

Titandioxid im Sickerwasser von Inertstoffdeponien

Erfassung von Titandioxid-Weisspigmenten als
Leitsubstanz für Nanopartikel



10. Oktober 2015

(Version 2.0)

Auftraggeber

AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft
Abt. Abfallwirtschaft und Betriebe
Sektion Abfallwirtschaft
Christian Sieber
Weinbergstrasse 34
Postfach
8090 Zürich

Bearbeitung

Michael Burkhardt, Conrad Dietschweiler, Stella Schmidt, Jethro Hemmann
HSR Hochschule für Technik Rapperswil
Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik (UMTEC)
8640 Rapperswil
Schweiz
E-Mail: michael.burkhardt@hsr.ch

Ralf Kägi, Brian Sinnet
Eawag: Das Wasserforschungs-Institut im ETH-Bereich
Überlandstrasse 133
8600 Dübendorf
Schweiz
E-Mail: ralf.kaegi@eawag.

Zitiervorschlag

Burkhardt, M, Dietschweiler, C, Schmidt, S, Hemmann, J, Sinnet, B, Kägi, R (2015):
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. S. 34.

Hinweis

Dieser Bericht wurde im Auftrag des Amtes für Abfall, Wasser, Energie und Luft (AWEL) verfasst.
Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Zusammenfassung

Der Lebenszyklus von den meisten Produkten mit Nanomaterialien endet entweder nach der Kehrrichtverbrennung als Schlacke oder unmittelbar auf Deponien (z.B. Bauschutt auf der Inertstoffdeponie). Aufgrund der heute üblichen Anwendungsbereiche und Entsorgungswege werden die mengenmässig relevantesten Mengen von Nanomaterialien in Deponien erwartet. Die Studie untersucht Inertstoffdeponien, da ihre Sickerwässer direkt in Oberflächengewässer eingeleitet werden.

Im Rahmen einer orientierenden Untersuchung von Sickerwasser der Inertstoffdeponien Hardrütene, Bruni, Schwanental wurden erstmalig Mengenabschätzungen für das Weisspigment Titandioxid (TiO_2), ausgewählt wegen der zu Nanopartikeln vergleichbaren Grösse und der vorteilhaften Stoffeigenschaften (nicht toxisch, nicht wasserlöslich, nicht reaktiv weil beschichtet) als Leitsubstanz für Nanopartikel, erarbeitet. Zur Quantifizierung von Titan (ICP-OES) wurde chemische Analytik und zur Charakterisierung der Partikel die Elektronenmikroskopie (REM, TEM) mit Spektroskopie (EDX) eingesetzt. Weiterhin sind Standardparameter gemessen worden, wie pH, Leitfähigkeit und gesamte ungelöste Stofffraktion, um die Sickerwasserproben physikochemisch breit zu erfassen. Für die drei Standorte wurden die Jahressickerwassermengen und die Niederschlagsverteilung ausgewertet, um die hydrologische Situation zu klären und die Stofffrachten zu bestimmen.

Aufgrund der Resultate von mehreren Messkampagnen, davon 13 Probenahmen von Schwanental, wurde abgeschätzt, dass von der Deponie Schwanental im Jahr 2014 rund 0.34 kg/a und von Bruni 5.7 kg/a TiO_2 in Rhein oder Töss eingeleitet wurden. Die Schwankungen der Titan-Konzentrationen und -Frachten waren gering. Möglicherweise widerspiegelt dies die geringe Dynamik, hervorgerufen durch die Abflusspufferung durch den Deponiekörper. Gegenüber der TiO_2 -Fracht in der Töss lag die Einleitmenge der Deponien um mindestens einen Faktor 1000 niedriger. Angenommen, ein 1 %iger nanoskaliger TiO_2 -Massenanteil lag wie im TiO_2 -Ausgangsprodukt vor, so wären insgesamt rund 60 g/a nanoskaliges TiO_2 eingeleitet worden. Im REM wurde ermittelt, dass von allen detektierten Partikeln 1 bis 3 % eindeutig TiO_2 -Partikel waren. Unter den TiO_2 -Partikeln liess sich eine rundliche (synthetisch hergestellt) und kantige (synthetisch oder geogen entstanden) Form nachweisen. Ausserdem kamen einzelne Partikel als auch solche im Verbund mit grösseren, abfiltrierbaren Partikeln im Mikrometerbereich vor. Nanoskalige Metallsulfide wurden im Sickerwasser von Bruni, welches während des Abpumpens entnommen wurde, nachgewiesen. Zink- oder Kupfersulfide entstehen typischerweise unter reduzierenden Bedingungen.

Unter der Annahme, dass TiO_2 -Weisspigment als Tracer für Nanopartikel verwendet werden kann, besteht aufgrund der wesentlichen geringeren Produktionsmengen von Nanopartikel aus heutiger Sicht kein Handlungsbedarf für die untersuchten Inertstoffdeponien. Die gewählte analytische Methodenkombination ist geeignet, Stoffströme von Feinstpartikeln bzw. Nanopartikeln in Umweltproben zu erfassen. Offen bleibt, wie das Vorkommen von Feinstpartikeln im Sickerwasser von Schlacken- oder Reaktordeponien einzuschätzen ist.

Inhaltsverzeichnis

GLOSSAR	V
1 EINLEITUNG	1
1.1 HINTERGRUND	1
1.2 DEFINITION DER GRÖSSE	1
1.3 LEITSUBSTANZ TITANDIOXID	2
2 ZIELE	2
3 DEPONIE-STANDORTE	3
4 VORGEHEN SICKERWASSER-UNTERSUCHUNGEN	3
4.1 PROBENAHE	3
4.2 CHEMISCH-PHYSIKALISCHE PARAMETER	5
4.3 FILTRATION UND AUFSCHLUSS DER PROBEN	5
4.4 PROBENAUFBEREITUNG FÜR DIE ELEKTRONENMIKROSKOPIE	5
4.5 IDENTIFIKATION UND PARTIKELANALYSE	5
5 RESULTATE UND DISKUSSION	8
5.1 HYDROLOGISCHES VERHALTEN	8
5.2 PHYSIKOCHEMISCHE PARAMETER UND CHEMISCHE ANALYSEN	9
5.3 TITANDIOXID-PARTIKEL	11
5.4 ANDERE FEINSTPARTIKEL	14
6 SCHLUSSFOLGERUNGEN	15
7 VERHALTEN KÜNSTLICHER NANOPARTIKEL IN AQUATISCHEN SYSTEMEN	16
8 LITERATUR	18
9 ANHANG	20

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Probenahme für Sickerwasser in Hardrütenen (a), Bruni (b) und Schwanental (c).	4
Abbildung 2: Rückstreuелеktronenbild (Niedervakuum Modus) von Filter durch welche 1, 5, 10, 100 mL Deponiesickerwasser (Schwanental) filtriert wurde.	6
Abbildung 3: Links: Rückstreuелеktronen (RE)-Bild aufgenommen mit der automatischen Partikelanalyse (Probe Schwanental, 24.09.2014). Rechts: Automatisch detektierte und analysierte Partikel. Die Einfärbung erfasster Partikel ist willkürlich und erfolgte nur zur besseren Visualisierung.	7
Abbildung 4: Tägliche Sickerwassermenge auf den Deponien Schwanental, Bruni und Hardrütenen (y-Achse links) und tägliche Niederschlagsmenge (y-Achse rechts) im Kalenderjahr 2014.	8
Abbildung 5: Titan-Konzentrationen und Tagesfrachten in den Sickerwasserproben der Deponie Schwanental.	10
Abbildung 6: Metall-Konzentrationen in den Sickerwasserproben der Deponie Schwanental.	11
Abbildung 7: Grössenverteilung aller Partikel (links), Titan-Gehalte (Gewichts-%) gegen Grösse (Mitte) und Grössenverteilung der TiO ₂ Partikel (rechts) für die vier Proben vom 15.08., 20.08., 24.09. und 06.11.2014 (von oben nach unten).	12
Abbildung 8: Spektrum eines TiO ₂ -Partikels, aufgenommen mit der automatischen Partikelanalyse. Der Peak repräsentiert Titan.	12
Abbildung 9: TiO ₂ -Partikel detektiert im Sickerwasser von Schwanental: rundliche (oben) und scharfkantige Partikel (unten).	13
Abbildung 10: Oberfläche des Partikels (SE-Detektor, links oben) und Dichtekontrast des Partikels (HAADF-Detektor, rechts oben) sowie Einzelanalyse vom Weisspigment (unten).	14
Abbildung 11: Niederschlag (oben) und Abfluss (unten) des Sickerwassers auf der Deponie Schwanental im Kalenderjahr 2014.	26
Abbildung 12: Niederschlag (oben) und Abfluss des Sickerwassers (unten) auf der Deponie Hardrütenen im Kalenderjahr 2014.	26
Abbildung 13: Niederschlag (oben) und Abfluss (unten) des Sickerwassers auf der Deponie Bruni im Kalenderjahr 2014.	27
Abbildung 14: TiO ₂ -Partikel detektiert in der Sickerwasserprobe Schwanental vom 10.9.2014: rundliche (oben) und scharfkantige Partikel (unten), mit den dazugehörigen EDX-Spektren (rechts).	30
Abbildung 15: Drei TiO ₂ -Partikel, detektiert in der Sickerwasserprobe Schwanental vom 11.8.2014, mit den dazugehörigen EDX-Spektren.	31
Abbildung 16: TiO ₂ -Partikel angelagert an einem grösseren Agglomerat, detektiert in der Sickerwasserprobe Schwanental vom 11.8.2014.	32
Abbildung 17: Matrixgebundene TiO ₂ -Partikel detektiert in der Sickerwasserprobe Bruni, die zu Beginn des Abpumpens am 4.8.2014 genommen wurde. Proben A-1 bis A-4 sowie B-1 bis B-4 zeigen jeweils Bilder mit HAADF- und SE-Detektor aufgenommen und eine Detailaufnahme mit Ti-EDX-Signal.	33
Abbildung 18: Vier verschiedene Metallsulfid-Partikel (A bis D) detektiert in der Sickerwasserprobe Bruni, die zu Beginn des Abpumpens am 4.8.2014 genommen wurde, mit den entsprechenden EDX-Spektren.	34

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht zu den Probenahmen bei den Deponien.	4
Tabelle 2: Mittelwert und Standardabweichung der im Feld gemessenen Parameter. GUS in Bruni wurde an der ersten und dritten Probe beim Abpumpen bestimmt. *: Das Resultat wurde durch BMG ermittelt.	9
Tabelle 3: Betriebstechnische Angaben zur Inertstoffdeponie Schwanental, Toggenburger AG, Wilerstrasse, 8193 Eglisau.	20
Tabelle 4: Betriebstechnische Angaben zur Inertstoffdeponie Bruni, Eberhard Recycling AG, 8422 Pfungen.	22
Tabelle 5: Betriebstechnische Angaben zur Inertstoffdeponie Hardrütene, Weiacher Kies AG, Im Hard, 8187 Weiach.	24
Tabelle 6: Übersicht zu den analysierten Parametern in allen gesammelten Proben sowie der Weiterbearbeitung für die Partikelanalysen.	28
Tabelle 7: Übersicht zur chemischen Elementanalyse in allen Wasserproben.	29

Glossar

AWEL	Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft
EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz
ICP-OES	Induktiv gekoppelte optische Plasma-Massenspektrometrie
GUS	gesamt ungelöste Stofffraktion
HAADF	Dunkelfeldbild bei hohem Streu-Winkel (high-angle annular dark field)
LOQ	Bestimmungsgrenze (limit of quantification)
RE	Rückstreuelektronensignal
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	sekundäres Elektronensignal
STEM	Raster-TEM (Scanning Transmission Elektron Microscopy)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TIC	gesamte anorganische Kohlenstoff (total inorganic carbon)
TOC	gesamte organische Kohlenstoff (total organic carbon)

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Nanomaterialien werden in diversen Konsumgütern eingesetzt (Elektrogeräte, Baumaterialien, Verpackungen, etc.). Der Lebenszyklus von den meisten Produkten endet entweder nach der Kehrichtverbrennung als Schlacke oder unmittelbar auf Deponien (z.B. Bauschutt auf der Inertstoffdeponie). Durch Bauschuttrecycling werden Teilströme wieder der Nutzung zugeführt und damit der unmittelbaren Deponierung entzogen (z.B. Recycling-Betongranulat). Nanomaterialien, die während der Nutzung aus den Produkten ausgewaschen (z.B. Textilien, Kosmetika) werden, gelangen in die Kläranlagen und über den Klärschlamm in die Verbrennung (Zementwerk, Kehricht- oder Monoverbrennung).

Aufgrund der heute üblichen Anwendungsbereiche und Entsorgungswege werden die mengenmässig relevantesten Mengen von Nanomaterialien in Deponien erwartet, wie auch modellierte Massenflüssen zeigen (Keller *et al.* 2013, Mueller *et al.* 2013, Sun *et al.* 2014). Ob Nanomaterialien mit Deponiesickerwasser wieder ausgetragen werden, ist gegenwärtig unklar, weil experimentelle Untersuchungen unter realen Bedingungen fehlen. Aufgrund von Versuchen mit Deponiematerialien im Labor wird eine gewisse Mobilisierbarkeit der Nanopartikel erwartet (Hennebert *et al.* 2013). Mit der Kenntnis zu möglichen Austragsmengen liessen sich vermutlich auch Rückschlüsse auf die technische Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Sickerwasserbehandlung ziehen. Inertstoffdeponien sind von besonderem Interesse, weil das Sickerwasser direkt in die Vorfluter eingeleitet wird.

1.2 Definition der Grösse

Die verwendete Definition "Nanomaterialien" orientiert sich am Vorschlag der „International Organization for Standardization“ (ISO), wobei solche Materialien eine externe oder interne Struktur, oder eine Oberflächenstruktur, im Nanobereich aufweisen können¹. Zu Nanomaterialien zählen gemäss ISO:

- Nanofaser: in einer Dimension 1 bis 100 nm Grösse.
- Nanoplättchen: in zwei Dimensionen 1 bis 100 nm Grösse.
- Nanopartikel: in drei Dimensionen 1 bis 100 nm Grösse.

In einem Vorschlag der Europäischen Kommission werden Nanomaterialien wie folgt definiert²: „Ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrössenverteilung ein oder mehrere Aussenmasse im Bereich von 1 bis 100 nm haben.“ Entgegen der ISO gehören interne und Oberflächenstrukturen im Nanobereich, beispielsweise nanoporöse und nanokomposite Materialien, nicht dazu.

Unter den anorganischen Nanomaterialien sind Nanopartikel weit verbreitet, z.B. Nanoeisen, Nanosilber oder Nanotitandioxid. Zur Quantifizierung der chemischen Elemente existieren analytische Methoden, jedoch keine Routinemethoden für die Quantifizierung der Partikelanzahl in Umweltproben. Nanomaterialien auf Kohlenstoffbasis (z.B. Kohlenstoffnanoröhrchen, Carbon Black) lassen sich sogar chemisch nur schwer oder gar nicht erfassen.

