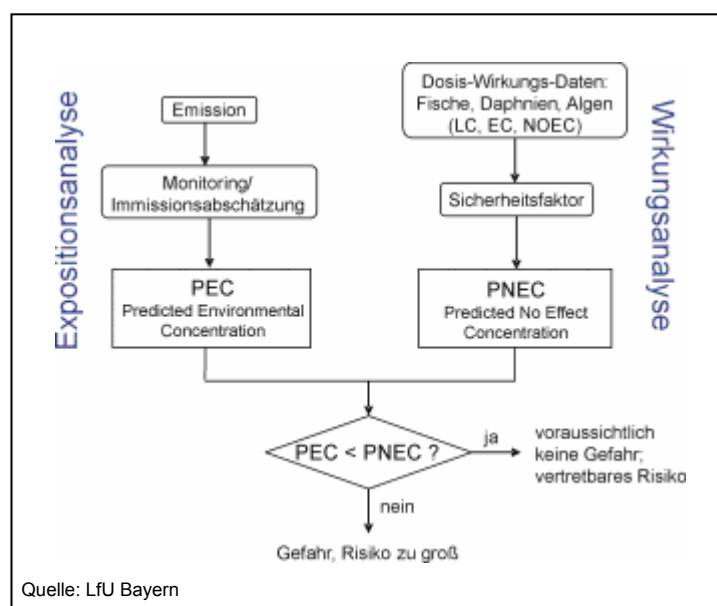


Umweltemposition von biozidem Silber aus Produkten

Marktanalyse, Umweltkonzentration, Risikobewertung und Silberstoffstrom



Diplomarbeit

vorgelegt von cand. geoökol.

Mike Kemper

Universität Karlsruhe (TH), Institut für Wasser und Gewässerentwicklung (IWG)

Referent: Prof. Dr.-Ing. E. h. H. H. Hahn Ph. D.

Fraunhofer Institut für System- und Innovationsforschung (ISI)

Korreferent: PD Dr. rer. pol. R. Walz

März 2008

Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Karlsruhe, den 13. März 2008

Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Hintergrund	2
2.1	Biozide Produkte und deren Gesetzgebung	2
2.2	Wirkungsweise von Silber und Resistenzentwicklung	6
2.3	Silbernanopartikel	7
3	Silberbiozidprodukte und Einsatzmengen	8
3.1	Umfrage bei der BAuA gemeldeten Firmen	11
3.2	Wasserbehandlung	14
3.3	Imprägnierung von Fasern	15
3.4	Waschen und Waschmittel	19
3.4.1	Fallbeispiel 1: Silberaktiv System von Samsung	19
3.5	Farben und Lacke	23
3.5.1	Fallbeispiel 2: Fassadenfarbe Bioni	26
3.6	Kunststoffe	27
3.7	Medizinische Anwendungen	28
3.8	Schwimmbäder	28
3.9	Spülen und Sanitärkeramiken	29
3.10	Sonstige Produkte	30
3.11	Zusammenfassung der Einsatzmengen von bioziden Silber in Produkten ...	31
4	Silber in der Umwelt	35
4.1	Verhalten von Silber in der Umwelt	35
4.2	Verbleib in der Umwelt	38
4.2.1	Silberkonzentrationen in Oberflächengewässer	40
4.2.2	Silberkonzentrationen in Schwebstoffen	41
4.2.3	Silberkonzentrationen in Sedimenten	45
4.2.4	Qualitätskriterien und deren Überschreitungen	46
4.3	Silberkonzentrationen in der Kläranlage	47
4.3.1	Zuläufe/Abläufe	47
4.3.2	Klärschlämme	48
5	Risikoanalyse	50
5.1	Ergebnisse der Risikobewertung	52
6	Diskussion	57
7	Identifizierte Wissenslücken	60

8	Abwasserrelevante Silberstoffströme am Fallbeispiel der Stadt Karlsruhe.....	61
8.1	Methodik	62
8.2	Gesetzliche Regulierung gewerblicher Abwässer.....	62
8.2.1	Einleitung: Fotografische Prozesse	63
8.2.2	Amalgam Abscheidung.....	69
8.2.3	Sonstige Gewerbe und Dienstleister.....	70
8.2.4	Messungen der Indirekteinleiter der Stadt Karlsruhe.....	70
8.3	Häusliche Abwässer	72
8.3.1	Waschmaschinen	73
8.3.2	Geschirrspülmaschinen und Reinigung von Silberbesteck.....	74
8.4	Kommunale Abwasserreinigung	74
8.4.1	Kläranlage Karlsruhe	75
8.4.2	Silbereintrag durch Regenwasser.....	76
8.4.3	Einlauf-, Auslauf- und Klärschlammkonzentration	77
8.5	Bilanz	79
8.6	Diskussion der Ergebnisse	84
8.7	Ausblick	87
9	Danksagung.....	89
10	Literatur.....	91
11	Anhang	99

1 Einleitung und Zielsetzung

Silber wird aufgrund seiner bioziden Eigenschaften bereits in zahlreichen Produkten des täglichen Lebens sowie der Medizin eingesetzt und gewinnt fortlaufend an Bedeutung. Dabei ist die Wirkung des Silbers bereits seit dem Mittelalter bekannt, weshalb Trinkgefäße aus Silber gefertigt wurden. Auch heute wird Silber zur Wasseraufbereitung in Form von Entkeimungstabletten zur Wassertankkonservierung oder in Silber/Aktivkohleauflagen zur Wundreinigung eingesetzt.

Durch das erhöhte Interesse am Einsatz von Silberionen ist deren potentieller Eintrag in die Umwelt von Bedeutung. Nur durch Kenntnis potentieller Eintragspfade und Abschätzungen von entsprechenden Konzentrationen, können gegebenenfalls notwendige Maßnahmen eingeleitet werden. Es besteht erhöhtes Interesse zum Schutz der Umwelt und des Menschen, das Risiko des Silbereintrages in die Umwelt abzuschätzen.

Diesem kommt das Umweltbundesamt mit dem Forschungsauftrag "Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozidprodukten" an die Fraunhofer Gesellschaft nach. Die Bearbeitung des Projekts wurde in Kooperation des Institutes für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (IME) mit dem Institut für System- und Innovationsforschung (ISI) durchgeführt. Unter Mitarbeit an dem Projekt wurde diese Diplomarbeit am ISI erstellt. Die Ergebnisse und Auswertungen des Forschungsprojektes sind Inhalt dieser Arbeit.

Die Ziele der Arbeit sind daher, eine aktuelle Schätzung der Menge des Silberbiozideinsatzes durchzuführen, sowie die vielfältigen Emissionspfade der Einsatzbereiche im Ansatz zu identifizieren und aufzuzeigen. Des Weiteren wurde eine Erhebung von Umweltdaten der Kompartimente Boden und Wasser fokussiert, um aktuelle Umweltkonzentrationen zu ermitteln. Daraus soll das Risiko des Silbereintrages in die Umwelt abgeschätzt werden.

Um den dargelegten Zielen gerecht zu werden ist die Arbeit in folgende Bereiche gegliedert :

- Einführung in die Thematik. Wirkungsweise von Silber und die Gesetzgebung für Biozide.
- Recherche von Produkten, Einsatzarten und –mengen von biozidem Silber
- Verbleib und Verhalten von Silber in der Umwelt
- Ökotoxikologische Risikoanalyse zu Silberverbindungen und Silbernanopartikeln

Ergänzend zu diesem Forschungsprojekt wurde eine Silberstoffstromanalyse für die Stadt Karlsruhe durchgeführt. Bedingt durch den Haupteintragsweg der Silberemissionen aus Produkten ins Abwasser, wird speziell der abwasserrelevante Stoffstrom untersucht. Die in der Quantifizierung des Einsatzes von silberhaltigen Bioziden erhobenen Daten werden in diesem Fallbeispiel auf deren Konsistenz überprüft.

2 Hintergrund

2.1 Biozide Produkte und deren Gesetzgebung

Nach Artikel 2 Abs.1 der Richtlinie 98/8/EG sind Biozidprodukte Wirkstoffe und Zubereitungen, die einen oder mehrere Wirkstoffe enthalten, die dazu bestimmt sind, auf chemischem oder biologischem Wege Schadorganismen zu zerstören, abzuschrecken, unschädlich zu machen, Schädigungen durch sie zu verhindern oder sie in anderer Weise zu bekämpfen.. Sie gehören Produktarten an, die in Anhang V der Richtlinie aufgeführt sind (siehe Tabelle 1). Ausgenommen sind Produkte, die bereits durch andere Regelungen, beispielsweise im Arzneimittelbereich oder im Pflanzenschutzmittelbereich erfasst sind¹.

Die Eigenschaften der Biozide werden zum Schutz der menschlichen Gesundheit gegen Krankheitserreger, zum Beispiel im Trinkwasser, eingesetzt, dienen als Materialschutz vor Algenbewuchs an Schiffen und Fassaden oder werden als Insektenbekämpfungsmittel eingesetzt. Die Vielfalt an Anwendungen und damit auch der Markt für Biozide ist enorm. In vielen Fällen hat die Unkenntnis über die Gefährlichkeit oder ein nicht sachgemäßer Umgang mit Bioziden zu gravierenden Schäden bei Nichtzielorganismen geführt. Als eines der bekanntesten Beispiele sei an dieser Stelle auf die Auswirkungen des Insektenbekämpfungsmittel DDT erinnert. Die Einführung eines Europäischen Chemikaliengesetzes und einer Biozidrichtlinie wird daher als wesentlicher Fortschritt für den Schutz von Menschen und der Umwelt gewürdigt.

In besonderem Maße hat die Popularität der silberhaltigen Biozide zugenommen, da Silber nicht humantoxisch ist. Das kann im Gegenzug zu vielen anderen Bioziden als großer Vorteil angesehen werden. Dass die Bedeutung für silberhaltige Biozide wächst, zeigen auch die vor allem seit dem Jahr 2000 stark steigenden Patentanmeldungen, siehe Abbildung 3. Nur wenn ein Absatzmarkt vermutet wird, patentieren Unternehmen ihre Erfindungen.

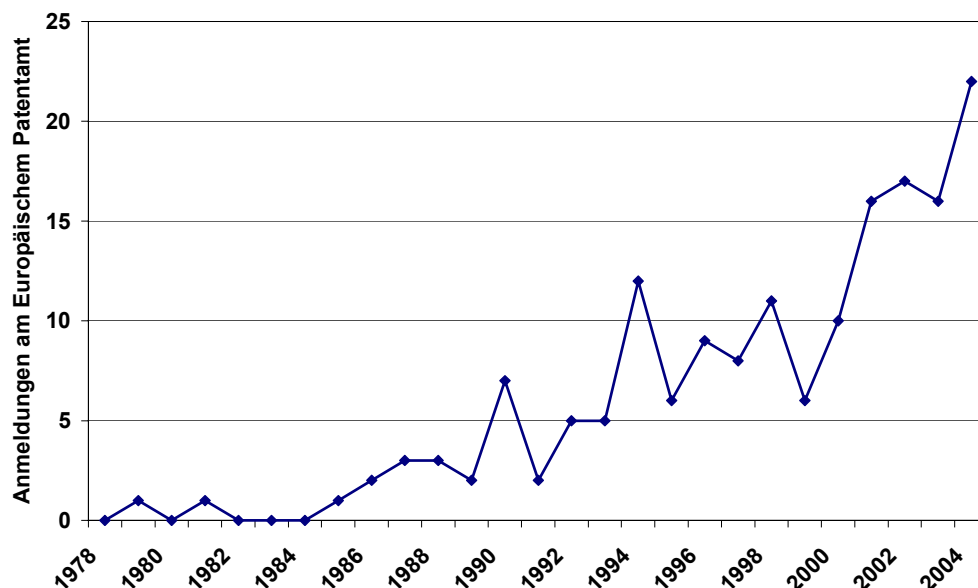


Abbildung 1: Anmeldungen beim Europäischen Patentamt für "Silber Biozide"

¹ Art. 1, Abs.2 der Richtlinie 98/8/EG

In der Abbildung 1 sind Patentanmeldungen für silberhaltige Biozide bereits ab dem Jahre 1978 verzeichnet. Eine Gesetzgebung mit vorgegebenen Kontrollverfahren der Wirkstoffe gab es in Deutschland lange Zeit nicht. Es galten die allgemeinen Vorschriften des Chemikaliensrechts. Durch die Ergänzung der Biozid-Meldeverordnung in das Chemikaliengesetz hatte Deutschland bereits vor der EU ein Gesetz für Biozide eingeführt.

Das EU-Chemikaliengesetz REACH wurde 1998 initiiert und ist nach einer sieben jährigen Umsetzungsfrist 2007 wirksam geworden. Als Europäische Gesetzgebung steht sie über der Gesetzgebung der einzelnen EU Länder. **REACH** steht für **R**egistration, **E**valuation, **A**uthorization and restriction of **C**hemicals. (Registrierung, Bewertung und Zulassung von Chemikalien) und wird das Chemikalienrecht europaweit zentralisieren und vereinfachen². Hersteller, Importeure und nachgeschaltete Anwender von Chemikalien übernehmen damit Verantwortung für den sicheren Umgang mit ihren Stoffen. Die ökonomischen und ökologischen Folgen werden kontrovers diskutiert. So werden zum Beispiel, der hohe allgemeine Aufwand und die damit in Verbindung stehenden Kosten kritisiert. (s. Anhang A: Übersicht der Gebühren im Biozid Verfahren)

Die Umsetzung der EU/EG Vorgaben erfolgt in Deutschland im Biozid-Gesetz (BiozidG) und dem geänderten Chemikaliengesetz (ChemG), welches im Juni 2002 in Kraft getreten ist³. Alle Biozidwirkstoffe und -produkte bedürfen demnach einer Zulassung. Dadurch wird die Chemikaliensicherheit erhöht und Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit sowie die Umwelt geprüft und bewertet. Vor einer Zulassung muss die Aufnahme der Wirkstoffe in den Anhang I oder IA der RL 98/8/EG beantragt werden. Hersteller und Importeure reichen dazu Daten der physikalisch-chemischen, toxikologischen und ökotoxikologischen Eigenschaften des jeweiligen Stoffes ein, die als Grundlage für eine Bewertung herangezogen werden.

Das Chemikaliengesetz unterscheidet zwischen "neuen" und "alten" Stoffen. Als "neu" gelten Wirkstoffe, die vor dem 14. Mai 2000 noch nicht als Biozid Wirkstoffe auf dem Markt waren. Die Gesetzgebung sieht vor, die "alten" Biozid Wirkstoffe bis 2010 aufzunehmen. Sie machen den Großteil in der Summe aller Wirkstoffe aus. In Deutschland waren allein durch die bereits vorhandene deutsche Gesetzgebung bzw. Meldepflicht, 18.000 „alte“ Biozidprodukte gemeldet. Um Wirkstoffe auch unter der neuen Gesetzgebung der EU herstellen und vertreiben zu dürfen, mussten Hersteller die Wirkstoffe identifizieren oder notifizieren. Wirkstoffe bei denen kein Interesse bekundet wurde, verloren 2003 ihre Vermarktungsfähigkeit. Dadurch erreichte man eine Marktberreinigung (Lahl & Gärtner, 2007). Die Übergangsfristen für Produktarten der Liste 3 (1,2,3,4,5,6,13) gelten bis zum 31.07.2007 und das Fristende für Produktarten der Liste 4 (7,9,10,11,12,15,17,20,22,23) ist der 31.10.2008.

Für die „neuen“ bioziden Stoffe gibt es keine Übergangsregelung. Sie müssen, bevor Sie in den Markt eingeführt werden, angemeldet werden. Ab 2010 wird keine Unterscheidung mehr getroffen. Dann gilt generell, dass nicht aufgenommene Wirkstoffe nicht in Verkehr gebracht werden dürfen. Nach einer Überprüfung und Bewertung der Daten durch die Behörden, werden diese mit einer Risikobewertung zwischen den EG-Mitgliedstaaten über das Europäische Chemikalien Büro ausgetauscht.

² <http://www.reach-helpdesk.de/>

³ http://www.baua.de/de/Chemikaliengesetz-Biozidverfahren/Chemikaliengesetz-Biozidverfahren.html_nnn=true
http://www.baua.de/de/Chemikaliengesetz-Biozidverfahren/Rechtstexte/Rechtstexte.html_nnn=true

Tabelle 1: Biozid Produktarten wie sie im Anhang V der Biozid RL 98/8/EG definiert sind.

Hauptgruppe	Produktart
Desinfektionsmittel und allgemeine Biozidprodukte	
<i>Diese Produktarten umfassen keine Reinigungsmittel, bei denen eine biozide Wirkung nicht beabsichtigt ist, dies gilt auch für Waschflüssigkeiten, Waschpulver und ähnliche Produkte.</i>	
	1: Biozidprodukte für die menschliche Hygiene
	2: Desinfektionsmittel für den Privatbereich und den Bereich des öffentlichen Gesundheitswesens
	3: Biozidprodukte für die Hygiene im Veterinärbereich
	4: Desinfektionsmittel für den Lebens- und Futtermittelbereich
	5: Trinkwasserdesinfektionsmittel
Schutzmittel	
	6: Topfkonservierungsmittel
	7: Beschichtungsschutzmittel
	8: Holzschutzmittel
	9: Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien
	10: Schutzmittel für Mauerwerk
	11: Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen
	12: Schleimbekämpfungsmittel
	13: Schutzmittel für Metallbearbeitungsflüssigkeiten
Schädlingsbekämpfungsmittel	
	14: Rodentizide (<i>zur Bekämpfung von Nagetieren</i>)
	15*: Avizide (<i>Bezeichnung für Mittel zur Bekämpfung von Schadvögeln</i>)
	16: Molluskizide (<i>zur Bekämpfung von Schnecken</i>)
	17*: Fischbekämpfungsmittel
	18: Insektizide, Akarizide und Produkte gegen andere Arthropoden
	19: Repellentien (lateinisch repellere = zurücktreiben, abweisen) und Lockmittel
Sonstige Biozidprodukte	
<i>Bekämpfungsmittel gegen Schädlinge</i>	
	20: Schutzmittel für Lebens- und Futtermittel
	21: Antifoulingprodukte (siehe Antifouling-Wirkstoffe)
	22: Flüssigkeiten für Einbalsamierung und Taxidermie
	23*: Produkte gegen sonstige Wirbeltiere

Anmerkung: * Eine Zulassung dieser Produktarten ist gemäß §4 (ChemBiozidZuIV) in Deutschland nicht möglich.

Produktzulassung

Zulassungsstelle für Biozidprodukte in Deutschland ist die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA). Sie ist dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) unterstellt. Die Entscheidung, ob eine Zulassung erfolgen kann, wird von der BAuA im Einvernehmen mit der Bundesanstalt für Risikobewertung (BfR) und dem Umweltbundesamt (UBA) getroffen.

Eine vorherige Bewertung von Stoffrisiken, die Ableitung von Schutzmaßnahmen für Arbeitnehmer, Umwelt und Verbraucher unterstützen die Entscheidungsfindung. Je nach Bedarf werden noch weitere Fachbehörden, wie das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) oder das Robert Koch-Institut (RKI), zur Beratung hinzugezogen. Auf eine Beschreibung des Meldeverfahrens für Produktzulassungen wird an dieser Stelle verzichtet. Die Kenntnis der Fachbehörden ist jedoch für das allgemeine Verständnis der Arbeit von Bedeutung. Deren Funktionen werden nachfolgend kurz angesprochen.

Die **BAuA** nimmt eine zentrale Rolle ein, da dort Informationen mehrerer Fachbehörden zusammen laufen. Somit kann sie ihrer Funktion als Anmeldestelle für Chemikalien und Zulassungsstelle für Biozide gerecht werden. Werden Risiken oder Gefahren erkannt, unterliegt es der BfR, gezielte Maßnahmen, wie Einstufung/Kennzeichnung, Grenzwerte, Beschränkungen und Verbote zu ergreifen. Unter ihren Aufgabenbereich fällt unter anderem auch die Verantwortung für den Reach-Helpdesk als nationale Auskunftsstelle für Hersteller und Vertriebsende Firmen.

Wer als Hersteller, Importeur oder unter Verwendung eines eigenen Handelsnamen ein Biozid Produkt in den Verkehr bringt, ist im Zuge des Meldeverfahrens verpflichtet, bei der **BfR** eine Meldung über die Rezepturen der Biozide einzureichen. Sie evaluiert alle Aspekte des Verbraucherschutzes. Darunter wird eine Bewertung hinsichtlich des gesundheitlichen Risikos getroffen. Die Ergebnisse gehen zu Informationszwecken in die BfR-Giftigkeitsdatenbank ein und werden auch an die Bundesländer weitergeleitet. Darüber hinaus arbeitet sie analytische Überwachungsmethoden aus und diskutiert über mögliche Resistenzentwicklungen.

Das **UBA** befasst sich mit dem Schutz von Umwelt und Gesundheit durch die Untersuchung und Bewertung umweltbelastender Stoffe und Zubereitungen. Der Fachbereich IV ist für die Chemikaliensicherheit, Schadstoffe und REACH zuständig. Mit dem Forschungsauftrag, "Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozidprodukten", an das Fraunhofer ISI verfolgt das UBA die Zielsetzung, belastbare Daten zur Menge und Art des Eintrages von Silberionen sowie zum Verbleib in der Umwelt zu gewinnen. Das UBA kommt somit seiner Funktion nach, potentiell umweltschädliche Stoffe zu hinterfragen und zu beurteilen.

Regulierung von Nanomaterialien im REACH

Eine Gesetzgebung für Nanomaterialien liegt derzeit nicht vor. Im gesetzlichen Regelwerk (ChemG) war die Notwendigkeit noch nicht gegeben, bei Stoffen zwischen kleineren Partikelfraktionen zu differenzieren. Bislang ist die eindeutige Identifikation von Stoffen über die CAS Nummer⁴ erfolgt. In welchem Maß Nanomaterialien in der neuen Chemikaliengesetzgebung einer eigenen Bewertung unterzogen werden, ist noch nicht sicher. Im November 2006 fand im BMU ein internationales Expertengespräch statt, woraufhin eine Forschungsstrategie erarbeitet wurde (Orthen, 2007). Aktuelle Informationen finden sich auf der Homepage: www.dialog-nanopartikel.de.

⁴ Die CAS-Nummer (engl. *CAS Registry Number*, CAS = *Chemical Abstracts Service*) ist ein internationaler Bezeichnungsstandard für chemische Stoffe. (Reompp, 2007)

2.2 Wirkungsweise von Silber und Resistenzentwicklung

Damit eine Substanz toxisch wirkt, muss sie in genügend hoher und bioverfügbarer Konzentration vorhanden sein, in den Organismus aufgenommen werden und mit bestimmten Molekülen am Zielort reagieren. Die Reaktionsprodukte müssen eine Störung des Stoffwechsels hervorrufen, die den Organismus negativ beeinträchtigt (Ratte, 1998). Die toxische Wirkung des Silbers basiert ausschließlich auf den Ionen und deren Konzentration.

Für die Silberionen gilt, dass sie mit sämtlichen Thiol-Gruppen (SH-Gruppen) in Biomolekülen (z.B. Enzymen, Proteinen, Nukleinsäuren) reagieren und diese hemmen. (Nendza, 2003) Dementsprechend reagieren sie z.B mit schwefel- und phosphathaltigen Enzymen der Zellwand und führen dort zu einer Störung des transmembrösen Stoffwechsels. Ein anderer Mechanismus beruht darauf, dass Silberionen genauso wie essentielle Calciumionen von den Zellen aufgenommen werden und in den Zellen an schwefel- und phosphathaltige Makromoleküle binden, sodass die DNA Replikation verhindert wird. Weiterhin verringern die Silberionen die Adhärenz der Mikroorganismen an Oberflächen (Hund-Rinke et al. 2007).

Bei Silbernanopartikeln liegen komplexere Verhältnisse vor, da andere physikalische und chemische Eigenschaften von ihnen ausgehen. Werden sie in Produkten integriert, müssen einerseits die Verfügbarkeit der Partikel und andererseits die Bildung von Silberionen gewährleistet sein. Daraus ergeben sich höhere Ansprüche an die Verarbeitung der Nanopartikel als bei Salzen wie AgNO_3 . Von Morones et al. (2005), zitiert in Hund-Rinke et al. (2007), sind Wirkmechanismen von freien Silbernanopartikel auf gram-negative Mikroorganismen identifiziert worden. Freie Partikel werden in die Zellmembran sowie ins Zellinnere transportiert und eingelagert. Die Wirkung der Partikel wird dadurch gesteigert, dass im Zellinneren weiterhin Ag^+ Ionen abgegeben werden, wodurch sie als Reservoir fungieren. Für die untersuchten gram-negativen Bakterien waren allerdings nur Partikel bis 10 nm toxisch. Bei Sondi & Salopek-Sondi (2004) und Pal et al. (2007), zitiert in Hund-Rinke et al. (2007), wurden Untersuchungen in Flüssigkultur und auf Agarplatten durchgeführt, die die Differenzen in der Wirksamkeit aufzeigen. In Flüssigkultur wurde, im Gegensatz zur Untersuchung auf Agarplatten, keine vollständige Wachstumshemmung erzielt. Eine vollständige Wachstumshemmung wurde auf Agarplatten bei 75 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (75 mg/L) erzielt. In Hund-Rinke et al. (2007) heißt es weiterhin: „Die Diskrepanz erstaunt zunächst, da die Mikroorganismen in Flüssigkultur vollständigen Kontakt zur Lösung haben, wohingegen in dreidimensionalen Agarplatten nur ein Wachstum auf der Oberfläche erfolgt und somit die Kontaktfläche reduziert ist. Der Effekt ist darauf zurückzuführen, dass sich Silberionen in Flüssigkultur an intrazelluläre Substanzen von lysierten Zellen binden, ausfallen und dadurch nicht mehr verfügbar sind.“ Darüber hinaus stellten Pal et al. (2007) fest, dass Silbernanopartikel unterschiedliche Formen aufweisen können, deren Toxizität variiert. Die größte Toxizität wiesen die dreieckigen Nanopartikel auf, die Toxizität der runden und stäbchenförmigen Nanopartikel fiel dagegen geringer aus. Da die Form nicht der ausschlaggebende Faktor für die beobachtete Toxizität ist, müssen andere Faktoren hierfür verantwortlich sein. Eine Möglichkeit stellt die Elektronendichte dar, welche bei den dreieckigen am höchsten war. Die Untersuchungen von Lok et al. (2007) zeigten, dass für die Wirkung der Silbernanopartikel chemisorbierte Silberionen verantwortlich waren. Daher gilt auch für Nanopartikel das Prinzip: je kleiner der Durchmesser desto größer ist die Oberfläche, bezogen auf die Masse., Hieraus resultiert eine höhere Wirkung., Agglomerierte Nanopartikel verlieren an Wirkung. Die Silberionen entsprechen von der Wirkung her einer AgNO_3 Lösung mit vergleichbarer Konzentration an Silberionen. Die Untersuchungen von Lok et al. (2007) ergaben auch, dass für die beobachtete antibakterielle Wirkung ein direkter Kontakt von Nanopartikeln und Bakterien notwendig war (zitiert in Hund-Rinke et al. 2007)

Obwohl häufig zu lesen ist, dass Mikroorganismen keine Silberresistenzen entwickeln können und somit Silber im Gegensatz zu beispielsweise Antibiotika ein Bakterizid ohne diese

unerwünschte Nebenwirkung ist, sind Berichte über silberresistente Bakterien und Viren bereits seit Anfang der fünfziger Jahre des 20. Jahrhunderts zu finden (zitiert in Franke et al., 2007, Lok et al., 2007, Roempp, 2007). Dabei werden silberresistente Keime nicht nur in Krankenhäusern gefunden, in denen Silber als Bakterizid eingesetzt wird, sondern auch in Umweltmedien, beispielsweise aufgrund der Einleitung von silberhaltigen, industriellen Abwässern isoliert werden. Entsprechende Stämme werden aber auch gezielt für das Leaching von Silber, für die Detoxifikation von Silbercyanid oder für die Entfernung von Silber aus Abwasser der Fotoindustrie verwendet (zitiert in Franke et al., 2007). Die Silberresistenz kann auf verschiedenen Mechanismen beruhen, wie beispielsweise auch auf einem Silber bindenden Protein, einem erhöhten Silberaustausch aus den Zellen oder einer geringeren Permeabilität der Zellwand (zitiert in Franke et al., 2007).

2.3 Silbernanopartikel

Nanotechnologien sind Zukunftstechnologien, an welche hohe ökonomische Erwartungen geknüpft werden. Sie versprechen unter anderem den Einsatz antibakterieller Additive zu senken und dabei die gleiche Wirkung zu erzielen (Plachkov, 2006). Das Verhalten von Nanopartikeln⁵ in der Umwelt sowie die toxikologischen und ökotoxikologischen Risiken und Eigenschaften von Nanopartikeln konnten bislang noch nicht beurteilt werden. Daher wird vom BfR, UBA und der BAuA die Notwendigkeit gesehen, Untersuchungen durchzuführen und durch Forschungs- und Bewertungsaktivitäten die Wissenslücken zu schließen (Orthen, 2007). Im Zuge dieser Arbeit sollen Anwendungen mit Nanopartikeln identifiziert und deren Anteil am Gesamteinsatz der Biozide quantifiziert werden.

Als Verfahren zur Herstellung nanokristalliner Metalle wie Nanopalladium, Nanokupfer oder Nanosilber sind die Bottom-Up Verfahren geeignet. Sie verfolgen den Aufbau von Partikeln. Ausgehend vom atomaren Zustand werden die geladenen Oberflächen von Wachstumskeimen mit Atomen oder Ionen versorgt und in einer bestimmten Größe von wenigen Nanometern wird der Prozess gestoppt.

Zu den Bottom-Up Verfahren gehören: Inertgaskondensation, Chemische Gasphasenabscheidung (CDV, dazu gehören auch: Fällung, Sol-Gel-Prozesse und Mikroemulsionsverfahren), Gepulste Elektrodeposition und die Gepulste Elektrodeposition (Plachkov, 2006). Das größte Problem bei der Herstellung und Verarbeitung ist die Agglomerat- bzw. Aggregat- oder auch Clusterbildung. Dadurch wird die aktive Oberfläche reduziert und die biozide Wirkweise geht verloren.

⁵ Die Bezeichnung "Nano" leitet sich von der Größenordnung des betrachteten Bereiches ab, dem Nanometer ($\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). Das Wort kommt aus dem Griechischen und heißt Zwerg

3 Silberbiozidprodukte und Einsatzmengen

Weltweit werden im Jahr etwa 28.000 t Silber konsumiert. Der Bedarf wird primär durch die Bergwerksförderung von Erzen gedeckt. Dort kommen Silbererze in Form von sulfidischen Mineralien zusammen mit Blei-, Kupfer- oder Zinkerzen vor (Ratte 1998). Darüber hinaus wird ein relativ hoher Anteil von ca. 20 % aus der Wiedergewinnung des Edelmetalls gedeckt. Die genaue Verteilung der Angebotsstatistik aus den Jahren 2004 und 2005 liegt in der Tabelle 2 vor.

Tabelle 2: Angebotsstatistik für Silber 2004/2005

(Angaben in t)	2004	2005
Bergwerksproduktion	19.297	19.956
davon:		
Peru	3.061	3.191
Mexico	2.569	2.871
Australien	2.221	2.407
China	1.966	2.012
Russland	1.166	1.313
Sekundärgewinnung (Altschrottaufkommen)	5.636	5.825
Bestandsabbau	-	-
Regierungsverkäufe	2.068	2.115
Sicherungsgeschäfte	311	469
Gesamtangebot	27.312	28.365

Quelle: Gold Fields Mineral Services Ltd. World Silver Survey (2006)

Die wesentlichen Einsatzbereiche sind in der Abbildung 2 dargestellt und liegen in der Fotoindustrie, bei Schmuck- und Silberwaren, aber vor allem in den industriellen Anwendungen. Die wichtigsten industriellen Anwendungen liegen in der Elektrotechnik und Elektronik (Feinsilberkontakte oder -legierungen bzw. Verbundwerkstoffe mit Silber), in der Löttechnik (Hartlote mit guter Oxidationsbeständigkeit) und in der Dünnschichttechnik (Galvanisieren, Sputtern für CDs).

Der Anteil biozider Anwendungen ist in der Abbildung 2 berücksichtigt worden und nimmt mit ca. 0,5 Prozent den geringsten Anteil ein. Die Angabe der Einsatzmenge relativiert sich dadurch, dass biozides Silber zum Teil auch unter die industriellen Anwendungen fällt. So kommen in der Industrie Produkte aus Silber zum Einsatz, weil sie einerseits exzellente metallische Eigenschaften wie Leitfähigkeit aufweisen und andererseits bakterizide Eigenschaften mitbringen. Es handelt sich also um einen doppelten Nutzen oder einen positiven Nebeneffekt des Rohstoffes Silber, der in einer solchen Einteilung nicht berücksichtigt werden kann. Die Darstellung wurde trotzdem gewählt, um das Verhältnis der wichtigsten Einsatzbereiche von Silber zu illustrieren und darüber hinaus einen Eindruck zum Einsatzvolumen der Biozide zu vermitteln. Insbesondere, weil die Analyse der Einsatzmengen von Silber als Bakterizid einer der Schwerpunkte dieser Arbeit ist.

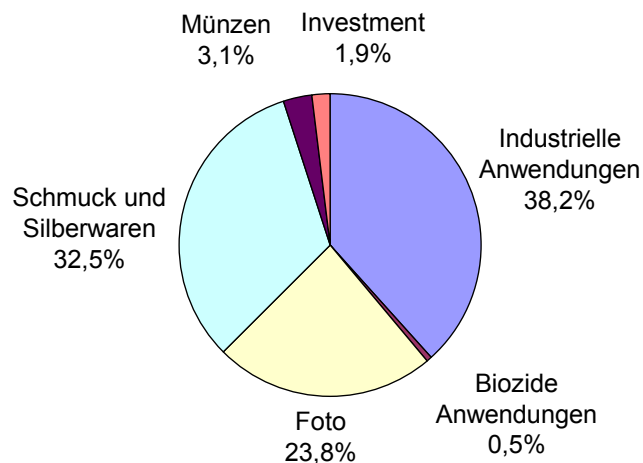


Abbildung 2: Verbrauch von Silber (Winnacker Küchler, 2006; ergänzt)

Weltweit betrachtet unterscheiden sich die Akzeptanz der silberhaltigen Additive und dementsprechend auch die Einsatzmengen stark voneinander. Vor allem auf dem japanischen Markt sind anorganisch antimikrobielle Additive populär. Die ersten Silber-Zeolith Produkte sind bereits 1983 von Shinagawa Fuel Co. entwickelt worden. Aufgrund ihrer Haltbarkeit und thermischen Stabilität werden Additive in Textilien und Kunststoffen eingesetzt. Ein Beispiel aus der Anwendung ist die Prophylaxe gegen Infektionen mit Methicillin-resistenten *Staphylococcus aureus* (MRSA). In Europa wird der antibakterielle Effekt beim Einweben silberhaltiger Fasern in Socken oder Unterwäsche genutzt. In jüngster Zeit werden viele Produkte angeboten, in deren Oberfläche Silberpartikel eingebettet sind. Diese Beschichtungen sollen antibakteriell wirken, indem sie das als Nanopartikel vorliegende Silber langsam abgeben. Zu den Produkten gehören Kühlschränke, Lichtschalter, Zahnbürsten, Badezimmermöbel oder KÜcheneinrichtungen. Soweit möglich wurden die Einsatzmengen in diesen Bereichen durch Literaturstudien und Interviews bei den Produktherstellern, Biozidproduzenten und Importeuren erhoben.

Es gibt noch keinerlei Markterhebungen für silberhaltige Biozide oder gar Silbernanopartikel enthaltende Biozide. Im Rahmen der "Verordnung über die Meldung von Biozidprodukten nach dem Chemikaliengesetz" (Biozid-Meldeverordnung - ChemBiozidMeldeV) müssen aber alle Biozidprodukte, die sich in Deutschland auf dem Markt befinden, der Zulassungsstelle bei der BAuA gemeldet werden. Die Meldungen sind in einer Datenbank erfasst⁶. In dieser werden der Handelsname des Biozidproduktes, der Name des Biozid-Wirkstoffs (oder mehrerer), die CAS- und die EG-Nummer sowie die Produktart zusammengestellt. Von den insgesamt 15.000 gemeldeten Produkten enthalten 398 Produkte metallisches Silber oder Silberverbindungen wie Silberchlorid, Silbernitrat, Silbernatriumhydrogenzirconiumphosphat, Silberzeolith A oder Silber-Zink-Aluminium-Borosphosphatglas auch Glasoxid (silber- oder zinkhaltig). Die meisten silberhaltigen Biozidprodukte wurden in den Produktarten 9 (= Schutzmittel für Fasern, Polymere u.a.) und 2 (= Desinfektionsmittel) angemeldet. Unter diese Produktarten fielen auch die meisten der insgesamt 55 verschiedenen Anmeldungen für Silberbiozide, vergleiche Abbildung 3.

⁶ https://195.138.41.34/baua_biozid/offen/suchmaske.php, Stand: 15.10.07

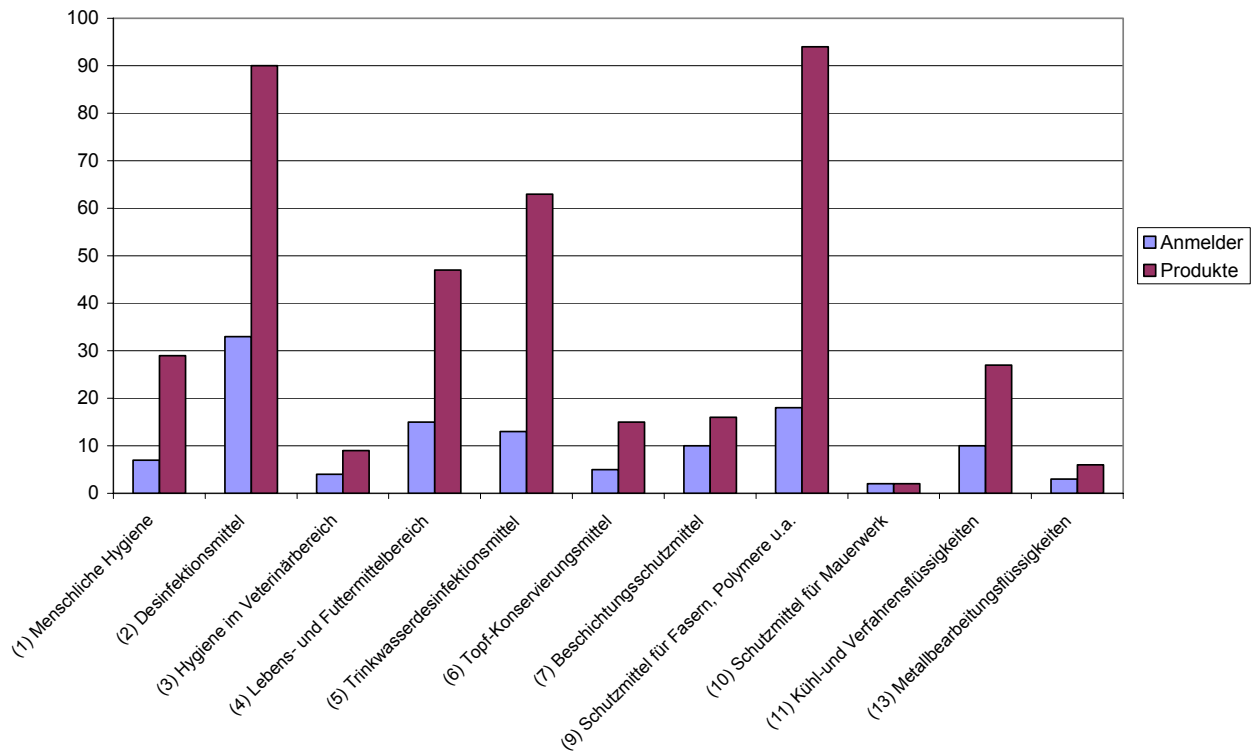


Abbildung 3: Verteilung der silberhaltigen Biozidprodukte und Anmelder auf die Produktarten

Für die Erhebung der Einsatzmengen von biozidem Silber in Anwendungen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Umfrage durchgeführt, in welcher die in der BAuA Datenbank erfassten Hersteller und Vertriebsfirmen systematisch abgefragt wurden. Des Weiteren wurden Literatur- und Internetquellen herangezogen, sowie Interviews mit Herstellern geführt, als auch Produktbeschreibungen und Datenblätter von Firmen angefordert. In Anhang A.2. befindet sich ein Gesprächsleitfaden. Dieser wurde ausgewählten Herstellern, meist größeren Konzernen wie z.B. Ciba, als Gesprächsbasis, mit einer detaillierten Projektbeschreibung Anhang A.3. zugestellt. Somit wurden aus unterschiedlichen Quellen umfassende Informationen verschiedener Branchen eingeholt und die aktuelle Marktsituation erfragt. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 3.1 bis 3.10 dargestellt.

3.1 Umfrage bei der BAuA gemeldeten Firmen

Laut Gesetzgebung müssen Hersteller, Vertreiber und Importeure von Biozidprodukten bei der BAuA zugelassen sein und werden in einer Datenbank erfasst. Diese wurde genutzt, um die Anschrift der Firmen zu erhalten, welche mit silberhaltigen Bioziden handeln. So konnten die offiziell gemeldeten Firmen erreicht und ein Fragebogen zugestellt werden.

Bei der BAuA sind aktuell 398 Produkte mit Silber oder Silberverbindungen registriert. Sie werden von insgesamt 55 Firmen angeboten. Zu fünf der gemeldeten Firmen bestand bereits Kontakt, daher wurden in der Umfrage 50 der angemeldeten Firmen angeschrieben. Vier weitere Unternehmen, die nicht bei der BAuA gemeldet sind, wurden mit angeschrieben, so dass 54 Fragebögen versendet wurden. Die Umfrage zielt darauf ab, das Absatzvolumen von Unternehmen zu ermitteln, woraus sich Schlussfolgerungen zu Verbraucheremissionen ableiten lassen. Des Weiteren sollen Informationen zur Einsatzart erhoben werden, um differenziert die nanopartikulären Anwendungen identifizieren zu können. Derzeit sind nicht alle zulassungspflichtigen Produkte bei der BAuA gemeldet, eventuell sind einige Firmen auch nicht zulassungspflichtig. Dies konnte bis zuletzt nicht eindeutig geklärt werden. Daher ist es fraglich, ob Produkte, welche nicht als bakterizid vermarktet werden, darunter Haushaltswaren (Waschmaschinen) oder Hygieneartikel (Creme) für den Privatbereich, gemeldet werden müssen. Die Produktvielfalt ist in diesem Bereich sehr hoch und es wird ein hohes Potential an nanopartikulärer Ausstattung vermutet.

Der Fragebogen bestand lediglich aus vier Fragen, um den Zeitaufwand der Befragten möglichst gering zu halten sowie eine hohe Rücklaufquote zu erzielen. Die vier Fragen und das Resumé der Antworten sind nachfolgend genannt und ausgewertet.

