

Texte

43
08

ISSN
1862-4804

Beurteilung der Gesamtumweltextposition von Silberionen aus Biozid-Produkten

Umwelt
Bundes
Amt 

Für Mensch und Umwelt

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDEMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 360 04 020
UBA-FB 001212



Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozid-Produkten

von

Dr. Kerstin Hund-Rinke (IME)

Dr. Frank Marscheider-Weidemann (ISI)

Mike Kemper (ISI)

Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung (ISI),
Karlsruhe

in Kooperation mit

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie
(IME), Schmallenberg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter
<http://www.umweltbundesamt.de>
verfügbar.

Die in der Studie geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 14 06
06813 Dessau-Roßlau
Tel.: 0340/2103-0
Telefax: 0340/2103 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet IV 1.2
Malte Kock

Dessau-Roßlau, November 2008

Berichts-Kennblatt

Berichtsnummer 1. UBA-FB 360 04 020	2.	3.
4. Titel des Berichts Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozid-Produkten		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Dr. Kerstin Hund-Rinke (IME), Dr. Frank Marscheider-Weidemann (ISI), Mike Kemper (ISI)	8. Abschlussdatum Oktober 2007	
	9. Veröffentlichungsdatum	
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie Auf dem Aberg 1; 57392 Schmallenberg Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung, Breslauer Straße 48, 76139 Karlsruhe	10. UFOPLAN-Nr. FKZ: 360 04 020	
	11. Seitenzahl 87	
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Wörlitzer Bahnhof, 06844 Dessau	12. Literaturangaben 75	
	13. Tabellen und Diagramme 24	
	14. Abbildungen 14	
15. Zusätzliche Angaben		
16. Kurzfassung Silber wird aufgrund seiner bakteriziden Eigenschaften bereits in zahlreichen Produkten des täglichen Lebens sowie der Medizin eingesetzt und gewinnt zunehmend an Bedeutung. Dabei können Produkte Silber in gelöster, kolloidaler oder nanopartikulärer Form enthalten, wobei die Silberpartikel wiederum in freier oder gebundener Form vorliegen können. Durch das erhöhte Interesse am Einsatz von Silberionen ist deren potentieller Eintrag in die Umwelt von Bedeutung. Nur durch Kenntnis potentieller Eintragspfade und Abschätzung von entsprechenden Konzentrationen können gegebenenfalls notwendige Maßnahmen eingeleitet werden. Ziel des Projektes war es, das Risiko eines Silbereintrages in die Umwelt abzuschätzen. Hierzu wurden folgende Informationen erhoben: Produkte und Einsatzmengen; Verbleib in der Umwelt; Verhalten in der Umwelt; ökotoxikologische Daten zu Silberverbindungen und Silber-Nanopartikeln Auf Basis dieser Informationen wurde eine erste Risikoabschätzung durchgeführt und Wissenslücken aufgezeigt. Ein Wissensdefizit besteht beispielsweise hinsichtlich der Einsatzmenge von Silber in Produkten sowie Form und Höhe des Eintrags aus den Produkten in die Umwelt. Auch ist das Wissen zur Konzentration an freien Silberionen in der Umwelt, zum Verhalten von Silber bei sich verändernden Umweltbedingungen (z. B. Abbau von organischer Substanz, pH-Wert-Veränderung) und zur Ökotoxizität von Silber-Nanopartikeln gering. Eine Resistenzbildung von Mikroorganismen durch verstärkten Umwelteintrag ist nicht auszuschließen. Aufgrund der vorliegenden Daten wird für Gewässer und Kläranlagen das Auftreten eines nicht akzeptablen Risikos als gering eingestuft. Voraussetzung für diese Aussage ist, dass sich die getroffenen Annahmen hinsichtlich Verfügbarkeit von Silber in der Umwelt durch entsprechende Messungen belegen lassen. Für Boden und Sediment bestehen dagegen Hinweise auf ein nicht akzeptables Risiko.		
17. Schlagwörter Silber, Exposition, Umweltkonzentration, Wirkung, Ökotoxikologie, Risikoabschätzung		
18. Preis	19.	20.

Report Cover Sheet

Report No 1. UBA-FB 360 04 020	2.	3.
4. Report Title Assessment of the overall environmental exposure by silver ions originating from biocidal products		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Dr. Kerstin Hund-Rinke (IME), Dr. Frank Marscheider-Weidemann (ISI), Mike Kemper (ISI)		8. Report Date October 2007
		9. Publication Date
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME), Auf dem Aberg 1; 57392 Schmallenberg Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung (ISI), Bresslauer Straße 48, 76139 Karlsruhe		10. UFOPLAN-Ref.No. FKZ: 360 04 020
		11. No of Pages 87
7. Sponsoring Agency (Name, Address) Umweltbundesamt, Wörlitzer Bahnhof, 06844 Dessau		12. No of References 75
		13. No of Tables 24
		14. No of Figures 14
15. Supplementary Notes		
16. Abstract Due to its antibacterial activity, silver is of increasing importance for many products of everyday use, and for medicinal products. Silver is applied as a solution, as a suspension, and in nanoparticulate form. Because of its increasing use and manifold applications, the environmental risk of silver has to be investigated and assessed considering the potential pathways of entry, environmental concentrations and ecotoxicological effects. We conducted a literature study to collect the data required for a risk assessment for silver compounds and silver nanoparticles. A preliminary risk assessment was performed based on this data. It is demonstrated that an environmental risk for the aquatic compartment and for sewage treatment plants can be considered as small, but cannot be totally excluded. Prerequisite for the statement is that the assumptions with respect to the concentration of silver ions in the environment can be validated by chemical analyses. For soil and sediment, there is an indication for risk. Gaps in knowledge have been identified. Especially knowledge about the concentration of silver ions in the environment, the influence of changing environmental conditions (e.g. degradation of organic matter, modification of pH) on silver and silver nanoparticles and is limited.		
17. Key words Silver, exposure, environmental concentration, effect, ecotoxicology, risk assessment		
18. Price	19.	20.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Zielsetzung	1
2.	Wirkungsweise von Silber und Resistenzentwicklung	2
3.	Produkte und Einsatzmengen pro Jahr	4
3.1.	Wasserbehandlung	7
3.2.	Imprägnierung von Fasern	8
3.3.	Waschen und Waschmittel	13
3.3.1	Fallbeispiel 1: Silberaktiv System von Samsung	13
3.4.	Farben und Lacke	17
3.4.1	Fallbeispiel 2: Fassadenfarbe Bioni	22
3.5.	Kunststoffe	22
3.6.	Medizinische Anwendungen	23
3.7.	Schwimmbäder	24
3.8.	Spülen und Sanitärkeramiken	24
3.9.	Sonstiges	26
3.10.	Zusammenfassung zum Einsatz von biozidem Silber in Produkten	27
4.	Verbleib in der Umwelt	31
4.1.	Silberkonzentrationen in Oberflächengewässern	32
4.2.	Silberkonzentrationen in Schwebstoffen	34
4.3.	Silberkonzentrationen in Sedimenten	38
4.4.	Silberkonzentrationen in der Kläranlage	39
4.4.1	Zuläufe/Abläufe	39
4.4.2	Klärschlämme	40
5.	Verhalten von Silber in der Umwelt	42
6.	Ökotoxikologische Daten zu Silberverbindungen / Silber-Nanopartikeln	46
6.1.	Generelle Vorbemerkungen	46
6.2.	Effektdaten	47
6.3.	Zusammenfassung der Effektdaten und Schlussfolgerung	68
7.	Risikoabschätzung	70
8.	Diskussion der Ergebnisse	77
9.	Identifizierte Wissenslücken	80
10.	Zusammenfassung	82
11.	Extended Summary	90
12.	Literatur	95

1. Einleitung und Zielsetzung

Silber wird aufgrund seiner bakteriziden Eigenschaften bereits in zahlreichen Produkten des täglichen Lebens sowie der Medizin eingesetzt und gewinnt noch zunehmend an Bedeutung. Silber wird in vielfältiger Form eingesetzt. So können Produkte Silber in gelöster, kolloidaler oder nanopartikulärer Form enthalten, wobei die Silberpartikel wiederum in freier oder gebundener Form vorliegen können. So wird beispielsweise kolloidales Silber als Nahrungsergänzungsmittel angeboten, welches "submikroskopische Silberpartikel" enthält¹.

Durch das erhöhte Interesse am Einsatz von Silberionen ist deren potentieller Eintrag in die Umwelt von Bedeutung. Nur durch Kenntnis potentieller Eintragspfade und Abschätzung von entsprechenden Konzentrationen können gegebenenfalls notwendige Maßnahmen eingeleitet werden.

Ziel des Projektes war es, das Risiko eines Silbereintrages in die Umwelt abzuschätzen.

Hierzu wurden folgende Informationen erhoben:

- Produkte und Einsatzmengen
- Verbleib in der Umwelt
- Verhalten in der Umwelt
- Ökotoxikologische Daten zu Silberverbindungen und Silber-Nanopartikeln

Auf Basis dieser Informationen wurde eine Risikoabschätzung durchgeführt und Wissenslücken aufgezeigt.

¹ Mitmann, C.: Finger weg von kolloidalem Silber! Ärztliche Praxis, 25, S.12, 2003

2. Wirkungsweise von Silber und Resistenzentwicklung

Unabhängig davon, ob Silber als wasserlösliches Salz oder als Silber-Nanopartikel eingesetzt wird, ist für die Wirkung immer das Silberion und dessen Konzentration entscheidend. Es bedingt auf drei Arten die bakterizide Eigenschaft. Zum einen reagieren Silberionen mit schwefel- und phosphathaltigen Enzymen der Zellwand und führen dort zur Störung des transmembrösen Stoffwechsels, zum Zweiten werden sie wie essentielle Calciumionen von den Zellen aufgenommen und binden an essentielle schwefel- und phosphathaltige Makromoleküle. So können sie an die DNA binden und damit die Reproduktion verhindern. Zum Dritten verringern sie die Adhärenz der Mikroorganismen an Oberflächen.

Während Silber beim Einsatz als wasserlösliches Salz als Ion vorliegt und somit verfügbar ist, liegen bei nanopartikulärem Silber komplexere Verhältnisse vor. Es müssen die Verfügbarkeit der Partikel sowie auch die Bildung von Silberionen berücksichtigt werden. Von Morones et al. (2005) wurden für gram-negative Mikroorganismen drei Wirkmechanismen für freie Silber-Nanopartikel identifiziert: (I) Bindung an und Einlagerung in die Zellwand, wodurch wichtige Funktionen, wie beispielsweise die Permeabilität gestört wird; (II) Bindung an Schwefel- und Phosphat-haltige Moleküle im Zellinneren (z. B. DNA, S-haltige Enzyme) und Störung von deren Funktion; (III) Freisetzung von Ag-Ionen, die wiederum wirken.

In der Untersuchung von Morones et al. (2005) zeigte sich, dass für die untersuchten gram-negativen Bakterien nur Partikel bis 10 nm toxisch waren. In Flüssigkultur konnte im Gegensatz zur Untersuchung auf Agarplatten keine vollständige Wachstumshemmung erzielt werden (Sondi & Salopek-Sondi, 2004). Bei beiden Versuchsansätzen betrug die maximale Konzentration 100 µg/mL (100 mg/L). Auf Agarplatten wurde vollständige Wachstumshemmung aller untersuchten gram-negativer Arten bereits bei 75 µg/mL (75 mg/L) erzielt. Ähnliche Differenzen zwischen Ansätzen in Flüssigkultur und auf Agarplatten wurden auch von Pal et al. (2007) beobachtet. 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 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 Silber-Nanopartikel unterschiedliche Formen aufweisen können, deren Toxizität variiert. Die größte Toxizität wiesen die dreieckigen Nanopartikel auf, wohingegen die Toxizität der runden und stäbchenförmigen Nanopartikel geringer ausfiel. Da die Form mit Sicherheit nicht der ausschlaggebende Faktor für die beobachtete Toxizität ist, müssen andere Faktoren hierfür verantwortlich sein. Eine Möglichkeit stellt die Elektronendichte dar, die bei den dreieckigen Partikeln am höchsten war. Untersuchungen von Lok et al. (2007) zeigten, dass für die Wirkung von Ag-Nanopartikeln an der Oberfläche chemisorbierte Silberionen verantwortlich waren. Daher war die Wirkung umso größer je kleiner der Durchmesser und damit je größer die Oberfläche bezogen auf die Masse war. Agglomerierte Nanopartikel verloren ihre Wirkung. Die antibakterielle Wirkung, bezogen auf die an der Oberfläche vorhandenen Silberionen, entsprach der Wirkung einer AgNO₃-Lösung mit einer vergleichbaren Konzentration an freien Silberionen. Bei den Untersuchungen von Lok et al. (2007) war die Silberionenkonzentration im Medium sehr niedrig und für die beobachtete Wirkung nicht verantwortlich. Für die beobachtete antibakterielle Wirkung war somit ein direkter Kontakt von Nanopartikeln und Bakterien notwendig. Es wird

jedoch nicht ausgeschlossen, dass in Gegenwart von Chelatoren der Anteil an freien Silberionen deutlich höher ist.

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, 2007, Lok et al., 2007, Roempp, 2007). Dabei werden silberresistente Keime nicht nur in Krankenhäusern gefunden, in denen Silber als Bakterizid eingesetzt wird, sondern sie können auch aus 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, 2007). Die Silberresistenz kann auf verschiedenen Mechanismen beruhen, wie beispielsweise auf einem Silber-bindenden Protein, auf einem erhöhten Silberaustausch aus den Zellen oder einer geringeren Permeabilität der Zellwand (zitiert in Franke, 2007).

3. Produkte und Einsatzmengen pro Jahr

Die wesentlichen Einsatzbereiche des weltweit etwa 28.000 t konsumierten Silbers sind in Abbildung 1 dargestellt. 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). In der Medizintechnik wird Silber z. B. in der Dentaltechnik oder in medizinischen Kunststoffen benutzt.

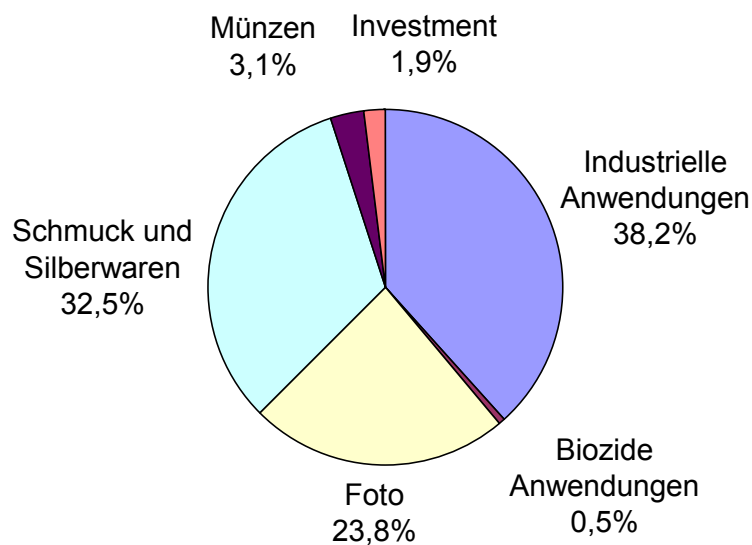


Abbildung 1: Verbrauch von Silber (Winnacker-Küchler, 2006; ergänzt)

Tabelle 1: 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)

Schwerpunkt bei der Analyse der Einsatzmengen sind Anwendungen, bei denen Silber als Bakterizid eingesetzt wird. Die fungiziden, bakteriziden und algiziden Wirkungen des Silbers sind schon seit dem Mittelalter bekannt, weshalb Trinkgefäße aus Silber gefertigt wurden. Auch heute werden Silberionen in Wasserentkeimungstabletten zur Wassertankkonservierung eingesetzt oder medizinische Silber/Aktivkohleauflagen zur Wundreinigung angeboten.

Vor allem im japanischen Markt sind anorganische antimikrobielle Additive populär, seit 1983 die ersten Silber-Zeolith Produkte von Shinagawa Fuel Co. entwickelt wurden. Wegen ihrer Haltbarkeit und thermischen Stabilität werden sie in Textilien und Kunststoffen eingesetzt, auch wegen Befürchtungen bezüglich Infektionen mit Methicillin-resistenten *Staphylococcus aureus* (MRSA). Auch in Europa wird der antibakterielle Effekt beim Einweben von silberhaltigen Fasern in Socken oder Unterwäsche genutzt. In jüngster Zeit werden häufig Produkte angeboten, in deren Oberfläche Silberpartikel eingebettet sind. Diese Beschichtungen sollen das häufig als Nanopartikel vorliegende Silber langsam abgeben und antibakteriell wirken. 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. Zum Teil wird Silber nur aus Werbegründen eingesetzt.

Es gibt noch keinerlei Markterhebungen für silberhaltige Biozide oder gar Silber-Nanopartikel-enthaltende Biozide. Im Rahmen der „Verordnung über die Meldung von Biozid-Produkten nach dem Chemikaliengesetz“ (Biozid-Meldeverordnung - ChemBiozidMeldeV) müssen aber alle Biozid-Produkte, die sich in Deutschland auf dem Markt befinden, der Zulassungsstelle bei der BAUA gemeldet werden. Die Biozid-Meldeverordnung ist seit dem 28. Mai 2005 auf der Grundlage von § 28 Absatz 11 des Chemikaliengesetzes in Kraft.

Die Meldungen sind in einer Datenbank erfasst². In ihr werden der Handelsname des Biozid-Produktes, 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 507 Produkte metallisches Silber oder Silberverbindungen wie Silberchlorid, Silbernitrat, Silbernatriumhydrogenzirconiumphosphat, Silberzeolith A oder Silber-Zink-Aluminium-Borophosphatglas/Glasoxid, silber- und zinkhaltig (Stand: 13.06.2008). Die meisten silberhaltigen Biozidprodukte wurden in den Produktarten 9 (= Schutzmittel für Fasern, Polymere u.a.) und 2 (= Desinfektionsmittel) angemeldet. Bei diesen Produktarten waren auch die meisten der insgesamt 75 verschiedenen Anmelder aktiv, vergleiche Abbildung 2.

Die in der Datenbank erfassten und noch nicht aus direkter Ansprache bekannten Anmelder wurden systematisch abgefragt.

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. Ein weiteres Indiz auf hohe Markterwartungen waren die Unternehmenszukäufe von Clariant (2002: Johnson Matthey) und von Ciba (2005: Pure Bioscience). Beide Unternehmen stärkten damit ihr Silberbiozid-Geschäft.

² https://195.138.41.34/baua_biozid/offen/suchmaske.php, Stand: 13.06.08. Zum Vergleich: Im Oktober 2007 waren 398 silberhaltige Produkte von 55 Anbietern in der Datenbank erfasst.

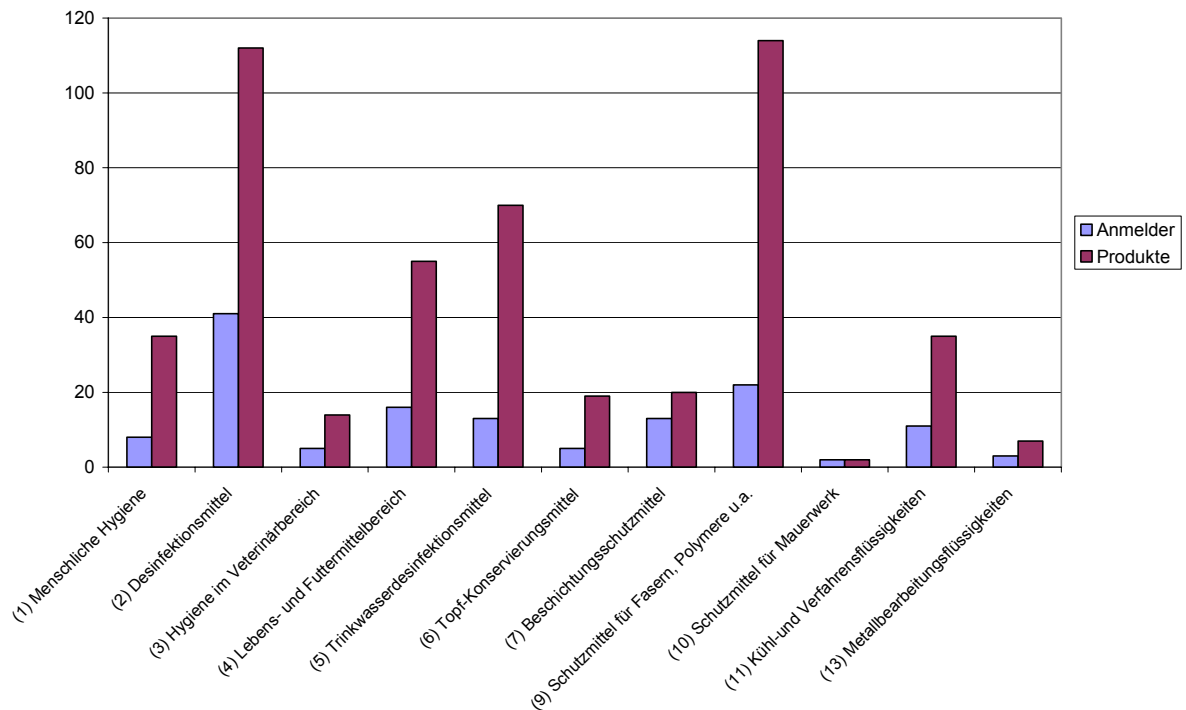


Abbildung 2: Verteilung der silberhaltigen Biozidprodukte und Anmelder auf die Produktarten

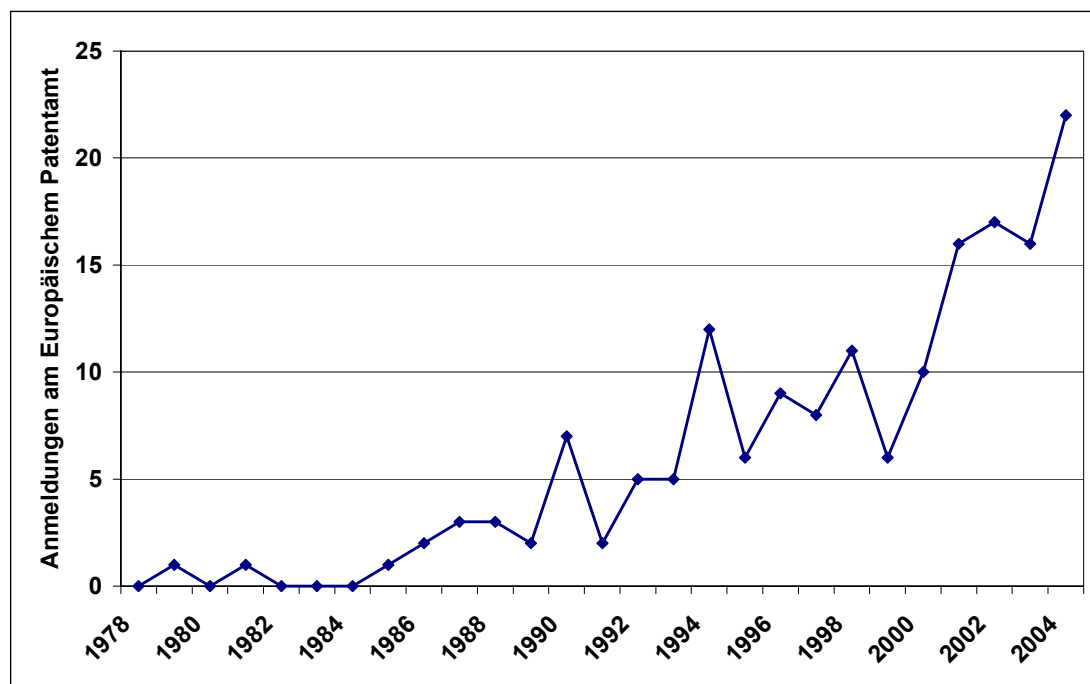


Abbildung 3: Anmeldungen beim Europäischen Patentamt für "Silber Biozide"

3.1. Wasserbehandlung

Bei der Silberung werden Silber-Spuren in wässrige Systeme mit dem Ziel eingebracht, die oligodynamischen³ 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 einsetzen. Die Fa. **BRITA** 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 durch BRITA 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. BRITA, lässt sich ein Eintrag in das Abwasser von ca. 140 kg pro Jahr berechnen⁴. Die Fa. Yachticon A. Nagel GmbH, welche 23 Produkte in der Produktart 2 und 5 (= Hygieneprodukte und Trinkwasserdesinfektionsmittel) bei der BAUA angemeldet hat (s. oben), 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 sowie 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 International**⁵ zu nennen, die in Mexiko gefertigte natürlich vorkommende silberhaltige Tonminerale zu kleinen Kugeln geformt anbietet, um Brauch- und Trinkwasser zu desinfizieren, vergleiche Abbildung 4. 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.

³ Oligodynamie: Von griech.: oligo... = wenig... u. dýnamis = Kraft abgeleitete Bez. für die wachstumshemmende od. abtötende Wirkung kleinster Mengen von Schwermetallionen auf Mikroorganismen

⁴ BRITA 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.