¹ <http://cdb.iso.org>

² <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/index.htm#definition>

Die Verbrauchsmengen von Nanomaterialien sind noch sehr gering, sodass in der Umwelt ein quantitativer Nachweis, auch wegen des Fehlens von Routinemethoden für Umweltproben, derzeit nicht möglich ist. Hinweise zum Verhalten von Nanomaterialien in Deponien lassen sich aber erarbeiten, wenn eine Leitsubstanz (Tracer), die sich ähnlich wie Nanomaterialien verhält, zur Abklärung genutzt wird. Die Auswahl eines Tracers erfolgt daher mit dem Ziel, mögliche Transportmechanismen von Nanopartikeln bereits heute unter Feldbedingungen zu beschreiben.

1.3 Leitsubstanz Titandioxid

Titandioxid (TiO_2) wird seit Jahrzehnten als Weisspigment in einer Fülle von Produkten (z.B. Farben, Putzen, Kunststoffen, Kosmetika, Lebensmitteln) in grossen Mengen eingesetzt wird (6 Mio Tonnen Jahresverbrauch). 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 möglich, eine Identifizierung der TiO_2 -Partikel durch Elektronenmikroskopie. Der grösste Verbrauch entfällt auf die TiO_2 -Mineralform Rutil, die eine geringe photokatalytische Aktivität aufweist. Durch anorganische Beschichtungen aus Siliziumoxid, Zirkoniumoxid oder Aluminiumoxid (flächig, inselartig oder voluminös) wird diese Aktivität unterdrückt.

Der Massenschwerpunkt der TiO_2 -Partikel liegt bei 250 bis 450 nm (99 % der Partikelmasse). In diesem Bereich wird eine hohe Reflektion des sichtbaren Lichts für den Farbton Weiss erzielt. Bei TiO_2 -Weisspigmenten kommt auch ein nanoskaliger Anteil mit < 100 nm Grösse vor, der rund 10 % von der gesamten Partikelanzahl, korrespondierend mit 1 % der Partikelmasse, umfasst. Damit ist TiO_2 , insbesondere unter Berücksichtigung der Europäischen Definition, vergleichbar gross wie andere typische metallische und metalloxidische Nanopartikel (Kaegi *et al.* 2010).

Aufgrund der Grösse, physikochemischen Eigenschaften, Verbrauchsmengen und Entsorgungswege von TiO_2 wird angenommen, dass sich TiO_2 vergleichbar wie andere Nanopartikel verhält und deshalb ein geeigneter Tracer darstellt. Aus Mangel an alternativen Leitpartikeln in der Umwelt käme gegenwärtig auch keine andere Partikelart in Frage. Zu beachten ist aber, dass das Vorkommen von TiO_2 nicht auf das mögliche Vorkommen von anderen synthetischen Nanopartikeln schliessen lässt.

2 Ziele

Gegenwärtig sind weder das Vorkommen von TiO_2 im Deponiesickerwasser noch der Eintrag ins Oberflächengewässer bekannt. Deshalb soll für die drei Inerstoffdeponien Schwanental (Gemeinde Eglisau), Bruni (Gemeinde Pfungen) und Hardrüenen (Gemeinde Weiach) im Kanton Zürich folgendes orientierend abgeklärt werden:

- Titan-Konzentrationen im Sickerwasser, Austragsmengen, Vergleich mit dem Vorkommen in Vorflutern
- Titandioxid-Partikel im Sickerwasser, Vorkommen und Menge von ungelösten Stoffen.
- Mengenabschätzung von Titandioxid im Sickerwasser, im Vorfluter und Grobabschätzung zur Umweltexposition.

Damit Deponiesickerwasser direkt in ein Oberflächengewässer eingeleitet werden kann, dürfen bestimmte Grenzwerte nicht überschritten werden. Zusätzlich müssen die numerischen

Anforderungen für Oberflächengewässer eingehalten werden. Diese Fragestellung war nicht Gegenstand der vorliegenden Untersuchung. Das mögliche Vorkommen von TiO_2 im Sickerwasser wird nicht im Zusammenhang mit Grenzwerten diskutiert, denn TiO_2 gilt als nicht toxisch.

3 Deponie-Standorte

Auf den Inertstoffdeponien werden unverschmutztes Aushub-, Abraum-, und Ausbruchmaterial abgelagert. Auf den Zürcher Inertstoffdeponien wurden 2013 rund 500'000 Tonnen oder 250'000 Festkubikmeter abgelagert, überwiegend Altlastenmaterial, gefolgt von Bauabfall und übrigen Deponiematerial. Die Vorfluter für das Deponiesickerwasser sind der Rhein und die Töss, jeweils Gewässer mit bedeutenden Abflussmengen. Betriebstechnische Angaben zu den Deponien finden sich in Tabelle 3, Tabelle 4 und Tabelle 5 sowie in Berichten des AWEL^{3,4}.

Alle Deponiebetreiber erfassen kontinuierlich das abfließende Sickerwasser (mittels Radar und Abflusswehr) und nutzen Niederschlagsdaten, entweder von eigenen Wetterstationen (Hardrütene seit 2014), oder einer nahe gelegenen Referenzstation (Deponie Bruni: Wetterdaten Kläranlage Hard; Deponie Schwanental: AWEL-Wetterstation 546 Niederglatt, ca. 10 km südlich). Aus dem Verhältnis von Abfluss und Niederschlag ergibt sich der Jahresabflussbeiwert, der Hinweise zur durchschnittlichen Abflussspende und der Verdunstung gibt. Eine Besonderheit bei der Deponie Bruni ist, dass ca. 8 m Sickerwasser eingestaut sind und dies Sickerwasser alle 2 Jahre abgepumpt wird.

4 Vorgehen Sickerwasser-Untersuchungen

Das Sickerwasser der Deponien und Fließgewässer wurden beprobt und physikochemisch, elektronenmikroskopisch sowie spektroskopisch untersucht, um eine stoffliche Bilanzierung für TiO_2 zu erstellen. Um dieses Ziel zu erreichen, musste eine Kombination aus klassisch chemischer Analytik zur Konzentrationsbestimmung von Titan sowie einer nicht routinemässigen elektronenmikroskopischen Partikelanalyse gewählt werden. Das Vorgehen bei der Partikelcharakterisierung ist nicht quantitativ und zielt in erster Linie auf die Beschreibung von Partikelmorphologie und -grösse sowie chemischer Identifizierung. Die Methodik liefert eine grobe Orientierung zum Vorkommen von TiO_2 in Wasserproben.

4.1 Probenahme

Abbildung 1 zeigt die Probenahmestellen und in Tabelle 1 und Tabelle 6 (S. 28) sind sämtliche Proben aufgelistet. Die Probenahmen zwischen Juni und November 2014 liessen sich aufgrund der unterschiedlichen Abflusssituationen weder gleichmässig auf die drei Deponiestandort, noch auf Regenwetter- und Trockenwetterabfluss ausrichten.

Auf der Deponie Hardrütene tritt selbst bei Starkregenereignisse oft kein Abfluss auf. Durch diesen Umstand wurde eine aussagekräftige Probenahme verunmöglicht bzw. bei zwei Abflussereignissen übernahm der Deponiemeister die Beprobung an der Abflussmessstelle. Auf eine Probenahme im Rhein wurde verzichtet.

³ Deponiestatistik 2013, 2014, AWEL

⁴ Deponiestandorte, 2008, AWEL

Das Deponiesickerwasser in Bruni und Schwanental trat kontinuierlich auf, sodass die Voraussetzungen für eine Probenahme immer gegeben waren. Die Abflussspende reagierte rasch auf den Niederschlag.

Am Standort Bruni wurden Wasserproben im Schacht, am Punkt der Einleitung in den Vorfluter und 5 m oberhalb und unterhalb der Einleitstelle (stromaufwärts, -abwärts) in die Töss entnommen. Auf der Deponie wurde im August 2014 das eingestaute Sickerwasser abgepumpt. Zu Beginn, am dritten sowie am letzten Tag wurden drei Proben genommen. BMG war durch den Deponiebetreiber beauftragt worden, ebenfalls Proben zu nehmen und zu untersuchen. Insgesamt wurden 15 Proben an 6 Terminen gesammelt.



Abbildung 1: Probenahme für Sickerwasser in Hardrütene (a), Bruni (b) und Schwanental (c).

In Schwanental wird das Sickerwasser ins Meteornetz und über rund 1 km in den Rhein geleitet. Die 13 Sickerwasserproben wurden zwischen 26.6. und 6.11. an 13 Terminen im Schacht der Abflussmessstelle erfasst (Tabelle 3, Tabelle 6, S. 28). Durch die grosse Distanz zum Rhein und die damit verbundene Verdünnung des Deponiesickerwassers durch weitere Anschlüsse bis zum Punkt der Einleitung, wurde auf eine Probenahme am Rhein verzichtet. An diesem Standort konnte die grösste Probenzahl genommen, weil während der gesamten Untersuchungsperiode Sickerwasser kontinuierlich anfiel.

Für alle Beprobungen des Sickerwassers wurden 3 x 1 L SCHOTT-Glasflaschen verwendet. Die Flaschen wurden nach jeweils dreimaligen Vorspülen mit Sickerwasser gesammelt und innerhalb von wenigen Stunden ins Labor transportiert. Da aus logistischen Gründen (Zugang zu den Sickerwasserleitungen) eine direkte Filtration leider nicht möglich war, ist der schnelle Probentransport mit unmittelbar abschliessender Probenaufbereitung im Labor wichtig. Aufgrund von anderen Studien muss man von transportbedingten Wandverlusten am Glasbehälter in der Grössenordnung von 20 % ausgehen.

Tabelle 1: Übersicht zu den Probenahmen bei den Deponien.

Inertstoffdeponie	Anzahl Probenahmen
Schwanental	13x Sickerwasser
Bruni	5x Sickerwasser 6x Vorfluter (je 3x stromauf- und stromabwärts) 3x Sickerwasser während des Abpumpen vom Sickerwasser
Hardrütene	2x Sickerwasser

4.2 Chemisch-physikalische Parameter

Während den Probenahmen im Feld wurden jeweils pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoff-Gehalt und die Temperatur des Sickerwasser mit einem Multi-Messgerät (WTW Multi 3430) gemessen. In Hardrütene konnten keine Feldparameter erfasst werden, das die Probenahme durch den Deponiebetreiber erfolgte.

Im Labor wurden der gesamte organische Kohlenstoff (TOC), der gesamte anorganische Kohlenstoff (TIC) (elementar liquiTOC) und die gesamte ungelöste Stofffraktion (GUS) bestimmt. Für die Bestimmung von GUS wurde das Sickerwasser über einen 0.45 µm Zellulose-Filter filtriert und die Masse des Filterkuchens nach Trocknung bei 105 °C bestimmt.

4.3 Filtration und Aufschluss der Proben

Ausgewählte Wasserproben wurden im Labor mit einer Vakuumpumpe über einen 0.2 µm Celluloseacetat-Filter gezogen (1.0 L Wasser) und anschliessend von wenigen Proben das Permeat mit einer Ultrafiltrationsmembran (Polyethersulfon (PES), 150 kDa) erneut filtriert. Die Filtration erbrachte zwei wesentliche Vorteile: die Partikel wurden auf dem Filter aufkonzentriert und die Probe war keinen Alterungseinflüssen mehr ausgesetzt. Die belegten Probenfilter wurden halbiert, eingewogen und mit einer Mischung aus Flusssäure (200 µL HF), Salpetersäure (1 mL HNO₃) und Wasserstoff-peroxid (200 µL H₂O₂) in der Mikrowelle (UltraClave 3, MLS GmbH) aufgeschlossen. Beginnend bei Raumtemperatur wurde über 20 min die Probe auf 240 °C erhitzt, um dann 15 min bei 240 °C den Aufschluss durchzuführen. Die wieder auf Raumtemperatur abgekühlten Aufschlüsse wurden mit deionisiertem Wasser 1:50 verdünnt und in der ICP-OES (CIROS, Spectro) gemessen. Die Bestimmungsgrenze (limit of quantification, LOQ) hochgerechnet auf das filtrierte Wasservolumen liegt bei Titan bei 1 µg^L⁻¹.

4.4 Probenaufbereitung für die Elektronenmikroskopie

Für die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden die Wasserproben auf AuPd beschichtete Filter (25 mm Durchmesser, 0.4 µm Porengrösse; Nuclepore) mit einer Vakuumpumpe über eine Glasfritte filtriert. In Abbildung 2 sind vier Filter mit verschiedenen Filtrationsvolumina dargestellt. Eine zu geringe Belegung wurde bei 1 mL Filtrationsvolumen und deutliche Partikelüberlappungen bei 10 mL sowie 100 mL beobachtet. Als optimal stellte sich ein Filtrationsvolumen von 5 mL Deponiesickerwasser heraus, sodass alle Proben nachfolgend entsprechend über einen Membranfilter (Porendurchmesser 0.2 µm) filtriert wurden. Bei ungeeigneter Belegungsdichte der Partikel (überladen, zu wenige Partikel pro Fläche, ungleichmässige Verteilung auf dem Filter) wurde eine weitere Probe mit angepasstem Filtrationsvolumen des Sickerwassers angefertigt. Das optimale Volumen muss über eine Verdünnungsreihe und nachfolgende Analyse des Filters empirisch ermittelt werden.

4.5 Identifikation und Partikelanalyse

Die Filter wurden im REM (NanoSEM 230, FEI) zunächst im Niedrigvakuum qualitativ untersucht. Im Niedervakuum-Modus lassen sich nicht- oder schlechtleitende Materialien ohne weitere Behandlung untersuchen. Da eine manuelle REM-Messung von Einzelpartikeln zum einen sehr zeitaufwändig ist, zum anderen kann die Auswahl der Partikel subjektiv durch den Operator beeinflusst werden, wurde nachfolgend im Hochvakuum eine automatisierte Partikelanalyse eingesetzt. Die vorhandene REM-Software erlaubt die automatische Erfassung von Partikeln mit > 300 nm Durchmesser (äquivalenter Kreisdurchmesser). Limitierend sind v.a. Instabilitäten (Drift) beim Mikroskop sowie der Probe über einen längeren Zeitraum, was auch bei vorliegenden Proben beobachtet wurde. Je kleiner die zu detektierenden Partikel sind, desto

höher muss die Auflösung (Vergrößerung) der Bilder sein und desto stärker machen sich kleinere Veränderungen in der Qualität des Elektronenstrahls bemerkbar. Bei einer manuellen Analyse lässt sich der Elektronenstrahl wieder neu justieren, bei der eingesetzten automatisierten Partikelanalyse ist dies aber nicht der Fall.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Automatisierung ist die gleichmässige Belegung des Filters, wobei 1 bis 5 % der Fläche des Filters bedeckt sein sollte. Für die Analyse im Hochvakuum-Modus ist zusätzlich eine Bedampfung der Filter mit einer dünnen (10 nm) Schicht aus Kohlenstoff notwendig, um das Präparat (Filter und Partikel) leitend zu machen. Gegenüber dem Niedervakuum-Modus kann man im Hochvakuum mit deutlich höheren Strömen arbeiten, ohne dass es zu störenden Aufladungseffekten kommt. Für die automatisierte Partikelanalytik ist dies ein entscheidender Vorteil, da bei höheren Strömen auch die Signalstärke verbessert wird, welche die automatisierte Detektion und Elementanalyse erleichtert. Verwendet wurde das Rückstreuелеktronensignal (RE), das in erster Näherung einem Massekontrast entspricht. Das RE-Signal ist stark vom Atomgewicht der Partikel abhängig und deshalb erscheinen anorganische Partikel auf dem Filter (Polykarbonat) als helle ‚Flecken‘ auf dunklem Hintergrund. Ein Beispiel für ein RE-Bild zeigt Abbildung 3.