Fragebogen:

- (1) Welches sind die wesentlichen Produkte, in denen Sie Silber als Biozid verarbeiten?
(z.B. *Additive, Farben, Desinfektionsmittel*)
- (2) Schätzen Sie bitte grob die Menge der von Ihnen verarbeiteten silberhaltigen Additive und die Menge an eingesetztem reinem Silber. (*Wie viel verbleibt davon nicht in Deutschland?*)
- (3) Worauf beruht die Wirksamkeit ihrer silberhaltigen Biozide?
(*Sind es Silberionen, -Nanopartikel, vs. Poröse, beschichtete Partikel?*)
- (4) Hat Ihr Unternehmen schon Abschätzungen zum Eintrag von silberhaltigen Bioziden in die Umwelt gemacht, oder liegen Ihnen Studien vor? (*evtl. Silber- Freisetzungen pro m²; "Leaching rate" über mehrere Jahre; kontinuierliche Freisetzung; exponentieller Austrag*)

Ergebnisse der Rückmeldungen:

Insgesamt haben 26 von 54 Unternehmen an der Umfrage teilgenommen. Davon haben drei Unternehmen keine Aussage gemacht. Sie verwiesen auf die Biozidhersteller oder gaben an, dass biozides Silber in der Form kein Bestandteil der Rezeptur ihrer Produkte sei.

- Unter den eingegangenen Antworten heben sich die Produktbereiche Desinfektionsmittel, Fasern und Farben/Lacke deutlich ab, wobei Desinfektionsmittel am stärksten vertreten sind (s. Abbildung 4).

- Insgesamt verarbeiten die Firmen, die an der Umfrage teilgenommen haben, 460 kg Silber in Produkten, die auf dem Deutschen Markt verbleiben. Davon sind 91 Prozent (419 kg/a) in Form von Ionen und 9 Prozent (40 kg/a) in Form von Nanopartikel.
- Bei den antwortenden Unternehmen beruht bei 75 Prozent die Wirksamkeit des Silbers auf Ionen. 25 Prozent setzten auf Silber Nanopartikel.
- Bei den Rückmeldungen haben zwei Unternehmen angegeben, eigene Untersuchungen durchgeführt zu haben. Sie beruhen darauf, das Austragspotential von Silberionen aus dem Material zu messen, um die biozide Wirksamkeit zu untersuchen. Ergebnisse konnten nicht mitgeteilt werden, da die Studien für Auftraggeber durchgeführt wurden.

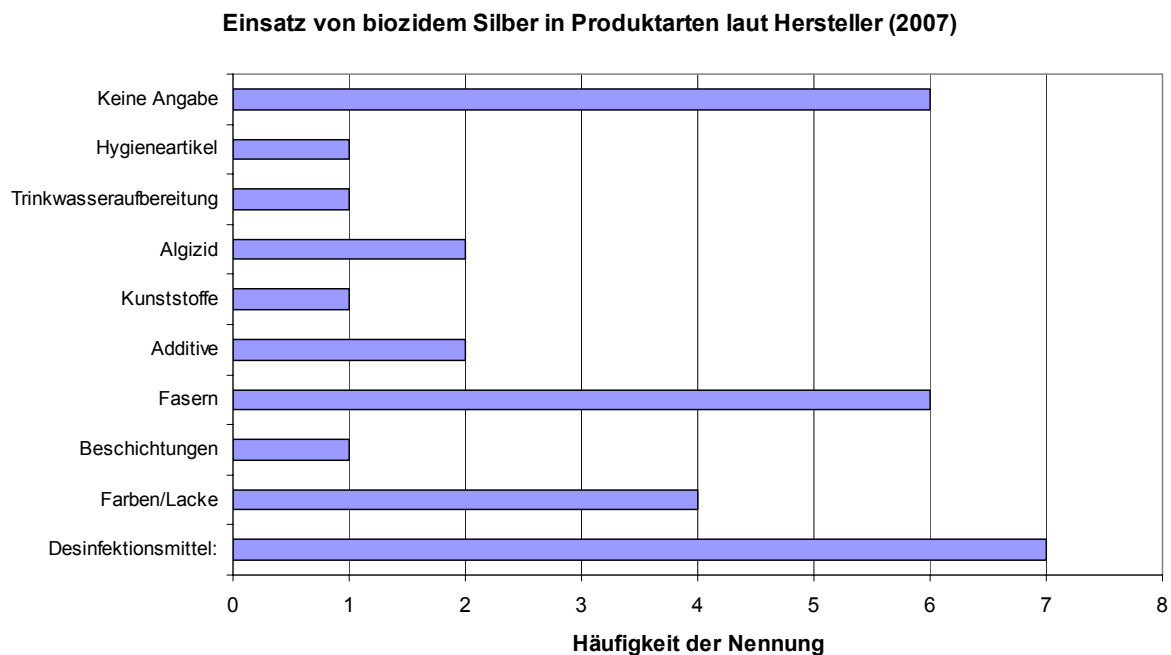


Abbildung 4: Einsatzbereiche bioziden Silbers.

Diskussion der Ergebnisse

In der Umfrage wurde eine Rücklaufquote von ca. 50 Prozent erreicht. Diese Umfrage wurde zeitgleich mit einer Literatur- und Internetrecherche durchgeführt. Während dessen stellte sich heraus, dass nur ein Teil der Unternehmen die silberhaltige Biozide vertreiben, bei der BAuA gemeldet sind. Des Weiteren ist aufgefallen, dass nicht alle silberhaltigen Produkte, die von Firmen vertrieben werden, angemeldet wurden⁷. Jedoch verpflichtet die Gesetzgebung alle Hersteller und Vertrieber eine Anmeldung bei der BAuA durchzuführen. Es gibt sicherlich mehrere Ursachen dafür, warum nicht alle Firmen gemeldet sind.

Die Einführung der neuen Chemikalienverordnung REACH birgt potentiell das Problem der Verunsicherung oder Unkenntnis. Somit ist es möglich das Hersteller oder Vertrieber die Anmeldung ihrer Produkte evtl. nicht durchführen konnten. Ein Help-Desk, der Fragen zur neuen Verordnung am Telefon oder per Email beantwortet, wurde eingerichtet. Fragen, die

⁷ So hat z. B. ein Unternehmen nur ein Nischenprodukt angemeldet, nicht aber ihre Hauptprodukte.

im Rahmen dieser Arbeit auftauchten, konnten von diesem Help-Desk leider nicht geklärt werden, was wahrscheinlich auch für andere Nutzer gelten kann. Es muss eingestanden werden, dass die Fragen welche sich im Rahmen dieser Arbeit ergeben haben, teilweise auf Nanopartikel bezogen waren und dafür im REACH noch keine Regulierung bestehen.

Als weitere Frage stellt sich, ob Produkte meldepflichtig sind, wenn das Silber von Herstellern nur in geringen Mengen und ausschließlich zu Marketing Zwecken eingebracht wird. Damit die bioziden Eigenschaften dieser Produkte gewährleistet sind, werden dann klassische biozide Wirkstoffe zugesetzt.

Da Silber ein natürlich vorkommendes Element ist und es eher als Edelmetall denn als Biozid bekannt ist, besteht die Möglichkeit, dass das Bewusstsein einer Meldepflicht nicht so ausgeprägt vorhanden ist, wie beispielsweise einem Stoffnamen wie PCB (Polychlorierte Biphenyle), Tributylzinn oder Hexachlorophen. Prinzipiell werden Silbersalze aber seit langer Zeit als Biozide Wirkstoffe eingesetzt, was der Vermutung natürlich widerspricht. Von dieser Seite gibt es also keine Veränderung.

Eventuell spielen auch Kosteneinsparungen eine Rolle. Eine Meldung bei der BAuA ist kostenfrei, wobei die Zulassungen allgemein recht teuer werden können. Einen Überblick der Kosten ist dem Anhang A.1. zu entnehmen.

Die Menge eingesetzten Silbers in ionischer Form ist im Vergleich zur Menge an Silber in Nanopartikeln größer. Das scheint evtl. nicht überraschend, denn Nanopartikel haben eine höhere Effektivität, weshalb geringere Einsatzmengen notwendig sind. Dennoch kann man von einem starken Zuwachs der Einsatzmengen ausgehen. Um eine Aussage über die gegenwärtig in Produkten eingesetzte Summe an Silber zu treffen, müssen auch Firmen, welche nicht bei der BAuA angemeldet sind, berücksichtigt werden. Dem wird in den folgenden Unterkapiteln nachgegangen.

Es stellt sich auch die Frage, wie die Menge von 460 kg, welche für Einsatz in bioziden Anwendungen ermittelt wurde, zu werten ist. Blaser (2006) postuliert einen Verbrauch von 30 t bioziden Silbers für 2004 in Europa. Auf die Einwohner bezogen, wären das für Deutschland etwa 3,75 t. Die im Zuge der Umfrage erhobenen Mengen sind dementsprechend als recht gering einzustufen. Eine Erklärung für die Diskrepanz liegt sicherlich darin, dass viele der großen Unternehmen keine Angaben gemacht haben. Dabei wurden Großkonzerne individuell angesprochen. Es wurden fachkundige Kontaktpersonen ermittelt, die detailliert über das Projekt informiert wurden. Dennoch war es sehr schwierig, Informationen über die Einsatzmengen und Marktsituation zu erhalten. Begründet wurde es dadurch, dass es sich um sensible Informationen handelt, die ungern preisgegeben werden. Weitere Ergebnisse der Recherche zu Branchen und einzelnen Firmen werden nachfolgend dargestellt.

3.2 Wasserbehandlung

Bei der Silberung werden Spuren von Silber in wässrige Systeme mit dem Ziel eingebracht, die oligodynamischen⁸ Eigenschaften von Silber zur Desinfektion und Konservierung, im häufigsten Fall zur Entkeimung von Trinkwasser, auszunutzen. Dazu werden entweder kolloidale Dispersionen von metallischem Silber mit einem aktivierenden Edelmetall wie Gold oder Palladium auf Trägerstoffe aufgebracht oder aus Silberelektroden, mittels eines elektrischen Stroms, Silberionen erzeugt. Die Silberung kann außer für die Trinkwasserentkeimung – allerdings sind bestimmte pathogene Keime wie Staphylokokken gegen Silberionen resistent – auch zur algiziden Aufbereitung von Brauchwasser und Badewasser, d.h. im Sinne von Schwimmbadpflegemitteln eingesetzt werden. (Roempp, 2007)

Hersteller von silberhaltigen Wasserreinigungsverfahren sind u.a. die Fa. **Katadyn** (CH), die insgesamt 700 -1.000 kg Silber pulverförmig oder in flüssigen Produkten einsetzt. Die Fa. **Britta** verarbeitet ca. 140 kg Silber in ihren Wasserfiltern, davon werden je nach Kartuschentyp jährlich zwischen 26 und 43 kg ausgewaschen. Der Rest verbleibt in den Kartuschen und wird nach der Rücknahme in der firmeneigenen Anlage recycelt. Bei den Kartuschen gelangt während des Betriebes Silber in Konzentrationen von 0,019 bis 0,05 mg/l in das gefilterte Wasser (Ökotest, 1996). Berechnet man den Silber-Eintrag durch alle in Deutschland verwendeten Kartuschen, nicht nur Kartuschen der Fa. Britta, lässt sich ein Eintrag in das Abwasser von ca. 140 kg pro Jahr berechnen⁹. Die Fa. **Yachticon** A. Nagel GmbH, welche 16 Produkte in der Produktart 5 (= Trinkwasserdesinfektionsmittel) bei der BAuA angemeldet hat (s. Abbildung 3), verarbeitet jährlich ca. 20 kg Silber. Die Produkte dienen zur Trinkwasserkonservierung und Tankreinigung vor allem auf Schiffen. Die Fa. **Sanosil** stellt ein gleichnamiges Desinfektionsmittel für Trink- und Brunnenwasser und Schwimmbäder her, in welchem je nach Anwendungsfeld wechselnde Anteile an Wasserstoffperoxid und Silbersalzen enthalten sind. Sanosil verarbeitet ca. 10 kg Silber pro Jahr.

Unter den zahlreichen anderen Herstellern von Wasseraufbereitungsanlagen ist die niederländische Fa. **AquaEst** International¹⁰ zu nennen, die in Mexiko gefertigte, natürlich vorkommende, silberhaltige Tonminerale zu kleinen Kugeln geformt anbietet, um Brauch- und Trinkwasser zu desinfizieren (vgl. Abbildung 5). Diese finden Verwendung z.B. in Wassertanks von Schiffen, bei der permanenten Desinfektion von Trink- und Regenwasser und in speziellen Filtersystemen für Trinkwasser aus Regenwasser.

⁸ Oligodynamie: Von griech.: oligo... = wenig... u. dýnamis = Kraft abgeleitete Bez. für die wachstumshemmende od. abtötende Wirkung kleinster Mengen von Schwermetallionen auf Mikroorganismen

⁹ Britta gibt eine Reichweite von 100 l und 4 Wochen pro Filter an. Nach einer Fraunhofer ISI Studie von 2004 benutzen 6 % der Haushalte transportable Wasseraufbereitungsgeräte, bei ca. 39 Mio. Haushalten in Deutschland insgesamt ergeben sich: 2,3 Mio. · 100l · 0,05mg/l · 12 Filter/y = 140 kg.

¹⁰ <http://www.aquaestinternational.com/>



Abbildung 5: Kugel aus silberhaltigem Ton der Fa. AquaEst International

Abschätzung des Eintrages

Nach einer Abschätzung des Silver Institute werden in Europa ca. 75 % des bioziden Silbers in der Wasserbehandlung eingesetzt, vergleiche Tabelle 3. Rechnet man den Wert von 48.000 kg für die EU über die Bevölkerungszahl¹¹ auf Deutschland um, so ergibt sich ein Verbrauch für Deutschland von **6.600 kg/a** für den Bereich Wasserbehandlung. Dieser Wert scheint eher eine „worst case“ Annahme zu sein, da die Silberung zur Trinkwasseraufbereitung nach der neuen Trinkwasserverordnung nur noch mit Silber und Silberchlorid zulässig ist (TVO, 2001). Erlaubt ist nach der § 11 Liste eine Höchstkonzentration von maximal 0,08 mg Silber (E 174) je Liter Trinkwasser für die Konservierung gespeicherten Wassers in Kleinanlagen und nur im Ausnahmefall, bei nicht-systematischem Gebrauch (BGBl, 2006). Für Wein beträgt die maximal erlaubte Konzentration 0,1 mg/L.

Tabelle 3: Einsatzmengen von biozidem Silber (Silver Institute, 2005)

[kg]	Gesamteinsatz	Wasserbehandlung	Andere Anwendungen
Japan	37.000	23.000	14.000
Europa	48.000	37.000	11.000
Nord Amerika	54.000	36.000	18.000
Restl. Welt	14.000	7.000	7.000
	153.000	103.000	50.000

3.3 Imprägnierung von Fasern

Imprägnierung von Fasern mit Silber ist ein weiteres Segment, in dem Applikationsarten, Permanenz, Zweckdienlichkeit, Menge an eingesetztem Silber und die derzeitige Marktsituation recherchiert wurden. Die Applikation von Fasern mit Silber hat bei Produkten eine hohe Bandbreite erreicht. Sie reichen von Wohntextilien, Sportbekleidung, Unterwäsche, Socken über Schuhe bis zu Stoffhandtuchrollen. Unter diesen sind die medizinischen Anwendungen in der Wundbehandlung am längsten auf dem Markt. Ziel der Silber Dotierung ist die Verbesserung der Hygienefunktion aufgrund der antibakteriellen Wirkung. Häufig wird mit einem länger anhaltenden Frischegefühl geworben, wie z.B. bei der Firma Falke KGaA.

Die Arbeitsgruppe Textilien des BfR hat die Thematik Biozide in Fasern, bereits in einem Bericht angesprochen (BfR, 2006). Silber ist dabei eines unter zahlreichen Wirkstoffen, die

¹¹ Bevölkerung im Jahr 2005 = EU 25: 460,5 Mio., Deutschland = 82,5 Mio. (destatis, 2006)

bei Textilien eingesetzt werden. Grundsätzlich wird bei den Biozidausrüstungen zum Zwecke des Materialschutzes und der Ausrüstung aus hygienischen Gründen unterschieden. Der Arbeitskreis stellte heraus, dass die Veredlung von Textilien in Nassverfahren eine Konservierung erfordert, wo unter anderem Silberprodukte zur Anwendung kommen, die in der Weiterverarbeitung wieder ausgewaschen werden. Des Weiteren heißt es im Bericht, dass Silber auch in der Endausrüstung gegenüber dem derzeit häufigsten Wirkstoff Triclosan an Bedeutung gewinnt. Textilien werden Biozide zugesetzt, um die aus Schweiß entstehenden geruchsintensiven Substanzen, hervorgerufen durch den Stoffwechsel von Bakterien, zu verhindern. Neben Silber existieren durchaus noch andere zukunftsweisende Strategien der antimikrobiellen Ausrüstung, zum Beispiel die natürliche Substanz Chitosan.

Die Applikation von Silber kann durch unterschiedliche Technologien erfolgen. Nanopartikel können in Synthefasern eingebunden oder im Rahmen der Endausrüstung auf die Oberfläche der Fasern (frei oder gebunden) aufgelagert werden. Ebenso können die aufgelagerten Schichten die Fasern frei ummanteln oder kovalent mit den Fasermaterialien verbunden sein. Von besonderem Interesse sind Innovationen, die die Wirkstoffe verzögert abgeben, sogenannte „controlled release“ Systeme und jene Technologien die eine möglichst permanente Ausrüstung erlauben. Sie sollen die mechanischen und thermischen Beanspruchungen der Wäschepflege überstehen. Spezielle rechtliche Anforderungen an den Einsatz von Nanopartikeln für Textilien bestehen derzeit nicht. Die Herstellung und Verwendung von Nanopartikeln unterliegt den allgemeinen chemikalienrechtlichen Anforderungen.

Verfahren der Ausrüstung

Aufgrund der Vielzahl der mit Silber ausgerüsteten Textilien, die auf dem Markt erhältlich sind, ist nicht eindeutig zu bestimmen, wie hoch der Anteil der mittels Nanotechnologie ausgerüsteten Textilien ist. Einige herkömmliche Verfahren werden zu Beginn kurz angesprochen. Das erscheint auch im Hinblick der Emissionen von Bedeutung zu sein, denn entsprechend der Vielfalt der Herstellungsverfahren von silberhaltigen Textilien, verhalten sich auch die potentiellen Einträge in die Umwelt, nach Art und Weise der Ausrüstung sehr unterschiedlich. Insbesondere die herkömmlichen Beschichtungsverfahren scheinen nicht für die Beschichtung mit Silber geeignet zu sein, weil sie einen hohen Materialeinsatz fordern und durch einen hohen Chemikalieneinsatz umweltbelastend sind.

Im Rahmen einer Dissertation (Dietzel, 2004) wurden die PVD Verfahren¹² (Physikal Vapor Deposition) zur Herstellung silberbeschichteter Fasern nach dem Martindale-Test festgelegt. Dies ist eine Norm, die Grenzwerte für Abrieb, Farbbeständigkeit und Materialstärke hat und, auf deren Abriebfestigkeiten bestimmt¹³. Die Untersuchungen haben ergeben, dass die meisten metallischen Schichten sich von der Faseroberfläche abpeelen¹⁴. Dieser Effekt soll sowohl bei den vakuumverdampften als auch bei den gesputterten Schichten auftreten. Die Waschbeständigkeit ist abhängig von der Wahl des Substrates, des Schichtsystems, des PVD Verfahrens und der Art der Substratvorbehandlung. Am Schlechtesten haften, wie auch bei den Waschversuchen, die gesputterten Silberschichten auf dem Gewebe. Die Beanspru-

¹² zu den PVD Verfahren gehören alle rein physikalischen Verfahren bei denen Metalle, Metallverbindungen oder Legierungen direkt in die Dampfphase überführt und unter Hochvakuumbedingungen auf Oberflächen abgeschieden werden

¹³ Innerhalb der Zahlreichen PVD-Verfahren beschränkt sich die Oberflächenmodifizierung auf das thermische Verdampfen und das Elektronenstrahlverdampfen von niedrig schmelzenden Metallen.

¹⁴ In der Schicht entstehen Brüche woraufhin die Schichten ellipsenförmig von der Faseroberfläche abgerieben werden.

chung des Scheuerns wirkt sich bei den Schichten stärker auf die Schichthftung aus als die des Waschens. Die neuen Beschichtungsverfahren wie Magnetron-Sputtern, Vakuumbogenverdampfen und Plasmatechnologie wurden nicht untersucht.

Für die Integration der Nanopartikel oder einen Masterbatch¹⁵ in die Faser gibt es mehrere Methoden. Die Nanopartikel oder der Masterbatch können zum Einen direkt in das Kunststoffgranulat integriert werden, woraus später die Faser gesponnen wird. In einer weiteren Methode wird der Wirkstoff in Lösung gegeben, das Granulat äußerlich damit behandelt und anschließend zu einer Faser verarbeitet¹⁶. Ähnlich diesem Verfahren wird beim Auszugverfahren die Faser durch eine Lösung gezogen. Bei dem Foulardverfahren wird der Wirkstoff in Lösung mit Walzen auf die Stoffoberfläche aufgebracht. Die Lösung wird anschließend durch Dampf, Hitze und Chemikalien in den Fasern fixiert.

Das Schweizer Institut **EMPA** hat in Zusammenarbeit mit der Industrie ein Verfahren entwickelt, das eine nanostrukturierte Beschichtung mittels Plasmatechnologie auf Fasern aufbaut. Silberpartikel umhüllen die Faser in einer homogenen nm-dünnen Silberschicht. Der Prozess findet in einem Niederdruck-Plasmareaktor statt. Das von einer dünnen Metallplatte per Sputtern abgetragene Material wird in Form von Nanopartikeln in die wachsende Plasmaschicht eingebracht. Die Faser erhält dadurch eine wesentlich höhere elektrische Leitfähigkeit und antibakterielle und fungizide Eigenschaften. Anwendungen finden sich zum Beispiel im Medizinbereich. Über den Umfang der Anwendung in der Industrie liegen keine Informationen vor.

Die Fa. **HeiQ** bettet Silbernanopartikel in einer Größe von 5 bis 20 nm in einer Siliziumdioxid-Matrix ein, die das Silber dauerhaft fixiert. Die Produkte können als Masterbatch in den zu verarbeitenden Kunststoffen eingesetzt werden. Der Masterbatch kann mittels konventioneller Polymergranulat-Beimischung eingebracht werden. Eine Gewährleistung besteht von mehr als 100 Wäschen ohne Wirkungsverlust.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass von Textilien die nach herkömmlicher Technik mit einem Silber Coating ausgerüstet werden, höhere Emissionen ausgehen als von solchen nach neuen Verfahren hergestellten, wie z.B. den Nanotechnologie Produkten. Sie unterscheiden sich erheblich vom Materialeinsatz und in den Verarbeitungsstrukturen. Eine differenzierte Betrachtung der Hersteller auf dem Markt ist nur möglich, wenn die Hersteller das Verarbeitungsverfahren mitteilen und Informationen zu der Langlebigkeit ihrer Produkte vorliegen, wozu nur wenige bereit waren.

Marktdaten (Hersteller, Technik und Produkte)

Die **Sanitized AG** produziert einen silberhaltigen Masterbatch für Fasern, der die Produkte als Hygieneschutzfunktion antimikrobiell ausstattet und zudem ein dauerhaftes Frischegefühl vermitteln soll. Das Produkt Sanitized[®] Silver wird von dem Unternehmen Clariant, einem Spezialist für Textilveredelung und Kunststoffadditive, international vertrieben. Die Applikation kann im Auszug und/oder Foulardverfahren erfolgen und ist somit für alle fertig konfektionierten Wirkwaren geeignet¹⁷. Es wird kein Nanosilber eingesetzt, sondern Glas/Silber Komponenten. Laut Aussage des Herstellers, setzt sich Nanosilber zu rasch um und ist nicht Hit-

¹⁵ Kunststoffadditive in Form von Granulaten.

¹⁶ Hegemann (2006): Funktionale Textilien dank Nanotechnologie, Nanotechnologie ihre Produkte und Risiken für den Verbraucher, EMPA, Expertengespräch bei der BfR

¹⁷ www.sanitized.com/ Zugriff: 23.11.2007

zestabil. Der Austrag von Silber aus der Faser beträgt nach 100 Wäschen nur 1-2 %. Die Produktionsmengen betragen Tonnen bis Kilogramm an Masterbatches. Bei den Produkten, in denen sich das Silber bewährt, hat nimmt der Absatz stark zu.¹⁸

Tex-a-med produziert Textilien mit Silber, deren Zielgruppe Menschen mit Hauterkrankungen (Neurodermitis, Schuppenflechte, Pilz) sind. Die versilberten Textilien verringern die Bakterien auf der Haut, die bei Neurodermitis eine zentrale Rolle spielen, beschleunigen den Heilungsprozess und vermindern den Juckreiz. Die Padycare®-Produkte bestehen aus einzelnen, feinen und versilberten Filament-Fasern, deren Oberfläche flächendeckend versilbert ist und so einen Gesamt-Silberanteil von ca. 20% im Gewicht aufweist. Die Kleidung ist daher stets grau. Das Silber soll in den Fasern so fest verankert sein, dass auch nach 150 Wäschen¹⁹ keinerlei Wirkungsminderung zu spüren ist. Der Anteil an Silber, das durch Abrasion mittels Scheuern und der Wäsche in die Umwelt gelangt, wurde vom Unternehmen nicht ermittelt. Eine Aussage zum Herstellungsverfahren und der Menge verarbeiteten Silbers wurde nicht gemacht. Die Nachfrage sei Jahr für Jahr steigend (Tex-aMed, 2007).

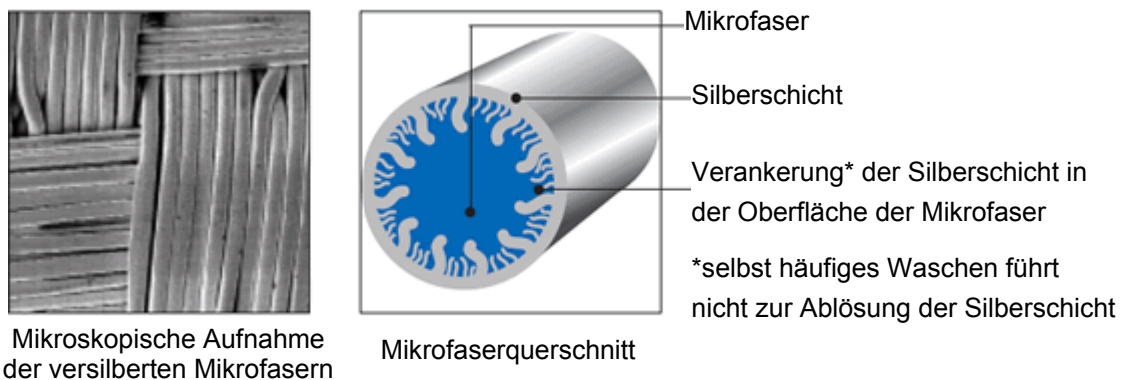


Abbildung 6: Versilberte Mikrofasern der Fa. Tex-a-med²⁰

Ein weiterer Hersteller für Textilien, der befragt wurde ist die **FALKE KGaA**. Eine Mengeneinschätzung wurde nicht mitgeteilt. Laut Hersteller werden lediglich Metallionen in den Fasern eingelagert. Mit Nanopartikeln oder Beschichtungen erfolgt keine Ausrüstung. Die Waschbeständigkeit der mit Silber ausgerüsteten Socken wurde mit 50 Wäschen bestimmt (Langer, 2008).

Als Fazit kann festgehalten werden, dass die auf dem Markt befindlichen Textilien sehr unterschiedliche Silbergehalte aufweisen, je nachdem zu welchem Zweck und mit welcher Technologie sie hergestellt wurden. Textilien, die zur Behandlung von Neurodermitis, Schuppenflechte oder Pilzbefall getragen werden haben eine starke Nachfrage. Diese Textilien werden von manchen Unternehmen mit sehr hohen Silberanteilen hergestellt. Weil die Textilien eng auf der Haut getragen werden müssen, damit sie antibakteriell wirken können, handelt es sich bei diesen veredelten Textilien um eine Nischenanwendung. Es macht den Anschein das die sich auf dem Markt befindliche Masse an Produkten mit Masterbatches namhafter Unternehmen hergestellt, die Silberionen oder Silbernanopartikel in einer Glas-

¹⁸ Mündliche Mitteilung der Sanitized AG.

¹⁹ www.tagesspiegel.de PR Mitteilung vom 19.05.2002: "Mit Silber gegen Juckreiz". Nach persönlicher Mitteilung der Geschäftsführung am 31.08.2007, sei bei mehr als 300 Wäschen die antibakterielle Wirkung noch erzielt worden

²⁰ Quelle: www.tex-a-med.de, Zugriff:30.08.2007

matrix betten. Diese Hightech Produkte sind ohne weiteres in die Produktionsprozesse integrierbar. Die Granulate werden bei der Herstellung, den übrigen Rohstoffen beigemischt, sodass keine Notwendigkeit besteht, umfangreiche Investitionen in Forschung, Entwicklung oder Prozessänderungen zu tätigen. Die Forschungseinrichtungen arbeiten in Kooperation mit spezialisierten Unternehmen zielgerichtet und nachhaltig bedacht.

Abschätzung der Menge des verarbeiteten Silbers

In der Diplomarbeit von Blaser (2006) wurden Abschätzungen zum Gesamteinsatz von Silber in Textilien für das Jahr 2010 von der Schweizer Firma HeiQ²¹, einem Spin-off der ETH Zürich, dargestellt und zur Berechnung eines Emissions-Szenarios herangezogen. Danach sollen im Jahr 2010 auf dem Europäischen Markt 17,5 Tonnen Silber für textile Anwendungen und 175 Tonnen zur Kunststoffproduktion eingesetzt werden. Geht man, wie HeiQ, von einem jährlichen Wachstum von 50 % aus²², ergibt sich für 2007 eine europäische Verwendung von ca. 2,2 Tonnen im Bereich der Textilien. Das wären, über den Bevölkerungsanteil berechnet, für Deutschland 400 kg. *(Mit anderen Worten: die Summe begründet sich mit der Umfrage und der Recherche. Des Weiteren deckt sie sich mit Blaser, die ihre Berechnung aber auf anderer Basis erstellt hat).*

Die Textilien haben vermutlich einen hohen Verlust an Silber. Dieser erfolgt bei den Hightech-Fasern mit Masterbatches verstärkt beim Waschprozess, mehr als durch das Scheuern der Fasern. Bei Fasern mit einem Silber Coating ist die Abrasion die vermeintlich stärker wirkende Kraft.

3.4 Waschen und Waschmittel

3.4.1 Fallbeispiel 1: Silberaktiv System von Samsung

Seit 2005 bietet die Firma Samsung Electronics Waschmaschinen mit einem Silber Aktiv System an. Auf Wunsch werden dem Waschgang mittels Elektrolyse Silberionen zugeführt, die Biofilme sowie unangenehme Gerüche vermeiden sollen.

Die Einführung des Silber Aktiv Systems auf dem Europäischen Markt erfolgte, genau wie vorher in Korea, unter dem Slogan "Innovative Silber Nano Technologie" in Waschmaschinen. Aus Aspekten des Umweltschutzes und Gründen der Nachhaltigkeit, wurde der europäischen Markteinführung, ganz im Gegensatz zu Asien, mit viel Kritik entgegengesehen. Vor allem in Schweden wurden Bedenken geäußert und die Maschine daraufhin vom Markt genommen. Einer der Hintergründe dieser Arbeit liegt nicht zuletzt in einer Klärung, inwiefern Produkte, die Silber in die Umwelt emittieren, für den Markt zugelassen werden sollten.

Die Reduzierung des Wasser- und Energieverbrauches sowie die zunehmende Verwendung von synthetischen Textilien veranlassen den Verbraucher zu bevorzugter Kaltwäsche. Darüber hinaus werden umweltfreundlichere Waschmittel verwendet, die bewirken, dass die Selbstreinigungskraft der Waschmaschinen gegenüber Bakterien und Pilzen geringer geworden ist. Es gibt verschiedene Methoden, Biofilme zu vermeiden und zu bekämpfen (90° Grad Wäsche, Zusatz von Essigsäure).

Samsung hat eine Alternative auf den Markt gebracht, die einen aktiven Schutz und einen höheren Komfort für Verbraucher gewähren soll und außerdem Energie und CO₂ einspart.

²¹ <http://www.heiq.com/>

²² www.inno-swiss.com, PR Mitteilung vom 5.7.2006: Schweißbakterien im Keim ersticken.

Der Verbleib von Silberionen in der Wäsche ist ebenfalls ein Zielaspekt und soll den Textilien eine längere Frische verleihen. Die Technik ist relativ teuer und daher für Geräte der mittleren und gehobenen Preisklasse geeignet.

Beschreibung des Produktes

Das Silber Aktiv System beinhaltet 10 g Silber (99,9% Reinheit), die für eine durchschnittliche Lebensdauer von 10 -15 Jahren kalkuliert sind. Im Wasserzulauf sind zwei Silberplatten à 5 g installiert (s. Abb.1). Bei Aktivierung des Zusatzprogramms wird eine Spannung zwischen den Platten aufgebaut und es werden elektrolytisch Silberionen abgeschieden. Das System gibt die Silberionen ins Wasser ab, sobald sich das Ventil der Wasserzufuhr sich öffnet. Eine Freisetzung von nanopartikulärem Silber, womit ursprünglich geworben wurde, erfolgt nicht.

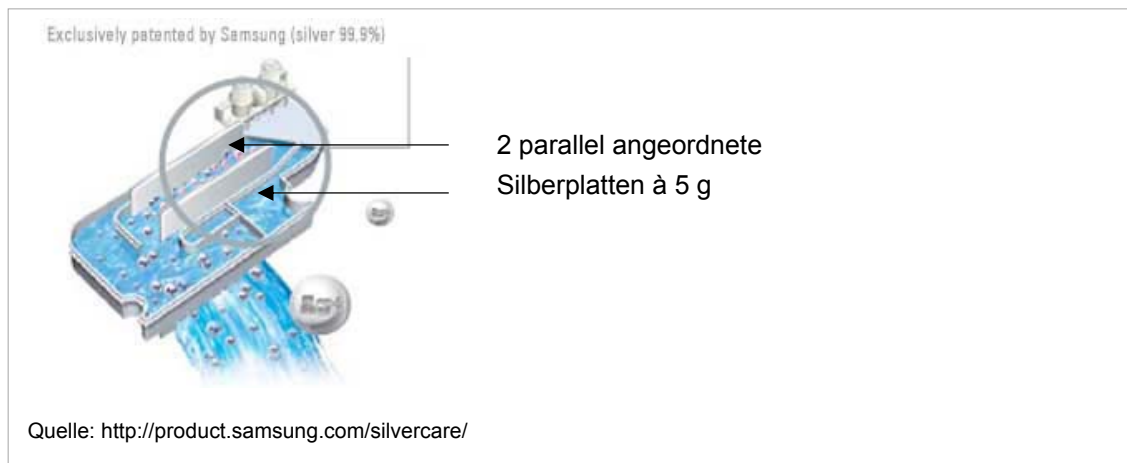


Abbildung 7: Elektrolyseeinheit des Silber Aktiv Systems

Marktdaten (Hersteller, Gesamtmarkt Waschmaschinen)

Auf dem Deutschen Markt werden Waschmaschinen von mind. 24 Herstellern gehandelt. Bosch, Miele, Siemens, AEG, Privileg gehören zu den führenden Marken, wohingegen Samsung im Bereich Haushaltsgeräte noch recht unbekannt ist. Samsung ist derzeit alleiniger Anbieter von Waschmaschinen, die aktiv Silber freisetzen. Ein vergleichbares System (z. B. Silver Pulsator von Daewoo) ist derzeit in Deutschland nicht erhältlich (Stand: Okt. 2007). Marktanteile, über welche die Anzahl verkaufter Maschinen und deren Emissionen ermittelbar wären, werden vom Unternehmen nicht preisgegeben.

Um eine ungefähre Emission von Silber abschätzen zu können, wurde der Marktanteil näherungsweise ermittelt. Dazu wurde eine Internetseite²³, auf der Waschmaschinen von +/- 24 Herstellern gehandelt werden, genutzt. Der prozentuale Anteil gehandelter Samsung Maschinen ergab einen Marktanteil von ~2,5 %. Dem vorausgegangen war eine differenzierte Betrachtungsweise der Marktdurchdringung, unter Einbezug des Import/Export Handels von Toplädern/Frontladern etc. auf Datenbasis des Zentralverbandes Elektrotechnik und Elektroindustrie e.V. (ZVEI). Der Marktanteil von ~2,5 % wurde in einem Gespräch mit Samsung Electronics als etwas zu hoch kommentiert. In die Berechnungen geht daher ein Marktanteil von 2 % ein.

Art des Silbereintrages und seine Effektivität

²³ www.geizkragen.de (Zugriff am 26.10.07)

Im Waschprozess wird Silber in einer Konzentration von etwa 0,05 mg/l ins Wasser abgegeben²⁴. Absolut betrachtet ergibt sich bei 55 l eine Emission von 2,75 mg pro Waschgang. Um die 2,75 mg pro Waschgang zu validieren, erfolgt eine Gegenrechnung. Eine Maschine soll laut Hersteller eine Lebensdauer von mind. 3000 Waschgängen erfüllen. Bei 2,75 mg würden 8,25 g Silber verbraucht. Die 2,75 mg scheinen bei verbauten 10 g daher gut kalkuliert zu sein, stehen jedoch im starken Gegensatz zu den Angaben des "biofilm report" aus Stockholm²⁵.

Eine **Silberbilanzierung** über die Retention von Silber in der Maschine, Wäsche und Abwasser wäre für Hersteller und Verbraucher von Interesse. Von Seiten des Herstellers durchgeführte Untersuchungen ergaben sehr hohe Schwankungen. Die Einflussfaktoren: Wasserqualität und -härte, Art, Menge und evtl. Silbergehalt von Textilien, Waschpulver etc. lassen gegenwärtig nur eine Schätzung zu. Laut Hersteller verbleiben ca. $\frac{1}{2}$ (1,4 mg) bis $\frac{1}{3}$ (0,9 mg) des Ag auf der Wäsche²⁶, was bedeuten würde, das zwischen 1,375 mg und 1,83 mg ins Abwasser emittieren. Die Fa. Samsung geht bei ihren Aussagen nach dem Prinzip des Worst Case aus.

Die grundsätzliche Wirksamkeit des Silber Aktiv Systems für Maschine und Textilien ist nachgewiesen; nach mündlicher Mitteilung laufen noch Untersuchungen über die Höhe der Relevanz dieses Effektes für den Verbraucher sowie über den Verbleib der Silberionen auf Textilien und Mikroorganismen in Abwasser und Kläranlagen.

Abschätzung des Eintrages

Die hohe Variabilität der Messergebnisse des Herstellers, hat bisher keine genaue Bilanzierung des Silbers zugelassen. Ausgehend von einem vollständigen Eintrag des Silbers ins Abwasser mit 2,75 mg pro Waschgang, liegt abhängig von der Haushaltsgröße, der jährliche Verbrauch zwischen 0,2 und 1,0 g/Jahr (s. Tabelle 4).

Tabelle 4: Pot. Ag-Eintrag in Abwässer in abh. der Haushaltsgröße

Haushaltsgröße	Waschgänge pro Jahr	Eintrag pro Maschine (in g)
1 Pers.	85,2	0,23
2 Pers.	138,0	0,38
3 Pers.	202,8	0,56
4 Pers.	259,2	0,71
> 5 Pers.	352,8	0,97

Mind. zwei wichtige Aspekte müssen noch in der Kalkulation für den Eintrag von Silber ins Abwasser berücksichtigt werden, die auf das Ergebnis Einfluss nehmen, deren Gewichtung allerdings unbekannt ist. Zum Einen ist es der Verbleib auf den Textilien, zum Anderen ist es die Häufigkeit der Anwendung des Zusatz Programms. Der "biofilm report" beziffert die Emission pro Maschine und Jahr auf 0,05 g²⁷, sodass eine sehr große Differenz deutlich wird.

²⁴ Telefonische Mitteilung von Samsung am 15.08.07

²⁵ Bio film Report (Stockholm, June 15 2006): "A small amount of Silver ions (less than 0,3 mg per wash) is added to the wash water on low temperature programs."

²⁶ Persönliche Mitteilung beim Treffen am 18.09.2007

²⁷ Bio film Report (Stockholm, June 15 2006): "The yearly silver discharge into the wasted water per washing machine- in the case of max, usage of the silver option is less than 0,05 g based on waste water analysis done e.g. by the University of Worcester, U.K."

In Bezug auf Textilien ist nicht bekannt, wie viel Silber von Textilien aufgenommen wird, ob es eventuell zu einer Art "Sättigung" kommt, oder Silber durch Tragen der Kleidung freigesetzt wird, was eine Sättigung herabsetzen würde. Unklar ist auch, ob die Kunden nur bei Kaltwäsche das System zuschalten, was ca. 60% der Gesamtwäschen ausmacht oder evtl. auch bei Heißwäsche. Weil damit geworben wird, dass die Wäsche mit Silber länger frisch bleibt, muss auch von letzterem ausgegangen werden.

Die Gesamtemission für Deutschland lässt sich nur über die Anzahl vorhandener Waschmaschinen berechnen. Der Gesamtumsatz des deutschen Marktes für Waschmaschinen (Verkäufe an Endverbraucher) umfasst, laut Zahlenspiegel des deutschen Elektro- Hausgeräte-marktes, 1,347 Mio. € für das Jahr 2006 (siehe

Tabelle 5).

Tabelle 5: Gesamtumsatz mit Waschmaschinen in Mio. €

Jahr	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	MW
Waschmaschinen	1.747	1.749	1.661	1.637	1.451	1.357	1.290	1.347	1.530

Quelle: ZVEI – Zentralverband Elektrotechnik und Elektroindustrie e.V.

Bei einem Umsatz von 1.347 Mio. € und einem Neupreis von ca. 600 € würden etwa 2,3 Mio. Maschinen verkauft. Der Marktanteil von 2% lässt darauf schließen, dass ca. 46 Tsd. Maschinen verkauft werden. Da nur 70% mit dem Silber Aktiv System ausgestattet sind, liegt der Anteil vermutlich bei 32.200 Maschinen. In einer Kalkulation mit der Haushaltsgröße von 2 Personen (im Bundesdurchschnitt liegt sie bei 2,2) errechnet sich folgendes Emissions-szenario.

Tabelle 6: Kalkulation für einen 2 Personen Haushalt

Silbereintrag in Abh. der Aktivierung des Systems und Retention in Kleidung	Anzahl Waschgänge	Eintrag ins Abwasser pro Jahr u. Maschine	Eintrag BRD
100% Wäsche mit 2,75 mg	138	138 * 2,75 mg = 0,38 g	12,2 kg
40% Heiß- u. 60% Kaltwäsche mit 2,75 mg	83	83 * 2,75 mg = 0,23 g	7,4 kg
100% Wäsche mit 50% vermindertem Eintrag durch Retention auf Textilien	138	138 * 1,37 mg = 0,19 g	6,1 kg
Kalkulation mit 50% Rückhalt durch Textilien und 60% Kaltwäschen	83	83 * 1,375 mg = 0,11 g	3,7 kg

Die Waschmaschinen machen, in Abhängigkeit der Faktoren (mit/ohne Ag Retention in Textilien, best/worst case) einen Silbereintrag zwischen 3,7 und **12,2 kg** pro Jahr, für gesamt Deutschland aus. Eine differenziertere Betrachtungsweise ist ohne genaue Daten (Marktdaten, Häufigkeit der Nutzung des Systems etc.) schwierig, da es viele unbekannte Faktoren gibt, die das Ergebnis sehr weitläufig machen.

