

Abschlussbericht des BMBF-Projektes

NANOFLOW

Mobilität synthetischer Nanopartikel im wassergesättigten und variabel wassergesättigten Untergrund

C. Neukum, A. Braun, R. Azzam
Lehrstuhl für Ingenieurgeologie und Hydrogeologie (LIH)
RWTH Aachen

**”NanoNature: Nanotechnologien für den Umweltschutz – Nutzen und
Auswirkungen”**

im Rahmenprogramm

”Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft – WING”

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben NANOFLOW wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 03X0077A im Rahmen der Bekanntmachung 'NanoNature: Nanotechnologien für den Umweltschutz – Nutzen und Auswirkungen' von Oktober 2009 bis September 2012 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	IV
1 Kurze Darstellung des Projekts	1
1.1 Aufgabenstellung	2
1.2 Randbedingungen und Voraussetzungen	3
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	4
1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde	4
1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
2 Eingehende Darstellung des Projektes	8
2.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	8
2.1.1 AP 1: Entwicklung der Laborinfrastruktur/Probenvorbereitung	8
2.1.2 AP 2: Laborversuche zur Mobilität der Nanopartikel	19
2.1.3 AP 3: Strukturanalyse zur Transformation der Partikel und Wechselwirkungen mit dem durchflossenen Medium	25
2.1.4 AP 4: Ableitung von Gesetzmäßigkeiten zum Partikeltransport, Modellbildung und Risikostudie	27
2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	30
2.2.1 Projektbearbeiter/-innen	30
2.2.2 Verwendung der Reisemittel	31
2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	32
2.4 Voraussichtlicher Nutzen	32
2.5 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	33
2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses	34
2.6.1 Veröffentlichungen	35
2.6.2 Vorträge und Posterpräsentationen	35
2.6.3 Betreute Abschlussarbeiten	37
Literaturverzeichnis	44

Abbildungsverzeichnis

2.1	Im Jahr 2011 häufig in Konsumgütern verwendete Nanopartikel. Nach Project on Emerging Nanotechnologies (2012), eine Onlinedatenbank für Produkte mit Nanopartikeln.	12
2.2	Zetapotential und hydrodynamische Radien für AgNP in verschiedenen Elektrolytlösungen und für TiO ₂ in 0,2 % NovaChem-Lösung.	13
2.3	REM-Aufnahmen von AgNP (oben) und einem größeren Aggregat von TiO ₂ NP (unten).	13
2.4	Aggregatgröße von TiO ₂ NP, dispergiert in H ₂ O bzw. der Tensidmischung NovaChem100, im Verlauf von 11 Tagen. Gemessen mit FI-FFF/MALLS.	14
2.5	Trennprinzip bei der asymmetrischen Fluss-Feldflussfraktionierung (Postnova Analytics GmbH).	15
2.6	Flüsse während des Fokussierungsschrittes. Die Probe wird mit dem Tip Flow in den Kanal transportiert und dort, wo Tip und Focus Flow aufeinander treffen fokussiert. Währenddessen besteht ein konstanter Fluss zum Detektor (Postnova Analytics GmbH).	15
2.7	Aufbau der AF2000.	16
2.8	Verstärkung des Messsignals bei der AF4 durch Auftrennen der Auslassflüsse und Abziehen von 40% des Laufmittels.	16
2.9	Eluogramm eines Latex Standards mit den Partikeldurchmessern 22 nm, 68 nm und 100 nm, vergleichend dazu der Verlauf des Querflusses.	17
2.10	Ergebnis der Trennung einer AgNP Probe mit Signal des UV Detektors bei 400 nm und Kalibriergerade der relativen Kalibrierung mit Latex Standards für die Bestimmung der Radien über die Elutionszeit.	17
2.11	Größenverteilung einer mit FI-FFF getrennten AgNP Probe.	18
2.12	Eluogramm verschiedener Proben mit AgNP und/oder Bodenbestandteilen.	18
2.13	Ergebnis der Trennung einer TiO ₂ Probe mit FI-FFF, Partikelradien wurden mit MALLS bestimmt.	19
2.14	Rastelektronenmikroskopische Aufnahme der mit AgNP belegten zugstromseitigen Stirnfläche der partiell geklüfteten Probe des Solling.	21
2.15	AgNP Durchbruchskurven von Wiederholungsversuchen an einer Probe des Herzogenrather Sandsteins (links) und an einer Probe des Solling (rechts) mit Angabe des Hintergrundelektrolyts und dessen Konzentration.	21
2.16	Abstandsgeschwindigkeit v_A vs. Durchfluss Q für Säulen mit Kaldenkirchener Boden.	23

2.17	Durchbruchskurven von TiO_2 in Kaldenkirchener Boden bei Durchströmungsraten von a) ca. 1 ml/min und b) ca. 0,16 ml/min.	24
2.18	Durchbruchskurven von AgNP in Sandboden bzw. Glaskügelchen (d). Die durchgehende Linie zeigt jeweils das für den konservativen Tracer erstellte Modell, die Kreuze zeigen die mit Fl-FFF gemessenen Partikelradien. a) mit 1 ml/min und 10 mM NaNO_3 als Hintergrundelektrolyt, b) mit 2 ml/min und 10 mM NaNO_3 bzw. 1 mM CaNO_3 , c) 0,2 ml/min und 10 mM NaNO_3 , d) 0,2 ml/min und 10 mM NaNO_3 mit Messwerten von Fl-FFF und ICP-OES.	25
2.19	Örtliche Konzentrationsverteilung von in den Bodensäulen verbliebenem TiO_2 aus den Versuchen in 2.17.	27
2.20	Örtliche Konzentrationsverteilung von AgNP in Säulenversuchen mit Glaskügelchen.	27
2.21	REM-Aufnahmen eines Bodenkorns in 500-facher Vergrößerung (links) mit anhaftenden AgNP bzw. Aggregaten, welche rechts in dem vergrößerten Ausschnitt zu sehen sind (20000-fache Vergrößerung). Die Markierung auf dem rechten Bild zeigt den Ort einer EDX Messung an (Abbildung 2.22).	28
2.22	EDX Messung an einem Bodenkorn mit abgelagertem Ag (Abbildung 2.22 nach dem Durchströmungsversuch.	28
2.23	Anteil der Studien zum Thema aquatische Ökosysteme und Bodenökosysteme an der Gesamtanzahl an Studien zum Thema Schicksal und Transport von Nanopartikeln, bezogen auf Kohlenstoff, Metall und Oxid Nanopartikel.	33

Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammensetzung und Porosität der für die Untersuchungen verwendeten Sandsteine (Daten aus: Fitzner & Kownatzki (1991) und persönliche Kommunikation).	10
2.2	Kennwerte der für die Durchströmungsversuche verwendeten Böden.	11
2.3	Mineralogie des Merzenhausener Bodens, aus Burkhardt (2003).	11
2.4	Transportparameter für Ag Nanopartikel im Kaldenkirchner Boden.	31

1 Kurze Darstellung des Projekts

Wegen des gewaltigen Potentials, tief greifende Veränderungen in Industrie, Wirtschaft und Gesellschaft auszulösen, wird die Nanotechnologie als neue Schlüsseltechnologie betrachtet. Die Chancen der Nanotechnologie werden ausgiebig diskutiert und erforscht. Bei der Diskussion über die damit verbundenen Risiken bezüglich der Mobilität der Stoffe in der Umwelt ist man allerdings erst am Anfang. Zu Beginn der Projektlaufzeit gab es kaum Studien über die Freisetzung, Verbreitung und Mobilität von synthetischen Nanomaterialien in der Umwelt, obwohl eine Reihe von Nanoprodukten seit Jahren im Alltag verwendet werden. So werden TiO₂-Nanopartikel in Sonnencremes oder als Diffusionsschutzschicht bei PET-Flaschen und Lebensmittelverpackungen verwendet (Paschen et al., 2004, 2003). Neue Zahlen zeigen den Zuwachs in der Verbreitung von synthetischen Nanopartikeln in Konsumprodukten (Project on Emerging Nanotechnologies). Gleichzeitig ist aber auch bekannt, dass synthetische Nanopartikel zum Teil gesundheitsschädliche Auswirkungen auf den menschlichen Körper und die Umwelt haben. So können Nanopartikel beispielsweise relativ leicht Zellmembrane durchdringen und durch inhalative Aufnahme durch die Nase in das Riechzentrum des Gehirns vordringen (Paschen et al., 2003; Oberdörster et al., 2004) und dort pathogen wirken. Die negative Auswirkung von Fullerenen (C₆₀) auf das Gehirn wurde an Barschen nachgewiesen (Oberdörster, 2004).

Die Erforschung der Mobilität von Nanopartikeln im wasserungesättigten und wassergesättigten Untergrund bildet die Basis für eine Risikoabschätzung der Verbreitung von Nanopartikeln über das System Luft/Niederschlag-Boden-Grundwasser bzw. Oberflächenwasser/Grundwasser, die für die nachhaltige qualitative Sicherung wichtiger Boden- und Trinkwasserressourcen entscheidend ist. Die Kenntnis über die Ausbreitungsmechanismen hat wesentliche gesellschaftliche und wirtschaftliche Bedeutung:

- Schaffung der wissenschaftlichen Grundlagen für den zukünftigen Einsatz von Nanopartikeln im Boden- und Grundwasserschutz.
- Gesellschaftliche Aufklärung bezüglich Verhalten und Wirkung von synthetischen Nanopartikeln im Boden.
- Vermeidung von polarisierenden Ansichten in weiten Teilen der Gesellschaft bezüglich der Nanotechnologie und dem Risiko der Verschmutzung von Boden und Grundwasser.
- Vermeidung von eventueller Kontamination trinkwasserrelevanter Grundwasserressourcen und damit verbundenen Sanierungskosten.
- Vermeidung von Folgekosten aus der Verbreitung von Nanopartikeln in unterirdischen Systemen, z.B. Boden- und Wasseraufbereitung oder medizinische Behandlung pathologischer Befunde, die durch Nanopartikel verursacht werden.

Das Projektkonsortium das NANOFLOW bildet setzt sich aus den drei folgenden Partnern zusammen:

- Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Bio- und Geowissenschaften - Agrosphäre (IBG-3),
- Postnova Analytics GmbH (PA) und dem Projektkoordinator
- RWTH Aachen University, Lehrstuhl für Ingenieurgeologie und Hydrogeologie (LIH).

Dieser Abschlussbericht bezieht sich lediglich auf die Arbeiten, die seitens des LIH durchgeführt wurden.

1.1 Aufgabenstellung

Aufgabenstellung des Forschungsprojektes NANOFLOW war die Erforschung der Auswirkung synthetischer Nanopartikel auf die Umwelt. Im Fokus standen die Mobilität bzw. Deposition im Boden und im Grundwasser.

Es wurden Basistechniken und Standardtestverfahren der Ingenieur- und Hydrogeologie zur Bestimmung relevanter Wirkmechanismen und –schwellen in Bezug auf die Mobilität von Nanomaterialien im ungesättigten, teil- und vollgesättigten Untergrund adaptiert. Dabei wurde die Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Untergrunds und der Wechselwirkung mit der Art der Nanopartikel sowie die Abhängigkeit von hydrochemischen Bedingungen untersucht. Hierzu wurden etablierte Labortestverfahren sowie Lysimeter aus der Ingenieur- und Hydrogeologie und angrenzenden Naturwissenschaften angepasst und eingesetzt. Aus den Versuchsergebnissen wurden Gesetzmäßigkeiten mit dem Fokus auf die Transporteigenschaften der eingesetzten Nanopartikel abgeleitet bzw. die Übertragbarkeit bestehender Transportgesetze des kolloidalen Transports in Abhängigkeit des Kompartiments untersucht bzw. geprüft. Mathematische Modelle wurden genutzt, um die Ausbreitung von synthetischen Nanopartikel im wassergesättigten und ungesättigten Untergrund zu prognostizieren und wissenschaftlich fundierte Risikoabschätzungen durchführen zu können.

Zudem wurde zur Charakterisierung der synthetischen Nanopartikel im Bereich Grundwasser und Boden die Messtechnik der FI-FFF weiterentwickelt und angewendet. Dies war nötig, da die Analytik von Umweltproben durch hohe Hintergrundbelastungen besondere Anforderungen stellen, welche mit der FI-FFF bewältigt werden können.

Am Lehrstuhl für Ingenieurgeologie und Hydrogeologie wurde der Transport synthetischer Nanopartikel im wassergesättigte Bereich erforscht. Hierbei wurde in Laborversuchen der Effekt von Strömungsgeschwindigkeit und Chemie der Bodenlösung auf das Transportverhalten und die Stabilität verschiedener Nanopartikel Dispersionen in Böden und Gesteinen untersucht. Zusätzlich wurde mit Hilfe des Projektpartners Postnova Analytics eine Charakterisierung der Materialien mit dem Verfahren der Fluss-Feldflussfraktionierung vorgenommen. Erkenntnisse bezüglich der Anwendbarkeit bestehender Gesetzmäßigkeiten aus dem Partikeltransport und der Kolloidchemie konnten dadurch gewonnen werden. Fragestellungen bezüglich des variabel gesättigten Untergrundes wurden durch die Projektpartner am Forschungszentrum Jülich (IBG-3) bearbeitet.

Die wissenschaftlichen Arbeitsziele des Vorhabens sind im Wesentlichen:

- Verhalten und Wechselwirkung von synthetischen Nanopartikeln in Boden und Grundwasser,
- relevante Wirkschwellen synthetischer Nanopartikel bezüglich der Funktionalität von Boden und Grundwasserleiter gegenüber Schadstofftransport,
- Mobilität und Stabilität bzw. Transformation synthetischer Nanopartikel in variabel wassergesättigten und wassergesättigten Milieus bezüglich Agglomerationen,
- entsprechende Zusammenhänge in Abhängigkeit der synthetischen Nanopartikel, den durchflossenen Medien und der Zusammensetzung des Fluids und
- Co-Transport von Schadstoffen an Nanopartikeln und die resultierenden Auswirkungen auf die subterrane Umwelt zu erforschen.

Dabei wird die Übertragung der Ergebnisse bisheriger internationaler Forschung an weitgehend inerten Materialien auf natürliche Matrices ausgedehnt.

Die wissenschaftlich-technischen Arbeitsziele des Vorhabens sind:

- Adaption standardisierter Prüf- und Messmethoden bezüglich relevanter Stofftransportprozesse unter Berücksichtigung neuester wissenschaftlicher Publikationen aus dem Bereich Nanotechnologie.
- Verbesserung und Anpassung der Feld-Flussfeldfraktionierung (Fl-FFF) zur quantitativen Bestimmung und Charakterisierung von Nanopartikeln auf den subterranean Umweltbereich und den damit verknüpften Fragestellungen.

1.2 Randbedingungen und Voraussetzungen

In Deutschland ist die Erforschung der Umweltauswirkungen von synthetischen Nanomaterialien in Bezug auf den subterrestrischen Raum sehr begrenzt. Zu Beginn des Projekts sind in Deutschland auf diesem speziellen Gebiet keine Forschungsaktivitäten erfolgt und für die Öffentlichkeit sichtbare Projekte mit dem oben beschriebenen Schwerpunkt hat es bisher nicht gegeben. An dieser Tatsache hat sich bisher nur wenig geändert. Auch wenn sich die diesbezüglichen Forschungsaktivitäten in der Projektlaufzeit in anderen Ländern gesteigert haben, kommen die meisten Forschungsergebnisse aus Nordamerika und nur vereinzelt aus Europa. Der Schwerpunkt der Erforschung der Mobilität nanoskalierter, synthetischer Materialien im Untergrund war in den Jahren vor dem Vorhaben NANOFLOW, auf Deutschland bezogen, die Anwendung in der Abwasseraufbereitung oder für den Einsatz zur Sanierung kontaminierter Grundwasserleiter beschränkt und wird in diesem Bereich auch weiterhin entwickelt.

Vor diesem Hintergrund integriert sich das Projekt NANOFLOW in der internationalen Forschungslandschaft hinsichtlich der Erforschung der Mobilität synthetischer Nanomaterialien, um in Zusammenarbeit mit Entwicklern aus der Industrie, vorhandene Methoden der Partikeldetektion zu verfeinern und auf den subterranean Umweltbereich anzuwenden.

In Bezug auf hydraulische Tests und der Charakterisierung von porösen Medien sowie des Trans-

ports gelöster Stoffe in solchen Medien, hat der universitäre Projektpartner bereits zu Beginn des Vorhabens weitreichende Erfahrung. Der Umgang mit synthetischen Nanomaterialien und deren Analytik musste zu Projektbeginn erlernt werden. In NANOFLOW ist die Infrastruktur zur Partikelanalytik aufgebaut und entsprechende Messmethoden in Zusammenarbeit mit dem industriellen Partner erarbeitet worden. Das Ziel, die zu untersuchenden Nanomaterialien mit einem standardisierten Verfahren als Grundlage für die Durchführung von aussagekräftigen Transportversuchen durch poröse Medien zuverlässig nachzuweisen und zu quantifizieren, wurde erreicht.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt NANOFLOW wurde vom 1.10.2009 bis zum 30.09.2012 durch das BMBF gefördert. Die Arbeiten gliederten sich in vier Arbeitspakete:

- AP1: Entwicklung der Laborinfrastruktur/Probenvorbereitung (LIH, IBG-3, PA)
- AP2: Laborversuche zur Mobilität der Nanopartikel (LIH, IBG-3)
- AP3: Strukturanalyse zur Transformation der Partikel und Wechselwirkungen mit dem durchflossenen Medium (LIH, IBG-3, PA)
- AP4: Ableitung von Gesetzmäßigkeiten zum Partikeltransport, Modellbildung und Risiko-studie (LIH, IBG-3)

Die Arbeitsschwerpunkte der Projektpartner lagen dabei folgendermaßen:

- Transport, Diffusion, Sorption und Fällung der Nanopartikel im wassergesättigten Milieu: LIH
- Mobilität und/oder Retentionsverhalten der Nanopartikel unter ungesättigten und gesättigten Bedingungen: IBG-3
- Untersuchungen zum Partikeltransport in realen Freilandsystemen: IBG-3
- Verbesserung und Anpassung der FFF-Analytik: PA

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde

Zu Beginn des Vorhabens NANOFLOW war die Forschung mit synthetischen Nanopartikeln im Untergrund stark anwendungsorientiert. So wurden Eisen-Nanopartikel im wassergesättigten Untergrund im Zusammenhang mit Sanierungsmaßnahmen kontaminierter Grundwasserkompartimente untersucht (de Boer et al., 2007). Auch der Einsatz von kolloidaler Aktivkohle zur Errichtung von Sorptionsbarrieren und kolloidale Aktivkohle mit Eisen-Reaktivkomponenten bezüglich Adsorptions-Reaktions-Systeme für den in-situ-Einsatz bei der Grundwasserreinigung sind jüngste Entwicklungen mit Nanopartikeln in Grundwassersystemen (Mackenzie et al., 2005, 2008). Auch Titandioxid-Nanopartikel können zur Entfernung von volatilen organischen Bestandteilen

aus dem Abwasser genutzt werden (Rickerby, 2008).