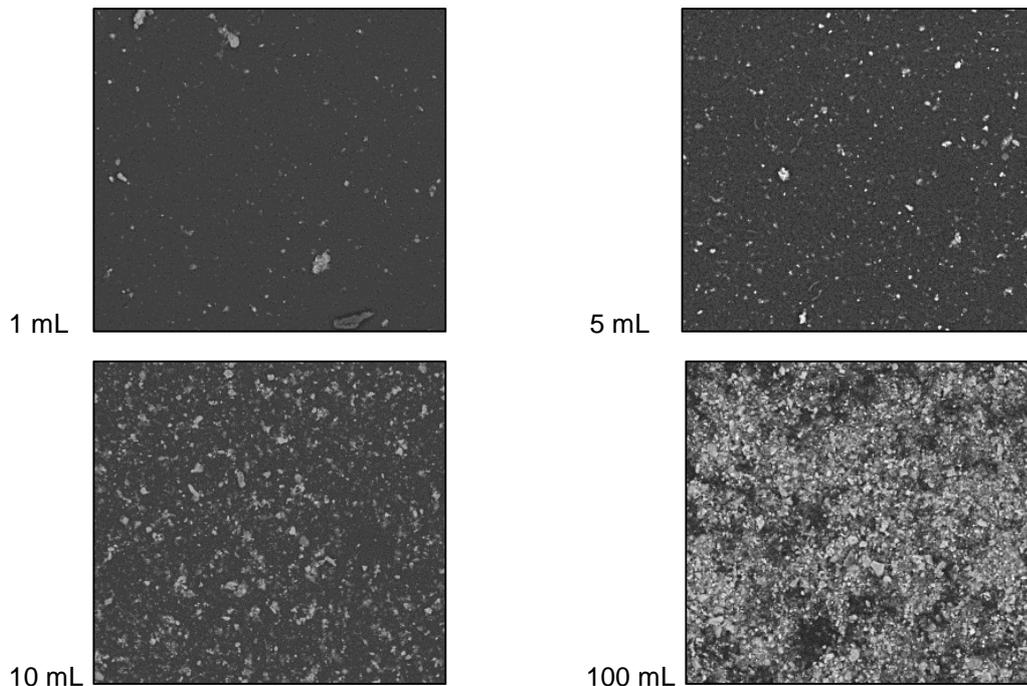


Abbildung 2: Rückstreuелеktronenbild (Niedervakuum Modus) von Filter durch welche 1, 5, 10, 100 mL Deponiesickerwasser (Schwanental) filtrierte wurde.

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, X-MAX 80 Detektor und INCA-Software, Oxford Instruments, England) liefert in Kombination mit dem REM eine nahezu vollständige Elementaranalyse von jedem Einzelpartikel, welcher aufgrund seiner Helligkeit (RE-Signal) detektiert wurde.

Die EDX-Messungen liefern eine gute Orientierung zu den Elementgehalten der Einzelpartikel. Trotz der limitierten Genauigkeit und Sensitivität der automatischen Partikelanalyse (Gründe hierfür sind z.B. die Morphologie der Partikel, die bei den quantitativen Analysealgorithmen nicht mitberücksichtigt wird), können TiO_2 -Partikel zuverlässig identifiziert werden. Reine TiO_2 -Partikel bestehen zu 60 Gewicht-% aus Titan, der Rest ist Sauerstoff. Da es kaum andere

Minerale gibt, die wesentliche Mengen an Titan enthalten, wurden alle Partikel ≥ 20 Gewicht-% Titan als TiO_2 -Partikel klassifiziert.

Um nanoskalige Partikel (> 1 nm) zuverlässig zu detektieren, wurden zusätzlich ausgewählte Proben auf einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Im TEM werden die Proben bei wesentlich höherer Auflösung untersucht. Derzeit besteht aber noch nicht die Möglichkeit, Proben im TEM automatisch zu untersuchen.

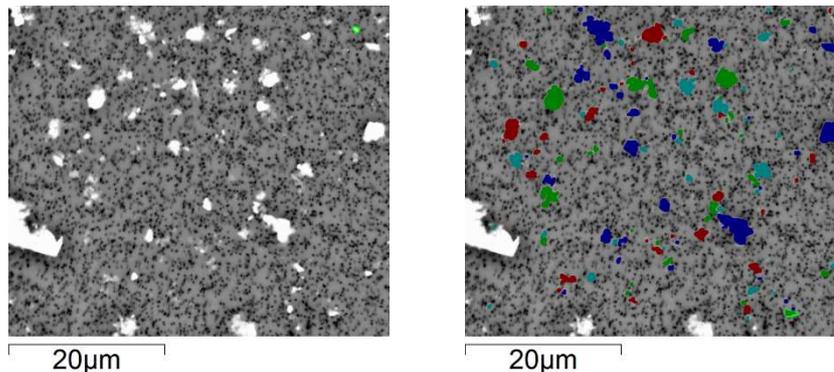


Abbildung 3: Links: Rückstreuungselektronen (RE)-Bild aufgenommen mit der automatischen Partikelanalyse (Probe Schwanental, 24.09.2014). Rechts: Automatisch detektierte und analysierte Partikel. Die Einfärbung erfasster Partikel ist willkürlich und erfolgte nur zur besseren Visualisierung.

Um Überlappungen der nanoskaligen mit grösseren Partikeln zu minimieren, wurde zunächst die grössere Fraktion (10 min bei 1000 rpm bzw. 5 min bei 700 rpm) und anschliessend der Überstand auf Probenhalter (TEM-Netze: Kupfernetz mit Kohlenstoffbeschichtung, 3 mm Durchmesser; Plano EM) abzentrifugiert (1 h, 25'000 g). Die Proben wurden mit einem TEM (HD2700Cs, Hitachi) bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV untersucht. Für die Analysen wurde bevorzugt der ‚high-angle annular dark field‘-Detektor (HAADF-Detektor) verwendet. Der HAADF-Detektor ist unterhalb der Probe angebracht und detektiert Elektronen, die beim Durchgang durch Partikel aufgrund eines hohen Atomgewichts stark gestreut werden. Schwere Elemente führen zu einer hohen Signalintensität und solche Partikel erscheinen als helle Flecken (Partikel) auf dunklem Hintergrund (Kohle-Film). Deshalb lassen sich Titan-haltige Partikel gut identifizieren. Während der HAADF-Detektor somit durch die Probe ‚hindurchschaut‘ und Massenkontraste abbildet, besteht bei der zusätzlichen Verwendung des Raster-TEMs (STEM) die Möglichkeit, das sekundäre Elektronensignal (SE) für die Bildgebung zu verwenden. Dieses Signal stammt von Elektronen der Partikel, die durch den primären Elektronenstrahl aus der äusseren Atomhüllen geschlagen werden. Da die SE-Elektronen nur sehr wenig Energie besitzen (< 50 eV), treten sie aus der obersten Schicht der Materialien (Partikel) aus und das entsprechende Bild repräsentiert die Morphologie der Partikel. Da die beiden Detektoren (SE und HAADF) unabhängig voneinander angesteuert werden, kann gleichzeitig ‚durch‘ und ‚auf‘ Partikel geschaut werden. Dadurch lässt sich feststellen, ob kleine Partikel auf der Oberfläche von grösseren liegen oder darin eingebunden sind.

Um die Elementzusammensetzung von ausgewählten Partikeln zu bestimmen, wurde ebenfalls die EDX verwendet (EDAX, Deutschland; die Spektren wurden mit DigitalMicrograph v. 1.85, Gatan, USA, aufgezeichnet).

5 Resultate und Diskussion

5.1 Hydrologisches Verhalten

Für die vorliegende Studie wurden die Abfluss- und Niederschlagsdaten des gesamten Kalenderjahrs 2014 ausgewertet, um einen besseren Eindruck von der auftretenden Abflussdynamik zu erhalten. Wie die Auswertungen zeigen (Abbildung 4; Seite 26 ff: Abbildung 11, Abbildung 12 und Abbildung 13), schwanken nicht nur die Abflussmengen zwischen den drei Standorten ganz erheblich (Hardrütene: 1'120 m³, Bruni: 24'660 m³, Schwanental: 8'150 m³), sondern auch pro Deponie die Anzahl abflussstarker Ereignisse. Zwischen der täglichen Niederschlagshöhe am Standort Hardrütene und den Sickerwasserspenden auf allen drei Deponien besteht ein sichtbarer Zusammenhang bei ausgeprägten Regenereignissen (Abbildung 4).

In Schwanental wurden Sickerwassermengen zwischen 0.04 L/s und 2.5 L/s aufgezeichnet, sodass eine Schwanungsbreite von einem Faktor 60 besteht. Diese Dynamik ist sehr ausgeprägt, während in Bruni der minimale Abfluss mit 0.5 L/s rund zehnmal höher als in Schwanental bzw. die Schwankungsbreite (Maximum bei 6 L/s) nur bei einem Faktor 6 liegt. Niederschläge werden in Schwanental sehr viel weniger abgepuffert als in Bruni, jedoch bewegt sich die mittlere Deponiesickerwassermenge auf einem rund viermal geringeren Niveau (Bruni 118 m³/d, Schwanental 22 m³/d). Die maximalen Abflüsse waren wiederum sehr vergleichbar mit 270 m³/d in Schwanental und 218 m³/d in Bruni. Die Jahresabflussbeiwerte liegen für 2014 bei ca. 51 % in Bruni und 34 % in Schwanental, berechnet jeweils unter Berücksichtigung der Deponieflächen (Anhang S. 20 ff: Tabelle 3, Tabelle 4).

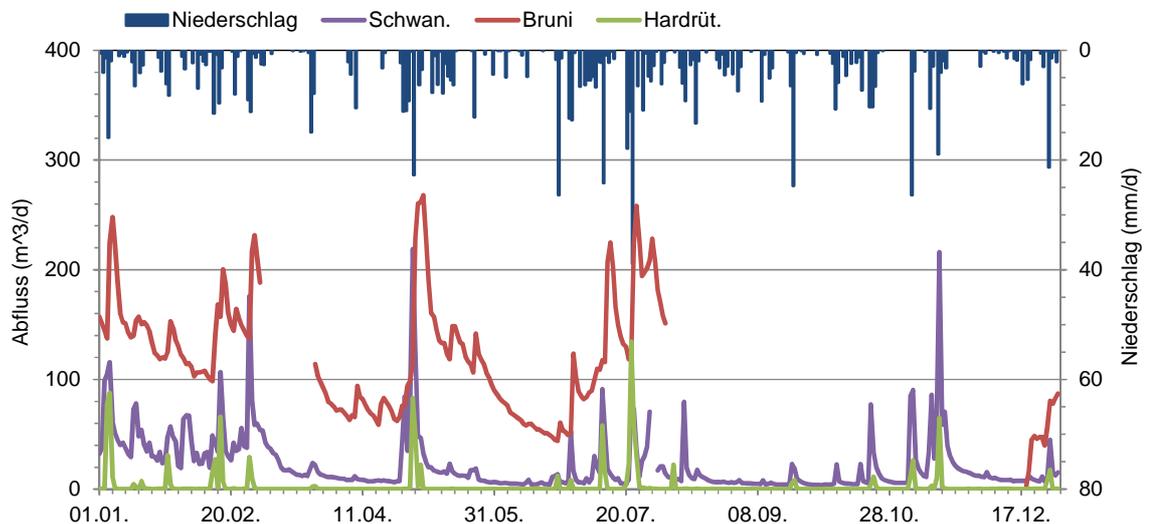


Abbildung 4: Tägliche Sickerwassermenge auf den Deponien Schwanental, Bruni und Hardrütene (y-Achse links) und tägliche Niederschlagsmenge (y-Achse rechts) im Kalenderjahr 2014.

Für die unerwartete Abflusssituation auf der Deponie Hardrütene, auf der nur bei sehr wenigen Niederschlagsereignissen Sickerwasser austritt und eine vergleichsweise geringe Jahresabflussmenge von rund 1'120 m³ aufgezeichnet wurde (Abflussbeiwert ca. 5 %), lassen sich verschiedene Gründe in Erwägung ziehen bzw. befinden sich in Abklärung (Unterdurchschnittlicher Niederschlag, erhöhte Evaporation, Unterschätzung des minimalen

Sickerwasserabflusses, Untersättigung des Deponiematerials, Verlust durch Basisbarriere). Durch die geringe Abflussspende ist die bilanzierte Sickerwassermenge unsicher.

Auf der Deponie Bruni wurde zwischen dem 4. und 8. August 2014 das eingestaute Sickerwasser abgepumpt (Abbildung 4, Seite 27; Abbildung 13). Der Betreiber teilte mit, dass von 8 m Einstauhöhe auszugehen sei, die aus der „Wanne“ abgesenkt werden. In Abbildung 11 ist ersichtlich, dass deshalb bis zum 19.12.14 kein Sickerwasser auftrat. Über den Zeitraum von fast 150 Tagen hat sich also der Deponiekörper bis zum Punkt der Ableitung wieder mit Sickerwasser aufgefüllt. Die im Jahr 2014 erfassten 25'000 m³ Sickerwasser decken sich sehr gut mit den knapp 27'000 m³ Sickerwasser aus dem Jahr 2012, als ebenfalls abgepumpt wurde. Verglichen wiederum mit dem Jahr 2013, als kein Sickerwasser abgepumpt und 50'000 m³ abgeleitet wurden, ist offensichtlich durch das Abpumpen die Jahressickerwassermenge halbiert worden. Ob sich dieser deutliche Unterschied alleine auf die abgepumpte Wassermenge zurückzuführen ist (oder welche Bedeutung beispielsweise ein anderer Witterungsverlauf hat), lässt sich jedoch nicht mit letzter Sicherheit klären, weil die abgepumpte Wassermenge nicht erfasst wurde.