Nanosilberhaltige Waschmittel

Die polnische **Fa. Nanoco** mit Vertretung in Kiel²⁸ bietet genauso wie die **Fa. NanoSys** (Schweiz) auch Weichspüler mit Nanosilber an. Ebenfalls aus der Schweiz ergaben erste

²⁸ www.nano4future.de

aktuelle Untersuchungen Hinweise darauf, dass Nanosilber bei einer Großwäscherei im Abwasser vorhanden ist. Genauere Produktions- und Emissionsmengen konnten nicht erhoben werden.

3.5 Farben und Lacke

Silberhaltige Farben und Lacke kommen im Innen- und Außenbereich zum Einsatz. Derzeit handelt es sich noch um einen Nischenmarkt, die Marktdurchdringung wird von Experten auch zukünftig als begrenzt eingeschätzt. Einerseits wird das mit dem hohen technologischen Anspruch, der Entwicklung wirksamer Additive und andererseits mit hohen Produktpreisen begründet²⁹. Wenn mögliche Risikopotentiale für die Umwelt ausgeschlossen werden können, ist von einem starken Wachstum des Marktes auszugehen. Die Nachfrage scheint aktuell stärker im Innenbereich als bei den Außenanwendungen zu steigen und dort speziell in hygienesensitiven Bereichen (Nahrungsmittelindustrie, Kliniken, Krankenhäuser, Arztpraxen, Sanitäranlagen etc.) oder bei Räumen mit Schimmelbefall.

Derzeit ist die Firma **Bioni CS GmbH** der einzige bekannte Hersteller für Fassadenfarben mit Nanosilber. Angaben zu Marktanteilen und Einsatzmengen von Silber konnten von dieser Firma nicht erhalten werden. Als Anhaltspunkt können die Schätzungen einer vertreibenden Firma gelten, danach liegt der Marktanteil für Innenraum-Beschichtungen deutlich unter 0,5 %. Ein Hersteller wies darauf hin, dass allgemein das Marktvolumen von Innen- zu Fassadenbeschichtungen bei 75 % zu 25 % liegt, allerdings könnte für silberhaltige Farben das Absatzvolumen in beiden Bereichen ein vergleichbar hohes Maß annehmen. Bei Innenräumen werden weiterhin konventionelle Farben eingesetzt und silberhaltige Farben decken die oben genannten speziellen Anwendungen ab. Fassaden hingegen werden konventionell mit biozidhaltigen Anstrichen behandelt. Eine Marktdurchdringung mit silberhaltigen Farben könnte im Fassadenbereich daher ein vergleichbar hohes Absatzvolumen wie im Innenbereich erreichen, sofern deren Wirkung gegenüber konventionellen Bioziden Vorteile hat.

Die silberhaltigen Additive, welche in Produkten eingesetzt werden, sind unterschiedlicher Art, wirken aber durch eine kontinuierliche Abgabe von Silberionen auf das umgebende Einbettmaterial nach dem "Release"- und "Kontakt"- Mechanismus. Prinzipiell sorgt die hohe spezifische Oberfläche der Nanopartikel für hohe Effektivität. Durch Agglomeration der Partikel verlieren diese ihre Eigenschaften. Verglichen mit Silberkolloiden besitzen poröse nanoskalige Partikel eine höhere Beständigkeit und Langzeitwirkung. Die Silberkonzentration in Additiven, die zur Einstellung antibakterieller Eigenschaften in Produkten eingesetzt werden, liegen deutlich < 2%³⁰. Da sich schon bei Konzentrationen von > 0,1% Farbe und Transparenz merklich veränderten, wird in der Farb- und Lackindustrie Silber in einem Konzentrationsbereich von +/- 100 ppm verwendet.

Bei der Herstellung der Silber Nanopartikel werden chemische (z. B. Fällung) und physikalische Methoden (z.B. Vacuum Evaporation on Running Liquids, kurz VERL-Methoden) eingesetzt. Weitere Trägermaterialien von Silber und Silberionen sind Zeolithe, Glas und die Verwendung als Coating (TiO₂-Partikel). Der hohe Anspruch liegt u.a. darin, die Partikel in der Farbe an Polymere zu binden. Darüber hinaus müssen Farbveränderungen und Agglomerationen verhindert werden. Dass eine hohe Anzahl an Herstellern auf den Markt kommt, die eben diese Anforderungen und Entwicklungskosten bewältigen, wird ausgeschlossen.

²⁹ 15 l Farbe Bioni Nature von Remmers kosten 239 € auf www.supabillig.de (Zugriff am 15.11)

³⁰ <http://www.scorecard.org>

Die **Bio-Gate AG** (Spin-off der Universität Erlangen und aus einer Forschungskooperation entstanden) bieten HyGate™ 4000 sowie HyGate™ 9000 und HyGentic™ 4000 sowie HyGentic™ 9000 an und auch Bestandteile für antimikrobielle Kunststoffe und Beschichtungen die diese Produkte enthalten³¹. Die mittleren Silberprimärpartikel haben eine Größe von 5-50nm³² (siehe Abb.) und stellen das Depot für die konstante Freisetzung der Silberionen dar. Die spezifische Oberfläche liegt bei 3-5m²/g und die mittlere Agglomerationsgröße (d50) 5 - 20µm³³. Die Konzentrationen im Produkt selbst sollen nach Aussage von BioGate unter 100 ppm liegen.

Bei der Herstellung werden die Nanosilberpartikel in zwei Plasma-Polymerschichten eingebettet³⁴, sodass die Partikel selbst nicht austreten, aber Silberionen abgeben können, die die Ausbreitung von Keimen unterbinden. Dies sei von Vorteil, da die Auswirkungen dieser Teilchen auf den Menschen noch nicht restlos geklärt seien. Bio-Gate hat durch das Unternehmen „Ciba Spezialitäten“ einen "global supporter" gewonnen. Weitere Vertriebspartner sind z. B. die Fa. Simotherm, ein Hersteller für Speziallack. Das Verkaufsvolumen und die Menge an verarbeitetem Silber sind nicht bekannt.

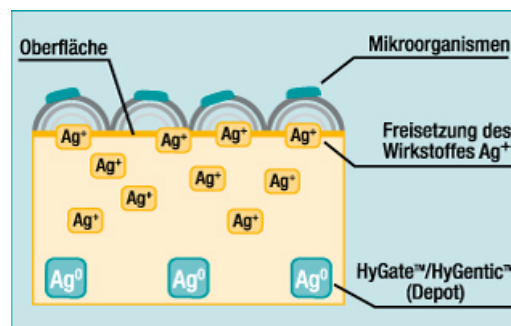
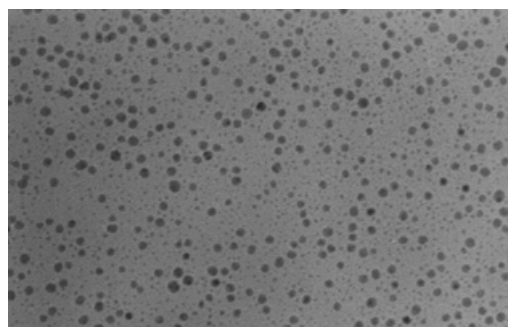


Abbildung 8: Bakterien und andere Mikroorganismen werden durch Silberionen, die aus dem HyGate/HyGentic Depot heraus diffundieren, abgetötet.

Quelle: <http://www.bio-gate.de>



³¹ Die Produkte finden Anwendungsmöglichkeiten in der Medizin, Technik, Konsumgütern (Elektrotechnik, Weiße Ware, Textilien) Kosmetik

³² in den Produkten HyGate™ 9000, HyGentic™ 9000

³³ in den Produkten HyGate™ 4000, HyGentic™ 4000

³⁴ <http://www.kma-online.de/> Artikel: BioGate sieht weiterhin riesigen Markt für seine Produkte

Abbildung 9: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme, mittlere Primärpartikelgröße 5-50nm.

Quelle: <http://www.bio-gate.de>

Bei der **Ciba Spezialitätenchemie** sind silberhaltige Biozide in unterschiedlichen Segmentstrukturen vertreten (Segment Plastic Additives und Segment Coating Effects). Silberhaltige Biozide wurden dabei für verschiedene unterschiedliche Marktsegmente bzw. Industrien entwickelt, u.a. für die Lackindustrie, für Kunststoffanwendungen sowie spezielle Textilanwendungen³⁵. Sie werden unter den Handelsnamen TINOSAN® SDC, IRGAGUARD® H6000, IRGAGUARD® B 5000 – B 6000 – B 7000³⁶, HYGATE® 4000, HYGENTIC® verkauft. Diese Stoffe stammen weitgehend aus Kooperationen mit anderen bekannten Biozidfirmen sowie von Lohnverarbeitern. Es handelt sich um elementare und trägergebundene ionische Silberformen und um gelöste Silber-Komplexe.

Wesentliche Auskünfte zu den Produkten oder zum Markt wurden aus Wettbewerbsgründen von Ciba nicht preisgegeben. So konnte, abgesehen von den BioGate Produkten, nicht geklärt werden, welche Produkte Silber Nanopartikel enthalten. Zum Verbleib in der Umwelt verweist das Unternehmen auf Weiterverarbeiter und Endprodukthersteller, da die Migration des Silbers von der Endapplikation abhängig ist.

Das **Fraunhofer ICT** ist Entwickler und Hersteller für silberhaltige Additive. Es stellt für die **Bioni CS GmbH** eine Matrix her, die Silber Nanopartikel enthält und von Bioni CS, in deren Produkte (Dispersionsfarben) eingearbeitet wird. Bei der Herstellung gibt es mehrere technische Anforderungen, die es notwendig machen, das Produkt vom ICT als Gesamtsystem herzustellen und auszuliefern. Einerseits ist es die Herstellung der Silber Nanopartikel, des Weiteren die Stabilisierung der Partikel, um eine Koagulation zu vermeiden und vor allem die Einbindung der Partikel an die Polymermatrix, die den Sicherheitsaspekt ausmacht. Bioni bietet die Produkte Bioni Hygienic und Bioni Nature für den Innenbereich, Bioni Perform für Fassadenanstriche, Bioni Roof für Dächer und ein Desinfektionsmittel (Bioni Clean) an das Wasserstoffperoxid als Aktiv-Wirkstoff verwendet, der dem Silber unterstützend zugesetzt ist. Die Produkte der Innenraumbeschichtung sind mehrfach zertifiziert u.a. weil keine Schadstoffemissionen (VOC) und daher keine Raumluftbelastung von ihr ausgehen. Das Unternehmen baut seine Vertriebs und Distributionszweige schnell und kontinuierlich aus. Seit 2006 werden die Produkte international vertrieben (Vertriebskooperation mit der Al-Tayer Unternehmensgruppe in Dubai (VAE)).³⁷

Weitere Vertriebswege sind z.B. die Atheco AG und Remmers Baustofftechnik GmbH. Die Atheco AG vertreibt in der Schweiz sämtliche Bioni Produkte für Innenräume, Fassaden und Dächer. Des Weiteren wird NanoFix 100 (nanoskaligem Silber) zum Schutz für Holz und Stein von einem unbekanntem Hersteller vertrieben. Die Atheco AG hat keinerlei Auskünfte zum Absatzvolumen oder Markt gegeben.³⁸

Von Remmers Baustofftechnik GmbH werden nach eigener Aussage ca. 20 bis 30 t für Beschichtungen im Innenbereich abgesetzt (Tendenz steigend). Der Fassadenanstrich Bioni Perform wird nicht vertrieben, obgleich das Unternehmen damit wirbt, ein Spezialist für Fas-

³⁵ Schriftliche Mitteilung der Ciba Spezialitätenchemie

³⁶ Irgaguard B 7000 besteht auf Silber-Glas-Basis. Sie werden für das Schmelzspinnen von Fasern und Vliesstoffen eingesetzt. Verarbeitungstemperaturen bis 500° C. Quelle: <http://www.kunststoffe.de/>, Titel: Ciba Spezialitätenchemie: Silberhaltige Antimikrobika von Öko-Text anerkannt

³⁷ <http://www.bioni.de>

³⁸ <http://www.atheco.ch>

sadenschutz zu sein. Laut Unternehmen wird im Schimmel ??? und Sanierputz etc. ein hohes Volumen eingesetzt und auch aus Kostengründen eher herkömmliche Biozide verarbeitet. Weitere Anbieter werden voraussichtlich die Bioni Produkte in ihr Sortiment aufnehmen, so auch die Louis Gnatz GmbH.

Die **Alfred Clouth Lackfabrik** stellt Holzlacke für den Innenbereich her und verarbeitet nach eigenen Aussagen im Jahr ca. 3 bis 5 t silberhaltigen Lack. Im Außenbereich werden aus Kostengründen nur klassische Biozide verwendet. Die Entwicklung des Lackes erfolgte in Zusammenarbeit mit der Universität Regensburg und das Additiv wird nun von einem Spin-off Unternehmen bezogen. Zum Einsatz kommen darin Silber Nanopartikel, die in einem Polymerfilm gebunden sind. Die Konzentration bewegt sich zwischen 100 und 300 ppm Silber pro kg Farbe. Legt man der Aussage ca. 0,2 g Silber pro Liter Lack zugrunde, würde etwa 1 kg reines Silber verarbeitet.

ItN Nanovation AG stellt beschichtete Titandioxid-Nanopartikel als Trägermaterial vor, die in eine organisch-anorganische Matrix eingebettet sind (Göbber et al. 2002). Die TiO_2 Partikel sind photokatalytisch aktiv, wirken selbst als Biozid und werden zusätzlich mit Silber umhüllt. Die Effektivität solcher Additive sollte mindestens 5 Jahre betreffen. Zurzeit werden diese Partikel vom Unternehmen nicht hergestellt oder vertrieben. Das auf Nanotechnologie spezialisierte Unternehmen bedient die Segmente Beschichtungen (funktionelle Beschichtungen, wie z. B. mit selbstreinigender Wirkung, Antihalt-Beschichtungen etc.) und Versiegelungen (Oberflächen aus Glas, Keramik, Metall und Kunststoffen) sowie Keramische Filter und Filtersysteme.

Abschätzung des Eintrages

Die antimikrobielle Wirkung der Produkte hängt stark von dem eingesetzten Silber, der Menge des Silbers und von der Rezeptur/Matrix ab. Die Wirksamkeit ist bei Pilzbefall deutlich schwächer als bei Bakterienbefall, sodass die Konzentrationen zur Erreichung fungizider Wirkung erhöht werden. Bislang sind von Seiten der Hersteller Untersuchungen zur Effizienz unternommen worden, die sehr erfolgreich waren. Allerdings liegen keine Studien zum Ausstragsvermögen (Leaching-rates) und zur Langlebigkeit der Produkte vor. Hier sei ausdrücklich daraufhin gewiesen, dass dazu auch keine Studie vom Unternehmen Bioni vorliegt, welches auf seiner Homepage damit wirbt, das bereits 15 namhafte Institute³⁹ deren Produkte getestet haben. Zum Austrag von Silbernanopartikeln aus Fassadenfarben und dem Verbleib in der Umwelt besteht angesichts des hohen Marktvolumens und dem steigenden Absatz Forschungsbedarf.

3.5.1 Fallbeispiel 2: Fassadenfarbe Bioni

Bioni Perform enthält Silber Nanopartikel und wird als Fassadenschutzmittel eingesetzt, um dauerhaft Algen- und Moosbewuchs sowie Pilzbefall und zu vermeiden. Die Beschichtung enthält außerdem eine Bindemittel-Füllstoffkombination mit Glashohlkugeln. Dadurch soll die Fassade durchlässig für Wasserdampf und undurchlässig für Wassertropfen bleiben. Probleme auf Fassaden entstehen auch zunehmend bei Wärmeverbundsystemen (WVS) auf-

³⁹ Fraunhofer Institut für Chemische Technologie Pfinztal; TÜV Produkt und Umwelt Köln; Materialprüfanstalt für das Bauwesen Hannover; Institut für Krankenhaushygiene und Infektionskontrolle (IKI) Giessen; Institut für Bauphysik an der Technischen Universität Hamburg-Harburg; Eurofins Environment A/S Galten (Dänemark); Labor für Arbeits- und Umwelthygiene Dr. rer. Nat. T. Missel Hannover; Bioserv Analytik und Medizinprodukte GmbH Rostock; Polymer Institut Flörsheim; Deutsche Montan Technologie (DMT); Amtliche Materialprüfungsanstalt Bremen; Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke Stuttgart; Fraunhofer Institut für Bauphysik Holzkirchen; Dubai Municipality, Dubai (VAE); Physikalisches Institut der Universität Athen (Griechenland) Quelle: www.bioni.de

grund von Kondensatbildung und verringerter Wärmespeicherung, vornehmlich auf der sonnenabgewandten Seite⁴⁰. Burkhardt (2006) weist darauf hin, dass einer Umfrage im Jahr 2005 zufolge, deutlich mehr als die Hälfte der bearbeiteten Flächen (verputzt oder gestrichen) in der Schweiz mit Bioziden ausgerüstet sind. Der Einsatz von Bioziden wird von den befragten Malerbetrieben als stark zunehmend bzw. zunehmend beurteilt. Dem Prinzip der Vermeidung herkömmlicher Bioziden kann man durch silberhaltige Farbe auf diesem Wege, für die äußerste Beschichtung nachkommen. Die unter dem Anstrich liegenden Putze enthalten zu ca. 60 % weiterhin konventionelle Biozide.

Das Forschungsinstitut EAWAG (CH) führt derzeit (2007/2008) mehrere Projekte⁴¹ durch und kooperiert dabei eng mit der EMPA (CH), ETH Zürich, dem Forschungszentrum Karlsruhe und der Universität Duisburg-Essen. Die laufenden Untersuchungen beinhalten Messungen in Bewitterungsanlagen und an einem Modellgebäude im Freiland. Eingesetzt werden sowohl biozidhaltige Farben als auch Farben mit Nanooberflächen und Bioni Perform mit nanoskaligen Silberpartikeln. Darüber hinaus soll von Fassaden ablaufendes Regenwasser auf nanopartikuläres Silber geprüft werden, welche vor mehr als einem Jahr mit Bioni Perform gestrichenen wurden.

Mengen verarbeitetes Silber

Einzigster Hersteller von nanosilberhaltigen Farben ist derzeit die Fa. Bioni. Bioni Produkte werden über Lizenznehmer vertrieben, deren Zahl zurzeit zunimmt. Einer von diesen gab an, ca. 20 - 30 t Farbe pro Jahr zu verkaufen. Der Ag-Gehalt liegt unter 100 ppm, entsprechend werden weniger als 3 kg Silber pro Jahr verarbeitet. Bei 4 Lizenznehmern ergeben sich derzeit maximal ca. 12 kg/a.

3.6 Kunststoffe

In Kunststoffen werden Biozide aus zwei Gründen genutzt: einerseits als Stabilisator, um Farbe und Geruch des Kunststoffs zu erhalten, zum Anderen als antimikrobielle Ausrüstung, um eine aktive biozide Wirkung zu entfalten. Für diese zwei Zwecke kommen ganz unterschiedliche Additive in Frage, u. a. auch Silberverbindungen (Zweifel, 2001).

Silber kann prinzipiell wie bei den Textilien beschrieben aufgebracht werden. Eine auf die Kunststoffoberfläche aufgebrachte Beschichtung hat den Vorteil, dass das Silber genau dort eingebracht wird, wo es auch wirken soll. Durch die morphologische Ausgestaltung ist es bei Nanopartikeln möglich das Silber-Abgabeprofil festzulegen (Bühle et al., 2007). Bei silberhaltigen Gläsern kann dies durch die Wahl der Glasmatrix festgelegt werden. Grundsätzlich ist die Depotwirkung bei Silberpartikeln größer. Ein möglicher Nachteil der Aufbringung auf die Oberfläche ist die mangelnde Dauerhaftigkeit der Schicht.

Beim Eincompoundieren wird das Nanosilber zusammen mit anderen Füllstoffen in den Kunststoff eingebracht. Der Kunststoff muss hydrophil sein, da sich in hydrophoben Kunststoffen wie Polypropylen keine Silberionen bilden können. Je nach Kunststoff müssen 500 bis 2000 ppm Silber eingesetzt werden. Hier liegt ein Teil der Silberpartikel nicht zugänglich in der Kunststoffmasse vor.

Um die Vorteile beider Verfahren zu kombinieren, werden Folien hergestellt, die dann z. B. auf die innere Oberfläche von Kühlschränken kaschiert werden. Es gibt sehr viele Anbieter für Silber-Additive im Kunststoffmarkt, die zum Teil Produkte untereinander handeln, um ein

⁴⁰ www.bioni.de

⁴¹ zu finden unter: www.eawag.ch/urbic

größeres Segment anbieten zu können, wie etwa die **Ciba Spezialitäten Chemie**. **Johnson Matthey Plc** Chemicals bietet mit "JMAC" (Johnson Matthey Antimicrobial Composite) ein Silberbiozid in verschiedenen Varianten an. Die **Helm AG** in Hamburg vertreibt Ionpure aus Japan. **Trovotech GmbH** (Wolfen) und **Sanitized AG** bieten silberhaltige Füllstoffe aus Glasschaum bzw. Silber in Glasmatrix wie Borat-, Phosphat-, oder Borosilikatglas an, die Silberionen freisetzt). Auf dem Markt sind auch **HeiQ Materials Ltd** mit HQ-Frogskin, das Silberpartikel beinhaltet, die in eine anorganische sub-micron Matrix eingebettet ist, sowie **Milliken & Co.** mit AlphaSan, einem Silber-Natrium-Zirkon-Phosphat (kurz: Silber-NZP) Ionenaustauscherharz (3,8 – 10 % Ag), und mit Elastoguard als eine antimikrobielle Gummiverbindung (Wright, 2002) (Haas et al., 2003) (Zeren et al., 2004).

Abschätzung des verarbeiteten Silbers

Geht man von der im Kapitel 5.3 dargestellten Marktprognose von 175 Tonnen für das Jahr 2010 für silberhaltige Kunststoffadditive aus, so errechnet sich die Einsatzmenge für das Jahr 2007, wie oben dargestellt, zu **4 Tonnen** in Deutschland. Diese Menge wurde von einigen Marktteilnehmern als deutlich zu hoch eingestuft. Eine befragte Firma bezifferte den deutschen Markt auf 8-10 t silberhaltige Additive (= ca. 200 kg Silber). Dieser Wert ist weit entfernt von dem japanischen Marktvolumen von jährlich 500 t.

3.7 Medizinische Anwendungen

Die stark septische Wirkung von Silber wird seit langer Zeit medizinisch genutzt. Die in der Oxidschicht der Metalloberfläche enthaltenen Silberionen üben in den Mikroorganismen eine blockierende Wirkung auf die Thiol-Enzyme aus. Silberionen wirken auch stark fungizid und bakterizid. Dünne, bakterientötende Silber-Folien werden deshalb als Wundverbandmaterial verwendet, desgleichen Silber-Aerosole, Silber-Lösungen, Silberhaltige Salben, Tabletten und dergleichen als Antiseptika und Antimykotika (Roempp, 2007).

Verschiedene Hersteller bieten Wundverbände mit Nanosilber an, daneben werden auch Silbersalze von Sulfonamiden eingesetzt. Letztere werden in der Regel als 1 %ige wasserbasierte Suspension verwendet. Die Wirkstoffe werden nur schlecht von der Haut aufgenommen, eine längere Anwendung kann aber zur Bildung einer lokalen Argyrose⁴² führen.

3.8 Schwimmbäder

Laut Umfrage des Bundesverbandes Schwimmbad und Wellness e.V. (BSW) hat jeder 19 te. Eigenheimbesitzer ein Schwimmbad, insgesamt sollen es 650.000 sein (BSW, 2007). Zur Wasseraufbereitung werden Silberionen eingesetzt. So bietet die **Fa. Bayrol Deutschland GmbH** ein poröses, mit Silber behandeltes Zeolithgranulat an, das mit normalem Filtersand im Verhältnis 40:60 gemischt wird. Dies verhindert über Jahre eine mögliche Verkeimung des Sandfilters, der in privaten Bädern standardmäßig zur Wasseraufbereitung eingesetzt wird. Andere Firmen, wie die **Fa. Clearwater**, bieten zur Desinfektion Kupfer/Silber-Elektrolysen an, die **Fa. N. Jonas & Co.** mit "Sildate" eine 2 %ige Silber-II-oxid Lösung. Es war nicht möglich, Angaben zur Menge des verarbeiteten Silbers in diesem Bereich zu ermitteln. Insgesamt ist dieses Anwendungsfeld durch ein leichtes Wachstum charakterisiert.

⁴² Nach dem, über längere Zeiträume verteilten Einnehmen von Silbernitrat oder anderen Silber-Präparaten, kann sich die Körperhaut regional dauerhaft schwärzlich färben. Diese Erscheinung bezeichnet man als Argyrie oder Argyrose.

3.9 Spülen und Sanitärkeramiken

Die bekanntesten Spülenmaterialien sind Edelstahl, Keramik und Verbundwerkstoffe. Die Materialien haben unterschiedliche Vorzüge und ihre Oberflächen sind teilweise mit speziellen Funktionen wie dem Lotus Effekt oder mit antimikrobiellen Wirkstoffen ausgestattet. Verbundwerkstoffe werden auch als Compositwerkstoffe bezeichnet und bestehen aus Verbindungen von Kunststoffen und Naturmineralien. Sie nehmen einen Marktanteil von 15% gegenüber Stahl mit 80% und Keramik mit 5% ein⁴³. Von acht namhaften Herstellern⁴⁴ vertreiben mind. zwei Unternehmen antimikrobielle Küchenspülen aus Verbundwerkstoffen.

Neue Materialentwicklungen finden sich im Bereich der Verbundwerkstoffe unter den Namen CRISTALITE® und CRISTADUR®, die von der **Fa. Schock** patentiert wurden. Sie beinhalten den sog. Nanogranit (Quarzsand/Quarzmehl) (75%), Farbpigmente (5%) und Acryl (Bindeharz) (20%) CRISTALITE® ist außerdem ein antimikrobieller Wirkstoff beigemischt, der Silberionen aus einer Glasmatrix freisetzt. Eine Abgabe der Silberionen setzt Feuchtigkeit voraus⁴⁵. Angaben zu Fertigungsmengen sind nicht bekannt. 60 bis 70% der Produkte werden jedoch exportiert. Im Jahr 2006 wurden ca. 300 kg Silber in Konzentrationen < 5% verarbeitet. Die **Fa. Teka** vertreibt ebenfalls antimikrobielle Spülen aus Verbundsystemen. Diese bestehen aus Naturgranit und kleinen Glaspartikeln (80%), vermischt mit Harz (15%) und Pigmenten (5%).

Bei den Sanitärkeramiken stehen wie bei den Spülen mehrere Veredelungssysteme für Oberflächen in Konkurrenz oder werden miteinander kombiniert. Dazu gehören: Easy2Clean-Systeme (Antihaft-Beschichtungen), antimikrobielle, Antibeschlag oder wasserabweisende Oberflächen. Die als Abperl- oder Lotuseffekt bekannte hydrophobe Funktion ist mittlerweile die populärste Anwendung der Oberflächenbeschichtung. Zu den gängigsten Sanitärkeramiken zählen Waschbecken, Bidets, Toiletten, Urinale und Fliesen. Seit geraumer Zeit haben einige Hersteller damit begonnen, die Glasuren der Keramiken mit Silber zu dotieren. Die Wirksamkeit der antimikrobiellen Glasuren des Unternehmens Villeroy und Bosch basieren nicht auf Silbernanopartikeln sondern auf Silberionen, die homogen in der Glasur verteilt sind. Verschiedene Institute untersuchten die Langlebigkeit und Effektivität der Produkte. Das Unternehmen gewährleistet für die Produkte mit "activecare" eine Wirkung von mindestens zehn Jahren⁴⁶.

Die befragten Unternehmen konnten keine Informationen zum Marktanteil und Marktvolumen abgeben. Es handelt sich um einen neuen Markt, deren Anteile unter den Wettbewerbern noch nicht verteilt sind. Auch wurden keine Namen der Additiv Hersteller weitergegeben⁴⁷. Insofern die Unternehmen Auskunft gaben, handelt es sich bei den Additiven um Silberionen, welche in einer Glasmatrix gebunden sind. In der Ausstattung der Spülen und Sanitärkeramiken mit antibakterieller Wirkung, verarbeitet kein Hersteller offenkundig Silber Nanopartikel. Aufgrund des vorhandenen Angebotes von Additiven auf Basis von Nanotechnologie kann es aber prinzipiell nicht ausgeschlossen werden.

⁴³ Einschätzung eines Herstellers

⁴⁴ Blanco, Damixa, Eurodormo, Franke, Rieber, Schott, Systemcream, Villeroy und Bosch

⁴⁵ <http://www.schock.de>, Zugriff: 20.11.07

⁴⁶ <http://www.activecare.de/> Zugriff: 20.11.07

⁴⁷ Potentiell einsetzbare Produkte Ionpure (Silberionen in Glasmatrix) und Irgaguard (Unbekannt ob Silberionen oder Silber Nanopartikel in der Glasmatrix gebettet sind. Der Hersteller sagt das nur kontrolliert Silberionen austreten)

Eine weitere Produktentwicklung ist erst kürzlich auf den Markt gelangt: Die Ausrüstung wasserführender Leitungen aus Emaille in die partikuläres Silber integriert ist. Diese können beispielsweise in Krankenhäusern eingesetzt werden und vermeiden Biofilme.

Abschätzung des Einsatzes an Silber

Die Verarbeitungsmengen von Silber aus diesem Sektor können nur im Ansatz abgeschätzt werden. Es wird angenommen, dass die drei führenden Unternehmen der Spülen und Keramikbranche zusammen jährlich ca. 300 kg Silber einsetzen. Es ist allerdings absehbar, dass weitere Anbieter auf den Markt kommen, da die Patentanmeldungen stark steigend sind und das Marktpotential noch nicht absehbar ist.

3.10 Sonstige Produkte

Neben den großen Chemieunternehmen und Chemikalienhändlern, die biozide Silberionenhaltige und Silbernanopartikel enthaltene Additive und Zubereitungen anbieten, gibt es auch einzelne kleine Firmen, die sich auf Silbernanopartikel spezialisiert haben und diese auch in eigene Formulierungen für Endverbraucher einbringen. Ein Beispiel sind Pflanzenstärkungsmittel, die neben Pflanzenschutzmitteln auch im Pflanzenschutzgesetz geregelt sind. Pflanzenstärkungsmittel sind Stoffe, die die Widerstandskraft von Pflanzen erhöhen. In diese Kategorie gehören z.B. Mittel zur Frischhaltung von Schnittblumen. Zusatzstoffe und Pflanzenstärkungsmittel dürfen nur in Verkehr gebracht werden, wenn sie in eine Liste des BVL aufgenommen sind. Ein Nachweis der Wirksamkeit wird gesetzlich nicht verlangt. Das vereinfacht zwar das Listungsverfahren für den Antragsteller, bedeutet aber, dass die Wirksamkeit von den Behörden nicht geprüft werden kann.

In der aktuellsten Liste vom 1. November 2007 ist „Nano-Argentum 10“ aufgelistet⁴⁸. Es handelt sich um eine Zubereitung mit kolloidalem Silber, welche von **der Fa. Nanosys** (CH) hergestellt wird. Nano Argentum 10 dient der Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Schadorganismen und zur Anwendung an abgeschnittenen Zierpflanzen (Blumenfrischhaltungsmittel). Außerdem werden ein Produkt zum Holzschutz (Nano-Perl 118FAG) und ein Weichspüler (Nano-Kuschel) mit Silber hergestellt. Die Silberkonzentration liegt bei 10 ppm, der Silbereinsatz für alle drei Produkte pro Jahr bei ca. 1,5 kg.

Ein anderer italienischer Hersteller wirbt auf seiner Internetseite⁴⁹ für sein produziertes Nanosilber. Um hervorzuheben, wie groß die Möglichkeiten der Applikationen sind und das Produktangebot auch weiterhin steigen wird, sind an dieser Stelle die beworbenen Eigenschaften und Anwendungsfelder genannt:

- Hygiene Produkte: Zahnpasta, Zahnbürsten, Seifen, Shampoo, Hautprodukte für trockene Haut, Pickel, Hautjucken, Mundhygiene, Zahnfleischentzündung, Deodorant, Kosmetik usw.
- Medizinische Produkte: Anti-Juck-Behandlung, Ekzeme, Fußpflege für Sportler, Medizinische Behälter, Keimfreie und antibakterielle Produkte, Rhinitis Behandlung;
- Textil Produkte: Betten und Decken, Kopfkissen, Leinen, Kleidung, Masken, Strümpfe, Schuhe, Einlagen, Wasser-Reinigungsfilter;
- Plastik und Elektronik: Kühlschränke, Waschmaschinen, Spielzeuge, Elektromagnetische Abschirmung;

⁴⁸ Listungsnummer: 5925-00, Hersteller: NAO

⁴⁹ <http://www.nanosilver.it>

- Zement Produkte: Antibakterieller und anti-Schimmel Zement, gegen Gerüche / Hospitäler, Cafeterien, Schulen, Apartments, Häuser/Öffentliche Einrichtungen;
- Farben – Produkte: Antibakterielle Farben (Öl basierend, Wasser basierend, Epoxy) /Krankenhäuser, Cafeterien, Schulen, Apartments, Häuser/Öffentliche Einrichtungen;
- Produkte zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln: Verpackung, Antibakterielle Behälter, Reislager Behälter, Getreidelager;
- Papier Produkte: Antibakterielle Tapeten / Antibakterielle Filter (für Autos, Raumluftbefeuchter, Klimaanlage, Staubsauger);
- Umweltfreundliche medizinische Produkte: Toxische Substanzen in der Umwelt reinigen / Verhinderung von Waldpesten;
- andere Produkte: Agrochemischer Ersatz / Hydro-Wasserkultur / Golfplatz Graspflege, Virus Eliminierung.

Bei vielen dieser Produkte wird ein Silberdepot angelegt, durch welches die Emissionen über die Jahre kumulieren. So haben z.B. Spülen zehn Jahre Gewährleistung auf die antimikrobielle Wirkung.

3.11 Zusammenfassung der Einsatzmengen von bioziden Silber in Produkten

In der Tabelle 7 werden einige wesentliche Firmen und ihre Produkte/Anwendungen dargestellt. Wie ersichtlich, bieten die Firmen in der Regel ihre silberhaltigen Biozide für eine Vielzahl von Anwendungen an.

In der Tabelle 8 ist eine erste grobe Abschätzung zum Gesamteinsatz von bioziden Silber in Deutschland dargestellt⁵⁰. Ein etablierter Chemikalienhändler schätzt den deutschen Markt für silberhaltige Biozide auf 8 bis 10 Tonnen pro Jahr als Masterbatch ein, mit einem Gesamt-Silbergehalt von ca. 200 kg. Die Vertriebsfirma eines koreanischen Herstellers gab Verkaufsmengen von ca. 40 kg Silber im Masterbatch pro Jahr an.

Der Markt in Japan wird auf 500 Tonnen pro Jahr geschätzt. Als Begründung für den vergleichsweise kleinen europäischen Markt wird auf dessen Heterogenität verwiesen. Auch die Gesetzeslage der EU Länder hat nach Meinung der Importeure derzeit noch einen großen hemmenden Einfluss auf die Einführung silberhaltiger Biozidprodukte. Allerdings wurden im vorliegenden Forschungsvorhaben auch Anwender silberhaltiger Biozide identifiziert, die sich nicht bei der Zulassungsstelle bei der BAuA registriert haben⁵¹.

Bei den Silbernanopartikeln kommt ein zurückhaltendes europäisches Verbraucherverhalten hinzu, dass eine Euphorie wie im asiatischen Raum (bisher) ausgeschlossen hat. Es bestehen teilweise auch noch technische Anwendungsschwierigkeiten beim Einsatz der Nanopartikel, wie z. B. bei Farbrezepturen, in denen Nanopartikel Einfluss auf die Farbe nehmen.

Bei dem etablierten Wasserreinigungsverfahren wird Silber fast ausschließlich ionisch eingesetzt. Die Einsatzmengen silberhaltiger Biozide für Textilien sind aufgrund der sehr unter-

⁵⁰ Zum Teil exportieren die befragten Unternehmen Teile ihrer Produktion. In diesen Fällen wurde nur der Anteil für den deutschen Markt betrachtet.

⁵¹ Nach Auskunft eines Textilherstellers fehlt den Unternehmen wahrscheinlich das Bewusstsein, dass Silber ein Biozid ist.

schiedlichen Veredelungsarten und Verarbeitungsverfahren schwer abzuschätzen, zum Teil werden Textilien einfach mit Silbersalzen getränkt. Andererseits werden Silbernanopartikel im hochpreisigen Segment der Funktionstextilien eingebaut. Der Eintrag von Silber in das kommunale Abwasser ist aus diesem Anwendungsbereich derzeit am Größten. In Farben und Lacken werden momentan nur von wenigen Firmen Rezepturen mit Silber angeboten, das Marktpotential ist aber sehr hoch. Dies gilt auch für die Verwendung von Nanosilber in (nicht zu hydrophoben) Kunststoffen; die Polymere sind daher der wesentliche Zielmarkt der Hersteller und Importeure. Der Bereich „Sonstiges“ hat das breiteste Anwendungsspektrum an Nanosilber.

Es ergibt sich eine Abschätzung der gesamten Einsatzmenge von 8.000 kg/a für das Jahr 2007, wovon ca. 6.600 kg im Bereich der Wasserbehandlung eingesetzt werden. Bis auf den Bereich „Innenraumfarbe“ sind alle Bereiche potentiell abwasserrelevant. Ca. 1.100 kg Silber werden in Bereichen eingesetzt, in denen es auch als Nanosilber eingesetzt wird. Unter den in Tabelle 8 dargestellten Annahmen erhöht sich die Menge des eingesetzten bioziden Silbers auf 8.800 kg im Jahre 2015, wobei die wesentlichen Zuwächse in Anwendungsbereichen erfolgen, in denen auch Nanosilber eingesetzt wird.

Tabelle 7: Ausgewählte Hersteller und Anwendungen von bioziden Silber

Anwendungen	Hersteller/ vertreibende Unternehmen	Wasser- behandlung	Fasern/ Textilien	Waschmittel/ Weichspüler	Farben & Lacke	Kunststoffe	Schwimmbäder	Medizinische Anwendungen	Sanitär- keramiken u. Spülen	Sonstiges
	Alfred Clouth Lackfabrik GmbH & Co.									
	Bader Handels-GmbH									
	BioGate									
	Bioni CS GmbH									
	Ciba Spec. Chem.									
	DKSH GmbH									
	HeiQ Materials AG (CH)									
	Ishizuka Glass Co.LTD (Vertrieb Helm Ag)									
	Katadyn									
	Nanoco So. z o o. (PL) (Außenstelle Kiel:nano4future)									
	NanoSys GmbH fluids&consulting (CH)									
	rent a scientist GmbH									
	Rhyma-Pharm GmbH									
	THOR GmbH									
	Trovotech GmbH									
	Sanitized (CH)									
	Sanosil AG (CH)									
	Yachticon A. Nagel GmbH									

Tabelle 8: Einsatzmengen an bioziden Silber und Abschätzung des Marktpotentials in Deutschland

Anwendungsbereich	Einsatzmengen 2007 [kg Ag]	Potential Nanosilber	Abwasser-Emission	Marktentwicklung	Einsatzmengen 2010 [kg Ag]	Einsatzmengen 2015 [kg Ag]
1. Wasserbehandlung	6.600	-	+	0	6.600	6.600
2. Textilien	500	+	+	+++	620	890
3. Waschen und Waschmittel	13				14	15
-Waschmaschinen	12	-	+	0	13	14
-Waschmittel/Weichspüler	<1	+	+	+	1	1
4. Farben und Lacke	16				19	25
-Lacke	2	+	+	+	2	3
-Innenraumfarbe	12	+	-	++	15	20
-Fassadenfarbe	2	+	+	+	2	3
5. Biozide Oberflächen	700				740	1.090
-Kunststoffe	400	+	+	++	430	710
-Sanitärkeramik	300	-	+	+	310	380
6. Sonstiges	161				180	200
-Desinfektionsmittel	110	+	+	+	120	140
-Pflanzenbehandlung	<1	+	+	0	1	1
-Reinigungsmittel	1	+	+	+	1	1
-Verpackungen	?	+	+	+		
-Hygieneprodukte (inkl. Kosmetik, Zahnpasta, Seifen, Shampoo)	50	+	+	+	55	60
	8.000	1.100	8.000		8.200	8.800
Potential Nanosilber und Abwasseremissionen: - = kein Vorkommen, + = Vorkommen möglich Marktentwicklung: 0= 0%/a, + =3 %/a, ++= 7,5 %/a, +++15 %/a						

4 Silber in der Umwelt

Das Kapitel Umweltexposition gliedert sich im Wesentlichen in drei Unterkapitel. Das "Verhalten von Silber in der Umwelt" wird als erstes abgehandelt und basiert zum Großteil auf einer ausgewerteten Literaturrecherche des IME im Rahmen des Forschungsprojektes. Der Teil "Verbleib von Silber in der Umwelt" beinhaltet die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Datenerhebung von Silbermesswerten in Oberflächengewässern Deutschlands und deren Auswertung. Für den Teil "Silberkonzentrationen in Kläranlagen" wurden ebenfalls die Datenerhebung und die Auswertung durchgeführt. Da in der Auswertung der Zielaspekt darin bestand Mittelwerte des Silbergehaltes für die Bundesländer, als auch Mittelwerte für Gesamtdeutschland zu errechnen, wurde auf eine detaillierte Auswertung und Darstellung der Gewässermesswerte verzichtet. Die erhobenen Mittelwerte gehen als gemessene Umweltkonzentrationen in die Ökotoxikologische Risikobewertung des IME ein (s. Kapitel 5).

4.1 Verhalten von Silber in der Umwelt

Silber ist ein natürlich vorkommendes Element. Die Konzentrationen, in denen es vorliegt, sind jedoch sehr gering, abgesehen von Abbaustätten. Die Konzentrationen, mit denen es auf natürliche Weise in der Umwelt vorkommt, werden als Hintergrundkonzentrationen bezeichnet. In der Erdkruste betragen diese 0,07 bis 0,08 mg/kg und im Boden in etwa 0,1 mg/kg, wobei die Konzentrationen auch von den geologischen Formationen abhängen. So enthält Granit 0,04 mg/kg, Diabas, 0,12 mg/kg, Tonschiefer 0,1 mg/kg und schwarzer Schiefer 0,2 bis 0,5 mg/kg (Ratte, 1998). Zu Hintergrundkonzentrationen von gelöstem Silber liegen keine ausreichenden Informationen vor.