⁵ <http://www.aquaestinternational.com/>



Abbildung 4: Kugel aus silberhaltigem Ton der Fa. AquaEst International

Abschätzung des Eintrages

Nach einer Abschätzung des Silver Institute (2005) werden in Europa ca. 75 % des bioziden Silbers in der Wasserbehandlung eingesetzt, vergleiche Tabelle 2. Rechnet man den Wert von 48.000 kg für die EU über die Bevölkerungszahl⁶ 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 bei nicht-systematischem Gebrauch im Ausnahmefall (BGBl, 2006). Für Wein beträgt die maximal erlaubte Konzentration 0,1 mg/L.

Tabelle 2: 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
Nordamerika	54.000	36.000	18.000
Restl. Welt	14.000	7.000	7.000
	153.000	103.000	50.000

3.2. Imprägnierung von Fasern

Imprägnierung von Fasern mit Silber ist ein weiteres Segment, worin Applikationsarten, Permanenz, Zweckdienlichkeit, Menge an eingesetztem Silber und die derzeitige Marktsituation recherchiert wurden.

Intention

Die Applikation von Fasern mit Silber hat bei Produkten eine hohe Bandbreite erreicht von Wohntextilien, Sportbekleidung, Unterwäsche, Socken über Schuhe bis zu Stoffhandtuchrol-

⁶ Bevölkerung im Jahr 2005 = EU 25: 460,5 Mio., Deutschland = 82,5 Mio. (destatis, 2006)

len. Unter all 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. Meist wird mit einem längeren Frischegefühl geworben.

Die Arbeitsgruppe Textilien des BfR hat die Thematik Biozide in Fasern bereits in einem Bericht angesprochen (BfR, 2006). Silber ist dabei einer unter zahlreichen Wirkstoffen, die bei Textilien eingesetzt werden. Grundsätzlich wird bei den Biozidausrüstungen zum Materialschutz und der Ausrüstung aus hygienischen Gründen unterschieden. Der Arbeitskreis stellte heraus, dass die Veredelung 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 in dem Bericht: „Für die Endausrüstung werden Triclosan, Silber als Metall oder Zeolith-Komplex, ...oder IPBC eingesetzt. Die weitaus größte Bedeutung von diesen Substanzen hat gegenwärtig noch Triclosan; der Einsatz von Silber zeigt jedoch stark steigende Tendenz. Bekleidungstextilien werden überwiegend bakterizid ausgerüstet, um die aus Schweiß entstehende Bildung geruchsintensiver Substanzen, hervorgerufen durch den Stoffwechsel von Bakterien, zu verhindern. Als künftige Entwicklungen und neue Strategien bei der Biozidausrüstung wurden insbesondere der Einsatz von natürlichen und synthetischen Polymeren (Chitosan, kationische Polymere), die Verwendung antimikrobieller Peptide und Bakterienfilm-zerstörender Enzyme, die Auflagerung antimikrobiell wirksamer Nanofasern sowie die Erprobung von Quorum-Sensing-Inhibitoren genannt. Zu den ausrüstungstechnisch angestrebten Innovationen zählen insbesondere Systeme, die die Wirkstoffe verzögert abgeben („controlled release“). Dadurch soll eine längere Wirkungsdauer sowie eine geringere Belastung der Verbraucher erreicht werden. Bakterizid ausgerüstete Bekleidungstextilien werden oft als förderlich für die allgemeine Hygiene sowie als wirksam zur Vermeidung von Geruchsbildung ausgelobt. Beide Effekte wurden vom Arbeitskreis kritisch hinterfragt. Da der Mensch täglich mit einer Vielzahl von Bakterien in Berührung kommt und das Immunsystem beim gesunden Menschen hierauf eingestellt ist, wird in der Minderung möglicher Bakterien auf den Textilien kein Vorteil gesehen. Nanopartikel können in Synthesefasern 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. Schwierigkeiten bereitet es, die Textilien so auszurüsten, dass die gewünschte Funktion längerfristig erhalten bleibt, also möglichst permanent ist und insbesondere die mechanische und thermische Beanspruchung der Wäschepflege übersteht (Ähnliches gilt auch für Biozidausrüstungen, wenngleich hier der Abrieb im Vordergrund steht).

Spezielle rechtliche Anforderungen an den Einsatz von Nanopartikeln für Textilien bestehen derzeit nicht. Die Herstellung und Verwendung von Nanopartikeln unterliegt den allgemeinen chemikalienrechtlichen Anforderungen.

Das BfR hat nach der Berichterstellung noch Expertengespräche geführt, an dem die EMPA über „Funktionale Textilien dank Nanotechnologie“ informiert hat (EMPA 2006a). Auf die vorgestellten Verfahren wird hier ebenfalls hingewiesen.

Verfahren der Ausrüstung

Aufgrund der Vielzahl mit Silber ausgerüsteter Textilien, die auf dem Markt erhältlich sind, ist nicht eindeutig zu bestimmen, wie hoch der Anteil der mit 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 Verfahren ⁷(Physikal Vapor Deposition) zur Herstellung silberbeschichteter Fasern nach dem Martindale-Test (eine Norm die Grenzwerte für Abrieb, Farbbeständigkeit und Materialstärke festlegt), auf deren Abriebfestigkeiten bestimmt⁸. Die Untersuchungen ergeben, dass sich die meisten metallischen Schichten von der Faseroberfläche abpeelen⁹. 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 Beanspruchung auf Scheuern wirkt sich bei den Schichten stärker auf die Schichthaftung aus als die des Waschens. Die neuen Beschichtungsverfahren wie Magnetron-Sputtern, Vakuumbogen-verdampfen und Plasmatechnologie wurden nicht untersucht.

Für die Integration der Nanopartikel oder den Masterbatch in die Faser gibt es mehrere Methoden. Die Nanopartikel oder der Masterbatch können zum Beispiel direkt in das Kunststoff-Granulat 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 verarbeitet¹⁰. 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 auf-

⁷ 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.

⁸ Innerhalb der zahlreichen PVD-Verfahren beschränkt sich die Oberflächenmodifizierung auf das thermische Verdampfen und das Elektronenstrahlverdampfen von niedrig schmelzenden Metallen.

⁹ In der Schicht entstehen Brüche, woraufhin die Schichten ellipsenförmig von der Faseroberfläche abgerieben werden.

¹⁰ Hegemann 2006: Funktionale Textilien dank Nanotechnologie, Nanotechnologie ihrer Produkte und Risiken für den Verbraucher, EMPA, Expertengespräch bei der BfR

baut. Silberpartikel umhüllen die Faser in einer homogenen nm-dünnen Silberschicht. Der Prozess findet in einem Niederdruck-Plasmareaktor statt, indem das von einer dünnen Metallplatte per Sputtern abgetragene Material in Form von Nanopartikeln in die wachsende Plasmaschicht eingebracht wird. 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 haben wir keine Informationen.

Die Fa. **HeiQ** bettet Silber-Nanopartikel 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 Silber als Coating nach herkömmlicher Technik verarbeitet beinhalten, 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. Dazu waren diese nur teilweise bereit.

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 Spezialisten für Textilveredelung und Kunststoffadditive, international vertrieben. Die Applikation kann im Auszug und/oder Foulardverfahren erfolgen und ist somit für alle fertig konfektionierten Wirkwaren perfekt geeignet¹¹. Es wird kein Nanosilber eingesetzt, sondern Glas/Silber-Komponenten (Zimmer, 2004). Laut Aussage des Herstellers setzt sich Nanosilber zu rasch um und ist nicht hitzestabil. Der Austrag von Silber aus der Faser beträgt nach 100 Wäschen nur 1-2 %. Produktionsmengen sind Tonnen bis Kilogramm an Masterbatches. Bei den Produkten, in denen sich das Silber bewährt hat, nimmt der Absatz stark zu.¹²

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 Podycare®-Produkte bestehen aus einzelnen, feinen und versilberten Filament-Fasern, deren Oberfläche flächendeckend versilbert ist und so einen Gesamt-Silberanteil von ca. 20% im Gewicht aufweisen. Die Kleidung ist

¹¹ www.sanitized.com/ Zugriff: 23.11.2007

¹² Mündliche Mitteilung der Sanitized AG

daher stets grau. Das Silber soll in den Fasern so fest verankert sein, dass auch nach 150 Wäschen¹³ 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.

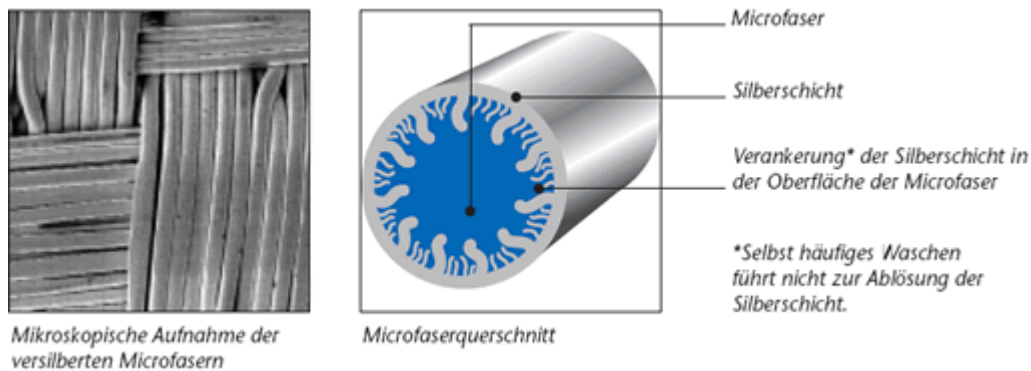


Abbildung 5: Versilberte Mikrofasern der Fa. Tex-a-med¹⁴

Ein weiterer Hersteller für Textilien, der befragt wurde, ist die **Falke KG aA**. Leider konnten uns die kontaktierten Mitarbeiter der F&E Abteilung keine Informationen zu dem verarbeiteten Silber oder der Gewährleistung in deren Socken geben.

Die auf dem Markt befindlichen Textilien haben sehr unterschiedliche Silbergehalte, je nachdem, zu welchem Zweck und mit welchem Fertigungsprozess 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.

Die sich auf dem Markt befindliche Masse an Produkten ist unserer Meinung nach mit Masterbatches namhafter Unternehmen hergestellt, die Silberionen oder Silber-Nanopartikel in eine Glasmatrix betten. Diese Hightech-Produkte sind ohne weiteres in die Produktionsprozesse integrierbar. Die Granulate werden bei der Herstellung den übrigen Rohstoffen beigemischt, so dass keine Notwendigkeit besteht, umfangreiche Investitionen in Forschung, Entwicklung oder Prozessänderungen zu tätigen. Die Forschungseinrichtungen arbeiten in Kooperation mit spezialisierten Unternehmen zielgerichtet und nachhaltig bedacht.

¹³ www.tagesspiegel.de PR vom 19.5.2002: Mit Silber gegen Juckreiz. Nach persönlicher Mitteilung der Geschäftsführung am 31.8.2007 „sei bei mehr als 300 Wäschen die antibakterielle Wirkung noch erzielt worden“

¹⁴ Quelle: www.tex-a-med.de, Zugriff:30.08.2007

Abschätzung der Menge verarbeiteten Silbers

In einer Diplomarbeit von Blaser (2006) wurden Abschätzungen zum Gesamteinsatz von Silber in Textilien für das Jahr 2010 von der Schweizer Firma **HeiQ**¹⁵, 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 % aus¹⁶, 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.

Die Textilien haben vermutlich einen hohen Verlust an Silber. Dieser erfolgt bei den High-tech-Fasern aber weniger beim Waschen als beim Scheuern der Fasern.

3.3. Waschen und Waschmittel

3.3.1 Fallbeispiel 1: Silberaktiv System von Samsung

Seit 2005 bietet die 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 begegnet. 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.

Intention

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 allesamt bedingen, 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 gewährleisten soll und außerdem Energie und CO₂ einspart. Der Verbleib von Silberionen in der Wäsche ist ebenfalls ein Zielaspekt und soll den Textilien eine längere Frische verleihen. Die

¹⁵ <http://www.heiq.com/>

¹⁶ www.inno-swiss.com, PR Mitteilung vom 5.7.2006: Schweißbakterien im Keim ersticken

Technik ist relativ teuer und daher nur 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 elektrolytisch Silberionen abgeschieden. Das System gibt die Silberionen ins Wasser ab, sobald das Ventil der Wasserzufuhr sich öffnet. Eine Freisetzung von nanopartikulärem Silber, womit ursprünglich geworben wurde, erfolgt nicht.

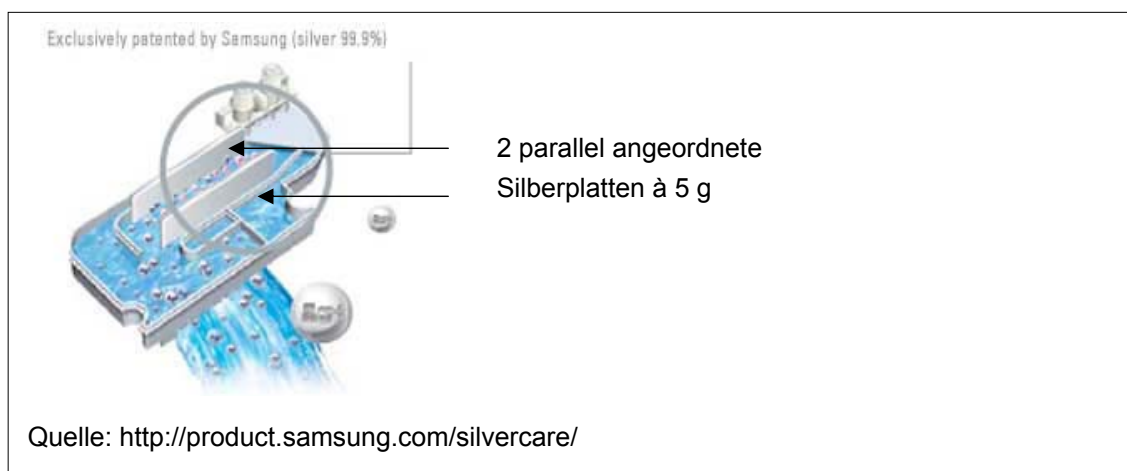


Abbildung 6: Elektrolyseeinheit des Silber Aktiv Systems

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: Sept. 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 Internetseite¹⁷ 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 Elektro-

¹⁷ www.geizkragen.de (Zugriff am 26.07.07)

industrie e.V. (ZVEI). Im Zuge der Berechnungen ergaben sich weitere Aspekte, die in der Kalkulation hätten berücksichtigt werden können, die aber im Endeffekt kein solideres Ergebnis erbracht hätten.

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

Im Waschprozess wird Silber in einer Konzentration von etwa 0,05 mg/l ins Wasser abgegeben¹⁸. 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 Stockholm¹⁹.

Eine **Silberbilanzierung** über die Retention von Silber in 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 Wäsche²⁰, 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 3).

¹⁸ Telefonische Mitteilung von Samsung am 15.8.2007

¹⁹ 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."

²⁰ Persönliche Mitteilung beim Treffen am 18.9.2007

Tabelle 3: 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

Mindestens 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 g ²¹, so dass eine sehr große Differenz deutlich wird.

In Bezug auf Textilien ist nicht bekannt, wie viel Silber von Textilien aufgenommen wird, es evtl. 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-Hausgerätemarktes, 1,347 Mio. € für das Jahr 2006 (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: 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 nur 32.200 Maschinen. In einer Kalkulation mit der Haushaltsgröße von 2 Personen (im Bundesdurchschnitt liegt sie bei 2,2), wurde folgendes Emissionsszenario errechnet.

²¹ 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."

Tabelle 5: 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	$138 * 2,75 = 0,38 \text{ g}$	12,2 kg
40% Heiß- u. 60% Kaltwäsche mit 2,75 mg	83	$83 * 2,75 = 0,23 \text{ g}$	7,4 kg
100% Wäsche mit 50% vermindertem Eintrag durch Retention auf Textilien	138	$138 * 1,375 = 0,19 \text{ g}$	6,1 kg
Kalkulation mit 50% Rückhalt durch Textilien und 60% Kaltwäschen	83	$83 * 1,375 = 0,11 \text{ g}$	3,7 kg

Die Waschmaschinen machen, in Abhängigkeit der Faktoren (mit/ohne Ag-Retention in Textilien, Best/Worst Case) einen Silbereintrag zwischen 3,6 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 Kiel²² bietet genauso wie die **Fa. NanoSys** (Schweiz) auch Weichspüler mit Nanosilber an. Ebenfalls aus der Schweiz ergaben erste aktuelle Untersuchungen Hinweise darauf, dass Nanosilber bei einer Großwäscherei im Abwasser vorhanden ist. Genauere Produktions- und Emissionsmengen konnten nicht erhoben werden.

3.4. 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 dies mit dem hohen technologischen Anspruch, der Entwicklung wirksamer Additive, andererseits mit hohen Produktpreisen begründet²³. 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 Hygiene sensitiven 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

²² www.nano4future.de

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

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 vergleichbares 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 Biozid-haltigen 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, die in Produkten eingesetzt werden, sind unterschiedlicher Art, wirken aber durch eine kontinuierliche Abgabe von Silberionen an 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%²⁴. Da sich schon bei Konzentrationen von > 0,1 % Farbe und Transparenz merklich verändert, 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 (Günther, 2006). Darüber hinaus muss eine Farbveränderung und Agglomerationen verhindert werden. Dass eine hohe Anzahl an Herstellern auf den Markt kommt, die eben diese Anforderungen und Entwicklungskosten bewältigen, wird ausgeschlossen.

Die **Bio-Gate AG** (Spin-off der Universität Erlangen und aus einer Forschungskoooperation 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 enthalten²⁵. Die mittleren Silberprimärpartikel haben eine Größe von 5-50 nm²⁶ (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) 5-20 µm²⁷. Die Konzentrationen im Produkt selbst sollen nach Aussage von BioGate unter 100 ppm liegen.

²⁴ <http://www.scorecard.org>

²⁵ Die Produkte finden Anwendungsmöglichkeiten in der Medizin, Technik, Konsumgütern (Elektrotechnik, Weiße Ware, Textilien) Kosmetik.

²⁶ In den Produkten HyGate™ 9000, HyGentic™ 9000

²⁷ In den Produkten HyGate™ 4000, HyGentic™ 4000

Bei der Herstellung werden die Nano-Silberpartikel in zwei Plasma-Polymerschichten eingebettet ²⁸, so dass 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.

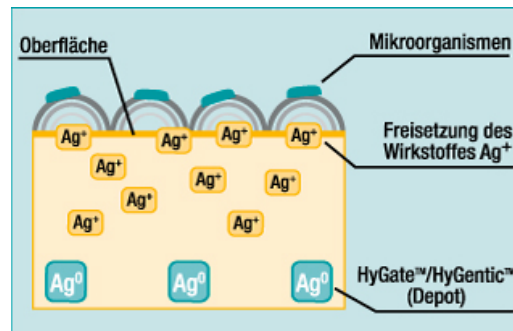


Abbildung 7: Bakterien und andere Mikroorganismen werden durch Silberionen, die aus dem HyGate/HyGentic Depot herausdiffundieren, abgetötet.

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

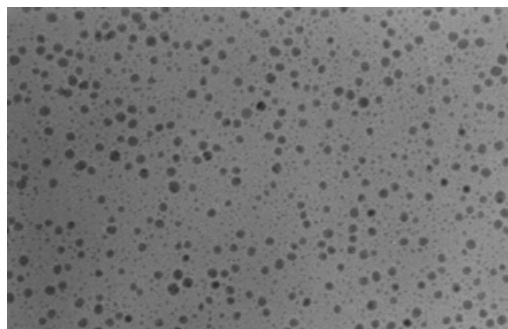


Abbildung 8: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme, mittlere Primärpartikelgröße 5-50nm.

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 Textilanwendungen²⁹. Sie werden unter den Handelsnamen TINOSAN® SDC, IRGAGUARD®

²⁸ <http://www.kma-online.de/> Artikel: BioGate sieht weiterhin riesigen Markt für seine Produkte

²⁹ Schriftliche Mitteilung der Ciba Spezialitätenchemie

H6000, IRGAGUARD® B 5000 – B 6000 – B 7000³⁰, HYGATE® 4000, HYGENTIC® verkauft. Diese Stoffe stammen weitgehend aus Kooperationen mit anderen bekannten Biozid-firmen 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 **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 und 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)).³¹

Die **Atheco AG** vertreibt in der Schweiz sämtliche Bioni Produkte für Innenräume, Fassaden und Dächer. Des Weiteren wird NanoFix 100 (nanoskaliges Silber) zum Schutz für Holz und Stein von einem unbekannten Hersteller vertrieben. Die Atheco AG hat keinerlei Auskünfte zum Absatzvolumen oder Markt gegeben.³² Von der Remmers Baustofftechnik GmbH werden nach eigener Aussage ca. 20 - 30 t für Beschichtungen im Innenbereich abgesetzt (Tendenz steigend). Der oben genannte Fassadenanstrich (Bioni Perform) wird von Atheco aber nicht vertrieben, obgleich das Unternehmen für sich als Spezialist gerade im Fassadenschutz wirbt. Laut Unternehmen wird in der Schimmelbehandlung bei Sanierputzen etc. jeweils eine große Produktmenge gebraucht und aus Kostengründen herkömmliche Biozide eingesetzt. Weitere Anbieter werden voraussichtlich die Bioni Produkte in ihr Sortiment aufnehmen, so auch die Louis Gnatz GmbH.

³⁰ 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-Tex anerkannt

³¹ <http://www.bioni.de>

³² <http://www.atheco.ch>

Die **Alfred Clouth Lackfabrik** stellt Holzlacke für den Innenbereich her und verarbeitet nach eigenen Aussagen im Jahr ca. 3 - 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 - 300 ppm Ag/ kg Farbe. Legt man der Aussage ca. 0,2 g Ag/ 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 betragen. 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, so dass die Konzentrationen zur Erreichung fungizider Wirkung erhöht werden. Bislang sind von Seiten der Hersteller lediglich Untersuchungen zur Effizienz unternommen worden, welche sehr erfolgreich waren. Allerdings liegen keine Studien zum Austragsvermögen (Leachingrates) und zur Langlebigkeit der Produkte vor. Hier sei ausdrücklich daraufhin hingewiesen, dass dazu auch keine Studie des Unternehmens Bioni vorliegt, welches auf der Homepage damit wirbt, bereits 15 namhafte Institute³³ hätten deren Produkte getestet. Zum Austrag von Silber-Nanopartikeln aus Fassadenfarben und dem Verbleib in der Umwelt besteht angesichts des hohen Marktvolumens und des steigenden Absatzes Forschungsbedarf.

³³ 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

3.4.1 Fallbeispiel 2: Fassadenfarbe Bioni

Bioni Perform enthält Silber-Nanopartikel und wird als Fassadenschutzmittel eingesetzt um dauerhaft Algen- und Moosbewuchs sowie Pilzbefall 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) aufgrund von Kondensatbildung und verringerter Wärmespeicherung, vornehmlich auf der sonnenabgewandten Seite³⁴. Burkhardt (2006) weist darauf hin, dass einer Umfrage im Jahr 2005 zufolge, in der Schweiz deutlich mehr als die Hälfte der bearbeiteten Flächen (verputzt oder gestrichen) mit Bioziden ausgerüstet sind. Der Einsatz von Bioziden wird von den befragten Malerbetrieben als stark zunehmend bzw. zunehmend beurteilt. Dem Prinzip der Vermeidung herkömmlicher Biozide 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 Projekte³⁵ 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 auch Bioni Perform mit nanoskaligen Silberpartikeln. Darüber hinaus soll von Fassaden ablaufendes Regenwasser auf nanopartikuläres Silber geprüft werden, wenn die Fassaden 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 ihnen 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.

3.5. 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 beiden Zwecke kommen ganz unterschiedliche Additive in Frage, u. a. auch Silberverbindungen (Zweifel, 2001).

³⁴ www.bioni.de

³⁵ Zu finden unter: www.eawag.ch/urbic

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 (Rühle 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 größeres Segment anbieten zu können, wie etwa **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 freisetzen). Am Markt sind auch **HeiQ Materials Ltd** mit HQ-Frogskin, welche aus Silberpartikel besteht, 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 schon in Kapitel 3.2 dargestellten Marktprognose von 175 t Silber in silberhaltigen Kunststoffadditiven im Jahr 2010 aus, so errechnet sich die Einsatzmenge für das Jahr 2007, wie oben dargestellt, zu 4 t Silber 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 für Additive von jährlich 500 t. Die Menge des verarbeiteten Silbers in Kunststoffen wird auf 400 kg abgeschätzt.

3.6. 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 wurden 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 eingesetzt. Die Wirkstoffe werden nur schlecht von der Haut aufgenommen, eine längere Anwendung kann aber zur Bildung einer lokalen Argyrose³⁶ führen.

3.7. Schwimmbäder

Laut Umfrage des Bundesverbandes Schwimmbad und Wellness e.V. (bsw) hat jeder 19. 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, welcher 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 erhalten, insgesamt ist dieses Anwendungsfeld durch ein leichtes Wachstum charakterisiert.