5.2 Physikochemische Parameter und chemische Analysen

Die im Feld und Labor gemessenen Parameter des Sickerwassers (pH, Sauerstoff, Leitfähigkeit, Temperatur, TOC/TIC, GUS) von Schwanental und Bruni sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Deutliche Unterschiede sind bei den O₂-Gehalten zu sehen. Während in Schwanental das Sickerwasser praktisch O₂-gesättigt war, wurde in Bruni eine sehr tiefe O₂-Konzentration gemessen. Die geringere O₂-Konzentration in Bruni lässt sich auf das eingestaute Wasser zurückführen, welches für ein stark anaerobes Milieu sorgt. In Schwanental betrug der mittlere pH-Wert 7.3 und war somit rund eine log-Einheit niedriger als in Bruni mit pH 8.3. Zu Beginn des Abpumpens war das Sickerwasser stark trüb (GUS 290 mg/L) und es wurde ein schwefeliger Geruch wahrgenommen. Die Sulfat-Konzentrationen bei Bruni während des Abpumpens, bestimmt vom Labor BMG, lagen bei ca. 1000 mg/L, womit die Voraussetzungen zur Bildung von schwefeligen Verbindungen untermauert werden. Im Verlauf des Abpumpens sank der GUS und der Geruch ging zurück. Die anderen Parameter wie pH, Leitfähigkeit und TOC waren bei beiden Deponien in etwa vergleichbar und sind als unauffällig einzustufen.

Tabelle 2: Mittelwert und Standardabweichung der im Feld gemessenen Parameter. GUS in Bruni wurde an der ersten und dritten Probe beim Abpumpen bestimmt. *: Das Resultat wurde durch BMG ermittelt.

Parameter	Schwanental (n=13)	Bruni (n=9)
pH	7.3 ± 0.5	8.3 ± 0.3
O ₂ (mg L ⁻¹)	9.7 ± 0.3	4.7 ± 2.8
Leitfähigkeit (µS cm ⁻¹)	1991 ± 218	1950 ± 525
Temperatur (°C)	13.5 ± 0.6	14.2 ± 0.6
TOC (mg L ⁻¹)	11.6 ± 4.1 (n=3)	13.4 ± 3.1 (n=7)
TIC (mg L ⁻¹)	41.3 ± 8.9 (n=3)	30.0 ± 8.1
GUS (mg L ⁻¹)	14.2 ± 18.7	290*, 52, (n=2)

Nachfolgend werden die Elementanalysen für Schwanental vorgestellt, weil betriebsbedingt dort die meisten Proben gesammelt werden konnten. Die zwei Proben vom Deponiesickerwasser Hardrütene erlaubten keine Bilanzierung von Titandioxid und werden nicht vertieft vorgestellt.

Die Titan-Konzentration in den 13 Sickerwasserproben von Schwanental, die im Zeitraum vom 26.6. und 6.11. genommen wurden, schwankten zwischen 0.008 und 0.167 mg/L Titan (Abbildung 5). Im August wurden mehrere Wasserproben über ein langandauerndes und intensives Niederschlagsereignis analysiert. In der ersten Probe wurde die höchste Konzentration mit 0.167 mg/l Titan nachgewiesen, gleichfalls auch mit 72 mg/L die höchste GUS-Konzentration und geringste elektrische Leitfähigkeit (Seite 29:Tabelle 7). In den vier nachfolgenden Proben (13.8., 15.8., 20.8., 26.8.) lagen die Konzentrationen deutlich darunter. Das Konzentrationsmaximum korreliert mit einem Abfluss von 80 m³/d, während nachfolgend nur 12 bis 7 m³/d aufgezeichnet wurden. Die hohe Anfangskonzentration von Titan und GUS könnte als „first-flush“ Phänomen interpretiert werden.

Über die gesamte Messperiode lässt sich kein eindeutiger Trend ableiten. Die Konzentrationen schwanken in einem vergleichsweise engen Band ohne besonders auffällige Extremwerte. Auch lässt sich kein Zusammenhang zwischen Konzentration und Niederschlagsmenge am Tag der Beprobung beobachten. Ob Niederschlagshöhe und -intensität die Mobilisierbarkeit von Titandioxid beeinflusst, kann mit den vorliegenden Daten folglich nicht gesagt werden.

Die 13 ermittelten Tagesfrachten für die Deponie Schwanental streuen zwischen 0.03 und 13.2 g/d Titan; die mittlere Fracht liegt bei 1.9 g/d Titan (Abbildung 5). Ausgehend von einer mittleren Titan-Konzentration von 0.042 mg/L und der gesamten Sickerwassermenge von 8150 m³/a wurden im Jahre 2014 rund 0.34 kg/a Titan abgeleitet. Selbst unter der unrealistischen „worst-case“-Annahme, dass stets eine Titan-Konzentration von 0.167 mg/L auftritt, würden jährlich nur 1.4 kg/a Titan in den Rhein verfrachtet. Unter der weiteren Annahme, dass rund 1 % der Masse im Grössenbereich < 100 nm liegt, wären 3 bis 14 g/a nanoskaliges TiO₂ eingeleitet worden.

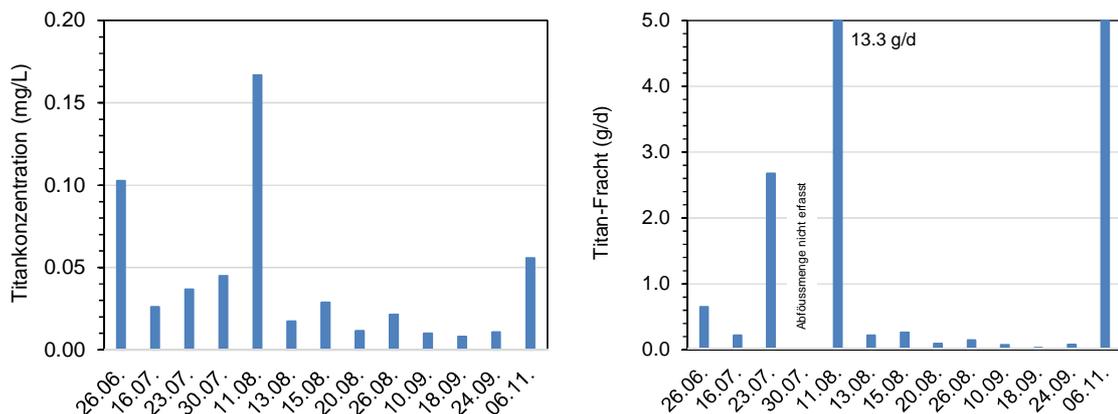


Abbildung 5: Titan-Konzentrationen und Tagesfrachten in den Sickerwasserproben der Deponie Schwanental.

Auf der Deponie Bruni lagen die Titan-Konzentrationen (n=4) zwischen 0.002 und 0.003 mg/L, also nahe der Bestimmungsgrenze. Die Fracht ist insofern gering. Über die fünf Tage des Abpumpens traten dagegen höhere Konzentration auf, u.a. 0.79 mg/L Titan in der ersten Probe. Unter Berücksichtigung einer Durchschnittskonzentration von 0.28 mg/L Titan (n=3, S. 29: Tabelle 7) und abgeschätzten abgepumpten Wassermenge von 20'000 m³ wurden rund 5.7 kg Titan, davon 57 g nanoskaliges TiO₂ (= 1 % der Masse), in die Töss geleitet.

Da die Sickerwasserkonzentrationen von Schwanental und Bruni (Seite 29: Tabelle 7) im Konzentrationsbereich der Töss liegen, in drei Kampagnen wurden 0.01 bis 0.28 mg/L Titan nachgewiesen, ist der Sickerwassereintrag in den Vorfluter analytisch nicht nachvollziehbar. Heute gebräuchliche Nanopartikel, die in mehreren Größenordnungen geringeren Mengen als TiO_2 eingesetzt werden, wären vermutlich chemisch ebenfalls nicht nachweisbar.

Die chemische Elementanalyse für die filtrierten und aufgeschlossenen Proben zeigte, dass verschiedene andere Elemente im Sickerwasser von Schwanental in geringen Konzentrationen vorkommen (Abbildung 6). Die höchsten Konzentrationen wurden für Aluminium (1.7 mg/L) und Eisen (2.1 mg/L) bestimmt. Die Konzentrationen zeigen über die Kampagnendauer keine eindeutige zeitliche Änderung. Die abgeschätzte Jahresfracht von Aluminium belief sich auf 4.4 kg/a und von Eisen auf 3.5 kg/a. Kupfer, Blei und Zink lagen jeweils im geringen Konzentrationsbereich bzw. liessen sich mehrheitlich nicht nachweisen (<LOQ).

Die Elemente Cadmium, Bor, Silber, Nickel, Kobalt und Strontium lagen stets unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0.001 mg/L (Seite 29: Tabelle 7).

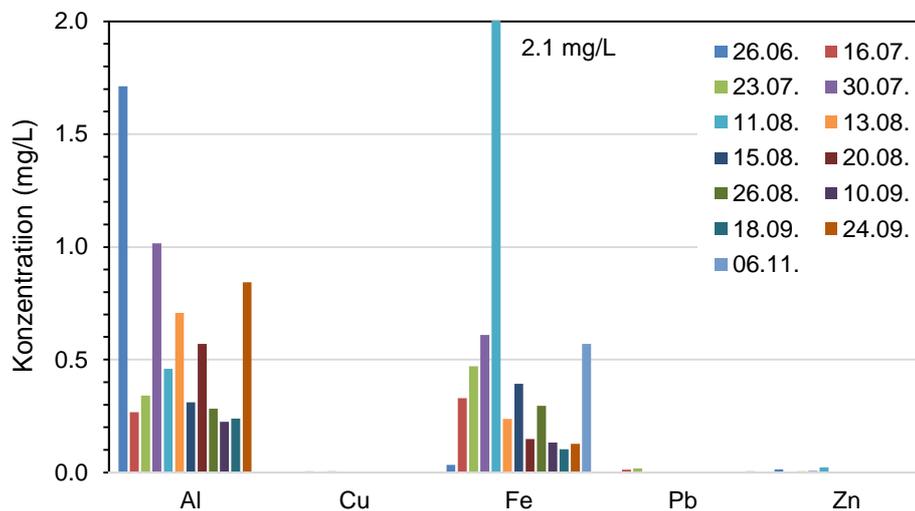


Abbildung 6: Metall-Konzentrationen in den Sickerwasserproben der Deponie Schwanental.

5.3 Titandioxid-Partikel

Automatische Partikelanalyse im REM (300 nm – 10 µm)

Die automatische Partikelanalyse wurde an vier ausgewählten Proben (15.08., 20.08., 24.09., 06.11.) von der Deponie Schwanental für Partikel im Größenbereich von 300 nm bis 10 µm durchgeführt (Abbildung 7). Dabei wurden auf den Filtern zwischen 2'000 und 5'000 Partikeln sowohl morphologisch als auch chemisch charakterisiert, insgesamt also rund 17'000 Partikel.

Von allen detektierten Partikeln waren 1 bis 3 % eindeutig als TiO_2 -Partikel identifiziert worden. Über die vier Filter aus vier Probennamekampagnen ergibt sich dabei ein konsistentes Bild. In Abbildung 7 sind links jeweils die Größenverteilungen der detektierten Partikel und in der Mitte die Titan-Gehalte (Gewichts-%) gegenüber der Grösse dargestellt. Die identifizierten TiO_2 -Partikel (≥ 20 Gewichts-% Titan) sind rot eingefärbt.

Zu beachten ist, dass die Anzahl der kleinsten Partikel wieder abnimmt. Dies ist auf die technische Limitierung der REM-Software Kombination zurückzuführen, die die automatische

Erfassung von Partikeln < 300 nm nicht zuverlässig ermöglicht. Dies ist nicht auf das Auflösungsvermögen des REMs zurückzuführen, sondern auf Strahlinstabilitäten die im Verlaufe von Langzeitmessungen (10 bis 20 h) auftreten. Aus diesem Grund lässt sich die Gesamtanzahl pro Filterfläche nicht zuverlässig extrapolieren. Untersuchungen von Wasserproben zeigen aber regelmässig, dass im Bereich kleinerer Partikel die Anzahl weiter zunimmt (Degueldre *et al.* 1996, Walther *et al.* 2003).

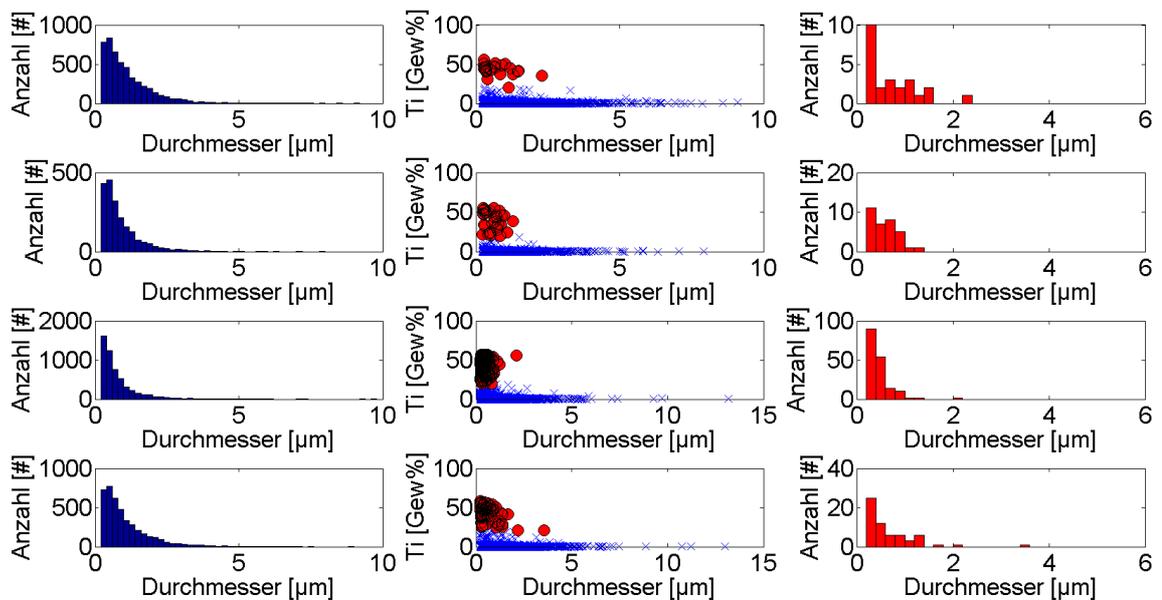


Abbildung 7: Grössenverteilung aller Partikel (links), Titan-Gehalte (Gewichts-%) gegen Grösse (Mitte) und Grössenverteilung der TiO_2 Partikel (rechts) für die vier Proben vom 15.08., 20.08., 24.09. und 06.11.2014 (von oben nach unten).

Anders ist die Anzahlverteilung bei den TiO_2 -Partikeln einzustufen (Abbildung 7: rechts). Im Bereich von 300 nm Grösse liegt herstellungsbedingt bereits das Grössenmaximum (Peak), sodass unterhalb des Anzahlmaximums die TiO_2 -Anzahl wieder abnimmt. Bei typischen TiO_2 -Weisspigmenten beträgt auf die Anzahl bezogen der nanoskalige Anteil < 100 nm nur rund 10 %, bezogen auf die Masse rund 1 %. Die nanoskalige TiO_2 -Fraktion, die auch im Sickerwasser vorkommt, lässt sich aber nur mit dem TEM (s.u.) erfassen und qualitativ auswerten.

