

Titandioxid im Sickerwasser von Deponien

Die meisten Produkte, die Nanopartikel enthalten, enden direkt oder nach der Verbrennung auf Deponien. Sickerwasser von Inertstoffdeponien wird in der Schweiz üblicherweise ohne Behandlung in Vorfluter geleitet. Titandioxid wurde als Leitsubstanz für die Charakterisierung des Transportverhaltens von Nanopartikeln verwendet und daher das Vorkommen von Titandioxid im Sickerwasser der Zürcher Inertstoffdeponien experimentell bilanziert.

Von Michael Burkhardt,
Conrad Dietschweiler, Jethro Hemmann,
Brian Sinnet und Ralf Kägi

Nanopartikel (Grösse 1 bis 100 nm) werden in unterschiedlichen Produkten (z.B. Elektrogeräten, Baumaterialien, Verpackungen) eingesetzt, um neue Produkteigenschaften zu erzielen. Die Verbrauchsmengen von Nanopartikeln sind sehr gering gegenüber klassischen Stoffen und nur ein Bruchteil der Nano-Produkte kommt in Kontakt mit Wasser. Erwartet wird aber eine deutliche Verbrauchszunahme. Mehr Bedeutung gewinnt daher die mögliche Freisetzung in die Umwelt während Herstellung, Nutzung und Entsorgung. Erfreulicherweise ist zu einigen Eintragswegen von Nanopartikeln in Gewässer schon einiges bekannt. Beispielsweise werden nanoskaliges Ceriumoxid, Zinkoxid, metallisches Nanosilber, Silberchlorid und Titandioxid in Kläranlagen zu



Auf der Zürcher Inertstoffdeponie Bruni wurde überwiegend Alllastenmaterial abgelagert, gefolgt von Bauabfall und übrigem Deponiematerial.

Fotos: HSR

>95% zurückgehalten [1, 2]. Mit der getrennten Einleitung von Niederschlagswasser kann Titandioxid direkt in Fließgewässer gelangen [3]. Gegenwärtig werden die mengenmässig relevantesten Mengen auf Deponien abgelagert, entweder direkt (Bauschutt auf Inertstoffdeponien) oder nach der Kehrrichtverbrennung als Schlacke [4, 5, 6]. Zu diesem Eintragsweg in Gewässer fehlen Resultate unter realen Bedingungen, vor allem zu Inertstoffdeponien, deren Sickerwasser ohne Behandlung in Vorfluter eingeleitet wird. Daher ist völlig unklar, ob Nanopartikel mit dem Deponiesickerwasser wieder in die Umwelt ausgetragen werden.

Nanopartikel und Titandioxid

Die chemische Zusammensetzung von anorganischen Nanopartikeln lässt sich meistens mit analytischen Routinemethoden bestimmen, solange genügend hohe Konzentrationen und geringe Hintergrundkonzentrationen auftreten. Methoden zur Quantifizierung der Partikelanzahl in Umweltproben fehlen jedoch, sodass Massenkonzentrationen nicht auf die Partikelmorphologie übertragen werden können. Das Vorkommen von Nanopartikeln

ist daher am besten nachweisbar, wenn eine Leitsubstanz (Tracer) genutzt wird, die sich ähnlich wie die Zielsubstanz(en) verhält und analytisch einfach erfassen lässt. Die Auswahl eines solchen Tracers dient dazu, das Austragsverhalten von Nanopartikeln bereits heute unter Umweltbedingungen grob abzuschätzen.

Titandioxid (TiO_2) wird seit Jahrzehnten als Weisspigment in einer Fülle von Produkten eingesetzt, beispielsweise in Farben, Kunststoffen, Kosmetika und Lebensmitteln. Der Jahresverbrauch beläuft sich auf weltweit ca. 6 Mio. Tonnen. Der grösste Verbrauch entfällt auf die TiO_2 -Mineralform Rutil, die eine geringe photokatalytische Aktivität aufweist. Durch anorganische Beschichtungen aus Siliziumoxid, Zirkoniumoxid oder Aluminiumoxid wird diese Aktivität unterdrückt. Rund 99% der TiO_2 -Masse weist 250 bis 450 nm Grösse auf. Der nanoskalige Anteil <100 nm Grösse liegt bei 1% der Partikelmasse, korrespondierend mit rund 10% der Partikelanzahl, und reflektiert kein sichtbares Licht (transparent) [3]. Insofern ist die Grössenverteilung von TiO_2 vergleichbar gross wie andere typische metallische und metalloxidische Nano-