Untersuchungen zum Auswaschungsverhalten von Nanopartikeln aus Gebäudematerialien haben gezeigt, dass synthetische Titandioxid-Nanopartikel (TiO_2) durchaus in Oberflächengewässer gelangen können (Kaegi et al., 2008). Auch über die Uferfiltration können grundsätzlich diese Partikel ins Grundwasser gelangen. Simulationen über die Risiken bei der Freisetzung von Nanopartikel ergaben, dass TiO_2 -Nanopartikel in kleinen, stark mit aufbereitetem Wasser belasteten Fließgewässern durchaus in „größeren“ Mengen auftreten könnten (Mueller & Nowack, 2008).

Durch die geringe Größe von Nanopartikel ist anzunehmen, dass sie leicht durch ein gesättigtes poröses Medium transportiert werden, da die effektiven Porendurchmesser von Böden typischerweise größer als 1000 nm sind. Versuche mit verschiedenen Nanopartikel (Fullerene und verschiedene Oxide) in künstlichen Medien (Glaskügelchen) zeigen, dass der Transport bzw. die Retention möglicherweise von der Durchflussgeschwindigkeit, aber auch von der Ionenstärke der Bodenlösung abhängig ist (Lecoanet & Wiesner, 2004; Lecoanet et al., 2004; Espinasse et al., 2007; Szenknect et al., 2008). Diese Versuche beschränken sich jedoch auf den Labormaßstab ohne Einsatz realer Böden. Allerdings kann man hieraus verwendbare Ansätze für den Umgang mit Nanopartikeln bei solchen Experimenten ableiten. Bei der Arbeit mit Nanopartikeln ist deren Stabilität, d.h. der Hang zur Aggregatbildung ein wesentlicher Punkt. So variieren die Aggregatgrößen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung sowie deren molekularen Zusammensetzung (Vikesland et al., 2008; Deguchi et al., 2001; Forstner et al., 2005). Die Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie (DLVO) kann auf die Effekte von Elektrolytspezies und deren Konzentration auf die daraus resultierende elektrostatische Wechselwirkung zwischen Nanopartikel und Lösung angewendet werden (Pennell et al., 2008). Danach ist die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Partikeln zusammengesetzt aus Abstoßungsenergie der elektrischen Doppelschicht und der van-der-Waalschen Anziehungskraft. Die DLVO-Theorie kann aber auch auf die Interaktion zwischen Boden- und Nanopartikel angewendet werden. Experimente an Sandproben und nC60-Aggregaten bestätigen die Annahmen durch die DLVO-Theorie (Wang et al., 2008b).

Die wesentlichen Transportparameter von Nanopartikel in wassergesättigten Medien sind Advektion, hydrodynamische Dispersion (Dispersion und molekulare Diffusion) und Partikeldeposition (Pennell et al., 2008). Beim Transport durch poröse Medien sind mehrere Mechanismen der Retention und Deposition möglich. Dazu gehören „Siebung“ in kleinsten Porenkanälen, Sedimentation und Diffusion an Bodenpartikel sowie Sedimentation von größeren Partikel bzw. Partikelaggregationen durch Gravitation. Zur Quantifizierung der Prozesse wird im Wesentlichen die sogenannte „trajectory theory“, auch „clean-bed filtration theory“ genannt (Yao et al., 1971). Dabei ist die Übertragbarkeit dieser Theorie auf synthetische Nanopartikel kaum durch wissenschaftliche Untersuchungen belegt (Pennell et al., 2008). Nach Pennell et al. (2008) ist eine weiterführende Forschung der Zusammenhänge von synthetischen Nanopartikeln und natürlichen Böden unter besonderer Berücksichtigung der organischen Bodensubstanz, anthropogenen, organischen Stoffeinträgen und Tonmineralen dringend erforderlich.

In variabel gesättigten Medien ist der Kolloidtransport im Vergleich zu wassergesättigten Bedingungen weitaus komplizierter. Die Anwesenheit von Luft und die damit verbundene Wasser/Luft-Grenzfläche bedingt weitere retardierende Mechanismen. So können eingefangene Luftblasen Nanopartikel an der Oberfläche binden („interfacial adsorption“) oder Porenkanäle verkleinern, die

somit für den Partikeltransport nicht mehr zur Verfügung stehen („film straining“) (Chen & Kibbey, 2008). Neben den Transportprozessen, die in gesättigten porösen Medien ablaufen, ist eine Vielzahl weiterer Einflussfaktoren zu beachten. Wasserabstoßende bzw. wasserbindende Kolloide verhalten sich zum Beispiel unterschiedlich bezüglich der Adsorption an der Luft/Wasser-Grenzfläche (Wan & Wilson, 1994; Schäfer et al., 1998; Lazouskaya et al., 2006). Auch elektrostatische Wechselwirkungen an der Luft/Wasser-Grenzfläche und die Form von Kolloiden sind relevant für den Kolloidtransport (Saiers & Lenhart, 2003; Torkzaban et al., 2006; Wan & Tokunaga, 2002). Die Grenzfläche zwischen Wasser-Luft-Feststoff wird als mindestens genauso effektiv in Bezug auf die retardierende Wirkung eingeschätzt, wie die Luft/Wasser-Grenzfläche (Gao et al., 2004; Zevi et al., 2006; Crist et al., 2005) und experimentelle Ergebnisse legen nahe, dass dieser Prozess durch die klassischen Anhaftungstheorien falsch eingeschätzt wird (Gargiulo et al., 2007a,b). Zusätzlich ergeben sich noch Transporteffekte durch instationäre Fließbedingungen und Hystereseeffekte im Zusammenhang mit Wassergehalt und Saugspannung bei der Aufsättigung bzw. Entwässerung von Böden (Saiers & Lenhart, 2003; Keller & Sirivithayapakorn, 2004).

Die meisten Studien bezüglich Kolloidaltransport unter variabel gesättigten Bedingungen sind auf natürliche Partikel bezogen und nur wenige Informationen sind über synthetische Nanopartikel verfügbar. Darüber hinaus wurden die meisten Studien unter stationären Bedingungen durchgeführt. Forschungsbedarf wird auch im Zusammenhang mit der Verteilung von retardierten Nanopartikeln entlang des Transportweges und unter Freilandbedingungen gesehen (Chen & Kibbey, 2008).

Die mobilen Nanopartikel können auch als Trägermaterialien für anthropogene Schadstoffe fungieren. Dieser sogenannte Co-Transport kann erhöhte Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser verursachen. Während die Sorption von ausgewählten Chemikalien an Nanopartikeln als Forschungsthema erkannt wurde (Peng et al., 2003; Lu et al., 2005; Cheng et al., 2005; Chen et al., 2007; Cho et al., 2008), ist der Co-Transport durch Nanopartikel weitgehend unerforscht. Ein wesentlicher Anteil der Nanopartikel wird von der Bodenmatrix retardiert. Dieser Vorgang führt u.a. zur Entstehung von neuen biogeochemischen Grenzflächen, die wiederum die Retention von Umweltchemikalien in Böden grundsätzlich beeinflussen können. Auch über diese Deposition von Nanopartikeln im Boden ist bisher sehr wenig verstanden.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Ganz wesentlich ist an dieser Stelle die Zusammenarbeit des LIH mit den Projektpartnern am IBG-3 des Forschungszentrum Jülich, vertreten durch Herrn Erwin Klumpp sowie die Doktorandinnen Daniela Kasel und Yan Liang, und den Projektpartner Postnova Analytics in Landsberg am Lech, vertreten durch Herrn Dr. Klein und unterstützt durch Evelyn Moldenhauer zu nennen. Durch regelmäßige Projekttreffen sowie weiteren Treffen unter den Projektpartnern konnte durch fachliche Diskussionen und Austausch von Laborinfrastruktur eine positive und konstruktive Projektbearbeitung mit entsprechenden Arbeitsergebnissen erzielt werden. Mit den Partnern in Jülich fand ein reger Austausch vor allem durch die Doktorandinnen statt, welche sich regelmäßig trafen und u.a. gemeinsam an einzelnen Problemstellungen arbeiteten. Zudem konnte am

Forschungszentrum Jülich Messeinrichtungen wie Dynamische Lichtstreuung und ICP-MS durch den LIH genutzt werden. Der Projektpartner Postnova Analytics hat den LIH bei dem Aufbau der Hardware der Fluss-Feldflussfraktionierung sowie projektbegleitend bei der Entwicklung und Verbesserung von Messmethodik und Instandhaltung des Gerätes unterstützt. Die Projektbearbeiter Dr. Christoph Neukum und Anika Braun wurden zudem im Hause von Postnova Analytics in Landsberg am Lech in der Anwendung der FI-FFF geschult.

Darüber hinaus wurde mit verschiedenen Einrichtungen der RWTH Aachen bei der Durchführung von Messungen zusammengearbeitet. Hier seien zu nennen das Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GFE) zur Erstellung von Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM), das Institut für Physikalische Chemie (IPC) für Messungen mit einem Malvern Zetasizer (Dynamische Lichtstreuung), das Werkzeugmaschinenlabor (WZL) für die Durchführung von Computertomographie Messungen sowie Messungen der Oberflächenrauigkeit an Sandsteinproben, das Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre (IML) zur Durchführung von Messungen mit ICP-OES bzw. ICP-MS sowie das Institut für Applied Geophysics and Geothermal Energy (GGE) bei der Messung von Strömungspotentialen.

Letztendlich konnten über die Young Nano Initiative, welche im Rahmen der NanoNature und NanoCare Projekte von Doktoranden zum fachlichen Austausch gegründet wurde, Kontakte zu anderen Instituten, u.a. an der Universität Stuttgart, der Technischen Universität Berlin, der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel sowie dem Helmholtz Zentrum für Umweltforschung geknüpft werden. Die Doktorandin Anika Braun hat in diesem Zusammenhang mit zwei Vorträgen bei Young Nano Treffen die Gruppenarbeit mitgestalten können (13, 17).

2 Eingehende Darstellung des Projektes

2.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Die Zuwendung wurde in erster Linie dazu verwendet eine Doktorandin und zeitlich begrenzt weitere wissenschaftliche Mitarbeiter zu finanzieren. Die zeitlich begrenzte Finanzierung von Projektmitarbeitern war am Projektanfang notwendig, da über einen längeren Zeitraum keine geeignete Person zu Projektbearbeitung gefunden wurde und so Teilaufgaben von einem qualifizierten Mitarbeiter des LIH übernommen wurde. Darüber hinaus ist insbesondere am Projektende zeitlich begrenzt auf wissenschaftliche Mitarbeiter zurück gegriffen worden, um zeitaufwendige Laborarbeiten innerhalb der Projektlaufzeit abschließen zu können.

Die Arbeiten gliedern sich in vier Arbeitspakete, welche von der Entwicklung der Laborinfrastruktur (AP1) über die Durchführung von Laborversuchen zur Mobilität der Nanopartikel (AP2) und die nachfolgende Strukturanalyse der Nanopartikel und der durchströmten Medien (AP3) bis hin zur Ableitung von Gesetzmäßigkeiten zum Partikeltransport, Modellbildung und Risiko-studie (AP4) reichen. In den folgenden Abschnitten werden die jeweils im Rahmen der einzelnen Arbeitspakete durchgeführten Arbeiten und die erzielten Ergebnisse im Detail ausgeführt.

Zudem wurde die Zuwendung für den Aufbau der Laborinfrastruktur, die Beschaffung von Nanopartikel Proben und Verbrauchsmaterialien für die Laborversuche und Fl-FFF-Messungen sowie für Probenanalyse bei Dritten verwendet.

2.1.1 AP 1: Entwicklung der Laborinfrastruktur/Probenvorbereitung

Stand der Technik/Wissenschaft

Eine intensive Studie von nationalen und internationalen Publikationen und Berichten im Hinblick auf spezielle Laborverfahren zur Bewertung des kolloidalen Transports bildeten den ersten Bestandteil des AP 1. Deshalb wurde zu Projektbeginn eine umfangreiche Literaturrecherche und -auswertung durchgeführt, um den internationalen Wissensstand zu erfassen. Die Recherche nach relevanter internationaler Literatur ist über die gesamte Projektlaufzeit wiederholt durchgeführt worden. Der Literaturrecherche folgten Adaption und Aufbau der vorhandenen Labortestverfahren zur Bestimmung der relevanten Transportparameter. Die Ergebnisse hierzu sind in den Ausführungen zu AP 2 dargestellt.

Laborversuche zur Charakterisierung der eingesetzten Materialien

Die bei den Laborversuchen eingesetzten Materialien wurden hinsichtlich ihrer physikalischen, und, wo notwendig, ihrer chemischen Eigenschaften untersucht, um die notwendigen Randbedingungen für die sich an die Laborversuche anschließenden Modellierungen zu bekommen. Neben den wichtigen Modellrandbedingungen ist weiterhin die Kenntnis der physikalischen und chemischen Bedingungen, die den Partikeltransport bestimmen für die Interpretation der Messdaten notwendig.

Gesteinsmaterialien Die Untersuchungen zum Transportverhalten von synthetischen AgNP im geklüftet, porösen Medien sind an zylindrischen Sandsteinproben erfolgt. Es sind jeweils Proben der reinen Matrix, partiell geklüftete Proben sowie Matrixproben mit einer Einzelkluft in die Versuchsreihen einbezogen. Drei verschiedene Sandsteine sind in der Untersuchung berücksichtigt, die sich in Bezug auf mineralischer Zusammensetzung und Porosität unterscheiden. Dies sind im Detail: Herzogenrather Sandstein (Identifikationsnummer 4), Obernkirchner Sandstein (Identifikationsnummer 14) und ein Sandstein aus der Solling-Formation des Buntsandsteins (Identifikationsnummer 10). Die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Gesteinsarten sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Die originären Probenkörper sind quadratisch mit Kantenlängen von 10 cm, aus denen zylindrische Proben für die Durchflusseperimente gewonnen worden sind.

Eigene Messungen mit Quecksilberporosimetrie (Autopore IV Serie 9500, Micrometrics GmbH, Institut für Bauforschung, RWTH Aachen) ergeben Gesamtporositäten von rund 20 % für den Herzogenrather Sandstein, 17 % für den Obernkirchner Sandstein und 10 % für den Solling. Die Porenöffnungsweiten der drei Sandsteine sind sehr unterschiedlich. Während der Herzogenrather Sandstein eine sehr enge Verteilung mit einem mittleren Porenradius von 21 μm hat, sind die Porenradien bei den anderen Sandsteinen vergleichsweise klein (Tabelle 2.1). Der Obernkirchner Sandstein hat eine bimodale Porenöffnungsverteilung mit Maxima bei 4 bzw. 0,9 μm und Porenanteilen von 44 bzw. 18 % an der Gesamtporosität. Die mittlere Porenöffnungsweite liegt bei 3,8 μm . Der Solling hat das Maximum der Porengrößenverteilung bei rund 0,3 μm und einen assoziierten relativen Porenanteil von rund 10 % in Kombination mit einer sehr breiten Verteilung. 86 % aller Porenöffnungsweiten sind beim Solling kleiner als 1 μm . Die mittlere Porenöffnungsweite liegt beim Solling bei 0,3 μm und rund 10 % der Poren haben eine Porenöffnungsweite kleiner als 50 nm.

Am Lehrstuhl für Applied Geophysics and Geothermal Energy der RWTH Aachen sind die drei Gesteine hinsichtlich ihrer Strömungspotentiale untersucht worden. Details zu dem Messaufbau und den Ergebnissen sind bei Triebe (2012) nachzulesen. Aus den gemessenen Strömungspotentialen lassen sich die Zetapotentiale berechnen. Für den Solling berechnet sich das Zetapotential zu lediglich -5 mV und für den Obernkirchner Sandstein zu -10 mV. Alle Messungen sind mit geringmineralisiertem Wasser (elektrische Leitfähigkeit zwischen 16 und 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$) und neutralem pH-Wert durchgeführt. Für den Herzogenrather Sandstein liegen keine plausiblen Messungen vor. Literaturwerte des Zetapotentials für Modellsysteme aus Quarzsand liegen in Abhängigkeit vom pH-Wert zwischen -30 mV und -60 mV (Wang et al., 2008a; Solovitch et al., 2010). Für

Tabelle 2.1: Zusammensetzung und Porosität der für die Untersuchungen verwendeten Sandsteine (Daten aus: Fitzner & Kownatzki (1991) und persönliche Kommunikation).

	Herzogenrather Sandstein	Obernkirchner Sandstein	Solling
Quarz (%)	95	82,4	53
Feldspat (%)	-	1,6	14,1
Gesteinsfragmente (%)	5	3,8	5,4
Tonminerale (%)	-	10,4	6,4
		(Kaolinit/Illit)	(Chlorid/Illit)
Fe-Oxide/Hydroxide (%)	-	0,2	14,2
Karbonat (%)	-	-	3,2
Glimmer (grobkörnig) (%)	-	-	-
Chlorit (grobkörnig) (%)	-	0,8	2,3
Schwerminerale (%)	akzessorisch	0,5	0,5
Opake Substanzen (%)	-	0,3	0,9
Dichte (g/cm ³)	2,07	2,09	2,3
Mittlere Kongröße (mm)	~0,2	0,1	0,12
Rohdichte (g/cm ³)	2,1	2,18	2,34
Porosität, effektiv (%)	k.A.	~12	~9
Gesamtporosität (%)	~23-26	~18	~12

den Herzogenrather Sandstein wird bei den Berechnungen der Grenzflächenenergien ein Wert von -45 mV veranschlagt, da die Versuche bei einem „mittleren“ pH-Wert von 7 durchgeführt wurden.

Alternativ wurde an Suspensionen mit gemahlene Gesteinsproben bei unterschiedlichen Elektrolytgehalten die elektrophoretische Mobilität gemessen. Hieraus konnten die Zetapotentiale abgeleitet werden. Diese Untersuchungen wurden am IBG-3 des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Demnach sind die Zetapotentiale für alle drei Gesteine bei allen Hintergrundkonzentrationen negativ und schwanken zwischen rund -55 mV beim Herzogenrather Sandstein und -13 mV beim Solling.

Alle Gesteinsproben sind vor der AgNP Applikation hydraulisch charakterisiert und anhand von Tracerexperimenten sind die Transporteigenschaften bezüglich gelöster Stoffe bestimmt worden. Die Versuchsanordnung ist vorab sowohl für den verwendeten Markierungsstoff als auch für Silber in Durchströmungsexperimenten auf Stoff- bzw. Partikelrückhalt untersucht worden, die beide vernachlässigbar gering waren.