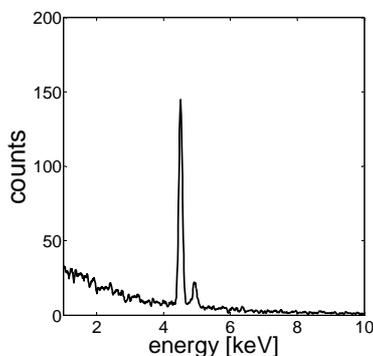


Abbildung 8: Spektrum eines TiO_2 -Partikels, aufgenommen mit der automatischen Partikelanalyse. Der Peak repräsentiert Titan.

Die Automatisierung kann zu einer falschen Identifikation von TiO_2 -Partikel führen. Deshalb wurden stichprobenweise einzelne Spektren überprüft. In allen Fällen war ein klares Titan-Signal zu sehen (Abbildung 8). Weitere Partikel sind im Anhang zu finden (Seite 31: Abbildung 15).

Manuelle Partikelanalyse im TEM (1 nm – 1 μm)

Die im TEM erfassten TiO_2 -Partikel im Sickerwasser von Bruni und Schwanental lassen sich in zwei Kategorien unterteilen: rundliche und scharfkantige Partikel. Die rundlichen TiO_2 -Partikel (Abbildung 9, Seite 30: Abbildung 14) lassen sich aufgrund ihrer Morphologie und chemischen Zusammensetzung eindeutig künstlich hergestellten Weisspigmenten zuordnen. Die scharfkantigen Partikel sind typisch für natürlich gewachsene Minerale (z.B. Rutil), bei denen typische Kristallhabitus ausgebildet sind. Aufgrund der morphologischen Unterschiede ist anzunehmen, dass verschiedene Quellen zur Titan-Bilanz beitragen. In Böden z.B. schwanken die natürlichen Titan-Konzentrationen zwischen 0.3 und 6 %. Deshalb ist es denkbar, dass der eine Teil der TiO_2 -Partikel von deponiertem Bodenmaterial, der andere aus Baumaterialien herrührt. Die rundlichen TiO_2 -Partikel wurden aber deutlich häufiger beobachtet, sodass das im Sickerwasser die Weisspigmente dominieren.

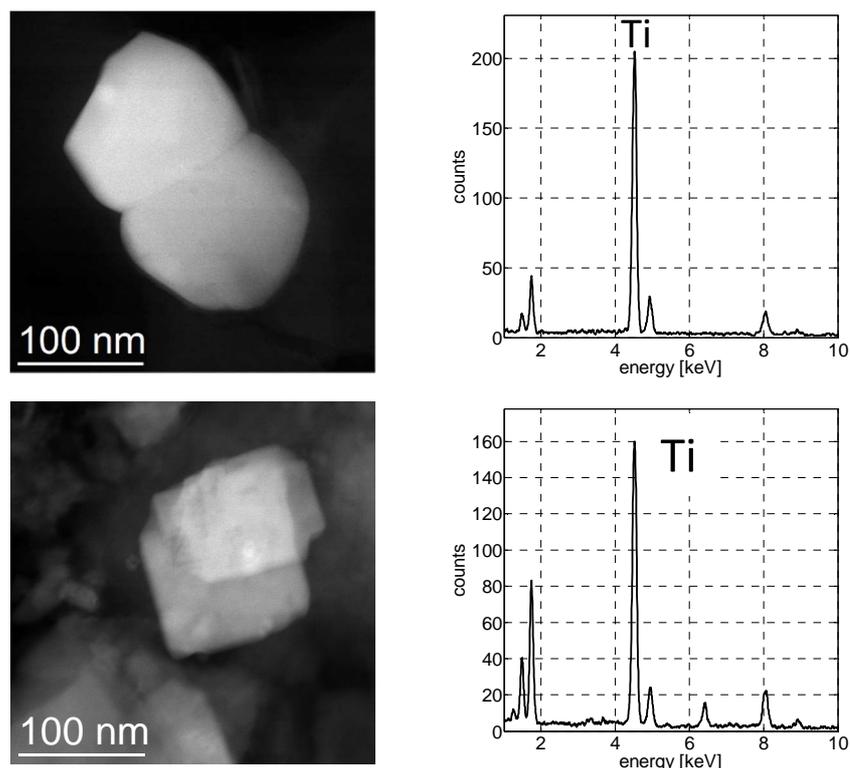


Abbildung 9: TiO_2 -Partikel detektiert im Sickerwasser von Schwanental: rundliche (oben) und scharfkantige Partikel (unten).

Die Eindeutigkeit der Titan-Signale weist darauf hin, dass viele TiO_2 -Partikel ungebunden, also weder in eine Matrix eingebettet, noch adsorbiert an grösseren Partikeln vorliegen. Grössere Partikel in einer Probe von Bruni wurden mit zwei verschiedenen Detektoren aufgenommen. Wie Abbildung 10 zeigt, wurden mit dem SE-Signal (Oberfläche) keine aufgesetzten Partikel, jedoch mit dem HAADF-Detektor rundliche Partikel von 200 bis 500 nm Grösse erfasst. Die

Form der kleineren Partikel deutete auf Weisspigmente hin, welche durch die EDX bestätigt wurde. Neben TiO_2 -Einzelpartikeln werden folglich auch Partikelgemeinschaften ausgewaschen, die im Verbund bis zu mehreren Mikrometer gross sind (Seite 32: Abbildung 16, Seite 33: Abbildung 17). Die TiO_2 -Weisspigmente und grossen Verbundpartikel könnten beispielsweise von Verputz- und Farbresten stammen. Bereits in früheren Studien wurden im Fassadenabfluss und Schwimmbadabwasser matrixgebundene TiO_2 -Partikel nachgewiesen.

Aufgrund der geringen Anzahl nanoskaliger TiO_2 -Partikel, verglichen mit den anderen partikulären Stoffen im Sickerwasser, ist eine Quantifizierung mit TEM derzeit nicht möglich. Für eine Quantifizierung müssten diese Partikel vorgängig selektiv angereichert werden.

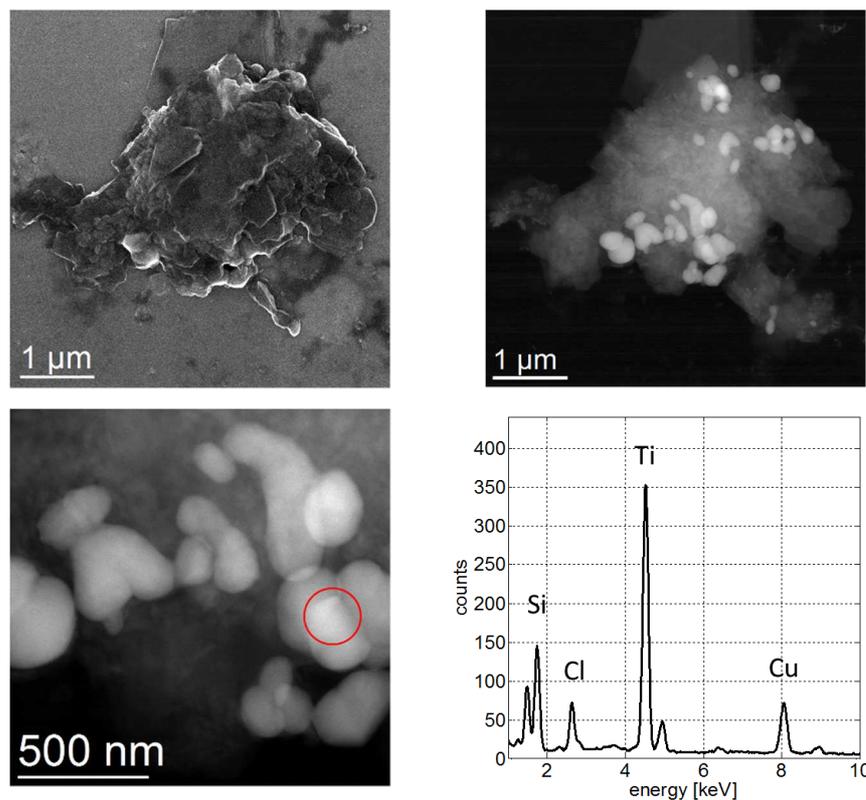


Abbildung 10: Oberfläche des Partikels (SE-Detektor, links oben) und Dichtekontrast des Partikels (HAADF-Detektor, rechts oben) sowie Einzelanalyse vom Weisspigment (unten).

5.4 Andere Feinstpartikel

Der Hauptfokus der Arbeit wurde auf TiO_2 -Partikel gelegt, welche als Leitpartikel für die Emission von künstlichen Nanopartikeln aus Deponien herangezogen wurden. Neben Tonmineralien, Eisen(hydr)oxiden, Kalziumkarbonaten und -sulfaten, die häufig kolloidal oder nanopartikular vorkommen sowie natürlicher oder anthropogener Herkunft sind, wurden im Sickerwasser von Bruni auch Metallsulfid-Nanopartikel identifiziert. Meist waren dies Zinksulfide, die auch mit Kupfer assoziiert sind (Seite 34: Abbildung 18). Aufgrund des hohen Kupfer-Hintergrundsignals (TEM-Träger sind aus Kupfer) kann dies jedoch nicht mit Sicherheit bestimmt werden.

Während des Abpumpens vom eingestauten Wasser konnte man bei der Probenahme einen intensiven schwefeligen Geruch wahrnehmen. Dieser deutet, zusammen mit dem geringen O_2 -Gehalt, darauf hin, dass im Stauwasser anaeroben Bedingungen geherrscht haben (biogene

Sulfatreduktion; Sulfatkonzentration 1000 mg/L), was wahrscheinlich zur Bildung von kolloidalen Metallsulfiden geführt hat. Neben Zink neigen auch andere (chalkophile) Metalle wie Silber, Arsen, Cadmium, Kupfer und Blei dazu, Sulfide zu bilden. Obwohl nur Zinksulfide eindeutig identifiziert wurden, könnten demnach weitere Metallsulfide (CuS, PbS, CdS) auftreten. Aufgrund der wesentlich geringeren Konzentrationen verglichen mit Zink wurden aber solche Metallsulfide nicht gefunden. Die nanoskaligen Metallsulfide können im Oberflächengewässer unter aeroben Bedingungen wieder aufgelöst werden.

6 Schlussfolgerungen

Von den drei untersuchten Zürcher Interstoffdeponien werden jeweils wenige hundert Gramm bis Kilogramm TiO₂ pro Jahr mit dem Deponiesickerwasser in Rhein oder Töss geleitet. Diese Titandioxid-Menge entspricht beispielsweise der Menge von weniger als zwei Farbeimern. Angenommen, in der eingeleiteten Fracht lag ein 1 %iger nanoskaliger TiO₂-Massenanteil wie im Ausgangsprodukt vor, so wären von Schwanental und Bruni rund 57 bzw. 3 g/a nanoskaliges TiO₂ eingeleitet worden. Die geringen TiO₂-Eintragsmengen in die Vorfluter sind erfreulich. Aus heutiger Sicht besteht deshalb kein unmittelbarer Handlungsbedarf hinsichtlich der bisherigen Praxis der Abwasserbehandlung. Durch die fehlende Toxizität von TiO₂-Weisspigmenten wird zusätzlich unterstrichen, dass die Abwassereinleitung nach heutigem Kenntnisstand unkritisch ist. Da zur Toxizität nanoskaliger TiO₂-Weisspigmente widersprüchliche Aussagen vorliegen, sollte die wissenschaftliche Diskussion und die regulatorischen Rahmenbedingungen zum nanoskaligen Anteil in TiO₂-Weisspigmenten, welches nicht photokatalytisch aktiv ist, verfolgt werden.

Die Töss bei Pfungen (Tössbrücke) weist eine Abflussmenge Q₃₄₇ von 2160 L/s auf. Selbst unter Berücksichtigung der niedrigsten gemessenen Konzentration von 0.01 mg/L Titan werden täglich 1.9 kg/d und pro Jahr 680 kg/a TiO₂ mitgeführt. Die Titanfrachten im Deponiesickerwasser werden demnach um einen Faktor > 1:1000 verdünnt. Im Rhein (190'000 L/s) werden bei 0.01 mg/L Titan sogar 160 kg/d pro Tag transportiert, sodass die Verdünnung von den Eintragsmengen der Deponien weitere zwei Grössenordnungen höher ausfällt als in der Töss. Die natürlichen Fliessgewässer führen also eine vielfach höhere Titan-Fracht als das Sickerwasser der Interstoffdeponien.

Das TiO₂-Weisspigment wurde als Leitsubstanz für andere Nanopartikel im Deponiesickerwasser verwendet, denn gegenwärtig gibt es keine andere vergleichbar kleine Partikelart, die sich auch nur annähernd so eindeutig in Umweltproben nachweisen lässt. Methodisch hat sich die Auswahl bewährt, jedoch kann nicht eingeschätzt werden, wie gut sich die TiO₂-Mobilität mit der von metallischen Nanopartikeln vergleichen lässt. Klar ist aber, dass Nanopartikel nicht annähernd so verbreitet auf Interstoffdeponien abgelagert werden wie TiO₂, sodass in jedem Fall das Konzentrationsniveau Grössenordnungen tiefer liegen würde.

Die Kenntnisse zum TiO₂-Vorkommen wurden methodisch im Wesentlichen mit chemischer Routineanalytik erarbeitet. Für die Praxis lassen sich demnach erste Einschätzungen zum Handlungsbedarf sehr einfach gewinnen. Die chemische Analytik ist aber nicht in der Lage, die TiO₂-Weisspigmente von der nanoskaligen Fraktion zu unterscheiden. Dafür braucht es TEM-Analysen, die mit einer automatisierten Erfassung noch aussagekräftiger werden, weil sich-semiquantitative Resultate ergeben. Das Potential der Einzelpartikel-ICP-MS für die Quantifizierung von nanoskaligen TiO₂ sollte für zukünftige Abklärungen geprüft werden. Die Anwendung der TEM-Erfassung und Einzelpartikel-ICP-MS werden limitiert durch sehr geringe Partikelkonzentrationen im Bereich vom LOQ und durch die Einbettung der TiO₂-Partikel bzw.

der Nanofraktion in grössere Partikel. Eine Verbesserung könnte durch die schrittweise selektive Probenanreicherung erreicht werden. Diese Aufkonzentrierung ist aber sehr arbeitsaufwändig und sollte für jede zu bestimmende Partikelart angepasst werden.

Zum Vorkommen von TiO_2 und anderen Feinstpartikeln im Sickerwasser von Deponien lag bis heute nur eine Laboruntersuchung vor (Hennebert *et al.* 2013). Feldmessungen auf Deponien fehlten. Deshalb ist die vorliegende Arbeit nicht nur auf Interstoffdeponien, sondern generell die erste ihrer Art, die den Austrag von TiO_2 , auch der nanoskaligen Fraktion, erfasst und bilanziert.