3.8. 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 Lotuseffekt oder mit antimikrobiellen Wirkstoffen ausgestattet. Verbundstoffe 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% ein³⁷. Von acht namhaften Herstellern³⁸ vertreiben mind. zwei Unternehmen antimikrobielle Küchenspülen aus Verbundstoffen.

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 vor-

³⁶ Nach dem auf 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.

³⁷ Einschätzung eines Herstellers

³⁸ Blanco, Damixa, Eurodormo, Franke, Rieber, Schott, Systemcream, Villeroy und Bosch

aus³⁹. Angaben zu Fertigungsmengen sind uns nicht bekannt. 60 bis 70% der Produkte werden jedoch exportiert, nicht alle Spülen sind antibakteriell ausgestattet. 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 (Antihalt-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, Bidet, Toilette, Urinal und Fliesen. Seit geraumer Zeit haben Hersteller damit begonnen, die Glasuren der Keramiken mit Silber zu dotieren. Die Wirksamkeit der antimikrobiellen Glasuren des Unternehmens **Villeroy & Boch** basieren scheinbar nicht auf Silber-Nanopartikeln sondern auf Silberionen, die homogen in der Glasur verteilt sind. Die Langlebigkeit und Effektivität der Produkte wurde von verschiedenen Instituten untersucht und gewährleistet für die Produkte mit „activecare“ eine Gebrauchsdauer von mindestens 10 Jahren⁴⁰.

Die befragten Unternehmen konnten keine Informationen zum Marktanteil und Marktvolumen abgeben, hauptsächlich weil es sich um einen neuen Markt handelt, dessen Anteile unter den Wettbewerbern noch nicht verteilt sind. Auch wurden keine Namen von Additiv Herstellern weitergegeben⁴¹. 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 dies aber prinzipiell nicht ausgeschlossen werden.

Eine weitere Produktentwicklung ist erst kürzlich in den Markt gelangt: Die Ausrüstung Wasser führender Leitungen aus Email, die mit partikulärem Silber ausgerüstet sind, welche beispielsweise in Krankenhäusern eingesetzt werden können, um Biofilme zu vermeiden.

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 steigen und das Marktpotential noch nicht absehbar ist.

³⁹ <http://www.schock.de>, Zugriff: 20.11.07

⁴⁰ <http://www.activecare.de/> Zugriff: 20.11.07

⁴¹ Potentiell einsetzbare Produkte Ionpure (Silberionen in Glasmatrix) und Irgaguard (unbekannt ob Silberionen oder Silber Nanopartikel in der Glasmatrix gebettet sind. Der Hersteller sagt, dass nur kontrolliert Silberionen austreten).

3.9. Sonstiges

Neben den großen Chemieunternehmen und Chemikalienhändlern, die biozide silberionenhaltige und Silber-Nanopartikel enthaltene Additive und Zubereitungen anbieten, gibt es auch einzelne kleine Firmen, die sich auf Silber-Nanopartikel spezialisiert haben und diese auch in eigenen 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 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“ aufgelistet⁴². 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).

Die Fa. Nanosys stellt zusätzlich ein Produkt zum Holzschutz (Nano-Perl 118FAG) und einen Weichspüler (Nano-Kuschel) mit Silber her. Die Silberkonzentration liegt bei 10 ppm, der Silbereinsatz für alle drei Produkte pro Jahr bei ca. 1,5 kg.

Ein weiterer italienischer Hersteller wirbt auf seiner Internetseite <http://www.nanosilver.it> für sein produziertes Nanosilber. Er gibt folgende mögliche Anwendungsfelder an:

- Hygieneprodukte: Zahnpasta, Zahnbürsten, Seifen, Shampoo, Hautprodukte für trockene Haut, Pickel, Hautjucken, Mundhygiene, Bad Produkte, Zahnfleischentzündung, Deodorant, Kosmetika usw.;
- Medizinische Produkte: Anti-Juck-Behandlung, Ekzeme, Fußpflege für Sportler, medizinische Behälter, Keimfreie Produkte, Antibakterielle Produkte, Antibiotische Wirkung, Rhinitis Behandlung;
- Textilprodukte: Betten und Decken, Kopfkissen, Leinen/Kleidung, Masken, Strümpfe, Schuhe, Einlagen, Wasser-Reinigungsfilter;
- Plastik und Elektronik: Kühlschränke, Waschmaschinen / Antibakterielle Eigenschaften für Spielzeuge / Elektromagnetische Abschirmung;
- Zementprodukte: Antibakterieller Zement, Anti-Schimmel, gegen Gerüche / Hospitäler, Cafeterias, Schulen, Apartments, Häuser/öffentliche Einrichtungen;
- Farben – Produkte: Antibakterielle Farben (Öl basierend, Wasser basierend, Epoxy) /Krankenhäuser, Cafeterias, Schulen, Apartments, Häuser/öffentliche Einrichtungen;
- Produkte zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln: Vielseitige Verpackung / antibakterielle Behälter, Reislager Behälter, Getreidelager;
- Papierprodukte: Antibakterielle Tapeten / antibakterielle Filter (für Autos, Raumluftbefeuchter, Klimaanlage, Staubsauger);

⁴² Listungsnummer: 5925-00, Hersteller: NAO

- 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 10 Jahre Gewährleistung auf antimikrobielle Wirkung.

3.10. Zusammenfassung zum Einsatz von biozidem Silber in Produkten

In Tabelle 6 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 Tabelle 7 ist eine erste grobe Abschätzung zum Gesamteinsatz von biozidem Silber in Deutschland dargestellt⁴³. 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 Biozid-Produkte. Allerdings wurden im vorliegenden Forschungsvorhaben auch Anwender silberhaltiger Biozide identifiziert, die sich nicht bei der Zulassungsstelle bei der BAUA registriert haben⁴⁴.

Bei den Silber-Nanopartikeln kommt ein zurückhaltendes europäisches Verbraucherverhalten hinzu, das 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 unterschiedlichen Veredelungsarten und Verarbeitungsverfahren schwer abzuschätzen, zum Teil werden Textilien einfach mit Silbersalzen getränkt. Andererseits werden Silber-Nanopartikel im hochpreisigen Segment der Funktionstextilien eingebaut. Der Eintrag von Silber in das kommunale Abwasser ist aus diesem Anwendungsbereich derzeit am größten. In Farben

⁴³ Zum Teil exportieren die befragten Unternehmen Teile ihrer Produktion. In diesen Fällen wurde nur der Anteil für den deutschen Markt betrachtet.

⁴⁴ Nach Auskunft eines Textilherstellers fehlt den Unternehmen wahrscheinlich das Bewusstsein, dass Silber ein Biozid ist.

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 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 benutzt wird.

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.

Tabelle 6: Ausgewählte Hersteller und Anwendungen von biozidem Silber

Hersteller/ vertriebende Unternehmen	Anwendungen	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 7: Einsatzmengen an biozidem Silber und Abschätzung des Marktpotentials in Deutschland

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

4. Verbleib in der Umwelt

In der Liste II der Richtlinie 76/464/EWG vom 4. Mai 1976 betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft, ist Silber unter anderen Metallen und Metalloiden als ein Stoff genannt, für den Qualitätsziele festgelegt werden sollen. Von Deutschland wurde das Qualitätskriterium 2 mg/kg im Schwebstoff national festgelegt (BMU/UBA, 2006).

Tabelle 8: Länderabfrage Ag-Messwerte

Länderabfrage Ag-Messwerte		
Bundesland	Daten	Bemerkung
Baden-Württemberg	x	Schwebstoffe Rhein, Neckar und Donau für das Jahr 2001 (LUBW)
Bayern	x	Wasserphase filtriert und Gesamt, Daten von 2006
Berlin	-	keine Daten
Brandenburg	-	keine Daten
Bremen	x	Einzelwerte für Schwebstoffe 2002 - 2003
Hamburg	x	Einzelmessungen Schwebstoffe, Sediment 2001 - 2006
Hessen	x	Schwebstoffe 2000- 2006
Mecklenburg-Vorpommern	-	keine Daten
Niedersachsen	x	Einzelwerte Sedimentuntersuchungen 2001, 2002
NRW	x	Einzelwerte Wasserphase, Schwebstoffe, Sediment 2001-2007
Rheinland-Pfalz	-	keine Daten (Daten im Rahmen der TrinkwV)
Saarland	x	Schwebstoff Messwerte von 2002 bis 2006 und einige Abwasserdaten von 05/06
Sachsen	x	Messwerte Oberflächengewässer 2000 bis 2006, Einletermesswerte
Sachsen-Anhalt	x	Einige Sedimentmessungen 2005 bis 2007
Schleswig-Holstein	x	3 Werte für Sedimente aus 2001
Thüringen	-	keine Daten

Insgesamt liegen diesem Bericht Daten aus den Jahren 2000 bis 2007 vor. 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. Somit

liegen aktuell Messdaten aus elf Bundesländern vor. In mehreren Ländern wurden die Gewässer hauptsächlich durch Stichproben bemessen. 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 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 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 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 gesamt Deutschland berechnen zu können, wären Messungen aller Bundesländer sowie festgelegte BSG sinnvoll.

4.1. 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 kleinstem Wert und 65 µg/l als höchstem Wert. Ein großer Anteil der Werte liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG). Die bisher am Fraunhofer ISI vorliegenden Werte zeigen eine uneinheitliche Tendenz: Während der Mittelwert der Messung (MW) in Sachsen-Anhalt im Laufe der Zeit sinkt, ist diese Tendenz in Nordrhein-Westfalen nicht erkennbar.

Die meisten Silbersalze sind wenig wasserlöslich, dennoch lösen 1 Liter Wasser bei 25°C immer noch 1.860 µg des als schwerlöslich bekannten Silberchlorids (Roempp, 2007).

Tabelle 9: Messdaten für gelöstes Silber in Oberflächengewässern

Land	Jahr	Einheit	n	Σ Ge- wässer	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 10: Mittelwerte für gelöstes Silber in Oberflächengewässern

Jahr	Σ 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

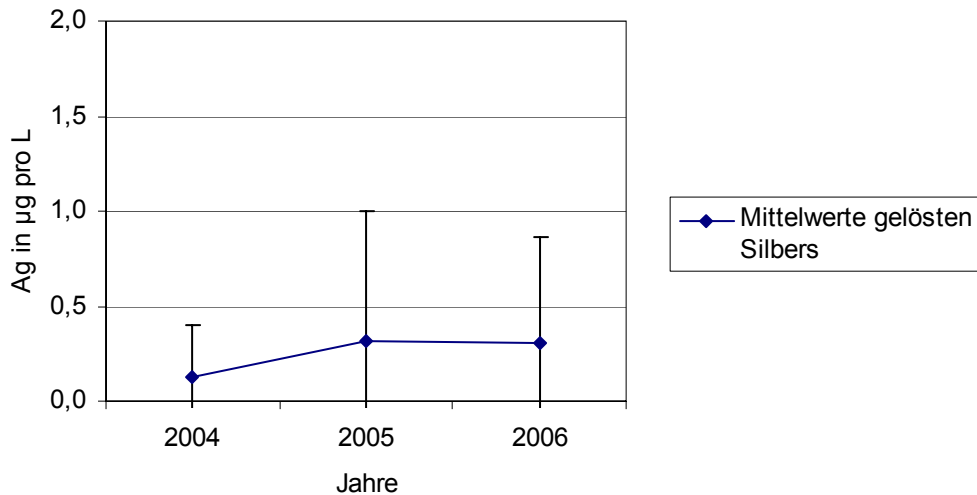


Abbildung 9: Mittelwerte für gelöstes Silber in Oberflächengewässern

Aufgrund der mageren Datenbasis sind nur die Jahre 2004 bis 2006 ausgewählt und graphisch dargestellt. 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. Silberkonzentrationen in Schwebstoffen

Der mittlere Gehalt von Silber in der Erdrinde beträgt 0,2 mg/kg (Koppe/Stozek, 1999). Nach einer Veröffentlichung des BMU zur Wasserwirtschaft wurde das Qualitätskriterium von 2 mg/kg im Schwebstoff an 10 bis 25 % der Messstellen überschritten (BMU/UBA, 2006).

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 +/- 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 11: Messdaten für Silber in Schwebstoffen

Land	Jahr	Einheit	n	Σ Ge- wässer	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	Σ Ge- wässer	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
-----	------	-------	---	---	-----	-----	------	-------------	------	---	------

Σ 16.857

Tabelle 12: Mittelwerte für den Silbergehalt in Schwebstoffen

Jahr	Σ 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

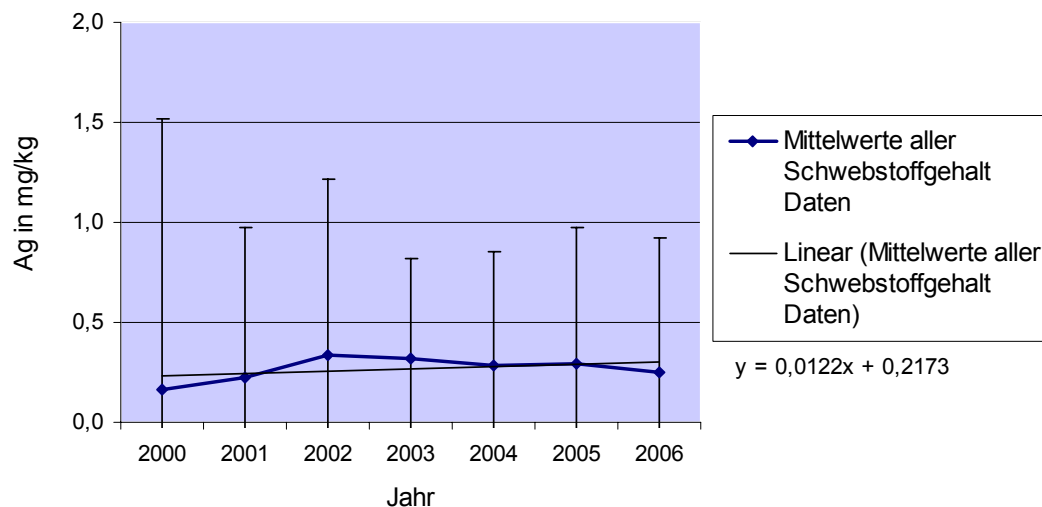


Abbildung 10: Durchschnittlicher Silbergehalt im Schwebstoff der Fließgewässer

Sachsen nimmt einen hohen Anteil an der Gesamtsumme der Messdaten an. Jährlich sind ca. 2.000 Messungen durchgeführt worden, der Großteil lag jedoch unter der BSG von 0,1 µg/l. Auf die Mittelwerte für Gesamt Deutschland hat die Datenmenge aus Sachsen einen stark "glättenden" Einfluss. Im Schnitt sind diese etwa 10mal 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 durchschnittlichen Mittelwerte in der Grafik wurden die

Standardabweichungen hinzugefügt. Um näherungsweise einen Wertebereich des Silbergehaltes für Gewässer anzugeben, ist diese unbedingt zu berücksichtigen.

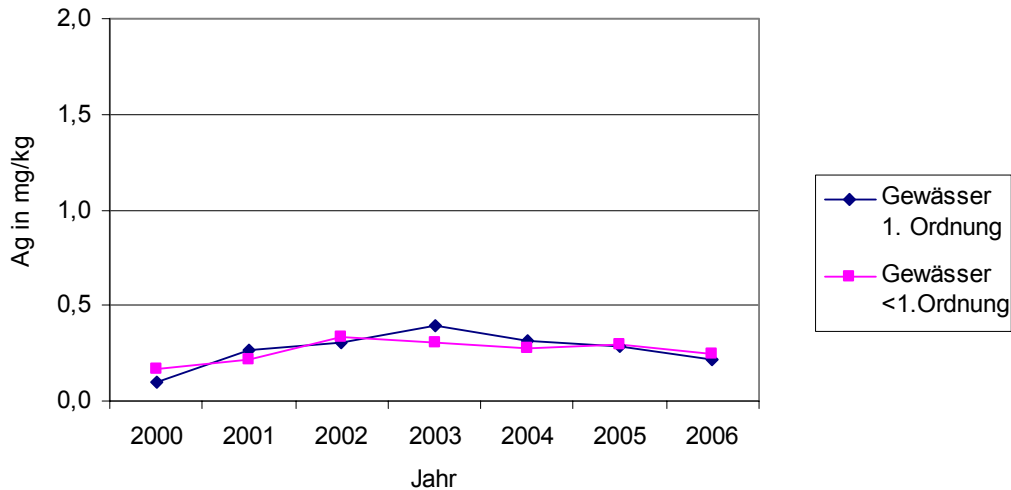


Abbildung 11: Durchschnittlicher Silbergehalt im Schwebstoff der Fließgewässer nach Gewässerordnung

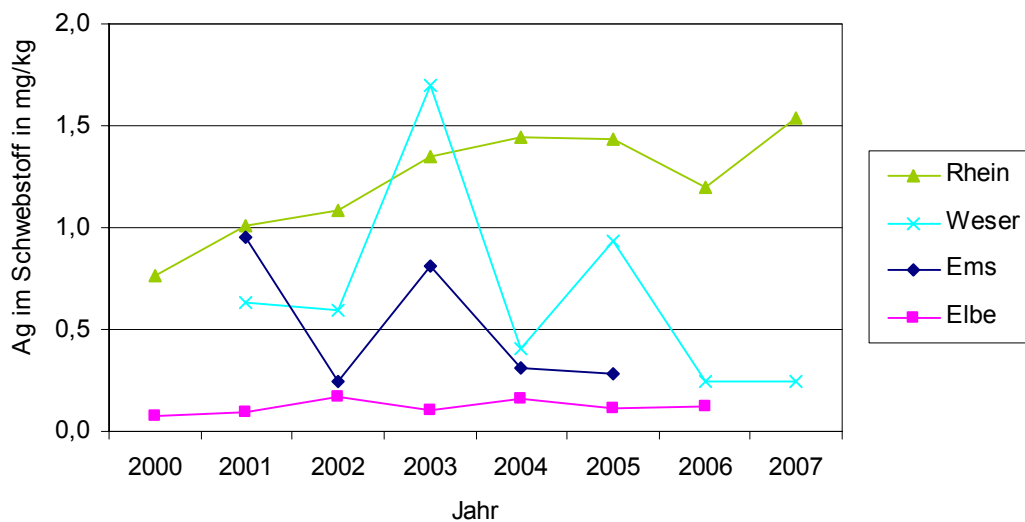


Abbildung 12: Mittlerer Schwebstoffgehalt der Gewässer 1. Ordnung

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

4.3. Silberkonzentrationen in Sedimenten

Insgesamt sind Sedimentdaten der Fein- und Gesamtfraction eingegangen; da mehr Daten der Gesamtfraction 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 13: Messdaten von Sedimenten in Schwebstoffen
(Auf Bundesländer 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 14: Mittelwerte von Sedimenten der Gesamtfraction

Jahr	Σ 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 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). Da-

von lagen > 100 unter der BSG. Die höchsten Mittelwerte⁴⁵ 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.

4.4. Silberkonzentrationen in der Kläranlage

4.4.1 Zuläufe/Abläufe

Silber gelangt aus unterschiedlichen Quellen in die kommunalen Kläranlagen. Dies sind vor allem viele kleine und mittlere Photolabors, angefangen von Amateurphotographen über 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 Photographie zunimmt, gibt es in der Gesundheitspflege aus Archivierungsgründen ein Festhalten an klassischen Photographieverfahren. Bei der Silber-Stoffflussanalyse für Wien verblieb ein ungeklärter Input in die Kanalisation von 37 %. Eine laufende Erhebung für Karlsruhe weist ebenfalls darauf hin, dass der Anteil diffuser Einträge für Silber erheblich ist. Hierzu gehören Silbereinträge aus der Reinigung von silbernen Bestecken, Schüsseln, Vasen u. ä. im Haushalt und auch biozides Silber.

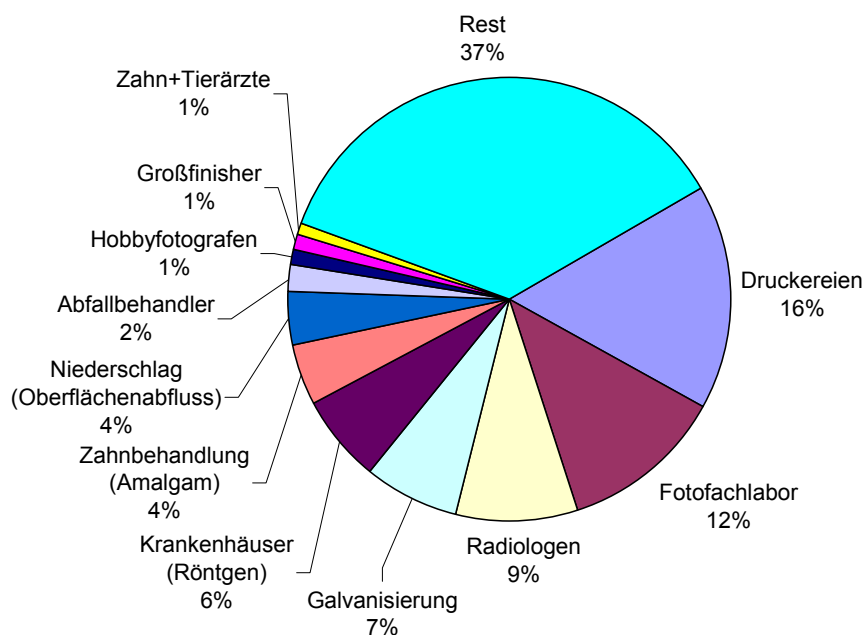


Abbildung 13: Zentrale Herkunftsbereiche für Silber im Wiener Abwasser (Daxbeck et al., 2000)

⁴⁵ Die Werte wurden in Gewässern > 1. Ordnung gemessen.

Gelöste Silberverbindungen werden sehr leicht durch reduzierende Substanzen in elementares Silber überführt. Sie bilden mit Schwefelwasserstoff und allgemein mit Molekülen, die Thiolgruppen enthalten, unlösliche Verbindungen. Aus diesen Gründen tritt Silber im häuslichen Abwasser überwiegend in ungelöster Form auf. Der durchschnittliche Anreicherungsfaktor ist 4000 l/kg, woraus sich eine Elimination von 67 % errechnet⁴⁶.

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 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 (1999) 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 1,8 (Mittelwert 2006) und 11,5 µg/l (Mittelwert 2005).

Tabelle 15: Silbergehalte beim Auslauf und Einlauf einer Kläranlage

[Gesamtproben in µg/l]		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

4.4.2 Klärschlämme

Messungen von Nanosilber im Klärschlamm wurden nach unserer Recherche nirgends durchgeführt. Bei einer bundesweiten Erhebung konnten nur vom Bundesland Hessen Angaben zum Silbergehalt im Schlamm von Kläranlagen gemacht werden. Im August 2002 wurde der Schlamm von neun 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).

Bei Gesprächen mit ausgewählten größeren Kläranlagen, wie 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, 1999). 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

⁴⁶ Nach Koppe/Stozek (1999): Eliminationsrate [%] = Anreicherungsfaktor / 60

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 14 und Tabelle 8.

Bemerkenswert ist nach Koppe/Stozek (1999) 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.

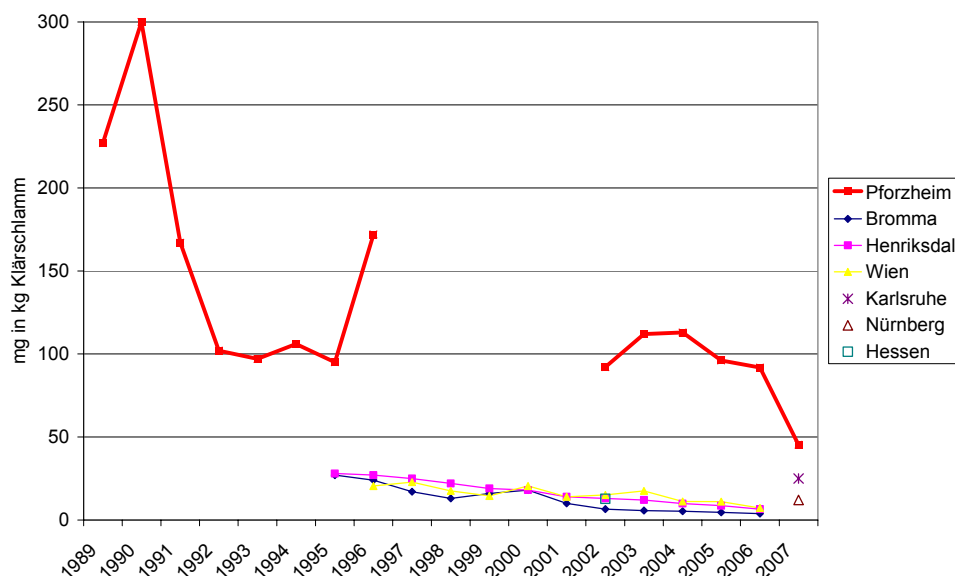


Abbildung 14: Konzentration von Silber im Klärschlamm verschiedener Kläranlagen

Tabelle 16: Silbergehalte von Klärschlämmen kommunaler Kläranlagen

[mg/kg Tr]		Klärschlamm Stockholm					
	Wien	Bromma	Henriksdal	Karlsruhe	Pforzheim	Hessen	Nürnberg
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. Verhalten von Silber in der Umwelt

Obwohl Silber ein Edelmetall ist, kann es in der Umwelt eine Vielzahl von Wechselwirkungen eingehen. Welche Reaktionen stattfinden, hängt von zahlreichen Umweltparametern ab.