Bodenmaterialien In den am LIH durchgeführten Versuchen zum Transport von Nanopartikeln im Boden kamen Glaskügelchen mit einem mittleren Durchmesser von 300-400 µm als inertes Referenzmaterial und zwei einheimische Böden zum Einsatz. Die Böden, ein Sand und ein Schluff stammen beide aus Versuchsfeldern des Projektpartners IBG-3 und sind bereits relativ gut charakterisiert. In Tabelle 2.2 sind einige wichtige Eigenschaften der Böden zusammengestellt. Für den Schluff liegen zudem Informationen über die mineralogische Zusammensetzung vor, welche im Rahmen der Dissertation von Michael Burkhardt (Burkhardt, 2003) mit Röntgendiffraktometrie bestimmt wurde (Tabelle 2.3). Diese Information ist für den Schluffboden von besonderer

Tabelle 2.2: Kennwerte der für die Durchströmungsversuche verwendeten Böden.

		Kaldenkirchen	Merzenhausen
pH-Wert		5.435	7.2
Sand	%	74.25	6.4
Schluff	%	22.35	78.2
Ton	%	3.4	15.4
Lagerungsdichte	g/cm ³	1.435	1.57
Porosität	%	47.15	46.3
Grobporen	%	30.9	12.9
Mittelporen	%	11.9	14.7
Feinporen	%	4.35	18.7

Tabelle 2.3: Mineralogie des Merzenhausener Bodens, aus Burkhardt (2003).

Fraktion	Mineralogie
Sand (6,4 %)	Quarz
Schluff (78,2 %)	90 % Quarz
	Feldspat
Ton (15,4 %)	70 % Illit
	9 % Chlorit/Vermiculit
	12 % Kaolinit
	9 % Quellfähige Wechsellagerungsminerale (Illit-Smektit)

Relevanz, da er zu 15% aus Ton besteht. Tonminerale haben eine besonders große Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen, wodurch Tonoberflächen besonders interessant für die Deposition von Nanopartikeln sind. Zudem können quellfähige Tonminerale die hydraulischen Eigenschaften des Bodens durch Quellen verändern.

Für die weitere Charakterisierung der Materialien sollte die Oberflächenladung bestimmt werden, was sich aufgrund der Anforderungen an die Proben als schwierig herausgestellt hat. Für eine Messung mit dynamischer Lichtstreuung, die wohl gängigste Methode zur Bestimmung der Oberflächenladung bzw. des Zetapotentials über die Messung der elektrophoretischen Mobilität, müssen die Bodenkörner zunächst kleingemahlen werden. Im kleingemahlten Zustand ist es jedoch fraglich, ob die gemessene Oberflächenladung überhaupt repräsentativ für das ungestörte Material ist. Daher wurden für die Charakterisierung der Oberflächenladung der Boden- und Gesteinsmatrices wo keine eigenen Messwerte vorlagen Werte aus der Literatur als Annahme übernommen. Generell hängt das Zetapotential ab von pH-Wert sowie Ionenstärke und Valenz der gelösten Ionen. Bei den meisten Versuchen wurde entweder deionisiertes Wasser, 10 mM NaNO₃ oder 1 mM Ca(NO₃)² verwendet. Der pH-Wert lag dabei stets um 6. In der Literatur werden für Quarzsand und Glaskügelchen meist leicht bis stark negative Oberflächenladungen angegeben. Bei Elimelech & O'Melia (1990) wird beispielsweise für Glaskügelchen in Abhängigkeit von der Konzentration gelöster KCl Ionen ein Zetapotential zwischen -60 und -10 mV angegeben.

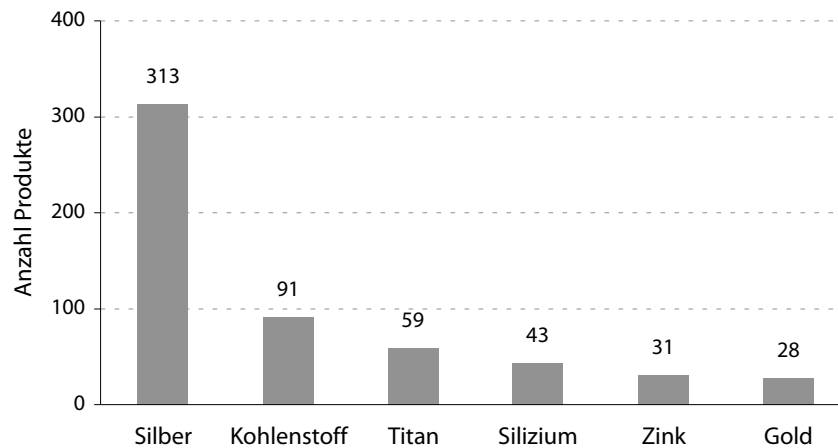


Abbildung 2.1: Im Jahr 2011 häufig in Konsumgütern verwendete Nanopartikel. Nach Project on Emerging Nanotechnologies (2012), eine Onlinedatenbank für Produkte mit Nanopartikeln.

Nanopartikel Bei den am häufigsten in Konsumgütern verwendeten synthetischen Nanomaterialien handelt es sich um Silber (Ag), Kohlenstoff (C), z.B. in Form von Kohlenstoffnanoröhrchen oder Fullerenen (C₆₀) und Titan (Ti), bzw. Titandioxid (TiO₂) (Abbildung 2.1). Aufgrund der besonderen Relevanz, die wegen seiner häufigen Verwendung dem Silber zukommt, wurden Silbernanopartikel (AgNP) sowohl am LIH (wassergesättigt) als auch am IBG-3 (wassergesättigt bis teilgesättigt) untersucht. Zudem wurde TiO₂ als weiteres Material untersucht. Da sich nach den ersten Versuchen zeigte, dass mit TiO₂ Nanopartikeln aufgrund geringer Stabilität in Dispersionen keine reproduzierbaren Messergebnisse zu gewinnen waren, wurde der Fokus der weiteren Arbeiten am LIH auf AgNP gelegt. Aufgrund ihrer bakteriziden Wirkung werden AgNP unter anderem in Kleidung, an Türknäufen, in Waschmaschinen, für medizinische Geräte oder für Lebensmittelverpackungen verwendet. TiO₂NP werden wegen ihrer optischen Eigenschaften in Kosmetika und Sonnencremes eingesetzt und aufgrund ihrer photokatalytischen Eigenschaften in selbstreinigenden Farben oder für Antifoulingfarben an Booten verwendet.

Die AgNP wurden als Suspension bei der Firma ras materials GmbH (Regensburg) bezogen (AgPURE-W10). AgPURE ist ein offizielles OECD Standardmaterial zur Untersuchung der Auswirkungen von Silbernanopartikeln auf die Umwelt. Seine physikalischen Eigenschaften wurden von verschiedenen unabhängigen europäischen Labors gemessen. Ihre Messungen mit Transmissionselektronenmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie zeigen, dass 99 % der AgNP Durchmesser kleiner 20 nm aufweisen. Laut Hersteller soll die mittlere Partikelgröße bei 15 nm liegen. Messungen mit dynamischer Lichtstreuung ermittelten hydrodynamische Durchmesser von etwa 50 nm (Klein et al., 2011). Die AgNP sind durch den Hersteller mit einem Tensid stabilisiert (mündliche Kommunikation mit ras materials), wodurch die Suspensionen sehr stabil sind. Für die Untersuchung von TiO₂NP wurde das Produkt AEROXIDE TiO₂ P25 der Firma Evonik Industries (Essen) erworben.

Um für die Versuche zur Mobilität der Nanopartikel stets konstante Eigenschaften verwenden zu können, musste zunächst die Probenvorbereitung definiert und optimiert werden. Die herge-

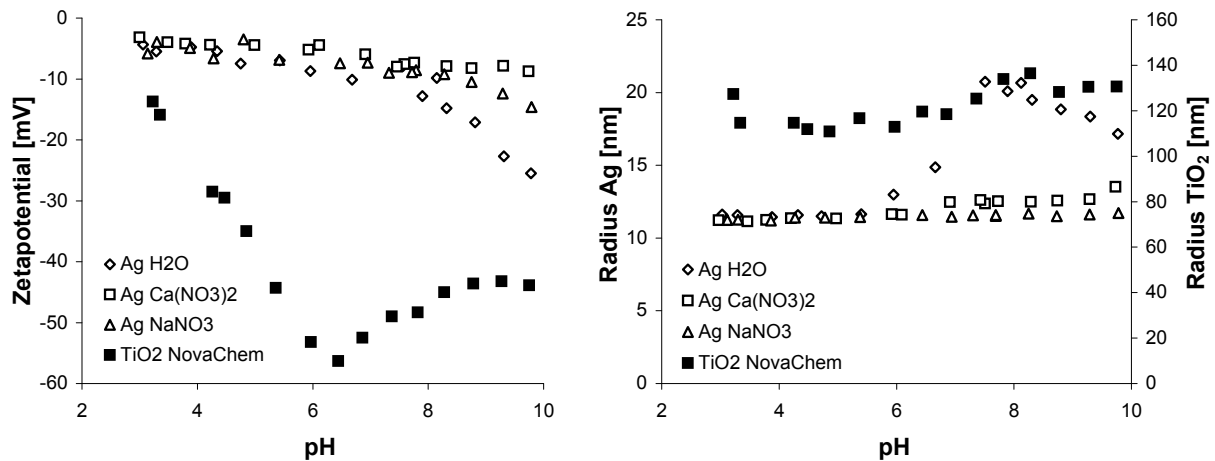


Abbildung 2.2: Zetapotential und hydrodynamische Radien für AgNP in verschiedenen Elektrolytlösungen und für TiO₂ in 0,2 % NovaChem-Lösung.

stellten Proben wurden abschließend hinsichtlich Partikelgröße und Oberflächenladung charakterisiert.

AgNP Da die AgNP bereits in suspensierter Form vom Hersteller bereitgestellt wurden, musste die Stammsuspension mit einer Konzentration von 120 mg/ml lediglich mit H₂O oder der entsprechenden Elektrolytlösung auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden. Durch die Stabilisierung sind die Dispersionen auch bei hohen Konzentrationen und Ionenstärken über lange Zeiträume stabil. Die kritische Koagulationskonzentration, also die Salzkonzentration bei der die Nanopartikel aggregieren und sedimentieren, liegt bei einer AgNP Konzentration von 60 mg/l für NaNO₃ über 500 mMol und für Ca(NO₃)₂ über 100 mMol, wie durch visuelle Beobachtungen über einen Zeitraum von 4 Wochen ermittelt wurde. Durch die hohe kolloidale Stabilität der Suspensionen war zu erwarten, dass Rückhalt in der Boden- bzw. Gesteinsmatrix in erster Linie durch Deposition an Boden-/Gesteinsoberflächen erfolgt und nicht durch Homaggregation und daraus resultierender Siebung von größeren Aggregaten in kleinen Bodenporen. Die AgNP wurden mit der FI-FFF auf ihre Partikelgrößenverteilung analysiert (Abbildung 2.10). Außerdem wurde eine Kalibrierung durchgeführt, um über den UV-Vis Detektor der FI-FFF die Konzentration von Ag-Suspensionen bestimmen zu können. Die Kalibrierung ist detailliert in Kapitel 2.1.1 diskutiert. Generell wurden mit der FI-FFF für AgNP hydrodynamische Durchmesser von etwa 50 nm gemessen. Mit einem Malvern Zetasizer Nano ZS und einem Malvern MPT-2 zur Titration mit 2 M HNO₃ bzw. 0,1 M NaOH wurden pH-Wert abhängige Messungen des Zetapotentials und des hydrodynamischen Radius für AgNP in H₂O, 10 mM NaNO₃ und 1 mM Ca(NO₃)₂ durchgeführt (Abbildung 2.2). Die AgNP weisen in allen drei Hintergrundlösungen ein negatives Zetapotential auf, wobei es im pH-Bereich der Durchströmungsversuche um 6 herum nur schwach negativ ist (-6 bis -10 mV). Die Radien liegen über den gesamten pH-Bereich um 11 bis 12 nm. Eine Ausnahme bildet H₂O, wo im neutralen und basischen Bereich größere Radien bis 20 nm gemessen werden. Zur Validierung wurden die AgNP mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) analysiert. Hier konnte eine Primärpartikelgröße von 15 nm (Durchmesser) nachvollzogen werden (Abbildung 2.3).

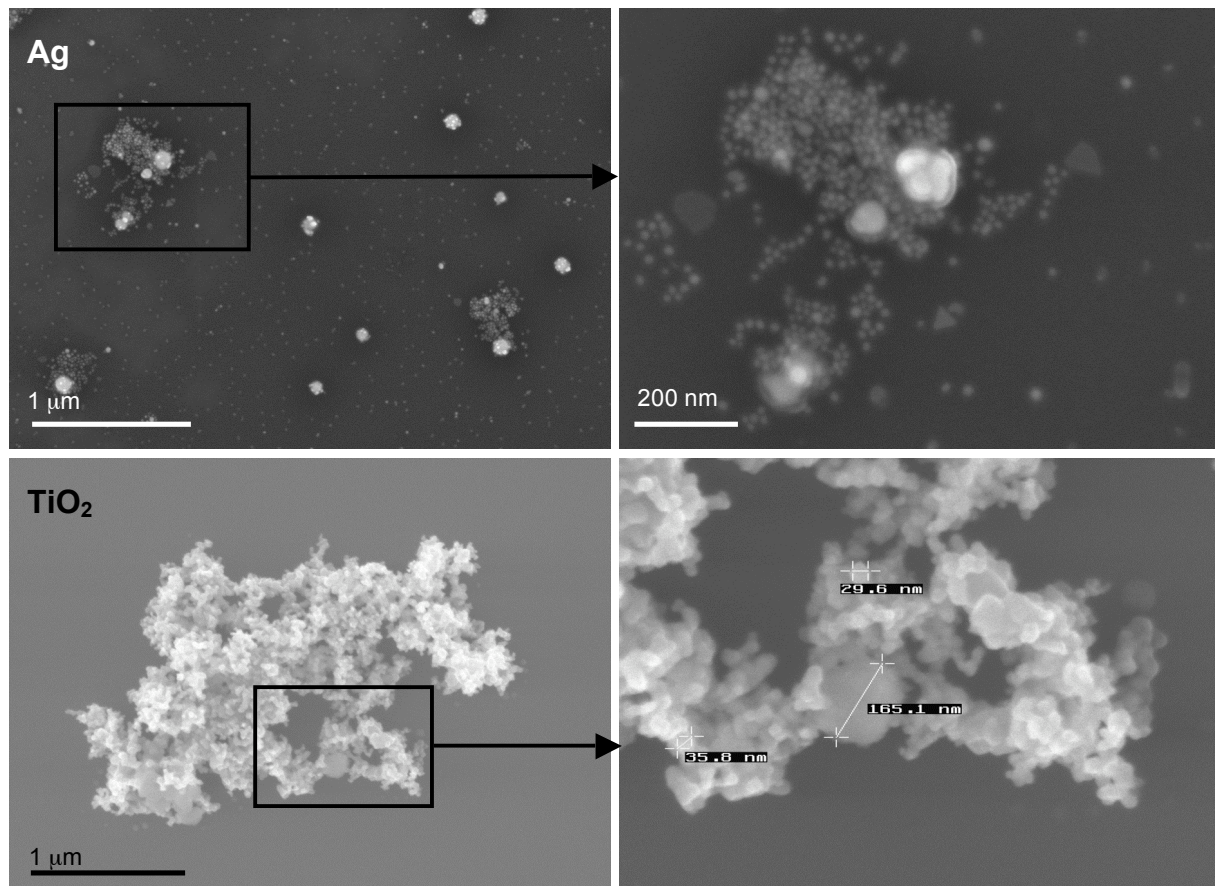


Abbildung 2.3: REM-Aufnahmen von AgNP (oben) und einem größeren Aggregat von TiO₂NP (unten).

TiO₂NP Die TiO₂NP wurden in Pulverform vom Hersteller bereitgestellt. Die Dispergierung der Nanopartikel wurde in Vorversuchen optimiert, um eine möglichst monodisperse Suspension herstellen zu können. Dabei wurde in Anlehnung an eine Empfehlung des National Institute of Standards and Technology (NIST) (Taurozzi et al., 2011, 2010) Ultraschall verwendet, um mögliche Agglomerate von Partikeln aufzubrechen. Die Empfehlung sieht eine 15-minütige Ultraschallbehandlung der Probe mit einem Ultraschallstab (Sonoplus HD 2200, Bandelin, Berlin) bei 50 Watt in einem Pulsmodus vor. Dabei wurde die Probe in einem Eisbad gekühlt, um ein Verdampfen oder Degradieren der Probe zu verhindern. Zusätzlich wurde eine Tensidmischung (NovaChem100, Posntova Analytics GmbH, Landsberg am Lech) getestet. In den Vorversuchen wurden Proben mit unterschiedlichen TiO₂ Konzentrationen in H₂O, unterschiedlich konzentrierten Salzlösungen und einer 0,2 %-igen Tensidlösung hergestellt und über einen längeren Zeitraum hinweg regelmäßig mit der FI-FFF auf die Partikelgrößenverteilung überprüft. Der pH-Wert lag dabei stets um 7. Wie Abbildung 2.4 zeigt, lagen die TiO₂NP nur direkt nach der Ultraschallbehandlung annähernd monodispers vor. Sie tendieren nach unseren Messungen stark dazu Aggregate von 200 bis 600 nm Durchmesser zu bilden und teilweise zu sedimentieren und sind daher stark polydispers. Dieses Verhalten der TiO₂NP wird auch in zahlreichen anderen Studien mit P25 beschrieben (Mandzy et al., 2005; Contado & Pagnoni, 2008; Battin et al., 2009; Boncagni et al., 2009; Rottman et al., 2013). Die höchste Stabilität weisen die TiO₂NP auf, wenn sie mit der Tensidmischung stabilisiert wurden. Da in den Durchströmungsversuchen Proben be-

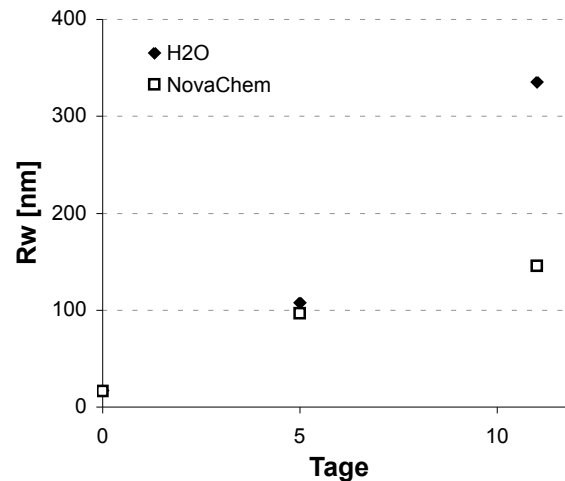


Abbildung 2.4: Aggregatgröße von TiO_2NP , dispergiert in H_2O bzw. der Tensidmischung NovaChem100, im Verlauf von 11 Tagen. Gemessen mit FI-FFF/MALLS.

nötigt wurden, die zumindest über den Zeitraum der Eingabe stabil bleiben, wurde also eine Kombination aus Tensidstabilisierung und Ultraschallbehandlung für die Herstellung der TiO_2 Suspensionen gewählt. Die Analyse einer so hergestellten Probe mit dynamischer Lichtstreuung bei verschiedenen pH-Werten ergab ein stets negatives Zetapotential, welches bei Versuchsbedingungen (pH 7) fast bei -60 mV liegt. Der mittlere hydrodynamische Radius lag um 120 nm. Mit dem REM konnten mehrere Mikrometer messende TiO_2 Aggregate, welche aus Primärpartikeln um die 30 nm bestehen, identifiziert werden (Abbildung 2.3).