Generell kann Silber in den Oxidationsstufen 0, +I, +II, und +III vorkommen. Am häufigsten liegt es in der Natur jedoch in der Oxidationsstufe 0 und +I vor. Da Silber nicht wasserlöslich ist und Silberionen sehr schnell gebunden werden, gilt es als immobil und biologisch gering verfügbar.

Einige Silberverbindungen und deren Löslichkeiten:

$AgNO_3$ (2150 g/L) > $NaAgS_2O_3$ > $AgSO_4$ (800 mg/l) > $AgCl$ (1,93 mg/l) > Ag_2S („unlöslich“)

In Hund-Rinke et al. (2007) wird Silber als ein partikelreaktives Element bezeichnet. Es bindet sowohl an feste Matrix wie in Böden oder Sedimenten, als auch an gelöste Moleküle oder Kolloide, womit es auch transportiert werden kann. Eine besonders hohe Affinität hat Silber gegenüber organischer Substanz. Unter den funktionalen Gruppen bildet es bevorzugt mit Thiolen (R-SH) starke Komplexe. Diese kommen unter anderem in Huminsäuren vor. Eine Sorption an die mineralische Phase ist besonders unter Langzeitaspekten von Relevanz. Jacobson et al. (2005), zitiert in Hund-Rinke et al. (2007), hat den zeitlichen Verlauf der Sorption von Silberionen in unterschiedlichen Böden verglichen. Die Ergebnisse zeigten, dass nach 24 Stunden die Sorption an organisch reichen Böden überwog. Nach einem Jahr hingegen war der Unterschied zum mineralischen Boden ausgeglichen. Die Kationenaustauschkapazität (KAK) eines Bodens gibt daher einen Hinweis auf die Immobilisierung von Silber in Böden und kann unter Umständen sogar eine höhere Silberkonzentration aufweisen, als ein Boden mit hohem organischem Anteil. Eine weitere Untersuchung von Handl et al. (2000) zitiert in Hund-Rinke et al. (2007), stellt ebenfalls heraus dass eine starke Sorption an eine feste Matrix, eine geringere Mobilität bedingt.

Da Böden keine statischen Zustände aufweisen, können bodenchemische Veränderungen zu einer Immobilisierung des Silbers führen. So ist davon auszugehen, dass in trockenen

Böden das Silber in immobilisierter Form vorliegt, während in nassen Böden mit ähnlichen Vorgängen zu rechnen ist, wie in limnischen Sedimenten.

Untersuchungen von Jacobson et al. (2005) deuten darauf hin, dass Ammoniumdüngung die Silberimmobilisierung nicht beeinflusst. Begründet wird dies damit, dass Silber Verbindungen mit Stickstoff eingehen kann. In sehr sorptionsschwachen Böden wurde von ihnen beobachtet, dass Kaliumzusatz zu einer Freisetzung von Silber führen kann.

Werden Klärschlämme auf Böden aufgebracht, kommt es zu einer Aufkonzentrierung von Silber. Das Silber liegt als Silbersulfid vor und kann bei sinkenden pH- und Redoxbedingungen mobilisiert werden und anschließend in Oberflächengewässer gelangen (Ratte, 1998). Klärschlämme verhalten sich in ihren chemischen Eigenschaften wie limnische Sedimente. Der hohe Anteil organischer Substanz bedeutet hohe Bindungskapazitäten für alle Schwermetalle. Das in Abwässern mitgeführte Silber liegt hauptsächlich gebunden in Thiosulfat-Komplexen vor. Während der biologischen Abwasserbehandlung im Belebtschlamm wird der größte Teil der Silberthiosulfat-Komplexe umgewandelt in unlösliches Silbersulfid, das im Klärschlamm ausfällt und dort weiter immobilisiert wird (Ratte 1998).

In Gewässern ist die freie Konzentration von Silberionen sehr gering. So werden über 75 % des Silbers in gebundener und komplexierter Form an Schwebstoffen und Sedimenten adsorbiert (Ratte, 1999 zitiert in Nendza, 2003). Die Bindungsformen von Silber sind dabei von großer Bedeutung, da sie die Bioverfügbarkeit und Toxizität gewähren. Die dominierende Anlagerungsform für Silber scheint die Sorption zu sein (Ratte, 1998). Somit bleibt die Ionenkonzentration des Silbers ein Gleichgewichtsprozess, der in Abhängigkeit zu den chemischen, physikalischen und elektrostatischen Wechselwirkungen steht. Dem ist hinzuzufügen, dass die Silberaffinität für Schwebstoffe und Sedimente ebenso von den Verbindungen und deren Löslichkeit abhängig ist, in denen das Silber vorliegt. Generell gilt, dass Silber sehr stark und daher bevorzugt mit Sulfiden reagiert, was zu der Bildung von nahezu unlöslichen Silbersulfiden (Argentite, Arcanthite) führt. Bereits Spuren von gelöstem Silber fallen in Gegenwart von FeS sofort als Ag_2S aus. Auch aus Silberthiolen, wie sie zum Beispiel bei der Bindung von Silber an Huminsäuren vorliegen, werden in Gegenwart von Sulfiden unmittelbar Silbersulfide gebildet und der Thiolkomplex somit aufgelöst. Es wird davon ausgegangen das in S-haltiger Umgebung Ag_2S die Hauptsenke für Silber darstellt (Adams & Kramer, 1999 zitiert in Hund-Rinke et al., 2007).

Auch bei der Bildung von Ag_2S bleibt Silber in sehr geringen Spuren in Lösung, da es sich um eine Gleichgewichtseinstellung handelt. Die Zusammensetzung der Silbersulfid Partikel besteht aus unterschiedlichen Bindungsformen. Wie diese im Detail aussehen, ist von den Umweltbedingungen abhängig. Unter wechselnden Redoxverbindungen, wie sie bei Böden in Grundwassernähe auftreten, bestehen sie auf der Oberfläche nur zu 40 Prozent aus Ag_2S . 52 % des Silbers werden als Ag_2O und 8 % als Ag_2SO_4 gebunden. Die Relevanz liegt darin, dass die Minerale unterschiedliche Wasserlöslichkeiten aufweisen und Einfluss nehmen auf die Bioverfügbarkeit der Silberionen. Die Gegenwart von Thiolhaltigen Molekülen wie Huminsäuren, Cystein, Methionin und Thiosulfaten sind darüber hinaus einflussnehmend und werden in Hund-Rinke, et al. (2007) eingehend diskutiert.

Über das Verhalten von metallischen Silbernanopartikeln ist kaum etwas bekannt. Spezifische Untersuchungen zur Mobilität, bzw. zur Bildung von Agglomeraten oder Komplexen unter Umweltbedingungen konnten nicht ermittelt werden. Folgende Informationen konnten dennoch von Hund-Rinke et al. (2007) zusammengetragen werden:

Es gibt Beobachtungen von Sondi & Salopek-Sondi, (2004) im Rahmen von Untersuchungen zur antimikrobiellen Flüssigkultur, die darauf hinweisen das Silbernanopartikel mit organischen Molekülen koagulieren und anschließend ausfallen. Die negative Ladung der Nano-

partikel könnte eine Reaktion mit kationischen Molekülen bewirken und so eine Kolloidbildung auslösen. Auch in diesem Fall nehmen Umgebungsbedingungen (z.B. Temperatur, pH, Verhältnis von Nanopartikel zu neutralisierendem Agens) starken Einfluss auf die Koagulation. Des Weiteren berichten Pal et al.(2007) dass Ag-Nanopartikel in unterschiedlichen Formen vorkommen. Die beispielsweise runden, stäbchenförmigen und dreieckigen Nanopartikeln, weisen jeweils unterschiedliche Elektronendichten auf. Es konnte außerdem nachgewiesen werden, dass die Interaktionen, die zwischen Nanopartikel und organischen Molekülen stattfinden, abhängig von der Form sind. Als verantwortliche Faktoren für die Wirkung wird die Elektronendichte genannt, die mit der jeweiligen spezifischen Form einhergeht. Genaue Ursache-Wirkungs-Beziehungen können bislang noch nicht hergestellt werden.

Hund-Rinke et al. (2007) berichten von Literaturstellen zur bactericiden Wirkung in denen postuliert wird, dass die biologische Wirkung, zumindest unter anderem, aufgrund der Freisetzung von Ionen erfolgt. Wie viele Ionen aus Nanopartikeln frei gesetzt werden, ist noch nicht bestimmt worden. Die Form der Nanopartikel bzw. die Elektronendichte, die Größe und die Oberflächenbeschaffenheit werden dabei eine Rolle spielen. Die freigesetzten Silberionen werden sich in der Umwelt wie zuvor dargestellt verhalten. Sie werden entsprechende Bindungen eingehen und zu einem großen Teil aus der Umwelt eliminiert. Bei der Risikobeurteilung ist zu berücksichtigen, dass Nanopartikel ein Reservoir darstellen, aus dem kontinuierlich eine Freisetzung von Silberionen erfolgt. Über welche Zeitspanne die Ionen abgegeben werden, i wird von den Umgebungsbedingungen abhängen.

Im Hinblick auf die zu bearbeitende Fragestellung "Beurteilung der Exposition durch Silber aus Biozidprodukten" wurde von Hund-Rinke et al. (2007) folgendes festgestellt und zusammengefasst:

- Obwohl Silber ein Edelmetall ist, kann es in der Umwelt eine Vielzahl von Wechselwirkungen eingehen. Welche Reaktionen stattfinden, hängt von zahlreichen Umweltparametern (z.B. organischer Anteil, Sulfidkonzentration, pH-Wert) ab.
- Es ist davon auszugehen, dass in der Umwelt eine starke Immobilisierung von Silberionen stattfindet. Sie werden an Partikel (vorzugsweise organisches Material) binden bzw. in Sulfidreicher Umgebung als Ag_2S ausfallen.
- Silber bindet nicht nur an eine feste Matrix (Boden, Sediment), sondern kann auch zu Kolloiden führen, die mobil sind und damit zu einer Verbreitung von Silber führen.
- Zumindest bei der Bildung von Ag_2S aus löslichen Ag-Ionen handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Es werden somit immer geringe Spuren von Silberionen in Lösung bleiben. Bilden sich unter entsprechenden Umweltbedingungen an der Oberfläche von Ag_2S -Partikeln löslichere Silbersalze wie Ag_2O und Ag_2SO_4 , ist davon auszugehen,, dass in Gegenwart von Thiol-haltigen Molekülen die Rücklösung und damit die freie Silberionen-Konzentration in der Umwelt noch geringer als die Löslichkeit von Ag_2S (ca. 0,05 nM entsprechend 108 ng/L) ist.
- Über die Mobilität und das Verhalten von metallischen Silbernanopartikeln liegen noch keine gesicherten Kenntnisse vor. Da Partikel mit unterschiedlicher Reaktivität existieren, erscheint eine differenzierte Betrachtung notwendig. Die von ihnen freigesetzten Silberionen unterliegen den oben dargestellten Reaktionen. Bei der Risikobeurteilung ist jedoch zu berücksichtigen, dass Silbernanopartikel mit einem Reservoir verglichen werden können, aus dem kontinuierlich Silberionen abgegeben werden.
- Ökotoxikologische Daten zu Silberverbindungen / Silbernanopartikeln

4.2 Verbleib in der Umwelt

Silber ist, in der Liste II der Richtlinie 76/464/EWG vom 4. Mai 1976 bezüglich der Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft, unter anderen Metallen und Metalloiden als ein Stoff genannt, für den Qualitätsziele festgelegt werden sollen. Aktuell sind für Stoffe der Liste II keine EU-weit einheitlichen Qualitätsziele vorgesehen. Die Mitgliedstaaten sind verpflichtet, selbstständig Umweltqualitätsnormen festzulegen. Von Deutschland wurde das Qualitätskriterium 2 mg/kg im Schwebstoff national festgelegt (BMU/UBA, 2006).

Für diese Arbeit wurde bei allen Bundesländern eine Anfrage auf Silbermesswerte gestellt. Dazu wurden Landesämter, Wasserbehörden etc. kontaktiert und über das Projekt informiert. Nach Messungen in Gewässern, Sedimenten und Kläranlagen gefragt, gaben fünf Bundesländer an, über keine Messungen zu verfügen. Das Ergebnis der Länderabfrage konnte zu einem Anteil durch Daten ergänzt werden, die für den "Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG –Zeitraum 2002 – 2004" zusammengetragen wurden.

Tabelle 9: Länderabfrage Ag Messwerte

Länderabfrage Ag Messwerte		
Bundesland	Daten	Bemerkung
Baden-Württemberg (BaWü)	x	Schwebstoffe Rhein, Neckar und Donau für das Jahr 2001 (LUBW)
Bayern (Bay)	x	Wasserphase filtriert und Gesamt, Daten von 2006
Berlin (B)	-	keine Daten
Brandenburg (BBG)	-	keine Daten
Bremen (HB)	x	Einzelwerte für Schwebstoffe 2002 - 2003
Hamburg (HH)	x	Einzelmessungen Schwebstoffe, Sediment 2001 - 2006
Hessen (He)	x	Schwebstoffe 2000 bis 2006
Mecklenburg-Vorpommern (MV)	-	keine Daten
Niedersachsen (NdS)	x	Einzelwerte Sedimentuntersuchungen 2001, 2002
Nordrhein-Westfalen (NRW)	x	Einzelwerte Wasserphase, Schwebstoffe, Sediment 2001 - 2007
Rheinland-Pfalz (RP)	-	keine Daten (Daten im Rahmen der TrinkwV)
Saarland (Saar)	x	Schwebstoff Messwerte von 2002 - 2006 und einige Abwasserdaten von 05/06
Sachsen (SA)	x	Messwerte Oberflächengewässer 2000 - 2006, Einleitmesswerte
Sachsen-Anhalt (SaAn)	x	Einige Sedimentmessungen 2005 - 2007

Schleswig-Holstein (SH)	x	3 Werte für Sedimente aus 2001
Thüringen (Th)	-	keine Daten

Insgesamt liegen diesem Bericht Messdaten aus den Jahren 2000 bis 2007 vor. Elf Bundesländern konnten Daten zur Verfügung stellen. In mehreren Ländern wurden die Gewässer hauptsächlich durch Stichproben bemessen (s. Tabelle 9). Messreihen für Silberkonzentrationen in Umweltkompartimenten, die über mehrere Jahre verfolgt wurden, haben einen geringeren Anteil.

Von den Ländern wurden nur wenige Informationen über die angewandten Messverfahren bereitgestellt. Stark variierende Bestimmungsgrenzen (BSG) veranschaulichen, dass bereits innerhalb der Länder enorme Unterschiede in der Analytik bestehen, was auf Länderebene ebenso der Fall ist. Ein hoher prozentualer Anteil der Messungen lag unter der BSG. Damit diese Berücksichtigung finden, gehen die Messungen mit der Hälfte des Wertes der BSG in die Berechnungen ein. In folgender Auswertung werden aus den Mittelwerten der Gewässer, Mittelwerte für das jeweilige Bundesland errechnet und daraus wiederum ein Mittelwert für Gesamtdeutschland. Die Auswertung der Silbergehalte in gelöster Form, im Schwebstoff und Sediment, kann aufgrund der heterogenen Datenbasis und teilweise fehlenden Informationen nur eine Annäherung darstellen. Insbesondere die Datenmenge und die Tatsache, dass ein Großteil der Messwerte aus Sachsen unter der BSG liegen, haben einen stark senkenden Einfluss auf die mittleren Silbergehalte für Deutschland. Für die unterschiedlichen Bundesländer sind keine gemeinsamen Tendenzen deutlich geworden. Dennoch hat die Auswertung einen Konsens in der Einschätzung zu Silber Durchschnittsgehalten in Oberflächengewässern möglich gemacht. Um zukünftig Durchschnittswerte für Gesamtdeutschland berechnen zu können, wären Messungen aller Bundesländer sowie festgelegte BSG sinnvoll.

Als analytische Möglichkeiten für Schwermetalle gibt es folgende Methoden, zitiert in Nendza, (2003):

- Atomabsorptionsspektrometrie im Graphitrohrföfen, (DIN 3846 Teil 18) untere Grenze des Arbeitsbereiches: 0,5 µg/l
- Atomabsorptionsspektrometrische Bestimmung nach Anreicherung durch Extraktion, untere Grenze des Arbeitsbereiches: 1 µg/l
- Bestimmung durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (EN ISO 11885:1997 (E22), untere Grenze des Arbeitsbereiches: 20 µg/l
- Bestimmung durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (DIN 38406-29 E (29)), untere Grenze des Arbeitsbereiches: 20 µg/l

4.2.1 Silberkonzentrationen in Oberflächengewässern

Da es keine Grenzwerte für Silber in Oberflächengewässern gibt, wird der Gehalt in der Regel auch nicht gemessen. Die vorliegenden Messungen liegen im arithmetischen Mittel bei 0,4 bis 1,2 µg/l; sie liegen zwischen 0,01 als kleinsten Wert und 65 µg/l als höchsten Wert. Ein großer Anteil der Werte liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die bisher am Fraunhofer ISI vorliegenden Werte zeigen eine uneinheitliche Tendenz: Während der Mittelwert (MW) der Messung in Sachsen-Anhalt im Laufe der Zeit sinkt, ist diese Tendenz in Nordrhein-Westfalen nicht erkennbar.

Tabelle 10: Messdaten für gelöstes Silber in Oberflächengewässern

Land	Jahr	Einheit	n	∑ Gewässer	BG Min	BG Max	Min	MW	Max	n < BG	% < BSG
SA	2000	µg/l	2.879	≤ 182	<0,10		0,05	0,06	9,40	2.839	98,6
SA	2001	µg/l	3.340	≤ 155	<0,10		0,05	0,06	3,00	3.229	96,7
SA	2002	µg/l	3.928	≤ 187	<0,10		0,05	0,06	2,10	3.802	96,8
SA	2003	µg/l	4.181	≤ 205	<0,10		0,05	0,06	1,90	4.082	97,6
NRW	2004	µg/l	79	16	0,10	1,40	0,05	0,44	3,80	74	93,7
SA	2004	µg/l	3.794	≤ 212	<0,10		0,05	0,06	2,10	3.718	98,0
NRW	2005	µg/l	1.336	138	0,02	10,00	0,01	1,02	7,60	1.033	77,3
SA	2005	µg/l	4.047	≤ 184	<0,10		0,05	0,05	1,90	3.975	98,2
Bay	2006	µg/l	510	13	<0,1	<0,2	0,50	1,17	65,00	354	69,4
NRW	2006	µg/l	1.955		0,02	10,00	0,01	0,64	9,90	1.617	82,7
SA	2006	µg/l	4.125	≤ 432	<0,10		0,05	0,05	0,50	4.093	99,2
NRW	2007	µg/l	342	130	0,02	20,00	0,01	0,69	10,00	256	74,9

Tabelle 11: Mittelwerte für gelöstes Silber in Oberflächengewässern

Jahr	∑ an Einzelmessungen	Mittelwerte für Schwebstoffe
2000	2879	0,06 µg/l
2001	3340	0,06 µg/l
2002	3928	0,06 µg/l
2003	4181	0,06 µg/l
2004	4521	0,13 µg/l
2005	5383	0,31 µg/l
2006	6838	0,30 µg/l
2007	342	0,69 µg/l

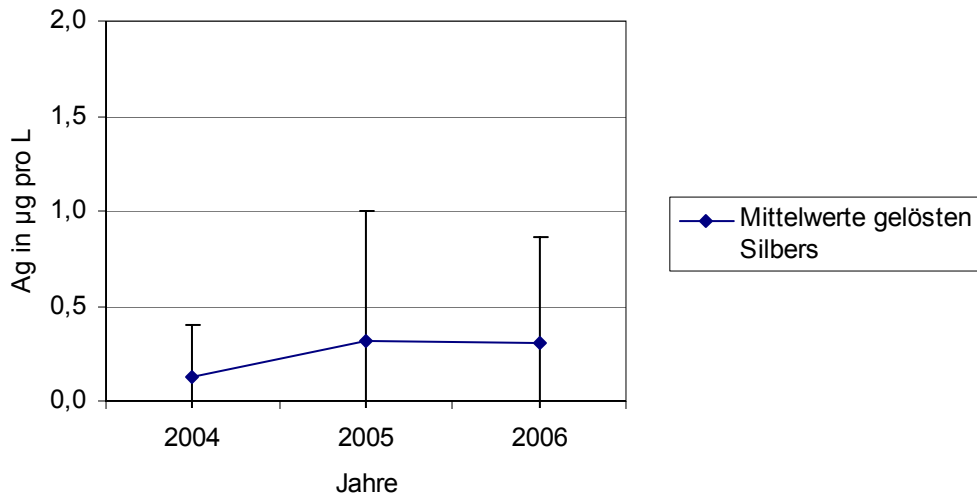


Abbildung 10: Mittelwerte für gelöstes Silber in Oberflächengewässern

Aufgrund der Datenbasis sind nur die Jahre 2004 bis 2006 ausgewählt und graphisch dargestellt. Für die Jahre 2000 bis 2003 wurde auf eine Darstellung verzichtet. Die Kurve der Mittelwerte und die entsprechende Standardabweichung lassen realistisch nur einen Durchschnittswert für Deutschland zu, der sich zwischen den Kurven bewegt, d.h. zwischen 0,2 und 1 µg/l liegen wird.

4.2.2 Silberkonzentrationen in Schwebstoffen

Nach den bisher vorliegenden Daten beträgt die mittlere Silberkonzentration im Schwebstoff zwischen 0,06 und 2,9 mg/kg. Der höchste berechnete Mittelwert eines Gewässers liegt bei ca. 9 mg/kg (Schwarzbach, Hessen) und die höchsten gemessenen Einzelwerte liegen bei: 30 mg/kg, 24 mg/kg, 21,50 mg/kg, 19 mg/kg, 16,70 mg/kg. Ein eindeutiger zeitlicher Verlauf ist nicht erkennbar. Der kleinste Messwert lag bei 0,2 mg/kg.

Tabelle 12: Messdaten für Silber in Schwebstoffen

Land	Jahr	Einheit	n	∑ Gewässer	BGMin	BGMax	Min	MW	Max	n < BG	% < BSG
He	2000	mg/kg	85	20	0,2	0	0,10	2,00	10,10	4	4,7
SA	2000	mg/kg	1.985	124	0,1	0	0,05	0,09	8,80	1682	84,7
BaWü	2001	mg/kg	41	4	<0,2	0	0,10	0,86	1,70	1	2,4
He	2001	mg/kg	127	22	0,2	0	0,10	1,60	21,50	15	11,8
NRW	2001	mg/kg	59	11	0,5	0,7	0,25	1,70	7,20	6	10,2
SA	2001	mg/kg	2.259	102	0,1	0	0,05	0,09	10,00	1756	77,7
HB	2002	mg/kg	5	1	< 0,5	0	< 0,5	1,10	2,00	0	0,0
He	2002	mg/kg	136	23	0,2	0	0,10	1,70	11,00	2	1,5
HH	2002	mg/kg	9	3	<0,9	0	0,94	2,94	15,90	0	0,0
NDS	2002	mg/kg	3	1	<2,0	0	1,00	1,00	1,00	3	100,0
NRW	2002	mg/kg	89	16	0,5	1,0	0,25	1,28	3,90	19	21,3
SA	2002	mg/kg	1.925	115	0,1	0	0,05	0,14	24,00	1523	79,1
SaAn	2002	mg/kg	8	2	1,3	0	1,50	2,87	5,50	0	0,0
Saar	2002	mg/kg	30	2	<0,3	0	0,15	1,61	4,85	0	0,0
SH	2002	mg/kg	11	4	<2	0	1,00	1,48	5,30	8	72,7
HB	2003	mg/kg	16	1	< 0,5	0	< 0,7	1,72	19,00	0	0,0
He	2003	mg/kg	142	23	0,2	0	0,10	1,58	9,40	7	4,9
HH	2003	mg/kg	8	3	< 1	0	1,00	1,26	1,95	0	0,0
NDS	2003	mg/kg	5	1	<2,0	0	1,00	1,00	1,00	5	100,0
NRW	2003	mg/kg	105	16	0,5	1,0	0,25	1,44	19,00	24	22,9
SA	2003	mg/kg	2.171	147	0,1	0	0,05	0,13	7,80	1871	86,2
SaAn	2003	mg/kg	6	2	1,3	0	1,30	1,39	3,10	4	66,7
Saar	2003	mg/kg	34	3	<0,3	0	0,15	1,83	4,55	1	2,9
SH	2003	mg/kg	17	4	<2	0	1,00	1,45	6,20	14	82,4
HB	2004	mg/kg	11	1	< 0,5	0	< 0,5	0,50	0,56	0	0,0
He	2004	mg/kg	109	22	0,2	0	0,10	1,55	9,61	3	2,8
HH	2004	mg/kg	20	3	<0,1	0	0,10	1,43	2,70	0	0,0
NDS	2004	mg/kg	4	1	< 3	0	1,50	1,50	1,50	4	100,0
NRW	2004	mg/kg	114	13	0,5	2,5	0,25	1,15	7,60	47	41,2
SA	2004	mg/kg	1.947	104	0,1	0	0,05	0,11	4,60	1646	84,5
Saar	2004	mg/kg	32	3	<0,3	0	0,30	1,68	4,45	0	0,0
SH	2004	mg/kg	16	4	< 2	0	1,50	1,50	1,50	16	100,0
He	2005	mg/kg	138	33	0,2	0	0,10	1,80	10,10	9	6,5
HH	2005	mg/kg	9	2	<0,1	0	0,40	1,28	2,10	0	0,0
NRW	2005	mg/kg	147	18	0,1	14,3	0,20	1,55	7,20	43	29,3
SA	2005	mg/kg	2.234	113	0,1	0	0,05	0,09	30,00	1960	87,7
Saar	2005	mg/kg	35	3	<0,3	0	0,30	1,60	2,90	1	2,9
He	2006	mg/kg	181	33	0,2	0	0,10	1,71	16,70	5	2,8
HH	2006	mg/kg	11	2	<0,1	0	1,00	1,65	2,60	0	0,0

Land	Jahr	Einheit	n	∑ Gewässer	BGMin	BGMax	Min	MW	Max	n < BG	% < BSG
NRW	2006	mg/kg	69	10	0,5	5,7	0,25	1,36	5,30	17	24,6
SA	2006	mg/kg	2.410	265	0,1	0	0,05	0,06	1,70	2276	94,4
Saar	2006	mg/kg	86	8	<0,3	0	0,15	1,33	13,80	17	19,8
NRW	2007	mg/kg	8	6	0,5	0,7	0,25	1,47	4,10	2	25,0
			∑	16.857							

Tabelle 13: Mittelwerte für den Silber Gehalt in Schwebstoffen

Jahr	∑ an Einzelmessungen	Mittelwerte für Schwebstoffe
2000	2070	0,17 mg/kg
2001	2486	0,22 mg/kg
2002	2220	0,33 mg/kg
2003	2504	0,36 mg/kg
2004	2253	0,42 mg/kg
2005	2563	0,34 mg/kg
2006	2757	0,25 mg/kg

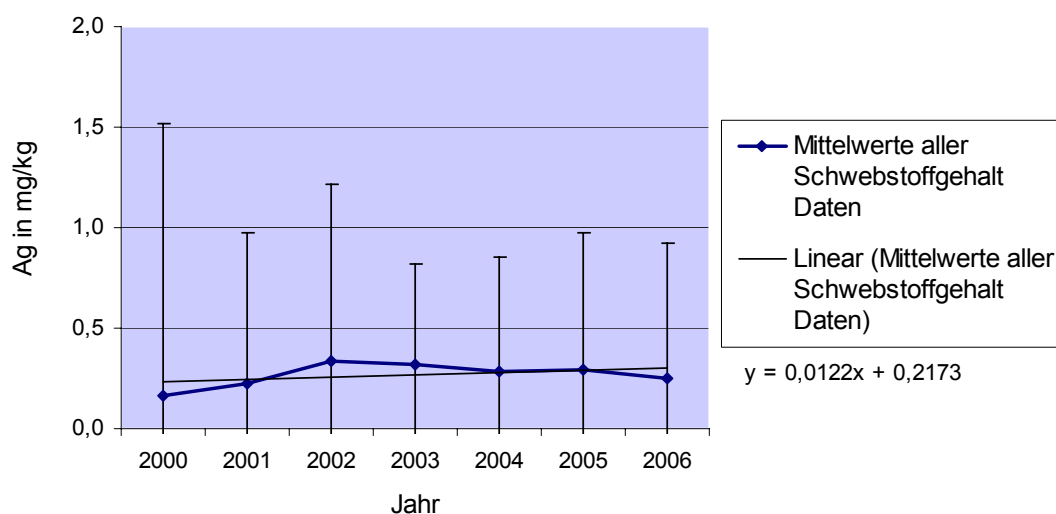


Abbildung 11: Durchschnittlicher Silber Gehalt im Schwebstoff der Fließgewässer

In der Tabelle 12 wird ersichtlich, dass Sachsen einen hohen Anteil an der Gesamtsumme der Messdaten einnimmt. Jährlich sind ca. 2.000 Messungen durchgeführt worden, der Großteil lag jedoch unter der BSG von 0,1 µg/l. Auf die Mittelwerte für Gesamtdeutschland hat die Datenmenge aus Sachsen einen stark "glättenden" Einfluss. Im Schnitt sind diese etwa zehn mal niedriger als die Mittelwerte der übrigen Bundesländer. Eine sinkende Tendenz der Gehalte ist von 2002 bis 2006 feststellbar. Eine gute Datenbasis liegt auch für NRW und Hessen vor, allerdings ohne ersichtlichen Trend. Für die Darstellung der Mittelwerte in der Abbildung 11, wurden die Standardabweichungen hinzugefügt. Um näherungsweise

einen Wertebereich des Silbergehaltes für Gewässer anzugeben, ist diese unbedingt zu berücksichtigen.

In der Abbildung 12 werden die Silbergehalte der Fließgewässer 1. Ordnung und <1. Ordnung miteinander verglichen. Es stellten sich jedoch keine merklichen Differenzen heraus.

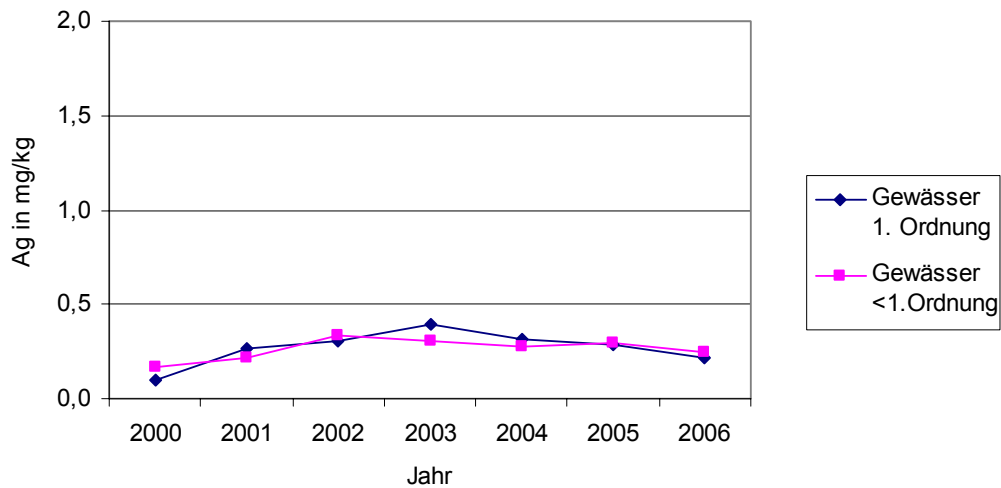


Abbildung 12: Durchschnittlicher Silber Gehalt im Schwebstoff der Fließgewässer nach Gewässerordnung

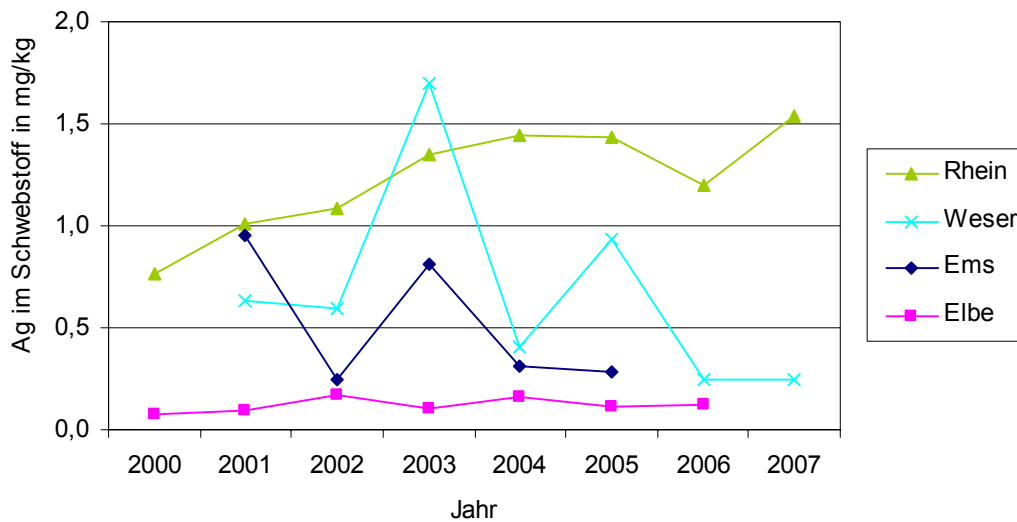


Abbildung 13: Mittlerer Schwebstoffgehalt der Gewässer 1. Ordnung

Es liegt ein Widerspruch in der sinkenden Tendenz des gelösten Ag-Gehaltes in NRW und dem steigenden Schwebstoff Gehalten im Rhein.

4.2.3 Silberkonzentrationen in Sedimenten

Insgesamt sind Sedimentdaten der Fein- und Gesamtfraction eingegangen, da mehr Daten der Gesamtfraction (< 2000 µg/l) eingegangen sind, wurden diese der Auswertung zugrunde gelegt.

Bei den Silberkonzentrationen im Sediment, die im Mittel zwischen 0,4 und 3,1 mg/kg liegen, ist bei den Messwerten aus Nordrhein-Westfalen ein Rückgang über die Jahre 2004 bis 2007 feststellbar. Die höchsten Mittelwerte von Gewässern werden mit 3,73 mg/kg erreicht und die höchsten gemessenen Einzelwerte liegen bei bis zu 10 mg/kg.

Tabelle 14: Messdaten von Sedimenten in Schwebstoffen
(Auf Bundes Länder aggregierte Daten des Schwebstoff bürtigen Sedimentes (Gesamtfraction))

Land	Jahr	Einheit	n	BGMin	BGMax	Min	MW	Max	n <BG	% < BSG
HH	2001	mg/kg	6	<0,1		0,4	0,95	2,10	0	0,0
NDS	2001	mg/kg	63	<2,1		1,0	1,07	2,50	62	98,1
NDS	2002	mg/kg	40	<2,0		1,0	1,00	1,00	40	100,0
NRW	2003	mg/kg	24	0,5	1,0	0,5	2,11	10,00	7	29,2
NRW	2004	mg/kg	33	0,4	1,0	0,2	0,79	2,50	14	42,4
NRW	2005	mg/kg	42	0,4	1,0	0,2	0,61	4,50	25	59,5
SaAn	2005	mg/kg	15	2		1,0	2,54	5,30	6	40,0
NRW	2006	mg/kg	12	0,4	1,0	0,2	0,58	1,60	7,0	58,3
SaAn	2006	mg/kg	11	2,0	0,0	2,0	3,15	4,30	0,0	0,0
NRW	2007	mg/kg	21	0,4	1,0	0,2	0,42	4,30	14,0	66,7

Tabelle 15: Mittelwerte von Sedimenten der Gesamtfraction

Jahr	∑ an Einzelmessungen	Mittelwerte für das Sediment der Gesamtfraction
2001	69	1,06 mg/kg
2002	40	1,00 mg/kg
2003	24	2,11 mg/kg
2004	33	0,79 mg/kg
2005	57	1,11 mg/kg
2006	23	1,81 mg/kg
2007	21	0,42 mg/kg

Eine Grafik der Mittelwerte des Sediments ist nicht aufgeführt. Bezieht man die aktuellen Messwerte aus 2007 ein ergibt sich ein negativer Trend und ohne die aktuellen Werte ein positiver Trend. Da der Konsens bisher tendenziell eher positive Steigungen ergeben hat und die Daten nicht ganz deutlich sind, wurde darauf verzichtet.

Sediment Feinfraktion: Es liegen Daten aus den Jahren 2000, 2001 und 2002 vor. Aus den Daten wurden Mittelwerte für die Gewässer des jeweiligen Herkunftslandes erstellt. Insgesamt wurden 158 Einzelmessungen an 24 Oberflächengewässern erfasst. (HH: 6, NDS: 103,

SA: 47). Davon lagen mehr als 100 unter der BSG. Die höchsten Mittelwerte⁵² liegen bei 22 mg/kg, 14 mg/kg und 2 mg/kg. Weitere fünf auf die Gewässer aggregierte Mittelwerte liegen zwischen 1 -2 mg/kg. Die höchsten gemessenen Einzelwerte liegen bei 64 mg/kg, 37 mg/kg und 4 mg/kg.

4.2.4 Qualitätskriterien und deren Überschreitungen

In der Veröffentlichung des UBA (2005a) wird bezüglich der EG-Richtlinie 76/464/EWG für die Stoffe der Liste II, eine Qualitätsnorm für Silber im Schwebstoff auf 2 mg/kg festgelegt. Das Qualitätskriterium für gelöstes Silber wurde auf 0,03 µg/l festgelegt (Nendza, 2003).

Im UBA (2005a) werden Schwebstoff Daten aus den Jahren 2002 bis 2004 ausgewertet. Der Zielwert wird in 10 bis 25 % der Messstellen überschritten. Generell gilt, dass die erhobenen Konzentrationen aus natürlicher und anthropogener Herkunft stammen. Nendza (2003) hält fest, dass es in der Regel durch anthropogenen Einfluss zu erhöhten Oberflächenkonzentrationen von Silber kommt. Für vereinzelte Gewässer gibt es Hinweise auf die Ursachen der Überschreitung. Diese sind für die Auswertung der vorliegenden Arbeit, welche Daten aus den Jahren 2000 bis 2007 berücksichtigt, ebenso relevant und daher nachfolgend zitiert.

Die Überschreitungen der Qualitätskriterien in Hessen sind darauf zurückzuführen, dass die Wasserführung des Gewässers zu einem Großteil durch kommunale Abwassereinleitungen gespeist wird. Die Einträge in NRW stammen aus dem Erzbergbau. In Sachsen-Anhalt sind die Überschreitungen der Qualitätsziele für Schwebstoffe in der Mulde/Dessau auf Altlasten im Einzugsgebiet zurückzuführen. Die Überschreitungen in Hamburg stammen von Oberanliegern.

Folgende Maßnahmen wurden in Erwägung gezogen. Im Einzugsgebiet des Gewässers in Hessen, das durch kommunale Abwassereinleitungen belastet wurde, sollte geprüft werden, ob und ggf. welche Möglichkeiten zur weiteren Verminderung der Schwebstoffkonzentration im kommunalen Abwasser, insbesondere dem abgeschlagenen Niederschlagswasser, bestehen. In Nordrhein-Westfalen werden Maßnahmen zur Reduzierung des Eintrags durch den Erzbergbau geprüft. Das Saarland überprüft die Abwassersituation eines Fotogroßlabors. Maßnahmen in Hamburg sind teilweise nicht möglich.

Es ist davon auszugehen, dass der Haupteintragspfad von Silberemissionen über Kläranlagen in die Gewässer gelangt. Messdaten von Klärwerken sind daher von besonderem Interesse.

⁵² Die Werte wurden in Gewässern > 1. Ordnung gemessen.

4.3 Silberkonzentrationen in der Kläranlage

4.3.1 Zuläufe/Abläufe

Silber gelangt aus unterschiedlichen Quellen in die kommunalen Kläranlagen. Angefangen von Amateurfotografen über viele kleine und mittlere Fotolabors, Krankenhäuser/Arztpraxen bis hin zu großen Labors. Dies wurde auch in einer Studie für Wien (Daxbeck et al., 2000) bestätigt, vergleiche Abbildung 5. Obwohl der Anteil der digitalen Fotografie zunimmt, gibt es in der Gesundheitspflege aus Archivierungsgründen ein Festhalten an klassischen Fotografie Verfahren. Bei der Silber-Stoffflussanalyse für Wien verblieb ein ungeklärter Input in die Kanalisation von 37 %. Hierzu gehören Silbereinträge aus der Reinigung von silbernen Bestecken, Schüsseln, Vasen u. ä. im Haushalt und auch biozides Silber.

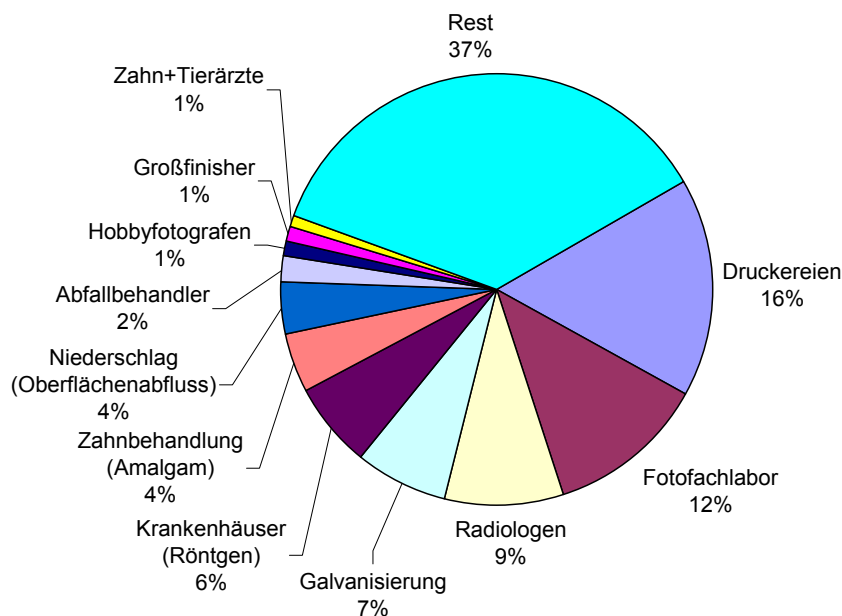


Abbildung 14: Zentrale Herkunftsbereich für Silber im Wiener Abwasser (Daxbeck et al., 2000)

Gelöste Silberverbindungen werden sehr leicht durch reduzierende Substanzen in elementares Silber überführt. Die Silberionen bilden mit Schwefelwasserstoff und allgemein mit Molekülen, die Thiolgruppen enthalten, unlösliche Verbindungen. Aus diesem Gründen tritt Silber im häuslichen Abwasser überwiegend in ungelöster Form auf. Der durchschnittliche Anreicherungsfaktor ist 4000 l/kg, woraus sich eine Elimination von 67 % errechnet⁵³.

In Versuchen zur Wirkung von Silber auf die Klärschlammfäulung in Kläranlagen in einer Versuchskläranlage wurde bereits vor Erreichen der biologischen Behandlungsanlage die Hälfte der eingeleiteten Mengen an löslichen Silberverbindungen in schwerlösliche Verbindungen

⁵³ Nach Koppe & Stozek (1999): Eliminationsrate [%] = Anreicherungsfaktor / 60

dungen überführt oder an Feststoffe des Abwassers absorbiert (Leonhard & Pfeiffer, 1985). Dieser Teil des Silbers gelangt somit aus der Vorklärung, unter Umgehung der biologischen Behandlungsstufe, direkt in den ausfallenden Klärschlamm.