Zum einen ist Silber ein sehr **partikelreaktives Element**. Daher wird es in der Umwelt sehr schnell aus der Wasserphase entfernt und bindet an eine feste Matrix wie Boden oder Sediment. Darüber hinaus assoziiert es auch mit löslichen Molekülen sowie Kolloiden. Silber, das konventionelle Filter passiert, ist in der Regel kolloidgebunden (Andren & Bober, 2002). Es ist mobil und kann verlagert werden. Untersuchungen von Jacobson et al. (2005) belegen, dass hinsichtlich der Sorption von Silber die organische Substanz einen wesentlichen Faktor darstellt. Unter den funktionalen Gruppen bildet das Element besonders starke Komplexe mit Thiolen, wie sie unter anderem in Huminsäuren auftreten. Dabei werden andere Elemente mit geringerer Bindungsstärke, wie beispielsweise Fe, verdrängt. Unter Langzeitaspekten spielt jedoch auch die Sorption an die mineralische Fraktion eine signifikante Rolle. Jacobson et al. (2005) untersuchten den zeitlichen Verlauf der Sorption von Silberionen. Während bei der Messung nach 24 h die Sorption an organisch reichen Böden überwog, waren nach einem Jahr die Unterschiede zwischen organisch reichen Böden und Böden mit höherer Kationenaustauschkapazität (mineralische Böden), die nach 24 h ersichtlich waren, aufgehoben. Da Silber an der mineralischen Fraktion bevorzugt an Mn- und Fe-Oxide durch Austauschreaktionen bindet, gibt die Kationenaustauschkapazität eines Bodens einen Hinweis auf das Ausmaß der Immobilisierung, wobei im Boden jedoch speziell der Anteil an monovalenten Ionen entscheidend ist. Unter Langzeitaspekten kann ein Mineralboden mit einem geringen Anteil an organischer Substanz daher unter Umständen eine höhere Silberkonzentration aufweisen als ein organisch reicher Boden. Eine starke Sorption an eine feste Matrix bedingt eine geringe Mobilität, was von Handl et al. (2000) in Langzeituntersuchungen belegt wurde. Sie applizierten radioaktives Ag in Form von AgNO_3 auf ungestörten Boden. Als Halbwertszeit für die obersten 5 cm wurde ein Zeitraum von ca. 33 Jahren errechnet. Nach 5 Jahren fanden sich nur Spuren von Silber in 15 cm Tiefe. Bei der Interpretation muss jedoch berücksichtigt werden, dass der Boden gute Sorptionsbedingungen aufwies. Der Corg-Gehalt betrug 6,8 %, der Tongehalt 50 %. Der pH-Wert lag bei 5,3. Bei sorptionsschwächeren Böden ist eine raschere Verlagerung zu erwarten.

Der Zustand eines Bodens ist nicht statisch. Veränderungen im Bodenzustand können sich auch auf die Silberimmobilisierung auswirken. Eine pH-Wert-Absenkung, wie sie im Zuge einer Nutzungsänderung auftreten kann, kann zu einer Reduktion der Silberimmobilisierung führen. Da bei einem pH-Wert > 4 die negative Oberflächenladung eines Bodens steigt, ist die Immobilisierung bei höheren pH-Werten stärker ausgeprägt. Bei niedrigeren pH-Werten sollte immobilisiertes Silber freigesetzt werden. Eine Verlagerung von freigesetztem Silber in tiefere Bodenschichten ist in versauerten Böden zu erwarten. Die 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.

Neben der Bindung an eine feste Matrix zeigt Silber auch eine **Reaktion mit verschiedenen Anionen**. Welche Verbindung jeweils dominiert, hängt stark von den Umgebungsbedingungen ab. Generell gilt, dass Silber sehr stark und daher bevorzugt mit Sulfiden reagiert, was

zu der Bildung der nahezu unlöslichen Silbersulfide (Argentite, Arcanthite) führt. Bereits Spuren von gelöstem Silber fallen in Gegenwart von FeS sofort als Ag_2S aus. Untersuchungen zu den anorganischen Sulfid-Gehalten in verschiedenen Abwasserströmen und Oberflächengewässern ergaben, dass die Gehalte um mehrere Zehnerpotenzen (Faktor 200 - 15.000) über den Silbergehalten lagen (Adams & Kramer, 1999). Unter diesen Bedingungen werden somit kaum freie Silberionen vorliegen, sondern diese als Ag_2S ausfallen. Auch aus Silberthiolen, wie sie beispielsweise bei der Bindung von Silber an Huminsäuren vorliegen, werden in Gegenwart von Sulfiden unmittelbar Silbersulfide gebildet und der Thiolkomplex somit aufgelöst. Nur bei einer sehr hohen Thiolkonzentration ($\geq 10^{-5}$ M), wie sie in Gewässern mit hohem organischen Anteil zu finden sind, können auch Ag-Thiolat-Komplexe auftreten. Silber-Chloro-Komplexe sind dagegen nur in marinen Gewässern zu erwarten, wo der Gesamtsulfidgehalt $< 10^{-9}$ M beträgt. Der Gehalt an Cl^- , Cu^{2+} und DOM spielt unter diesen Umständen praktisch keine Rolle (Adams & Kramer, 1998). Obwohl aus Ag(I) theoretisch auch durch Photooxidation Ag(0) gebildet werden kann, wird davon ausgegangen, dass zumindest in S-haltiger Umgebung Ag_2S die Hauptsenke für Silber darstellt (Adams & Kramer, 1999).

Da es sich bei der Bildung von Ag_2S um eine Gleichgewichtseinstellung handelt, bleibt Silber in sehr geringen Spuren (ca. 0,05 nM) in Lösung. Dies entspricht der Löslichkeit von Ag_2S (Adams & Kramer, 1998). Es ist denkbar, dass der gelöste Ag-Anteil unter aeroben Umweltbedingungen noch geringer ausfällt. So konnte gezeigt werden, dass in Gegenwart von Thiolhaltigen Molekülen wie Huminsäuren, Cystein, Methionin und Thiosulfaten der Ag-Gehalt in Lösung geringer ist. Bei der Interpretation dieser Beobachtung muss berücksichtigt werden, dass bei den untersuchten Ag_2S -Partikeln das Silber auf der Oberfläche nur zu 40 % als Ag_2S vorlag. 52 % des Silbers waren als Ag_2O und 8 % als Ag_2SO_4 gebunden. Die Verbindungen weisen eine unterschiedliche Wasserlöslichkeit auf. Während Ag_2S durch die geringste Wasserlöslichkeit charakterisiert ist, weist Ag_2SO_4 eine Wasserlöslichkeit von 800 mg/L auf (Ratte, 1998). Die Zusammensetzung der untersuchten Silbersulfidpartikel ist charakteristisch für Silbersulfide unter wechselnden Redox-Verbindungen, wie sie beispielsweise in Sedimenten vorliegen, die starkem Wellengang oder der Tide ausgesetzt sind oder Böden in Grundwassernähe. Für die geringere Löslichkeit von Ag aus Ag_2S -Partikeln in Gegenwart der genannten Moleküle werden drei Faktoren diskutiert: (I) Oberflächenkomplexbildung: Silber an der Oberfläche der Ag_2S -Partikel bildet Komplexe mit den zugesetzten Liganden in der Lösung. Dies führt dazu, dass die Lösung der leichter löslichen Ag-Verbindungen (besonders) bzw. die oxidative Lösung von Ag_2S verhindert wird. (II) Ag aus den leichter löslichen Verbindungen geht zunächst in Lösung; anschließend wird dieses Silber wieder in schwerer lösliche Verbindungen / Komplexe umgewandelt, z.B. S-Ag-S Cluster-Komplexe. (III): Ag aus den leichter löslichen Verbindungen geht zunächst in Lösung; anschließend bildet dieses Silber Komplexe mit S von Partikeloberfläche und S von zugesetzten, gelösten Liganden, so dass sich ternäre Komplexe bilden.

Über das Verhalten von **metallischen Silber-Nanopartikeln** ist kaum etwas bekannt. Spezifische Untersuchungen zur Mobilität, bzw. zur Bildung von Agglomeraten oder Komplexen unter Umweltbedingungen konnten nicht ermittelt werden. Beobachtungen im Rahmen von Untersuchungen zur antimikrobiellen Wirkung in Flüssigkultur deuten jedoch darauf hin, dass Ag-Nanopartikel mit organischen Molekülen koagulieren können und anschließend ausfallen (Sondi & Salopek-Sondi, 2004). Da Silber-Nanopartikel negativ geladen sind, könnte eine

Reaktion mit kationischen Molekülen die Kolloidbildung auslösen. Das Ausmaß der Koagulation und die Effektivität hängen dabei stark von den Umgebungsbedingungen (z. B. Temperatur, pH, Verhältnis von Nanopartikel zu neutralisierendem Agens) ab (Pal et al., 2007). Darüber hinaus können Ag-Nanopartikel in unterschiedlichen Formen vorkommen. Pal et al. (2007) berichten beispielsweise von runden, stäbchenförmigen und dreieckigen Nanopartikeln, die jeweils unterschiedliche Elektronendichten aufweisen. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Interaktionen, die zwischen Nanopartikeln und organischen Molekülen stattfinden, abhängig von der Form sind. Dabei ist die Form mit Sicherheit nicht der ausschlaggebende Faktor, sondern weitere Eigenschaften, wie beispielsweise die Elektronendichte, die mit einer spezifischen Form einhergehen. Ursache-Wirkungs-Beziehungen können bislang noch nicht hergestellt werden. Die Untersuchungen wurden an Ag-Nanopartikeln und gram-negativen Bakterien (*E. coli*) durchgeführt. Es ist jedoch durchaus denkbar, dass entsprechende Interaktionen auch mit negativ geladenen abiotischen Molekülen in der Umwelt stattfinden. Aussagen hierzu können jedoch nicht getroffen werden. In den Literaturstellen zur bacteriziden Wirkung wird postuliert, dass die biologische Wirkung zumindest unter anderem auch aufgrund der Freisetzung von Ionen erfolgt. Wie viele Ionen aus Nanopartikeln frei gesetzt werden, wurde noch nicht bestimmt. Es ist davon auszugehen, dass zumindest die Form der Nanopartikel bzw. die Elektronendichte, die Größe und die Oberflächenbeschaffenheit eine Rolle spielen. Die freigesetzten Ionen werden sich in der Umwelt wie oben dargestellt verhalten. Sie werden entsprechende Bindungen eingehen und zu einem großen Teil aus der Umwelt eliminiert werden. Bei der Risikobeurteilung ist jedoch zu berücksichtigen, dass Nanopartikel ein Reservoir darstellen, aus dem kontinuierlich eine Freisetzung von Silberionen erfolgt. Der zeitliche Rahmen ist unbekannt, wird aber vermutlich stark von den Umgebungsbedingungen abhängen.

Im Hinblick auf die zu bearbeitende Fragestellung "Beurteilung der Exposition durch Silber aus Biozidprodukten" lässt sich somit zusammenfassend Folgendes feststellen:

- 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 ist als die Löslichkeit von Ag_2S (ca. 0,05 nM entsprechend 108 ng/L).
- Über die Mobilität und das Verhalten von metallischen Silber-Nanopartikeln liegen noch keine gesicherten Kenntnisse vor. Da Partikel mit unterschiedlicher Reaktivität existieren, erscheint eine differenzierte Betrachtung notwendig. Die von ihnen freigesetzten Silberi-

onen unterliegen den oben dargestellten Reaktionen. Bei der Risikobeurteilung ist jedoch zu berücksichtigen, dass Silber-Nanopartikel mit einem Reservoir verglichen werden können, aus dem kontinuierlich Silberionen abgegeben werden.

6. Ökotoxikologische Daten zu Silberverbindungen / Silber-Nanopartikeln

6.1. Generelle Vorbemerkungen

Die bakterizide Wirkung von Silber wird in diesem Kapitel nicht näher betrachtet. Im Focus stehen die ökotoxikologischen Wirkungen auf Nicht-Ziel-Organismen. Dabei hat die Zusammenstellung der ökotoxikologischen Daten nur orientierenden Charakter und erhebt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit. Ziel war es, einen Eindruck über die Toxizität zu erhalten, wobei im aquatischen Bereich der Schwerpunkt auf Süßwasserorganismen lag. Der Aspekt der Akkumulation wird nur angerissen.

Folgende Aspekte wurden bei der Bearbeitung berücksichtigt:

1. Abhängigkeit der Toxizität von der Silberform (Silberverbindung, Silber-Nanopartikel)
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

Aufgrund des orientierenden Charakters wurde bei der Zusammenstellung der Ergebnisse eine Auswahl getroffen, wobei folgende Kriterien angelegt wurden:

1. Lagen für einen Organismus Werte zu mehreren Silberverbindungen vor, wurde auf Grund der deutlichen Wirkung in der Regel der Wert für AgNO₃ 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.

6.2. Effektdaten

Zusammenstellung

Eine Zusammenfassung aller ermittelten Effekte, die für die vorliegende Fragestellung als relevant angesehen wurden, ist aus Tabelle 17 und Tabelle 18 ersichtlich. In Tabelle 17 sind alle Studien zusammengefasst, aus denen NOEC-, EC₅₀- oder LC₅₀-Werte für Silber bzw. Silberverbindungen abgeleitet werden konnten. In Tabelle 18 sind Studien zusammengefasst, die nur orientierende Aussagen zur Toxizität zulassen, Studien über Einflussfaktoren auf die Toxizität und exemplarische Untersuchungen hinsichtlich Akkumulation.

Tabelle 17: Effektdaten (NOEC, MATC, EC₅₀, LC₅₀) zu Silber für aquatische und terrestrische Organismen

Organismus	Substanz	Parameter	Inkubationszeit	Effekt	Bemerkung	Quelle	Validität ¹⁾
Silberverbindungen – Aquatische Organismen							
Fische:							
<i>Anguilla anguilla</i> (Aal) <i>Oncorhynchus mykiss</i> (Regenbogenforelle)	AgNO ₃	Mortalität	96 h	<i>Anguilla anguilla</i> : LC ₅₀ = 34,4 µg Ag/L <i>Oncorhynchus mykiss</i> : LC ₅₀ = 10,2 µg Ag/L	LC ₅₀ -Werte in Wasser mit niedrigem Chloridgehalt; Chlorid schützt Regenbogenforelle vor Silbertoxizität (Bildung von AgCl-Komplexen), aber nicht Aal; höhere Toxizität bei Forelle aufgrund höherem Na-Turnover als Aal; außerdem bei Forelle Na- und Cl-Flüsse gestört, bei Aal nur Na-Fluss	Grossel et al., 2000	p
<i>Pimephales promelas</i> (Dickkopfeitrze)	AgNO ₃	Mortalität	96 h	LC ₅₀ = 9,2 µg/L (5,8 µg Ag/L) (Durchfluss)		Nebeker et al., 1983	p
<i>Pimephales promelas</i> (Dickkopfeitrze)	AgNO ₃	Mortalität	96 h	LC ₅₀ = 6,5 µg/L (4,1 µg Ag/L) (statisch)		Nebeker et al., 1983	p

Organismus	Substanz	Parameter	Inkubationszeit	Effekt	Bemerkung	Quelle	Validität ^{*)}
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (Regenbogenforelle) <i>Pimephales promelas</i> (Dickkopfelritze)	AgNO ₃	Mortalität	96 h	Regenbogenforelle: LC ₅₀ = 7,5 µg Ag/L (5,6 µg Ag ⁺ /L) Dickkopfelritze: LC ₅₀ = 6,7 µg Ag/L (4,9 µg Ag ⁺ /L)	Untersuchung des Einflusses von Chlorid, Calcium und DOC (Huminsäure) auf Toxizität Regenbogenforelle: Zusatz führt zur Erhöhung von LC ₅₀ bezogen auf nominale Ag-Konzentration; Korrelation aber mit Ag-Ionenkonzentration Dickkopfelritze: nur DOC führt zu deutlichem Einfluss; keine Korrelation zu Ag-Ionenkonzentration	Bury et al., 1999a	v (ASTM, 1993)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (Regenbogenforelle)	AgNO ₃	Mortalität	96 h	LC ₅₀ : 5,3 – 8,1 µg Ag/L	Ergebnis in Abhängigkeit von Fischgröße; Temperatur variierte allerdings auch; beide Parameter entsprechen nicht aktuellen Richtlinien: Fischgröße: 69 – 173 mm (OECD 203; max. 60 mm) Temperatur: 9,5 – 14 °C (OECD 203; 13 -17 °C)	Davies et al., 1978	p
			18 Monate	NOEC: 0,09 – 0,17 µg Ag ⁺ /L	Durchführung entspricht keinerlei Richtlinie; Temperatur 3 – 17 °C		

Organismus	Substanz	Parameter	Inkubationszeit	Effekt	Bemerkung	Quelle	Validität ^{*)}
<i>Pimephales promelas</i> (Dickkopflritze)	AgNO ₃	Mortalität	96 h	LC ₅₀ : 16 µg Ag ⁺ /L	Mortalitätstest nach US-EPA, 1975	Le-Blanc et al., 1984	p
	Ag ₂ S ₂ O ₃	Schlupf, Überleben, Gewicht, Länge	30 d	16 < MATC < 35 mg Ag/L	Gesamtsilber; bezogen auf Ionen ca.: 3,9 < MATC < 1,9 ng/L (freie Ionenkonzentration nimmt mit zunehmender Gesamtkonzentration ab)		
<i>Pimephales promelas</i> (Dickkopflritze)	AgNO ₃	Early life stage test: Wachstum, Natrium-Gehalt	32 d (9 Volumenwechsel) 33 d (33 Vorlumenwechsel)	MATC = 0,36 - 0,53 µg Ag ⁺ /L (0,59 - 1,33 µg Ag/L) (MATC-Werte in Abhängigkeit von Durchflussrate: 9 bzw. 33 Volumenzugaben resultierend in 2 bzw. 6 Volumenwechseln)	Methode nach ASTM: E1241-92, E1241-98; GLP MATC = Mittelwert von NOEC und LOEC	Naddy et al., 2007b	v
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (Regenbogenforelle)	AgNO ₃	Early life stage test: Wachstum	30 d	MATC > 1,25 µg Ag ⁺ /L (Durchflussrate: 7,2 Volumenzugaben resultierend in 1,5 Volumenwechseln)	Methode nach ASTM: 1241-98; GLP	Dethloff et al., 2007	v
<i>Pimephales promelas</i> (Dickkopflritze)	AgNO ₃	Early life stage test: Schlupf, Mortalität, Wachstum	30 d	0,37 < MATC < 0,65 µg Salz/L (0,25 < MATC < 0,44 µg Ag/L)		Holcombe et al., 1983	p

Organismus	Substanz	Parameter	Inkubationszeit	Effekt	Bemerkung	Quelle	Validität ^{*)}
Crustaceen:							
<i>Daphnia magna</i>	AgNO ₃	Immobilisation Akkumulation	48 h	EC ₅₀ = 0,2 µg Ag/L	Sulfide reduzieren Toxizität (250 nM Sulfid: keine Tox; 25 nM Sulfid: EC ₅₀ = 1,5 µg/L Gesamtsilber; nach Filtration: 0,3 µg/L Erhöhte Akkumulation von Ag in Ggw. von Sulfid, aber keine veränderte Toxizität; → an Sulfid gebundenes Silber ist somit nicht to- xisch; Toxizität nur durch Ag ⁺	Bianchini et al., 2002	p
<i>Daphnia magna</i>	AgNO ₃	Immobilisation	48 h	EC ₅₀ = 0,5 – 0,9 µg Salz /L (0,3 – 0,6 µg Ag/L)		Zitiert in Ratte, 1999	nv
<i>Daphnia magna</i>	Ag ₂ S	Immobilisation	48 h	EC ₅₀ > 1000 mg Salz/L (635 mg Ag/L)		Zitiert in Ratte, 1999	nv
<i>Daphnia magna</i>	Ag ₂ SO ₄	Immobilisation	48 h	EC ₅₀ = 20 µg Salz/L (14 µg Ag/L)		Zitiert in Ratte, 1999	nv
<i>Daphnia magna</i> <i>Daphnia pulex</i> <i>Ceriodaphnia dubia</i>	AgNO ₃	Immobilisation	48 h	EC ₅₀ = 1,5 µg Ag/L EC ₅₀ = 1,6 µg Ag/L EC ₅₀ = 1,4 µg Ag/L	Methode ASTM (1984)	Einaba- rawy, Welter, 1986	v
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	AgNO ₃	Mortalität Reproduktion	48 h 8 d	EC ₅₀ = 0,5 µg Ag ⁺ /L NOEC = 0,001 µg Ag ⁺ /L	In Anlehnung an US EPA Kurzzeitmethode (1989)	Bielmyer et al., 2002	p

Organismus	Substanz	Parameter	Inkubationszeit	Effekt	Bemerkung	Quelle	Validität ^{*)}
<i>Daphnia magna</i> <i>Ceriodaphnia dubia</i>	AgNO ₃	Wachstum	21 d	NOEC = 7,2 µg Ag/L (nominal); 2,37 µg Ag/L (gelöst, analytisch)	Methode ASTM (2001); GLP	Naddy et al., 2007a	v
		Reproduktion	7 d	NOEC = 20 µg Ag/L (nominal); 8,01 µg Ag/L (gelöst, analytisch)	Methode USEPA (2002); GLP In beiden Untersuchungen wurde eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Ag, Wasser und Futter von 3 Stunden eingehalten.		
<i>Hyallela azteca</i>	AgNO ₃	Mortalität	10 d	LC ₅₀ = 1,6 – 397,7 mg Ag/kg	Effekt abhängig von Sedimenteigenschaften	Hirsch, 1998b	p
<i>Acartia tonsa</i>	AgNO ₃	Mortalität	48 h	Salinität: 5 ppt; keine Futterzugabe: LC ₅₀ = 11,6 µg Ag/L (nominal); 7,1 µg Ag/L (analytisch)	<i>A. tonsa</i> ist mariner Copepode Geringere Toxizität bei steigender Salinität; mit Futterzugabe (Diatomee <i>Thalassiosira weissflogii</i>) ist Toxizität ebenfalls geringer; Futterzugabe wirkt sich bei niedriger Salinität stärker aus.	Pedrosa et al., 2007	p
Algen:							
<i>Selenastrum capricornutum</i>	AgNO ₃ AgSO ₄	Wachstum	Keine Angabe	EC ₅₀ > 0,125 mg Ag-Salze/L (> 6,6 - 15,3 µg Ag/L)	Entnommen aus Review	Zitiert in Ratte, 1999	nv
<i>Selenastrum capricornutum</i>	NaAgS ₂ O ₃	Wachstum	7 d	NOEC = 10 mg Salz/L (4,4 mg Ag/L)	Entnommen aus Review	Zitiert in Ratte, 1999	nv

Organismus	Substanz	Parameter	Inkubationszeit	Effekt	Bemerkung	Quelle	Validität ^{*)}
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (50.000 Zellen/mL) <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (120.000 Zellen/mL)	Ag ⁺	Wachstum	6 h	Abwesenheit von Cl ⁻ : Ag = Ag ⁺ unter den Testbed. <i>P. subcapitata</i> : EC ₅₀ = 26 nM Ag ⁺ /L (0,9 µg Ag ⁺ /L) <i>C. reinhardtii</i> : EC ₅₀ = 12 nM Ag ⁺ /L (0,4 µg Ag ⁺ /L)	Kulturen aus mittlerer Wachstumsphase <i>P. subcapitata</i> : langsame Ag ⁺ -Aufnahme <i>C. reinhardtii</i> : schnelle Ag ⁺ -Aufnahme Chlorid führt zu niedrigerer Tox; wird die Tox auf internes Ag bezogen, sind die Kurven mit und ohne Cl vergleichbar; Schlussfolgerung: Zellaufnahme von Ag entscheidend, nicht Kontakt zu Zellwand	Lee et al., 2005 Hiriart-Baer et al., 2006	p
Insekten:							
<i>Chironomus tentans</i> (Zuckmücke)	AgNO ₃	Schlupf	10 d	EC ₅₀ = 259 mg Salz/L (164,5 mg Ag/L)	Entnommen aus Review; mit Sediment	Zitiert in Ratte, 1999	nv
<i>Chironomus tentans</i> (Zuckmücke)	AgNO ₃	Keine Angabe	10 d	LC ₅₀ = 0,063 mg Salz/L; 0,057 mg gelöstes Ag/L; 0,035 mg Ag ⁺ /L	Entnommen aus Review; reine Wassereexposition; 3. Larvenstadium	Zitiert in Ratte, 1999	nv