Entwicklung der Hardware der FI-FFF

Zur Charakterisierung der Nanopartikel wurde am LIH eine AF2000 (Postnova Analytics GmbH, Landsberg am Lech) zur Fluss-Feldflussfraktionierung (FI-FFF) angeschafft. Das chromatographieähnliche Verfahren ermöglicht die Größentrennung einer Partikelprobe im Bereich von 1 nm bis 1 μm und ihre anschließende Charakterisierung mit verschiedenen Detektoren, wie z.B. UV-Vis Detektion, Lichtstreuung und Massenspektrometrie. Die Größentrennung erlaubt es, auch komplexe, polydisperse Proben zu analysieren und so z.B. auch in einer Probe natürliche von künstlichen Nanopartikeln zu trennen (von der Kammer et al., 2011). In der Fachliteratur wurde in den letzten Jahren mit dem wachsenden Bewusstsein der potenziellen Risiken der Nanotechnologie die Forderung nach neuen Methoden zur Analyse von synthetischen Nanopartikeln in Umweltproben laut, wobei die Feldflussfraktionierung als viel versprechende Technologie angesehen wird (z.B. Gimbert et al., 2003; Hasselöv et al., 2008; Tiede et al., 2008; Alvarez et al., 2009; von der Kammer et al., 2011).

Funktionsweise Bei der AF2000 handelt es sich um ein Gerät zur Asymmetrischen FI-FFF. Die Trennung der Probe erfolgt in einem langen, dünnen Kanal mit einer durchlässigen Kanalunterseite, welcher von einer Trägerflüssigkeit durchströmt wird. Durch die mit einer Membran ausgestattete Kanalunterseite wird die Trägerflüssigkeit teilweise abgezogen, wodurch ein Fluss orthogonal zu der Hauptflussrichtung entsteht. Dieser Querfluss bildet die Kraft, auf der die

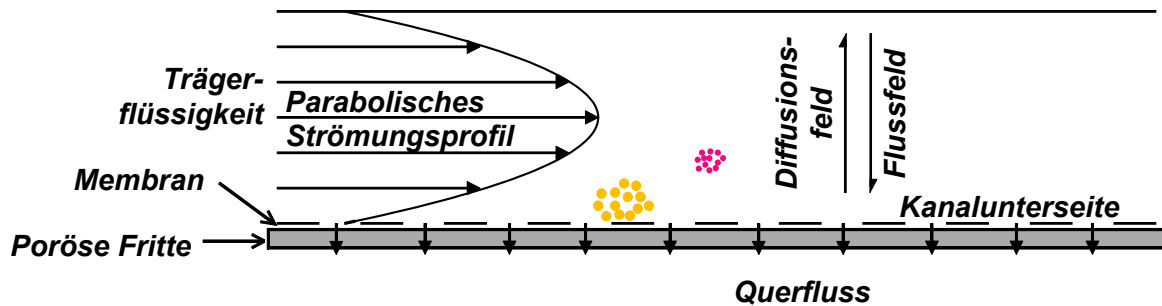


Abbildung 2.5: Trennprinzip bei der asymmetrischen Fluss-Feldflussfraktionierung (Postnova Analytics GmbH).

Größentrennung basiert. Abhängig von ihrem Diffusionskoeffizienten, welcher äquivalent zum hydrodynamischen Durchmesser ist, können die Partikel in der Probe unterschiedlich weit dem Querstrom entgegen in den Kanal hinein diffundieren. Da sich in dem Kanal ein parabolisches Strömungsprofil ausbildet, bewegen sich die kleinsten Partikel, welche am weitesten in das Strömungsfeld hinein diffundieren können am schnellsten (Abbildung 2.5). Dabei ist die Retentionszeit t_R , also die Zeit, nach der ein Partikel den Kanal verlässt etwa proportional zu dem Durchmesser d , der Kanalhöhe zum Quadrat w^2 und dem Verhältnis zwischen Querfluss und Kanalfluss V_X/V_{Ch} . Dabei entspricht der Kanalfluss dem Spitzenfluss minus dem Querfluss.

$$t_R \approx dw^2 \frac{V_X}{V_{Ch}} \quad (2.1)$$

Damit die Probe genügend Zeit hat den Kanal zu erreichen und sich dort zu relaxieren wird sie in einem ersten Schritt im vorderen Teil des Kanals fokussiert. Dies geschieht durch einen Fokusfluss, welcher dem Spitzenfluss entgegen wirkt (Abbildung 2.6). Die Dauer des Fokussierungsschrittes richtet sich nach der Menge der injizierten Probe. Im zweiten Schritt der Messung, dem Elutionsschritt wird der Fokusfluss auf 0 reduziert, der Tip Flow entsprechend erhöht um einen konstanten Detektorfluss beizubehalten, und die Probe kann in Richtung der Detektoren eluieren. Hierbei besteht die Möglichkeit, die Trennkraft, also den Querfluss zu variieren. Dadurch kann die Trennung je nach aufzutrennenden Partikelgrößen optimiert werden. In Abbildung 2.9 ist der zeitliche Verlauf des Querflusses während einer Messung und die Elution von drei verschiedenen Größenstandards dargestellt. Wird der Querfluss über den Verlauf einer Messung reduziert, so wird der Tip Flow entsprechend angepasst um stets einen konstanten Detektorfluss beizubehalten. Nach Ende des Fokussierungsschrittes werden häufig zunächst Verunreinigungen, der Probe durch die Detektoren gespült. Dadurch entsteht der so genannte Void Peak bei einer Retentionszeit von etwa fünf Minuten (Abbildung 2.9).

Der Aufbau des AF2000 Systems ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Das Herzstück des Gerätes bildet der Kanal welcher in einen temperierbaren Ofen eingebaut ist. Der Spitzenfluss und der Fokusfluss werden jeweils von einer Hochdruckpumpe erzeugt. Bevor die Trägerflüssigkeit die Pumpen erreicht wird sie im Solvent Degasser aufbereitet. Das AF2000 Modul regelt den Querfluss mit Hilfe von zwei Spritzenpumpen. Hier befindet sich auch ein Sensor für den Systemdruck. Zwischen die Pumpen und den Kanal geschaltet sind ein manuelles Injektionsventil mit einer 20 μl

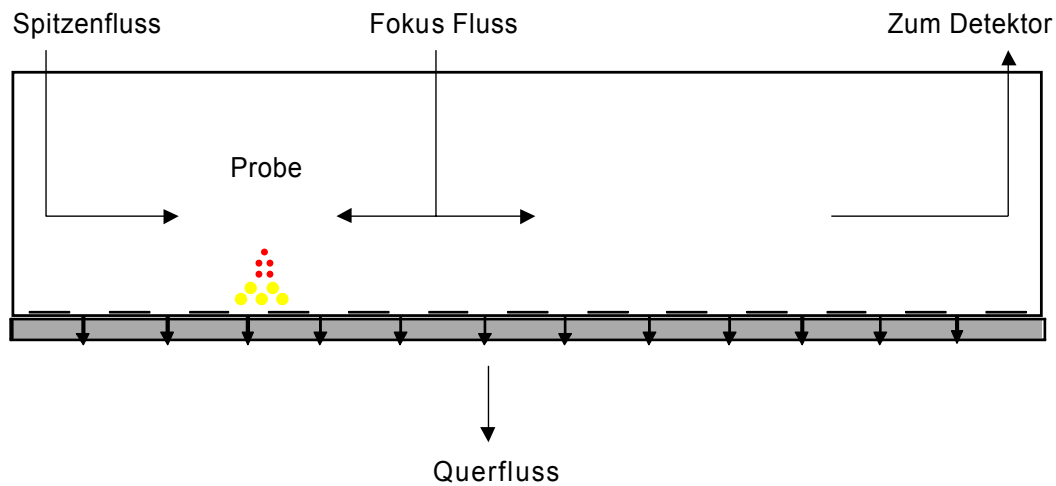


Abbildung 2.6: Flüsse während des Fokussierungsschritts. Die Probe wird mit dem Tip Flow in den Kanal transportiert und dort, wo Tip und Focus Flow aufeinander treffen fokussiert. Währenddessen besteht ein konstanter Fluss zum Detektor (Postnova Analytics GmbH).

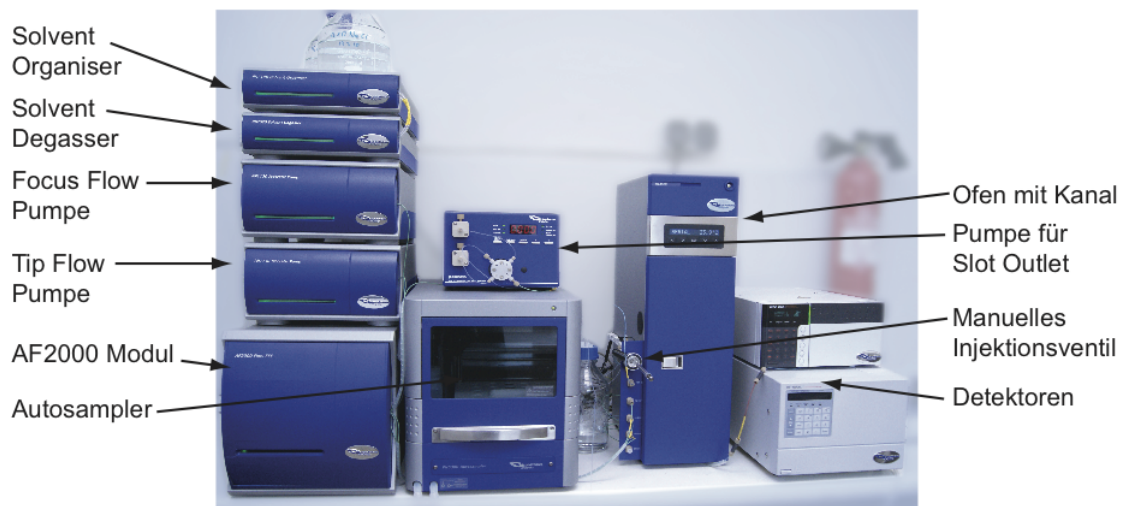


Abbildung 2.7: Aufbau der AF2000.

Injektionsschleife sowie ein Autosamplern mit einer 100 μl Injektionsschleife und 24 bzw. 48 Probenplätzen. Drei Detektoren sind an das System gekoppelt, ein Fluoreszenzdetektor, ein UV-Vis Detektor und ein statischer Lichtstreuungsdetektor (Multi Angle Laser Light Scattering - MALLS). Während der Fluoreszenzdetektor und der UV-Vis Detektor die Messung der Konzentration und somit die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung über die Retentionszeit ermöglichen, erlaubt der MALLS die Messung absoluter Partikelgrößen.

Besondere Herausforderungen ergeben sich vor allem bei der Analyse der Eluatfraktionen aus den Durchströmungsversuchen, welche zum einen natürliche Nano- bzw. Mikropartikel aus der Probenmatrix enthalten und zudem teilweise sehr geringe AgNP Konzentrationen aufweisen. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden wurde die AF2000 von dem Projektpartner Postnova Analytics mit einem speziellen Kanal ausgestattet, welcher ein Splitting der Auslassflüsse und somit eine Erhöhung der Konzentration im Detektorzufluss ermöglicht. Laut Giddings (1993)

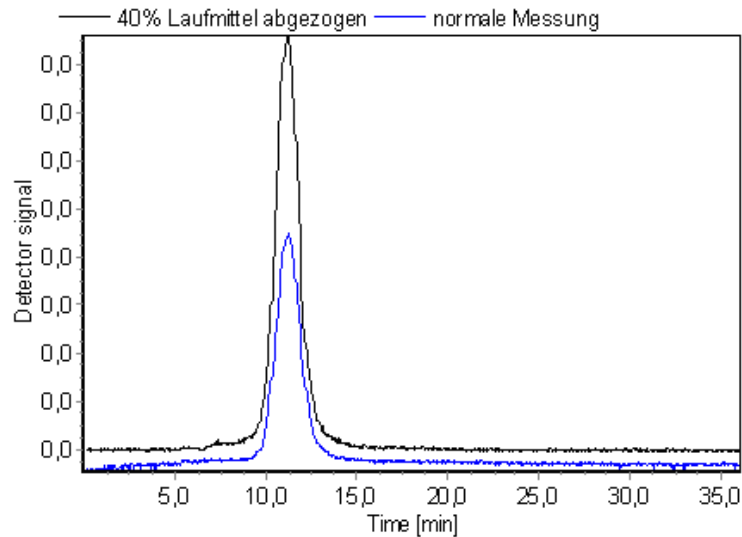


Abbildung 2.8: Verstärkung des Messsignals bei der AF4 durch Auftrennen der Auslassflüsse und Abziehen von 40% des Laufmittels.

können mit diesem Splitting der Auslassflüsse bis zu 95 % des Laufmittels abgezogen werden. Abbildung 2.8 zeigt, dass schon durch Abziehen von 40 % des Laufmittels eine deutliche Verstärkung des Messsignals erreicht wird. Bei der hier entwickelten Messmethode ist derzeit das Abziehen von rund 40 bis 50 % des Laufmittels möglich. Zudem wurde der Kanal so konstruiert, dass es möglich ist bis zu 10 ml Probe je Messung zu injizieren und diese dann im Fokussierungsschritt aufzukonzentrieren.

Kalibrierung der Detektoren Zur Kalibrierung des UV-Vis Detektors zur Konzentrationsbestimmung wurden Verdünnungsreihen der jeweiligen Nanopartikel hergestellt. Die entsprechenden Proben wurden nur unter Verwendung des Tip Flow in das System injiziert. So konnte gewährleistet werden, dass die gesamte Probe die Detektoren erreicht und nicht durch den Querfluss mit der Kanalunterseite interagiert. Je Nanopartikel wurden Proben mit fünf verschiedene Konzentrationen jeweils drei Mal hintereinander injiziert um eine Kalibriergerade zu erstellen. AgNP wurden mit einer Wellenlänge von 400 nm gemessen, TiO₂NP mit 254 nm.

Bei dem eingesetzten MALLS, einem PN3070 MALLS von Postnova Analytics wird die Lichtstreuung bei sieben unterschiedlichen Winkeln gemessen. Zur Normalisierung wird eine Mischung aus drei verschiedenen Latex-Größenstandards (22 nm, 68 nm und 100 nm Durchmesser, Postnova Analytics GmbH, Landsberg am Lech) bei gleich bleibendem Querfluss injiziert.

Die Partikelgrößenverteilung ist über die Retentionszeit der Partikel im Kanal, die von der Größe abhängt mittels Kalibrierung bestimmt worden. Dabei wird bei der selben Messmethode, die für die zu untersuchende Nanopartikelart verwendet wird die oben beschriebene Latex-Standardmischung injiziert (Abbildung 2.9). Über die Elutionszeit der Größenstandards und die entsprechenden Radien kann eine Kalibrierfunktion erstellt werden. Diese Methode ist für die Messung der Partikelgrößenverteilung bei AgNP erforderlich, da diese aufgrund ihrer optischen Eigenschaften nicht mit MALLS vermessen werden können (Abbildung 2.10).

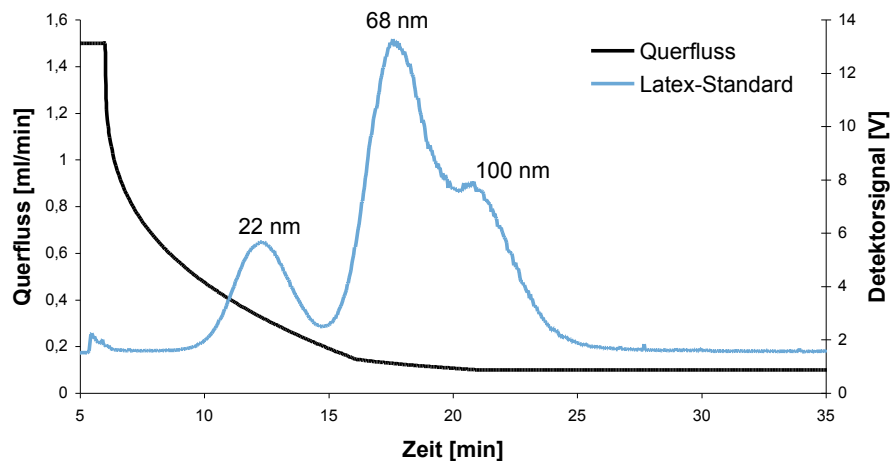


Abbildung 2.9: Eluogramm eines Latex Standards mit den Partikeldurchmessern 22 nm, 68 nm und 100 nm, vergleichend dazu der Verlauf des Querflusses.

Methodenentwicklung Der Erfolg einer Trennung mit FI-FFF ist von verschiedenen Messparametern abhängig, welche für jedes zu untersuchende Material optimiert werden sollten (von der Kammer et al., 2011). Dabei ist das Ziel eine möglichst saubere Größentrennung mit wenig Störeinflüssen und einer hohen Wiederfindungsrate zu erhalten. Hohe Wiederfindungsraten sind wichtig um eine quantitative Detektion, welche für die Auswertung der Durchströmungsversuche benötigt wird, zu erreichen. Der Void Peak soll möglichst klein sein und darf nicht das Signal der eigentlichen Probe überdecken. Zudem sollte es während der Messung nicht zur Bildung von Artefakten kommen. Ein häufiges Problem ist das Anhaften der Partikel an der Membran, was die Wiederfindung verschlechtert und die Verschleppung der Probe in nachfolgende Messungen zur Folge haben kann. Die wichtigsten Einflussfaktoren welche bei der Methodenentwicklung optimiert werden können sind gemäß von der Kammer et al. (2011):

- Zusammensetzung der Trägerflüssigkeit
- Membran, Oberflächenbeschaffenheit
- Kanaldimensionen
- das externe Kraftfeld

Die Zusammensetzung der Trägerflüssigkeit ist entscheidend für die elektrostatischen Eigenschaften der Probe und der Membran und beeinflusst somit das Verhalten der Probe im Kanal sowie ihre Akkumulation an der Membran. Als Trägerflüssigkeit kommen reines Wasser, verschiedene Salzlösungen, Tensidlösungen oder verdünnte organische Lösungsmittel in Frage. Um Störeinflüsse zu vermindern wurden die verwendeten Trägerflüssigkeiten stets zuvor über 0,1 μm Filtern filtriert. Um Bakterienwachstum in dem Gerät zu vermeiden sollte es regelmäßig gereinigt werden und nicht über längere Zeiträume stehen.

