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
 86179 Augsburg
 Tel.: 0821 9071–5508
 E-Mail: Werner.Reifenhaeuser@lfu.bayern.de

Dr. Marina Maier
 Bayer. Landesamt für Umwelt
 Dienststelle München
 Lazarettstraße 67
 80636 München
 Tel.: 089 9214–1513
 E-Mail: Marina.Maier@lfu.bayern.de

Dr. Martin Wegenke
 Bayer. Landesamt für Umwelt
 Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
 86179 Augsburg
 Tel.: 0821 9071–5122
 E-Mail: Martin.Wegenke@lfu.bayern.de

Prof. Dr. Christoph Emmerling
 Mathias Hänsch
 Universität Trier
 FB VI – Bodenkunde, Campus II
 54286 Trier
 Tel.: 0651 201–2238
 E-Mail: Emmerling@uni-trier.de

Dr. Klaus Hoppenheidt
 Projektmanager Biologische Verfahrenstechnik
 und Analytik
 bifa Umweltinstitut
 Am Mittleren Moos 46
 86167 Augsburg
 Tel.: 0821 7000–157
 E-Mail: KHoppenheidt@bifa.de

Dr.-Ing. Norbert Klaas
 Leiter Analytiklabor
 Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart
 Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Alt-
 lastensanierung (VEGAS)
 Pfaffenwaldring 61
 70550 Stuttgart
 Tel.: 0711 685–67045
 E-Mail: Norbert.Klaas@iws.uni-stuttgart.de

Dr. Matthias Oetken
 Goethe-Universität Frankfurt/M.
 Institut für Ökologie, Evolution und Diversität
 Department Aquatic Ecotoxicology
 Max-von-Laue-Str. 13
 60438 Frankfurt
 Tel.: 069-798–42148
 E-Mail: Oetken@bio.uni-frankfurt.de

Dr.-Ing. Kathrin Schwirn
 Umweltbundesamt, Dessau
 Fachgebiet IV 2.2
 Dienstgebäude Dessau
 Wörlitzer Platz 1
 06844 Dessau-Roßlau
 Tel.: 0340 2103–3095
 E-Mail: Kathrin.Schwirn@uba.de

Dipl.-Ing. Michael Steinfeldt
 Universität Bremen
 FG 10 Technikgestaltung und Technologieent-
 wicklung
 FB 4 Produktionstechnik
 Badgasteiner Straße 1
 28359 Bremen
 Tel.: 0421 218–64891
 E-Mail: Mstein@uni-bremen.de

Dr. Klaus Günter Steinhäuser
 Umweltbundesamt, Dessau
 Postfach 14 06
 06813 Dessau-Roßlau
 Tel.: 0340 2103–3000
 E-Mail: Klaus-G.Steinhaeuser@uba.de

Prof. Dr. Bernd Sures
 Universität Duisburg-Essen
 Aquatische Ökologie und Zentrum für Wasser-
 und Umweltforschung (ZWU)
 45117 Essen
 Tel.: 0201 183–2617
 E-Mail: Bernd.Sures@uni-due.de