Nach Koppe & Stozek (1993) beträgt die durchschnittliche Konzentration im kommunalen Abwasser rund 10 µg/l. Die Zu- und Abläufe der Kläranlagen werden in der Regel nicht beprobt, daher liegen nur aus einem Bundesland aktuelle Silbermessungen vor. Hierbei beträgt die Konzentration des Einlaufs im Mittelwert ca. 25 µg/l und die Konzentration des Ablaufs zwischen 11,5 und 1,8 µg/l (s. Tabelle 16).

Tabelle 16: Silbergehalte beim Auslauf und Einlauf einer Kläranlage

[Gesamtproben in µg/l]	Jahr	n	MW	Median	Max	n < BG
Kommunale Kläranlage, Einlauf	2005	3	25,43	24,70	29,30	0
Kommunale Kläranlage, Auslauf	2005	4	11,48	11,05	16,40	0
Kommunale Kläranlage, Auslauf	2006	5	1,76	1,50	3,10	0

4.3.2 Klärschlämme

Messungen von Nanosilber im Klärschlamm wurden nach eigener Recherche nicht durchgeführt. Bei einer bundesweiten Erhebung konnte nur vom Bundesland Hessen Angaben zum Silbergehalt im Schlamm von Kläranlagen gemacht werden. Im August 2002 wurde der Schlamm von 9 kommunalen Kläranlagen jeweils einmal beprobt, wobei Silbergehalte zwischen 4 mg/kg TS und 26,3 mg/kg TS im Schlamm gefunden wurden. Der Mittelwert der Messungen lag bei 12,7 mg/kg TS. Bei im gleichen Zeitraum beprobten industriellen Kläranlagen lag der Mittelwert bei 1,7 mg/kg TS (mit Messwerten zwischen < 0,2 bis 3,1 mg/kg TS).

Aus Gesprächen mit Mitarbeitern ausgewählter größerer Kläranlagen, z.B. Hamburg, ergab sich, dass Silber nicht gemessen wird. Eine längere deutsche Zeitreihe liegt aber von der Stadtentwässerung Pforzheim vor. Die Klärwerke in Karlsruhe und Nürnberg haben die Anfrage im Rahmen des Gutachtens zum Anlass genommen, Messungen durchzuführen.

In der Literatur finden sich durchschnittliche Silbergehalte im Faulschlamm von 40 mg/kg Trockenmasse (Koppe & Stozek, 1993). In einem Projekt zur Bilanzierung von Schwermetallen aus dem Jahre 1985 (Firk, 1986) wurden drei mechanisch-biologische Kläranlagen von der RWTH Aachen untersucht. Die Silbergehalte der Klärschlämme lagen im Mittel bei 35 mg/kg TS, 31 mg/kg und 28 mg/kg. In einer Klärschlammuntersuchung in Barcelona wurden 0,006 bis 6,4 mg/kg Trockenmasse gefunden (Nutter et al., 1992). Für Wien wird für 1999 eine mittlere Konzentration von 14,5 mg/kg Trockensubstanz (2 bis 25 mg/kg TS) angegeben, wobei die Fracht von 1996 bis 1999 eine fallende Tendenz aufweist (Daxbeck et al., 2000). Dieser Tendenz folgen auch die Daten für die zwei Stockholmer Kläranlagen, die sich im Internet finden lassen, vergleiche Abbildung 15 und Tabelle 17.

Bemerkenswert ist nach Koppe & Stozek (1993) die einwohnerspezifische Fracht, die in München bei 0,5 mg/(E·d) lag und je nach der sozialen Struktur der Teileinzugsgebiete zwischen 0,1 bis 4 mg/(E·d) schwankte.

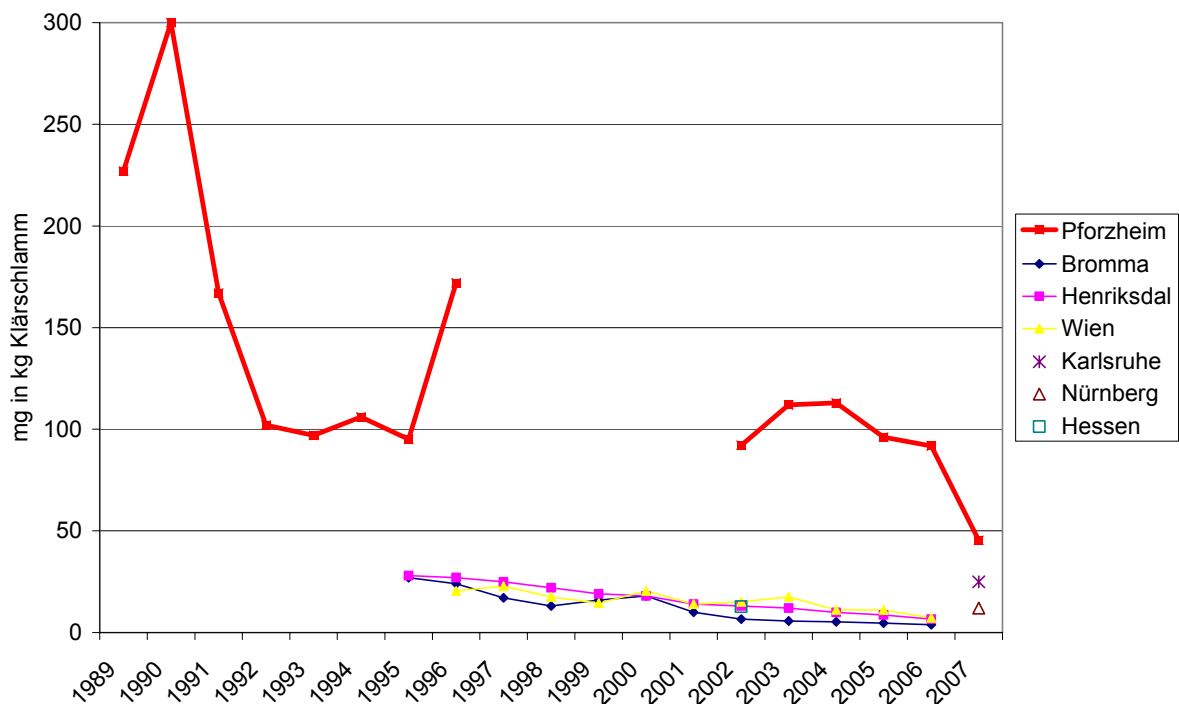


Abbildung 15: Konzentration von Silber im Klärschlamm verschiedener Kläranlagen

Tabelle 17: Silbergehalte von Klärschlämmen kommunaler Kläranlagen [mg/kg Tr]

	Wien	Klärschlamm Stockholm		Karlsruhe	Pforzheim	Hessen	Nürnberg
		Bromma	Henriksdal				
1989					227		
1990					300		
1991					167		
1992					102		
1993					97		
1994					106		
1995			27	28	95		
1996	20,5	24	27		172		
1997	22,8	17	25				
1998	17,5	13	22				
1999	14,5	16	19				
2000	20,5	18	18				
2001	14,0	10	14				
2002	15,1	6,6	13		92	12,7	
2003	17,5	5,7	12		112		
2004	11,1	5,3	9,9		113		
2005	11,0	4,6	8,6		96		
2006	7,3	3,8	6,6		92		
2007				25	45		12

5 Risikoanalyse

Eine Risikoanalyse beruht auf der Verknüpfung einer Expositions- mit einer Wirkungsanalyse. Dabei versteht man unter Exposition (ex-ponere) soviel wie "aussetzen" oder das "ausgesetzt sein" eines Organismus gegenüber einem Einfluss. Die Expositionsermittlungen werden hinsichtlich des Eintragsweges und Eintragsart, Menge und Intensität, (Konzentration des Stoffes) und der Dauer durchgeführt. Die Ermittlungen werden bezüglich eines Stoffes, in diesem Falle Silber/Silberionen und der exponierten Kompartimente (Wasser, Boden, Luft) zum Schutze der Umwelt durchgeführt. In der Risikobewertung erfolgt die Ermittlung schädlicher Wirkungen und gegebenenfalls die Ermittlung der Dosis-Wirkungsbeziehungen sowie eine Risikobeschreibung. Die Bewertung kann die Schlussfolgerungen zulassen, dass der Stoff zu keiner unmittelbaren Besorgnis Anlass gibt. Eine erneute Überprüfung erfolgt dann erst, z.B. aus Gründen von Überschreitungen. Gibt der Stoff Anlass zur Besorgnis, besteht Handlungsbedarf. Die Behörde trifft Entscheidungen über das weitere Vorgehen. Das bedeutet i.d.R., dass weitere Informationen eingeholt werden oder Empfehlungen zur Risikominderung gegeben werden.

Über die Risikobewertung berichtet die Behörde an die Eu-Kommission (Roempp, 2007). Bis August 2008 ist die Risikobewertungsrichtlinie 93/67/EWG aktiv und wird anschließend durch die REACH Verordnung neu geregelt werden.

Eingangsdaten

Für Risikoanalysen müssen verschiedene Eingangsdaten ermittelt werden, worin ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit lag. In Kapitel 7 wurden Messdaten der Oberflächengewässer und Kläranlagen Deutschlands ausgewertet. Die gemessenen Umweltkonzentrationen gehen als **PEC** (predicted environmental concentration) Parameter ein. In der Anwendung von Risikoanalysen werden auch häufig Abschätzungen auf Basis von Modellrechnungen durchgeführt. Weitere Eingangsdaten für die Risikoabschätzung sind die akute- und chronische Toxizität der Stoffe auf Organismen. Für viele Schadstoffe gilt, dass sie aus kontinuierlichen Anwendungen oder Prozessen emittieren und über Wochen oder Monate auf Organismen einwirken und Einfluss nehmen auf Stoffwechsel- oder Wachstumsrate, Größe oder Reproduktion. Diese Langzeit Effekte drücken sich in dem **NOEC**⁵⁴ Parameter aus. Akute Toxizitäten sind Expositionen von wesentlich geringerer Zeitdauer, meistens zwischen 48 bis 96 Stunden. Als Parameter wird der **LC₅₀**⁵⁵ bzw. der **EC₅₀**⁵⁶ bestimmt. Geeignete Testverfahren auf akute bzw. chronische aquatische Toxizitäten, werden in den "OECD - Guidelines for the Testing of Chemicals" bestimmt. Die ermittelte Toxizität des sensitivsten Organismus geht als Effektwert in die Berechnung des PNEC ein, nachdem der Wert durch einen Sicherheitsfaktor dividiert wurde.

⁵⁴ **NOEC** (no observed effect concentration) ist die in einem chronischen Toxizitätstest ermittelte höchste Schadstoffkonzentration, die gerade keine Beeinträchtigung eines Organismus in Morphologie, Physiologie, Wachstum, Entwicklung oder Lebenserwartung mehr verursacht. (www.lfu.bayern.de, Zugriff 23.01.2008)

⁵⁵ **LC** (lethal concentration). Konzentration eines Wirkstoffs in Wasser (mg/L), Erdreich oder Atemluft (mg/m³) bei der innerhalb eines definierten Zeitraums ein angegebener Prozentsatz der exponierten Lebewesen stirbt. Beispiel: **LC₅₀** gibt die mittlere letale Konzentration an, die nach Aufnahme über die Atemwege oder im aquatischen bzw. terrestrischen Bereich über Kiemen oder Haut, die Hälfte der Versuchstiere tötet. (Roempp, 2007).

⁵⁶ **EC** (effective concentration) Konzentration eines Stoffes, die eine bestimmte Stärke einer Wirkung (toxischer Effekt) in einem Testsystem hervorruft. Der Begriff wird zusammen mit einer numerischen Angabe verwendet, die sich auf den Prozentsatz der Wirkung bezieht (Roempp, 2007).

Der **PNEC** (predicted no effect concentration) wird definiert als die vorausgesagte höchste Konzentration eines Stoffes in der Umwelt ohne Wirkung (Roempp, 2007). Er stellt somit einen bedeutenden ökotoxikologischen Schwellenwert für die Risikoanalyse dar. Rechnerisch dargestellt ist der $PNEC = \text{niedrigster valider Wirkwert für einen Einzelorganismus (NOEC)} / \text{Bewertungsfaktor (manchmal auch als Sicherheitsfaktor bezeichnet; engl.: Assessment Factor - AF)}$

Tabelle 18: Bewertungsfaktor nach den TGD zur Ableitung eines PNEC

Datenbasis	Bewertungsfaktor (AF)
L(E)C ₅₀ Kurzzeittests	1000
NOEC aus einem chronischen Test (Fisch oder Daphnie)	100
NOECs bei zwei chronischen Tests für unterschiedliche trophische Ebenen	50
NOECs bei drei chronischen Tests für unterschiedliche trophische Ebenen	10

Der Ablauf einer Risikoanalyse und deren Eingangsdaten sind in der Abbildung 16 zusammenfassend dargestellt. Aus der Ermittlung der PEC und PNEC Daten erfolgt die Risikobewertung über deren Verhältnis.

[Risikoquotient: $PEC \text{ (Umweltkonzentration)} / PNEC \text{ (Wirkkonzentration)}$] Ist der Quotient $PEC/PNEC < 1$ besteht voraussichtlich keine Gefahr. Sollte das $PEC/PNEC$ Verhältnis > 1 liegen besteht durch die Überwachungsbehörde Handlungsbedarf.

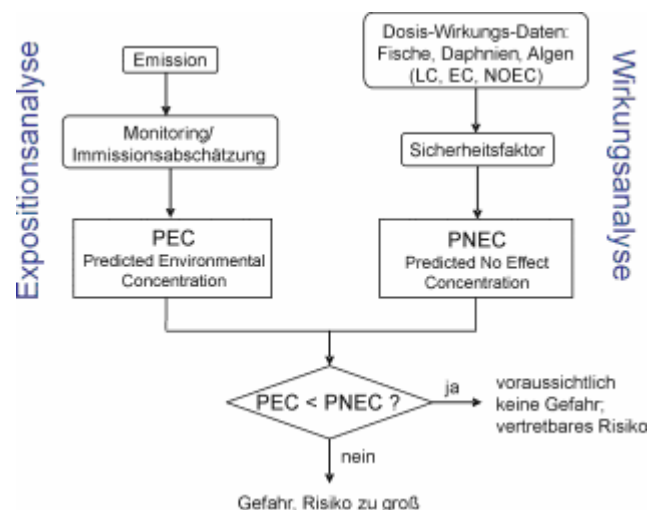


Abbildung 16: Risikoanalyse für aquatische Lebensgemeinschaften in einem Oberflächengewässer (Quelle: LfU - Bayern⁵⁷)

⁵⁷ http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/fachinformationen/chemikalien_gewaesser/index.htm

Eine Risikobewertung wurde vom Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (IME) im Rahmen des UBA Forschungsprojektes: "Bewertung der Umweltexposition von Silberionen aus Biozidprodukten" durchgeführt. Der Fokus der Risikobewertung liegt auf den ökotoxikologischen Wirkungen auf "Nicht-Ziel-Organismen". Dabei lag der Schwerpunkt im aquatischen Bereich bei den Süßwasserorganismen. In der Ausarbeitung wurde Wert darauf gelegt, einen allgemeinen Eindruck über die toxische Wirkung von Silber auf Organismen in Gewässern zu vermitteln.

Folgende Aspekte wurden bei der Bearbeitung durch das IME berücksichtigt:

1. Abhängigkeit der Toxizität von der Silberform (Silberverbindung, Silbernanopartikel)
2. Toxizität in der Wasserphase (aquatische Toxizität) und Boden / Sediment
3. Sensitivität der verschiedenen Organismengruppen
4. Umweltrelevante Einflussgrößen für die Toxizität
5. Wirkung von Silber in Kläranlagen und Folgen für Klärschlamm

Darüber hinaus hat das IME eine Auswahl an Kriterien zusammengestellt, um den orientierenden Charakter der Ergebnisse zu vermitteln:

1. Lagen für einen Organismus Werte zu mehreren Silberverbindungen vor, wurde auf Grund der deutlichen Wirkung in der Regel der Wert für AgNO_3 übernommen. Nur exemplarisch zur Darstellung von generellen Tendenzen wurden die Ergebnisse auch für weitere Silberverbindungen aufgeführt.
2. Wurden mehrere Arten eines Organismus getestet (z.B. mehrere Algenarten, Fischarten), wurden schwerpunktmäßig die Ergebnisse aufgeführt, die mit Arten aus den Standardtests (Tests nach Richtlinie, z.B. OECD 201) durchgeführt wurden.
3. Von den Organismen, die nicht bei der Routineprüfung berücksichtigt werden (z. B. Amphibien, Mollusken), wurden nur exemplarisch Daten berücksichtigt. Bei der Auswahl wurde Wert darauf gelegt, einen Eindruck über die Verteilung der Sensitivität zu erhalten. Lagen mehrere Arten pro Gruppe vor, wurde ein empfindlicher Organismus ausgewählt.

5.1 Ergebnisse der Risikobewertung

Die Risikoabschätzung und -bewertung⁵⁸ wurde durch das Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (IME), auf der Basis des Technical Guidance Document (TGD)⁵⁹ zur Chemikalienbeurteilung durchgeführt. Die TGD sind Leitfäden, welche die Gesetzgebung der Risikobewertung von neuen und alten Stoffen von Biozidprodukten innerhalb der Europäischen Gemeinschaft unterstützen. Sie sind für den Schutz der aquatischen Umwelt konzipiert (UBA 2005b).

Für die PNEC Berechnungen sind drei verschiedene Ansätze ausgewählt worden, nach denen die Berechnungen erfolgten. Der erste Ansatz betrachtet Wasserorganismen aus drei Stufen der Nahrungskette, sogenannte trophische Ebenen.

⁵⁸ Als Risikobewertung bezeichnet man das Verfahren der rationalen Urteilsfindung, in der die Schlussfolgerungen aus der Risikoabschätzung geprüft werden. Sie begründet Entscheidungen zum Handlungsbedarf (Roempp, 2008).

⁵⁹ European Chemicals Bureau (2003): Technical Guidance Document on Risk Assessment.

Pflanzen - Algen

Wirbellose – Wasserfloh (Daphnien)

Wirbeltiere – Fische

Aus den Daten wird der niedrigste EC₅₀ bzw. LC₅₀ ausgewählt und zur PNEC Berechnung herangezogen. In der Literaturrecherche des IME wurden Daphnien und Algen als die sensitivsten Organismen ermittelt (Elnabarawy und Welter (1986), (Bowles et al., 2002) zitiert in Hund-Rinke et al. (2007). Dabei wurde nicht berücksichtigt, ob die Werte aus Studien resultieren, die nach Richtlinien durchgeführt wurden. Im zweiten Ansatz wurden nur EC/LC Werte ausgewählt, die aus standardisierten Richtlinien stammen. Der dritte Ansatz berücksichtigt NOEC Werte, die aus plausiblen Studien stammen. In Abhängigkeit der zugrunde gelegten Daten ergeben sich folgende PNEC's: Ansatz (I) 0,2 ng/l, Ansatz (II) 1,5 ng/l und Ansatz (III) 0,02 ng/L (Tabelle 18).

Tabelle 19: PNECs für Silber in Abhängigkeit der zugrunde gelegten Daten (UBA, 2007)

Substanz	Datenbasis	Validität	Bewertungsfaktor	PNEC auf Basis von empfindlichstem Test
Basis: LC₅₀ bzw. EC₅₀ - empfindlichste Werte				
AgNO ₃	<i>Pimephales promelas</i> : LC ₅₀ = 4,1 µg Ag/L	p	1000	0,2 ng/L
	<i>Daphnia magna</i> : EC ₅₀ = 0,2 µg Ag/L	p		
	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> : EC ₅₀ = 0,4 µg Ag/L	p		
Basis: LC₅₀ bzw. EC₅₀ aus Studien, die nach Richtlinie durchgeführt worden waren				
AgNO ₃	<i>Pimephales promelas</i> : LC ₅₀ = 4,9 µg Ag/L	v	(1000) nur 2 valide Datensätze	1,5 ng/L
	<i>Daphnia magna</i> : EC ₅₀ = 1,5 µg Ag/L	v		
Basis: NOEC bzw. NOEC extrapoliert aus MATC (NOEC = MATC/√2; EC 1996)				
AgNO ₃	<i>Pimephales promelas</i> : MATC = 0,4 µg Ag/L	v	50	0,02 ng/L (Basis: 0,001 µg/L) 8 ng/L (Basis: 0,1 µg/L; gewählt aufgrund der Diskrepanz bei den Ergebnissen der Daphnientests)
	<i>Ceriodaphnia dubia</i> : NOEC = 0,001 µg Ag/L	p		
	Sorption an Futter berücksichtigt: NOEC = 8,01 µg/L	v		

Die Differenzen der Ergebnisse erklären sich daraus, dass die Studien mit unterschiedlichen Versuchsbedingungen durchgeführt wurden. Erläuterungen dazu in Hund-Rinke et.al (2007) bzw. in der Primärliteratur von Elnabarawy & Welter (1986) und Bowles et.al (2002).

Für die Risikoabschätzung werden die PNEC mit PEC Werten ins Verhältnis gesetzt. Das Risiko wird als tolerabel eingeschätzt, wenn das PEC/PNEC Verhältnis kleiner 1 ist (Hund-Rinke et al. 2007). Um die Eingangsdaten der PEC Berechnung zu erhalten, wurden Messdaten der Oberflächengewässer aus Deutschland ermittelt und ausgewertet (Siehe Kapitel 7). In die PEC Berechnungen gehen die mittleren Konzentrationen der Bundesländer ein. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 20 dargestellt. Auffallend sind die großen Differenzen zwi-

schen den Werten. Das niedrigste PEC/PNEC Verhältnis ergibt einen Wert von 7,5 und das höchste Verhältnis einen Wert von 5850. Es ist daher zu berücksichtigen, dass die ökotoxikologischen Auswertung (Untersuchungen) des IME mit dem leicht löslichen AgNO₃ durchgeführt wurden. Diese Verbindung ist leicht löslich und wird in Gewässern mit Salzen und hohem DOM (Dissolved Organic Matter) in dieser Form nicht vorliegen. Man kann davon ausgehen, dass ein Großteil des Silbers als Silbersulfid vorliegt, welches eine geringere Toxizität aufweist und woraus sich ein geringeres PEC/PNEC Verhältnis ergeben würde. Laut UBA (2007) finden sich Hinweise in LeBlanc et al. (1984), dass Silberchlorid um den Faktor 300 weniger toxisch als freie Silberionen ist und bei Silbersulfid beträgt der Faktor 15.000. Damit ergäben sich PEC/PNEC Verhältnisse, die in einem tolerablen Bereich lägen (Hund-Rinke et.al 2007).

Da nach Blaser (2006) Silber in Gewässern immer als Silbersulfid vorkommt, wurde eine weitere Expositionsabschätzung durchgeführt, um die Ergebnisse zu untermauern. Dazu hat das IME für Daphnien EC₅₀ Werte für AgS₂ ermittelt (EC50: > 635µg/l). Unter Berücksichtigung eines Bewertungsfaktors von 1000 ergibt sich ein PNEC von > 635 ng/l (AgS₂), der im Bereich der angegebenen PEC-Werte liegt. Damit würde der Schwellenwert von 1 unterschritten. Die Schlussfolgerung lautet: „Das Umweltrisiko ist auf Basis der vorliegenden Datengrundlage gering, aber nicht vollkommen auszuschließen“ (Hund-Rinke et.al 2007).

Tabelle 20: Risikoabschätzung für Oberflächenwasser (UBA, 2007)

Datengrundlage	Konzentration	PNEC (Basis: Ag aus AgNO ₃)	PEC/PNEC	Schwellenwert
Länderdaten (Mittelwerte) Sachsen Bayern NRW	60 ng 1170 ng 698 ng	0,2 ng/L 1,5 ng/L 8 ng/L	Sachsen 300 / 40 / 7,5 Bayern: 5850 / 780 / 146 NRW 3490 / 465 / 87	1
Blaser, 2006	Jahr 2010: 64 - 700 ng/L Jahr 2015: 109 – 1205 ng/L	0,2 ng/L 1,5 ng/L 8 ng/L	2010: 8 – 3.500 2015: 14 – 6.025	1

Für eine Risikoabschätzung ist die Datengrundlage der Gewässer am umfangreichsten. Mit den vorhandenen Daten von Klärwerken, Sedimenten und Boden wurde trotz geringer Datenmenge eine Abschätzung durchgeführt, um Anhaltspunkte über eine potentielle Toxizität zu erhalten. Für diese Daten liegen keine Informationen zu den vorliegenden Silberverbindungen vor, da immer der Gesamtsilberanteil bestimmt worden ist. Daraus resultiert, dass eine Abschätzung des bioverfügbaren Silbers in Form von Silberionen nicht möglich ist.

Für die Risikoabschätzung der Sedimente stehen aus der Literatur Wirkdaten von einem Organismus (Chironomiden/Zuckmücken) zur Verfügung, welche mit zwei unterschiedlichen Sedimenten durchgeführt wurden (Clay et al. 1999, zitiert in Hund-Rinke et.al (2007)). Da es sich um natürliche Sedimente handelt, unterscheiden sie sich von der Zusammensetzung des Sedimentes nach OECD Richtlinie (s. Tabelle 21). Die Bindigkeit des Sedimentes 1 ist aufgrund des höheren Tonanteils höher als bei Sediment 2. Daher wird davon ausgegangen, dass die erhobenen Wirkdaten eher der OECD Richtlinie entsprechen werden und dieser für die Erarbeitung eines Effektwertes herangezogen wurde.

Tabelle 21: Zusammensetzung verschiedener Sedimente für den Chironomidentest (UBA, 2007)

	Sediment 1 (Clay et al., 1999)	Sediment 2 (Clay et al., 1999)	Sediment nach OECD 218 / 219
Kies [%]	0,0	1,3	---
Sand [%]	54,2	95,3	75
Schluff [%]	37,6	3,4	--
Ton [%]	8,2	0,0	20
Organischer Anteil:	C _{org} : 0,87 %	C _{org} : 0,22 %	5 % Rinderdung

Die von den Bundesländern ermittelten Messdaten bezogen sich größtenteils auf die Sediment Gesamtfraktion und weniger auf die Feinfraktion⁶⁰. Weil die Sedimente, bei denen

Effektdata ermittelt wurden, zu beinahe 99% der Feinfraktion entstammen, wurde als Umweltkonzentration die Konzentration bezogen auf den Feinanteil gewählt. Für Sediment 1 wird der PEC/PNEC Schwellenwert (=1) schwerpunktmäßig unterschritten, weshalb keine uneingeschränkte Entlastung für Silber im Sediment gegeben werden kann. Es gilt allerdings zu betonen, dass nur ein Effektwert für nur einen Organismus vorliegt, was für eine fundierte Risikobeurteilung unzureichend ist (Hund-Rinke et.al 2007).

Für Klärschlamm liegen Messdaten mehrerer Städte vor. Der Trend der Silberkonzentration im Klärschlamm ist abnehmend, was in Abbildung 16 deutlich wird. Für die Risikoabschätzung wurden die vorliegenden Werte aus Stockholm, Wien, Karlsruhe und Nürnberg ab dem Jahr 2000 gemittelt, woraus sich ein Mittelwert von 12 mg/kg Trockensubstanz (TS) ergibt. Der Klärschlamm von Pforzheim wurde aufgrund der spezifischen Exposition durch die Schmuckindustrie getrennt betrachtet. Dessen Mittelwert liegt seit dem Jahr 2002 gemittelt bei 92 mg/kg TS. Es ist notwendig die Klärschlammkonzentrationen (mg/kg TS) umzurechnen, denn die ökotoxikologischen Daten beziehen sich auf Liter. Eine Umrechnung erfolgt unter der Annahme einer Klärschlammkonzentration von 3 g Trockenmasse/L (Pavlosthatis und Maeng, 2000 zitiert in UBA 2007). Zusammenfassend ergibt sich aus der Auswertung des IME, dass der Schwellenwert von 1 für das PEC/PNEC Verhältnis immer unterschritten wurde. Das Risiko könnte somit tolerierbar sein (Hund-Rinke et.al 2007).

Für die Risikoabschätzung der Bodenfauna und -flora liegen keine gemessenen Umweltkonzentrationen vor. Daher wurde eine theoretische Bodenkonzentration über die Klärschlammapplikation gewählt, der den Haupteintragspfad für Silber in den Boden bildet. Für die Berechnung der Bodenkonzentration wurden die maximale Applikationsmenge von 5 t/ha, eine Einarbeitungstiefe von 20 cm und eine Bodendichte von 1,5 g/cm³ zugrunde gelegt. Sowohl für Pflanzen als auch für Mikroorganismen führen die Wirkdaten zu PEC/PNEC-Werten, die über dem Schwellenwert von 1 liegen. Letzten Endes zeigten die Untersuchungen, dass die Wirkung von Klärschlamm auf Pflanzen sehr stark von der Qualität des Schlammes abhängig ist. Daher kann eine Aussage zu der Wirkung von Silber auf terrestrische Organismen auf der derzeitigen Datenbasis nicht getroffen werden.

⁶⁰ Korngröße: Feinfraktion < 2 mm (Sand, Schluff, Ton), Grobfraktion >2 mm (Kies, Geröll)

Tabelle 22: Risikoabschätzung auf Basis aktueller Umweltdaten

Kompartiment	Konzentration	Empfindlicher Testorganismus / Testparameter	PNEC	PEC/PNEC
Sediment	Feinfraktion: 1 – 22 mg/kg Gesamtfraktion: 1,2 mg/kg (Mittelwert von 2001 – 2007) (s. Kapitel 4.3)	<i>Chironomus tetans</i> – AgNO ₃ : EC ₅₀ : Sediment 1: 2750 mg/kg Sediment 2: 1.170 mg/kg NOEC: Sediment 1: 1700 mg/kg Sediment 2: 200 mg/kg	EC ₅₀ : Faktor 1000: Sediment 1: 2,75 mg/kg Sediment 2: 1,17 mg/kg NOEC: Faktor 100 Sediment 1: 17 mg/kg Sediment 2: 2,0 mg/kg	Feinfraktion: 0,4 – 8 0,9 - 19 0,1 – 1,3 0,5 - 11
Klärschlamm	12 mg/kg (Mittelwert Kläranlage mit Ausnahme von Pforzheim ab 2000; Tabelle 16)	Atmung – EC ₅₀ : [µg Ag/L] AgCl: 330.000 Ag ₂ S: > 10.000.000	Faktor 1000; [µg Ag/L]: AgCl: 330 Ag ₂ S: > 10.000	AgCl: 0,1 – 0,8 Ag ₂ S: < 0,004 – < 0,03
	92 mg/kg (Mittelwert Pforzheim ab 2002; Tabelle 16)	Faulungsprozess: NOEC > 100.000 µg/L	Kein Faktor definiert; Vorschlag Faktor 100, da Faulungsprozess langfristiger Vorgang und damit mit chronischem Test vergleichbar: > 1.000 µg/L	< 0,04 – < 0,28
	Unter der Annahme eines Anteils von Belebtschlamm von 3 g/L: 36 bzw. 276 µg/L	Reinigungsleistung – NOEC: > 1.850 µg/L	Faktor 100: > 18,5 µg/L	< 1,9 – <15
Boden	12 mg/kg; Basis für die Umrechnung: 5 t/ha, Einarbeitungstiefe: 20 cm; Bodendichte: 1,5: 20 µg/kg	Pflanzenwachstum: Effekt ab 14 mg/kg (ermittelt in mit Ag-haltigem Klärschlamm versetzten Boden)	Kein Faktor definiert; Faktor 1000, da kein chronischer Test: 14 µg/kg	1,4
		Regenwurm - NOEC: Ag ₂ S ₂ : 62 mg/kg (ermittelt in gespiktem Boden)	Kein Faktor definiert; Faktor 1000 als worst case: 62 µg/kg	0,32
		Mikroorganismen – EC ₅₀ : 7,9 mg/kg (ermittelt in gespiktem Boden)	Faktor 1000: 7,9 µg/kg	2,5

Fazit:

„Auf Basis der vorliegenden Daten könnte die Gefährdung für die Kompartimente "Wasser", und "Klärschlamm " akzeptabel sein. Für "Sediment" ist ein Risiko nicht gänzlich auszuschließen, doch scheint auch dieses gering zu sein. Bei allen Überlegungen ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Datenumfang sehr eingeschränkt ist und in der Regel mit Mittelwerten von aktuellen Umweltkonzentrationen gerechnet wurde. Einzelwerte können deutlich höher liegen. Für den Boden kann keine generelle Aussage getroffen werden, da die Datenglage sehr eingeschränkt ist" (Hund-Rinke et.al 2007).

6 Diskussion

Silberhaltige Biozide werden derzeit in sehr unterschiedlichen Bereichen eingesetzt:

- Wasserbehandlung
- Imprägnierung von Fasern
- Waschen und Waschmittel
- Farben und Lacke
- Kunststoffe
- Medizinische Anwendungen
- Spülen und Sanitärkeramiken
- Sonstiges (Desinfektionsmittel, Kosmetik, Reinigungsmittel u.a.)

Es ist sehr schwierig, Marktdaten zur silberhaltigen Bioziden zu erhalten. Das liegt zum Teil daran, dass die Akteure restriktiv mit marktrelevanten Informationen umgehen. Das gilt insbesondere für die große Unternehmen der Chemischen Industrie, weil der Markt relativ neu ist und die Größe des Marktes und die Anteile einzelner Firmen noch nicht klar sind. Daher wurden Daten aus der Literatur, aus Zulassungsdaten der BAuA und vor allem aus Interviews verwendet. Dabei zeigte sich auch, dass nicht in allen Produkten, die mit dem Label Nano beworben werden, auch Nanosilber enthalten ist.

Es wurde eine erste Abschätzung der eingesetzten Menge an Silber für Biozide durchgeführt, gestützt auf Veröffentlichungen und zahlreichen Interviews. Danach ergibt sich für das Jahr 2007 eine Einsatzmenge von 8.000 kg/a für Deutschland, wovon ca. 6.600 kg im Bereich der Wasserbehandlung eingesetzt werden. Ca. 1.100 kg Silber werden in Bereichen eingesetzt, in denen es auch als Nanosilber benutzt werden kann.

Bei den etablierten Wasserreinigungsverfahren wird Silber fast ausschließlich ionisch eingesetzt. Die Einsatzmengen silberhaltiger Biozide für Textilien sind aufgrund der sehr unterschiedlichen Veredelungsarten und Verarbeitungsverfahren schwer abzuschätzen, zum Teil werden Textilien einfach in Silbersalzen getränkt. Andererseits wird Silber auch als Nanopartikel im Hochpreis Segment der Funktionstextilien eingebaut. Es werden auch Weichspüler mit Nanosilber angeboten. Der Eintrag von Silber in das kommunale Abwasser ist aus diesem Anwendungsbereich, der auf ca. 500 kg/a geschätzt wird, derzeit am Größten.

In Farben und Lacken werden derzeit nur von wenigen Firmen Rezepturen mit Silber angeboten, das Marktpotential ist aber sehr hoch. Dies gilt auch für die Verwendung von Silbernanopartikel in Kunststoffen; die Polymere mit derzeit ca. 400 kg/a Silber sind daher der wesentliche Zielmarkt der Hersteller und Importeure. Im Bereich „Sonstiges“ werden ca. 160 kg/a eingesetzt; hier besteht das größte Anwendungsspektrum an Nanosilber.

Bis auf den Bereich „Innenraumfarbe“ sind alle Bereiche potentiell abwasserrelevant. Untersuchungen zu Leaching aus den Produkten liegen nicht vor, allenfalls Abschätzungen z. B. über Veränderungen der bioziden Wirkung in Textilien nach der Wäsche. Einige Hersteller von Nanosilber binden ihre Nanopartikel in größere Strukturen ein, um Arbeits- und Umweltsicherheitsaspekten Rechnung zu tragen.

Unter den in Tabelle 7 dargestellten Annahmen erhöht sich die Menge des eingesetzten bioziden Silbers auf 8.800 kg im Jahre 2015, wobei die wesentlichen Zuwächse in Anwendungsbereichen erfolgen, in denen auch Nanosilber eingesetzt wird.

Die in den Kapiteln 3 und 4 dargestellten und teilweise im Rahmen der Risikobeurteilung verknüpften Sachverhalte sollen im Folgenden noch stärker verzahnt werden.

Um die starke bakterizide, algizide und fungizide Wirkung des Silbers für Produkte und Anwendungen zu gewährleisten, müssen die Silberionen in Wechselwirkung mit den Organismen treten. Der Eintrag von Silberionen in die Umwelt, ist daher gegeben. Bei der Integration von Silbernanopartikeln in Produkte können diese in freier oder gebundener Form vorliegen.

In der Umwelt binden bzw. bilden Silberionen Komplexe mit anorganischen und organischen S-Verbindungen, Cl-Ionen und DOC, die als gelöste Kolloide vorliegen und/oder an Schwebstoffe adsorbiert werden. Bevorzugt werden die Silberionen an Thiol-Enzyme gebunden, wodurch bei Organismen eine hemmende Wirkung auf den Stoffwechsel gegeben ist (s. Kapitel 4.1). Die Bindung der Ionen an Kolloide kann zur Verlagerung von Silber führen, sodass der Eintragspfad, nicht mit dem Wirkort übereinstimmen muss.

Es wird nicht zwangsläufig die mikrobielle Aktivität in Abwasserbehandlungsanlagen beeinträchtigt, da das Silber in Form von Thiosulfaten und Sulfiden inaktiviert werden kann. (Ratte, 1999). Der S-Gehalt bestimmt die Bioverfügbarkeit der Silberionen enorm. Untersuchungen von verschiedenen Abwasserströmen und Oberflächengewässern ergaben, dass der S-Gehalt um mehrere Zehnerpotenzen über dem Silbergehalt liegt (Adams & Kramer, 1999, zitiert in Hund-Rinke et al. 2007). Aufgrund der hohen Affinität und der geringen Löslichkeit von Silbersulfid ist der Anteil wirksamer Silberionen in der Umwelt sehr gering. Dieser postulierten, nahezu vollständigen Elimination, steht die Aussage von Hogstrand & Wood (1998) entgegen, wonach der Anteil an freien gelösten Ag^+ -Ionen zumeist weniger als 40 % beträgt.

Die toxikologische Wirkung von Silber wird in Labortests großteils mit AgNO_3 untersucht. Diese Ergebnisse sind nicht ohne weiteres auf natürliche Gewässer zu übertragen, weshalb die Beurteilung des Risikopotentials für Silber ebenfalls nicht eindeutig geklärt ist. Eine Bestimmung des gelösten freien Ag^+ in natürlichen Gewässern ist jedoch nur, unter großem, für die Routineüberwachung nicht praktikablen Aufwand möglich (Adams & Kramer, (1999), Hogstrand & Wood (1998), (Ratte, 1999), zitiert in Nendza (2003)). Der bioverfügbare Anteil von Silber in Form von Ionen ist bisher nicht geklärt worden. Sicher ist, das Silber bioakkumuliert und ein Risiko für Konsumenten aquatischer Biota nicht ausgeschlossen werden kann (Nendza, 2003).

Wie in Kapitel 5 dargestellt, erscheint auf Basis der aktuell ermittelten Umweltkonzentrationen die Gefährdung für die Kompartimente Wasser und Klärschlamm akzeptabel zu sein, für das Sediment ist ein Risiko dagegen nicht gänzlich auszuschließen (Hund-Rinke et al. 2007). Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass für die Risikoanalyse als Datengrundlage Mittelwerte herangezogen wurden. Einzelwerte können deutlich höher liegen.

Bei ansteigender Umweltkonzentration durch erhöhten Silbereintrag, steigt auch das Risiko, speziell für Süßwasserkompartimente. Einschließlich Sediment ist dann eine nicht akzeptable Beeinträchtigung denkbar. Dabei spielt, wie bereits dargestellt, die Konzentration an Elementen bzw. Verbindungen, die zu einer Sorption bzw. einem Ausfällen von Silber führen, eine entscheidende Rolle. Dies macht deutlich, welche Bedeutung eine korrekte Expositionsabschätzung für die Beurteilung des Umweltrisikos speziell im Hinblick auf zukünftige Entwicklungen hat (Hund-Rinke et al. 2007).

Die generelle Einschätzung des Umweltgefährdungspotentials, wie sie im Rahmen der Diplomarbeit und dem Forschungsprojekt erarbeitet wurde, deckt sich im Wesentlichen mit der von Blaser et al. (2008).

Bezüglich des Risikos für das Kompartiment Boden und seine Funktionen kann aufgrund der eingeschränkten Datenbasis keine Aussage getroffen werden. Generell ist jedoch zu bedenken, dass im Rahmen des vorsorgenden Bodenschutzes ein Eintrag von persistenten Stoffen, zu denen auch Silber zählt, nicht erwünscht ist. Da für derartige Stoffe kein Abbau erfolgt, wird eine Anreicherung in der Umwelt erfolgen. Bei sich ändernden Umweltbedingungen sind daher unerwünschte Konsequenzen nicht auszuschließen. Dies würde bedeuten, dass der Eintrag zu minimieren ist. Da der Haupteintragspfad in den Boden der Klärschlamm darstellt, hieße dies, dass die entsprechenden Konzentrationen in diesem Medium zu begrenzen sind, bzw. Klärschlämme mit erhöhten Konzentrationen nicht für die landwirtschaftliche Nutzung freizugeben sind. Die Grenzwerte, ab denen ein Eintrag nicht mehr akzeptiert werden sollte, wären noch zu diskutieren und stellen primär eine politische Entscheidung ab, da Wirkwerte nicht als Basis herangezogen werden können (Hund-Rinke et al. 2007).

Resistenzbildung gegenüber Silber wurde bei verschiedenen Mikroorganismen und in verschiedenen Umweltkompartimenten beobachtet. Welche Bedeutung die Resistenzbildung in der Umwelt haben wird, hängt von der Konzentration an freien Silberionen ab. Da Silber ein partikelreaktives Element ist und mit zahlreichen organischen Verbindungen und anorganischen Elementen reagiert, ist die freie Ionenkonzentration im Vergleich zur Gesamtkonzentration gering. Dabei variieren die Aussagen zum Anteil an der Gesamtkonzentration, wie oben in diesem Kapitel bereits dargestellt, erheblich (Hund-Rinke et al. 2007).