Die Membran dient dazu, die Partikel daran zu hindern die Kanalunterseite zu passieren. In der Regel werden Membranen aus regenerierter Cellulose mit unterschiedlichen Cut-offs verwendet. Um ein Anhaften der Probe an der Membran zu unterbinden, sollten an der Membran repulsive Bedingungen herrschen, also sollte entweder die Probe oder die Membran eine entsprechende

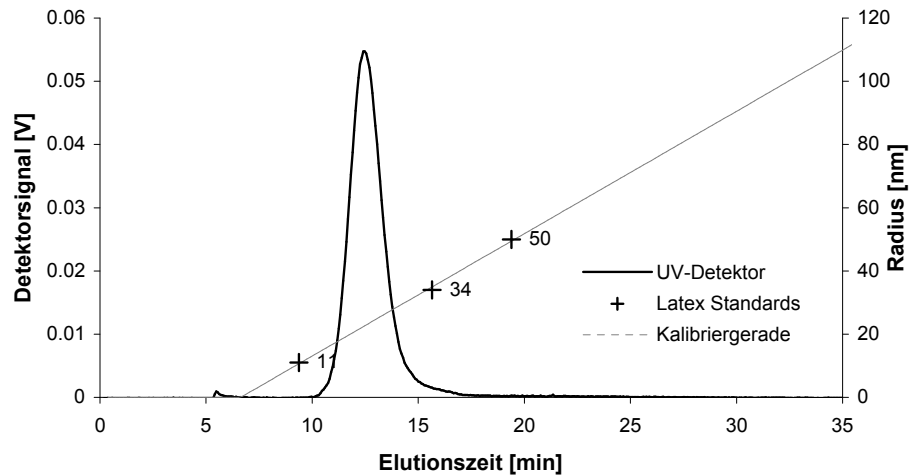


Abbildung 2.10: Ergebnis der Trennung einer AgNP Probe mit Signal des UV Detektors bei 400 nm und Kalibriergerade der relativen Kalibrierung mit Latex Standards für die Bestimmung der Radien über die Elutionszeit.

Ladung aufweisen (von der Kammer et al., 2011). Für spezielle Anwendungen können auch andere Materialien, z.B. verschiedene Kunststoffe eingesetzt werden, die häufig deutlich glatter sind als Cellulose und somit ein Anhaften der Partikel vermindern können.

Das Volumen des Kanals ist ein wichtiger Parameter für die Retentionszeit der Partikel. Das Volumen kann über die Kanalhöhe mit einem entsprechenden Spacer zwischen der Membran und der Kanaloberseite variiert werden. Bei gleichem Querfluss und gleicher Partikelgröße sorgt eine geringere Kanalhöhe für eine kürzere Retentionszeit (Gleichung 2.1, Seite 14). Kleine Kanalvolumina (Kanalhöhe 60-250 μm) eignen sich demnach für die Trennung größerer Partikel und größere Kanalvolumina (bis 750 μm) für kleinere Partikel (von der Kammer et al., 2011).

Der Querfluss, also das externe Kraftfeld, ist der wohl wichtigste Faktor für die Trennung (von der Kammer et al., 2011). Er sollte stets an die Partikelgröße angepasst werden und kann bei polydispersen Proben mit einem Gradienten variiert werden, um das Trennergebnis zu verbessern.

Um für die Messung von AgNP und TiO₂ NP möglichst optimale Messbedingungen zu erhalten wurden die oben genannten Messparameter schrittweise optimiert. Dies geschah in naher Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Postnova Analytics.

Für AgNP wurde eine Messmethode mit einem Querfluss von 1,5 ml/min gewählt. Im Verlauf der Messung wird der Querfluss mit einem Gradienten reduziert (Abbildung 2.9). Als Laufmittel wurde ein 10 % -iges Methanol-Wasser-Gemisch verwendet, welches zuvor auf 0,1 μm abfiltriert wurde. Die verwendete Membran besteht aus regenerierter Cellulose und besitzt einen cut-off von 10 kDa. Unter diesen Bedingungen lassen sich die AgNP Proben optimal mit der AF2000 auftrennen. Abbildung 2.10 zeigt das UV-Signal eines typischen Messergebnisses für AgNP sowie die entsprechende relative Kalibrierung für die Größenbestimmung. Abbildung 2.11 zeigt die Größenverteilung der Probe aus Abbildung 2.10. Auch eine Trennung von Proben mit AgNP und kleinen Partikeln aus der Bodenmatrix konnte erfolgreich durchgeführt werden. Dazu wurde eine kleine Menge des Sandbodens in ein Gefäß mit AgNP Suspension gegeben. Um größere Bodenpartikel abzutrennen und die Probe für die Messung zu konditionieren wurde die Probe

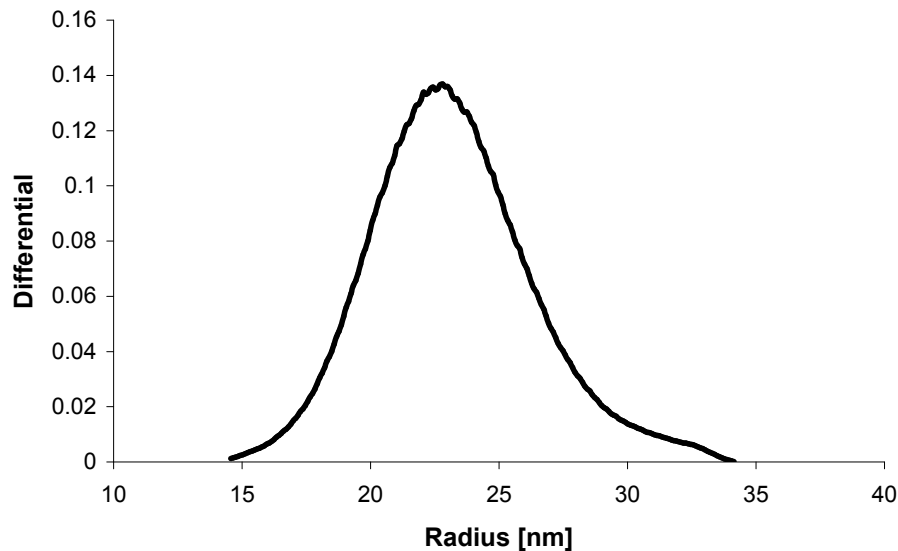


Abbildung 2.11: Größenverteilung einer mit Fl-FFF getrennten AgNP Probe.

anschließend zentrifugiert. Auf dieselbe Weise wurde eine Blindprobe ohne AgNP hergestellt und gemessen. Abbildung 2.12 zeigt das UV-Detektorsignal für die Trennung dieser Proben mit der Fl-FFF. Dabei zeigt die grüne Linie das Messsignal für die Blindprobe mit Bodenpartikeln, die schwarze Linie das Messsignal der Probe mit AgNP und Bodenpartikeln und die rote Linie das Ergebnis der Subtraktion des Signals der Blindprobe von dem der Ag-Probe. Zum Vergleich zeigt die blaue Linie das Messergebnis einer reinen AgNP Suspension mit einer ähnlichen Konzentration (ca. 0,006 mg/ml). Somit wurde ein wichtiges Projektziel und der zweite Meilenstein in der Projektplanung erreicht.

Die Methodenentwicklung für TiO_2 hat sich hingegen als problematisch erwiesen. Aufgrund sehr schlechter Wiederfindung des TiO_2 mit dem UV-Vis Detektor war eine quantitative Detektion der Proben nicht möglich. Um das Ergebnis zu verbessern wurden unterschiedliche Trägerflüssigkeiten wie z.B. H_2O , verschieden konzentrierte NovaChem100, Natriumpyrophosphat und Natriumchlorid Lösungen getestet. Auch wurde eine neuartige Membran aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) getestet. Zusätzlich wurde der Querfluss zu Beginn der Messung zwischen 1 und 2 ml/min variiert. Keine Konstellation brachte befriedigende Ergebnisse bezüglich der Wiederfindung. Hauptgrund hierfür ist vermutlich die Tendenz der TiO_2NP an der Membran an der Kanalunterseite zu akkumulieren. Eine wichtige Rolle dabei spielt das Membranalter. Bei einer frischen Membran ist die Wiederfindung von TiO_2 noch relativ gut, mit jeder weiteren Injektion kam es zu Verlusten bis schließlich TiO_2 in nachfolgende Messungen verschleppt wurde. Auch die Verwendung von Tensiden in der Trägerflüssigkeit hat die Messungen verbessert, allerdings kam es hier stets zu einem extrem großen Void Peak, welcher auf Mizellen des Tensids zurückzuführen ist. Dieser große Void Peak hat vermutlich weitere Peaks des TiO_2 verdeckt. Da der MALLS jedoch gute Messsignale lieferte, war es stets möglich die Partikelgrößenverteilung auszuwerten. Abbildung 2.13 zeigt mit dem MALLS gemessene Radien bei einer Fl-FFF Trennung von TiO_2 . Dazu ist das Signal des 90° -Winkels des MALLS dargestellt. Zu beachten ist, dass die Radien klar aufsteigend sortiert sind, was für die Qualität der Trennung spricht.

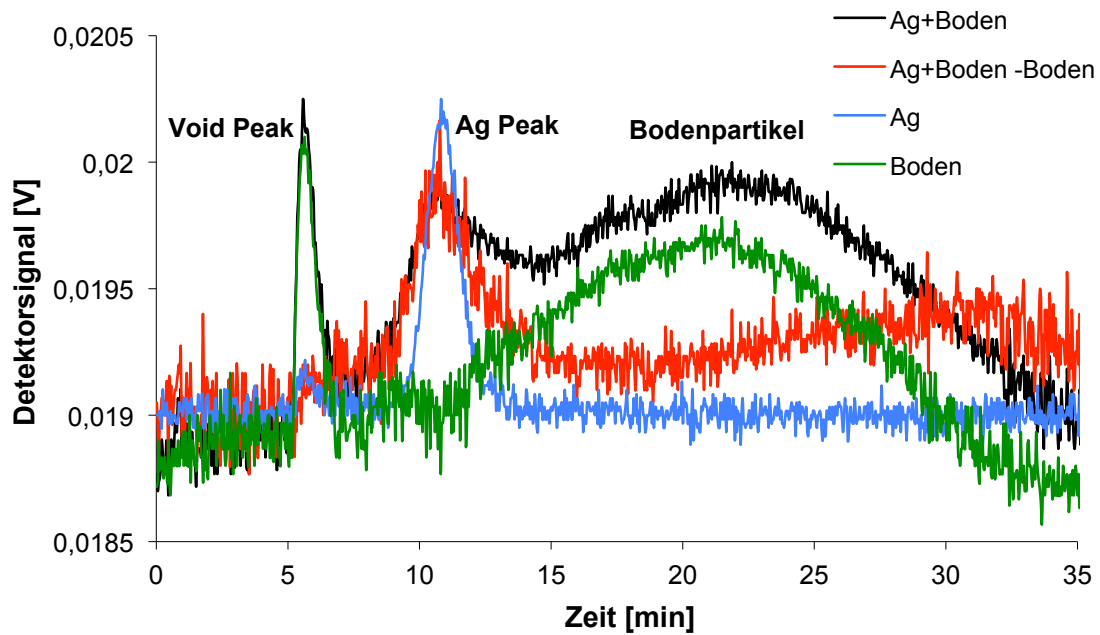


Abbildung 2.12: Eluogramm verschiedener Proben mit AgNP und/oder Bodenbestandteilen.

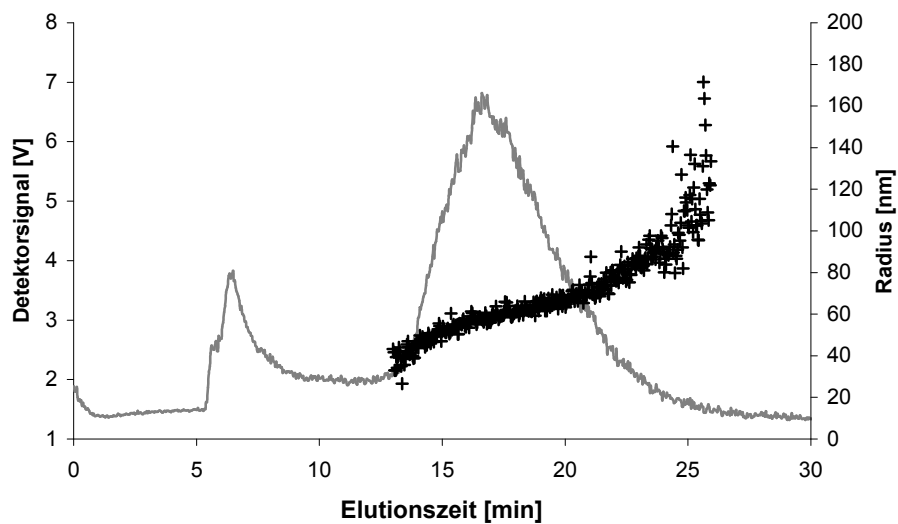


Abbildung 2.13: Ergebnis der Trennung einer TiO_2 Probe mit FI-FFF, Partikelradien wurden mit MALLS bestimmt.

2.1.2 AP 2: Laborversuche zur Mobilität der Nanopartikel

Durchströmungsversuche im Festgestein

Vor der eigentlichen Untersuchung der Transporteigenschaften der synthetischen Nanopartikel, sind die hydraulischen Eigenschaften der Gesteinsproben (Kluft und Matrix) an Triaxialzellen in Anlehnung an DIN 19528 (2009) bestimmt worden. Um eine vollständige Sättigung der Proben während der Versuche zu gewährleisten, sind alle Gesteinsproben von unten nach oben durchströmt worden. Jede Gesteinsart ist jeweils an einer Probe der reinen Matrix, einer partiell geklüfteten Probe und einer kombinierten Probe mit Matrix und einer Einzelkluft charakterisiert. Die Übertragbarkeit der hydraulischen Eigenschaften der Matrixprobe auf die kombinierte Probe ist durch die Homogenität der Einzelproben, die sich aus der Probenqualität in einem Unsicherheitsintervall ergibt, gewährleistet. So können die hydraulischen Durchlässigkeiten der Kluft und der Matrix ermittelt werden. Die Porosität der Gesteinsproben wird während der Versuche durch Massenbilanz sowie gravimetrisch an der wassergesättigten bzw. trockenen Probe und durch Modellrechnungen ermittelt.

Die Erzeugung der Klüftigkeit der Gesteinsproben ist auf zweierlei Weise erfolgt. Zum einen sind Klüfte in den Proben durch einaxiale Druckpressung bis zu 80 % der Gesteinsfestigkeit induziert worden. Die Gesteinsfestigkeit ist anhand eines einaxialen Druckversuchs vorab bestimmt worden. Dieses Verfahren ist stark von der Ausbildung der Stirnflächen der Gesteinsproben abhängig und eine sichere Erzeugung von nur einer Kluft, die vertikal durch die Probe verläuft ist nicht sichergestellt. Um sicherzustellen, dass die Klüfte auf den Stirnseiten der zylindrischen Probe ausbeißern, ist die Probenlänge so gewählt worden, dass sie geringer ist als der Probendurchmesser. Die Abmessungen der zylindrischen Sandsteinproben betragen für die ungeklüfteten und die durch Druckpressung induzierten Kluftproben 5 cm im Durchmesser und 3 cm in der Länge.

Zum anderen sind zylindrische Proben durch vertikale Durchtrennung präpariert worden, die im Versuchsstand eine vertikale, parallel zur Strömungsrichtung orientierte Einzelkluft repräsentieren. Die so hergestellten Kluftflächen sind durch Schleifen mittels Schleifpaste und auf die Körnung der jeweiligen Sandsteine angepasste Schleifmittel aufgeraut und anschließend im Ultraschallbad für einige Minuten gereinigt worden, um die hydraulische Durchlässigkeit von Kluft zur Gesteinsmatrix entsprechend der Gesteinsdurchlässigkeit zu gewährleisten. Durch die flexible Fixierung der beiden halbierten Gesteinszylinder in der Versuchszelle mit Hilfe von Latexschläuchen, ist durch Variation des Umlagerungsdrucks bzw. des Durchströmungsdrucks die Einstellung unterschiedlicher Kluftöffnungsweiten realisierbar. Die hydraulischen Eigenschaften jeder Probe variiert unter anderem von der Schnittführung bei der Zertrennung des Probenzylinders. Zur Charakterisierung der in der Zelle realisierbaren Kluftöffnungsweiten ist für jede Probe bei unterschiedlichen Druckdifferenzen die Durchflussmenge pro Zeit gemessen und bezüglich Durchlässigkeitsbeiwert, Kluftöffnungsweite und Reynoldszahl ausgewertet worden. Die Abmessungen der Proben betragen 5 cm im Durchmesser und 10 cm in der Länge.

Matrix Der AgNP Transport durch die ungestörten Proben der drei Gesteinsarten ist höchst unterschiedlich. Während bei den untersuchten Proben des Herzogenrather Sandsteins hohe Wiederfindungsraten im Eluat nachweisbar sind, ist der Massenruckerhalt im Eluat bei den beiden

anderen Sandsteinarten vergleichsweise gering. Bei den Proben des Obernkirchner Sandsteins waren unter Verwendung von destilliertem Wasser als Hintergrundelektrolyt keine AgNP im Eluat nachweisbar. Bei der Verwendung von 1 mM NaNO₃ werden dagegen geringe Massenerhalte von rund 8 % erreicht. An der ungestörten Gesteinsprobe des Solling konnte kein AgNP Durchbruch gemessen werden.

Es zeigt sich bei allen gemessenen Durchbruchkurven, dass die Elektrolytkonzentration als auch die Fluidgeschwindigkeit Einfluss auf den Verlauf der Durchbruchkurven haben. Allerdings haben die an der Gesteinsoberfläche abgelagerten AgNP einen erheblichen Einfluss auf den Transport der nachfolgenden Partikel. In allen durchgeführten Wiederholungsversuchen haben die abgelagerten AgNP einen positiven Einfluss auf die Mobilität der im Folgenden injizierten Partikel. Die Wiederfindungsraten im Eluat steigen kontinuierlich mit der abgelagerten Partikelmasse.