Organismus	Substanz	Parameter	Inkubationszeit	Effekt	Bemerkung	Quelle	Validität ^{*)}
<i>Chironomus tentans</i> (Zuckmücke)	AgNO ₃	Mortalität	10 d	LC ₅₀ = 2,75 g Ag/kg (Sediment 1); 1,17 g Ag/kg (Sediment 2) NOEC = 1,7 g Ag/kg (Sediment 1); 0,20 g Ag/kg (Sediment 2)	Untersuchung von zwei unterschiedlichen Sedimenten: Sediment 1 hat höheren Feinpartikelanteil und höheren TOC-Gehalt als Sediment 2; Porenwasserkonzentration für Sediment 2 bestimmt: Konzentration bei LC ₅₀ war um Faktor 265 größer als der LC ₅₀ -Wert bei reiner Wassereexposition (15,1 mg/L bzw. 0,057 mg/L) → gelöste Fraktion ist nur zum Teil bioverfügbar	Call et al., 1999	p
Mollusken (Schnecken):							
<i>Aplexa hypnorum</i>	AgNO ₃	Mortalität, Immobilisation	96 h	LC ₅₀ = 0,24 mg Ag/L	Medienwechsel während Testlaufzeit	Holcombe et al., 1983	p
Vereinigte Datensätze / Population:							
Mikroorganismen / Klärschlamm	AgNO ₃ AgCl Ag ₂ S	Atmung	Keine Angabe	EC ₅₀ = 1,2 mg Ag/L EC ₅₀ = 330 mg Ag/L EC ₅₀ > 10.000 mg Ag/L		Zitiert in Ratte, 1998	nv
Aquatische Organismen	Beschrieben als Ag	In Abhängigkeit von Testorganismus	48 h, 96 h	LC ₅₀ : 10 – 1000 µg Ag/L (in Abhängigkeit von Körpergewicht: 10 ⁻⁴ – 100 g) 0,1 – 100 Ag ⁺ /L (in Abhängigkeit von Na-Aufnahmerate: 10 ⁴ – 10 ² nmol/(g*h)); Ag ⁺ Konzentration für diese Angabe mit Modell Ml-NEQL berechnet	Daten aus Grafik von Review entnommen	Grossel et al., 2002	p

Organismus	Substanz	Parameter	Inkubationszeit	Effekt	Bemerkung	Quelle	Validität ^{*)}
Fische	AgNO ₃	Mortalität	96 h	LC ₅₀ : 5 – 70 µg Ag/L	Aussage, dass es sich bei der genannten Spanne um eine generell akzeptierte Meinung handelt; Liganden wie Thiosulfate, Chloride, Sulfide und DOC reduzieren Toxizität	Hogstrand & Wood, 1998	Keine Wertung möglich, da generelles Statement
Silberverbindungen – Terrestrische Organismen							
Mikroflora:							
Bodenmikroorganismen; Boden (39 % Ton; 4,95 % C _{org} ; pH 7,8)	AgNO ₃	Denitrifikationsaktivität; Diversität von nirK Diversität	Mikrokosmos: 90 d Laufzeit; Proben zu verschiedenen Zeitpunkten	EC ₅₀ : 7,9 mg Ag/kg 100 mg Ag/kg senkt die Kopienanzahl von nirK; erhöht aber die nirK-Diversität	nirK codiert für Kupfer-Nitrat-Reduktase Abschätzung von verfügbarem Ag: < 0,05 mg/kg bei 100 mg/kg	Throbäck et al., 2007	p
Bodenorganismen:							
<i>Lumbricus terrestris</i> (Regenwurm)	Ag ₂ S	Mortalität, Wachstum, Bioakkumulation	28 d	NOEC (Wachstum) = 62 mg Ag/kg	Keine Akkumulation; Effekt bei Wachstum auf Kontakttoxizität zurückgeführt Untersuchung in künstlichem Boden durchgeführt	Zitiert in Ratte, 1999	nv
<i>Lumbricus terrestris</i> (Regenwurm)	Ag ₂ S	Nicht explizit aufgeführt	14 d	NOEC ≥ 1810 mg Ag/kg	Entnommen aus Review Keine Effekte bei 2000 mg Ag ₂ S beobachtet (1810 mg Ag/kg) Zum Boden keine Angabe	Zitiert in Ratte, 1999	nv
Pflanzen:							
<i>Lactuca sativa</i> (Salat)	AgCl	Wachstum	7 d	NOEC = 564 mg/L	Entnommen aus Review;	Zitiert in	nv

Organismus	Substanz	Parameter	Inkubations-zeit	Effekt	Bemerkung	Quelle	Validi-tät ^{*)}
<i>Latua sativa</i> (Salat)	AgNO ₃	Wachstum	7 d	NOEC = 47,6 mg/L	Untersuchungen in Lösung durchgeführt	Ratte, 1999	
<i>Rhaphanus sativus</i> (Rettich)	AgCl	Wachstum	7 d	NOEC = 5,6 mg/L			
<i>Rhaphanus sativus</i> (Rettich)	AgNO ₃	Wachstum	7 d	NOEC = 4,8mg/L			
<i>Zea mays</i> (Mais)	AgCl	Wachstum	7 d	NOEC = 56,4 mg/L			
<i>Zea mays</i> (Mais)	AgNO ₃	Wachstum	7 d	NOEC = 4,8 mg/L			

*) V = valide: Untersuchung nach standardisierter Richtlinie durchgeführt; P = plausibel: Daten nachvollziehbar aufgrund ausführlicher Darstellung oder aufgrund des Zusammenhangs; nv = nicht valide: graue Literatur (z.B. Vortragsabstracts) bzw. Literatur, die aus einer anderen entnommen worden und die nicht zu be-schaffen war

Tabelle 18: Studien mit orientierenden Aussagen zur Toxizität sowie Untersuchungen zu Einflussfaktoren auf die Toxizität sowie zur Akkumulation von Silberverbindungen und Silber-Nanopartikeln

Organismus	Substanz	Parameter	Inkubationszeit	Effekt	Bemerkung	Quelle	Validität ^{*)}
Silberverbindungen – Aquatische Organismen							
<i>Anguilla anguilla</i> (Aal) <i>Oncorhynchus mykiss</i> (Regenbogenforelle)	AgNO ₃	Akkumulation	24 h Exposition in Wasser mit niedrigem (10 µM) oder hohem (1200 µM) Chloridgehalt; 67 d Eliminationsphase (Ag-frei, aber mit entsprechendem Cl-Gehalt)	Nach Eliminationsphase: Konzentration in Kiemen von Aal >> Regenbogenforelle; Kinetik von Forelle und Aal unterschiedlich	Untersuchte Konzentration: 1,3 µg/L Niedriger Chloridgehalt: Ag hauptsächlich als Ion vorliegend; hoher Chloridgehalt Ag als AgCl _{aq} -Komplex; Gesamtsilber ist kein geeigneter Parameter für BLM; Speziation muss berücksichtigt werden.	Wood et al., 2002 Aufbauend auf Bury et al., 1999b	p
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (Regenbogenforelle)	AgNO ₃	Akkumulation in der Phase von Befruchtung – Schlupf	64 d	Reduzierte Akkumulation mit steigender Wasserhärte (2, 150, 400 mg/L CaCO ₃)	Untersuchte Konzentrationen: 0, 1 und 1 µg/L	Morgan et al., 2005	p
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (Regenbogenforelle)	Mischung aus 6 Metallen, u.a. Ag (Zugabeform nicht berichtet)	Mortalität, Akkumulation	74 h	Qualität zugesetzter Huminsäuren hat Einfluss auf Toxizität Höchste reduzierende Wirkung bei vorwiegend aliphatischer Huminsäure (HS), höchstes Protein/Kohlenhydrat-Verhältnis; niedrigste N- und P-Gehalte, höchster Aromatengehalt	Einfluss von Huminsäuren auf die Toxizität / Akkumulation	Richards et al., 2001	p

Organismus	Substanz	Parameter	Inkubationszeit	Effekt	Bemerkung	Quelle	Validität ^{*)}
<i>Opsanus beta</i> (Familie der Froschfische)	AgNO ₃	Akkumulation	6 d	Silberakkumulation sinkt mit steigender Salinität.	Nominal: 1 µM AgNO ₃ : Bildung von AgCl und damit geringere Bioverfügbarkeit; je höher die Salzkonzentration desto geringer der Einfluss von NOM (NOM = Reduktion von Aufnahme) → NOM entscheidend in Süßwasser, aber kaum in Salzwasser	Nichols et al., 2006	p
<i>Daphnia magna</i>	AgNO ₃	Akkumulation in Gegenwart von NOM (natural organic matter)	1 h, 24 h Exposition	1 h: hohe Variabilität der Ergebnisse 24 h: NOM reduziert Akkumulation	Chloridgehalt von NOM eine Rolle; je höher Chloridgehalt desto höher Aufnahme, da leichter diffundierende Cl-Komplexe gebildet werden; NOM beschleunigt Elimination	Glover et al., 2005	p
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Ag ⁺	Mortalität	48 h	Mit steigender Thiosulfatkonzentration sinkt Konzentration an Ag ⁺ und damit sinkt Toxizität.	Komplexierung mit Thiosulfat (→ Ag(S ₂ O ₃)) reduziert Toxizität	Peng et al., 2002	p
Klärschlamm							
Klärschlamm	Silberabfall aus Fotindustrie AgNO ₃	Anaerober Klärschlammabbau	63 d	100 mg Ag/L: kein Einfluss auf Faulungsprozess	Schlämme aus Laborkläranlage	Pavlostathis & Maeng, 2000	p
Klärschlamm	Silberabfall aus Fotindustrie	Reinigungsleistung von Kläranlage (Abbau von organischer Substanz; Sulfat- und Ammoniumoxidation)	2 d Retentionszeit in Reaktor	1,85 mg Ag/L kein Einfluss auf Reinigungsleistung	40 % Beladungsrate von Abwasser aus Fotoindustrie	Pavlostathis & Maeng, 1998	p

Organismus	Substanz	Parameter	Inkubationszeit	Effekt	Bemerkung	Quelle	Validität ^{*)}
Silberverbindungen – Klärschlamm + Boden, Pflanzen							
Champignons	AgNO ₃	Akkumulation	Bis 4 Wochen	Akkumulation: bis 120 – 150 mg/kg TM bei höchster Silberkonzentration im Substrat (10,3 mg/kg)	Boden mit Klärschlamm angereichert	Falandysz et al. (1994)	p
Nutzpflanzen	Ag ₂ S in Faulschlamm	Keimung, Wachstum, Akkumulation	Bis 93 d	Faulschlamm aus Labor zeigt Wirkung auf Wachstum bei Chinakohl, Salat, Spinat bei ≥ 14 mg Ag/kg Boden; kein Effekt bei Mais und Hafer; Kein Effekt bei Klärschlamm aus Kläranlage bei 5,2 und 120 mg Ag/kg Geringe Akkumulation in Pflanzen, die in Faulschlamm aus Labor exponiert waren	Fragestellung: Einfluss von Silber in Form von Silbersulfid in verschiedenen Klärschlämmen auf verschiedene Pflanzen Böden mit Sandgehalten von 50 bzw. 72 % Klärschlammzugabe: 1 % bezogen auf Trockenmasse (entspricht ca. Faktor 5 der maximal empfohlenen Beaufschlagungsmenge)	Hirsch, 1998a	p
Nanopartikel							
<i>E. coli</i>	Ag-Nanopartikel (ca. 12 nm)	Wachstum	--	Bei 10 ⁵ CFU auf Agarplatten: 10 µg/cm ³ : 70 % Hemmung 50 – 60 µg/cm ³ vollständige Wachstums hemmung Untersuchung in Flüssigkultur (10 – 100 µg/mL) nur Wachstumsverzögerung, keine vollständige Hemmung	Untersuchungen in Flüssigkultur zur Wirkweise: Einlagerung der Partikel in Zellwand; Zellwand geschädigt	Sondi & Salopek-Sondi (2004)	p

Organismus	Substanz	Parameter	Inkubationszeit	Effekt	Bemerkung	Quelle	Validität ^{*)}
<i>E. coli</i>	Ag-Nanopartikel unterschiedlicher Form	Wachstum	--	Wachstumsverzögerung in Flüssigkultur; auf Platten bei 100 µg fast vollständige Wachstums hemmung möglich; Toxizität abhängig von Partikelform	Dreieckige Partikel mit abgerundeten Ecken und einer Struktur von 111 Facetten hatte höchste Elektrenendichte und entfaltete die stärkste Wirkung.	Pal et al., 2007	p
<i>E. coli</i>	Runde Ag-Nanopartikel (9 nm)	Überleben	10 min	- Inkubation von Bakterien in Ag-Nanopartikel-suspension für 10 min; anschließend Inkubation auf Agarplatten und Bestimmung von Keimzahl - Wachstumsversuche in Flüssigkultur (Inkubation: 24 h)	Nur an der Oberfläche oxidierte NP weisen antimikrobielle Wirkung auf; metallisches Silber (Ag ⁰) hat keine Wirkung; Wirkung wird durch chemisorbiertes Ag ⁺ hervorgerufen.	Lok et al., 2007	p
Gram-negative Bakterien: <i>P. aeruginosa</i> , <i>V. cholera</i> , <i>E. coli</i> , <i>S. typhus</i>	Ag-Nanopartikel (1 - 100 nm)		--	Wirkung nur bei Partikelgrößen 1 – 10 nm; <i>P. aeruginosa</i> , <i>V. cholera</i> resistenter als <i>E. coli</i> , <i>S. typhus</i> ; Hemmung aller Bakterien bei Konz. > 75 µg/mL	Wirkweise: 1. NP (1 – 10 nm) binden an Zellwand; stören Funktionen wie Permeabilität 2. Wandern in das Zellinnere; Bindung an S- und P-enthaltende Moleküle (z. B. DNA) 3. Freisetzung von Ag-Ionen	Morones et al., 2005	p
<i>Danio rerio</i> Embryos (Zebrafisch)	Ag-Nanopartikel (5 - 46 nm)	Aufnahme, Verteilung, Effekt auf Entwicklung	120 h	Aufnahme durch Chorionporenkanäle über passive Diffusion; bis 0,19 nM ansteigende Anzahl an Deformationen; danach Zunahme an Mortalität	Die Angaben nM für Nanopartikel erscheint irreführend. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Angabe auf Silber bezieht.	Lee et al., 2007	p

^{*)} P = plausibel: Daten nachvollziehbar aufgrund ausführlicher Darstellung oder aufgrund des Zusammenhangs; nv = nicht valide: graue Literatur (z. B. Vortragsabstracts) bzw. Literatur, die aus einer anderen entnommen worden und die nicht zu beschaffen war

Generelle Aussagen

Publizierte ökotoxikologische Untersuchungen wurden primär mit Silberverbindungen durchgeführt. Nur wenige Studien konnten hinsichtlich der Toxizität von Silber-Nanopartikeln ermittelt werden. Diese betreffen darüber hinaus vorwiegend gram-negative Bakterien. Nur eine Studie beschäftigte sich mit der Toxizität von Silber-Nanopartikeln auf Fische.

Die Untersuchungen mit Silberverbindungen wurden schwerpunktmäßig mit aquatischen Organismen durchgeführt. Nur wenige Studien konnten für terrestrische Organismen ermittelt werden. Bei zwei Studien mit Regenwürmern und einer Untersuchung mit Mikroorganismen fand die Exposition im Boden statt. Effekte auf Pflanzen wurden sowohl in Klärschlamm beaufschlagtem Boden als auch in wässriger Silberlösung durchgeführt.

Es konnten nur wenige ökotoxikologische Tests ermittelt werden, die explizit nach nationalen oder internationalen Standardrichtlinien durchgeführt wurden. Zum Teil wurden jedoch die Testorganismen verwendet, die auch in den Standardtests eingesetzt werden (z. B. *Daphnia magna*, *Pseudokirchneriella subcapitata*). Auch die Inkubationszeiten und Endpunkte entsprechen teilweise denjenigen in den Richtlinien (z. B. Daphnientest: 48 h; Algentest: 72 h).

Nur in wenigen Literaturstellen wurden explizit die frei in Lösung vorliegenden Silberionen bestimmt. Da bei aquatischen Tests häufig die Wasserparameter unzureichend charakterisiert sind, kann auch keine Umrechnung von Gesamtsilber auf Silberionen erfolgen. In der Regel muss daher aus der Löslichkeit der eingesetzten Silberverbindungen qualitativ auf die freien Silberionen geschlossen werden. Als Wasserlöslichkeit für Silberverbindungen, die in die Auswertung aufgenommen wurden, werden angegeben:

- AgNO_3 (CAS: 7761-88-8): 2150 g/L (25°C)
(http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/silver.pdf)
- NaAgS_2O_3 1500 g/L (Ratte, 1998)
- Ag_2SO_4 (CAS: 10294-26-5): 800 mg/L (Ratte, 1998)
- AgCl (CAS: 7783-90-6): 1,86 mg/L (25°C)
(http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/silver.pdf)
- Ag_2S (CAS: 21548-73-2): Silberverbindung mit geringster Wasserlöslichkeit
(<http://www.römpf.com>)

Toxizität verschiedener Silberverbindungen und Silber-Nanopartikel

Eine Vielzahl von Studien betrifft die Toxizität von **Silberverbindungen**. Dabei zeigt sich ein Zusammenhang zwischen Silberverbindung und Wasserlöslichkeit. So weisen Silberverbindungen mit einer höheren Wasserlöslichkeit in der Regel auch höhere Effekte auf. Bei *D. magna* liegt beispielsweise der EC_{50} für AgNO_3 bei 0,3 – 0,6 µg Ag/L (Bianchini et al., 2002; Ratte, 1999), für Ag_2SO_4 bei 14 µg/L (Ratte, 1999) und für Ag_2S sogar bei > 635 mg Ag/L (Ratte, 1999). Für die Atmung im Klärschlamm, die ein Indiz für die Effektivität des Abbaus ist, liegen die EC_{50} -Werte zwischen 1,2 mg/L für AgNO_3 und > 10.000 mg/L für Ag_2S (Ratte, 1999).

Es ist davon auszugehen, dass auch im Boden vergleichbare Unterschiede in der Toxizität der verschiedenen Silberverbindungen vorliegen, auch wenn diesbezüglich keine Ergebnisse ermittelt werden konnten. So wurden bei den zitierten Untersuchungen mit Pflanzen (Ratte, 1999) Samen einer Silberlösung ausgesetzt. Bei den Regenwurm- und Mikroorganismenuntersuchungen wurde jeweils nur eine Silberverbindung untersucht.

Zur Toxizität von **Silber-Nanopartikeln**, die als Bakterizid eingesetzt werden, konnten in der Literatur nur fünf Studien ermittelt werden. Vier davon betrachteten die Wirkung auf die Zielorganismen. In allen Studien wurden nur gram-negative Organismen betrachtet. Informationen zu gram-positiven Bakterien konnten in der Literatur nicht ermittelt werden. Nach Morones et al. (2005) können Partikel bis 10 nm von gram-negativen Bakterien aufgenommen werden. In welchem Ausmaß dies bei höheren Organismen und bei gram-positiven Mikroorganismen, deren Zellwand sich im Aufbau signifikant von der Zellwand gram-negativer Bakterien unterscheidet, eine Rolle spielt, kann aufgrund fehlender Daten nicht ausgesagt werden. Silber-Nanopartikel können sich in Abhängigkeit ihrer Elektronendichte in der Toxizität unterscheiden. Dabei kann die Toxizität nach Pal et al. (2007) die von AgNO_3 übersteigen. Die fünfte ermittelte Studie betrifft Fischembryonen (Zebrafisch) und belegt sowohl Akkumulation als auch toxische Effekte für diese Organismen. Die Aufnahme erfolgt über passive Diffusion. Bei Silber-Nanopartikeln ist bemerkenswert, dass unterschiedliche Formen von Nanopartikeln unterschiedliche Elektronendichte aufweisen. Diese wiederum scheinen für die Wirkung verantwortlich zu sein, so dass die Toxizität von Silber-Nanopartikeln variieren kann.

Darüber hinaus wird an der Universität von Birmingham derzeit die Toxizität und Interaktion von Ag-Nanopartikeln mit dem gram-negativen Bakterium *Pseudomonas fluorescens* ermittelt (auf einem Poster, das auf der SETAC Europe 2007 in Porto präsentiert wurde, wurde dargestellt, dass bei einer Konzentration von 2 mg/L bei pH 9 das Wachstum von *Ps. fluorescens* in Flüssigkultur zu > 80 % gehemmt wird. In Gegenwart von Huminsäuren ist dieser Effekt aufgehoben. Bei pH 6 und 7,5 wurden keine Hemmwirkungen verzeichnet.

Untersuchungen zur Ökotoxizität von Ag-Nanopartikeln werden derzeit auch bei der Eawag (Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz) in der Schweiz durchgeführt. Dabei wird eine Reihe von molekularen und physiologischen Effekten von synthetischen (Silber-) Nanopartikeln auf Algen untersucht. Weitere Informationen sind noch nicht verfügbar.

Untersuchungen zur Wirkung auf terrestrische Organismen laufen derzeit an der Universität Bremen.

Aufgrund des größeren Datenumfangs werden im Folgenden nur die Silberverbindungen betrachtet. Dabei wird der Schwerpunkt auf **Silbernitrat** gelegt, da hierfür die meisten Effektdaten ermittelt wurden. Um generelle Tendenzen erkennen zu können, wurden die ökotoxikologischen Werte für diese Verbindung in Tabelle 19 zusammengefasst und werden nachfolgend näher erläutert.

Tabelle 19: Zusammenfassung der ökotoxikologischen Effekte für Silber
(appliziert als AgNO₃ und bezogen auf EC₅₀ bzw. LC₅₀-Werte)

Organismus	Effekt (bezogen auf Ag)
Aquatische Organismen	
Fische (getestet in Süßwasser)	LC ₅₀ : 4,1 – 34 µg Ag/L ^{*)} MATC: 0,36 – >1,25 µg/L
Crustaceen	EC ₅₀ : 0,2 – 12 µg Ag/L (Wasser- exposition) EC ₅₀ : 1.600 – 397,7 * 10 ³ µg Ag/L (Wasser/Sediment-System) NOEC: 2,37 – 8,01 µg/L mit 3 h Gleichgewichtseinstellung von Futter und Ag NOEC: 0,001 µg/L ohne Gleichge- wichtseinstellung
Algen	EC ₅₀ : 0,4 – > 6,6 µg Ag/L
Mollusken (Schnecken)	EC ₅₀ : 241 µg Ag/L
Insekten	EC ₅₀ : 164,5 mg Ag/L (Was- ser/Sediment-System) EC ₅₀ : 1,17 – 2,75 g Ag/kg Sediment (Porenwasserkonzentration: 15,1 mg/L) LC ₅₀ : 57 µg Ag/L bzw. 35 µg Ag ⁺ /L (Wasserexposition)
Klärschlamm	EC ₅₀ : 1,2 mg Ag/L
Terrestrische Organismen	
Mikroorganismen	EC ₅₀ : 7,9 mg Ag/kg
Pflanzen	NOEC: 4,8 – 47,6 mg Ag/L (Hydro- kultur)

^{*)} Nach Review-Artikel von Hogstrand und Wood (1998) ist davon auszugehen, dass der LC₅₀ (96 h) für AgNO₃ bei Fischen zwischen 5 und 70 µg Ag/L liegt.

Toxizität von Silberverbindungen in der Wasserphase (aquatische Toxizität)

Es wird deutlich, dass die Toxizität von Ag in Form von AgNO₃ organismenspezifisch ist und unterschiedlich ausfallen kann (Tabelle 19). Auf Basis der ermittelten EC₅₀-Werte ergibt sich für die Untersuchungen in der Wasserphase folgende Reihung:

Crustaceen, Algen ≥ Fische, Insekten > Schnecken

Es ist zu berücksichtigen, dass die Datenlage sehr eingeschränkt ist und die Reihung nur als Anhaltswert aufgefasst werden darf. So wurde beispielsweise für die Mollusken nur ein Wert berücksichtigt.

Vertreter von Crustaceen, Algen und Fischen zählen zu den Standardtestorganismen. Eine große Sensitivität ist bei Daphnien und Algen zu verzeichnen. Hierfür wurden EC₅₀-Werte unter 1 µg Ag/L berechnet. Vergleichende Untersuchungen mit *D. magna*, *D. pulex* und *Ceriodaphnia dubia* ergab eine vergleichbare Sensitivität dieser drei Organismen hinsichtlich AgNO₃. Im Gegensatz hierzu reagieren Fische unempfindlicher. Für diese Organismengrup-

pe wurden auch deutliche Unterschiede in der Sensitivität zwischen verschiedenen Arten aufgezeigt. Dabei geht beispielsweise aus der Studie von Grossel et al. (2002) hervor, dass mit dem biotischen Ligandenmodell (biotic ligand model, BLM) die unterschiedliche Toxizität für aquatische Organismen bei vergleichbaren Wasserparametern nicht erklärt werden kann. Es wird postuliert, dass sowohl die Na-Turnover-Raten als auch der interne Na-Spiegel eine entscheidende Rolle auf die Silbertoxizität ausübt.