MICHAEL BURKHARDT,
CONRAD DIETSCHWEILER
UND JETHRO HEMMANN

HSR Hochschule für Technik, Institut für
Umwelt- und Verfahrenstechnik (UMTEC),
Rapperswil.

BRIAN SINNET
UND RALF KÄGI

Eawag, Dübendorf.

partikel. TiO_2 lässt sich wegen der geringen Reaktivität (kein Abbau; keine Wasserlöslichkeit; nicht reaktiv und nicht toxisch, weil beschichtet) im Wasser analytisch gut nachweisen. Der chemische Nachweis ist für Titan mit klassischer Elementanalytik und die Identifizierung der TiO_2 durch Elektronenmikroskopie möglich. Aufgrund der engen Grössenverteilung, physikochemischen Eigenschaften und hohen Verbrauchsmengen dürfte TiO_2 der gegenwärtig beste Tracer für Nanopartikel in der Umwelt sein.

Untersuchungen auf Inertstoffdeponien

Auf den zwei Zürcher Inertstoffdeponien Schwanental (Volumen 220 000 m^3 , Fläche 30 000 m^2) und Bruni (Volumen 1100 000 m^3 , Fläche 61 000 m^2) wurde überwiegend Altlastenmaterial abgelagert, gefolgt von Bauabfall und übrigen Deponiematerial. Die Vorfluter für das Deponiesickerwasser sind der Rhein und die Töss, jeweils Gewässer mit bedeutenden Abflussmengen. Das Sickerwasser der Deponien und Fliessgewässer wurde zwischen Juni und November 2014 mehrfach beprobt. Um eine TiO_2 -Bilanz zu erstellen, wurde die klassische chemische Analytik zur Konzentrationsbestimmung von Titan (ICP-OES) und eine nicht routinemässige elektronenmikroskopische Partikelanalyse gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie zur Elementbestimmung (REM-EDX, TEM-EDX) eingesetzt. Die Erfassung von Partikelanzahl, -zusammensetzung, -morphologie und -grösse war im REM automatisch möglich, sodass zwischen 2000 und 5000 Partikeln pro Probe analysiert werden konnten. Während der Probenahmen wurden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoff-Gehalt

und Temperatur, im Labor der gesamte organische Kohlenstoff (TOC), gesamte anorganische Kohlenstoff (TIC) und die gesamte ungelöste Stofffraktion (GUS) bestimmt. Die Messdaten zur täglichen Sickerwasser- und Niederschlagsmenge für 2014 sind durch die Deponiebetreiber bereitgestellt und für die Berechnung der Stofffrachten genutzt worden. Eine Besonderheit bei Bruni ist, dass ca. 8 m Sickerwasser eingestaut sind und dieses Sickerwasser alle 2 Jahre abgepumpt wird, letztmalig fünf Tage lang im August 2014. Details zum methodischen Vorgehen finden sich bei Burkhardt et al. [7].

Chemische Analysen und Frachtberechnung

In Schwanental wurden 0,04 L/s bis 2,5 L/s Sickerwasserspense aufgezeichnet, sodass eine Schwankungsbreite von einem Faktor 60 besteht. Diese Dynamik, durch Niederschläge bzw. eine geringe Abflussverzögerung hervorgerufen, ist sehr ausgeprägt, während in Bruni der minimale Abfluss mit 0,5 L/s rund zehnmal höher als in Schwanental und die Schwankungsbreite (Maximum bei 6 L/s) nur beim Faktor 12 liegt. Die durchschnittliche Deponiesickerwassermenge pro Tag lag in Schwanental bei 22 m^3/d und Bruni bei 118 m^3/d . Die Tagesmaxima waren mit 270 m^3/d in Schwanental und 218 m^3/d in Bruni vergleichbar. Aus dem Jahresniederschlag und der Sickerwassermenge der jeweiligen Deponiefläche ergaben sich Jahresabflussbeiwerte für 2014 von 34 % in Schwanental und 51 % in Bruni.