Die Partikelgrößen im Eluat variieren zumeist im Bereich der Messgenauigkeit. Messbare Änderungen in der Partikelgröße zeigen sich im Wesentlichen bei stark reaktivem Transport. Die Änderungen sind dabei allerdings relativ gering und übersteigen einen Faktor von 1,4 nicht.

Partielle Kluft Der Transport von AgNP durch die partiell geklüfteten Sandsteinproben unterscheidet sich vor allem bei den Proben mit geringen Porenöffnungsweiten grundsätzlich von dem der Matrixproben. Der Transport durch den Herzogenrather Sandstein des Initialversuchs ist vergleichsweise schnell und nur wenig verzögert. Die maximale relative Konzentration liegt ca. bei 90 % der injizierten AgNP-Konzentration. Entsprechend ist der Wiedererhalt relativ hoch; er liegt bei knapp 87 %. Auffällig ist, dass sich kein konstantes Konzentrationsplateau einstellt, sondern die Durchgangskurve nach einem schnellen Anstieg ab ca. 4 Porenvolumen mit geringer Steigung weiter ansteigt. Die Wiederholungsversuche an der Probe des partiell geklüfteten Herzogenrather Sandsteins zeigen, wie auch die ungestörte Probe, deutlich abweichende Transportcharakteristika der AgNP bei Variation der Hintergrundleistung. Ebenso hat die bereits abgelagerte Masse der AgNP an der Gesteinsoberfläche einen Einfluss auf die darauf folgenden Versuche. Die Mobilität der AgNP steigt auch hier mit zunehmender Versuchsanzahl an.

Eine deutlich erhöhte Mobilität der AgNP zeigt sich bei den anderen beiden Gesteinsarten. Beim Obernkirchner Sandstein zeigt sich im Initialversuch, dass die AgNP auch durch Gesteinspartikel im Sinne eines Co-Transports mobilisiert werden können. Die Wiederfindungsrate ist dabei allerdings mit 0,35 % sehr gering. Die Wiederholungsversuche zeigen dagegen, dass die Mobilität auch hier mit zunehmender AgNP Applikation deutlich steigt. So steigert sich die Wiederfindung der AgNP im ersten Wiederholungsversuch auf 11 % und im zweiten Wiederholungsversuch auf knapp 46 %. In den beiden Wiederholungsversuchen ist kein Co-Transport der AgNP beobachtet worden. Auch hier wirkt sich demnach die Belegung der Depositionsplätze mit AgNP positiv auf deren Mobilität aus. Der Transportversuch durch den partiell geklüfteten Solling zeigt eine schwache Elution der AgNP, die nach knapp 150 injizierten Porenvolumen beginnt. Der Wiedererhalt ist mit 0,2 % sehr gering. Die visuelle Überprüfung der Gesteinsproben nach den Durchströmungsversuchen mit AgNP zeigen in Abhängigkeit von der insgesamt zurückgehaltenen Partikelmassen starke Ablagerungen an der zustromseitigen Stirnfläche der Gesteinsproben. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung zeigt, dass die AgNP bei der Probe des partiell geklüfteten Solling stellenweise einen dichten Überzug über die Gesteinsoberfläche bildet, bei

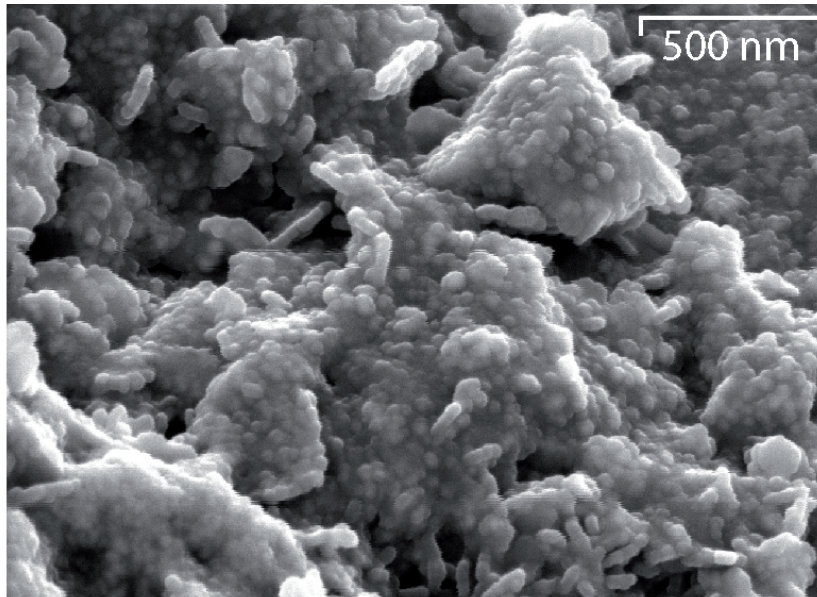


Abbildung 2.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der mit AgNP belegten zuströmseitigen Stirnfläche der partiell geklüfteten Probe des Solling.

dem einzelne AgNP im ursprünglichen Habitus verblieben sind (Abbildung 2.14). Generell ist aber wohl davon auszugehen, dass trotz der Tensidbeschichtung der AgNP eine dichte Ablagerung erfolgt, in der einzelne AgNP zu größeren Aggregaten formiert werden bzw. sich eventuell zu anderen Strukturen verbinden.

Einzelkluft Der Transport von AgNP durch die Proben mit paralleler Einzelkluft unterscheidet sich grundlegenden von dem durch die Matrix bzw. durch die partiell geklüfteten Gesteinsproben. Dabei zeigt sich im untersuchten Maßstab eine deutliche Abhängigkeit von der Gesteinsmatrix. Der Herzogenrather Sandstein mit der vergleichsweise hohen Matrixporosität und der großen Porenöffnungsweiten zeigt in den initialen Versuchen deutlich stärkere Partikeldeposition als die anderen beiden Sandsteinarten. Die Abhängigkeit von der Hydrochemie und der applizierten AgNP Masse ist bei den untersuchten Proben des Herzogenrather Sandstein generell ähnlich zu den untersuchten Proben der ungestörten Matrix, da hier ein vergleichsweise größerer Fluidanteil durch die Matrix strömt. Die Gesteinsproben mit den geringeren Matrixporositäten und Porengrößen zeigen eine generell geringere AgNP Deposition. Bei einigen Gesteinsproben kann kaum reaktiver Transport beobachtet werden und die Wiedererhalte liegen bei einer Probe des Solling für alle durchgeführten Versuche deutlich über 90 % (Abbildung 2.15).

Die eluierten AgNP-Radien sind bei den Versuchen durch die Proben mit den parallelen Einzelklüften deutlich variabler als bei den vorangegangenen diskutierten Gesteinsproben. Allerdings zeigen auch hier ein überwiegender Anteil der Durchbruchkurven mit reaktivem Transport starke Variationen der Partikelgrößen. Die Variation ist mit einem Faktor von knapp 4 deutlich höher als bei den Proben mit den ungestörten Matrices.

Einen deutlichen Einfluss auf die Wiederfindungsrate hat das im Versuchsaufbau verwendete Fil-

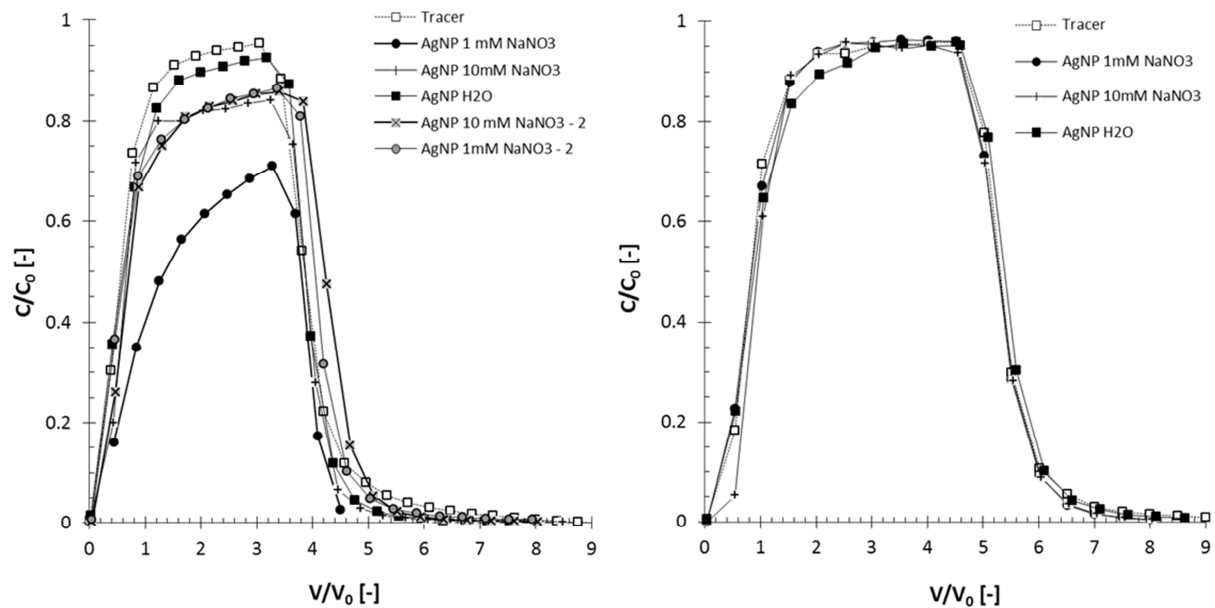


Abbildung 2.15: AgNP Durchbruchkurven von Wiederholungsversuchen an einer Probe des Herzogenrather Sandsteins (links) und an einer Probe des Solling (rechts) mit Angabe des Hintergrundelektrolyts und dessen Konzentration.

termaterial. Entgegen der geringen Verlustrate im durchgeführten Leerversuche vor der Durchführung der eigentlichen Transportversuche, zeigt sich bei einigen Versuchen deutliche Ablagerungen in der zuströmseitig gelegenen Filterplatte (Poroplast Typ 162, Durst Filtertechnik). Da keine Abhängigkeit von den Versuchsrandbedingungen festgestellt werden konnte, werden die Ablagerungen auf Variationen in dem Filtermaterial zurückgeführt. Bei zukünftigen Versuchen sollte ein anderes Filtermaterial mit homogeneren Eigenschaften verwendet werden.

Durchströmungsversuche im Boden

In Anlehnung an verschiedene Laborstudien zum Partikeltransport, sowohl von Kolloiden als auch von Nanopartikeln, wie z.B. Grolimund et al. (1996), Kretzschmar et al. (1997), Bradford et al. (2002), Bradford et al. (2004), Lecoanet et al. (2004), Espinasse et al. (2007), Li et al. (2008), Wang et al. (2008a), Wang et al. (2008b), Wang (2009), Jaisi et al. (2008), Jaisi & Elimelech (2009), Zhuang et al. (2010) wurde ein Versuchssetup für die Durchströmungsversuche entwickelt. Dabei wurde ein Aufbau mit einer Säule aus Borosilikatglas gewählt, welche mit dem entsprechenden Bodenmaterial gepackt und mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe durchströmt wurde. Die Endstücke der Säulen wurden in der Werkstatt des Instituts für Geotechnik im Bauwesen der RWTH Aachen eigens angefertigt, die Glasröhrchen wurden über einen lokalen Hersteller (GVB - Solutions in Glass) bezogen. Bei dem Versuchsaufbau wurde eine Durchströmungsrichtung von unten nach oben gewählt. So kann die in der Säule enthaltene Luft nach oben entweichen und die Bodenprobe voll gesättigt werden. Für die Dimensionierung der Säulen wurden verschiedene Kriterien berücksichtigt. Aus der DIN 19528 (2009) wurden die Minimalmaße übernommen, wobei der Innendurchmesser mindestens dem 2-fachen Durchmesser des Größtkorns entsprechen soll und die Länge mindestens den 4-fachen Säuleninnendurchmesser betragen

soll. Zudem war zu berücksichtigen, dass das Volumen der Säule angemessen ist, damit die Versuche bei den angestrebten Flussraten in realistischen Zeiträumen durchgeführt werden konnten. Letztendlich wurde ein Säuleninnendurchmesser von 26 mm, eine Wanddicke von 2 mm und eine Länge von 15 cm gewählt. Die Flussraten wurden so gewählt, dass sie natürliche Grundwassergeschwindigkeiten repräsentieren. Sie betragen zwischen 5×10^{-7} und 3×10^{-5} m/s. Zudem wurden die möglichen Flussraten durch die Durchlässigkeit der untersuchten Bodenproben limitiert, so konnten vor allem in dem Schluff nur relativ geringe Flussraten verwendet werden.

Vorbereitung der Säulen Vor dem Einbau in die Säulen wurden die natürlichen Böden bei 40° im Trockenschrank getrocknet und auf 2 mm trocken abgeseibt. Die Glaskügelchen wurden vor der Verwendung einer chemischen Waschung, adaptiert nach Han et al. (2006), unterzogen, um sie von möglichen Metalloxiden zu reinigen. Dabei wurden je 300 g Glaskügelchen zunächst in 500 ml Citratpufferlösung (44,1 g/l Natriumcitrat $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 10,5 g/l Zitronensäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) für 12 h auf 80° C erhitzt, mit 15 g Natriumdithionit versetzt und geschüttelt. Der Überstand wurde abdekantiert und die vorherigen Schritte drei Mal wiederholt. Schließlich wurde das Substrat mit deionisiertem Wasser solange gespült, bis die Elektrische Leitfähigkeit gegen 0 ging und bei 105° C im Trockenschrank getrocknet. Das Material wurde in Anlehnung an DIN 19529 (2009), abweichend davon jedoch nass, entgegen der Durchströmungsrichtung in die Säulen gepackt.

Durchströmungsversuche An den Bodensäulen wurde zunächst nach DIN 18130-1 (1998) der Durchlässigkeitsbeiwert bestimmt. Zur weiteren Charakterisierung der Säulenmatrix wurden mit Hilfe eines Markierungstoffes (NaCl) relevante hydraulische Eigenschaften bestimmt. Aus diesen Vorversuchen ergaben sich die möglichen Fließgeschwindigkeiten und Randbedingungen für die eigentlichen Versuche. Die Versuche wurden in einem Multi-Step-Ansatz durchgeführt. Zunächst wurde die Säule mit 3 Porenvolumina (PV) des Tracers bzw. der Nanopartikel-Dispersion durchströmt. Für die Durchströmung wurde eine Peristaltische Pumpe (ICP, ISMATEC, Wertheim-Mondfeld, Deutschland) eingesetzt. Anschließend wurde mit 3 PV eines Hintergrundelektrolyten bzw. deionisiertem Wasser rückgespült. Das Eluat der Versuche wurde in Fraktionen von ca. 6 ml gesammelt. Im Eluat der Markierungsversuche wurde die NaCl-Konzentration über die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, welche äquivalent zur Konzentration gelöster Ionen ist, bestimmt. Für die Durchbruchkurven wurde mit Hilfe des CXTFIT Codes (Toride et al., 1995) ein analytisches Modell erstellt und Parameter wie Abstandsgeschwindigkeit, Porosität und Dispersivität berechnet. In Abbildung 2.16 ist die jeweilige Abstandsgeschwindigkeit gegenüber der Durchflussrate bei Versuchen in dem Kaldenkirchener Boden dargestellt. Die gute Korrelation zeigt, dass die Versuche unter reproduzierbaren Bedingungen abgelaufen sind. Die Eluatfraktionen der Versuche mit Nanopartikeldispersionen wurden anschließend mit FI-FFF analysiert um Konzentration und Größenverteilung der Nanopartikel im Eluat zu bestimmen. Teilweise wurden die Proben zur Überprüfung am Forschungszentrum Jülich bzw. am Institut für Mineralogie und Lagerstättenkunde der RWTH Aachen mit einem Säureaufschluss komplett aufgeschlossen und mit ICP-MS bzw. ICP-OES auf ihre TiO_2 bzw. Ag Konzentration analysiert.

In Anlehnung an die relevanten Einflussfaktoren auf die Mobilität von Kolloiden wurden bei den

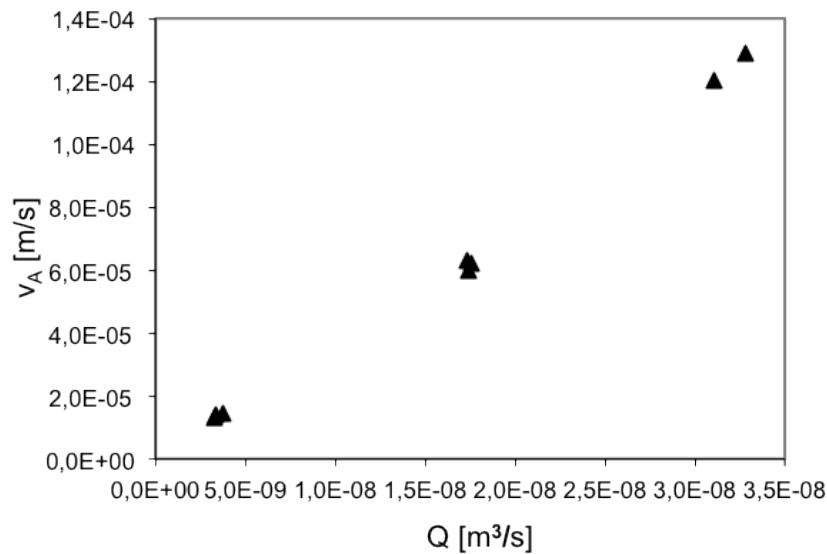


Abbildung 2.16: Abstandsgeschwindigkeit v_A vs. Durchfluss Q für Säulen mit Kaldenkirchener Boden.

Versuchen Fließgeschwindigkeit sowie Konzentration und Valenz des Hintergrundelektrolyten variiert. NaNO_3 wurde als einwertiges und CaNO_3 als zweiwertiges Ion für die Versuche mit AgNP verwendet. Zudem wurden Referenzversuche mit deionisiertem Wasser als Hintergrundlösung durchgeführt. Dabei wurden die AgNP auch in der entsprechenden Elektrolytlösung dispergiert. Bei den Versuchen mit TiO_2 wurde H_2O als Hintergrundlösung verwendet, wobei die Nanopartikelsuspension mit einer Tensidmischung (NovaChem100, Postnova Analytics) versetzt war, um zumindest über den Versuchszeitraum eine gewisse Stabilität zu gewährleisten. Die Fließgeschwindigkeiten wurden in den Glaskügelchen und dem Kaldenkirchener Boden zwischen etwa 0,2 ml/min und 2 ml/min variiert, während der Merzenhausener Boden aufgrund seiner geringen Durchlässigkeit nur mit deutlich geringeren Fließraten um die 0,02 ml/min durchströmt werden konnten. Zum Vergleich wurde auch im Kaldenkirchener Boden ein Versuch bei 0,02 ml/min durchgeführt. Zunächst wurden die Versuche je zweimal wiederholt. Nachdem die ersten Versuchsreihen mit AgNP reproduzierbare Ergebnisse gezeigt haben wurde hier die Anzahl der Wiederholungsversuche reduziert.