Ein sehr niedriger EC_{50} wurde auch für das 3. Larvenstadium der Zuckmücke *Chironomus tentans* mit einem Wert von 0,063 mg Salz/L ermittelt. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass es sich hierbei um eine unnatürliche Exposition handelt. Die Larven halten sich normalerweise im Sediment auf, so dass dieser Wert nicht überbewertet werden sollte. Untersuchungen in Gegenwart von Sediment ergaben einen EC_{50} von 259 mg Salz/L, der somit um vier Zehnerpotenzen höher liegt und eine niedrigere Toxizität anzeigt.

Auffallend ist die Diskrepanz zwischen den NOEC-Werten für *Ceriodaphnia dubia* bei den Untersuchungen von Bielmyer et al. (2002) bzw. Naddy et al. (2007a). So wurde zum einen ein Wert von 0,001 µg/L sowie ein Wert von 8,01 µg/L für den Testparameter Reproduktion ermittelt. Die Diskrepanz geht vermutlich auf die Art der Futterzugabe zurück. Naddy et al. (2007a) legten besonderes Augenmerk auf eine standardisierte Art der Futterzugabe und schalteten jeweils eine dreitägige Phase zur Gleichgewichtseinstellung von Silber/Futter/Testmedium vor. Bei Bielmyer et al. (2002) wird die Fütterung nicht besonders erwähnt. Da eine Gleichgewichtseinstellung nicht zur Standardvorgehensweise zählt und somit berichtet worden wäre, wird geschlossen, dass eine derartige Versuchsdurchführung nicht erfolgte. Wie bereits in dem Kapitel zum Verhalten von Silber in der Umwelt dargestellt, weist Silber eine starke Affinität zu organischer Substanz auf. Aufgrund von Sorption wird die Toxizität verringert und die NOEC- oder EC_{50} -Werte steigen. Durch die Gleichgewichtseinstellung wurde die Verfügbarkeit von Silber reduziert und die Toxizität somit gesenkt.

Der Einfluss einer Futterzugabe auf die Toxizität wird durch die vergleichenden Untersuchungen mit dem marinen Organismus *Acartia tonsa* von Pedroso et al. (2007) gestützt. In Gegenwart von Futter war die Toxizität erniedrigt und der LC_{50} somit erhöht. Diese Wirkung war bei niedrigen Salzkonzentrationen stärker ausgeprägt, woraus die Autoren schließen, dass Einflüsse auf die Silbertoxizität differenziert betrachtet und berücksichtigt werden müssen.

Eine Reihe von Publikationen betrifft die **Akkumulation** von Silber in aquatischen Organismen. Es wird deutlich, dass Silber akkumulieren kann, wobei das Ausmaß wie bei der Toxizität von dem Organismus und den Umgebungsbedingungen abhängt.

Toxizität von Silberverbindungen in Boden und Sediment

Im diesem Abschnitt wird die Toxizität im Boden und Sediment gemeinsam behandelt. Bei beiden handelt es sich um feste Matrices. Auch wenn der Wassergehalt unterschiedlich ist, sollte das Verhalten der Silberverbindungen jedoch vergleichbar sein.

Effektdaten für leicht lösliche Silberverbindungen ($AgNO_3$), die im **Boden** ermittelt wurden, liegen nur für die mikrobielle Nitrifikation vor. Hierbei ergab sich ein EC_{50} -Wert von 7,9 mg/kg. Dabei ist zu berücksichtigen, dass diese Untersuchung an einem vergleichsweise

bindigen Boden mit hohem organischen Kohlenstoffgehalt durchgeführt wurde (39 % Ton; 4,95 % C_{org}). Zur Erfassung der ökotoxikologischen Wirkung von Chemikalien und Pflanzenschutzmitteln im Rahmen der Registrierung bzw. Notifikation ist generell die Untersuchung unter Worst-case-Bedingungen vorgesehen. Im terrestrischen Bereich bedeutet dies, dass ein sandiger Boden mit geringem organischen Kohlenstoffgehalt gewählt wird. So ist in der OECD-Richtlinie zur Erfassung der Nitrifikation (OECD Test Guideline 216: Soil microorganisms: nitrogen transformation test) die Verwendung eines Bodens mit einem Sandgehalt von 50 – 75 % und einem organischen Kohlenstoffgehalt von 0,5 – 1,5 % vorgeschrieben. Es ist somit davon auszugehen, dass bei Verwendung eines solchen Bodens der EC₅₀-Wert, der mit 7,9 mg Ag/kg berechnet wurde, niedriger liegen wird. Dies wird in der Studie von Jacobson et al. (2005) untermauert, die die Sorption von Silber an Böden untersuchten. Es wurde deutlich, dass die Bodeneigenschaften eine signifikante Rolle auf die Sorption ausüben und auch der Faktor Zeit eine Rolle spielt. So erfolgt die Silbersorption zunächst primär an organischer Substanz. Bei längeren Zeiträumen (im Experiment ein Jahr) spielen auch mineralische Sorptionsvorgänge eine Rolle.

Dass die Silbertoxizität von Feststoffeigenschaften abhängt, zeigen auch die Untersuchungen von Rodgers (zitiert in Ratte, 1998) und von Call et al. (1999) an einem **Sedimentbewohner**. In diesen Untersuchungen wird die Abhängigkeit der LC₅₀-Werte von den Sedimenteigenschaften belegt. Von einer Übertragbarkeit der prinzipiellen Aussagen auf Boden ist auszugehen. Aus der Untersuchung von Call et al. (1999) ergibt sich ein zweiter relevanter Aspekt. Die Porenwasserkonzentration an Silber beim LC₅₀ im Sedimenttest liegt im Vergleich zur Konzentration bei reiner Wassereexposition um den Faktor 265 höher. Dies bedeutet, dass das im Porenwasser vorliegende gelöste Silber nicht vollständig bioverfügbar ist, sondern in gebundener Form vorzuliegen scheint. Dies bedeutet aber auch, dass trotz mangelnder Bioverfügbarkeit eine Verlagerung und damit Verteilung von Silber möglich ist.

Bei der Wirkung von Silber in der Umwelt ist auch zu berücksichtigen, dass Wechselwirkungen mit anderen Substanzen auftreten können. So verdrängt Silber beispielsweise andere sorbierte Metalle (z. B. Zn, Ni, Cu und Pb), die dann ebenfalls eine toxische Wirkung entfalten können (Call et al., 1999).

Für Regenwürmer wurden noch zwei Studien mit AgS₂ ermittelt, die zu sehr unterschiedlichen Werten führten. Die berichteten NOEC-Werte für *L. terrestris* betragen danach 62 mg Ag/kg bzw. > 1810 mg Ag/kg. Da die Informationen aus einem Review entnommen wurden und es sich zum Teil um graue Literatur handelt, die nicht beschafft werden konnte, kann die Diskrepanz nicht erklärt werden. Aufgrund der vorliegenden lückenhaften Informationen sind verschiedene Ursachen denkbar. So könnten unterschiedliche Endpunkte für die unterschiedlichen Resultate verantwortlich sein. Das Ergebnis von 62 mg Ag/kg betrifft das Wachstum der Würmer, wohingegen für den Wert >1810 mg Ag/kg kein Messparameter angegeben ist. Darüber hinaus könnten Böden mit unterschiedlicher Sorptionskapazität verwendet worden sein. Wiederum ist nur für den niedrigeren Wert erwähnt, dass künstlicher Boden (Zusammensetzung vermutlich nach OECD-Richtlinie 207) eingesetzt wurde. Sollte sich der NOEC-Wert von 62 mg/kg für AgS₂ bestätigen, ist davon auszugehen, dass das leicht lösliche AgNO₃ noch eine deutlich stärkere Wirkung entfaltet.

Zur **Akkumulation** wurden neben Pflanzen auch Daten zu Pilzen ermittelt. Beide werden im Abschnitt zu Klärschlamm behandelt, da bei den Untersuchungen mit Silber angereicherter Klärschlamm eingesetzt wurde.

Umweltrelevante Einflussgrößen auf die Toxizität von Silberverbindungen

Wie bereits ausgeführt, wurden die meisten Effektdaten in der Wasserphase ermittelt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass diese in Mineralmedien erhoben wurden. Die Verfügbarkeit von Silber bzw. Silberionen wird jedoch stark von den Umgebungsbedingungen beeinflusst. Dies wurde bereits in dem Kapitel zum Verhalten von Silber in der Umwelt dargestellt. Auch in einigen der ermittelten Literaturstellen wurde der Einfluss von Umweltparametern auf die Wirkung von Silber untersucht. Beispielsweise wurden der Einfluss der Salzkonzentration, von natural organic matter (NOM) und von Schwefelverbindungen (Sulfide, Sulfate) betrachtet. Generell lässt sich feststellen, dass alle Zusätze zu höheren EC_{50} bzw. LC_{50} -Werten führen. Begründet wird dies damit, dass die Konzentration an freien Silberionen reduziert wird. Dies kann durch die Bildung von schwerer löslichen Silberverbindungen (z. B. von AgCl, AgS), durch Komplexbildung (z. B. $Ag(S_2O_3)$) oder durch Sorption an organischem Material wie beispielsweise Huminsäuren erfolgen. Karen et al. (1999) verglichen in ihrer Untersuchung die Wirkung von $CaCO_3$ (Wasserhärte), von Cl^- (Salzgehalt) und von Huminsäuren auf die Toxizität von $AgNO_3$ für *D. magna*, *P. promelas* und *O. mykiss*. Dabei wurde die größte Schutzwirkung durch die Huminsäuren erzielt. Eine synergistische Wirkung trat bei einer Kombination von Cl^- und DOC auf. So führten 40 mg Cl^-/L zu einer Reduktion des EC_{50} für *O. mykiss* um den Faktor 2,5 und 5 mg DOC/L um den Faktor 6,4. Die Kombination von beiden reduzierte den EC_{50} um den Faktor 26. Bei derartigen Aussagen ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Qualität von Huminsäuren eine entscheidende Rolle spielt. So ergaben vergleichende Untersuchungen von Richards et al. (2001), dass die Huminsäure, die sie als die natürlichste bezeichneten (geringster Protein- zu Kohlenhydratgehalt; höchste N- und P-Konzentrationen; niedrigster Gehalt an Aromaten) die geringste reduzierende Wirkung auf die Toxizität und Akkumulation ausübte.

Die Studie von Bianchini (2002) zeigt eindrücklich, dass nicht die Absolutkonzentrationen von Silber entscheidend sind. In Gegenwart von Sulfiden findet eine verstärkte Akkumulation statt, doch die Toxizität ist gleichzeitig deutlich reduziert. Im Gegensatz zur unterschiedlichen Toxizität für aquatische Organismen bei gleichen Wasserparametern lässt sich der Einfluss von Wasserparametern als Ursache für die unterschiedliche Toxizität von Silber auf den gleichen Organismen gut mit dem BLM (biotisches Liganden Modell) erklären.

Neben diesen Parametern, die zu einer Reduktion der Toxizität führen, können veränderte pH- und Redoxbedingungen (z. B. Versauerung in Folge von Nutzungsänderung oder verbesserte Sauerstoffversorgung) dagegen eine Mobilisierung des Silbers und damit eine erhöhte Toxizität bewirken.

Wirkung von Silberverbindungen in Kläranlagen und Folgen für Klärschlamm

Das Verhalten und die Wirkung von Silber in Kläranlagen wurde aufgrund der übergreifenden Fragestellung nicht den Kapiteln zur Toxizität in der Wasserphase und im Feststoff, in diesem Fall Boden, zugeordnet, sondern wird in diesem Abschnitt gesondert behandelt. So findet zunächst eine Exposition im wässrigen Milieu statt, wobei jedoch in der Kläranlage im Gegensatz zu Gewässern ein hoher organischer Kohlenstoffgehalt vorliegt. Der Klärschlamm wird anschließend durch Entwässerung ankonzentriert und häufig auf landwirtschaftlichen Flächen verwertet. Alternativ findet eine Vergärung zur Biogasgewinnung statt, wobei im Anschluss daran der Reststoff ebenfalls häufig als Bodenverbesserer oder Düngemittel verwertet wird.

Die **Reinigungsleistung von Kläranlagen** wurde bei einer als umweltrelevant angesehenen Silberkonzentration von 1,85 mg/L (zugesetzt als AgBr_2) nicht beeinträchtigt (Pavlostathis und Maeng, 1998). Eine ältere Untersuchung in einer Versuchskläranlage zeigte auch bei Zugabe von 10 mg/l Silber keine nachteilige Beeinflussung der Ausfäulung (Leonhard /Pfeiffer, 1985). Die mikrobielle Atmung im Klärschlamm nach Zugabe verschiedener Silbersalze zeigte dagegen eine deutliche Reduktion in Gegenwart von Silbernitrat (Ratte, 1998). Der EC_{50} lag bei 1,2 mg Ag/L. Für die zuletzt genannte Aussage lässt sich die Originalliteratur nicht beschaffen, so dass die Diskrepanz nicht erklärt werden kann. Möglicherweise spielt die Adaptation an die Silberbelastung eine Rolle. Shifts in der Artenzusammensetzung stellen für die Mikroflora eine weit verbreitete Anpassungsstrategie dar (Giller et al., 1998). So konnte bei der Untersuchung der Reinigungsleistung aufgrund der langen Versuchslaufzeit Adaptation stattfinden. Bei der Untersuchung der Atmungsleistung (zitiert in Ratte, 1999) könnte es sich um ein Verfahren nach Richtlinie (z. B. OECD 209) mit einer maximalen Inkubationszeit von 3 h handeln, bei der normalerweise kein adaptierter Schlamm eingesetzt wird. Darüber hinaus wurde die Untersuchung der Atmungsleistung mit dem leicht löslichen AgNO_3 durchgeführt. In einer gut eingefahrenen Kläranlage ist nicht zu erwarten, dass diese Verbindung vorliegt. Aufgrund der hohen DOC-Fracht sollte Ag sorbiert bzw. als schwerer lösliches Salz ausgefallen sein. Daher erscheinen die Aussagen von Pavlostathis und Maeng (1998), nach denen kein signifikanter Effekt von Silber auf die Kläranlageneffektivität vorliegt, der Realität näher zu kommen.

Silber sorbiert stark an Schlamm. Die Untersuchung von verschiedenen Klärschlämmen mit Silbersulfid bzw. Silbernitrat (bis 5 g Ag/kg; Pavlostathis und Maeng, 2000) zeigten, dass der **Faulungsprozess von Klärschlamm** nicht beeinträchtigt wurde und die Bioverfügbarkeit somit gering war, selbst bei einer Reduktion der organischen Substanz um 40 – 60 % während des Prozesses.

Informationen liegen auch über die Wirkung von silberhaltigem Klärschlamm (AgS_2) auf das **Pflanzenwachstum** vor (Hirsch, 1998a). Ein Schlamm führte zu einer Wachstumsbeeinträchtigung verschiedener Pflanzen ($\text{Ag} \geq 14 \text{ mg/kg}$), wohingegen ein zweiter Schlamm dieses Verhalten nicht zeigte. Dies macht die Abhängigkeit der Effekte von der Schlammqualität deutlich. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die beaufschlagte Menge an organischer Substanz die empfohlene Beaufschlagungsmenge überstieg. Geht man von einer maximal empfohlenen Klärschlammmenge von 30 t/(ha * 3 a) aus, einer Einarbeitungstiefe von 30 cm, einer Bodendichte von 1,5 und einem Trockenmasseanteil im Klärschlamm von 30 %, so ergibt sich ein Faktor 10 zwischen empfohlener und zugegebener Klärschlammmenge. Da

Silber an organische Substanz bindet, ist es nicht auszuschließen, dass bei geringerer organischer Substanz das Ausmaß der Wirkung anders ausgefallen wäre. Da jedoch gleichzeitig die zugegebene Silbermenge geringer gewesen wäre, lassen sich keine Aussagen darüber treffen, ob die potentielle Wirkung stärker oder schwächer ausgefallen wäre.

Akkumulation von Silber ist nicht auszuschließen. So wird Silber aus Klärschlamm sowohl von Pflanzen (zugeetzt als Ag_2S) als auch von Champignons (zugeetzt als AgNO_3) aufgenommen.

Bei Betrachtung der Verfügbarkeit von Silber in Klärschlamm ist zu berücksichtigen, dass bei Weiterverwendung des Schlamms, beispielsweise auf landwirtschaftlich genutzten Flächen, der organische Anteil abgebaut wird. Dadurch findet eine Freisetzung des gebundenen Silbers statt, so dass eine **Anreicherung im Boden** und verzögert eine toxische Wirkung nicht auszuschließen ist.

6.3. Zusammenfassung der Effektdaten und Schlussfolgerung

Toxizität von Silberverbindungen und Silber-Nanopartikeln

Untersuchungen zur Toxizität von Silberverbindungen und Silber-Nanopartikeln wurden vorwiegend für Silberverbindungen und dort für das sehr gut wasserlösliche AgNO_3 ermittelt.

Nur wenige ökotoxikologische Tests wurden explizit nach nationalen oder internationalen Standardrichtlinien durchgeführt. Bei weiteren Untersuchungen entsprachen jedoch die verwendeten Organismen, Endpunkte und Inkubationszeiten teilweise den Vorgaben in den Richtlinien.

Von den fünf Studien, die die **Toxizität von Silber-Nanopartikeln** betrafen, beschrieben vier die Wirkung auf gram-negative Bakterien, die aufgrund der bakteriziden Eigenschaften der Substanz zu den Zielorganismen zählen. Deutlich wurde, dass es unterschiedliche metallische Silber-Nanopartikel gibt, die sich auch in ihrer Toxizität unterscheiden. Dabei könnte die Wirkung der toxischsten Silberverbindung (AgNO_3) durchaus überschritten werden. Drei Wirkmechanismen wurden als Ursache für die Toxizität identifiziert. Eine Studie betraf die Wirkung auf Fischembryos (Zebrafisch). Die beobachtete Aufnahme erfolgte durch passive Diffusion. Eindeutig waren Deformationen und Mortalität im untersuchten Konzentrationsbereich (bis 0,71 nM) zu beobachten.

Die **Toxizität von Silberverbindungen** kann näherungsweise durch die Wasserlöslichkeit beschrieben werden, da nur das Silberion für die Ausprägung von Effekten verantwortlich ist. **Aquatische Organismen** weisen deutliche Unterschiede in der Sensitivität auf. Auf Basis der ermittelten Studien sind Daphnien unter Berücksichtigung einer realistischen Exposition die sensitivsten Organismen. Als niedrigster Effektwert wurde für diese Organismengruppe ein EC_{50} von 0,2 µg/L für Silber ermittelt.

Akkumulation in aquatischen Organismen wurde beobachtet und ist organismenspezifisch sowie abhängig von Umweltparametern, wie beispielsweise der Salinität.

Über die **Toxizität in Böden** ist nur wenig bekannt. Eine Studie mit dem leicht löslichen Ag NO₃ liegt für Denitrifikanten vor und ergab in einem bindigen Boden einen EC₅₀ von 7,9 mg/kg. In einem Boden mit geringeren Sorptionseigenschaften sollte die Wirkung stärker ausgeprägt sein, worauf auch Untersuchungen zur Sorption im Boden und zum Einfluss von Feststoffeigenschaften in **Sedimenten** hindeuten.

Für Regenwürmer wurden nur zwei Studien mit AgS₂ ermittelt, die zu sehr unterschiedlichen Werten führten. Die berichteten NOEC-Werte für *L. terrestris* betragen danach 62 mg Ag/kg bzw. > 1810 mg Ag/kg. Möglicherweise liegt die Ursache für die Diskrepanz in unterschiedlichen Endpunkten und Böden. So wurde der Endpunkt (Wachstum) sowie der verwendete Boden (künstlicher Boden) nur für die Studien mit dem niedrigeren Wert berichtet.

Umweltrelevante Einflussgrößen auf die Toxizität von Silberverbindungen

Wasserparameter beeinflussen die Toxizität deutlich. Steigende Wasserhärte, NOM (natural organic matter), Chloride, Sulfide und Sulfate führen zu einer Reduktion der Toxizität. Versauerung (z. B. in Folge von Nutzungsänderung) und bessere Sauerstoffverhältnisse bewirken dagegen eine Mobilisierung des Silbers.

Wirkung von Silberverbindungen in Kläranlagen und Folgen für Klärschlamm

Aufgrund der hohen Sorption von Silberverbindungen an die organische Substanz bzw. Bildung von schwer löslichen Silberverbindungen (z. B. AgS₂) scheint die Reinigungsleistung der Kläranlage sowie die nachfolgende Klärschlammbehandlung (Faulung) nicht beeinträchtigt zu sein.

Eine geringfügige Hemmung des Pflanzenwachstums in Abhängigkeit der Schlammqualität sowie eine schwach ausgeprägte Akkumulation in Pflanzen und Champignons konnte beobachtet werden.

Bei der Weiterverwendung des Schlammes, beispielsweise auf landwirtschaftlich genutzten Flächen, ist zu bedenken, dass der organische Anteil abgebaut wird. Dadurch findet eine Freisetzung des gebundenen Silbers statt, so dass eine Anreicherung im Boden und verzögert eine toxische Wirkung nicht auszuschließen ist.

7. Risikoabschätzung

In einem ersten Ansatz soll das Risiko für Silberverbindungen in Gewässern abgeschätzt werden, da die Datenlage hierfür deutlich umfassender ist als für die anderen Kompartimente. Aufgrund der übersichtsartigen Literaturrecherche wird zur Risikoabschätzung das Faktorenmodell auf Basis des Technical Guidance Document zur Chemikalienbeurteilung und nicht das im Bodenschutz zur Ableitung von Grenzwerten verwendete DIBAEX-Modell (distribution based extrapolation method) gewählt werden. Auf Basis der Literaturrecherche kristallisierten sich die Daphnien und Algen als sensitivste Organismengruppen heraus.

Nach dem TGD sind in Abhängigkeit der zur Verfügung stehenden Daten die in der Tabelle aufgeführten Faktoren zu berücksichtigen.

Tabelle 20: Bewertungsfaktoren nach den TGD zur Ableitung eines PNEC

Datenbasis	Bewertungsfaktor
L(E)C ₅₀ Kurzzeittests	1000
NOEC für einen chronischen Test	100
NOECs bei zwei chronischen Tests für unterschiedliche trophische Ebenen	50
NOECs bei drei chronischen Tests für unterschiedliche trophische Ebenen	10

Auf der Basis von verschiedenen Datensätzen aus Tabelle 17 wurden PNECs berechnet (Tabelle 21). Es wurden drei verschiedene Ansätze gewählt:

1. Es wurde zum einen aus den drei trophischen Ebenen Fisch, Daphnie, Algen der niedrigste EC₅₀ bzw. LC₅₀ gewählt und auf Basis des niedrigsten der drei Werte der PNEC berechnet. Es wurde nicht berücksichtigt, ob die Studien nach Richtlinie durchgeführt wurden. Einzige Voraussetzung war, dass die Ergebnisse umfassend dargestellt waren und nicht nur aus grauer Literatur stammten.
2. In einem zweiten Ansatz wurden nur die EC₅₀- bzw. LC₅₀-Werte aus Studien entnommen, die nach standardisierten Richtlinien durchgeführt worden waren. Einschränkend ist hierbei anzumerken, dass nur zwei geeignete Studien ermittelt werden konnten und der Bewertungsfaktor nach TGDs das Vorliegen von mindestens drei Studien voraussetzt.
3. Als drittes wurden NOEC-Werte zugrunde gelegt, wobei nur Plausibilität, nicht aber Validität vorausgesetzt wurde.

In Abhängigkeit der zugrunde gelegten Daten ergeben sich ein PNEC von 0,2 (Ansatz I), 1,5 (Ansatz II) bzw. 0,02 ng/L (Ansatz III).