Im Sickerwasser von Schwanental lagen die Titankonzentrationen zwischen der Bestimmungsgrenze (LOQ, 0,001 mg/L) und 0,52 mg/L Titan. Unter Berücksichti-

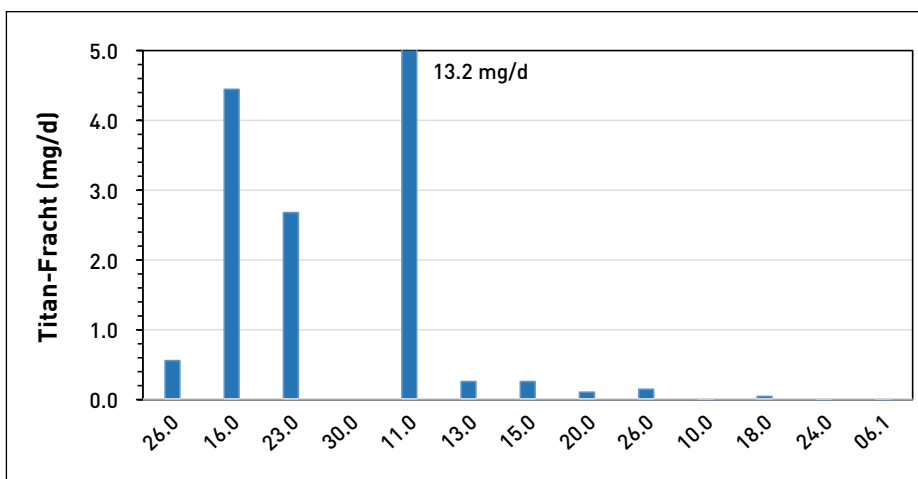
gung der Sickerwassermenge am Tag der Beprobung ergaben sich Tagesfrachten zwischen 0 und 13 mg/d Titan. Die mittlere Titankonzentration von 0,073 mg/L und Jahressickerwassermenge von 8150 m^3/a resultierte in rund 600 mg/a TiO_2 -Eintrag in den Rhein. Selbst unter der unrealistischen Annahme, dass ganzjährig die Maximalkonzentration von 0,52 mg/L Titan auftreten würde, wären nur 4,2 g/a TiO_2 in den Rhein geleitet worden. Unter der weiteren Annahme, dass rund 1% der Masse im Grössenbereich <100 nm liegt, wurden nur 5 bis 40 mg/a nanoskaliges TiO_2 eingetragen. Im Gegensatz zu Schwanental lagen auf der Deponie Bruni alle Titankonzentrationen (n=4) unterhalb LOQ. Durch das abgepumpte Sickerwasser (20 000 m^3) mit einer mittleren Konzentration von 0,29 mg/L Titan sind rund 5,8 g TiO_2 , davon 58 mg nanoskaliges TiO_2 , in die Töss gelangt.

Andere Elemente kamen im Sickerwasser in sehr geringen Konzentrationen vor. Nur die Konzentrationen von Aluminium (Mittel 0,95 mg/L) und Eisen (Mittel 0,9 mg/L) sind erwähnenswert. Die Grenzwerte von Metallen für die Einleitung von Deponiesickerwasser in Fliessgewässer wurden in keiner Probe überschritten.