7 Identifizierte Wissenslücken

Aus der Ergebniszusammenstellung wird deutlich, dass die Effekte von Silberverbindungen im aquatischen Bereich sehr umfassend untersucht wurden. Aus den Publikationen sind jedoch nur ansatzweise Informationen über die Verfügbarkeit des Silbers zu entnehmen. Bei den meisten Berichten wird von einer 100 %-Verfügbarkeit des Silbers ausgegangen, wodurch möglicherweise die Berechnungen der EC_{50} , LC_{50} oder NOEC-Werte zu hoch sind, da in der Realität eine Komplexierung und damit eine Reduktion der Silberkonzentration vorliegt. Darüber hinaus gibt es noch eine Reihe von Fragestellungen, die in der Literatur nicht oder für die vorliegende Fragestellung nur unzureichend behandelt wurde und die für eine umfassende Beurteilung der Wirkung von Silber von Bedeutung sind (Hund-Rinke et al. 2007). Als prioritär werden gesehen:

- Art und Menge der Emissionen aus silberhaltigen Produkten (experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung von emittierten Silberpartikeln und Ionen bei wichtigen Anwendungen).
- Untersuchungen zum Schließen der Stoffflüsse im kommunalen Abwasser durch Untersuchung der Emissionsquellen (Herkunft von > 35 % des Silbers im Klärschlamm ist unklar)
- Punktuelle Aktualisierung und Detaillierung der Mengenströme des eingesetzten Silbers und modellhafte Abschätzung der Depotemissionen aus antibakteriellen Produkten mit längerer Lebensdauer.
- Verbleib und Wirkung von Silberverbindungen bei Änderung der Umweltbedingungen (z.B. Abbau von organischer Substanz)
- Toxizität von Silbernanopartikeln im Vergleich zu Silberverbindungen: Berücksichtigung der unterschiedlichen Wirkweisen, Einfluss der Umweltbedingungen, Einfluss von Partikelgröße und –oberfläche, Elektronendichte, terrestrische und aquatische Organismen
- Terrestrische Toxizität von Silberverbindungen unter Berücksichtigung verschiedener Spezies
- Toxizität von Silberverbindungen auf Sedimentorganismen aufgrund der eingeschränkten Datenlage
- Erfassung der Silberverbindungen in der Umwelt und nicht nur Bestimmung der Silberkonzentrationen
- Durchführung aquatischer Tests mit umweltrelevanten Silberverbindungen in ausreichend hohen Konzentrationen, um bei der PEC/PNEC-Berechnung nicht nur auf Querschlüsse angewiesen zu sein.

Eine Validierung der Aussage, dass die Reinigungsleistung einer Kläranlage nicht beeinträchtigt ist, wäre wünschenswert. Die Gefahr einer Beeinträchtigung wird als gering angesehen.

Durch einen erhöhten Silbereintrag in die Umwelt ist zu erwarten, dass die Resistenzbildung zunehmen wird. Mechanismen der Bildung und Weitergabe sollten untersucht und Konsequenzen überdacht werden. Eine verstärkte Verwendung von Silber in Kleidungsstücken kann zu einer verminderten Wirkung beispielsweise bei medizinischen Anwendungen führen (Hund-Rinke et al. 2007).

8 Abwasserrelevante Silberstoffströme am Fallbeispiel der Stadt Karlsruhe

Ergänzend zu den bisher erhobenen Daten zu biozidem Silber, den Konzentrationen von Silber in der Umwelt und der Risikobewertung wird in diesem Fallbeispiel eine Silberstoffstromanalyse der Stadt Karlsruhe durchgeführt. Bedingt durch den Haupteintragsweg der Silberemissionen ins Abwasser wird speziell der abwasserrelevante Stoffstrom untersucht. Soweit bekannt ist, gibt es außer der bereits zitierten Studie der Ressourcen Management Agentur (Daxbeck et al., 2000) aus Wien keine Erfassung von Silberstoffströmen für Städte.. Jene hatten vor allem die industriellen Einleiter im Visier und neue Anwendungen für Konsumenten und Haushalte nicht berücksichtigt. In der aufwendigen Stoffflussanalyse konnten 67% der Silberfracht entsprechenden Gütern oder Branchen zugeordnet werden (s. Abbildung 14). Dass für mehr als 30 % des Silbers die Emissionsquellen nicht identifiziert werden konnten, zeigt, dass einige bedeutende Eintragsquellen bisher nicht bekannt waren und berücksichtigt wurden.

Durch die Quantifizierung des Einsatzes von silberhaltigen Bioziden in Deutschland (Kapitel 3 und Tabelle 8) wird in der folgenden Bilanzierung der Versuch unternommen, den abwasserrelevanten Silberstoffstrom zu schließen und damit bislang nicht berücksichtigte Quellen zu identifizieren. Gleichzeitig werden dadurch die Ergebnisse aus Kapitel 3 auf deren Konsistenz untersucht, indem die erhobenen Einsatzmengen im Verhältnis auf Karlsruhe übertragen werden und in die Bilanz eingehen.

Es sollen in der Bilanzierung die bislang bekannten "herkömmlichen" Eintragsquellen sowie die Emissionen der neu auf dem Markt erhältlichen Produkte berücksichtigen werden. Im Fokus stehen daher alle abwasserrelevanten Anwendungen, aus Industrie/Gewerbe und Haushalt, die potentiell Silber emittieren.

Im Rahmen der Recherche nach Silberkonzentrationen in der Umwelt, wurden in vielen Großstädten Deutschlands die Kläranlagen nach Daten befragt. Messreihen über mehrere Jahre konnten nur in Ausnahmefällen zur Verfügung gestellt werden. Unter anderem hat auch die Stadt Karlsruhe in einer Stichprobe den Silbergehalt analysiert. Dieser scheint, für eine Stadt ohne augenscheinlich verantwortliche Einleiter, sehr hoch zu sein. Ein Vergleich ist in Tabelle 17 und Abbildung 15 dargestellt.

Folgenden Fragestellungen soll in der Untersuchung nachgegangen werden:

- Aus welchen Gewerben resultieren Silber Emissionen und wie stark sind diese in Karlsruhe vertreten?
- Wie hoch ist der Anteil der Emissionen ins Abwasser aus dem Gewerbe und den Haushalten?
- Welche Emittenten haben an Relevanz zugenommen und welche haben abgenommen?
- In welchem Maße kommt es durch den Einzug der digitalen Bildverarbeitung zu einer Verringerung silberhaltiger Abwässer im fotografischen Gewerbe?
- Welchen Einfluss nimmt der Einsatz von biozidem Silber auf den Stoffstrom?
- Wie entwickeln sich die Einträge aus Produkten mit biozidem Silber in der Zukunft?

Der Silbergehalt im Abwasser ist von einer Vielzahl verschiedener Herkunftsbereiche abhängig. Weil die Strukturen von Gewerbe/Industrie und Haushalten in jeder Stadt unterschiedlich sind, ist die Untersuchung nicht repräsentativ für andere Städte.

8.1 Methodik

In die Bilanzierung gehen Daten der Abwasser Analytik aus einer Routineüberprüfung der Kläranlage ein, Umsatzmengen vom Abfallwirtschaftsamt Karlsruhe, sowie Daten und Informationen aus Interviews mit Vertretern jeweiliger Branchen. Somit wurde ein breites Spektrum an potentiellen Emittenten und Fachleuten zu der Thematik, Einsatzart und –menge,, Verschleppung und Entsorgung von silberhaltigen Abwässern befragt. Es konnten nur wenige Messdaten und Verbrauchsmengen für Karlsruhe eruiert werden. Diese Lücken konnten zum Teil durch Berechnungen bzw. Abschätzungen auf Basis der Literatur geschlossen werden.

Im Folgenden werden die Abwasserteilströme des Gewerbes und der Haushalte abgehandelt. Um die vielseitigen Abwässer aus dem Gewerbe in aller Kürze aufzugreifen, werden in Kapitel 8.2 einleitend die gesetzlichen Rahmenbedingungen dargestellt.

8.2 Gesetzliche Regulierung gewerblicher Abwässer

Das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) stellt den bundesrechtlichen Rahmen für den Gewässerschutz dar. Für Betriebe ist der § 7a "Anforderungen an das Einleiten von Abwasser" und der Verweis auf die Abwasser Verwaltungsvorschrift sowie dessen Anhänge von Interesse. Die Anhänge sind branchenspezifisch geordnet und legen die Anforderungen im Detail fest. Ein Silbergehalt wird in 6 von insgesamt 57 Anhängen der Abwasserverordnung für das produzierende Gewerbe geregelt. Die Grenzwerte gelten für Abwässer und müssen vor dem Vermischen mit anderen Abwässern eingehalten werden.

Anhänge der Abwasserverordnung in denen ein Grenzwert für Silber genannt wird:

- Anhang 39** Nichteisenmetallherstellung (Silber < 0,1 mg/l)
- Anhang 40** Metallbearbeitung, Metallverarbeitung (Herkunftsbereiche: Galvanik, Leiterplattenherstellung, Batterieherstellung; Silber: < 0,1 mg/l)
- Anhang 41** Herstellung und Verarbeitung von Glas und künstlichen Mineralfasern. (Spiegelherstellung < 3 mg/qm)
- Anhang 53** Fotografische Prozess (Silberhalogenid-Fotografie)
Fotografische Bäder: < 0,7 mg/l
Spülwasser: < 30 bis 70 mg/qm
- Anhang 54** Herstellung von Halbleiterbauelementen und Solarzellen. (Silber 0,1mg/l)
- Anhang 56** Herstellung von Druckformen, Druckerzeugnissen und grafischen Erzeugnissen (0,5 mg/l)

Das Landeswassergesetz von Baden-Württemberg konkretisiert die Rahmenbedingungen des Wasserhaushaltsgesetzes durch Landesverordnungen. Die Indirekteinleiterverordnung stellt sicher, dass bestimmte Anforderungen für Direkteinleiter auch für Indirekteinleiter gelten. Die Indirekteinleiterverordnung der Länder enthalten Schwellenwerte, bei deren Über-

schreitung ein Unternehmen Genehmigungspflichtig wird⁶¹. Das Wassergesetz von Baden-Württemberg (WG) setzt die Schwellenwerte für Silber auf eine Konzentration von 0,1 mg/l bzw. einer Fracht von 6 g/h fest. Der Schwellenwert ist nicht branchenspezifisch. Es wird sichergestellt, dass Einleiter von Abwässern in Kläranlagen bereits den Grenzwert für das Einleiten in freien Gewässern einhalten.

Das kommunale Satzungsrecht⁶² der Städte und Kommunen ist meist an der Indirekteinleiterverordnung angelehnt. Durch die Satzung ist die Stadt Karlsruhe dazu berechtigt, im erforderlichen Umfang Fremdkontrollen der Grundstücksentwässerungsanlagen durchzuführen und Abwasserproben zu entnehmen. Von ca. 110 Industriebetrieben in Karlsruhe sind 11 meldepflichtig. Lediglich zwei Betriebe in Karlsruhe sind derzeit aufgrund erhöhter Silberkonzentration im Abwasser genehmigungspflichtig.

Das Regelwerk der deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (DWA) Indirekteinleiterverordnung nicht häuslichen Abwassers (2005) enthält keinen Richtwert für Silber. Von einem Richtwert wird abgesehen, da die wesentlichen Einleitungen durch Anhänge zur Abwasserverordnung geregelt sind. Von Überschreitungen der Richtwerte aus der AbwV ist nach der DWA von keiner ernsthaften Besorgnis auszugehen.

8.2.1 Einleitung: Fotografische Prozesse

In fotografischen Prozessen fallen Abwässer mit hohen Konzentrationen an Silber und Schadstoffen an, die hohe BSB und CSB Werte haben. Zum Teil passieren Schadstoffe die Kläranlagen (EDTA) und belasten die Gewässer. Daher stehen die Abwässer seit langer Zeit im Blickwinkel des Gewässerschutzes. Einerseits durch die Kritik an den hohen Silberemissionen und andererseits dadurch, dass Silber ein kostbares Edelmetall ist, gibt es seit langer Zeit entsprechende Bemühungen von Seiten der Industrie, das Silber aus den Abwässern zurück zu gewinnen.

Aufgrund der Vielzahl an Branchen, bei denen fotografische Prozesse eingesetzt werden, sowie dem hohen Silberumsatz, sind fotografische Abwässer für die Analyse des Stoffstromes von besonderer Relevanz. Bereiche in denen fotografische Abwässer entstehen, sind unter anderem radiologische Untersuchungen in Kliniken und bei Ärzten, Gesundheits- und Vermessungsämter, Druckereien (Repro-Anstalten), Fotofachlaboren oder Mikrofilmbetrieben etc. Die Bedingungen für das Einleiten der Abwässer sind im Anhang 53 geregelt. Ausgenommen werden darin Abwässer von Kleinbetrieben oder Privatleuten mit einem Film- und Papierdurchsatz von weniger als 200 m² im Jahr. Eine Genehmigung nach Gewerberecht ist nicht notwendig, wenn kein Abwasser aus der Behandlung von Bädern anfällt. Daraus resultiert, dass kleinere Anlagen oft abwasserfrei betrieben und Verpflichtungen umgangen werden. Folgende Anforderungen sind darüber hinaus wesentlich:

- Für Betriebe von 200 bis 3.000 m² im Jahr gibt es keine Auflagen, so dass Spülwasser ohne weitere Vorbehandlung eingeleitet werden dürfen.
- Das Einleiten von Abwasser aus der Behandlung von Bädern wird mit **0,7 mg/l** Silber begrenzt.
- Nach Produktionsumfang der Betriebe gestaffelt, dürfen Betrieben mit einem Film- und Papierdurchsatz von 3.000 m² bis 30.000 m² in der Schwarz/Weiß- und Röntgenfotografie **50 mg/m²** und für Farbfotografie **70 mg/m²** nicht überschreiten.

⁶¹ entnommen der Vorschriftensammlung der Gewerbeaufsicht Baden-Württemberg (Version 03/2007)

⁶² 7/1 - Satzung der Stadt Karlsruhe über die öffentliche Abwasserbeseitigung (Entwässerungssatzung) letzte Fassung 2001. <http://www1.karlsruhe.de/Stadt/Stadtrecht/s-7-1.htm>

- Betriebe mit mehr als 30.000 m² werden auf **30 mg/m²** begrenzt

Die Schwellenwerte gelten als eingehalten, wenn eine zugelassene Abwasserbehandlungsanlage oder eine andere gleichwertige Einrichtung zur Minderung der Silberfracht eingebaut und betrieben wird.

Eine genaue Erfassung und Berechnung des anteiligen Silbereintrages durch fotografische Prozesse lässt sich auch durch Analytik und Messungen des Abwasservolumens kaum identifizieren. Das wurde in der RMA (2000) Studie deutlich. So wurde für Österreich errechnet, dass 65% der Fotochemikalien keiner ordnungsgemäßen Entsorgung zugeführt werden. **Ziel bis 2000 sollen 90% einer Entsorgung zugeführt werden. ????**

Eine der Schwierigkeiten liegt in der Erfassung der Abwassermengen. Größe und Umfang der in Karlsruhe ansässigen Betriebe konnte von Fall zu Fall ermittelt werden. Um die Gewerbe zuordnen zu können, wurde das Merkblatt Nr. 4.5/2-53 des Bayrischen Landesamtes als Grundlage genommen. Die Tabelle gibt einen Überblick über die ungefähr zu erwartenden Mengen des jährlichen Film- und Papierdurchsatzes in fotografischem Gewerbe.

Tabelle 23: Abwässer aus fotografischen Prozessen

Film- und Papierdurchsatz	
< 200 m ² /a	Gesundheitsämter Vermessungsämter Zahnärzte
200 – 3000 m ² /a	kleine Fotofachlabors Arztpraxen (Röntgenärzte, Orthopäden etc.) Mikrofilmbetriebe
3000 – 30.000 m ² /a	Fotofachlabors Repro-Anstalten (grafische Betriebe) Zahnkliniken Krankenhäuser Arztpraxen (Röntgenärzte)
> 30.000 m ² /a	Fotogroßlabors Fotofachlabors Großkliniken Große Zeitungsverlage Kinofilmentwicklungsstudios

Quelle: Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Merkblatt Nr. 4.5/2-53) Stand 2005

Tabelle 24: Ag Konzentrationen in Bädern

Ag Konzentrationen von Bädern im Gebrauchszustand					
	Entwicklerbäder	Bleichbäder	Fixierbäder	Bleichfixierbäder	Spülwasser
Silber	max. 10 mg/l ¹⁾	max. 300 mg/l	max. 15 g/l ²⁾	max. 10 g/l ²⁾	0,1 - 200 mg/l
Silber		i.d.R. weniger	Ø 2-3 g/l	Ø 2-3 g/l	

1) i.d.R. deutlich weniger

2) Durchschnittswerte bei 2 -3 g/l

Quelle: Konzentrationen wurden dem Merkblatt Nr. 4.5/2-53 des Bayrischen Landesamtes für Wasserwirtschaft Stand 2005 entnommen.

8.2.1.1 Fotografie

Unter den fotografischen Betrieben in Karlsruhe nehmen die Fotostudios und Fotografen den Großteil ein. Diese führen aus ökonomischen Gründen keine eigenen Fotoentwicklungen durch, sondern beauftragen in erster Linie Großfinisher mit der Entwicklung und Erstellung von Papierfotos. Aufträge für gehobene Ansprüche werden von ausgewählten Fotolaboren selbst bearbeitet. In Karlsruhe ist ein Großfinisher nicht ansässig. Von den fünf Fotolaboren, die im Branchenverzeichnis angegeben sind, wurden zwei befragt. Eines der befragten Labore arbeitet mit einem Minilab. Dabei handelt es sich um ein kompaktes Kleinlabor zur Entwicklung von Filmen und Herstellung von Papierbildern. Moderne Minilabs arbeiten abwasserfrei. Anstelle der Wässerung werden Stabilisierbäder verwendet. Das zweite Labor ist sehr umfangreich ausgestattet. Waschbäder werden nicht kontinuierlich betrieben, der Wasserzulauf bzw. -ablauf wird bei Nutzung der Maschinen aktiviert. Der Verbrauch einer Maschine liegt bei 7 l/min, wobei ein Durchlauf 9 min dauert. Das Gesamtabwasservolumen wurde vom Betrieb nicht mehr mitgeteilt.

Es fehlen konkrete Informationen über Papierdurchsätze der Betriebe, Abwassermengen, die eingeleitet werden und deren Silberkonzentration. Dennoch stehen verschiedene Informationen zur Verfügung, über die der potentielle Eintrag von Silber berechnet werden kann.

- a) Von einer Abfallagentur wurde ein Fotofachlabor untersucht. Der Papierdurchsatz wurde nicht konkret ermittelt und wurde eingestuft auf einen Durchsatz zwischen 3000 und 30.000 m³ entwickeltes fotografisches Material. Die Betriebsgröße betrug 37 Mitarbeiter. In dem Betrieb resultieren produktionsspezifische Abwässer in Höhe von 3766 m³, die in die Kanalisation eingeleitet werden (Baumann et al., 1997). Ein vergleichbares Fotolabor mit 37 Mitarbeitern ist uns in Karlsruhe nicht bekannt. Im Branchenverzeichnis sind fünf Labore gemeldet, wovon drei Labore (Anzahl = n) berücksichtigt wurden, da bei zwei der Labore ein Hinweis vorliegt, das sie ein Minilab betreiben. Die 3 Labore gehen mit einer Abwassermenge von 2000 m³ ein. Berechnung: $2000 \text{ m}^3 \cdot 1000 \cdot 0,7 \text{ mg/l} / 1000 / 1000 \cdot n = \mathbf{4,2 \text{ kg}}$ (0,7mg/l werden als Abwasser GW angenommen)
- b) Zur Berechnung wurde die Tabelle 23 herangezogen, in der unter anderem die Papierdurchsätze von Fotolaboren nach deren Größe eingeteilt werden. Multipliziert mit einer mittleren Flüssigkeits- Verschleppungsrate von 40 ml/m²⁶³ und einer mittleren Konzentration von 2,5 g/l, ergibt sich für drei kleine Fotofachlabore als Untergrenze (200 m² Papierdurchsatz) ein Eintrag von 0,06 kg und als Obergrenze (3.000 m² Papierdurchsatz) ein Eintrag von 0,9 kg Silber. Im Mittel (1.400 m² Papierdurchsatz) resultieren 0,42 kg Silber. Dazu kommt ein größeres Fotofachlabor mit einem Durchsatz (Untergrenze 3000 m², Obergrenze 30.000 m²) mit 0,3 kg bzw. 3 kg. Das Labor setzt nach eigener Aussage etwa 10.000 m² Fotomaterial um, sodass man auf 1 kg schließen kann. In der Summe ergibt sich im Mittel ein Eintrag von etwa **1,4 kg** Silber.

⁶³ Der Wert von 40 ml/m² wurde von Daxbeck et al. (2000) als mittlere Verschleppungsrate recherchiert. Die Verschleppungsraten in älterer Literatur sind höher (> 50%).

8.2.1.2 Hobbyfotografie

Die Digitalfotografie hat fotografieren sehr populär gemacht. Während die Anzahl der Motive gestiegen ist, ist das Entwickeln von Papierbildern zurückgegangen. Dadurch hat innerhalb der vergangenen sieben Jahre die Anzahl privater Fotolabore stark abgenommen. Der Anteil des Druckens ist demgegenüber stark gewachsen. Die Infrastrukturen für das Drucken von Fotos in Drogeriemärkten etc. sind für Konsumenten recht gut eingerichtet. Alternativ werden auch private Drucker eingesetzt.

Dennoch kann man davon ausgehen, dass in privaten Haushalten Fotolabore bestehen, in denen hauptsächlich schwarz/weiß Entwicklungen durchgeführt werden. Private Haushalte sowie Fotolabore von z.B. Jugendzentren, Universität, der Hochschule für Gestaltung oder ähnlichem, machen eine unbekannte Größe bei den Eintragsquellen aus. Die verbrauchten Chemikalien werden entweder direkt in die Kanalisation gegeben oder der örtlichen Schadstoffsammelstelle vom Abfallwirtschaftsamt übergeben.

In Österreich wurde die Anzahl privater Heimlabore auf etwa 20.000 beziffert (Sobotka und Danzl, 1996). Basierend auf der Einwohnerzahl wurde für Wien von der RMA etwa 4000 angenommen. Ein weiterer Vergleich über die Einwohnerzahl von Wien zu Karlsruhe. ließe auf >600 private Heimlabore schließen.

Der Inhaber eines Fotofachlabors hat die Anzahl privater Fotolabore in Karlsruhe auf 50 geschätzt (Altenkirch, 2008). Die Schätzung von 50 Heimlaboren geht in die Bilanzierung ein. In der Bilanzierung wird das Eintragspotential der Heimlabore anteilmäßig von der RMA übernommen.

8.2.1.3 Radiologen

Der Wandel von klassischen Röntgenaufnahmen hin zu digitalen Aufnahmen ist im radiologischen Bereich noch nicht abgeschlossen. Derzeit arbeiten noch ca. 60% der ansässigen Radiologen auf herkömmliche Weise⁶⁴. Die Geräte sind langsam auf dem Vormarsch und werden sich erst auf längere Zeit durchsetzen können. Von Ärzten wurde bestätigt, dass eine digitale Arbeitsweise noch nicht zum Standard gehört. Die Begründung liegt in den neuen Investitionskosten und daran, dass die Technik erst gegenwärtig die gewünschte Qualität erreicht hat (Fritz, 2008). Eine Gemeinschaftspraxis von drei Radiologen in Karlsruhe hat vor sechs Monaten auf eine digitale Röntgenanlage umgestellt. Die Aufnahmen werden auf CDs gespeichert und nach Bedarf den Patienten mitgegeben. Digitale Aufnahmen werden von dem befragten Radiologen teilweise per Email übermittelt.

Der potentielle Eintrag wurde über verschiedene Ansätze berechnet.

- a) Berechnung anhand eines Fallbeispiels aus der Literatur (Baumann et al. 1997). Insgesamt sind in der Praxis 136 m³ Abwasser angefallen, wovon 100 m³ aus der Wässerung des Entwicklungsgerätes stammen. Das Spülwasser ist mit Fixierer verunreinigt und wird in die kommunale Kläranlage eingeleitet (Konzentration unbekannt). An verbrauchten Fotobädern (Entwickler und Fixierer) entstehen pro Jahr 1175 l Abwasser. Sie werden getrennt in Auffangkanistern gesammelt und von einem Unternehmen abgeholt und entsorgt. $100\text{m}^3 \cdot 0,7 \text{ mg/l} = 100.000 \text{ l} \cdot 0,7 \text{ mg/l} = 0,7 \text{ kg/Jahr}$. Angenommen, es arbeiten vier Radiologen mit Abwassermengen entsprechend dem Beispiel, ergeben sich in der Summe 2,8 kg Silber im Jahr.
- b) Berechnung auf Basis der Tabelle 23, in der für Radiologen Materialdurchsätze nach deren Größe eingeteilt werden. Multipliziert mit einer mittleren Flüssigkeits- Verschleppungsrate von 40 ml/m², einer mittleren Konzentration von 2,5 g/l und einem

⁶⁴ Eigene Einschätzung nach telefonischer Umfrage.

Papierdurchsatz von 1400 m²/a ergibt sich für 19 kleinere Arztpraxen (Radiologen, Orthopäden, Lungenärzte) ein Eintrag von 2,7 kg Silber.

8.2.1.4 Kliniken

Außer in den privaten Praxen der Radiologen, entstehen auch in den Krankenhäusern Abwässer durch die Entwicklung von Röntgenbildern. Insgesamt stehen je 10.000 Einwohner 114 Betten zur Verfügung (Stadtbranchenbuch, 2007). Das heißt, für die Karlsruher Bevölkerung gäbe es etwa 3.420 Betten.

Um einen Eindruck der lokalen Gegebenheiten zu gewinnen: Das Städtische Klinikum hat zum Beispiel 1.452 Betten, 51.900 stationäre Patienten, 148.500 ambulante Patienten pro Jahr.

- a) Berechnung anhand eines Fallbeispiels aus der Literatur (Baumann et al. 1997): Die Beispielklinik hat eine Bettenanzahl zwischen 600 und 1000 Betten, 38 Röntgengeräte und 18 Entwicklungsmaschinen. Die Abwassermenge der Maschinen lässt sich jedoch nicht genau ermitteln, da diese nicht mit einem Zähler ausgerüstet sind. Jedoch wurde von einer Wartungsfirma Kodak/Agfa die Abwassermenge auf 2500m³/a geschätzt.

$$2500 \text{ m}^3/\text{a} * 0,7 \text{ mg/l} * 5 \text{ Kliniken} = 8,8 \text{ kg Silber}$$

- b) Berechnung auf Basis der Tabelle 23 herangezogen, in der für Krankenhäuser Materialdurchsätze nach deren Größe eingeteilt werden (3000 – 30.000 m²/a). Multipliziert mit einer mittleren Flüssigkeits- Verschleppungsrate von 40 ml/m², einer mittleren Konzentration von 2,5 g/l und einem Papierdurchsatz von 13.000 m²/a, ergibt sich für 9 Krankenhäuser ein Eintrag von ca. 12 kg Silber,

8.2.1.5 Zahn- und Tierärzte

Zahnarztpraxen arbeiten großteils noch mit klassischen Röntgenaufnahmen, trotz intensiver Werbung für digitale Systeme, unter anderem mit dem Hinweis auf geringere Strahlenbelastung. Diese liegt aber nach Meinung eines Arztes nur daran, dass oft neue digitale mit alten konventionellen Röntgenapparaten verglichen werden. Der Anteil der Praxen, welche mit klassischen Röntgenbildern arbeiten, wird auf 80% geschätzt..

Das Spülwasseraufkommen von Röntgengeräten wird i. d. R. nicht bemessen und direkt in die Kanalisation eingeleitet. Zahnarztpraxen werden häufig in Mehrfamilienwohnhäusern betrieben. Noch vor Abgabe ins kommunale Netz kommt es zu einer Vermischung silberhaltiger Abwässer mit dem restlichen häuslichen Abwasser und somit zu einer starken Verdünnung. Entwickler und Fixierbäder werden über Entsorgungsfirmen oder das AfA entsorgt. Der Berechnung des Eintragspotentials von Zahn- und Tierärzten liegt die Tabelle 23 zugrunde. Konkretere Angaben von Materialdurchsätzen pro Jahr konnten nicht ermittelt werden. Als Hintergrundinformation wäre das wünschenswert gewesen.

Nach Tabelle 27 haben Zahnärzte in etwa einen Materialdurchsatz von < 200 m²/a. In der Bilanz geht nicht der maximale Durchsatz ein, sondern es wird mit 150 m²/a Papierdurchsatz gerechnet. Multipliziert mit einer mittleren Flüssigkeits- Verschleppungsrate von 40 ml/m² und einer mittleren Konzentration von 2,5 g/l ergibt sich für 148 Zahnärzte ein Eintrag von ca. 1,8 kg und für 19 Tierärzte 0,3 kg Silber.

8.2.1.6 Abfallaufkommen fotografischer Bäder

Eine regionale Verteilung des jährlichen Aufkommens fotochemischer Sonderabfälle wurde vom Statistischen Landesamt für das Jahr 1993 in Baden-Württemberg erhoben. Das gesamte jährliche Aufkommen fotochemischer Abfälle liegt demnach zwischen 5.910 und 10.000 t. Die Differenz von 41% zwischen der Menge verkaufter Chemikalien und der Ab-

fallmenge ist enorm und wird zu mind. 20% auf unsachgemäße Entsorgung von Fotochemikalien ins Abwasser zurückgeführt (Baumann et al., 1997)⁶⁵

Ausgehend von dieser Information lässt sich der Anteil unsachgemäß entledigter Chemikalien für Karlsruhe berechnen. Werden mind. 20% der 4090 t unsachgemäß entsorgt, ergeben sich daraus bei einer durchschnittlichen Konzentration von angenommen 1g/l, für Fixierer und Entwickler gemeinsam, eine Menge von Ag 818 kg Silber für Baden-Württemberg (10.747.479 Einwohner) und 21 kg Silber für Karlsruhe (275.629 Einwohner)

In der nachfolgenden Tabellen 25 finden sich die Mengen ordnungsgemäß entsorgter Sonderabfälle wieder. In Tabelle 26 wird eine ungefähre Silberfracht ermittelt.

Tabelle 25: Jährliches Aufkommen fotochemischer Sonderabfälle

Jahr 1993	Fixierer (t)	Entwickler (t)
Karlsruhe: Landkreis	17	20
Karlsruhe Stadtkreis	84	108

Quelle: Baumann et al. 1997

Tabelle 26: Enthaltene Silber in fotochemischen Sonderabfällen

Jahr 1993	Ag-Gehalt im Fixierer (t)	Ag-Gehalt im Entwickler (t)
Karlsruhe: Landkreis	$17t * 2,5 \text{ g/l} / 1000 = \mathbf{6,8kg}$	$20t * 10\text{mg/l} / 1000 / 1000 = \mathbf{0,2kg}$
Karlsruhe Stadtkreis	$84t * 2,5 \text{ g/l} / 1000 = \mathbf{33,6kg}$	$108 * 10\text{mg/l} / 1000 / 1000 = \mathbf{1,8kg}$

8.2.1.7 Entsorgungslogistik fotografischer Bäder für Karlsruhe

Die Entsorgungslogistik silberhaltiger Bäder aus der Röntgen und Filmentwicklung erfolgt nicht nur von ortsansässigen Firmen, sondern regional bis national. Die Erfassung der gesammelten Abwässer und Abfallmengen für Karlsruhe kann nicht vollständig durchgeführt werden.

Auf dem Sektor Entsorgung und Aufbereitung von Fotochemikalien gibt es derzeit zwei Unternehmer die Fotochemikalien in BaWü aufbereiten. Remondis agiert europaweit und bereitet im Jahr etwa 36.000 t Fotochemikalien auf⁶⁶. Das befragte Unternehmen Herter ist ein regionales Recyclingunternehmen. Bei diesem geht die Menge an aufzubereitenden Fotochemikalien deutlich zurück (derzeit 700-800 t im Jahr). Die Konzentrationen in den Fixierbädern liegen Großteils laut Herter bei 1 -2 g/l, nur in Ausnahmefällen sind es bis zu 32 g/l. Die Rückgewinnung des Silbers wird mittels Elektrolyse durchgeführt. Der Kundenanteil aus Karlsruhe (von insgesamt 3.500) ist nicht bekannt. Die Bandbreite der Kunden verteilt sich über viele Branchen, darunter sind viele Zahnärzte vertreten (Mitteilung der Geschäftsführung).

Das Amt für Abfallwirtschaft (AfA) Karlsruhe ist Annahmestelle für Schadstoffe. Sie geben die abgegebenen Entwickler und Fixierbäder an das befragte Aufbereitungsunternehmen weiter. Bei der Schadstoffsammlung wurde in den vergangenen 6 Jahren folgende Gesamtmenge an Entwickler und Fixierbädern eingesammelt bzw. angenommen.

⁶⁵ Die Primärquelle vom Statistischen Landesamt Baden-Württemberg stand nicht zur Verfügung.

⁶⁶ http://www.remondis.de/f_set.php

Tabelle 27: Menge gesammelter Entwickler und Fixierbäder der Schadstoffannahme des AfA

Jahr	Menge	Einheit
2002	2.269	kg
2003	2.091	kg
2004	1.717	kg
2005	1.919	kg
2006	4.145	kg
2007	3.683	kg
Ø	2.637	kg

Quelle: AfA Karlsruhe, (2007)

Bei einer Konzentration von \varnothing 1 g/l, für Fixierer und Entwickler zusammen, werden bei der Schadstoffsammelstelle im Durchschnitt ($2637 \text{ kg} \cdot 1 \text{ g/l} / 1000 = 2,63 \text{ kg}$) gesammelt.

Laut AfA stammen die Entwickler- und Fixierbäder vorwiegend aus dem Kleingewerbe, wie Zahnarztpraxen oder Tierarztpraxen. Fotolabore haben kaum angeliefert. Nach Schätzung des Abfallwirtschaftsamtes kommen 90% vom Kleingewerbe (ca. 2,4 kg) und 10% aus privaten Haushalten (ca. 0,3 kg). Es konnte von Lehmann (2007) bestätigt werden, dass die meisten der Arztpraxen aus Kostengründen noch nicht auf Digitalfotografie umgestellt haben. Der Grund dafür, dass Fotolabore kaum bei der AfA entsorgen, liegt vermutlich daran, dass die Entsorgung von Bädern z.B. aus Minilabs über die Wartungsfirmen wie Kodak in Stuttgart durchgeführt wird.

Ein weiteres kleineres Unternehmen für Industrieabfälle, das sich in Karlsruhe befindet, wird demnächst schließen. Dort wurden über viele Jahre Abwässer des Städtischen Klinikums sowie von Radiologen gesammelt und an eine Aufbereitungsfirma weitergegeben. Die Abwassermengen der Röntgenapparaturen aus dem Städtischen Klinikum und der Radiologen sind nach Aussage des Geschäftsführers in den letzten Jahren stark zurückgegangen.

Da die Abwassermengen aus der Fotografie und der Röntgenaufnahmen zurückgehen, wird die Aufbereitung von immer weniger Unternehmen durchgeführt. Der Markt zentralisiert sich zukünftig auf nur wenige große Unternehmen in Deutschland.

Ein weiteres Unternehmen mit Sitz in Karlsruhe/ Rheinstetten, welches Ankauf und Recycling von Edelmetallen betreibt (ESG-Edelmetall-Service), wurde zu diesem Bereich befragt. Da diese jedoch angab, dass eine Aufbereitung von Edelmetallen dort nicht stattfindet, fließt dieses nicht in die Berechnungen mit ein.

8.2.2 Amalgam Abscheidung

In der Dentalmedizin wird Amalgam zur Füllung von Zahnbohrungen eingesetzt. Es besteht aus einer Mischung von ca. 50% Quecksilber (Hg) und ca. 50% Legierungspulver. Das Legierungspulver besteht aus verschiedenen Metallen, darunter mind. 40%, meistens jedoch 60 – 70% Silber. Ende der 90er Jahre wurde die Zahnbehandlung aufgrund des hohen Quecksilbergehaltes im Anhang 50 der Abwasserverordnung aufgenommen. Demnach muss die Amalgamfracht des Rohabwassers in Zahnarztpraxen und Zahnkliniken vor der Vermischung mit anderen Abwässern um mindestens 95% verringert werden. Sie gilt als eingehalten, wenn ein vom Deutschen Institut für Bautechnik (DIBt) zugelassener Amalgam-Abscheider zur Abwasservorbehandlung verwendet, ordnungsgemäß betrieben und gewartet wird. Eine Überprüfung der Abscheider durch Sachverständige wird nicht durchgeführt. Diese Einführung hat den Quecksilbergehalt in Kläranlagen deutlich gesenkt. Darüber hinaus

bedingt die öffentliche Diskussion einer möglichen Gesundheitsgefährdung durch Amalgam Füllungen, dass die Verwendung als Füllmaterial zurückgegangen ist. Dennoch fallen bei der Zahnbehandlung weiterhin Abfälle durch Ausbohrungen, Stopfen etc. an. Größere Partikel werden direkt in geeigneten Behältnissen gesammelt. Das Abwasser durchläuft eine Amalgam Abscheidung. Sie basiert auf den Methoden Sedimentation, Zentrifugieren sowie einer Kombination beider Verfahren oder der Filterung. Eine Erhebung über die installierten Quecksilberabscheider ist möglich. Für Berechnungen müssten die Mengen abgeschiedenen Amalgams herangezogen werden. Im Zuge des Fallbeispiels ist eine solche Datenerhebung nicht möglich. Stattdessen wird eine Maximalfracht berechnet. Der Quecksilbergehalt im Klärschlamm für landwirtschaftliche Flächen in Baden Württemberg liegt bei 0,5 mg/kg. Unter der worst case Annahme, dass die gesamte Menge an Quecksilber aus dem Amalgam der Zahnmedizin stammt, würde bei 10.000 t Klärschlamm im Jahr und bei einem Silberanteil von 35 % (im Durchschnitt) etwa **1,75 kg** Silber eingetragen.

Tabelle 28: Entwicklung des Quecksilbergehaltes im Klärschlamm

Jahr	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
[mg/kg]	0,8	0,8	0,8	0,8	0,6	0,7	0,5	0,5	0,5

Quelle: Klärschlammberichte des Landes Baden Württemberg 1998 – 2006 (LUBW)

8.2.3 Sonstige Gewerbe und Dienstleister

Für den Stoffstrom sind noch weitere Gewerbe relevant, wie die schmuckverarbeitende Industrie und die Metallveredelung. Beide Gewerbe scheinen für den Standort Karlsruhe nicht von hoher Bedeutung zu sein, da nur wenige kleine Betriebe ansässig sind.

Nach Auskunft eines Silber- und Goldschmiedes werden im Produktionsprozess verschiedene Säuren angesetzt, die nach Gebrauch separat gesammelt werden sollten. Im Verarbeitungsprozess wird Wasser unter anderem zur Kühlung eingesetzt, welches nicht gesammelt wird. Für die Abschätzung des Abwasseraufkommens der ca. 10 kleineren Schmuckhersteller besteht derzeit kein Ansatzpunkt.

In metallveredelnden Betrieben werden galvanische Prozesse eingesetzt um Oberflächen zu versilbern. Von den drei in Karlsruhe ansässigen Gewerben bestehen keine Informationen, ob Versilberungen durchgeführt werden. (Anzeige besagt Verchromung)

Das Forschungszentrum reinigt sein Abwasser in einer eigenen Anlage und fällt somit in die Kategorie Direkteinleiter. Evtl. trifft das auch auf andere Industrien zu.

8.2.4 Messungen der Indirekteinleiter der Stadt Karlsruhe

Die gemeldeten Indirekteinleiter der Stadt Karlsruhe werden regelmäßig überprüft. Von den 11 Analysen der Abwässer lagen alle unter dem Grenzwert (s. Tabelle 29)

Aufgrund der wenigen vorliegenden Messungen sind die Analysen keine geeignete Datengrundlage, um auf Tages- oder Jahresfrachten einzelner Betriebe schließen zu können. Da eine laufende Überwachung nicht stattfindet, ist nicht auszuschließen, dass das Potential, welches die Grenzwerte zulassen, nach Möglichkeit ausgeschöpft wird.

In der Bilanzierung gehen die Abwassermengen der Betriebe mit der maximalen Fracht ein.

Tabelle 29: Silberfrachten der Indirekteinleiter (2007)

Betrieb	Grenzwert [mg/L]	Silber [mg/L]	Abwasser / Monat [m³]	Fracht [mg / Monat]
1	0,1	0,037	28	1036
2	1,0	0,046	100	4600
3	3,0 mg/m²	0,052	3	156
4	1,0	0,003	40	120
5	0,1	0,022	91	2002
6	1,0	0,041	50	2050
7	1,0	0,005	50	250
8	1,0	0,077	26	2002
9	1,0	0,014	30	420
10	1,0	0,035	60	2100
11	1,0	0,005	30	150

Quelle: Kläranlage Karlsruhe, persönliche Mitteilung

8.3 Häusliche Abwässer

Haushalte und Kleinbetriebe nehmen nur 8% an dem Gesamtwasserverbrauch ein (Abb 17), dennoch besteht besonders im Konsumgütermarkt ein hohes Potential für Anwendungen, die mit Silberionen oder Silber Nanopartikeln ausgerüstet sind. Das Spektrum der silberhaltigen Anwendungen in Haushalten ist sehr umfangreich und die Emissionen betreffen die Eintrittspfade Abwasser und feste Siedlungsabfälle. Derzeit liegt die Gewichtung des Massenstromes noch auf dem Bereich der Abwässer. Ein weiterer Grund, weshalb das Umweltkompartiment Wasser betrachtet wird, ist, dass ein Gefährdungspotential für die Umwelt von diesem ausgeht. Die Verlagerung des Massenstromes zu Produktabfällen mit integriertem Silber, also hin zu den festen Siedlungsabfällen, findet statt. Entscheidend sind in diesem Zusammenhang die Produktlebenszyklen. Diese Entwicklung stellte Balsler (2006) fest und kann aus jetziger Perspektive nur bestätigt werden.

Wie im Kapitel 3 schon deutlich wurde, gibt es potentiell sehr viele Anwendungen, die mit Silber ausgestattet werden. Die Abbildung 17 verdeutlicht, dass für alle Bereiche des Haushalts silberhaltige Produkte angeboten werden. Leaching rates sind bei den Produkten und je nach eingesetzter Technik sehr unterschiedlich, konnten aber leider nicht Berücksichtigt werden, da die vorliegenden Informationen nicht ausreichend sind.