Im Anschluss an die Durchströmungsversuche wurde das Material aus den Säulen in 1 cm-Schritten entnommen, um den Anteil der in den Säulen verbliebenen Nanopartikel zu analysieren und räumlich aufzulösen. Dazu wurde zunächst das Material zusammen mit einer Tensidmischung 24 Stunden geschüttelt, um die Nanopartikel von der Matrix zu lösen und zu resuspendieren um dann die Konzentration in der Suspension zu messen. Die ersten Ergebnisse zeigten jedoch, dass mit diesem Verfahren die Nanopartikel nur unzureichend von der Matrix gelöst werden konnten. In den folgenden Versuchsreihen wurden die Nanopartikel direkt mit einem Säureaufschluss von der Matrix gelöst und mit ICP-OES analysiert.

Ergebnisse TiO_2NP Aufgrund der Schwierigkeiten, die sich bei der Analyse der TiO_2 Nanopartikel mit der FI-FFF und die kaum kontrollierbare Stabilität der Suspensionen ergeben haben

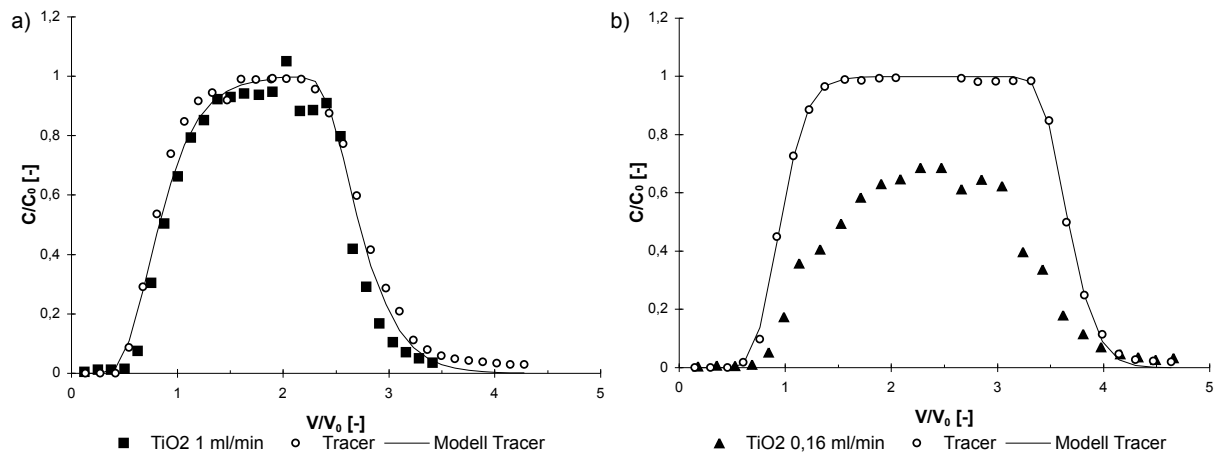


Abbildung 2.17: Durchbruchkurven von TiO_2 in Kaldenkirchener Boden bei Durchströmungsraten von a) ca. 1 ml/min und b) ca. 0,16 ml/min.

wurde hierfür nur eine kleine Versuchsreihe durchgeführt, wobei in erster Linie der Effekt der Matrix (Glaskügelchen vs. Kaldenkirchener Boden) sowie die Fließgeschwindigkeit untersucht wurde. Belastbare, mit ICP-OES überprüfte Ergebnisse liegen hier nur für Versuche im Boden vor. Als Hintergrundlösung wurde deionisiertes Wasser verwendet. Abbildung 2.17 zeigt Durchbruchkurven von TiO_2 in Boden bei Durchströmungsraten von 1 ml/min und 0,16 ml/min. Bei der schnelleren Fließgeschwindigkeit bricht das TiO_2 fast vollständig durch, während es bei der langsameren Geschwindigkeit relativ stark zurückgehalten wird und einen Massenerhalt von etwa 75 % im Eluat aufweist. Insgesamt zeigen die hohen Massenerhalte von bis zu 75 % bis fast 100 % trotz der relativ starken Tendenz des TiO_2 zur Aggregatbildung eine hohe Mobilität der Nanopartikel in den untersuchten Medien an.

Ergebnisse AgNP Bei den Durchströmungsversuchen mit AgNP hat sich die Verwendung der FI-FFF zur Auswertung der Eluatproben sehr gut bewährt. Referenzmessungen der Proben mit ICP-OES haben gezeigt, dass die mit der FI-FFF bestimmten Konzentrationen plausibel sind.

Insgesamt weisen AgNP mit Massenerhalten von 83-94 % eine hohe Mobilität in natürlichem Boden auf. Die Ergebnisse der Durchströmungsversuche im Kaldenkirchener Boden zeigen einen starken Einfluss der Valenz des Hintergrundions auf die Mobilität von AgNP in Bodensäulen. In Abbildung 2.18 c ist ersichtlich, dass AgNP bei Vorhandensein eines zweiwertigen Ions deutlich stärker in der Säule zurück gehalten werden als bei einem einwertigen Ion. Auswirkungen der Fließgeschwindigkeit machen sich vor allem bei höheren Flussraten bemerkbar, vgl. Abbildung 2.18 a und c, wo bei höheren Geschwindigkeiten AgNP stärker in der Säule zurück gehalten werden. Diese Beobachtung widerspricht der Filtrationstheorie und auch der bei TiO_2 gemachten Beobachtung, dass TiO_2 bei niedrigeren Flussraten stärker zurückgehalten wird. Bei der langsameren Geschwindigkeit von 0,2 ml/min ist ein Sedimentationseffekt zu beobachten. Aufgrund der langen Dauer der Versuche mussten diese vor dem Wechsel zu der Hintergrundlösung über Nacht unterbrochen werden. Kurz nach dem Wechsel zu der Hintergrundlösung am nächsten Morgen ist ein abruptes Abfallen bzw. ein starker Anstieg der AgNP Konzentration im Eluat erkennbar (Abbildung 2.18, b und d), was auf ein gravitatives Absinken der AgNP über Nacht

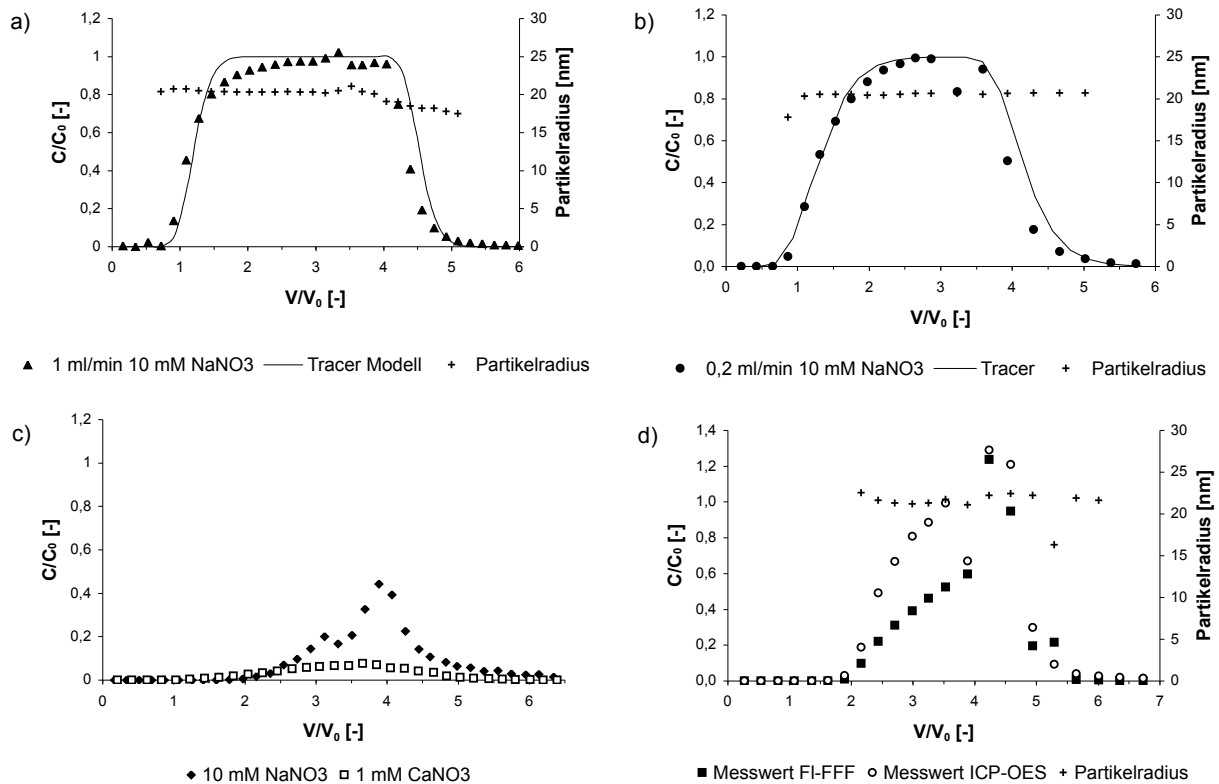


Abbildung 2.18: Durchbruchkurven von AgNP in Sandboden bzw. Glaskügelchen (d). Die durchgehende Linie zeigt jeweils das für den konservativen Tracer erstellte Modell, die Kreuze zeigen die mit FI-FFF gemessenen Partikelradien. a) mit 1 ml/min und 10 mM NaNO₃ als Hintergrundelektrolyt, b) mit 2 ml/min und 10 mM NaNO₃ bzw. 1 mM CaNO₃, c) 0,2 ml/min und 10 mM NaNO₃, d) 0,2 ml/min und 10 mM NaNO₃ mit Messwerten von FI-FFF und ICP-OES.

hindeutet, wodurch die Konzentration im Eluat zunächst abfällt um dann wieder deutlich anzusteigen. In dem Merzenhausener Boden kam es in einem dreifach durchgeführten Versuch zu keinerlei Durchbruch, auch nicht wenn deutlich mehr als 3 PV Nanopartikelsuspension durch die Probe gepumpt wurden. An diesem Punkt wurden die durch die geringe Fließgeschwindigkeit sehr zeitaufwändigen Versuche abgebrochen.

Die mit FI-FFF bestimmten Partikelradien weisen über den Verlauf der Durchströmungsversuche keine signifikanten Abweichungen auf (Abbildung 2.18 a,b,c und d). Eine interessante Beobachtung hinsichtlich der Aggregation von AgNP konnte bei einer Vergleichsmessung mit ICP-OES gemacht werden. Hier wurden mit ICP-OES höhere Konzentrationen als mit FI-FFF gemessen, siehe Abbildung 2.18 d. Der Verlauf der Durchbruchkurve ist jedoch ähnlich. Mit der FI-FFF können nur Partikel oder Aggregate bis 1 μm erfasst werden. Bei der ICP-OES wird zunächst ein Säureaufschluss durchgeführt, wodurch das gesamte Silber erfasst werden kann. Die Differenz zwischen den beiden Messverfahren könnte also auf Aggregate $> 1 \mu\text{m}$ bzw. auf an Bodenpartikel $> 1 \mu\text{m}$ haftende AgNP hinweisen oder auf in Lösung gegangenes Ag.

Zielerreichung

Die gemäß Vorhabensbeschreibung erwarteten Ergebnisse

- Bestimmung der hydraulischen und transportrelevanten Parameter der eingesetzten Bodenmaterialien
- Einfluss der Partikelgröße auf die Transporteigenschaften, Quantifizierung des Phänomens
- Einfluss der Ionenstärke der Bodenlösung auf den Partikeltransport
- Transformation der Partikel (Aggregatbildung) in Abhängigkeit von der Ionenstärke der Bodenlösung und Partikelgröße
- Erkenntnisse bezüglich Partikelsorption bzw. -fällung oder -filtration
- Transport synthetischer Nanopartikel in natürlichen Bodenmaterialien

wurden erreicht. Lediglich der „Einfluss der Partikelgröße auf die Transporteigenschaften“ konnten aufgrund der Fokussierung auf eine Partikelart, Silber, mit dessen monodispersen Eigenschaften keine ausreichenden Erkenntnisse gesammelt werden. Die Erfahrung aus dem Projekt zeigt allerdings, dass die Partikelgröße in Nanopartikelsuspensionen aufgrund von Aggregation generell ein dynamisches und komplexes Phänomen mit vielen Einflussgrößen ist. Daher sind die Wechselwirkungen zwischen Transportverhalten und Partikelgröße nur schwer zu erfassen oder zu quantifizieren.

2.1.3 AP 3: Strukturanalyse zur Transformation der Partikel und Wechselwirkungen mit dem durchflossenen Medium

Festgestein

Die abgelagerten AgNP zeigen in den rasterelektronischen Aufnahmen unterschiedliche Grade der Partikeltransformation. Bei den AgNP, die auf Kolloiden der Probe des partiell geklüfteten Obernkirchner Sandsteins angelagert sind, findet sich eine vergleichsweise geringe Transformation der AgNP Form. Nur wenige AgNP liegen in aggregierter Form vor. Die übrigen Partikel sind mehr oder weniger gleichförmig über die Oberfläche verteilt und haben ihren ursprünglichen Habitus beibehalten. Die Größe ist mit rund 50 nm vergleichbar zu der der Ausgangspartikel. Sie entspricht in etwa dem Wert, der mit der Fl-FFF gemessen wird. Die EDX-Messung zeigt einen relativ hohen Anteil an residualem Na^+ und Cl^- , das wohl aus dem AgNP Transportversuch vorausgegangene NaCl Versuch stammt. Das NaCl liegt als mikroskopisch kleine Kristalle vor, die in der REM-Aufnahme als kubische Körper zu erkennen sind und nicht mit AgNP belegt sind. Eine bevorzugte Deposition durch die Reaktion von AgNP und dem residualen Cl^- , wie bei Sagee et al. (2012) postuliert wird, kann nahezu ausgeschlossen werden (chemische Deposition).

Die Deposition der AgNP auf dem partiell geklüfteten Solling zeigt ebenfalls, dass die AgNP mit ihrem initialen sphärischem Habitus und Größen von 50 nm angelagert sind. Allerdings weisen die rasterelektronischen Aufnahmen darauf hin, dass die Partikel teilweise transformiert werden und als Überzug über die Gesteinsoberfläche verteilt sind. Auch die Bildung von größeren Aggregaten mit sphärischer Ausbildung, die einzelne AgNP mit der initialen Größe nicht mehr erkennen lassen, ist in einigen REM-Aufnahmen zu sehen. Der dahinterstehende Prozess kann mit den in dieser Arbeit angewendeten Analysemethoden nicht belegt werden. Ebenso kann die Oxidation von AgNP nicht belegt werden, da diese mit den üblichen spektroskopischen Methoden

sehr schwierig nachzuweisen ist. Generell ist wenig über die Oxidation von AgNP und den kontrollierenden Parametern bekannt (Levard et al., 2012).

Die REM Aufnahmen der an der Kluftfläche einer Probe des Herzogenrather Sandsteins abgelagerten AgNP zeigen ein sehr differenziertes Bild der Partikeldeposition. Einerseits sind größere Anhäufungen von AgNP-Clustern zu erkennen, die heterogen über die Gesteinsoberfläche verteilt sind. Die Größen der AgNP sind hierbei variabel und im Vergleich zu den injizierten AgNP groß. Andererseits sind Aggregate in der Größe von mehreren Mikrometern isoliert an der Gesteinsoberfläche angelagert. Die interne Struktur dieser Aggregate lassen kaum mehr einzelne AgNP erkennen. Die ursprünglich sphärische Struktur ist nur noch vereinzelt in größeren Gebilden zu festzustellen, die die initiale AgNP-Größe deutlich übersteigen. Darüber hinaus sind Transformationen in unregelmäßige Strukturen erkennbar, die in keiner Weise mit der initialen sphärischen Struktur der AgNP in Zusammenhang stehen.

Die Kluftfläche einer der Herzogenrather Sandsteinprobe zeigt deutliche Ablagerungen von AgNP nach deren Applikation, die sehr heterogen verteilt sind und eine geringe Reichweite von der Kluftfläche in die Gesteinsmatrix zeigen. Wie auch bei den ungestörten Matrixproben und den Proben der partiell geklüfteten Sandsteine, wird die Heterogenität der Oberflächeneigenschaften und die damit assoziierte Partikelbelegung deutlich, die in der Regel nicht vorab im Detail erfasst werden und dadurch auch nicht in die numerische Bewertung bzw. Auswertung einfließen kann.

Boden

In Abbildung 2.19 ist die räumliche Konzentration von in den Bodensäulen abgelagerten TiO_2 dargestellt. Das TiO_2 wurde hier mit dem oben beschriebenen Schüttelverfahren von der Bodenmatrix abgelöst, was sich als nicht ausreichend herausgestellt hat. Die Ergebnisse zeigen die Tendenz des TiO_2 einer abnehmenden Deposition zum Ende der Fließstrecke hin.

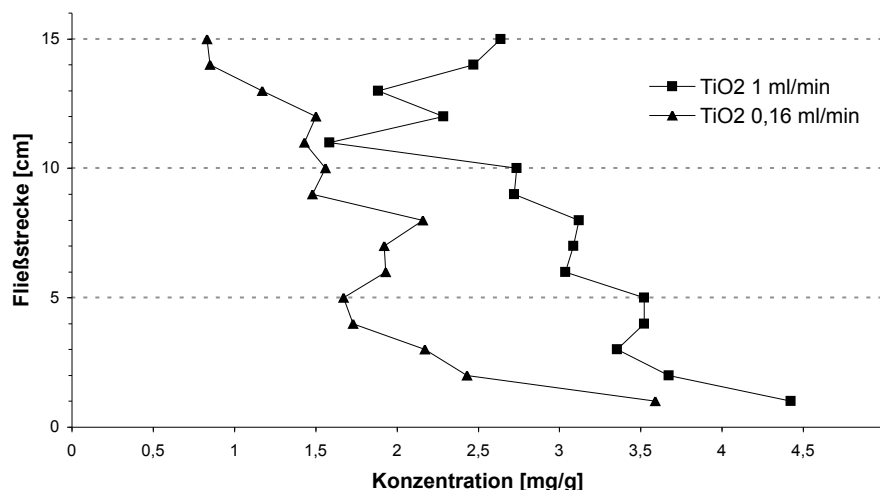


Abbildung 2.19: Örtliche Konzentrationsverteilung von in den Bodensäulen verbliebenem TiO_2 aus den Versuchen in 2.17.