Tabelle 21: PNECs für Silber in Abhängigkeit der zugrunde gelegten Daten

Substanz	Datenbasis	Validität	Bewertungsfaktor	PNEC auf Basis von empfindlichstem Test
Basis: LC ₅₀ bzw. EC ₅₀ - 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: LC ₅₀ bzw. EC ₅₀ 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	6 ng/L (Basis: 0,4 µg/L; gewählt aufgrund der Diskrepanz bei den Ergebnissen der Daphnientests; Begründung siehe Text)
	<i>Ceriodaphnia dubia</i> : NOEC = 0,001 µg Ag/L AgNO ₃ an Futter sorbiert zugegeben: NOEC = 8,01 µg/L	p v		

In allen drei Ansätzen basiert der niedrigste PNEC auf den Daphniendaten. Es wurden unterschiedliche Arten verwendet, wobei jedoch nach der Studie von Elnabarawy und Welter (1986) die Sensitivität vergleichbar sein sollte. Von den beiden Untersuchungen, die zu EC₅₀-Werten führten, ergab der nach ASTM-Richtlinie durchgeführte und damit als valide gewertete Test mit 1,5 µg/L im Vergleich zu 0,2 µg/L den höheren EC₅₀ bzw. die Daphnien zeigten eine geringere Empfindlichkeit. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der niedrige EC₅₀ auf gemessenen Konzentrationen, der hohe Wert dagegen auf Nominalwerten beruht. In der Untersuchung, die zu 0,2 µg/L führte, wurden die Daphnien nach 24 h in neues Medium gesetzt. Da deutliche Silberverluste während der Testlaufzeit beobachtet wurden (Bowles et al., 2002), ist davon auszugehen, dass das Umsetzen der Daphnien eine erhöhte Silberexposition über die gesamte Versuchslaufzeit bedeutet und somit die höhere Toxizität bzw. den niedrigeren EC₅₀ erklärt. Darüber hinaus können die Unterschiede in der Toxizität durch die Verwendung von unterschiedlichem Verdünnungswasser hervorgerufen werden. So übt die Wasserchemie auf die Verfügbarkeit von Silber einen großen Einfluss aus. Da die verwendeten Lösungen in beiden Publikationen nicht näher beschrieben sind, kann diese Aussage jedoch nicht überprüft werden. Bei den chronischen Tests, die zu NOECs führten, müssen die Tiere gefüttert werden. Wie bereits dargestellt, kann die Art der Futterzugabe die Toxizität stark beeinflussen, worauf vermutlich die unterschiedlichen NOEC-Werte für Daphnien beruhen. Da Silber in der Umwelt rasch sorbiert, erscheint der NOEC-Wert auf Basis einer angemessenen Zeit für die Gleichgewichtseinstellung für eine Risikobeurteilung geeigneter. Da es sich bei der Untersuchung zur Toxizität für Fische um einen Durchflusstest handelt

und die Fische dreimal täglich gefüttert wurden, ist eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Futter/Wasser/Ag nicht möglich. Der NOEC-Wert stellt somit einen Worst-case dar. Da der Wert höher als der niedrige NOEC-Wert für Daphnien liegt, der als weniger realistisch angesehen wird und niedriger als der höhere Daphnienwert ist, wurde auf Basis dieses Wertes als Worst-case die Risikoabschätzung durchgeführt.

Für die Risikoabschätzung werden die ermittelten PNEC-Werte den gemessenen bzw. prognostizierten Konzentrationen in Oberflächengewässern (PEC) gegenüber gestellt (Tabelle 22). Das Risiko wird als tolerabel angesehen, wenn das PEC/PNEC-Verhältnis ≤ 1 ist. Dabei wird für die Berechnung der Mittelwert der einzelnen Länder herangezogen. Aufgrund der variierenden PEC und PNEC-Werte ergibt sich eine große Diskrepanz bei dem Verhältnis von PEC zu PNEC. Als niedrigstes PEC/PNEC-Verhältnis ergibt sich ein Wert von 10, als höchstes ein Wert von 5850. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die öko-toxikologischen Untersuchungen mit dem leicht verfügbaren AgNO_3 durchgeführt wurden, das in der Umwelt aufgrund der vorliegenden Salz- und DOM-Gehalte nie vorkommen wird. Lagen ausreichende ökotoxikologische Daten für Silbersulfid bzw. eine andere schwer lösliche Silberverbindung vor, ergäbe sich aufgrund der geringeren Toxizität ein theoretisches PEC/PNEC-Verhältnis, das deutlich niedriger liegen sollte. Nach LeBlanc et al. (1984) waren Silberchloridkomplexe um den Faktor 300 weniger toxisch als freie Silberionen aus AgNO_3 . Bei Silbersulfid betrug der Unterschied Faktor 15.000 und bei Silberthiosulfatkomplexen Faktor 17.500. Damit ergäben sich PEC/PNEC-Verhältnisse, die in einem tolerablen Bereich lägen.

Unterstützt wird diese Annahme durch EC_{50} -Werte, die für die sensitive Gruppe der Daphnien für AgS_2 (EC_{50} : $> 635 \mu\text{g/L}$) erarbeitet wurden. Da nach Blaser (2006) Silber in Gewässern immer als Silbersulfid, der Silberverbindung mit der geringsten Wasserlöslichkeit, vorliegen wird, kann dieser Wert für eine realistischere Expositionsabschätzung zugrunde gelegt werden. Unter Berücksichtigung eines Bewertungsfaktors von 1000 ergibt sich ein PNEC von $> 635 \text{ ng/L}$ (AgS_2), der im Bereich der angegebenen PEC-Werte liegt. Der Schwellenwert von 1 könnte damit unterschritten werden. Für aquatische Kompartimente scheint das Umweltisiko auf Basis der vorliegenden Datengrundlage somit gering, aber nicht vollkommen auszuschließen zu sein. Voraussetzung für ein geringes Umweltisiko ist, dass primär keine freien Silberionen vorliegen. Während Blaser (2006) postuliert, dass Silber im Süßwasser immer als Silbersulfid vorliegt, beträgt der Anteil von Silberionen nach Hogstrand und Wood (1998) $< 40 \%$, häufig jedoch erheblich weniger. Um zu einem PEC/PNEC-Verhältnis ≤ 1 zu führen, bedeutet dies auf Basis der aktuellen und prognostizierten Silberkonzentrationen eine tolerierbare Verfügbarkeit von ca. $10 - 0,02 \%$.

Tabelle 22: Risikoabschätzung für Oberflächenwasser

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 6 ng/L	Sachsen 300 / 40 / 10 Bayern 5850 / 780 / 195 NRW 3490 / 465 / 116	1
Blaser, 2006	Jahr 2010: 64 - 700 ng/L Jahr 2015: 109 – 1205 ng/L	0,2 ng/L 1,5 ng/L 6 ng/L	2010: 11 – 3.500 2015: 18 – 6.025	1

Für weitere Umweltkompartimente ist die ökotoxikologische Datenlage noch deutlich geringer. Um einen Anhaltspunkt über eine potentielle Toxizität zu erzielen, wurde dennoch auf Basis aktueller Messdaten, die von den Bundesländern für Sediment zur Verfügung gestellt worden waren bzw. der Daten für Klärschlamm aus Schweden (Stockholm) ebenfalls eine Abschätzung des Risikopotentials vorgenommen (Tabelle 24). Das Risiko wird, analog zur Bewertung des aquatischen Kompartiments, als tolerierbar angesehen, wenn das PEC/PNEC-Verhältnis ≤ 1 beträgt. Wiederum gilt, dass keine Informationen zu der vorliegenden Silberverbindung vorliegen und somit keine Abschätzung des bioverfügbaren Anteils möglich ist.

Für die Risikoabschätzung hinsichtlich **Sediment** stehen Wirkdaten für einen Organismus zur Verfügung, die mit unterschiedlichen Sedimenten durchgeführt wurden. Da natürliche Sedimente verwendet wurden, entspricht keines der beiden Sedimente dem standardisierten Vorgehen. In Tabelle 23 ist die Zusammensetzung der Sedimente aufgeführt, die für die Erarbeitung des verwendeten Effektwertes verwendet wurden. Gegenübergestellt ist die Zusammensetzung des Sedimentes nach OECD-Richtlinie. Der Sandanteil des OECD-Sedimentes liegt zwischen den beiden in der Studie eingesetzten Sedimenten. Die Bindigkeit und damit die Reduktion der Verfügbarkeit liegt aufgrund des hohen Tonanteils in dem OECD-Sediment deutlich höher. Es wird davon ausgegangen, dass die Wirkwerte von Sediment 1 eher den Wirkwerten entsprechen sollten, die in dem Sediment nach OECD ermittelt werden würden.

Tabelle 23: Zusammensetzung verschiedener Sedimente für den Chironomidentest

	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

Für die PEC/PNEC-Berechnung wurde sowohl die Konzentration im Feinanteil als auch die im Gesamtsediment herangezogen. Wird als PEC-Wert die Konzentration im Gesamtsediment gewählt, ergibt sich maximal ein Faktor von 1, wohingegen unter Berücksichtigung der Konzentration im Feinanteil der Schwellenwert von 1 deutlich überschritten werden kann. Darüber hinaus muss berücksichtigt werden, dass nur ein Effektwert für einen Organismus vorliegt, was für eine fundierte Risikobeurteilung unzureichend ist. Entlastend ist andererseits anzuführen, dass die ökotoxikologischen Wirkwerte wiederum mit dem leicht löslichen AgNO_3 durchgeführt wurden. Allerdings ist davon auszugehen, dass Silber aus dieser Verbindung in Gegenwart von Sediment sofort ausfällt. Möglicherweise spiegelt daher der Effektwert reale Verhältnisse wider, was jedoch nicht eindeutig belegt werden kann.

Für **Klärschlamm** liegen unterschiedliche Konzentrationsangaben vor. Generell ist eine rückläufige Tendenz zu beobachten. Nimmt man die Werte ab dem Jahr 2000, liegen die Klärschlämme aus Stockholm, Wien, Karlsruhe und Nürnberg in einer vergleichbaren Größenordnung. Für die Risikoabschätzung wurden die vorliegenden Werte gemittelt (12 mg/kg). Der Klärschlamm aus Pforzheim wurde aufgrund der spezifischen Exposition durch die Schmuckindustrie getrennt betrachtet. Auch für diesen Schlamm wurden die zur Verfügung stehenden Messwerte ab dem Jahr 2002 gemittelt (92 mg/kg; Werte für die Jahre 2000 und 2001 stehen nicht zur Verfügung) und als PEC herangezogen. Es ist zu berücksichtigen, dass die Angaben zur Konzentration auf den Klärschlamm (pro kg Trockenmasse), die Daten zur Ökotoxizität hingegen auf Liter bezogen sind. Um einen Vergleich zu ermöglichen, erfolgte eine Umrechnung der Konzentrationsangaben im Klärschlamm unter der Annahme einer Klärschlammkonzentration von 3 g Trockenmasse/L. Dieser Wert wurde im Institut wiederholt für Rücklaufschlamm gemessen und entsprach den Angaben zur Versuchsdurchführung von Pavlosthatis und Maeng (2000). Mit Ausnahme der Reinigungsleistung der Kläranlage wurde der Schwellenwert von 1 für das Verhältnis von PEC/PNEC immer unterschritten. Bei der Reinigungsleistung der Kläranlage muss jedoch berücksichtigt werden, dass keine Konzentration $> 1850 \mu\text{g/L}$ untersucht wurde. Diese Konzentration führte zu keinem Effekt. Daher ist es denkbar, dass auch für diesen Parameter, das PEC/PNEC-Verhältnis unterschritten wird. Das Risiko könnte somit tolerierbar sein.

Für die Abschätzung des Risikos für die **Bodenfauna und -flora** wurden die wenigen terrestrischen Daten nicht zusammengefasst, sondern einzeln betrachtet, da unterschiedliche Silberverbindungen bzw. unterschiedliche Applikationsformen (über Klärschlamm bzw. als reine Silberverbindung auf Boden) vorlagen. Da keine gemessenen, realen Bodenkonzentrationen zur Verfügung standen, wurde eine theoretische Bodenkonzentration über Klärschlammapplikation gewählt. Es wird davon ausgegangen, dass Klärschlamm auch der Haupteintragspfad für Silber in den Boden sein wird. Für die Berechnung wurde der errechnete Wert für die verschiedenen Klärschlämme ohne Pforzheim herangezogen, da der Schlamm aus Pforzheim verbrannt wird. Für die Berechnung der Bodenkonzentration wurde die maximale Applikationsmenge von 5 t/ha, eine Einarbeitungstiefe von 20 cm und eine Bodendichte von 1,5 zugrunde gelegt. Sowohl für Pflanzen als auch für Mikroorganismen führen die Wirkdaten zu PEC/PNEC-Werten, die über dem Schwellenwert von 1 liegen. Das PEC/PNEC-Verhältnis für Mikroorganismen wurde für Silbernitrat ermittelt, das über Klärschlamm nicht in den Boden gelangen sollte. Ob das Verhältnis sinkt, wenn die Untersuchungen mit schwerer löslichen Verbindungen durchgeführt werden, kann nicht ausgesagt werden, da auch die Verfügbarkeit des zugesetzten Silbernitrats im Boden aufgrund seiner Reaktionen mit beispielsweise organischem Material reduziert sein sollte. Die Untersuchungen bei den Pflanzen zeigten, dass die Qualität des Klärschlammes eine große Rolle zu spielen scheint. Bei einem anderen

Klärschlamm führte eine zehnfach höhere Konzentration zu keiner Wirkung. Eine Aussage zu Silber auf terrestrische Organismen kann daher auf der derzeitigen Datenbasis nicht getroffen werden.

Tabelle 24: 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 Gesamtfraktion: 0,07 – 1,0 ¹
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 versetztem Boden)	Kein Faktor definiert; Faktor 1000, da kein chronischer Test: 14 µg/kg	1,4
		Regenwurm - NOEC: Ag ₂ S: 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

¹ Maximale Spannbreite unter Berücksichtigung aller Endpunkte und beider Sedimente

Fazit

Die Risikoabschätzung für Silberverbindungen ist mit Unsicherheiten behaftet. So wurden speziell im aquatischen Bereich die Untersuchungen in der Regel mit dem leicht löslichen AgNO_3 durchgeführt, das unter umweltrelevanten Bedingungen aufgrund der Reaktionsfähigkeit von Silber nicht vorliegt. Konzentrationsangaben in der Umwelt beziehen sich immer auf Gesamtgehalte an Silber, in die lösliche und sorbierte bzw. gebundene Anteile eingehen. Eine direkte Gegenüberstellung von Wirkung und Exposition ist nur über das freie Silberion möglich, das für die Wirkung verantwortlich ist. Da weder bei den ökotoxikologischen Untersuchungen noch bei den Konzentrationsbestimmungen in der Umwelt Informationen zur freien Ionenkonzentrationen vorliegen, waren eine Reihe von Annahmen (z. B. hinsichtlich der Konzentration von Silberionen unter umweltrelevanten Bedingungen) zu treffen. Auf Basis der ermittelten Expositionskonzentrationen, der ermittelten Effektwerte sowie der getroffenen Annahmen für das Ausmaß an freien Silberionen in der Umwelt wird die Gefahr einer nicht-akzeptablen Beeinträchtigung für die Kompartimente "Wasser" und "Klärschlamm" aufgrund der zu erwartenden Sorption bzw. Bildung schwerlöslicher Silbersalze als gering eingestuft. Für die Kompartimente "Sediment" und "Boden" bestehen Hinweise auf ein Risiko. Für abgesicherte Aussagen sind weitere gezielte Untersuchungen unumgänglich.

8. Diskussion der Ergebnisse

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 zu silberhaltigen Bioziden zu erhalten. Das liegt zum Teil daran, dass die Akteure marktrelevante Informationen restriktiv veröffentlichen (das gilt insbesondere für die großen 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 durchgeführt, gestützt auf Veröffentlichungen und zahlreiche 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, wo es auch als Nanosilber benutzt werden kann.

Bei dem 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 mit Silbersalzen getränkt. Andererseits wird Silber im hochpreisigen Segment der Funktionstextilien auch als Nanopartikel 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 Nanosilber 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 einzelnen Kapiteln dargestellten und teilweise im Rahmen der Risikobeurteilung verknüpften Sachverhalte sollen im Folgenden noch stärker verzahnt werden.

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. Die Bindung an Kolloide kann zur Verlagerung von Silber führen, so dass der Eintragspfad nicht mit dem Wirkort übereinstimmen muss. Darüber hinaus bindet Silber aber auch an eine feste Matrix wie Boden oder Sediment. Der Gesamtanteil an freien Silberionen wird damit drastisch reduziert. Der Anteil an freien Silberionen wird durch die vorhandenen Reaktionsstellen bestimmt. Untersuchungen von verschiedenen Abwasserströmen und Oberflächengewässern ergaben, dass der S-Gehalt um mehrere Zehnerpotenzen über dem Silbergehalt liegt (Adams & Kramer, 1999), so dass aufgrund der hohen Affinität und der geringen Löslichkeit von Silbersulfid kaum freie Ionen vorliegen werden. Neben dieser postulierten nahezu vollständigen Elimination, besteht aber auch die Aussage, dass der "Anteil an freien gelösten Ag^+ -Ionen zumeist $< 40 \%$ beträgt, häufig erheblich weniger" (Hogstrand & Wood, 1998).

Für die Wirkung von Silber ist das Silberion und dessen Konzentration entscheidend. Es reagiert mit Thiol-Gruppen in Biomolekülen, wodurch die bakterizide, algizide und fungizide Wirkung hervorgerufen wird. Die akute Wirkung in Fischen ist auf eine reversible Blockade der aktiven Aufnahme von Na^+ und Cl^- über die Kiemen zurückzuführen, chronische subletale Effekte werden zusätzlich durch Induktion von Metallothionein mit entsprechenden Effekten auf den Metabolismus essentieller Metalle hervorgerufen (Hogstrand & Wood, 1998). In Daphnien beruht die akute Toxizität ebenfalls auf einer Störung der Ionenregulation aufgrund einer kompetitiven Inhibition der Na^+ -Aufnahme (Bianchi & Wood, 2003).

Wie in Kapitel 7 dargestellt, wird auf Basis der ermittelten Expositionskonzentrationen, der ermittelten Effektwerte sowie der getroffenen Annahmen für das Ausmaß an freien Silberionen in der Umwelt die Gefahr einer nicht-akzeptablen Beeinträchtigung für die Kompartimente "Wasser" und "Klärschlamm" als gering eingestuft. Ursache hierfür ist die zu erwartende Sorption bzw. die Bildung schwerlöslicher Silbersalze. Für die Kompartimente "Sediment" und "Boden" ist ein Risiko nicht auszuschließen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Datenumfang sehr eingeschränkt ist und in der Regel mit Mittelwerten von aktuellen Umweltkonzentrationen gerechnet wurde. Einzelwerte können deutlich höher liegen. Bei ansteigender Umweltkonzentration durch verstärkten Silbereintrag steigt auch das Risiko. Speziell für Süßwasserkompartimente einschließlich Sediment ist dann eine nicht akzeptable Beeinträchtigung denkbar. Dabei spielt jedoch, 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 Umwelttrisikos speziell im Hinblick auf zukünftige Entwicklungen hat. Die generelle Einschätzung des Umweltgefährdungspotentials wie sie im Rahmen dieses Projektes erarbeitet wurde, deckt sich im Wesentlichen mit der von Blaser et al. (2008).

Im Rahmen des UBA-Vorhabens "Entwicklung von Umweltqualitätsnormen zum Schutz aquatischer Biota in Oberflächengewässern" (UFOPLAN FKZ 202 24 276) aus dem Jahr 2003 wurde ein Qualitätsnormvorschlag von 0,03 µg/l bzw. 30 ng/L (bezogen auf lösliches Silber) abgeleitet. Dieser Wert liegt über den im Rahmen der vorliegenden Studie abgeleiteten PNECs von 0,02 – 8 ng/L. Die Unterschiede sind darauf zurückzuführen, dass bei der vorliegenden Arbeit das Faktorenmodell angewendet wurde, bei der Ableitung des Qualitätsnormvorschlags dagegen der HC5 berechnet wurde, der als Qualitätsnormvorschlag herangezogen wurde. Ein Sicherheitsfaktor wurde nicht zusätzlich berücksichtigt. Wird der HC5 von 30 ng/L für die Berechnung eines PEC/PNEC-Verhältnisses auf Basis der gemessenen bzw. prognostizierten Konzentrationen im Süßwasser herangezogen, ergeben sich Werte von 2 – 40. Unter Berücksichtigung einer reduzierten Löslichkeit von Silber ist davon auszugehen, dass das Risiko für die aquatische Lebensgemeinschaft gering ist.

Hinsichtlich des Risikos für Boden und seine Funktionen ist 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 erfolgen kann, wird eine Anreicherung in der Umwelt erfolgen. Bei sich ändernden Umweltbedingungen oder bei neuen Erkenntnissen sind daher unerwünschte Konsequenzen nicht auszuschließen. Dies würde bedeuten, dass der Eintrag zu minimieren ist. Da ein Haupteintragspfad der Klärschlamm darstellen sollte, bedeutet dies, dass die entsprechenden Konzentrationen in diesem Medium zu begrenzen sind, bzw. Klärschlämme mit signifikanten Mengen nicht für die landwirtschaftliche Nutzung freizugeben sind. Die Grenzwerte, ab denen ein Eintrag nicht mehr akzeptiert wird, sind noch zu diskutieren und stellen primär eine politische Entscheidung dar, da Wirkwerte nicht als Basis herangezogen werden können.

Resistenzbildung gegenüber Silber wurde bei verschiedenen Mikroorganismen und in verschiedenen Umweltkompartimenten beobachtet. Welche Bedeutung 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. Ein Vergleich mit der Resistenzbildung bei Tetracyclin, einem Antibiotikum, das im Boden stark sorbiert und dadurch ebenfalls stark reduzierte Verfügbarkeit aufweist, legt jedoch nahe, dass eine diesbezügliche Gefährdung gering sein sollte. So wurde keine Etablierung von Tetracyclin-resistenten Keimen, die mit Gülle in den Boden eingetragen wurden, beobachtet. Unmittelbar nach Güllezufuhr steigt die Anzahl an resistenten Keimen an, doch verschwindet sie kontinuierlich wieder (Hund-Rinke & Simon, 2004; Sengelov et al., 2003).

9. Identifizierte Wissenslücken

Verschiedene Wissenslücken wurden identifiziert, wobei ihrer Bearbeitung aus pragmatischen Gründen unterschiedliche Priorität zugemessen wird.

Erste Priorität

Silberverbindungen

- 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)
- Terrestrische Toxizität von Silberverbindungen unter Berücksichtigung verschiedener Spezies
- Toxizität von Silberverbindungen auf Sedimentorganismen
- 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

Silber-Nanopartikel

- Toxizität von Silber-Nanopartikeln im Vergleich zu Silberverbindungen: Berücksichtigung der unterschiedlichen Wirkweisen, Einfluss der Umweltbedingungen, Einfluss von Partikelgröße und -oberfläche, Elektronendichte, terrestrische und aquatische Organismen (Kompartiment Boden, Wasser, Sediment, Kläranlage)
- Erfassung der Expositionskonzentration
- Verbleib und Wirkung von Silber-Nanopartikeln bei Änderung der Umweltbedingungen (z. B. Abbau von organischer Substanz)

Zweite Priorität

- Validierung der Aussage, dass die Reinigungsleistung einer Kläranlage durch Silberverbindungen nicht beeinträchtigt ist.
- Resistenzbildung gegenüber Silber
Von Interesse, jedoch nicht primär Zielstellung dieser Arbeit, ist auch die Resistenzbil-

dung gegenüber Silber. Durch einen erhöhten Silbereintrag in die Umwelt ist zu erwarten, dass diese 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.

10. Zusammenfassung

Silber wird aufgrund seiner bakteriziden Eigenschaften bereits in zahlreichen Produkten des täglichen Lebens sowie der Medizin eingesetzt und gewinnt noch zunehmend an Bedeutung. Silber wird in vielfältiger Form eingesetzt. So können Produkte Silber in gelöster, kolloidaler oder nanopartikulärer Form enthalten, wobei die Silberpartikel wiederum in freier oder gebundener Form vorliegen können.

Durch das erhöhte Interesse am Einsatz von Silberionen ist deren potentieller Eintrag in die Umwelt von Bedeutung. Nur durch Kenntnis potentieller Eintragspfade und Abschätzung von entsprechenden Konzentrationen können gegebenenfalls notwendige Maßnahmen eingeleitet werden.

Ziel des Projektes war es, das Risiko eines Silbereintrages in die Umwelt abzuschätzen.

Hierzu wurden folgende Informationen erhoben:

- Produkte und Einsatzmengen
- Verbleib in der Umwelt
- Verhalten in der Umwelt
- Ökotoxikologische Daten zu Silberverbindungen und Silber-Nanopartikeln

Auf Basis dieser Informationen wurde eine Risikoabschätzung durchgeführt und Wissenslücken aufgezeigt.

Produkte und ihre Einsatzmengen

In diesem Projekt wurden nachfolgende Anwendungsfelder von biozidem Silber untersucht:

- Wasserbehandlung
- Textilfasern
- Waschen und Waschmittel
- Farben und Lacke
- Kunststoffe
- Medizinische Anwendungen
- Schwimmbäder
- Spülen und Sanitärkeramiken
- Sonstiges (Desinfektionsmittel, Kosmetikartikel, Reinigungsmittel u.a.)

Die Analyse der Produkte zeigte, dass nicht alle Produkte, die mit „Nano“ werben, tatsächlich Nano-Silberpartikel enthalten. Häufig werden Silbersalze aufgrund ihrer höheren Ag^+ -Konzentration und ihres berechenbaren bakteriziden Effekts eingesetzt.

Die Hersteller von Silber-Nanopartikeln, z. B. für den textilen Sektor umfassen alle Arten von Unternehmen: Hochspezialisierte Spin-offs von Forschungsinstituten, die definierte Partikel

mit innovativer Prozesstechnik herstellen, bis zu sehr kleinen Unternehmen, die Partikel durch Reduktion von Silbernitrat erzeugen.