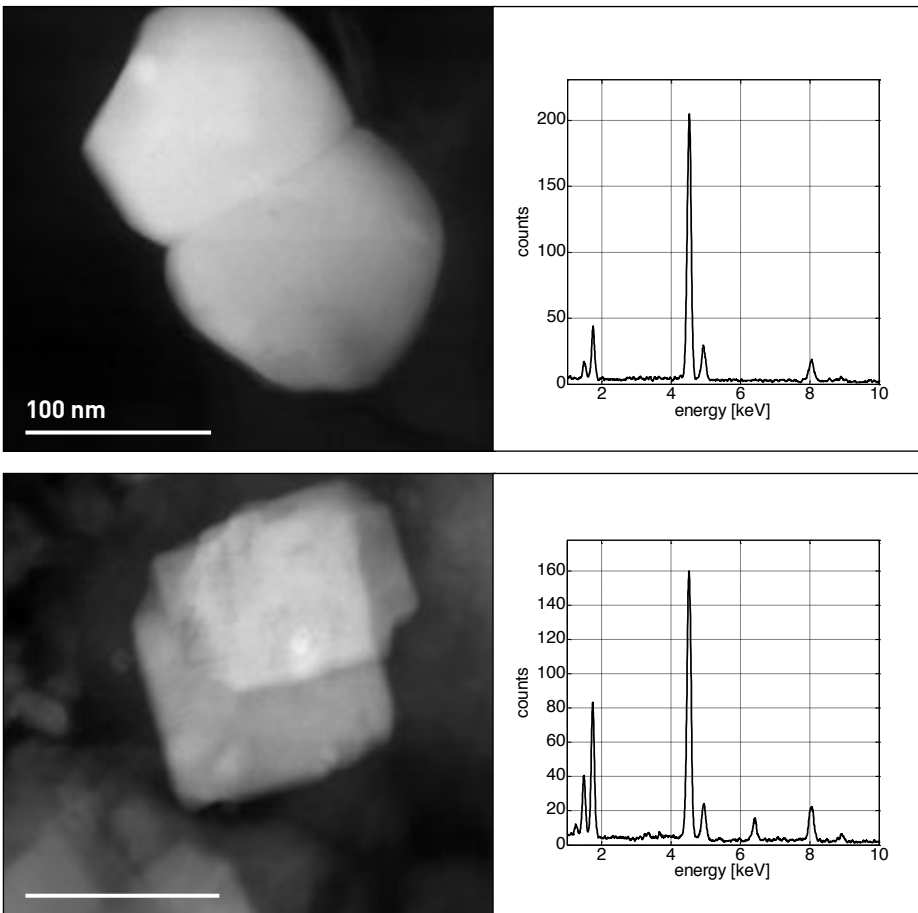
Partikelcharakterisierung

Von allen detektierten Partikeln waren 1 bis 3% eindeutig als TiO_2 identifiziert worden. TiO_2 lässt sich in rundliche und scharfkantige Partikel unterteilen. Die rundlichen sind aufgrund ihrer Morphologie und chemischen Zusammensetzung eindeutig künstlich hergestellte TiO_2 -Weisspigmente, während die scharfkantigen Partikel typisch sind für natürlich gewachsene TiO_2 -Minerale mit Kristallhabitus. Aufgrund der morphologischen Unterschiede ist anzunehmen, dass verschiedene Quellen zur Titanbilanz beitragen, wobei die rundlichen im Sickerwasser deutlich häufiger beobachtet wurden. In Böden z.B. schwanken die natürlichen Titankonzentrationen zwischen 0,3 und 6%. Deshalb ist es denkbar, dass TiO_2 sowohl aus deponiertem Bodenmaterial als auch in grösserem Umfang aus Bauabfällen wie Farb- und Putzresten herrührt.

Beobachtet wurde darüber hinaus, dass TiO_2 ungebunden, also weder in eine Matrix eingebettet noch adsorbiert an grösseren Partikeln, vorliegt. Die Eindeutigkeit der Titan-Signale und die visuelle Erfassung im REM oder TEM weisen darauf hin.



Titan-Tagesfrachten in den Sickerwasserproben der Deponie Schwanental.



TiO₂-Partikel detektiert im Sickerwasser von Schwanental: rundliche (oben) und scharfkantige Partikel (unten).