Offen bleibt, wie das Vorkommen von Feinstpartikeln bzw. Nanopartikeln im Sickerwasser von Schlacken- oder Reaktordeponien einzuschätzen ist. Insbesondere in Schlacken dürfte es zur Aufkonzentrierung von metallischen, d.h. nicht brennbaren Partikeln wie dem TiO_2 -Weisspigment, kommen. Zwar wird solches Sickerwasser in der Schweiz gefasst und den Kläranlagen zugeführt, aber den Verbleib von Nanomaterialen in solchen Kompartimenten abzuklären bedeutet, frühzeitig den Handlungsbedarf zu kennen.

7 Verhalten künstlicher Nanopartikel in aquatischen Systemen

Das Vorkommen von Nanopartikeln in der Kanalisation, Misch- oder Trennsystemen, und in Kläranlagen bestimmt, welche Mengen möglicherweise in Oberflächengewässer gelangen. Da in der Schweiz der Klärschlamm ausschliesslich verbrannt wird, ist der Pfad via Ausbringung von Klärschlamm in der Landwirtschaft ausgeschlossen. Das Wissen zum Verhalten von Nanopartikeln in aquatischen Systemen wurde meistens durch gezielte Dosierexperimente, oft mit Nanosilber, erarbeitet.

Zum Verhalten von metallischem Nanosilber (Ag_0) wurden Dosierexperimente im kommunalem Schmutzwasser (Kaegi *et al.* 2013) und von partikulärem Silberchlorid (AgCl) in Industrieabwasser durchgeführt (Kaegi *et al.* 2015). Dabei wurde festgestellt, dass die Silberpartikel nicht im Biofilm der Kanalisation hängen bleiben, sondern ungehindert in die Kläranlage gelangen. Schon während des Transportes in der Kanalisation wird Ag_0 teilweise und AgCl vollständig in Silbersulfid umgewandelt. Aufgrund der Studien wurden Halbwertszeiten der Transformation von wenigen Stunden abgeschätzt. Dies ist von entscheidender Bedeutung, da die Sulfidisierung die Toxizität dramatisch verringert (Reinsch *et al.* 2012, Levard *et al.* 2013). Nur Silberionen (Ag^+) wirken toxisch (Xiu *et al.* 2012). Der Betrieb von Kläranlage wird deshalb selbst durch höhere Mengen von Silberpartikeln nicht beeinträchtigt, wie auch Laborversuche zum Einfluss auf die Nitrifikation ergaben (Burkhardt *et al.* 2010). Ob im Labor beobachtete Veränderungen der Bakterienkulturen (Nischenpopulationen) auch in der Realität auftreten (Doolette *et al.* 2013), ist in entsprechenden Langzeitversuchen zu untersuchen.

Der Rückhalt von verschiedenen Nanopartikeln in Kläranlagen wurde in Labor-, Pilot- und Feldstudien untersucht. Durchwegs lag die Elimination $> 95\%$ für Ceriumoxid (Limbach *et al.* 2008), Zinkoxid (Ma *et al.* 2014), metallisches Nanosilber und Silberchlorid (Kaegi *et al.* 2011, Doolette *et al.* 2013, Kaegi *et al.* 2013, Ma *et al.* 2014) und TiO_2 (Kiser *et al.* 2009, Westerhoff *et al.* 2011). Im Ablaufwasser wurden 0.01 bis 0.1 mg/L Titan nachgewiesen, vergleichbar mit dem Deponiesickerwasser, die Frachten sind aber aufgrund der grösseren Wassermenge bedeutend höher. Als dominanter Mechanismus der Elimination wird die An-/Einlagerung der Partikel an Schlammflocken beschrieben, die in der biologischen Reinigungsstufe und der Nachklärung durch Sedimentation abgetrennt werden. Die Schwefel-liebenden Elemente Silber, Kupfer und

Zink wandelten sich in die entsprechenden Metallsulfide um. Aufgrund der sehr hohen Affinität von Silber mit Sulfiden kann die Sulfidisierung auch durch die Reaktion mit anderen Metallsulfiden stattfinden (Thalmann *et al.* 2014).

Silbersulfid blieb auch unter oxidischen Bedingungen der Schlamm-trocknung über einen Zeitraum von sechs Monaten stabil (Lombi *et al.* 2013). Kupfer- und Zinksulfid dagegen wurden während der Schlamm-trocknung erneut umgewandelt: die Bindung von Kupfer an Huminsäuren löste Kupfersulfid (Donner *et al.* 2011) und Zink trat neben Zinksulfid als Zinkphosphat oder adsorbiert an Eisenhydroxiden auf (Donner *et al.* 2012, Ma *et al.* 2014).

Ein Eintrag von Nanopartikeln in Oberflächengewässer ist bis heute nicht nachgewiesen, jedoch konnte der Eintrag vom nanoskaligen Anteil des TiO₂-Weisspigments via Fassadenabfluss in ein Fließgewässer nachgezeichnet werden (Kaegi *et al.* 2008). Wie lange mögliche Einzelpartikel benötigen, um an anderen Partikeln zu binden (adsorbieren) und wie weit diese in Gewässern transportiert werden, hängt vermutlich sehr stark vom Feststoffgehalt (GUS) ab (Praetorius *et al.* 2012, Quik *et al.* 2012). Als Hinweis lässt sich eine Feldstudie in der alten Donau einstufen (Gondikas *et al.* 2014). Die Titan-Konzentrationen während der Badesaison lagen nur leicht über denen im Frühling und nur vereinzelt wurde TiO₂ mittels REM nachgewiesen. Möglichweise ist dies auf eine rasche Bindung von TiO₂ an grössere Partikel mit nachfolgender Sedimentation zurückzuführen.

8 Literatur

- Burkhardt M, Zuleeg S, Kaegi R, Sinnet B, Eugster J, Boller M, Siegrist H. Verhalten von Nanosilber in Kläranlagen und dessen Einfluss auf die Nitrifikationsleistung in Belebtschlamm. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung (UWSF)* 2010; 22:529–540.
- Deguedre C, Pfeiffer HR, Alexander W, Wernli B, Bruetsch R. Colloid properties in granitic groundwater systems. 1. Sampling and characterisation. *Appl. Geochem.* 1996; 11(5):677–695.
- Donner E, Howard DL, Jonge MD de, et al. X-ray Absorption and Micro X-ray Fluorescence Spectroscopy Investigation of Copper and Zinc Speciation in Biosolids. *Environ. Sci. Technol.* 2011; 45(17):7249–7257.
- Donner E, Ryan CG, Howard DL, et al. A multi-technique investigation of copper and zinc distribution, speciation and potential bioavailability in biosolids. *Environ. Pollut.* 2012; 166(0):57–64.
- Doolette CL, McLaughlin MJ, Kirby JK, et al. Transformation of PVP coated silver nanoparticles in a simulated wastewater treatment process and the effect on microbial communities. *Chem. Cent. J.* 2013; 7:46.
- Gondikas AP, von der Kammer F, Reed RB, Wagner S, Ranville JF, Hofmann T. Release of TiO₂ Nanoparticles from Sunscreens into Surface Waters: A One-Year Survey at the Old Danube Recreational Lake. *Environ. Sci. Technol.* 2014; 48(10):5415–5422.
- Hennebert P, Avellan A, Yan J, Aguerre-Chariol O. Experimental evidence of colloids and nanoparticles presence from 25 waste leachates. *Waste Manag.* 2013; 33(9):1870–1881.
- Kaegi R, Ulrich A, Sinnet B, Vonbank R, Wichser A, Zuleeg S, Simmler H, Brunner S, Vonmont H, Burkhardt M, Boller M. Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ. Poll.* 2008; 156:233-239.
- Kaegi R, Sinnet B, Zuleeg S, et al. Release of silver nanoparticles from outdoor facades. *Environ. Pollut.* 2010;158(9):2900–2905.
- Kaegi R, Voegelin A, Sinnet B, et al. Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant. *Environ. Sci. Technol.* 2011; 45(9):3902–3908.
- Kaegi R, Voegelin A, Ort C, et al. Fate and transformation of silver nanoparticles in urban wastewater systems. *Water Res.* 2013; 47(12):3866–3877.
- Kaegi R, Voegelin A, Sinnet B, Zuleeg S, Siegrist H, Burkhardt M. Transformation of AgCl nanoparticles in a sewer system — A field study. *Sci. Total Environ.* 2015; in press.
- Keller AA, McFerran S, Lazareva A, Suh S. Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *J. Nanoparticle Res.* 2013; 15(6):1692.
- 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.
- Levard C, Hotze EM, Colman BP, et al. Sulfidation of Silver Nanoparticles: Natural Antidote to Their Toxicity. *Environ. Sci. Technol.* 2013; 47(23):13440–13448.
- Limbach LK, Bereiter R, Müller E, Krebs R, Gälli R, Stark WJ. Removal of Oxide Nanoparticles in a Model Wastewater Treatment Plant: Influence of Agglomeration and Surfactants on Clearing Efficiency. *Environ. Sci. Technol.* 2008; (15):5828–5833.
- Lombi E, Donner E, Taheri S, et al. Transformation of four silver/silver chloride nanoparticles during anaerobic treatment of wastewater and post-processing of sewage sludge. *Environ. Pollut.* 2013; 176:193–197.
- Ma R, Levard C, Judy JD, et al. Fate of Zinc Oxide and Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant and in Processed Biosolids. *Environ. Sci. Technol.* 2014; 48(1):104–112.
- 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.

-
- Praetorius A, Scheringer M, Hungerbühler K. Development of Environmental Fate Models for Engineered Nanoparticles—A Case Study of TiO₂ Nanoparticles in the Rhine River. *Environ. Sci. Technol.* 2012; 46(12):6705–6713.
- Quik JTK, Stuart MC, Wouterse M, Peijnenburg W, Hendriks AJ, van de Meent D. Natural colloids are the dominant factor in the sedimentation of nanoparticles. *Environ. Toxicol. Chem.* 2012; 31(5):1019–1022.
- Reinsch BC, Levard C, Li Z, et al. Sulfidation of Silver Nanoparticles Decreases *Escherichia coli* Growth Inhibition. *Environ. Sci. Technol.* 2012; 46(13):6992–7000.
- Sun TY, Gottschalk F, Hungerbühler K, Nowack B. Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials. *Environ. Pollut.* 2014; 185:69–76.
- Thalmann B, Voegelin A, Sinnet B, Morgenroth E, Kaegi R. Sulfidation Kinetics of Silver Nanoparticles Reacted with Metal Sulfides. *Environ. Sci. Technol.* 2014; 48(9):4885–4892.
- Walther C, Buechner S, Filella M, Chanudet V. Probing particle size distributions in natural surface waters from 15 nm to 2 μm by a combination of LIBD and single-particle counting. *J. Colloid Interface Sci.* 2006; 301(2):532–537.
- Westerhoff P, Song G, Hristovski K, Kiser MA. Occurrence and removal of titanium at full scale wastewater treatment plants: implications for TiO₂ nanomaterials. *J. Environ. Monit.* 2011; 13(5):1195.
- Xiu Z, Zhang Q, Puppala HL, Colvin VL, Alvarez PJJ. Negligible Particle-Specific Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles. *Nano Lett.* 2012; 12(8):4271–4275.

9 Anhang

Tabelle 3: Betriebstechnische Angaben zur Inertstoffdeponie Schwanental, Toggenburger AG, Wilerstrasse, 8193 Eglisau.

Deponievolumen	Einbau bis 2013: 220'000 m ³ Restvolumen: ca. 600'000 m ³
Fläche	30'000 m ²
Vorfluter	Rhein





Tabelle 4: Betriebstechnische Angaben zur Inertstoffdeponie Bruni, Eberhard Recycling AG, 8422 Pfungen.

Deponievolumen	Einbau bis 2013: 1'100'000 m ³ Restvolumen: 150'000 m ³
Fläche	63'000 m ²
Vorfluter	Töss





Tabelle 5: Betriebstechnische Angaben zur Inertstoffdeponie Hardrüteneu, Weiacher Kies AG, Im Hard, 8187 Weiach.

Deponievolumen	Einbau bis 2013: 260'000 m ³ Restvolumen: 915'000 m ³
Fläche (beregnet)	25'000 m ²
Vorfluter	Rhein





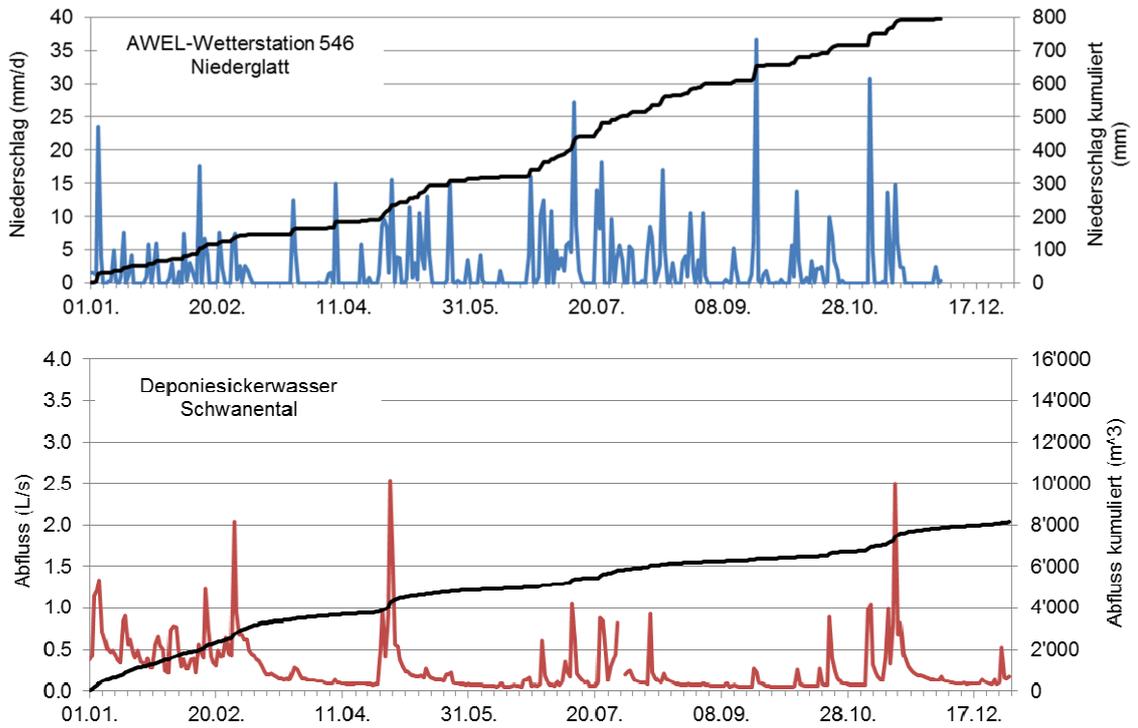


Abbildung 11: Niederschlag (oben) und Abfluss (unten) des Sickerwassers auf der Deponie Schwanental im Kalenderjahr 2014.