Es ist schwierig, echte Marktdaten zur Einsatzmenge von biozidem Silber zu erhalten. Das liegt zum Teil daran, dass vor allem die großen Chemieunternehmen zurückhaltend sind, da der Markt relativ jung ist und noch nicht absehbar ist, welchen Anteil einzelne Unternehmen erhalten können. Einige Hersteller von Silber-Nanopartikeln setzen diese in einer Vielzahl von unterschiedlichen Produkten ein, wie z. B. Pflanzenbehandlungs- oder Reinigungsmittel. Nach den durchgeführten Erhebungen ergibt sich für Deutschland ein jährlicher Verbrauch von derzeit ca. 8.000 kg bioziden Silbers, vergleiche Tabelle 25.

Davon werden allein ca. 6.600 kg im Bereich der Wasserbehandlung eingesetzt. Bis auf den Bereich „Innenraumfarbe“ sind alle Bereiche potentiell abwasserrelevant. Ca. 1.100 kg Silber werden in Bereichen eingesetzt, wo es auch als Nanosilber benutzt wird. Unter den in der Tabelle 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.

Einige Produzenten von Silber-Nanopartikeln sind sich bewusst, dass sie Nanosilber herstellen, ohne umfassend über deren Eigenschaft Bescheid zu wissen. Daher stellen sie das Nanosilber in einer Matrix gebunden her, um Emissionen in die Umwelt während der Verarbeitung und Nutzung auszuschließen. Denn obwohl viele Versuche zur bioziden Wirkung von Nanosilber seitens der Produzenten gemacht wurden, liegen keine Messungen zur Silberkonzentrationen während der Nutzungsphase vor. Dieses Defizit sollte schnell angegangen werden, da die Märkte stark expandieren.

Tabelle 25: Einsatzmengen an bioziden Silber und Abschätzung des Marktpotentials in Deutschland

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

Verbleib in der Umwelt

Obwohl Silber ein Edelmetall ist, kann es in der Umwelt eine Vielzahl von Wechselwirkungen eingehen. Welche Reaktionen stattfinden, hängt von zahlreichen Umweltparametern ab.

Zum einen ist Silber ein sehr **partikelreaktives Element**. Daher wird es in der Umwelt sehr schnell aus der Wasserphase entfernt und bindet an eine feste Matrix wie Boden oder Sediment. Darüber hinaus assoziiert es auch mit löslichen Molekülen sowie Kolloiden. Somit kann Silber sowohl immobil als auch in mobiler Form vorliegen.

Neben der Bindung an eine feste Matrix zeigt Silber auch eine **Reaktion mit verschiedenen Anionen**. Welche Verbindung jeweils dominiert, hängt stark von den Umgebungsbedingungen ab. Generell gilt, dass Silber sehr stark und daher bevorzugt mit Sulfiden reagiert, was zu der Bildung der nahezu unlöslichen Silbersulfide (Argentite, Arcanthite) führt. Bereits Spuren von gelöstem Silber fallen in Gegenwart von FeS sofort als Ag_2S aus. Untersuchungen zu den anorganischen Sulfid-Gehalten in verschiedenen Abwasserströmen und Oberflächengewässern ergaben, dass die Gehalte um mehrere Zehnerpotenzen (Faktor 200 – 15.000) über den Silbergehalten lagen (Adams & Kramer, 1999). Unter diesen Bedingungen werden somit kaum freie Silberionen vorliegen, sondern diese als Ag_2S ausfallen. Da es sich bei der Bildung von Ag_2S um eine Gleichgewichtseinstellung handelt, bleibt Silber in sehr geringen Spuren (ca. 0,05 nM) auch immer in Lösung.

Über die Mobilität und das Verhalten von **metallischen Silber-Nanopartikeln** 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 Silber-Nanopartikel mit einem Reservoir verglichen werden können, aus dem kontinuierlich Silberionen abgegeben werden.

Ökotoxikologische Effekte von Silberverbindungen und Silber-Nanopartikeln

Die bakterizide Wirkung von Silber wurde nicht näher betrachtet. Im Focus standen die ökotoxikologischen Wirkungen auf Nicht-Ziel-Organismen. Dabei hatte die Zusammenstellung der ökotoxikologischen Daten nur orientierenden Charakter. Ziel war es, einen Eindruck über die Toxizität zu erhalten, wobei im aquatischen Bereich der Schwerpunkt auf Süßwasserorganismen lag. Der Aspekt der Akkumulation wurde nur angerissen.

Toxizität von Silberverbindungen und Silber-Nanopartikeln

Untersuchungen zur Toxizität von Silberverbindungen und Silber-Nanopartikeln wurden vorwiegend für Silberverbindungen und dabei für das sehr gut wasserlösliche AgNO_3 ermittelt.

Nur wenige ökotoxikologische Tests wurden explizit nach nationalen oder internationalen Standardrichtlinien durchgeführt. Bei weiteren Untersuchungen entsprachen jedoch die verwendeten Organismen, Endpunkte und Inkubationszeiten teilweise den Vorgaben in den Richtlinien.

Von den fünf Studien, die die **Toxizität von Silber-Nanopartikeln** betrafen, beschrieben vier die Wirkung auf gram-negative Bakterien, die aufgrund der bakteriziden Eigenschaften der Substanz zu den Zielorganismen zählen. Deutlich wurde, dass es unterschiedliche metalli-

sche Silber-Nanopartikel gibt, die sich auch in ihrer Toxizität unterscheiden. Dabei könnte die Wirkung der toxischsten Silberverbindung (AgNO_3) durchaus überschritten werden. Drei Wirkmechanismen wurden als Ursache für die Toxizität identifiziert. Eine Studie betraf die Wirkung auf Fischembryos (Zebrafisch). Die beobachtete Aufnahme erfolgte durch passive Diffusion. Eindeutig waren Deformationen und Mortalität im untersuchten Konzentrationsbereich (bis 0,71 nM) zu beobachten.

Die **Toxizität von Silberverbindungen** kann näherungsweise durch die Wasserlöslichkeit beschrieben werden, da nur das Silberion für die Ausprägung von Effekten verantwortlich ist. **Aquatische Organismen** weisen deutliche Unterschiede in der Sensitivität auf. Auf Basis der ermittelten Studien sind Daphnien unter Berücksichtigung einer realistischen Exposition die sensitivsten Organismen. Als niedrigster Effektwert wurde für diese Organismengruppe ein EC_{50} von 0,2 µg/L für Silber ermittelt.

Akkumulation in aquatischen Organismen wurde beobachtet und ist organismenspezifisch sowie abhängig von Umweltparametern, wie beispielsweise der Salinität.

Über die **Toxizität in Böden** ist nur wenig bekannt. Eine Studie mit dem leicht löslichen AgNO_3 liegt für Denitrifikanten vor und ergab in einem bindigen Boden einen EC_{50} von 7,9 mg/kg. In einem Boden mit geringeren Sorptionseigenschaften sollte die Wirkung stärker ausgeprägt sein, worauf auch Untersuchungen zur Sorption im Boden und zum Einfluss von Feststoffeigenschaften in **Sedimenten** hindeuten.

Für Regenwürmer wurden nur zwei Studien mit Ag_2S_3 ermittelt, die zu sehr unterschiedlichen Werten führten. Die berichteten NOEC-Werte für *L. terrestris* betragen danach 62 mg Ag/kg bzw. > 1810 mg Ag/kg. Möglicherweise liegt die Ursache für die Diskrepanz in unterschiedlichen Endpunkten und Böden. So wurde der Endpunkt (Wachstum) sowie der verwendete Boden (künstlicher Boden) nur für die Studien mit dem niedrigeren Wert berichtet.

Umweltrelevante Einflussgrößen auf die Toxizität von Silberverbindungen

Wasserparameter beeinflussen die Toxizität deutlich. Steigende Wasserhärte, NOM (natural organic matter), Chloride, Sulfide und Sulfate führen zu einer Reduktion der Toxizität. Versauerung (z. B. in Folge von Nutzungsänderung) und bessere Sauerstoffverhältnisse bewirken dagegen eine Mobilisierung des Silbers.

Wirkung von Silberverbindungen in Kläranlagen und Folgen für Klärschlamm

Aufgrund der hohen Sorption von Silberverbindungen an die organische Substanz bzw. der Bildung von schwer löslichen Silberverbindungen (z. B. Ag_2S_3) scheint die Reinigungsleistung der Kläranlage sowie die nachfolgende Klärschlammbehandlung (Fäulung) nicht beeinträchtigt zu sein.

Eine geringfügige Hemmung des Pflanzenwachstums in Abhängigkeit der Schlammqualität sowie eine schwach ausgeprägte Akkumulation in Pflanzen und Champignons konnte beobachtet werden.

Bei der Weiterverwendung des Schlammes beispielsweise auf landwirtschaftlich genutzten Flächen, ist zu bedenken, dass der organische Anteil abgebaut wird. Dadurch findet eine

Freisetzung des gebundenen Silbers statt, so dass eine Anreicherung im Boden und verzögert eine toxische Wirkung nicht auszuschließen ist.

Risikoabschätzung

Die Risikoabschätzung erfolgte für Gewässer auf Basis der recherchierten Daten unter Anwendung des Faktorenmodells. Darüber hinaus wurde die Risikoabschätzung auf Basis des Qualitätsnormenvorschlags für Oberflächengewässer, der im Rahmen des UBA-Vorhabens "Entwicklung von Umweltqualitätsnormen zum Schutz aquatischer Biota in Oberflächengewässern" abgeleitet worden war und der den HC₅ darstellt, durchgeführt. Für die weiteren Kompartimente (Boden, Sediment, Kläranlage) wurde aufgrund des limitierten Datenumfangs nur das Faktorenmodell angewendet.

Die Risikoabschätzung für Silberverbindungen ist mit Unsicherheiten behaftet. So wurden speziell im aquatischen Bereich die Untersuchungen in der Regel mit dem leicht löslichen AgNO₃ durchgeführt, das unter umweltrelevanten Bedingungen aufgrund der Reaktionsfähigkeit von Silber nicht vorliegt. Konzentrationsangaben in der Umwelt beziehen sich immer auf Gesamtgehalte an Silber, in die lösliche und sorbierte bzw. gebundene Anteile eingehen. Eine direkte Gegenüberstellung von Wirkung und Exposition ist nur über das freie Silberion möglich, das für die Wirkung verantwortlich ist. Da weder bei den ökotoxikologischen Untersuchungen noch bei den Konzentrationsbestimmungen in der Umwelt Informationen zur freien Ionenkonzentration vorliegen, waren eine Reihe von Annahmen (z. B. hinsichtlich der Konzentration von Silberionen unter umweltrelevanten Bedingungen) zu treffen. Auf Basis der ermittelten Expositionskonzentrationen, der ermittelten Effektwerte sowie der getroffenen Annahmen für das Ausmaß an freien Silberionen in der Umwelt wird die Gefahr einer nicht-akzeptablen Beeinträchtigung für die Kompartimente "Wasser" und "Klärschlamm" aufgrund der zu erwartenden Sorption bzw. Bildung schwerlöslicher Silbersalze als gering eingestuft. Für die Kompartimente "Sediment" und "Boden" bestehen Hinweise auf ein Risiko.

Bei den Aussagen ist zu berücksichtigen, dass der Datenumfang teilweise sehr eingeschränkt ist und in der Regel mit Mittelwerten von aktuellen Umweltkonzentrationen gerechnet wurde. Einzelwerte können deutlich höher liegen. Bei ansteigender Umweltkonzentration durch verstärkten Silbereintrag steigt auch das Risiko.

Hinsichtlich des Risikos für Boden und seine Funktionen ist 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 erfolgen kann, wird eine Anreicherung in der Umwelt erfolgen. Bei sich ändernden Umweltbedingungen oder bei neuen Erkenntnissen sind daher unerwünschte Konsequenzen nicht auszuschließen. Dies würde bedeuten, dass der Eintrag zu minimieren ist. Da ein Haupteintragspfad der Klärschlamm darstellen sollte, bedeutet dies, dass die entsprechenden Konzentrationen in diesem Medium zu begrenzen sind, bzw. Klärschlämme mit signifikanten Mengen nicht für die landwirtschaftliche Nutzung freizugeben sind.

Identifizierte Wissenslücken

Verschiedene Wissenslücken wurden identifiziert, wobei ihrer Bearbeitung aus pragmatischen Gründen unterschiedliche Priorität zugemessen wird.

Erste Priorität

Silberverbindungen

- 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)
- Terrestrische Toxizität von Silberverbindungen unter Berücksichtigung verschiedener Spezies
- Toxizität von Silberverbindungen auf Sedimentorganismen
- 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

Silber-Nanopartikel

- Toxizität von Silber-Nanopartikeln im Vergleich zu Silberverbindungen: Berücksichtigung der unterschiedlichen Wirkweisen, Einfluss der Umweltbedingungen, Einfluss von Partikelgröße und -oberfläche, Elektronendichte, terrestrische und aquatische Organismen (Kompartiment Boden, Wasser, Sediment, Kläranlage)
- Erfassung der Expositionskonzentration
- Verbleib und Wirkung von Silber-Nanopartikeln bei Änderung der Umweltbedingungen (z. B. Abbau von organischer Substanz)

Zweite Priorität

- Validierung der Aussage, dass die Reinigungsleistung einer Kläranlage durch Silberverbindungen nicht beeinträchtigt ist
- Resistenzbildung gegenüber Silber
Von Interesse, jedoch nicht primär Zielstellung dieser Arbeit, ist auch die Resistenzbil-

dung gegenüber Silber. Durch einen erhöhten Silbereintrag in die Umwelt ist zu erwarten, dass diese 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.

11. Extended Summary

Due to its antibacterial activity silver is of increasing importance for many products of everyday use, and for medicinal products. Silver is applied as a solution, as a suspension, and in nanoparticulate form. Because of its increasing use and manifold applications, the environmental risk of silver has to be investigated and assessed considering the potential pathways of entry, environmental concentrations and ecotoxicological effects. We conducted a literature study to collect the data required for a risk assessment for silver compounds and silver nanoparticles:

- Products containing silver
- Fate and effect in the environment
- Ecotoxicological effect data for silver compounds and silver nanoparticles

A preliminary risk assessment was performed based on the compiled data.

Products and their silver contents

Silver biocides are used in a wide range of products. In this report, the following applications are investigated in more detail:

- Water treatment
- Impregnation of fibres
- Washing
- Dyes and varnishes
- Biocides in polymers
- Medical applications
- Sinks and sanitary ceramics
- Others (e.g. disinfectants, cosmetics, cleaning agents)

The examination shows that not all products labelled as “nano silver” really contain nanoparticles. Silver salts are often used because of their higher Ag^+ concentration and bactericide effect.

Looking at the producers of the particles, e.g. in the textile sector, there are highly specialized companies which produce defined silver nanoparticles using complex technology, and several small companies producing nano silver by simply reducing silver salts.

It is difficult to get real market figures in the field of silver biocides. To some extent the market players are reluctant to disclose information (this applies mainly to the big chemical companies), because nano silver is a relatively new market and the potentials and their shares in them are not yet clear. Some producers try to put their nano silver in a broad range of products, from agents for plant health to cleaning agents. According to our analysis, the total amount of silver used as a biocide is approximately 8,000 kilograms per year in Germany. The main sector is water treatment with 6.6 tons, followed by textiles and polymers, with

500 resp. 400 kilograms per year. Today the use of nano silver is low compared with the use of silver ions, but the markets experiencing highest growth are the markets for silver particles.

Some producers are aware of producing nano silver without possessing comprehensive knowledge about the toxic effects of particles. These manufacturers produce the particles in a matrix to avoid environmental emissions during manufacturing and processing. Although many tests have been done to prove the biocide effectiveness of the silver preparations, hardly any measurements have been made so far on the particle and silver emissions during the use phase. This is a great deficiency which should be tackled quickly, because the market for these kinds of preparation is expanding rapidly.

Fate and effect in the environment

Although silver is a noble metal, many reactions will occur in the environment. The kind of reaction depends on the environmental conditions (e.g. organic matter content, concentration of sulphide, pH).

It is assumed that silver will be immobilized in the environment as a result of sorption or binding to particles (predominantly organic matter). In the presence of high concentrations of sulphide, silver will precipitate in the form of Ag_2S .

Besides binding to soil and sediment, silver will form colloids. As these are mobile, silver can be transported and dispersed.

At least the formation of Ag_2S is an equilibrium response. Therefore, reactive Ag^+ -ions will occur in solution. Depending on the environmental conditions Ag_2O and Ag_2SO_4 will be formed at the surface of Ag_2S . As these compounds are more soluble than Ag_2S , this will cause an increased concentration of Ag^+ in the solution. However, in the presence of mercaptan-containing substances, the concentration of Ag^+ in solution will decrease and fall to a level below the solubility of Ag_2S ($< 0.05 \text{ nM}$).

Not much information is available about the fate of silver nanoparticles. It is known that there are nanoparticles of different reactivity. The Ag^+ -ions released in solution will react similarly to ions from Ag-containing compounds. For the risk assessment it has to be considered that nanoparticles are a kind of source. Ag^+ -ions will be emitted continuously.

Ecotoxicological effect data for silver compounds and silver nanoparticles

Toxicity of silver compounds and silver nanoparticles

Ecotoxicological effects were mainly determined for AgNO_3 . This compound is readily water soluble and therefore of high availability and comparably high toxicity.

Only a few studies have been performed according to national or international guidelines. However, some other studies are available considering the same organisms, endpoints and incubation periods.

The toxicity of silver nanoparticles was considered in five studies. In four studies gram-negative bacteria were used as test organisms. According to Morones (2005), particles < 10 nm can penetrate the cell wall. Up to now it is not known whether this also applies for other micro-organisms possessing cell walls differing from those of gram-negative bacteria. Toxic effects were also demonstrated for fish embryos. Different silver nanoparticles with different toxicities are known. There are indications that the toxicity of silver nanoparticles may exceed the toxicity of the most toxic silver compound AgNO₃ (Pal et al, 2007). Three different modes of action were identified.

The effect of silver is induced by ions. Therefore, the toxicity of silver compounds can be roughly described by the water solubility. Aquatic organisms differ significantly in their sensitivity. Daphnids seem to be very sensitive showing an EC₅₀ of 0.2 µg/L.

Accumulation was studied in aquatic organisms. Similar to the toxicity, the ability of organisms for accumulation varies and depends on environmental conditions (e.g. salinity).

Little information is available on the toxicity for terrestrial and sediment organisms. There are indications that the toxicity depends on physico-chemical soil properties and sediment properties, respectively.

Environmental parameters influencing toxicity

Parameters influencing the toxicity for aquatic organisms were intensively studied. For example, increasing water hardness, natural organic matter, chlorides, sulphides and sulphates decrease toxicity, whereas a reduction of the pH or an increasing oxygen concentration will cause a mobilization of silver and result in an increase of toxicity.

Effect of silver in sewage treatment plants

Due to the sorption of silver to organic matter and the precipitation of Ag₂S, the degradation capacity of sewage sludge and the following digestion of sewage sludge do not seem to be affected. Depending on the quality of sewage sludge, plant growth may be slightly reduced in the presence of silver. A small accumulation of silver in plants and mushrooms was observed.

When using sewage sludge as a fertilizer in agriculture, it has to be considered that organic matter will be degraded resulting in a release of adsorbed silver and increasing availability. Therefore, there may be a delayed effect due to a delayed release of silver.

Risk assessment

A preliminary risk assessment was performed for the aquatic compartment, for sediment, sewage sludge and soil. The risk assessment was limited for the following reasons:

- Except for the aquatic compartment only few data was available.
- Most data relating to the aquatic compartment were elaborated for the soluble AgNO₃, a compound which is not relevant under environmental conditions.
- The silver compounds measured were not specified.

The risk assessment was performed following the technical guidelines for the assessment of existing chemicals. Effect data elaborated for AgNO_3 were applied. The consequences of a reduced silver availability were taken into account and discussed.

Based on the evaluated environmental and effect data a risk caused by silver seems to be small for the aquatic compartment and for sewage treatment plants. A prerequisite for the statement is that the assumptions with respect to the concentration of silver ions in the environment resulting from the measured total concentration can be validated by chemical analyses. For soils and sediments, a risk cannot be excluded. For nanoparticles no risk assessment can be performed due to the limited set of data. Within the scope of a sustainable soil protection the disposal of persistent substances such as silver should be excluded, since they will not be degraded, but accumulated. Changing environmental conditions may result in undesired consequences, or adverse effects may be detected when new knowledge will be available.

Identified gaps of knowledge

For a more specified risk assessment, the following information should be elaborated:

Silver compounds

- Studies to close gaps in knowledge about material flows in municipal wastewater by examining emission sources (the origin of > 35% of the silver found in sewage sludge is unclear)
- Point-by-point updating and specification of volume flows of the applied silver, and estimations based on concrete examples of emissions released from long-lived antibacterial products
- Type and amount of emissions from products containing silver (experiments to determine the silver particles and ions emitted during important applications)
- Analysis of the emissions of silver nanoparticles in applications such as exterior paints for house walls, coatings (the producers are normally not interested in a broad research activity including particle analysis)
- Fate and effect of silver compounds under changing environmental conditions (e.g. degradation of organic matter)
- Toxicity for terrestrial organisms
- Toxicity for sediment organisms
- Identification of the different silver compounds in the environment instead of determining the overall silver concentration
- Performance of ecotoxicological tests with aquatic organisms and environmentally relevant silver compounds; applied concentrations have to guarantee PEC/PNEC-calculations

Silver nanoparticles

- Toxicity of silver nanoparticles: consideration of different modes of action, influence of various environmental conditions, influence of particle properties (e.g. size, surface, electron density)
- Determination of the exposure concentration
- Fate and effect of silver nanoparticles under changing environmental conditions (e.g. degradation of organic matter)

Further results concerning the cleaning efficiency of sewage plants are desirable. However, as the possibility of damage seems to be unlikely, the elaboration of such data is considered of second priority.

12. 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.
- Andren A.W., Bober Th.W. (2002): Silver in the environment: transport, fate and effects. SETAC Publication.
- BfR (2006): 12. Sitzung des Arbeitskreises "Gesundheitliche Bewertung von Textilhilfsmitteln und -farbmitteln" der Arbeitsgruppe Textilien des BfR, Bericht zur Sitzung vom 8. März 2006.
- BGBI (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.
- Bianchini 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 Nano-functionalized 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.
- Bowles K.C., Bianchini A., Brauner C.J., Kramer J.R., Wood C.M. (2002): Evaluation of the Effect of Reactive Sulfide on the Acute Toxicity of Silver (I) to *Daphnia magna*. Part 1: Description of the Chemical System. *Environ. Toxicol. Chem.* 21 (6), 1286 - 1293.
- 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. *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 30 - 39.
- Davis P.H., Goettl J.P., Sinley JR and J.R. (1978): Toxicity of Silver to Rainbow Trout. *Water Research* 12, 113 - 117.
- 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.
- Dethloff G.M., Naddy R.B., Gorsuch J.W. (2007): Effects of Sodium Chloride on Chronic Silver Toxicity to Early Life Stages of Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.* 26 (8) 1717 - 1725.
- 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.
- 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.
- Elnabarawy M.T., Welter A.N., Robideau R.R. (1986): Relative Sensitivity of Three Daphnid Species to Selected Organic and Inorganic Chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.* 5, 393 - 398
- EMPA (2006a): 9. EMPA Textiltagung – im Zeichen funktionaler Fasern.
- EMPA (2006b): EMPA - Materials Science & Technology Jahresbericht 2006: Funktionale Textilien schützen vor Infektionen, 31 - 32.
- 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, 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, 343 - 353.
- 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.
- Glover C.N., Wood C.M. (2005): Accumulation and Elimination of Silver in *Daphnia magna* and the Effect of Natural Organic Matter. Aquatic Toxicology 73, 406 - 417.
- Göbbert 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 (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, bfr Berlin, 28. März 2006.
- 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, 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. Environ. Toxicol. Chem. 17 (4) 547 - 561.
- 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.
- 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.
- 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.
- Lee K.J., Nallanthamby P.D., Brownung L.M., Osgood C.J., Xu X.H.N. (2007): *In vivo* Imaging of Transport and Biocompatibility of Single Silver Nanoparticles in Early Development of Zebrafish Embryos. ACS Nano, 1(2) 133–143.
- 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 Wassergütwirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Technische Universität München.
- 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. Chemosphere 12, 527-534.

- 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.
- 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., Iveland W., Polanco M. (1992): "The Barcelona Sludge Land Treatment Project". *Water, Environment & Technology* 4, 73 – 76.
- Ökotest (1996): Sonderheft Essen, Trinken, Genießen vom 11.11.1996. Testbericht Wasserfilter.
- 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.
- Peng H., Brooks B.W., Chan R., Chyan O., La Point T.W. (2002): Response of *Ceriodaphnia dubia* to Ionic Silver: Discrepancies among Model Predictions, Measured Concentrations and Mortality. *Chemosphere* 46, 1141 - 1146.

- Ratte H.T. (1998): Silberverbindungen: Umweltverhalten, Bioakkumulation, Toxizität. Eco-med-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.
- 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.
- Throback 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.
- TVO (2001): Trinkwasserverordnung vom 21.5.2001 (BGBl. I, S. 959).
- Winnacker-Küchler (2006): Chemische Technik. Prozesse und Produkte. Band 6b: Metalle (5. Auflage). Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- 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.
- 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): Schachmatt 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.