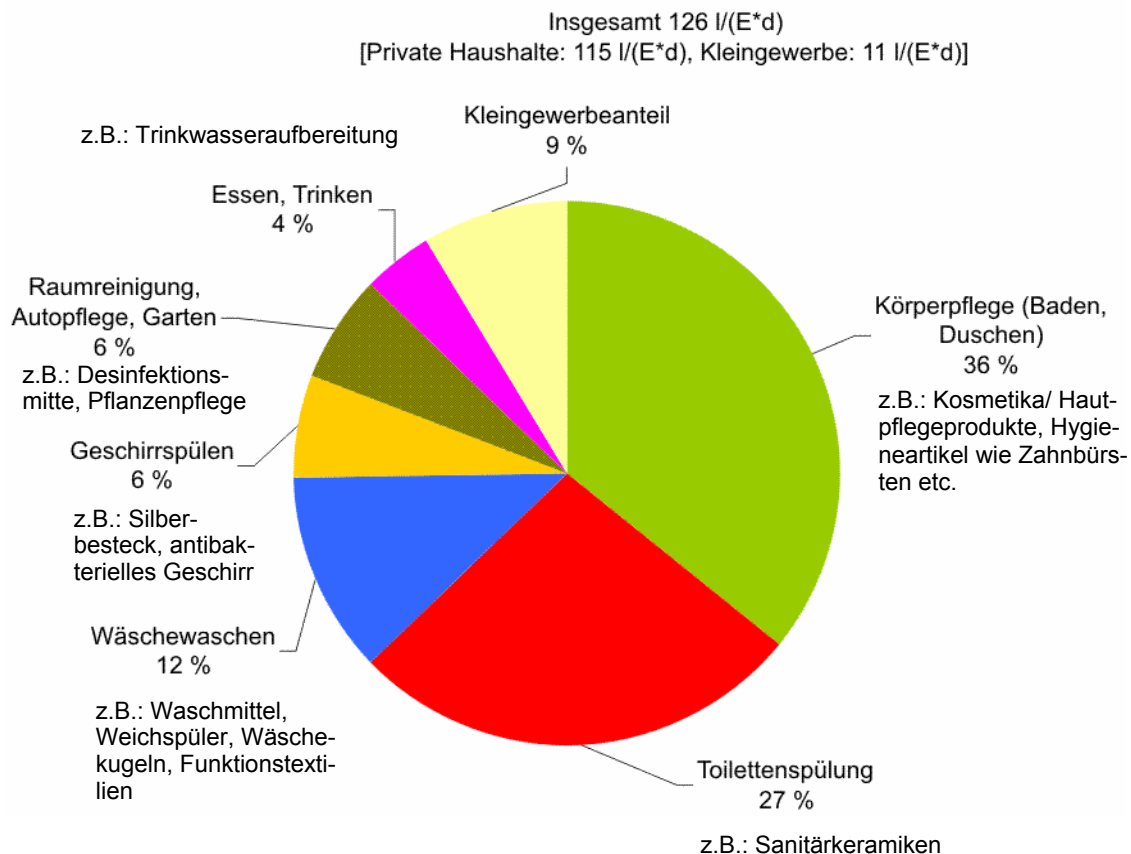


Abbildung 17: Wasserverwendung im Haushalt 2004 (Durchschnittswerte, bezogen auf die Wasserabgabe an Haushalte und Kleingewerbe) Der Originalgraphik sind Beispiele von Produkten mit biozidem Silber beigefügt.

Quelle: Umweltbundesamt (Stand 2007)

Der Silbereintrag aus Haushalten in die Kläranlage wurde nach Wissen des Autors noch nicht detailliert aufgeschlüsselt und berechnet. Koppe & Stozek, (1999) geben eine Silberkonzentration von 0,01mg/l an. Daraus würde sich für die Wohnbevölkerung von 275.629 Einwohnern ein Silbereintrag von 0,41 kg/a ergeben.

Für nachfolgende Berechnungen wurde die Wohnbevölkerung von 275.629 angenommen und nicht die Wohnberechtigte Bevölkerung von 300.134.

8.3.1 Waschmaschinen

In Kapitel 3.4.1 wurde die Waschmaschine von Samsung mit Silber aktiv System vorgestellt. Auf Grundlage der zur Verfügung stehenden Informationen wird der Emissionsanteil der Waschmaschine in die Berechnung des Fallbeispiels mit einbezogen.

Laut dem Statistischen Jahrbuch der Stadt Karlsruhe 2007 gab es im Jahr 2006 insgesamt 163.938 Haushalte. Die Struktur der Haushalte zeigt, dass die Anzahl an Einpersonenhaushalten⁶⁷ bei 85.143 liegt und darüber hinaus 78.795 Mehrpersonenhaushalte verzeichnet sind. Unter der Annahme, dass 2 Prozent⁶⁸ aller Haushalte eine Samsung Aktiv Waschmaschine besitzen, wären dementsprechend in Karlsruhe 3279 Haushalte mit einer solchen ausgestattet.

Tabelle 30: Ag Eintrag durch Waschmaschinen mit Silber Aktiv System

Haushaltsgröße [Personen]	Waschgänge [pro Jahr]	Ag Eintrag pro Maschine*		Haushalte [n]	Silber Aktiv System [Anteil 2%]
		100%	50% *		
1	85,2	0,23	0,12	85.143	1702,86
2	138,0	0,38	0,19	41.844	836,88
3	202,8	0,56	0,28	19.387	387,74
4	259,2	0,71	0,36	12.728	254,56
>5	352,8	0,97	0,49	4.836	96,72

Anmerkungen:

* Eintragsfaktor: 0,05mg/Liter / 55 Liter H₂O Verbrauch = 2,75mg pro Maschinengang

**Berücksichtigt den Rückhalt durch Fasern, das nicht in Betrieb nehmen des Systems, Kaltwäsche etc.

⁶⁷ Einen Privathaushalt bilden Personen, die gemeinsam wohnen und wirtschaften. Personen, die eine gemeinsame Wohnung bewohnen, aber nicht gemeinsam wirtschaften, bilden keinen gemeinsamen Haushalt (z. B. studentische Wohngemeinschaften). Hierdurch und aufgrund dessen, dass Lebensgemeinschaften über die Haushaltgenerierung nicht in jedem Fall zugeordnet werden können, ergibt sich, dass die Zahl der statistischen Privathaushalte größer ist als beispielsweise der örtliche Wohnungsbestand. Quelle: Städtische Bevölkerungstatistik

⁶⁸ geschätzter aktueller Marktanteil von Samsung, siehe Kapitel

Tabelle 31: Ergebnisse (Silber Eintrag in kg)

[n * 2% * 100]	[n * 2% * 50]
0,4	0,2
0,3	0,2
0,2	0,1
0,2	0,1
0,1	0,0
worst case Σ : 1,2 kg	best case Σ : 0,6 kg

Der Silbereintrag durch Waschmaschinen macht einen Eintrag in Höhe von 0,6 bis 1,2 kg Silber ins Abwasser (s.Tab. 4) aus. Die Berechnung erfolgt auf der Basis, dass in jedem Haushalt eine Waschmaschine vorhanden ist. In die Bilanz geht der Wert von **1,2 kg** ein. Gemessen am Gesamteintrag der häuslichen Abwässer von etwa 28 kg nehmen die Waschmaschinen mit Silber Aktiv Systems bisher einen Anteil von etwa 4 Prozent ein.

8.3.2 Geschirrspülmaschinen und Reinigung von Silberbesteck

Gegenstände wie Besteck, Schmuck oder Kannen aus Silber bilden an der Oberfläche eine dunkle Oxidschicht aus. Sie entsteht durch die in der Luft enthaltenen Schwefelverbindungen welche mit Silber zu Silbersulfid (Ag_2S) reagieren. Die Beläge werden mit Silberputzmitteln entfernt, welche eine abrasive Wirkung auf die Materialien haben und zur Gesamtsilberfracht in die Abwässer beiträgt.

Untersuchungen zum Eintragungspotential von Silber durch Geschirrspülmaschinen liegen nicht vor. Bekannt ist, dass Reiniger für Geschirrspülautomaten heute fast alle Silberschutzmittel enthalten. Die Firma Samsung hat nach mündlicher Mitteilung Untersuchungen zum Silbereintrag von Spülmaschinen durchgeführt. Das Interesse der Firma ist in der Legitimation des eigenen Silber Aktiv Systems bei Waschmaschinen zu erkennen. Den Untersuchungen zufolge sind die Silberkonzentrationen im Abwasser, zu etwa ein Fünftel geringer als bei dem Silber Aktiv System. Auf Basis dieser Information lässt sich eine Abschätzung für den Silbereintrag erstellen. Der Anteil an Haushalten, bei denen auch Silberbesteck genutzt wird, ist nicht bekannt. Als Annahme wurden 5% der Haushalte in die Berechnungen aufgenommen.. Informationen über die Ausstattung privater Haushalte mit Spülmaschinen liefert das Statistische Bundesamt Wiesbaden (2007). Deren Wirtschaftsrechnungen beinhalten die Ausstattung privater Haushalte mit langlebigen Gebrauchsgütern.

Der Eintrag durch Spülmaschinen in Karlsruhe macht ca. **100 g/a** aus. Die genaue Rechnung findet sich im Anhang C Tabelle 38. Das Putzen von Gegenständen konnte nicht berücksichtigt werden. In der Literatur finden sich dazu keine Hinweise.

8.4 Kommunale Abwasserreinigung

Die Behandlung von kommunalen und industriellen Abwässern mit biologischen, physikalischen oder chemischen Reinigungsverfahren führt zur Bildung von Klärschlamm. In der allgemein üblichen, biologischen Abwasserbehandlung der kommunalen Klärschlämme sind verschiedenen Schlämme zu unterscheiden. Der Primärschlamm entsteht in der Vorklärung der ersten Behandlungsstufe nach dem Rechen und Sandfang. Als Sekundärschlamm wird der

Belebtschlamm bezeichnet, welcher in der biologischen Behandlungsstufe produziert wird. Durch anschließende Fällungs- und Flockungsprozesse entsteht der Tertiärschlamm.

Die durchschnittlichen Konzentrationen der Schwermetalle in Klärschlämmen liegen deutlich unter den Grenzwerten für die landwirtschaftliche Nutzung. Silber wird, da es sich nicht um einen Standard handelt, nur selten bemessen. Wie bereits erwähnt, beträgt der Silbergehalt nach Koppe & Stozek (1999) zwischen 20 und 40 mg/kg. Im Vergleich dazu werden in Tabelle 32 die mittleren Schwermetallgehalte im Klärschlamm von Baden Württemberg dargestellt.

Tabelle 32: Mittelwerte der Schwermetallgehalte von Klärschlämmen in BaWü, 2006.

Schwermetall	Blei	Cadmium	Chrom	Kupfer	Nickel	Quecksilber	Zink
Konz. in mg/kg	48,4	1,0	48,1	346,3	30,0	0,5	860,9

Quelle: Klärschlammbericht Baden-Württemberg (Stand 18.07.2007)

Das Klärschlammvolumen des Landes ist von knapp 400.000 t TS im Jahre 1991 auf etwa 260.000 t TS im Jahr 2006 zurückgegangen. Laut Statistik werden davon 63% der Verbrennung zugeführt, 20% werden im Landschaftsbau eingesetzt, 10% in der Landwirtschaft und 4% werden unter Sonstiges geführt.

Wegen hoher Stickstoff- und Phosphorgehalte wird Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen zur Düngung eingesetzt. Klärschlämme enthalten laut des Wissenschaftlichen Berichtes FZKA 7123 (2005) im Schnitt 100.000 Chemikalien aus Industrie, Gewerbe und Haushalt. Aufgrund der Summe an problematischen Stoffen, die sich im Boden anreichern können, hat sich die Klärschlammverbrennung etabliert. Dem kommt unterstützend hinzu, dass der Brennwert von getrocknetem Klärschlamm relativ hoch ist, da er dem Brennwert von Braunkohle nahe kommt. Richtungsweisend für die Klärschlammverwertung sind das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (1996) und die Verabschiedung der Technischen Anleitung Siedlungsabfall (TASi) (1993) gewesen. Demnach dürfen Abfälle mit einem Glühverlust von >5 Gew-% nur noch bis zum Jahre 2005 deponiert werden. Die Befürwortung der Klärschlammverbrennung hat in den vergangenen Jahren erheblich zugenommen. 2001 wurden in Baden Württemberg 20% des Klärschlammes auf landwirtschaftliche Nutzfläche aufgebracht, wogegen es 2006 bereits unter 10% waren. Der Trend hin zur Verbrennung wird derzeit auch durch das vermehrte Auftreten von perfluorierten, organischen Tensiden (PFT) in Klärschlämmen unterstützt. In einer Untersuchung der LfU Baden Württemberg wurden in fast jeder dritten untersuchten Kläranlage erhöhte PFT-Werte (bis 5mg/kg) gemessen⁶⁹. Das Aufbringen von Klärschlämmen auf landwirtschaftliche Flächen, wird durch die Gefahr des Schadstoffeintrages auch von Seiten der Politik abgelehnt.

8.4.1 Kläranlage Karlsruhe

Die Kläranlage Karlsruhe hat eine Kapazität von 700.000 EW und ist zuständig für den Stadtkreis Karlsruhe mit einem Einzugsgebiet (Siedlungsfläche) von 4.586 ha. Angeschlossene Gemeinden sind der Beierbachverband, Ettlingen, Rheinstetten-Forchheim und Malsch. Insgesamt nehmen diese einen Anteil von etwa 20% an der Gesamtfracht ein. Das der Kläranlage zufließende Abwasser unterliegt starken Schwankungen in Menge, Schmutzfracht und Zusammensetzung. Es erfolgen kontinuierliche Beprobungen, um den Verschmutzungsgrad des Abwassers und die Reinigungsleistung zu überwachen. Im Rahmen der Indirektein-

⁶⁹ <http://www.um.baden-wuerttemberg.de/> (Umweltministerium Baden-Württemberg: Perfluorierte Tenside (PFT) im Klärschlamm in Baden-Württemberg. Hintergründe, Ergebnisse, Perspektiven (Hintergrundinformationen) Stuttgart, 3 August 2007)

leiterverordnung erfolgt auch die Beratung und Kontrolle der Gewerbe- und Industriebetriebe. Es werden von etwa 110 Betrieben⁷⁰ im Stadtgebiet Karlsruhe und Ettlingen Proben entnommen (Tiefbauamt Karlsruhe 2004). Die erhobenen Daten werden dem Umweltamt, dem Gewerbeaufsichtsamt und der Unteren Wasserbehörde zur Verfügung gestellt.

8.4.2 Silbereintrag durch Regenwasser

Das Einzugsgebiet der Kläranlage hat eine Größe von 4586 ha und besteht aus einem Mischsystem (57%) mit 2.596 ha und einem Trennsystem (43%) mit 1.990 ha. Das Wasser aus dem Trennsystem geht nur zur Hälfte in die Kläranlage ein, da das Regenwasser in das Gewässer (Alb) eingeleitet wird. Tendenziell ist die Abwassermenge rückläufig (siehe Diagramm). Es wurde ein Mittelwert von 43 Mio m³ im Jahr für den Zeitraum 1996 – 2006 berechnet (43.550.636 m³). Die mittlere Jahresniederschlagsmenge von Karlsruhe liegt über die vergangenen 10 Jahre bei ca. 750 l/m².

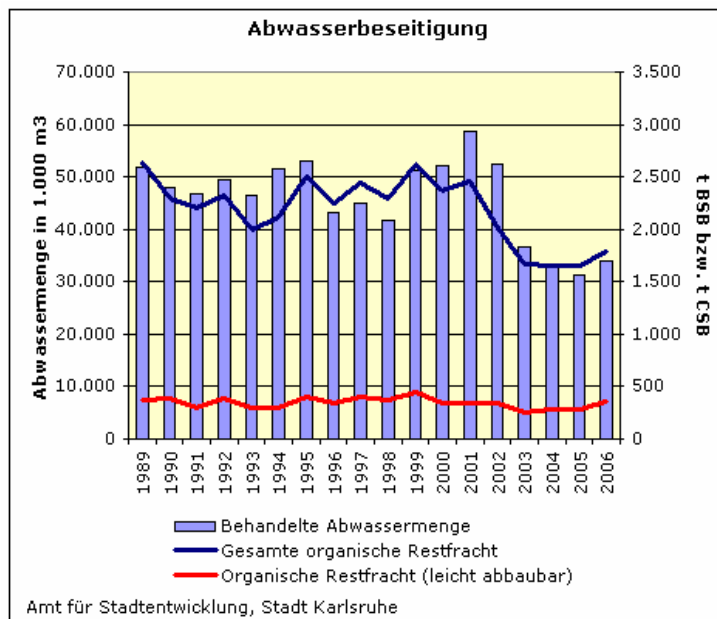


Abbildung 18: Abwasserbeseitigung in Karlsruhe (Stand: Jan. 2007)

Silber gelangt hauptsächlich über Verbrennungsprozesse in die Luft und haftet an kleinsten Partikeln und Tröpfchen (<20 µm Durchmesser). Agfa Gevaert AG (1998) zitiert in Ratte (1998) berichtet von 5 µg/l Silber in fallendem Niederschlag. Koppe & Stozek (1999) geben die Konzentration im Niederschlag mit meist kleiner 5 µg/l an. Im Rahmen der RMA (2000) Studie, wurden Messungen für Silberkonzentrationen von Stadtgebieten in Wien ausgewertet. Diese ergaben, dass die Silber Konzentration bei ca. 1 µg/l liegt und in Abhängigkeit zum Verkehrsaufkommen steht. Für Karlsruhe konnten keine Daten ermittelt werden. In die Berechnungen wird eine Silberfracht von 1 µg/l eingehen woraus sich ca. 20 kg Silber ergeben. Die Silberfracht könnte einen wesentlich höheren Eintrag beitragen, wie die Tabelle 32 veranschaulicht.

Tabelle 33: Silberfracht im Niederschlag

Silber Konzentrationen [µg/l]	5	4	3	2	1
Silberfracht [kg/a]	100	80	60	40	20

⁷⁰ (Stand 2002)

Im Durchschnitt liegt der Wasserbedarf für Karlsruhe bei 23 Mio m³ Wasser. In die Abwasserbehandlung gehen im Mittel 43 Mio. m³ ein, die sich aus dem Brauchwasser und dem Oberflächenwasser zusammensetzt. Die Differenz von 20 Mio m³ kann daher grob dem Regenwasser zugeordnet werden. Unter Annahme eines jährlichen Regenwasseranfalls von 20 Mio m³ und einer Silberkonzentration von 1 µg/l im Regenwasser errechnet sich ein Silber eintrag durch Regenwasser von **20 kg** im Jahr. Wie aus der Tabelle 33 ersichtlich wird, kann die Fracht wesentlich höher ausfallen. Der Oberflächeneintrag könnte einen ersten Ansatzpunkt für Untersuchungen darstellen um den Silberstoffstrom präziser zu analysieren.

8.4.3 Einlauf-, Auslauf- und Klärschlammkonzentration

Die Silberkonzentration im Zu- und Abfluss, sowie im Klärschlamm wird im städtischen Klärwerk Karlsruhe nicht regulär bemessen. Die Kläranlage hat für dieses Projekt im August 2007 einige Klärschlammstichproben entnommen und analysiert.

Der Schwermetallaufschluss erfolgte über einen Salzsäure-Mikrowellenaufschluss. Nach Angabe der Kläranlage ist zu berücksichtigen, dass die Salzsäure die Silberanalyse etwas beeinflussen könnte und zu tendenziell niedrigeren Werten führt.

In Klärschlämmen wird nicht das gesamte Silber gebunden und aus dem Wasser entfernt. In der Literatur finden sich unterschiedliche Eliminationsraten für Silber. Nach Koppe & Stozek, (1999) wird die Eliminationsrate auf 67 Prozent beziffert, Daxbeck et al., (2000) gibt 84 Prozent an und in Ratte (1998) liegt sie bei 94 Prozent.

Die Messungen einer Stichprobe im August 2007 lassen auf eine Durchschnittskonzentration von 20-30 mg/kg TS für Karlsruher Klärschlämme schließen (Maurer, 2007). An Klärschlamm Trockensubstanz (TS) entstehen ca.10.000 t/a. Bei einer Silberkonzentration von 25 mg/kg TS würde sich die in Klärschlämmen enthaltene Menge an Silber auf 250 kg im Jahr belaufen. Auf Basis der Eliminationsrate von 84 Prozent lässt sich die Gesamtmenge von 298 kg/a im Zulauf berechnen. Die Zulaufkonzentration beträgt bei ~43 Mio. m³/a ca. 6,8 µg/l. Mit dem Auslauf gehen 48 kg/a in die Vorfluter. Die Konzentration liegt demnach bei 1,09 µg/l Silber.

Da keine Messreihen über die Silberkonzentrationen im Zufluss und Abfluss der Kläranlage vorliegen und die Bilanzierung nicht auf einem Einzelwert aufgebaut werden soll, wurde auf Basis des durchschnittlichen Klärschlammgehaltes von 12 mg/kg gerechnet. Dieser wurde in Kapitel 5.1 durch die Datenerhebung mehrerer Kläranlagen als neuer Mittelwert festgelegt.

Die Berechnung der Zu- und Abfluss Konzentrationen erfolgt in Tabelle 34. Für die Bilanzierung sind demnach die Emissionsquellen für 143 kg aufzuschlüsseln.

Tabelle 34: Berechnung der Silberkonzentrationen im Zu- und Abfluss der Kläranlage

Klärschlammkonzentration:	ca. 12	mg/kg	
Klärschlammmenge	10.000	t	
Silber pro Jahr im Klärschlamm	120	kg/Jahr	84% Eliminationsrate. Verbleib in der Klärschlammverbrennung
Menge an Silber im Zufluss	143	kg/a	100%
Menge an Silber im Abfluss	23	kg/a	
Zufluss Konzentration			
	143	kg/Jahr	
Zuflussmenge:	43.550.000	m ³ /a	Jahresdurchschnitt für 1996 - 2006
	0,00000328	kg/m ³	
	3,3	µg/l	

Abfluss Konzentration			
	23	kg/a	Verbleib im Abfluss
	43.550.000	m ³ /a	
	0,5	µg/l	

Über den Einlauf der Kläranlage gelangen demnach im Jahresmittel ca. 143 kg in die Kläranlage. Bei der jährlichen Zulaufmenge von ca. 43 Mio. m³, werden 23 kg die Anlage über den Abfluss verlassen. Die Konzentration des Wassers im Zulauf beträgt ca. 3,3 µg/l und im Ablauf etwa 0,5 µg/l.

Klärschlammasche

Die jährliche Klärschlamm-trockensubstanz von 10.000 t/a wird in Karlsruhe einer Mono-Verbrennungsanlage (Wirbelschichtofen) zugeführt. Daraus entstehen im Jahr ca. 3700 m³ Asche, welche zur Rekultivierung von Bergwerksgelände verwendet wird. Der mittlere Silbergehalt der Asche ist nicht bestimmt worden.

In Wien lagen die Silberkonzentrationen der Klärschlammasche bei etwa 50 mg/kg Asche (Daxbeck et al., 2000). Daraus hat sich die Problematik ergeben, dass der in der Deponieverordnung vorgeschriebene Grenzwert von 50 mg/kg Asche überschritten werden kann. Die Asche darf dann nicht mehr auf einer Massenabfalldeponie abgelagert werden, was hohe Kosten verursachen würde. In der deutschen Deponieverordnung von 2002, wird kein zulässiger Feststoffgehalt für Silber festgehalten. Im Rahmen der Datenrecherche bei Kläranlagen (Kapitel 4.3) hat die Stuttgarter Kläranlage Daten zum Gehalt in der Klärschlammasche geliefert (s. Tabelle 35). Die Silberkonzentration der Klärschlammasche hat in mehreren Jahren 50 mg/kg TS überschritten.

Tabelle 35: Silbergehalt der Klärschlammasche in Stuttgart

Datum	Silber-Gehalt in mg/kg
1991 (Jan)	81
1994 (Mai)	34
1995 (Jul)	34,5
1996 (Apr)	54,1
1998 (Feb)	24,2
1999 (Sep)	55,1
2000 (Jul)	52,2
2001 (Dez)	38,9
2002 (Jul)	26,7
2003 (Jul)	19,4
2004 (Jun)	36,8
2005 (Jun)	21,9
2006 (Jun)	18,8

Quelle: Mitteilung der Stuttgarter Stadtentwässerung

8.5 Bilanz

In die folgende Bilanzierung gehen die Silberemissionen der verschiedenen Bereiche aus den Kapiteln 8.2 bis 8.3 ein. Sofern es möglich oder notwendig war, sind in der Tabelle 36 die Rechenvarianten A und B dargestellt. Für die Berechnungen des fotografischen Gewerbes wurden häufig zwei Varianten gerechnet und miteinander verglichen. In die Spalte "Ergebnis" werden die Eintragsquellen mit den höheren Emissionswerten übernommen. Damit kommt die Bilanz einer worst case Betrachtung nahe, wobei die Berechnungen der Emissionsquellen nicht auf worst case Annahmen beruhen. In den Bereichen, in denen nur das Ergebnis erfolgt, bestand kein alternativer Rechenweg oder es war keine alternative Berechnung notwendig.

Für die Darstellung der Ergebnisse wurde ein Sankey Diagramm gewählt. Das Charakteristikum liegt darin, Mengenströme proportional in der Breite eines Pfades auszudrücken und ist daher für die Auswertung des Stoffstromes besonders geeignet (s. Abbildung 19).

Um die Übersichtlichkeit der Eintragsquellen zu erhalten, wurden die einzelnen Bereiche, aus denen die Emissionen resultieren, in Teilströmen addiert. Die Ergebnisse der Bilanz sollen dadurch in ihrer Aussage unterstrichen werden. Die Teilströme sind:

- Industrie, Gewerbe, Dienstleistungen
- Haushalte
- Oberflächeneintrag
- Unbekannte Quellen

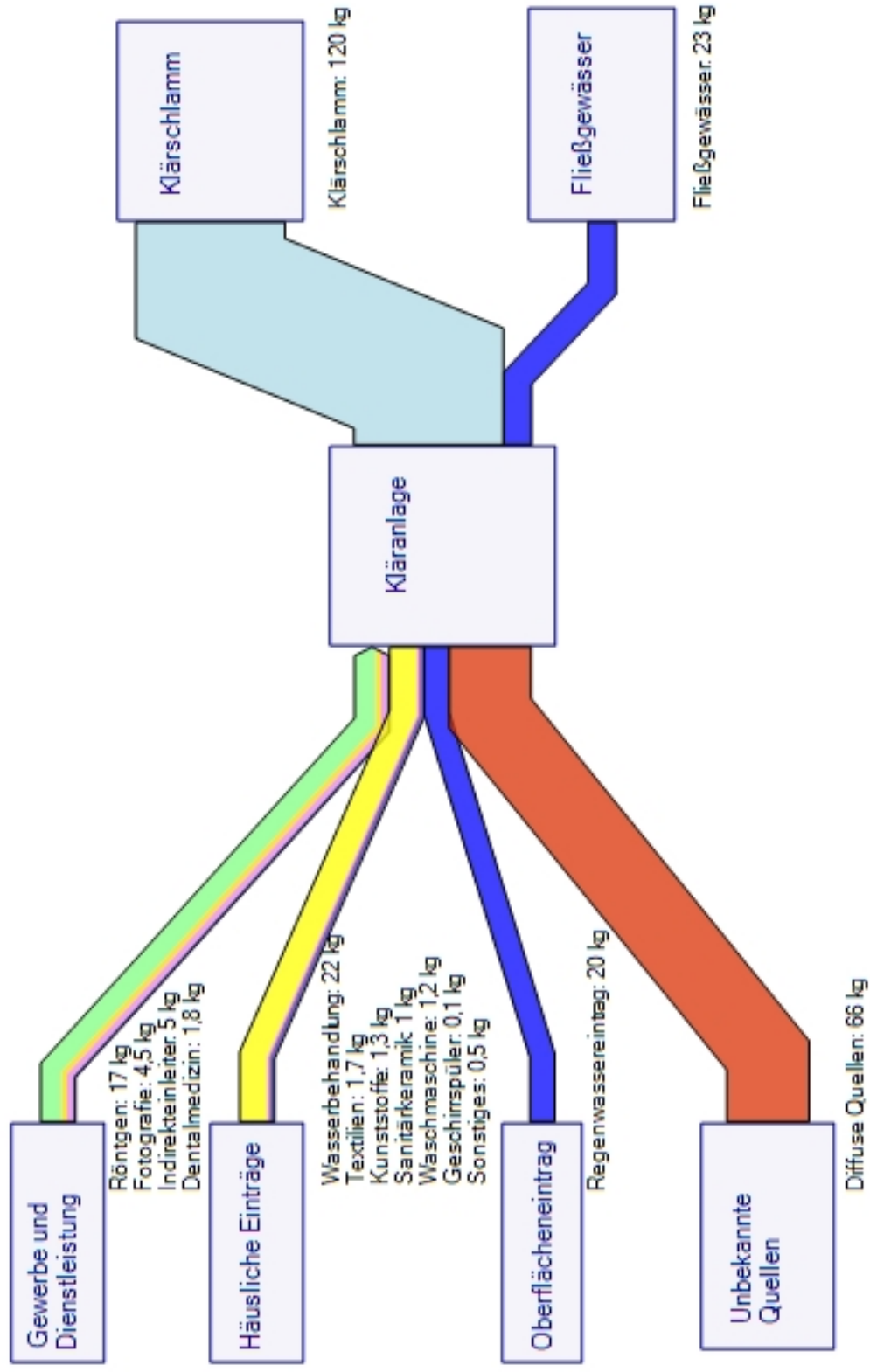
Tabelle 36: Bilanzierung der abwasserrelevanten Silberstoffströme am Fallbeispiel Karlsruhe [in kg]

Sektoren:	Fracht [kg/a]		Bemerkungen:
	Rechenvarianten	Ergebnis	
Fotografie und Repro Anwendung Druckereien	A	B	Das Ergebnis greift den jeweils höheren Wert, beider Rechenvarianten auf.
Fotografisches Gewerbe (5)			Emissionen konnten nicht eruiert werden. Im Branchenverzeichnis sind 5 Fotolabore verzeichnet, die berücksichtigt werden. 46 Fotostudios und 5 Fotografen werden ausklammert. A) Berechnung: $GW * m^3/a$ Abwasser * n (Anzahl). Abwassermenge nach Literatur (Baumann et al. 1997) aber nach unten korrigiert. Labore arbeiten zum Teil abwasserfrei (Kreislauf). B) Differenzierte Berechnung für ein Labor nach Papierdurchsatz.
	4,2	1,4	
Großfinisher (-)			-
Private Fotolabore (50)			Die Studie der Ressourcen Management Agentur (RMA) hat Verkaufsmengen von Kleinstpackungen an Fixierbädern zur Abschätzung des Eintragspotentials herangezogen. Diese Berechnung basiert auf den Erkenntnissen der RMA Studie. Die Anzahl der Labore geht auf eine Einschätzung eines Experten zurück (Altenkirch, 2008).
	0,2	0,2	
Entsorgungsunternehmen (2)			Es erfolgt keine Aufbereitung, womit auch keine Abwässer entstehen
Röntengeräte Krankenhäuser (9)			A) Berechnung: $GW * m^3/a * n$. Abwassermenge nach Literatur (Baumann et al. 1997). Es wurden 5 statt 9 Krankenhäuser berücksichtigt, da ein Abgleich der Bettenzahl erfolgte. B) Berechnung nach Papierdurchsatz, Verschleppungsrate ...
	8,8	12,2	
Radiologen (9), Orthopäden (19), Lungenfachärzte (4)			Es wurden ca. 60% der Radiologen und Orthopäden berücksichtigt, da einige bereits digital arbeiten. Hausärzte (116), Chirurgen (14) etc. gehen nicht in die Berechnung ein. Da keine Gewissheit über den Einsatz von Röntengeräten besteht. A) Berechnung: $GW * m^3/a$ Abwasser * n; Abwassermenge aus Lit. (Baumann et al. 1997) B) Berechnung nach Papierdurchsatz, Verschleppungsrate ...
	1,3	2,7	

	Rechenvarianten		Ergebnis	Bemerkungen:
	A	B		
Sektoren:				
Zahnärzte (148)				
Tierärzte u. Tierärztliche Kliniken (19)	0,0	1,8	1,8	A) Kein Ansatz. B) n * ml/m ² (Flüssigkeitsverschleppung)* g/l (Konz. der Flüssigkeit) Papierdurchsatz im Mittel: 150m ² /a. Berücksichtigt wurden 80% der Zahnärzte, die nicht digital arbeiten (Fritz, 2008)
	0,0	0,3	0,3	
Sonstige Gewerbe aus Industrie, Dienstleistung usw.				
Silber und Goldschmieden (18)				
Herstellung und Verarbeitung von Glas				Aufgenommen unter Genehmigungspflichtige Indirekteinleiter
Metallveredelung (Galvanisierung) (3)				Konnte nicht eruiert werden.
Universität Karlsruhe (TH)				Aufgenommen unter Genehmigungspflichtige Indirekteinleiter
Genehmigungspflichtige Indirekteinleiter			4,9	Ergebnis unter der Annahme das die GW ausgeschöpft werden. Eine Beprobung ergab: $\Sigma \sim 0,2$ kg (Weidenbacher, 2008).
Medizinisch				
Zahnärzte - Einträge über Amalgam			1,8	Unter der worst case Annahme, dass die Quecksilberkonzentration im Klärschlamm zu 100% aus dentalem Amalgam stammt, welches zu 30% aus Silber besteht.
Σ Industrielle Einträge:	14,7	18,7	28,2	Zwischensumme
Häusliche Einträge:				
Waschmaschine, Waschmittel/Weichspüler			1,2	Best case: 0,6 kg: worst case: 1,2 kg
Spülmaschinen			0,1	Siehe Absatz: Spülmaschinen
Häusliche Einträge [basierend auf Teil A]:				
1. Wasserbehandlung			22,0	Die Leaching Rates der Produkte werden nicht angegeben.
2. Textilien			1,7	Das produktintegrierte Ag geht vollständig in die Bilanz ein,
5. Biozide Oberflächen				was nicht der Realität entspricht.
- Kunststoffe			1,3	

Sektoren	Rechenvarianten		Ergebnis	Bemerkung:
	A	B		
- Sanitärkeramik			1,0	
6. Sonstiges			0,5	
- Desinfektionsmittel				
- Pflanzenbehandlung				
- Reinigungsmittel				
- Verpackungen				
- Hygieneprodukte (inkl. Kosmetika, Zahnpasta, Seifen)				
Σ Häusliche Einträge:			27,9	Zwischensumme
Oberflächeneintrag:				
				Differenz der Trinkwasserförderung und Einlauf Kläranlage. Fremdwassereintrag wird nicht berücksichtigt, daher Regenwassermenge maximal kalkuliert. Bei Berechnung über Niederschlag auf versiegelter Fläche 27 kg/a, mit max. Konzentration.
			20,0	
Summe [kg]			76,0	
				Der durchschnittliche Ag-Gehalt in Kläranlagen liegt etwa bei 12 mg/kg. In KA entstehen ca. 10.000 t Klärschlamm im Jahr. Durch die Eliminationsrate von 84% (Daxbeck et al., 2000) ergibt sich ein Zielwert von ca. 143 kg (100%). Eine Stichprobe lag bei 20-30 mg/kg Silber.
	Best	case*	143	
			53	Prozent der Emissionen konnten Quellen zugeordnet werden
<p>Anmerkungen:</p> <p>* Auf Basis von 12mg/kg Silber im Klärschlamm.</p> <p>** k. A.</p> <p>*** An dieser Stelle wird mit 0,7 mg/l gerechnet, obwohl sich eine Berechnung nach dem Papierdurchsatz richten müsste. Betriebe mit einem Durchsatz von kleiner 200 m² müssen keine Bedingungen erfüllen. Betriebe mit einem Durchsatz von bis zu 3000 m² müssen keinen Grenzwert für Spülwasser einhalten, sofern sie die technischen Bedingungen erfüllen.</p>				

Abbildung 19: Abwasserrelevante Silberstoffströme der Stadt Karlsruhe im Jahr 2007



8.6 Diskussion der Ergebnisse

Kläranlage Karlsruhe

Im Zeitraum der Stichproben kam es verstärkt zu Niederschlägen. Es ist möglich, dass diese auf den gemessenen Silbergehalt Einfluss genommen haben. Biofilme, die im Kanalnetz gebunden sind, könnten sich gelöst und gebundenes Silber abtransportiert haben.

Einlauf- Auslauf und Klärschlammkonzentration

Verglichen mit Messwerten einer Kläranlage in Hessen⁷¹, liegen die für Karlsruhe berechneten Einlauf- und Auslauf-Konzentrationen, sowohl der Stichprobe mit 6,8 und 1,1 µg/l als auch der Berechnung über dem Durchschnittswert, mit 3,3 und 0,5 µg/l auf einem niedrigen Niveau (s. Tabelle 16). Die von Koppe & Stozek mit 10 µg/l dokumentierte durchschnittliche Abwasserkonzentration wurde ebenfalls unterschritten.

Der Qualitätsnormvorschlag des gelösten Silbers liegt bei 0,03 µg/l und wird damit überschritten. Bei einer Beurteilung ist der Verdünnungseffekt des Fließgewässers zu berücksichtigen, der in Abhängigkeit des Gewässers sehr hoch sein kann. Am Beispiel eines Gewässers, das dominierend aus Abwässern gespeist wird, ergeben sich jedoch hohe Silberkonzentrationen und Überschreitungen, wie die Auswertung der Gewässerdaten in Kapitel 7.4 zeigt.

Die Menge des Silbers, welches über den Abfluss in die Gewässer gelangt, wird zu einem Großteil in unmittelbarer Nähe der Einleitungsstelle an Sedimente und Partikel adsorbiert und weitgehend immobilisiert, wie in Kapitel 4.1 beschrieben. Ein kleiner Anteil wird durch Kolloide und Komplexe in Lösung gehalten und flussabwärts transportiert (Ratte, 1998).

Über den Silbereintrag der Stadt Karlsruhe in den Rhein kann keine Aussage getroffen werden. Daten über die Silberkonzentration im Rhein liegen für Schwebstoffe aus Iffezheim und Mannheim, nicht aber für Karlsruhe vor. Geographisch ist Karlsruhe eine unter vielen Städten, die zwischen diesen liegen. Im Jahre 2001 wurde der Silbergehalt monatlich bemessen und liegt für Iffezheim bei 0,8 mg/kg und Mannheim bei 0,9 mg/kg.

Diskussion der Teilstoffströme

Die Ergebnisse der Bilanzierung zeigen, dass in der prozentualen Verteilung der Sektoren das industrielle Gewerbe 20% einnimmt, die häuslichen Einträge ebenfalls ca. 20% und der Oberflächeneintrag 14%. Der Sektor industrielles Gewerbe stellt sich in der Bilanzierung nicht als Hauptemittent heraus, obwohl dieser über Jahrzehnte die höchsten Emissionen freisetzte.

Das Aufkommen unsachgemäß entsorgter fotografischer Abwässer wurde anhand der Literatur für Karlsruhe in Kapitel 8.2.1.6 berechnet. Demnach ergibt sich für das Jahr 1993 ein Eintrag von mindestens 21 kg Silber. Dieser Wert wurde nicht in die Berechnungen einbezogen, da es sich nicht um aktuelle Daten handelt und es besonders im fotografischen Bereich starke Veränderungen gab. Die in dieser Arbeit aktuell recherchierten Mengen unsachgemäß entsorgter fotografischer Abwässer belaufen sich in der Summe jedoch ebenfalls auf ca. 21 kg. Angesichts dessen, dass der Wert von 1993 einen minimalen Wert darstellt, ist davon auszugehen, dass die Größenordnung des in dieser Arbeit berechneten Wertes ungefähr zutrifft.

Das fotografische Gewerbe nimmt im industriellen Sektor gegenüber den anderen Gewerben den dominierenden Eintragspfad ein. Soweit hat sich bestätigt, dass dieses Gewerbe weiterhin ein wichtiger Eintragspfad ist, jedoch ist dessen Bedeutung rückläufig. Hinweise dazu

⁷¹ Silbergehalte einer Kläranlage in Hessen: Einlauf 25,43 µg und Auslauf 11,05 bzw. 1,05 µg

gibt es bereits durch den verstärkten Einsatz der Digitalfotografie in fotografischen und medizinischen Bereichen, sowie der strukturellen Veränderung von kleinen Fotolaboren hin zu Großfinishern (Zentralisierung).

Der Stoffstrom hat sich über die vergangenen Jahre verlagert und die häuslichen Einträge haben durch die Verringerung der industriellen Emissionen, relativ gesehen, zugenommen. Darüber hinaus kann man auch bei zunehmendem Angebot von Produkten, die Silber emittieren, und dazu gehört auch der Einsatz von biozidem Silber, von einem steigenden Emissionspotential ausgehen. In der Mengenabschätzung der häuslichen Anwendungen konnten die Leaching Rates (Emissionsraten) nicht in die Berechnungen einbezogen werden. Daher sind die auf Produkte bezogenen Angaben als Maximalwerte zu betrachten. Textilien, welche mit AgNO_3 ausgerüstet werden, emittieren das Silber über den Zeitraum von einem Jahr (50 Wäschen). Bei bioziden Oberflächen wie Kunststoffen im Küchenbereich, geben Hersteller Garantiezeiten von bis zu 10 Jahren an. Fundierte Aussagen unabhängiger Institute zu den Gewährleistungsfristen der Produkte wären wünschenswert.

Die Konzentration des Niederschlagswassers kann laut Koppe & Stozek (1999) eine Konzentration von $5 \mu\text{g/l}$ bis $1 \mu\text{g/l}$ und laut Agfa Gevaert (1988), zitiert in Ratte (1998), ebenfalls $5 \mu\text{g/l}$ ausmachen, woraus sich in Karlsruhe ein maximaler Eintrag von 100 kg Silber berechnen lässt. In die Bilanz ist eine Konzentration von $1 \mu\text{g/l}$ angenommen worden, da das Verkehrsaufkommen in Karlsruhe im Vergleich zu Wien geringer ist.

Da nicht nur das Verkehrsaufkommen sondern auch sonstige Verbrennungsprozesse in der Region betrachtet werden müssten, ist die Konzentration von $1 \mu\text{g/l}$ als fraglich zu beurteilen. Es liegen leider keine weiteren Hinweise für Karlsruhe vor. Eine höhere Annahme der Silberfracht im Niederschlag würde großen Einfluss auf die Verteilung des Stoffstromes einnehmen.

Der Fremdwassereinfluss konnte nicht berücksichtigt werden, da keine Daten dazu vorliegen. Unter der Annahme, dass der Hintergrundwert eine vergleichbare Konzentration wie das Rheinwasser hat, wird sich die Konzentration im Kläranlagenzulauf erhöhen. Die erstellte Bilanz zeigt die große Lücke zwischen erfassbaren und tatsächlichen Abwassereinleitungen auf. Aus **unbekannter Herkunft** stammen ca. 47% der Silbereinträge. Hier besteht noch Forschungsbedarf zur Schließung des Silberstoffstroms. Silber kommt in unterschiedlichen Konzentrationen in anderen Metallen als Begleitmetall vor wie zum Beispiel in Gold. Es erscheint sinnvoll, die Silbereinträge aus anderen Metallen zu hinterfragen um damit einen noch nicht berücksichtigten Faktor zu konkretisieren.

In der Abbildung 20 wird die Verteilung der Herkunftsbereiche der Silberemissionen in einer prozentualen Verteilung dargestellt. Die Bedeutung der einzelnen Eintragsbereiche soll dadurch hervorgehoben werden. Der Eintrag aus den Bereichen Wasserbehandlung, Oberflächeneintrag und den Krankenhäusern sind, mit 15, 14 und 9 Prozent die stärksten Eintragsquellen, worauf die gemeldeten Indirekteinleiter mit 3 Prozent folgen.