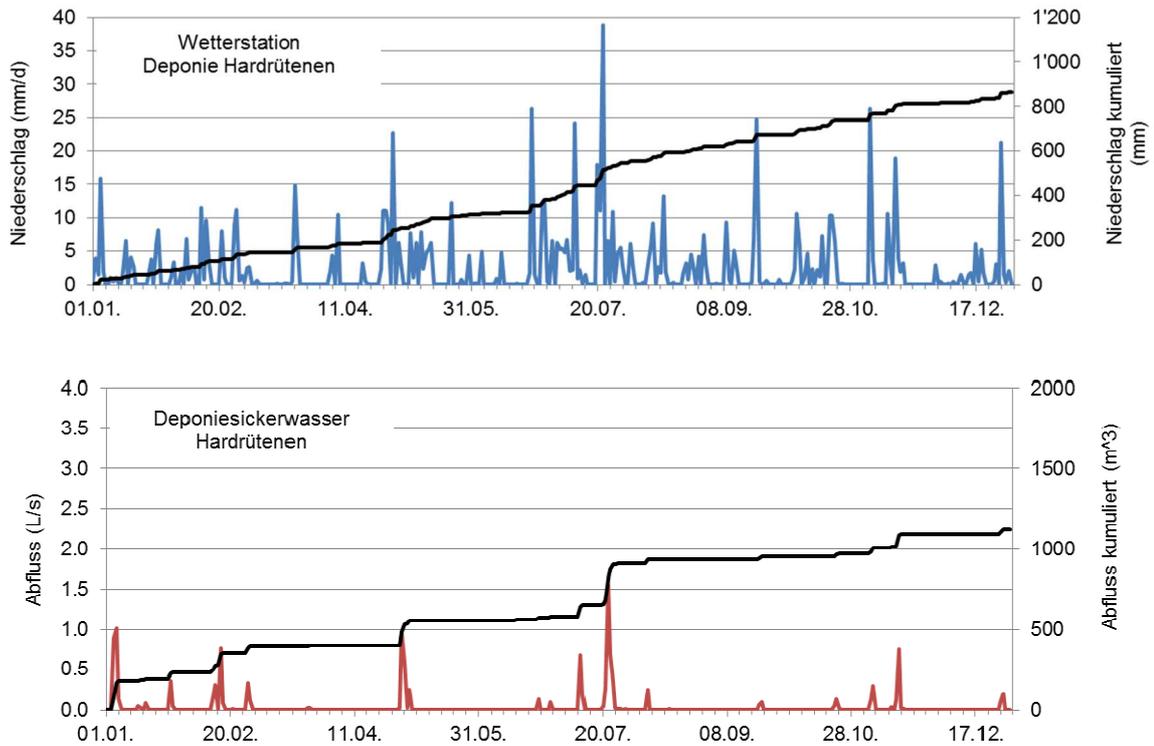


Abbildung 12: Niederschlag (oben) und Abfluss des Sickerwassers (unten) auf der Deponie Hardrütene im Kalenderjahr 2014.

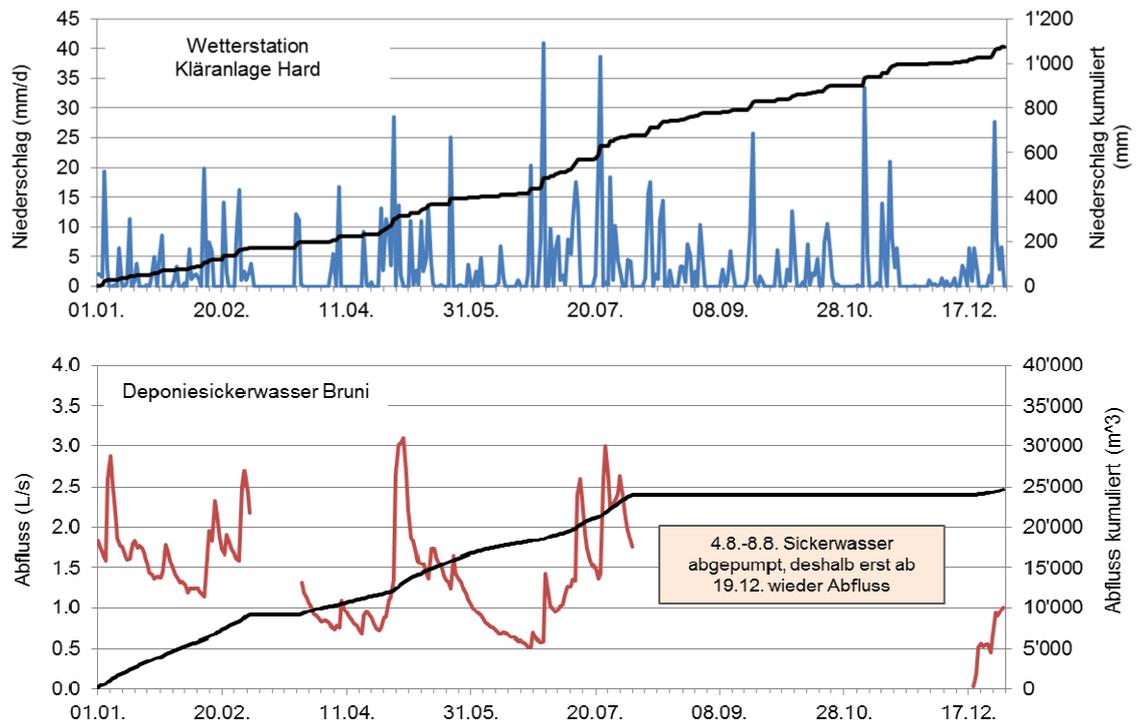


Abbildung 13: Niederschlag (oben) und Abfluss (unten) des Sickerwassers auf der Deponie Bruni im Kalenderjahr 2014.

Tabelle 6: Übersicht zu den analysierten Parametern in allen gesammelten Proben sowie der Weiterbearbeitung für die Partikelanalysen.

Datum	Deponie	Ort	pH	O2 (mg/L)	Leitf. (µS/cm)	Temp (°C)	NPOC (mg/L)	TIC (mg/L)	GUS (mg/L)	Redox (mV)	TiO ₂	REM	TEM
26.06.	Schwan.	Sickerwasser	8.0	10	1527	14.3	9.73	53.38	18		x	x	
26.06.	Bruni	Sickerwasser	8.3	2.3	2120	14.2	13.16	27.28					
26.06.	Bruni	stromauf	8.1	10	611	20	-	-	-			x	
26.06.	Bruni	stromab	8.2	9.8	633	18.1	-	-	-		x	x	
26.06.	Bruni	Schacht	8.4	1.5	2120	15.4	13.85	27.87			x	x	
16.07.	Schwan.	Sickerwasser	7.7	9.9	1865	13.7	7.79	32.32	5		x	x	
16.07.	Bruni	Sickerwasser	8.2	3.3	2007	14.7	9.23	21.61			x	x	
16.07.	Bruni	stromauf	8.3	9.7	544	16.4	-	-	-		x	x	
16.07.	Bruni	stromab	8.3	9.6	577	16.3	-	-	-		x	x	
21.07.	Hardrüt.	Sickerwasser	-								x		
21.07.	Hardrüt.	Sickerwasser	-								x	x	
23.07.	Schwan.	Sickerwasser	7.6	9.3	2250	13.2	17.28	38.28	15		x	x	
23.07.	Bruni	Sickerwasser	7.9	2.1	2020	14.4	13.97	38.85			x	x	
23.07.	Bruni	stromauf	8.5	10	474	15.6					x	x	
23.07.	Bruni	stromab	8.4	9.8	512	15.7					x	x	
30.07.	Schwan.	Sickerwasser	7.8	9.9	2240	13.3					x	x	
30.07.	Bruni	Sickerwasser	8.1	2.7	2040	13.3					x	x	
04.08.	Bruni	Abpumpen	7.8	6.6	1949	13.7	14.12	42.87			x	x	
04.08.	Bruni	Abpumpen	8.4	10	528	14.8					x		
06.08.	Bruni	Abpumpen	8.7	6.7	2310	13.6	16.29	21.71			x	x	
08.08.	Bruni	Abpumpen	8.8	6.9	2460	14			52	234	x	x	x
11.08.	Schwan.	Sickerwasser	7.7	9.4	1803	13.6			73	224	x	x	x
13.08.	Schwan.	Sickerwasser	7.8	9.4	2170	13.2			6	206	x	x	x
15.08.	Schwan.	Sickerwasser	7.2	10	2130	13.2			16	200	x	x	x
20.08.	Schwan.	Sickerwasser	7.4	9.9	2030	13.4			3	150	x	x	x
26.08.	Schwan.	Sickerwasser	7.1	9.4	1948	13.5			6	203	x	x	x
10.09.	Schwan.	Sickerwasser	6.8	9.3	1821	14.4			3	242	x	x	x
18.09.	Schwan.	Sickerwasser	6.8	9.5	1735	14			2	200	x	x	x
24.09.	Schwan.	Sickerwasser	7.0	10	2200	13.5			3	180	x	x	x
06.11.	Schwan.	Sickerwasser	6.1	10	2170	11.9			19	200	x	x	x

Tabelle 7: Übersicht zur chemischen Elementanalyse in allen Wasserproben.

Datum	Deponie	Ort	Al (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Li (mg/L)	Mg (mg/L)	Pb (mg/L)	Ti (mg/L)	Zn (mg/L)
26.06.	Schwan.	Sickerwasser	1.714	0.002	0.005	1.152	0.001	LOQ	LOQ	0.103	0.014
26.06.	Bruni	Sickerwasser	0.003	0.001	0.003	0.033	0.007	0.002	0.010	0.002	0.002
26.06.	Bruni	stromab	0.220	0.001	0.003	0.112	0.007	0.002	0.009	0.010	0.002
26.06.	Bruni	Schacht	0.065	0.001	0.004	0.055	0.007	0.002	0.009	0.004	0.004
16.07.	Schwan.	Sickerwasser	0.266	0.002	0.004	0.330	0.007	0.003	0.013	0.026	0.005
16.07.	Bruni	Sickerwasser	0.003	0.002	0.006	0.062	0.007	0.002	0.010	0.002	0.010
16.07.	Bruni	stromauf	0.176	0.002	0.003	0.147	0.007	0.002	0.009	0.013	0.002
16.07.	Bruni	stromab	0.155	0.002	0.003	0.134	0.006	0.002	0.009	0.012	0.002
21.07.	Hardrüt.	Sickerwasser	0.083	0.001	0.003	0.059	0.006	0.002	0.009	0.004	0.001
21.07.	Hardrüt.	Sickerwasser	0.073	0.001	0.003	0.045	0.006	0.002	0.009	0.003	LOQ
23.07.	Schwan.	Sickerwasser	0.341	0.003	0.005	0.472	0.008	0.003	0.018	0.037	0.006
23.07.	Bruni	Sickerwasser	0.012	0.002	0.011	0.172	0.010	0.003	0.016	0.003	0.017
23.07.	Bruni	stromauf	1.453	0.011	0.009	1.969	0.018	0.011	0.028	0.282	0.013
23.07.	Bruni	stromab	0.836	0.010	0.009	2.036	0.017	0.010	0.027	0.209	0.010
30.07.	Schwan.	Sickerwasser	1.017	LOQ	0.002	0.609	LOQ	LOQ	LOQ	0.045	0.007
30.07.	Bruni	Sickerwasser	0.004	0.001	0.009	0.107	0.007	0.002	0.010	0.002	0.017
04.08.	Bruni	Abpumpen	2.672	0.027	0.051	4.732	0.023	0.027	0.076	0.794	0.176
06.08.	Bruni	Abpumpen	0.009	LOQ	0.004	0.081	0.006	0.002	0.008	0.002	0.004
08.08.	Bruni	Abpumpen	0.744	0.004	0.007	1.138	0.007	0.004	0.014	0.064	0.018
11.08.	Schwan.	Sickerwasser	2.807	0.004	0.006	2.142	0.003	0.002	LOQ	0.167	0.022
13.08.	Schwan.	Sickerwasser	0.460	LOQ	LOQ	0.237	LOQ	LOQ	LOQ	0.017	0.002
15.08.	Schwan.	Sickerwasser	0.708	LOQ	LOQ	0.394	LOQ	LOQ	LOQ	0.029	0.004
20.08.	Schwan.	Sickerwasser	0.311	LOQ	0.002	0.148	LOQ	LOQ	LOQ	0.012	0.002
26.08.	Schwan.	Sickerwasser	0.569	LOQ	LOQ	0.296	LOQ	LOQ	LOQ	0.021	0.003
10.09.	Schwan.	Sickerwasser	0.284	LOQ	LOQ	0.133	LOQ	LOQ	LOQ	0.010	0.002
18.09.	Schwan.	Sickerwasser	0.224	LOQ	LOQ	0.102	LOQ	LOQ	LOQ	0.008	0.001
24.09.	Schwan.	Sickerwasser	0.238	LOQ	LOQ	0.127	0.004	LOQ	LOQ	0.011	LOQ
06.11.	Schwan.	Sickerwasser	0.844	LOQ	0.002	0.569	0.005	LOQ	0.006	0.056	0.003

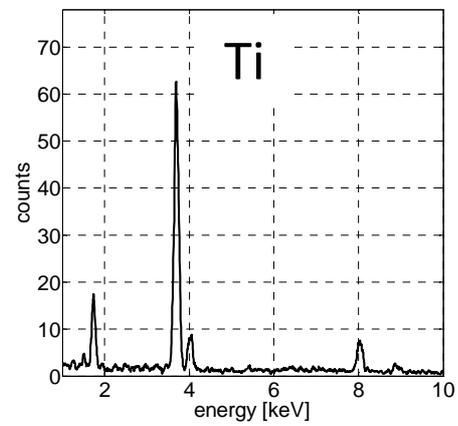
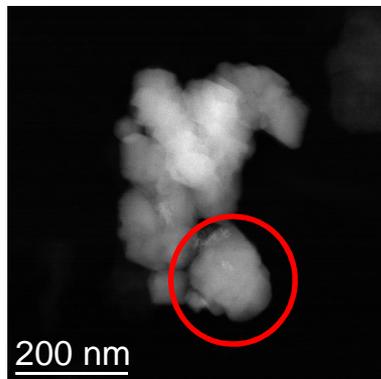
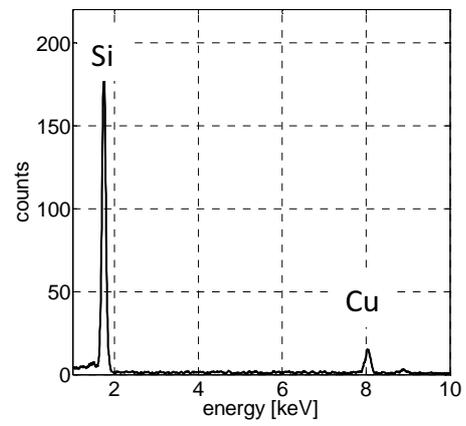
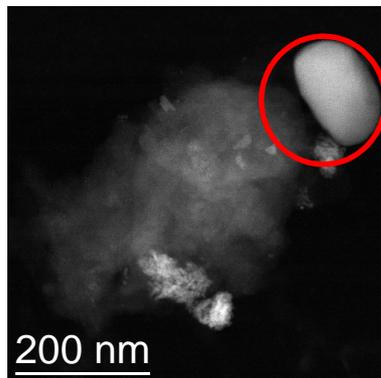


Abbildung 14: TiO₂-Partikel detektiert in der Sickerwasserprobe Schwanental vom 10.9.2014: rundliche (oben) und scharfkantige Partikel (unten), mit den dazugehörigen EDX-Spektren (rechts).