Ausserdem liegen kleinere TiO₂-Partikel in Partikelgemeinschaften vor, die im Verbund bis zu mehrere Mikrometer gross sind. Diese relativ grossen Verbundparti-

kel könnten von Verputz- und Farbresten stammen und mit dem Sickerwasser verlagert worden sein. Bereits in früheren Studien wurde im Fassadenabfluss mat-

rixgebundenes TiO₂ nachgewiesen [3]. Aufgrund der geringen Anzahl nanoskaliger TiO₂-Partikel, verglichen mit den zahllosen anderen partikulären Stoffen im Sickerwasser, ist eine Quantifizierung mit TEM derzeit nicht möglich. Für eine Quantifizierung müssten diese Partikel vorgängig selektiv angereichert werden. Neben Tonmineralien, Eisen(hydr)oxiden und Kalziumkarbonaten, die häufig kolloidal oder nanopartikular vorkommen, wurden im Sickerwasser von Bruni auch Metallsulfid-Nanopartikel identifiziert. Meist waren dies Zinksulfide, die mit Kupfer assoziiert sind. Während des Abpumpens vom eingestauten Wasser war bei der Probenahme ein schwefeliger Geruch wahrzunehmen. Dieser deutet, zusammen mit dem geringen O₂-Gehalt, darauf hin, dass im Stauwasser anaerobe Bedingungen herrschen, die zur Bildung von kolloidalen Metallsulfiden führten.

Schlussfolgerungen

Von den beiden Inertstoffdeponien werden im Jahr 2014 wenige Milligramm bis Gramm TiO₂ mit dem Sickerwasser in Rhein und Töss geleitet. Diese Jahresfracht entspricht der TiO₂-Menge von wenigen Hundert Millilitern Farbe. In der Töss wurden 0,01 bis 0,28 mg/L Titan nachgewiesen, sodass der Eintrag der Deponien in den Vorfluter analytisch nicht nachvollziehbar ist. Aus heutiger Sicht besteht deshalb, auch vor dem Hintergrund der fehlenden Toxizität von TiO₂-Weisspigmenten, kein unmittelbarer Handlungsbedarf hinsichtlich der bisherigen Praxis der Abwasserbehandlung. Aufgrund der Resultate lässt sich auch feststellen, dass die gewählte analytische Methodenkombination geeignet ist, Stoffströme von Nanopartikeln in Umweltproben zu erfassen. Offen bleibt, wie das Vorkommen von Feinstpartikeln im Sickerwasser von Schlacken- oder Reaktordeponien einzuschätzen ist. ■

Danksagung

Für den Zugang zu den Deponien und die wertvolle Zusammenarbeit möchten die Autoren den Deponiebetreibern ganz herzlich danken. Das Projekt wurde gefördert durch das Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (AWEL; Abteilung Abfallwirtschaft und Betriebe).

Literatur

- [1] Kiser MA, Westerhoff P, Benn T, Wang Y, Perez-Rivera J, Hristovski K. Titanium Nanomaterial Removal and Release from Wastewater Treatment Plants. *Environ. Sci. Technol.* 2009; 43(17):6757–6763.
- [2] Kaegi R, Voegelin A, Sinnert B, et al. Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant. *Environ. Sci. Technol.* 2011; 45(9):3902–3908.
- [3] Kaegi R, Ulrich A, Sinnert B, Vonbank R, Wichser A, Zuleeg S, Simmler H, Brunner S, Vonmont H, Burkhardt M, Bollner M. Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ. Poll.* 2008; 156: 233–239.
- [4] Keller AA, McFerran S, Lazareva A, Suh S. Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *J. Nanoparticle Res.* 2013; 15(6):1692.
- [5] Mueller NC, Buha J, Wang J, Ulrich A, Nowack B. Modeling the flows of engineered nanomaterials during waste handling. *Environ. Sci.-Process. Impacts.* 2013; 15(1):251–259.
- [6] Sun TY, Gottschalk F, Hungerbühler K, Nowack B. Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials. *Environ. Pollut.* 2014; 185:69–76.
- [7] Burkhardt M, Dietschweiler C, Schmidt S, Hemmann J, Sinnert B, Kägi R. Nanopartikel im Sickerwasser von Deponien: Erfassung von Titandioxid-Weisspigmenten als Leitsubstanz für Nanopartikel. Bericht für das AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft, Zürich, 2015: S. 34.