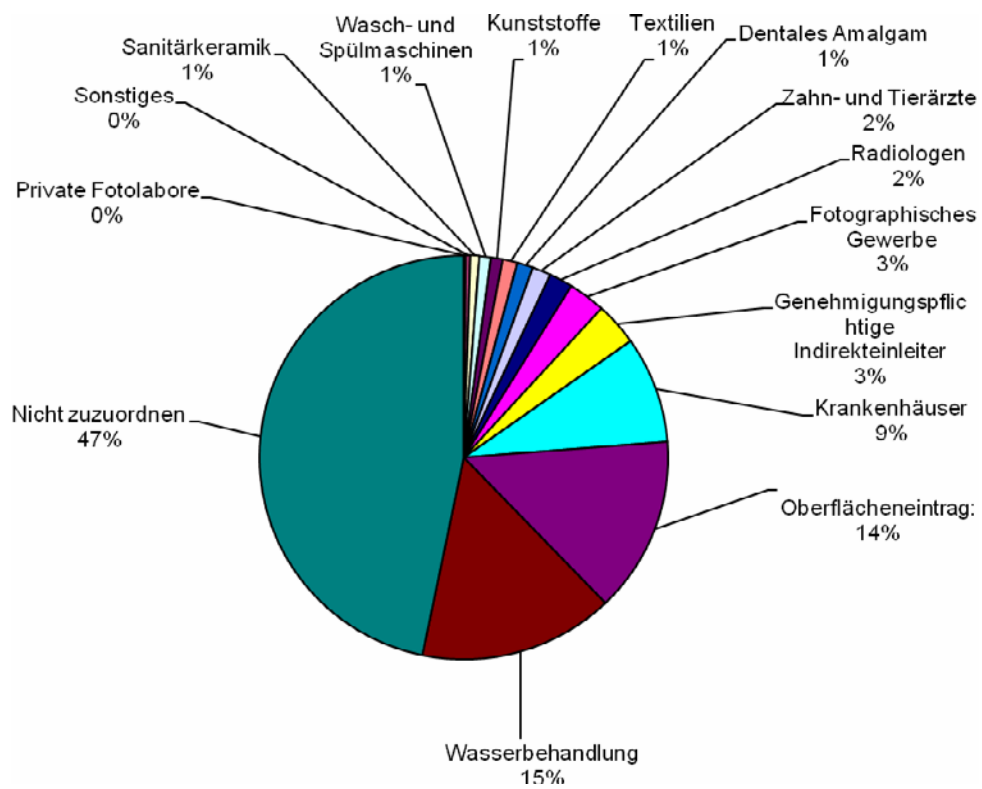


Abbildung 20: Prozentuale Verteilung der Herkunftsbereiche von Silber Emissionen

8.7 Ausblick

Da der Haupteintragspfad von Silber über Kläranlagen in die Umwelt gelangt, bedeutet das potentiell gute Handlungsmöglichkeiten.. Für weitere Untersuchungen zum Verhalten von Silber in der Umwelt, z.B. Silbernanopartikel, wäre die Beprobung an einigen ausgewählten Kläranlagen von großem Interesse.

In Kapitel 3 wurde bereits angesprochen, dass Recyceltes Silber den Gesamtsilberbedarf zu etwa 20 Prozent deckt. Das Interesse der Rückgewinnung von Silber wird zukünftig wachsen, sodass auch der deponierte Silberanteil in seiner Bedeutung zunimmt. (Lanzano et al. 2005). Die wirtschaftliche Silbergewinnung aus Erzen beginnt ab 0,1% Ag, umgerechnet 1000 mg/kg.

Die zu Beginn des Kapitels 8 dargelegten Fragen haben zum Teil beantwortet werden können. In der Tabelle 36 und Abbildung 19 wurden die Teilströme des Silberstoffstromes dargestellt und die Eintragsbereiche verglichen. Die Emissionen von biozidem Silber aus den Haushalten haben derzeit schon eine hohe Relevanz, die zukünftig noch steigen wird, da die Anwendungen mit biozidem Silber derzeit ein enormes Wachstum erleben. Nach Blaser (2006) wird das Wachstum silberhaltiger Biozide erst ab dem Jahre 2015 stagnieren.

In Bezug auf die silberhaltigen Abwässer aus fotografischen Prozessen ist der Rückgang nicht so markant, wie er manchmal angegeben wird. Der Grund dafür ist, dass der Wandlungsprozess zur Digitalfotografie bei einflussreichen Bereichen wie z.B. der Medizin relativ langsam vorangeschritten ist.

Allgemein ist noch zu betonen, dass die Substitution von herkömmlichen Bioziden durch Silber sich sehr positiv auswirken kann. Da unter den Bioziden auch Substanzen in die Umwelt emittiert werden, die stärker toxisch sind. Bitte SATZ vervollständigen !

Eine abschließende Beurteilung kann jedoch erst erfolgen, wenn das Verhalten und die Wirkung von Silber und Silbernanopartikeln in der Umwelt genauer verstanden worden sind. Die Kennzeichnung von Nanopartikeln in REACH erscheint zukünftig sehr sinnvoll.

9 Danksagung

Herrn Dr. Frank Marscheider-Weidemann (ISI) möchte ich besonderen Dank aussprechen. Seine Ratschläge, Optimismus und Humor waren mir eine wertvolle Hilfe und haben mir während der gesamten Diplomarbeit viel Mut und Zuversicht gegeben. Darüber hinaus herzlichen Dank dafür, mich an die Erstellung von wissenschaftlichen Vorträgen und Manuskripte herangeführt zu haben. Die Zeit am Fraunhofer ISI ist durch eine überaus freundliche Atmosphäre geprägt, in der man mir viel Hilfsbereitschaft entgegenbrachte. Es war mir eine Freude daran teilhaben zu dürfen.

Frau Dr. Kerstin Hund-Rinke (IME) danke ich vielmals für die hervorragende Zusammenarbeit im Forschungsprojekt des UBA und die Überlassung der Informationen zur Risikobewertung.

Am Institut für Wasser und Gewässerentwicklung, Bereich Siedlungswasserwirtschaft bedanke ich mich für die Hilfsbereitschaft und die Unterstützung. Für die unbürokratische Durchführung von Messungen und das unkomplizierte bereitstellen von Daten, bedanke ich mich bei den Städtischen Kläranlagen, insbesondere der Stadt Karlsruhe.

Ein besonderer Dank für die Anregungen und Informationen geht an die Firmen und Personen. Ohne deren Unterstützung und das Bereitstellen von Informationen hätte diese Arbeit nicht in dieser Breite angefertigt werden können.

10 Literatur

- Adams N.H.W., Kramer J.R. (1998): Reactivity of Ag⁺ ion with thiol ligands in the presence of iron sulfide. *Environ. Toxicol Chem.* 17, 625-629.
- Adams N.H.W., Kramer J.R. (1999): Silver speciation in wastewater effluent, surface waters, and pore water. *Environ. Toxicol Chem.* 18, 2667-2673.
- Altenkirch, D (2008): Persönliche Mitteilung. Centrallabor
- Andren A.W., Bober Th.W. (2002): silver in the environment: transport, fate and effects. SE-TAC Publication.
- Baden Württemberg (2007): Verordnung des Umweltministeriums über das Einleiten von Abwasser in öffentliche Abwasseranlagen (Indirekteinleiterverordnung – IndVO) 2007, Wassergesetz Baden-Württemberg (WG)
- Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2005): Merkblatt Nr. 4.5/2-53, Hinweise zu Anhang 53 (Silberhalogenid-Fotografie) zur Abwasserverordnung
- Baumann, W. Muth, A., Schmidt, M.,(1997): Vermeiden von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren – Fotolabore und Röntgenabteilungen, ABAG Abfallberatungsagentur, Fellbach 1997
- Baumann, W., Sittel, H., (1998): Sonderabfälle aus fotografischen Prozessen. Möglichkeiten der Vermeidung, Verminderung und Verwertung; Projektstudie 3. Sonderabfall-Management-Gesellschaft Reinland-Pfalz mbH.
- BfR (2006): 12. Sitzung des Arbeitskreises "Gesundheitliche Bewertung von Textilhilfsmitteln und -farbstoffen" der Arbeitsgruppe Textilien des BfR, Bericht zur Sitzung vom 08. März 2006.
- BGBl (2006): Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 11; 1172 - 1178
- Bianchini A., Wood C.M. (2002): Evaluation of the effect of reactive sulphide on the acute toxicity of silver (I) to *Daphnia magna*. Part 2: Toxicity results. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 1294-1300.
- Bianchi A., Wood C.M. (2003): Mechanism of acute silver toxicity in *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22, 1361-1367.
- Bielmyer G.K., Bell R.A., Klaine S.J. (2002): Effects of ligand-bound silver on ceriodaphnia dubia. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 2204-2208.
- Blaser S. A. (2006): Environmental Risk Analysis for Silver-Containing Nanofunctionalized Products. Diplomarbeit Oktober 2006, ETHZ, Zürich.

- Blaser S.A., Scheringer M., MacLeod M., Hungerbühler K. (2008): Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles. *Sci Total Environ* 390, 396-409.
- BMU/UBA (2006): *Umweltpolitik – Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2 – Gewässergüte*. Berlin, Januar 2006.
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2004): *AbwV – Abwasserverordnung (Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer)* Bonn 2004.
- BSW, Bundesverband Schwimmbad & Wellness e.V. (2007): <http://www.bsw-web.de/bsw/presse/artikel/wohnsiedlung.php>.
- Burkhardt, M. (2006): Einsatz von Bioziden in Fassaden, *Applica* (12), 8 – 14.
- Bury N.R., McGeer J.C., Wood C.M. (1999a): Effects of chloride, calcium, and dissolved organic carbon on silver toxicity: comparison between rainbow trout and fathead minnows. *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 56 - 62.
- Bury N.R., McGeer J.C.; Wood C.M. (1999b): Effects of altering freshwater chemistry on physiological responses of rainbow trout to silver exposure. *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 49 - 55.
- Call D.J., Polkinhorne; Ch. N., Markee; Th. P., Brooke; L.T., Geiger; D. L., Gorsuch; J.W., Robillard K.A. (1999): Silver toxicity to *Chironomus tentans* in two freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, 30 - 39.
- Daxbeck, H., Neumayer, S., Smutny, R. (2000): *Abwasserrelevante Silberstoffströme in Wien*. Ressourcen Management Agentur. Wien 2000
- Destatis, Statistisches Bundesamt (2006): *Statistisches Jahrbuch 2006 Für das Ausland..* Wiesbaden.
- Dietzel Y. (2004): *Beschichtung von textilen Flächen mit den PVD-Technologien reaktives Vakuumbogen-Verdampfen und reaktives Magnetron-Sputtern*. Dissertation an der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden.
- Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (2005): *Merkblatt DWA-M 115. DWA-Regelwerk. Indirekteinleitungsverordnung nicht häuslichen Abwassers*.
- EC (European Commission) (1996): *Technical guidance document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances*. European Commission, Brussels, Belgium.
- EMPA (2006): *9. EMPA Textiltagung – im Zeichen funktionaler Fasern*.

- EMPA (2006): Funktional Textilien schützen vor Infektionen. In Jahresbericht 2006. EMPA - Materials Science & Technology (31 - 32).
- Fachverband der Photochemischen Industrie e.V. (2001): Arbeits- und Umweltschutz bei der photographischen Verarbeitung, Frankfurt am Main 2001.
- Falandysz J., Bona H., Danisiewicz D. (1994): Silver uptake by *Agaricus bisporus* from an artificially enriched substrate. Z. Lebensm-Unters.-Forsch 199, 225 - 228.
- Firk W. (1986): Schwermetalle im Abwasser und anfallenden Schlämmen – Bilanzierung auf drei Kläranlagen. In: Böhnke, B.: Abfälle Beseitigen – Klärschlamm nutzen – Trinkwasser gewinnen. Technik im Zeichen des Umweltschutzes. S. 467 – 482, Aachen 1986.
- Franke S. (2007): Microbiology of the toxic noble metal silver. Microbial Monogr (6). In: Molecular Microbiology of Heavy Metals. D.H. Nies. S. Silver (Hrsg.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Fritz, H. (2008): Persönliche Mitteilung. Zahnmediziner
- Gärtner, S., Lahl, U. (2007): Revision der EG-Biozid-Richtlinie – die Richtlinie soll modernisiert und entschlackt werden, StoffR (6) 257-260
- Giller K.E., Witter E., McGrath S.P. (1998): Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review. Soil Biol. Biochem. 30, 1389 - 1414.
- Göbber C., Schichtel, M., Nonninger, R.(2002): Desinfektions-Lack - Silber-beschichtete Titandioxid-Nanopartikel sind hocheffiziente Biozide, Farbe & Lack 7 (108), 20- 24.
- Grossel M., Hogstrand C., Wood M., Hansen J.M. (2000): A nose-to-nose comparison of the physiological effects of exposure to ionic silver versus silver chloride in the European eel (*Anguilla anguilla*) and the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Aquatic Toxicology, 48, Issues 2 - 3, 327 - 342.
- Grossel M., Nielsen C., Bianchini A. (2002): Sodium turnover rate determines sensitivity to acute copper and silver exposure in freshwater animals. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 133, 287 - 303.
- Günther B. (2006): Nanosilber in Beschichtungen, 3. Fachkonferenz Nanotechnologie in der Lackpraxis, Farbe & Lack, 87 – 95.
- Haas G. R.; Patel B.; Kerr B. C. (2003): Elastomere mit antimikrobiellen Eigenschaften. GAK (56) 5, 300 – 305.
- Handl J., Kallweit E., Henning M., Szwec L. (2000): On the long-term behaviour of 110mAg in the soil-plant system and its transfer from feed to pig. J Environ Radioactivity 48, 15-170.

- Hegemann (2006): Funktionale Textilien dank Nanotechnologie, Nanotechnologie ihre Produkte und Risiken für den Verbraucher. EMPA.
- Heubach, D., Angerer, G. (2007): INANU - BWI 25002; Innovation durch Nanotechnologie in der Umwelttechnik als Schlüssel zur Nachhaltigkeit – Anwendungen und Methoden, Förderkennzeichen; BWPLUS
- Hiriart-Baer V.P., Fortin C., Lee D.-Y. Campbell P.G.C. (2006): Toxicity of silver to two freshwater algae, *Chlamydomonas reinhardtii* and *Pseudokirchneriella subcapitata*, grown under continuous culture conditions: Influence of thiosulphate. *Aquatic Toxicology*, 78, Issue 136 - 148.
- Hirsch M.P. (1998a): Availability of sludge-borne silver to agricultural crops. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 610 - 616.
- Hirsch M.P. (1998b): Toxicity of sulfide spiked sediments to the freshwater amphipod *Hyalella azteca*. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 601 - 604.
- Hogstrand C. Wood C.M. (1998): Toward a better understanding of the bioavailability, physiology, and toxicity of silver in fish: implications for water quality criteria.
- Holcombe G.W., Phipps G.L., Fiandt J.T. (1983): Toxicity of selected priority pollutants to various aquatic organisms. *Ecotoxicol Environ Saf.* 7, 400-409.
- Hund-Rinke K., Simon M. (2004): Effects of tetracycline on the soil microflora: function, diversity, resistance. *JSS – J Soils & Sediments* 4, 11-16.
- Hund-Rinke, K., Marscheider-Weidemann, F., Kemper, M., Simon, M., (2007): Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozidprodukten. Umweltbundesamt. FZK 360 04 020
- Jacobson A.R., McBride M.B., Baveye Ph., Steenhuis T.S. (2005): Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Science of the Total Environment* 345, 191 - 205.
- Karen D.J., Ownby D.R., Forsythe B.L., Bills T.P., La Point Th.W., Cobb G.B., Klaine S.J. (1999): Influence of water quality on silver toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), fathead minnow (*Pimephales promelas*), and water fleas (*Daphnia magna*). *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 63-70.
- Koppe P., Stozek, A., (1999): Kommunales Abwasser: seine Inhaltsstoffe nach Herkunft, Zusammensetzung und Reaktionen im Reinigungsprozeß einschließlich Klärschlämme. 4. Aufl. Essen: Vulkan-Verlag.
- Langer, A. (2008): Persönliche Mitteilung. Falke KGaA

- Lanzano, T., Bertram, M., De Palo, M., Wagner, C., Zyla, K., Graedel, T.E. (2005): The contemporary European silver cycle. *Resources, Conservation and Recycling* 46 (2006) 27-43
- LeBlanc G.A., Mastone J.D., Paradise A.P. Wilson B.F. (1984): The influence of speciation on the toxicity of silver to fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ. Toxicol. Chem.* 3, 37-46.
- Lee D.-Y. Fortin C., Cambell P.G.C. (2005): Contrasting effects of chloride on the toxicity of silver to two green algae, *Pseudokirchneriella subcapitata* and *Chlamydomonas reinhardtii*. *Aquatic Toxicology*, 75, 127 - 135.
- Lehmann, B. (2007): Persönliche Mitteilung. Abfallwirtschaftsamt Karlsruhe
- Leonhard K., Pfeiffer W. (1985): Die Wirkung von Silber auf die Schlammfäulung in Kläranlagen. In: Die Wirkung von Schwermetallen im Klärschlamm – Kupfer, Zink und Silber. *Berichte aus Wassergütekunde und Gesundheitsingenieurwesen*, Technische Universität München, 1985.
- Landeszahnärztekammer Baden-Württemberg (2006): LZK-Handbuch, Version 2006
- Lok C-N., Ho C-M., Chen R. He Q-Y, Yu W-Y, Sun H., Tam P. K-H., Chiu J-F. Che C-M. (2007): Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. *J. Biol. Inorg. Chem.* 12, 527-534.
- LUBW (2006) Klärschlammberichte des Landes Baden Württemberg: Landesanstalt für Umwelt, Messungen, Naturschutz Baden Württemberg (LUBW) <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/26044/>
- Maurer, M. (2007): Schriftliche Mitteilung der Städt. Klärwerke vom 10.08.2007
- Morgan T.P., Guadagnolo C.M., Grosell M., Wood C.M. (2005): Effects of water hardness on the physiological responses to chronic waterborne silver exposure in early life stages of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology*, 74, 333 - 350.
- Morones J.R., Elechiguerra J.L., Camacho A., Holt K., Kouri J.B., Ramirez J.T., Yacaman M.J. (2005): The bacterial effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology* 16, 2346 - 2533.
- Naddy R.B., Gorsuch J.W., Rehner A.B., McNerney G.R., Bell R.A., Kramer J.R. (2007a): Chronic toxicity of silver to *Ceriodaphnia dubia* and *Daphnia magna*, and potential mitigating factors. *Aquatic Toxicology*, 84, 1-10.
- Naddy R.B., Rehner A.B., McNerney G.R., Gorsuch J.W., Kramer J.R., Wood C.M., Paquin P.R., Stubblefield A. (2007b): Comparison of short-term chronic and chronic silver toxicity to fathead minnows in unamended and sodium chloride-amended waters. *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 1922-1930.

- Nebeker A.V., McAuliffe C.K., Mshar R., Stevens D.G. (1983): Toxicity of silver to steelhead and rainbow trout, fathead minnows, and *Daphnia magna*. *Environ Toxicol Chem.* 2:95–104.
- Nendza, M. (2003): Entwicklung von Umweltqualitätsnormen zum Schutz aquatischer Biota in Oberflächengewässern. Umweltbundesamt. Berlin. FKZ 202 24 276
- Nichols J.W., Brown S., Wood C.M., Walsh P.J., Playle R.C. (2006): Influence of salinity and organic matter on silver accumulation in Gulf toadfish (*Opsanus beta*). *Aquatic Toxicology*, 78, 253 - 261.
- Nutter W.; leveland W.; Polanco M. (1992): "The Barcelona Sludge Land Treatment Project". *Water, Environment & Technology* 4, 73 – 76.
- Orthen, B. (2007): Nanotechnologie: Gesundheits- und Umweltrisiken von Nanopartikeln – Forschungsstrategie – BfR, UBA, BAuA, Dezember 2007
- Download unter: http://www.umweltbundesamt.de/technik-verfahren-sicherheit/dokumente/forschungsstrategie_nanotechnologie.pdf
- Pal S., Tak Q.K., Song J.M. (2007): Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.* 2007, 1721-1720.
- Pavlostathis S.G., Maeng S.K. (1998): Aerobic biodegradation of a silver-bearing photoprocessing wastewater. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 617 - 624.
- Pavlostathis S.G., Maeng S.K. (2000): Fate and effect of silver on the anaerobic digestion process. *Wat. Res.* 34, 3957 - 3966.
- Pedroso M.S., Bresano J.G.F., Bianchini A. (2007): Acute silver toxicity in the euryhaline copepod *Acartia tonsa*: influence of salinity and food. *Environ.Toxicol.Chem.* 26, 2158-2615.
- Ratte H.T. (1998): Silberverbindungen: Umweltverhalten, Bioakkumulation, Toxizität. Ecomed-Verlag.
- Ratte H.T. (1999): Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review. *Environ.Toxicol.Chem.* 18, 89 - 108.
- Richards J.G., Curtis P. J., Burnison B.K., Playle R.C. (2001): Effects of natural organic matter source on reducing metal toxicity to rainbow trout (*Onchyrhynchus mykiss*) and on metal binding to their gills. *Environ.Toxicol.Chem.* 20, 1159 - 1166.
- Roempp (2007): Online-Version des Chemischen Lexikons unter www.roempp.com.
- Rühle T.; Gruber, A. (2007): Mit Nanosilber gegen Keime. *Pharma + Food*, 34-35, Februar 2007

- Samsung (2007): Persönliche Mitteilung.
- Schilling, P. (2007): Schriftliche Mitteilung der Stuttgarter Stadtentwässerung am 31.08.2007
- Sengelov G., Agersø Y., Halling-Sørensen B., Baloda S.B., Andersen J.S., Jensen L.B. (2003): Bacterial antibiotic resistance levels in Danish farmland as a result of treatment with pig manure slurry. *Environment International* 28, 587-595.
- Silver Institute (2005): Wood Preservation, Crop Protection, Nanotechnology, Among Looming Applications for Silver Biocides. *Silver News*, 2/2005.
- Sondi I., Salopek-Sondi B. (2004): Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 177 - 182.
- Stadt Karlsruhe (2007): Statistisches Jahrbuch der Stadt Karlsruhe. Amt für Stadtentwicklung Stadt Karlsruhe
- Statistisches Bundesamt (2007): Wirtschaftsrechnungen – Ausstattung privater Haushalte mit langlebigen Gebrauchsgütern, Fachserie 15 Reihe 2, Wiesbaden 2007
- Tiefbauamt Karlsruhe (2004): Die Stadtentwässerung in Karlsruhe, 5. Auflage, Stadt Karlsruhe
- TVO (20012): Trinkwasserverordnung vom 21.05.2001 (BGBl. I, S. 959).
- Throbäck I.N., Johansson M., rosenquist M., Pell M. Hansson M., Hallin S. (2007): silver (Ag⁺) reduces denitrification and induces enrichment of novel nirk genotypes in soil. *FEMS Microbiol Lett* 270, 189 - 194.
- UBA (2005a): Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft – Zeitraum 2002 — 2004; Umweltbundesamt
- UBA (2005b): Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung - BVT-Merkblatt zu ökonomischen und medienübergreifenden Effekten.
- Weidenbacher, B. (2008): Persönliche Mitteilung. Kläranlage Karlsruhe
- Winnacker Küchler (2006): Chemische Technik. Prozesse und Produkte. Band 6b: Metalle (5. Auflage). Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- Wirtschaftsrechnungen (2007): Ausstattung privater Haushalte mit langlebigen Gebrauchsgütern, Fachserie 15, Reihe 2, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden
- Wood C.M., Grosell M., Hogstrand C., Hansen H. (2002): Kinetics of radiolabelled silver uptake and depuration in the gills of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and European eel (*Anguilla anguilla*): the influence of silver speciation. *Aquatic Toxicol.* 56, 197 - 213.

- Wood C.M., McDonald M.D., Walker P., Grosell M., Barimo J.F., Playle R.C., Walsh P.J. (2004): Bioavailability of silver and its relationship to ionoregulation and silver speciation across a range of salinities in the gulf toadfish (*Opsanus beta*). *Aquatic Toxicology*, 70, 137 - 157.
- Wright T. (2002): AlphaSan: a thermally stable silver-based inorganic antimicrobial technology. *Chemical Fibers International* 4 (52), 125.
- Zeren S.; Preuss, A.; König, B. (2004): Schachtmatt für Mikroben – Biozide auf Basis von Silberionen. *Farbe & Lack* 7 (110), 20 – 24.
- Zimmer J. (2004): Bioaktives Glas: Eigenschaften und Anwendungen. Vortrag beim 5. Symposium Zukunft Glas - Von der Tradition zum High-Tech-Produkt. 17. und 18. Juni 2004.
- ZVEI, (2007): Zahlenspiegel des deutschen Elektro-Hausgerätemarktes. Frankfurt.
- Zweifel, H. (2001): *Plastics Additives Handbook*. 6. Auflage, Hanser Verlag, München.

11 Anhang

A.1. Gebühren im Biozid-Verfahren

Tabelle 37: Übersicht über die Gebühren im Biozid-Verfahren gemäß der Chemikalien-Kostenverordnung

Gebühren im Biozid-Verfahren	
Zulassung eines Biozid-Produkts (ohne Bezugnahme auf eine Rahmenformulierung) pro Produktart [§ 12 a Satz 1 in Verbindung mit §§ 12 b und 12 d ChemG]	10.000 - 45.000 €
Zulassung eines Biozid-Produkts (unter Bezugnahme auf eine Rahmenformulierung) pro Produktart [§ 12 a Satz 1 in Verbindung mit §§ 12 b und 12 d ChemG und § 12 b Abs. 4 ChemG]	750 €
Feststellung eines Referenzproduktes [§ 12 a Satz 2 Nr. 4 ChemG]	500 €
Festlegung einer Rahmenformulierung [§ 12 b Abs. 4 ChemG] (Achtung: Zuzüglich der Gebühr für die „Zulassung eines Biozid-Produktes ohne Bezugnahme auf eine Rahmenformulierung“)	500 €
Erneute Zulassung eines Biozid-Produktes [§ 12 b Abs. 5 ChemG]	1.500 - 17.500 €
Vorläufige Zulassung eines Biozid-Produktes pro Produktart [§ 12 c Abs. 1 ChemG (zusätzlich Gebühr für die Prüfung eines Biozid-Wirkstoffes)]	10.000 € - 45.000 €
Zulassung zur Bekämpfung einer unvorhergesehenen Gefahr pro Produktart [§ 12 c Abs. 2 ChemG]	2.000 €
Widerruf der Zulassung auf Antrag des Zulassungsinhabers pro Produktart [§ 12 e Abs. 2 Satz 2 ChemG]	500 €
Registrierung eines Biozid-Produktes pro Produktart [§ 12 f Abs. 1 ChemG]	750 €
Gegenseitige Anerkennung der Zulassung pro Produktart [§ 12 g Abs. 1 ChemG]	2.500 €
Gegenseitige Anerkennung der Registrierung pro Produktart [§ 12 g Abs. 1 ChemG]	500 €
Prüfung eines Biozid-Wirkstoffes pro Produktart [§ 12 h Abs. 2 ChemG]	75.000 - 100.000 €
Bearbeitung der Mitteilung bezüglich Forschung und Entwicklung pro Produktart [§ 12 i Abs. 2 Nr. 1 und 2 ChemG]	2.000 €
Genehmigung eines Versuches pro Produktart [§ 12 i Abs. 3 ChemG (zuzüglich Gebühr für die Bearbeitung der Mitteilung)]	500 - 2.000 €
Prüfung eines alten Biozid-Wirkstoffes als Berichterstatter pro Produktart (im Altwirkstoffprogramm nach Artikel 16 Abs. 2 der Richtlinie)	75.000 - 125.000 €
Meldung eines Biozid-Produktes (gemäß Biozid-Meldeverordnung)	kostenlos

Quelle: BAuA (2007): Leitfaden für die Zulassung von Biozidprodukten
<http://www.baua.de/de/Chemikaliengesetz-Biozidverfahren/Dokumente/Leitfaden-Biozide.pdf>

A.2. Gesprächsleitfaden für die Kommunikation mit Herstellern



Fraunhofer Institut
System- und
Innovationsforschung

Gesprächsleitfaden für Hersteller im Projekt „Silberionen“

A) Unternehmensinformation

- (1) In welcher Abteilung/Struktur sind Sie tätig?
- (2) Beschreiben Sie bitte Ihre Produktpalette, Wertschöpfungskette, Marktsegmente und die wichtigsten Kunden(-segmente).
- (3) Wie groß ist die Bedeutung von Silberbioziden in Ihrem Unternehmen?
(FuE Ausgaben, Größe des Geschäftsfeld, Mitarbeiteranzahl, kurze Einschätzung zur Gesamtbranche)

B) Anwendungsbereich von silberhaltigen Bioziden

- (4) Welche Produkte bieten Sie an? *(sind diese Produkte Eigenentwicklungen, gibt es Forschungs- und Entwicklungskooperationen)*
- (5) Für welchen Einsatz sind ihre Produkte gedacht
 - Lacke,
 - Fassadenschutzmittels des Innen- und Außenbereiches,
 - Dächer,
 - Holzschutzmittel,
 - Kunststoffe
 - Fasern
 - andere?
- (6) Worauf beruht die Wirksamkeit der silberhaltigen Biozide?
(Ionen, Nanopartikel ? vs. Poröse, beschichtete Partikel?)

C) Fragen zum Markt von Produkten mit silberhaltigen Bioziden

- (7) Welche Vor- und Nachteile haben silberhaltige Biozide gegenüber anderen Bioziden?
(Wirksamkeit im Innen/Außenbereich, Applikation, Silberfreisetzung)
- (8) Wer sind aus Ihrer Sicht die relevanten Akteure für die Entwicklung und Vermarktung der silberhaltigen Biozide? *(in der Forschung, Industrie: Additivhersteller, Formulierer und Anwender)*
- (9) In welche Richtung entwickelt sich der Markt silberhaltiger Biozide? *(gegenwärtige Marktsituation CH/BRD oder EU, zukünftige Marktentwicklung bzgl. Volumen und Technologieentwicklung; wer oder was sind Treiber der Technologie)*

D) Lebensdauer und Freisetzung von Silber

- (10) Können Sie grob die Menge Silber abschätzen, die in die Herstellung von silberhaltigen Bioziden geht? (*in Deutschland, weltweit, in Ihrem Unternehmen*)
- (11) Gibt es Schätzungen, wie lange die silberhaltigen Biozide in Produkten im Innen/Außenbereich wirksam sind? (*Diffusion und Migration der bioziden Substanz aus der Matrix*), wenn ja:
- Liegen Ihnen Abschätzungen zum Eintrag von silberhaltigen Bioziden in die Umwelt vor? (*evtl. Ag- Freisetzungen pro m²; wie verhält sich die "Leaching rate" über mehrere Jahre: kontinuierliche Freisetzung oder exponentieller Austrag*)
 - Bei Nanopartikeln: Wie wird die Bioverfügbarkeit der aus den Nanopartikeln gebildeten Ag⁺ gewährleistet?
 - Wie reagieren silberhaltige Biozide, wenn das Silber mit beispielsweise schwefelhaltigen Verbindungen aus der Umgebung in Kontakt kommt? (*ist mit einer Verfärbung zu rechnen*)
- (12) Können Silber Partikel durch Abrieb oder Reinigung der Oberfläche freigesetzt werden?

A.3. Projektbeschreibung des UBA Forschungsprojektes: „Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozidprodukten“

Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozidprodukten

Information: Frank Marscheider-Weidemann, Mike Kemper

Kontakt: Frank.Marscheider-Weidemann@isi.fraunhofer.de

Durch den zunehmenden Einsatz von Silber als Bakterizid sowohl in Bioziden als auch in Produkten, wie z. B. in Textilien (Socken, Sportkleidung, Unterwäsche), in Haushaltsgeräten (Kühlschränken, Waschmaschinen), in der Lebensmittelindustrie (in beschichteten Kunststoffen) und in Desinfektionsmittel (in Schwimmbädern) ist ein erhöhter Eintrag in die Umwelt zu vermuten, insbesondere über Abwässer und Klärschlämme.

Die bakterizide Wirkung von Silber beruht auf einer kontinuierlichen Freisetzung von Ionen, die auf drei Arten die bakterizide Eigenschaft bedingen. Zum Einen reagieren sie mit schwefelhaltigen Enzymen der Zellwand und führen dort zur Störung des transmembrösen Stoffwechsels, zweitens werden sie wie essentielle Calciumionen von den Zellen aufgenommen, binden an die DNA und verhindern die Reproduktion. Drittens verringern sie die Adhärenz der Mikroorganismen an Oberflächen. Je kleiner die Teilchen sind, desto größer ist die Oberfläche, auf dem die Ionisierung und Lösung der Silberionen stattfindet, so dass verstärkt nanoskalige Silberpartikel eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom Produkt kommt Silber in freier oder gebundener Form vor.

Zielsetzung der Arbeit ist es, belastbare Daten zur Menge und Art des Eintrags von Silberionen sowie zum Verbleib in der Umwelt zu gewinnen. Als Arbeitsschritte sind vorgesehen:

- Überblick über die in den Bundesländern vorliegenden Silbermessungen in Umweltkompartimenten wie Oberflächengewässern, Sedimenten, Abwässern und Klärschlämmen. Soweit möglich werden Entwicklungstrends für Oberflächengewässer, Sedimente, Grundwässer und die Böden in Deutschland abgeschätzt.
- Überblick über die Produktion und den Verbrauch von Silber in Deutschland. Hierbei werden auch innovative Anwendungen wie Nanosilber-Beschichtungen mit untersucht. Als Basis dienen Literaturlauswertungen, amtliche Statistiken und Informationen von Industrieverbänden wie der Fachvereinigung Edelmetalle e.V.
- Durch Betrachtung ausgewählter Produkte „von der Wiege bis zur Bahre“ sollen die Expositionspfade der Silberionen in die Umweltkompartimente dargestellt werden.

Abschließend erfolgt eine erste Beurteilung der Gesamtexposition durch das Fraunhofer IME.

Status: LAUFENDES PROJEKT (6/2007 – 1/2008)

Auftraggeber: Umweltbundesamt (FKZ 360 04 020)

Partner: Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie IME (Federführung)

A.4. Auszug relevanter Passagen der: Bekanntmachung der Neufassung der Abwasserverordnung vom 17. Juni 2004*

Anforderungen für Einleiter in der Abwasserverordnung:

Anhang 39 Nichteisenmetallherstellung

Dieser Anhang gilt für Abwasser, dessen Schadstofffracht im Wesentlichen aus der Herstellung und dem Gießen der Nichteisenmetalle Blei, Kupfer, Zink, Aluminium und der dabei anfallenden Nebenprodukte sowie aus der Halbzeugherstellung stammt. An das Abwasser werden vor der Vermischung mit anderem Abwasser folgende Anforderungen gestellt. Silber darf den Wert von 0,1 mg/l nicht überschreiten

Anhang 40 Metallbearbeitung, Metallverarbeitung

Dieser Anhang gilt für Abwasser, dessen Schadstofffracht aus mehreren Herkunftsbereichen, einschließlich der zugehörigen Vor-, Zwischen- und Nachbehandlung stammt: Für die Bereiche Galvanik, Leiterplattenherstellung, Batterieherstellung ist ein Grenzwert von 0,1 mg/l festgelegt:

Anhang 41 Herstellung und Verarbeitung von Glas und künstlichen Mineralfasern

Dieser Anhang gilt für Abwasser, dessen Schadstofffracht im Wesentlichen aus der Herstellung und Verarbeitung von Glas und künstlichen Mineralfasern einschließlich Bearbeitung stammt. Für das Abwasser aus dem Versilbern und Verkupfern von Flachglas (Spiegelherstellung) gilt ein Wert von 6 mg/qm Kupfer, 3 mg/m² Silber und 30 mg/m² Zink, jeweils bezogen auf die Produktionskapazität an Glasfläche je Stunde.

Anhang 50 Zahnbehandlung

A Anwendungsbereich

(1) Dieser Anhang gilt für Abwasser, dessen Schadstofffracht im Wesentlichen aus Behandlungsplätzen in Zahnarztpraxen und Zahnkliniken, bei denen Amalgam anfällt, stammt.

(2) Dieser Anhang gilt nicht für Abwasser aus der Filmentwicklung sowie für sanitäres Abwasser

etc.

E Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls

(1) Die Amalgamfracht des Rohabwassers aus den Behandlungsplätzen ist am Ort des Abwasseranfalls um 95 Prozent zu verringern.

etc.

(2) Die Anforderung nach Absatz 1 gilt als eingehalten, wenn 1. in den Abwasserablauf der Behandlungsplätze vor Vermischung mit dem sonstigen Sanitärabwasser ein durch eine allgemeine bauaufsichtliche Zulassung oder sonst nach Landesrecht zugelassener Amalgamabscheider eingebaut und betrieben wird und dieser einen Abscheidewirkungsgrad von mindestens 95 Prozent aufweist,

etc.

Anhang 53 Fotografische Prozess (Silberhalogenid-Fotografie)

Dieser Anhang gilt für Abwasser, dessen Schadstofffracht im Wesentlichen aus fotografischen Prozessen der Silberhalogenid-Fotografie oder aus der Behandlung von flüssigen Abfällen aus diesen Prozessen stammt.

Anwendungsbereich

etc.

Dieser Anhang gilt nicht für Abwasser aus Betrieben mit einem Film- und Papierdurchsatz von nicht mehr als 200 m² je Jahr, wenn kein Abwasser aus der Behandlung von Bädern anfällt.

etc.

Allgemeinen Anforderungen besagen das die Schadstofffracht so gering zu halten ist, wie es durch folgende Maßnahmen möglich ist:

1. getrennte Erfassung von Fixier-, Entwickler-, Bleich- und Bleichfixierbädern sowie deren Badüberläufe zur Badbehandlung,
2. Verminderung von Badverschleppungen durch geeignete Verfahren wie Spritzschutz, verschleppungsarmer Film- und Papiertransport,
3. Einsparung von Spülwasser durch geeignete Verfahren wie Kaskadenspülung, Wassersparschaltung und Kreislaufführung,
4. Rückführung von Fixierbädern mit Ausnahme des Röntgen- und Mikrofilmbereichs in einen Recyclingprozess bei einem Papier- und Filmdurchsatz von mehr als 3.000 m² je Jahr,
5. Rückführung von Fixierbädern, Bleichfixierbädern, Bleichbädern und Farmentwicklern in einen Recyclingprozess bei einem Papier- und Filmdurchsatz von mehr als 30.000 m² je Jahr.

Anforderungen an das Wasser vor dem Vermischen

1. Bäder: Abwasser aus der Behandlung von Bädern: Silber 0,7 mg/l
2. Spülwasser: In Betrieben mit einem Film- und Papierdurchsatz von mehr als 3.000 m² je Jahr dürfen bei der Einleitung von Spülwasser in Abhängigkeit von der Betriebsgröße folgende Frachtwerte für Silber nicht überschritten werden:

Film- und Papierdurchsatz in m² je Jahr Silber-Fracht mg/qm:

mehr als 3.000 bis 30.000

- Schwarz/Weiß- und Röntgenfotografie 50 mg/m²

- Farbfotografie 70 mg/m²

mehr als 30.000 30 mg/m²

die Werte für einen Film- und Papierdurchsatz von mehr als 3 000 bis 30 000 m² je Jahr gilt auch als eingehalten, wenn eine durch allgemeine bauaufsichtliche Zulassung oder sonst nach Landesrecht zugelassene Abwasserbehandlungsanlage oder eine andere gleichwertige Einrichtung zur Minderung der Silberfracht eingebaut und betrieben, regelmäßig entsprechend der Zulassung gewartet sowie vor Inbetriebnahme und in regelmäßigen Abständen von nicht länger als 5 Jahren nach Landesrecht auf ihren ordnungsgemäßen Zustand überprüft wird.

Anhang 54 Herstellung von Halbleiterbauelementen.

Dieser Anhang gilt für Abwasser, dessen Schadstofffracht im Wesentlichen aus der Herstellung von Halbleiterbauelementen und Solarzellen einschließlich der zugehörigen Vor-, Zwischen- und Nachbehandlung stammt. Unbeschadet der Anforderungen nach Absatz 1 sind im Abwasser aus galvanischen Prozessen folgende Werte einzuhalten: Silber 0,1 mg/l

Anhang 56 Herstellung von Druckformen, Druckerzeugnissen und grafischen Erzeugnissen.

An das Abwasser aus den in Teil A Abs. 1 genannten Bereichen werden vor der Vermischung mit anderem Abwasser folgende Anforderungen gestellt:

4. Durchdruck (Siebdruck) Silber 0,5 mg/l

5. Tiefdruck. Silber 0,5 mg/l

A.5. Berechnung des Silbereintrages durch Spülmaschinen

Tabelle 38: Berechnung des Silbereintrages durch Spülmaschinen am Fallbeispiel Karlsruhe

Haushaltsgröße [Personen]	Haushalte in KA [n]	Anteil der Haushalte mit Geschirrspüler [%]	Anzahl der Haushalte mit Geschirrspüler [n]	Wasser Verbrauch von Geschirrspülautomaten [l/a]	Emission [mg/l]	Eintrag [g/a]
Einpersonenhaushalte	85.143	38	32184	1000	0,01	322
Mehrpersonenhaushalte Σ	78.795					
Ehe-Paare ohne Kinder	28.896	71	20458	2500	0,01	511
Ehe-Paare mit Kinder	32.003	86	27619	3500	0,01	967
Alleinstehende mit Kindern	7.501	70	5236	3000	0,01	157
					Σ	1957
					5%	98

Es werden nur 5% der Haushalte berücksichtigt. Somit liegt der Eintrag bei etwa 100 g/a

A.6. Teilergebnisse des fotografischen Gewerbes

Tabelle 39: Teilergebnisse des fotografischen Gewerbes

Film- und Papierdurchsatz	Dienstleistungssektoren		Anzahl [n]	Flüssigkeits verschleppung [ml/m ²]	Konz. der verschleppten Flüssigkeit [g/l]	Berechnung [kg]		Real?	Annahmen/Abschätzungen
	Min	Max				Min	Max		
< 200 m²/a									
	Gesundheitsämter, Vermessungsämter								
100	200	Zahnärzte	148	40	2,5	1,48	2,96	1,78	Nicht vorhanden 80% arbeiten nicht digital, Papierdurchsatz von 150 m ² /a
100	200	Tierärzte	19	40	2,5	0,19	0,38	0,29	
200 – 3000 m²/a									
200	3000	kleine Fotofachlabors	3	40	2,5	0,06	0,90	0,42	Papierdurchsatz Ø 14000, es gehen nur 75% der Labore ein da einige Abwasserfrei arbeiten
200	3000	Arztpraxen (Radiologen (9), Orthopäden (19), Lungenärzte (4))	19	40	2,5	0,38	5,70	2,66	Abzüglich digital arbeitender Radiologen und Orthopäden von 40% Papierdurchsatz Ø 1400
3000 – 30.000 m²/a									
3.000	30.000	Fotofachlabors	1	40	2,5	0,30	3,00	1,00	Das befragte Fotolabor setzt ca. 10.000 m ² /a um.
3.000	30.000	Repro-Anstalten (grafische Betriebe) 40-56 Zahnkliniken	40	40	2,5	12,00	120,00	?	Konnten nicht genauer betrachtet werden.
3.000	30.000	Krankenhäuser	9	40	2,5	2,70	27,00	12,15	Papierdurchsatz Ø 13500
		Arztpraxen (Radiologen)	9						Keine Berücksichtigung, da größere Praxen digital arbeiten
> 30.000 m²/a									
	Fotograflabors, Fotofachlabors, Großkliniken, Große Zeitungsverlage, Kinofilmentwicklungsstudios								
	Nicht vorhanden								