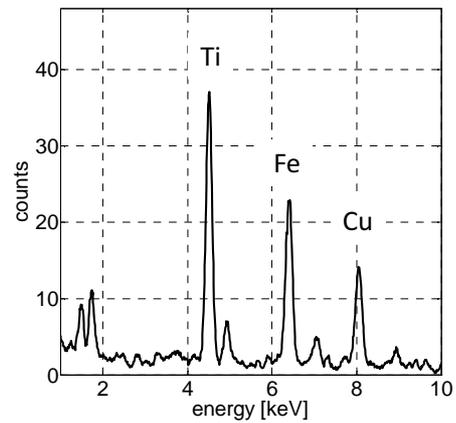
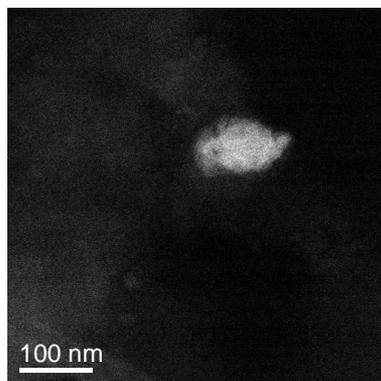
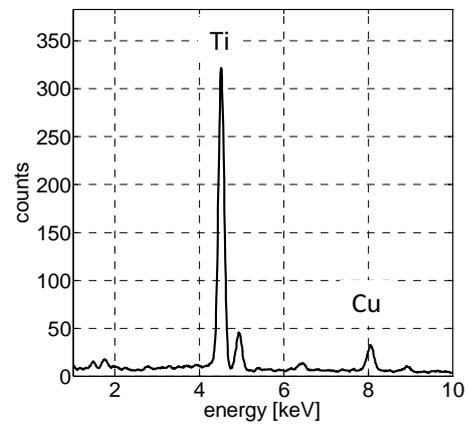
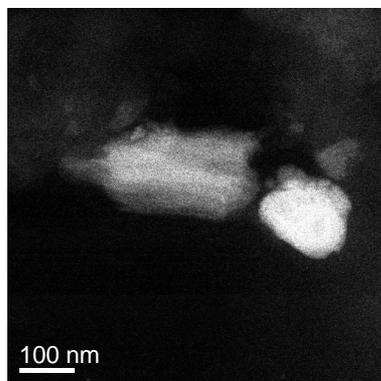
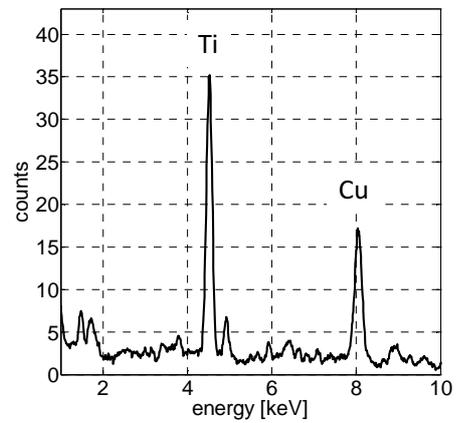
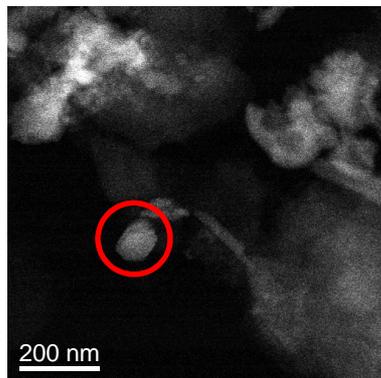


Abbildung 15: Drei TiO₂-Partikel, detektiert in der Sickerwasserprobe Schwanental vom 11.8.2014, mit den dazugehörigen EDX-Spektren.

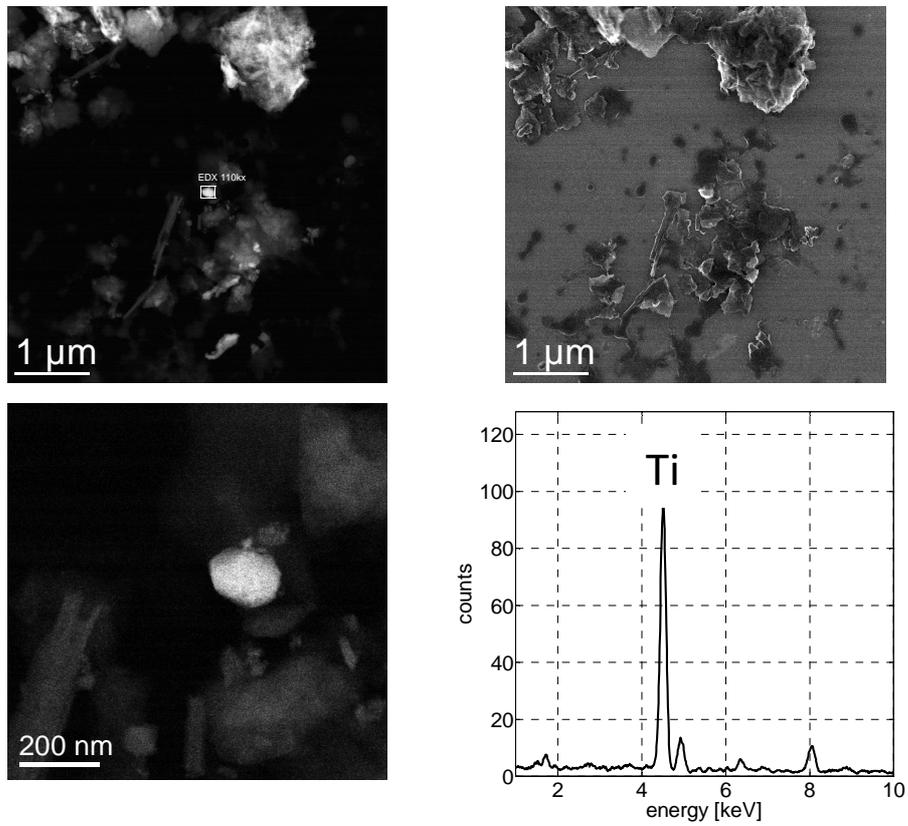


Abbildung 16: TiO₂-Partikel angelagert an einem grösseren Agglomerat, detektiert in der Sickerwasserprobe Schwanental vom 11.8.2014.

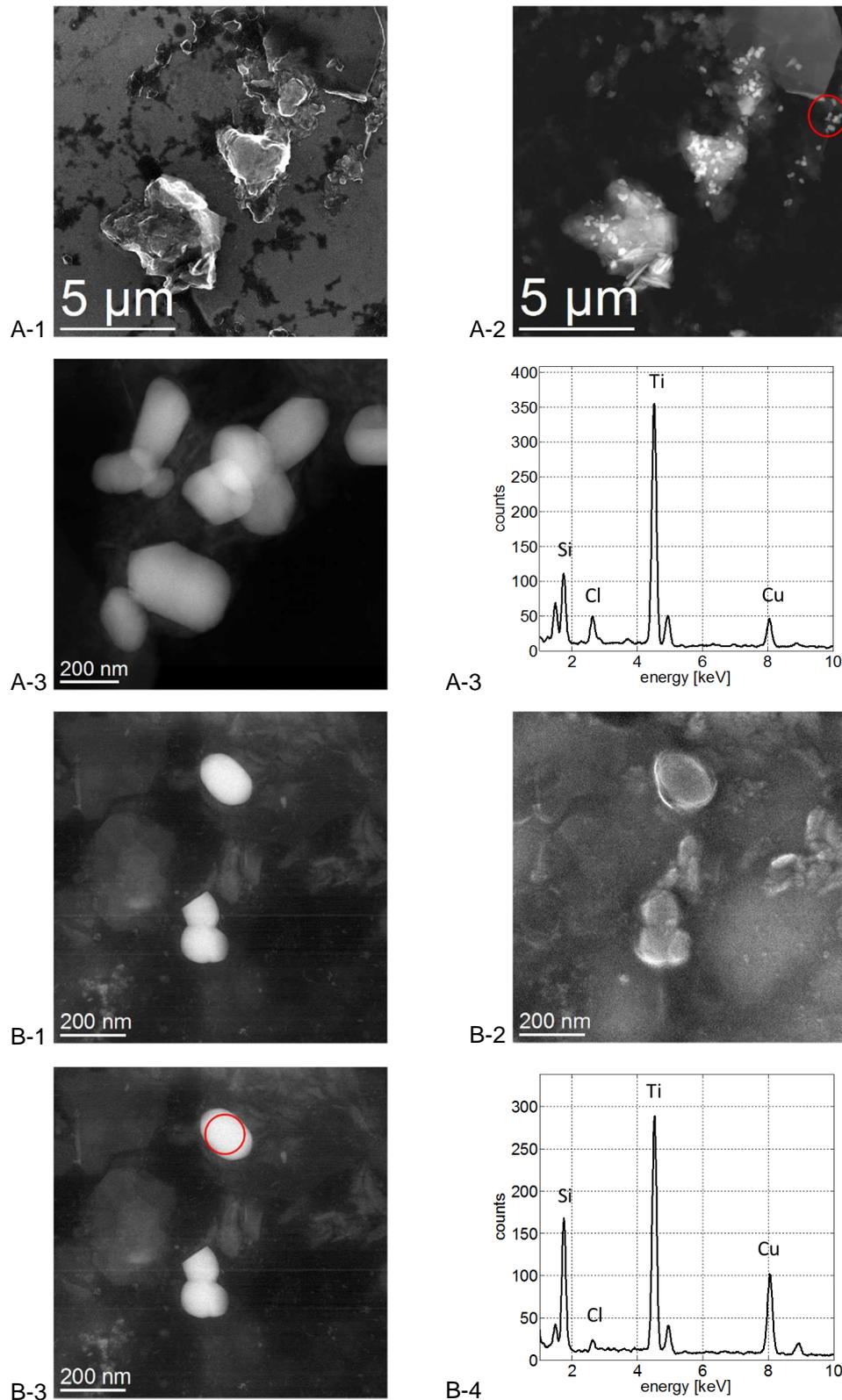


Abbildung 17: Matrixgebundene TiO₂-Partikel detektiert in der Sickerwasserprobe Brunni, die zu Beginn des Abpumpens am 4.8.2014 genommen wurde. Proben A-1 bis A-4 sowie B-1 bis B-4 zeigen jeweils Bilder mit HAADF- und SE-Detektor aufgenommen und eine Detailaufnahme mit Ti-EDX-Signal.

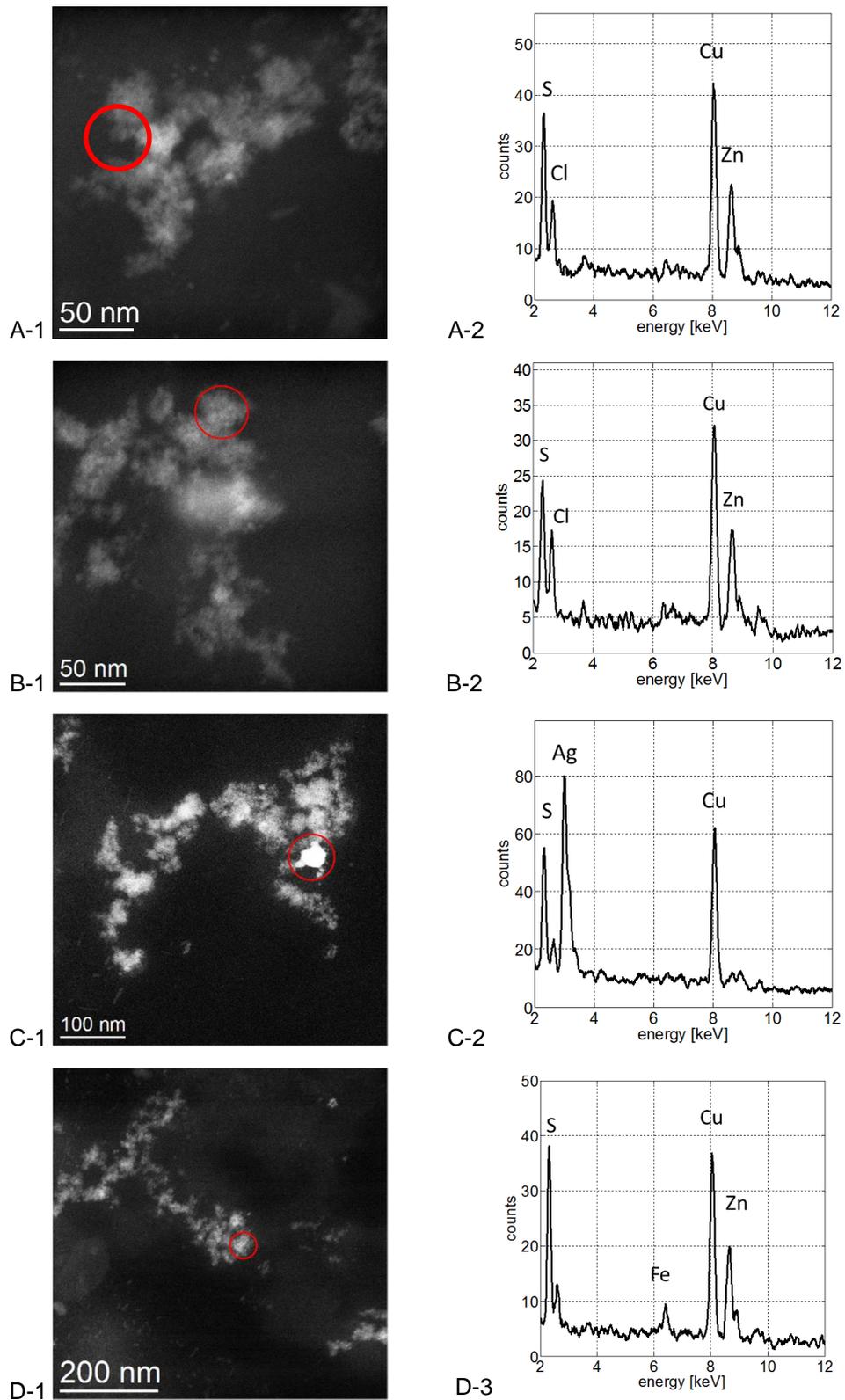


Abbildung 18: Vier verschiedene Metallsulfid-Partikel (A bis D) detektiert in der Sickerwasserprobe Bruni, die zu Beginn des Abpumpens am 4.8.2014 genommen wurde, mit den entsprechenden EDX-Spektren.