Für AgNP war nach Versuchen mit Glaskügelchen bereits mit dem bloßen Auge erkennbar, dass die Konzentration an Ag in der Säule von Einlass nach Auslass ansteigt. Die Messung der Kon-

zentrationsverteilung in der Säule mit ICP-OES bestätigt diese Beobachtung, siehe Abbildung 2.20. Zur weiteren Strukturanalyse der durchströmten Proben wurden einzelne Bodenkörner aus Bodensäulen mit hoher Deposition von AgNP mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Mit Hilfe der integrierten Elektronenstrahlmikrosonde (EDX) konnte dabei die chemische Zusammensetzung bestimmt werden. So wurden an den Bodenkörnern haftende AgNP identifiziert (Abbildung 2.21). Eine Sulfidierung der abgelagerten Partikel kann ausgeschlossen werden, da bei den EDX Messungen kein Schwefel nachgewiesen wurde, siehe z.B. Abbildung 2.22. Die visuelle Untersuchung der Säulen mit dem Schluffboden zeigt, dass eine große Menge an AgNP im ersten Zentimeter der Säule zwischen der Glaswand und dem Bodenmaterial abgelagert wurde. Vermutlich handelt es sich bei dem Zwischenraum zwischen Glas und Bodenmaterial um den am besten durchlässigen Bereich. Dies bedeutet, dass bei dem Versuch präferentielle Fließwege für den Transport genutzt wurden. Die AgNP wurden hier nach einer Transportstrecke von 1 cm komplett an der Bodenmatrix abgelagert, was auf starke Interaktionen der AgNP mit den Oberflächen der Bodenmatrix hindeutet. Dies ist in dem mit 15 % Tonanteil relativ tonhaltigen Boden nicht unwahrscheinlich, da gerade die Tonminerale verhältnismäßig große Oberflächen für eine Anlagerung bieten und zudem auch je nach Umgebungselektrolyt eine positive Ladung aufweisen können, was eine vorteilhafte Situation für die Anlagerung der negativ geladenen AgNP darstellt. Eine weitere Möglichkeit ist die Siebung („Straining“) der Nanopartikel in den engen Fließwegen. Generell lässt sich feststellen, dass die hohen Wiederfindungsraten von AgNP in den Versuchen mit Glaskügelchen und Kaldenkirchener Boden gemessen mit der Fl-FFF, welche nur partikuläres Ag erfasst, darauf hinweisen, dass ein Großteil der AgNP ihren Habitus während des Transportes weitgehend beibehalten haben.

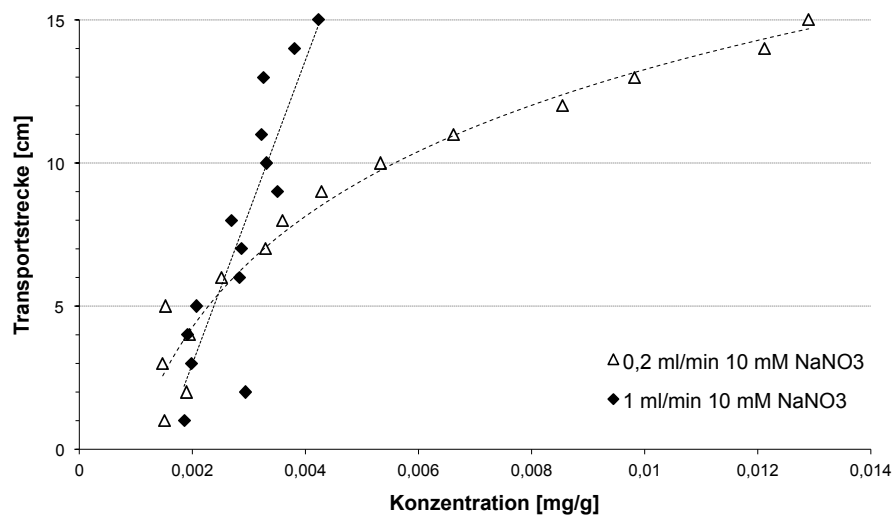


Abbildung 2.20: Örtliche Konzentrationsverteilung von AgNP in Säulenversuchen mit Glaskügelchen.

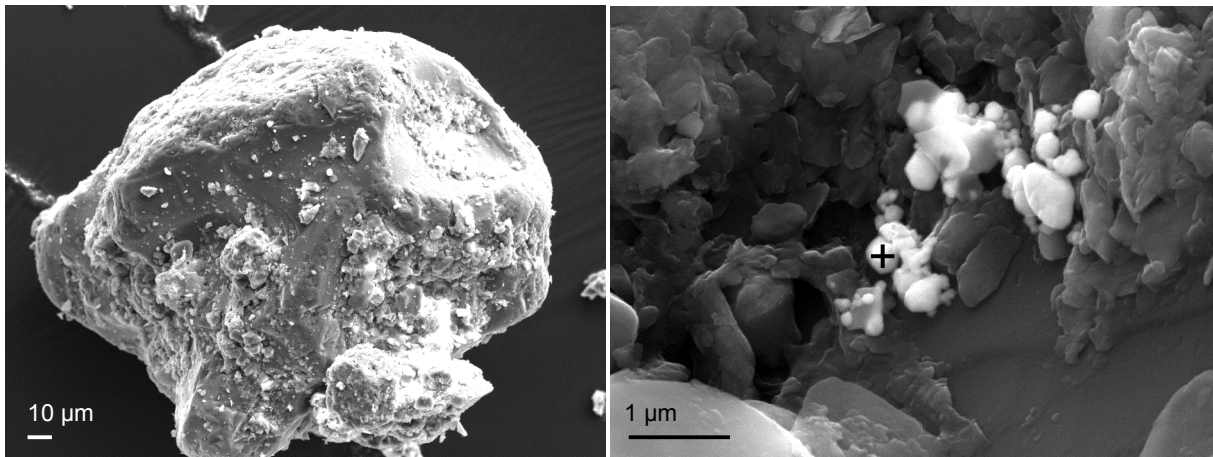


Abbildung 2.21: REM-Aufnahmen eines Bodenkorns in 500-facher Vergrößerung (links) mit anhaftenden AgNP bzw. Aggregaten, welche rechts in dem vergrößerten Ausschnitt zu sehen sind (20000-fache Vergrößerung). Die Markierung auf dem rechten Bild zeigt den Ort einer EDX Messung an (Abbildung 2.22).

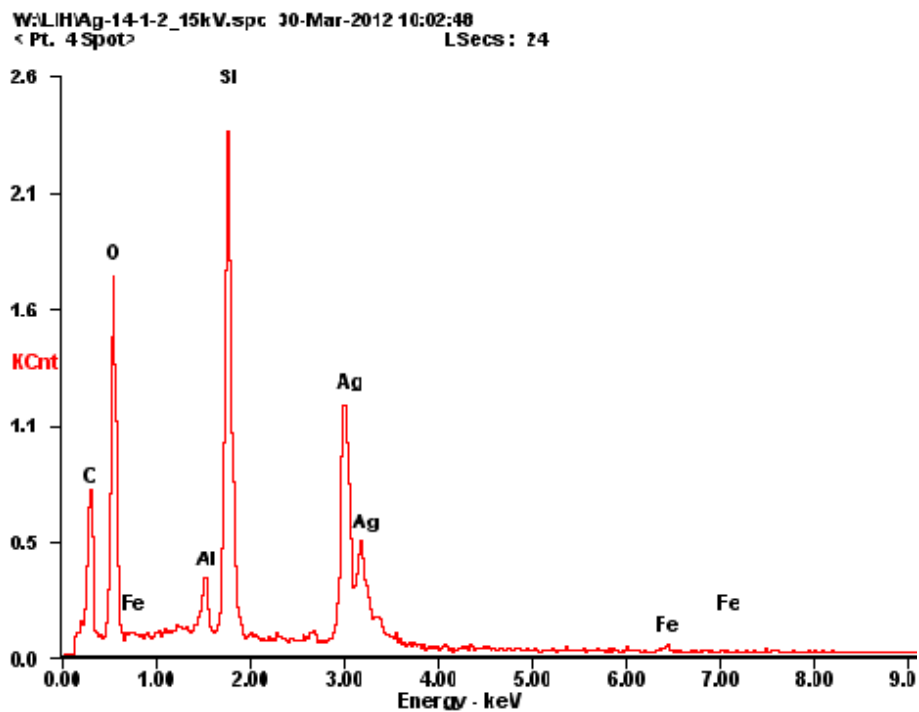


Abbildung 2.22: EDX Messung an einem Bodenkorn mit abgelagertem Ag (Abbildung 2.22 nach dem Durchströmungsversuch).

2.1.4 AP 4: Ableitung von Gesetzmäßigkeiten zum Partikeltransport, Modellbildung und Risikostudie

Ableitung von Gesetzmäßigkeiten zum Partikeltransport und Modellbildung

Die Ergebnisse der Laborversuche bezüglich der Bodenproben, der ungestörten Gesteinsproben sowie der partiell geklüfteten Gesteinsproben sind mittels inverser numerischer Methoden nach anerkannten Methoden ausgewertet worden. Für die Fluidströmung durch den Boden und die ungestörten Gesteinsproben ist ein einfaches Advektions-Dispersions-Modell verwendet worden. Für die partiell geklüftete Proben sind zusätzlich Varianten mit physikalischen Ungleichgewicht gerechnet worden, um den Einfluss der Klüftung auf die Strömung zu berücksichtigen. Der Transport der AgNP ist mit Berücksichtigung von chemischem Ungleichgewicht berechnet und durch automatisierte Kurvenanpassung die entsprechenden Parameter ermittelt worden. Berücksichtigt wurden in Abhängigkeit der gemessenen Durchbruchkurven Partikeldeposition, -freisetzung und eine begrenzte Zahl von Depositionsplätzen durch eine zeitlich instationäre Partikeldeposition („blocking“). Die Berechnungen erfolgten mit HYDRUS-1D.

Die numerische Auswertung der Transportversuche durch die Einzelkluft der Sandsteinproben erfolgte mit COLFRAC, das freundlicherweise von Motomu Ibaraki (Ohio State University) zur Verfügung gestellt wurde. Das Modell berücksichtigt Strömung und Transport von kolloidalen Stoffen durch geklüftete poröse Medien mit einem Advektions-Dispersions-Modell. Reaktiver Partikeltransport ist über einen Depositionsterm für die Kluft und die Gesteinsmatrix berücksichtigt. Da COLFRAC kein Automatismus für eine Kurvenanpassung implementiert hat, wurde für die Kalibrierung der Programmcode DREAM_{ZS} genutzt, der von Jasper Vrugt (University of California) zur Verfügung gestellt wurde. Die zur Kommunikation beider Programme notwendige Schnittstelle wurde innerhalb des Projekts über einen „Mule-Message-Bus“ programmiert.

Festgestein Die Modelle der Durchbruchkurven der ungestörten Gesteinsproben liefern für den Gesteinstyp mit den größten Porengrößen (ID 4) sehr gute Ergebnisse. Lediglich Versuche, die stark reaktiv ablaufen werden etwas schlechter wiedergegeben. Bei den Versuchen des Sandsteintyps mit den etwas geringeren Porenöffnungsweiten (ID 14) konnten die beiden stark reaktiv ablaufenden Versuche nur unbefriedigend bzw. nicht durch das Modell repräsentiert werden. Bei den Versuchen an dem dritten Gesteinstyp mit den sehr geringen Porenöffnungsweiten (ID 10) wurde keine auswertbare Durchbruchkurve ermittelt.

Die Versuche an den partiell geklüfteten Gesteinsproben konnten bis auf den des dritten Gesteinstyps (ID 10) und der Versuch bei dem der Transport ausschließlich durch Co-Transport erfolgte, aussagekräftige Ergebnisse liefern. Auch hier ist die Güte der Modellanpassung an die stark reaktiven Durchbruchkurven vergleichsweise gering.

Die Güte der Modellanpassung der Durchbruchkurven durch die Gesteinsproben mit Einzelkluft sind für die Versuche mit geringer Reaktivität generell besser. Auch hier zeigen die Versuche teilweise, dass die Belegung der verfügbaren Depositionsplätze sich negativ auf die Anlagerung der AgNP an die Gesteinsoberfläche bzw. positiv auf deren Mobilität auswirkt. Aufgrund der fehlenden Implementierung des entsprechenden Transportprozess in COLFRAC und die fehlende

Implementierung von Partikelfreisetzung kann COLFRAC unabhängig von der Kalibrieremethode keine geeigneten Modellkurven berechnen. Die Programmierung und Validierung eines entsprechenden Programmcodes liegt außerhalb der Zielsetzung von NANOFLOW und wurde deshalb nicht durchgeführt.

Boden Auch die Durchbruchkurven im Boden bzw. in Glaskügelchen lassen sich gut mit Modellen erfassen für Versuche die nicht stark reaktiv abgelaufen sind. Eine Besonderheit ist hier der im Vergleich zum NaCl-Modell flache Anstieg der Durchbruchkurven bis zum Erreichen des Plateauwertes, wie z.B. in Abbildung 2.18 a) zu sehen. Dieser Verlauf des Durchbruches lässt sich jedoch gut mit einer Blocking-Funktion, also der Belegung einer begrenzten Anzahl von Depositionsplätzen, gut abbilden. Auch der Konzentrationsverlauf der in der Säule abgelagerten Nanopartikel kann für die Versuche, wo Messwerte vorliegen zumindest qualitativ richtig abgebildet werden. Der ungewöhnliche Konzentrationsverlauf in den Säulen mit Glaskügelchen, wo die Konzentration zum Auslass der Säule hin ansteigt konnte so mit einem Attachment-Detachment Modell und einer Blocking-Funktion modelliert werden. In stark reaktiv verlaufenen Versuchen (Abbildung 2.18 c) stoßen auch hier die verfügbaren Modelle an ihre Grenzen.

Insgesamt sind die Ergebnisse der Transportmodellierung mit den oben aufgeführten Einschränkungen als plausibel zu betrachten. Im Vergleich zu den wenig verfügbaren Literaturwerten für den Transport von AgNP durch poröse Medien zeigt sich, dass der Transport durch die natürlichen Matrices wesentlich komplexer ist als durch einfache Modellsysteme dargestellt wird. Eine Übertragbarkeit der entsprechenden Modellparametrisierung und deren Werte auf natürliche Systeme ist daher äußerst problematisch.

Risikostudie

Um mögliche Szenarien bezüglich der Verbreitung von Nanopartikeln in Boden Grundwasser für eine Risikoeinschätzung ableiten zu können wurden auf Grundlage der Ergebnisse der Durchströmungsversuche maximale Transportreichweiten berechnet. Dazu wurde zunächst für jeden durchgeführten Versuch der elementare Abscheidegrad η_0 mit der Korrelationsgleichung nach Tufenkji & Elimelech (2004) abgeschätzt:

$$\eta_0 = \eta_D + \eta_I + \eta_G \quad (2.2)$$

Mit

$$\eta_D = 2,4A_S^{1/3} N_R^{-0,081} N_{Pe}^{-0,7159} N_{vdW}^{0,052} \quad (2.3)$$

für den Transport durch Diffusion, mit A_S , einem porositätsabhängigen Parameter, N_R , dem Größenverhältnis zwischen Kollektor und Nanopartikel, N_{Pe} , der Peclet-Zahl und N_{vdW} , van-der-Waals-Zahl zur Charakterisierung des Verhältnisses zwischen van-der-Waals-Interaktionsenergie zu der thermischen Energie des Partikels,

$$\eta_I = 0,55A_S N_R^{1,675} N_A^{0,125} \quad (2.4)$$

für den Transport durch Interzeption, mit N_A , der Anziehungs-Zahl, welche den kombinierten Einfluss von van-der-Waals Kräften und Fluidgeschwindigkeit auf die interzeptionsbedingte Partikeldeposition beschreibt und

$$\eta_G = 0,22N_R^{-0,24}N_G^{1,11}N_{vdW}^{0,053} \quad (2.5)$$

für den Transport durch Gravitation. Die genaue Berechnung der dimensionslosen Parameter ist ausführlich bei Tufenkji & Elimelech (2004) beschrieben. Für die Partikelgrößen wurden stets die bei den Durchströmungsversuchen gemessenen mittleren Partikelgrößen eingesetzt. Mit Hilfe des elementaren Abscheidegrades, welcher im Prinzip das Verhältnis zwischen der Rate mit der Partikel den Kollektor treffen und der Rate mit der Partikel dem Kollektor zuströmen beschreibt, wurde die Abscheideeffizienz α mit einer Gleichung abgeleitet nach Yao et al. (1971) berechnet:

$$\alpha = -\frac{2}{3} \frac{d_c}{(1-f)L\eta_0} \ln(C/C_0) \quad (2.6)$$

Wobei d_c der Kollektordurchmesser, f die Porosität, L die Transportstrecke in m, C die Konzentration des Durchbruchs und C_0 die Konzentration der Ausgangssuspension sind. Diese Gleichung nach L umgestellt ergibt eine Gleichung zur Berechnung der maximalen Transportreichweite unter den Bedingungen des entsprechenden Versuchs. Dazu wird $\ln(C/C_0)$ auf $\ln(0,01)$ gesetzt, wobei angenommen wird, dass 99 % der Nanopartikel aus dem Transport ausgetreten sind (He et al., 2009).

$$L_{max} = -\frac{2}{3} \frac{d_c}{(1-f)\alpha\eta_0} \ln(C/C_0) \quad (2.7)$$

Die so berechneten Werte für mögliche maximale Transportreichweiten von AgNP im Kaldenkirchener Boden sind in Tabelle 2.4 dargestellt. Unter optimalen Bedingungen könnten die Nanopartikel demnach Reichweiten von bis zu 25 Metern lateralen Transport erreichen. In anderen Studien mit dieser Formel abgeschätzte Transportreichweiten, wie z.B. 0,1 m für Anatas Partikel und 14 m für Fullerole in Glaskügelchen (Lecoanet et al., 2004) oder 3,7 m für TiO_2 in einem natürlichen Boden (Fang et al., 2009), lassen die hier abgeschätzten Werte durchaus plausibel erscheinen. Trotzdem ist zu beachten, dass es sich lediglich um eine modellhafte Abschätzung handelt die auf Ergebnissen aus kleinräumigen, über kurze Zeiträume erfolgte Laborversuchen basiert. Inwiefern die Ergebnisse skalenabhängig sind, bleibt zu untersuchen. Hierbei sind Aspekte wie Heterogenität des Bodens/Gesteins und der Bodenlösung, Lebensdauer und Alterieren der Nanopartikel sowie Änderungen im Strömungsregime zu beachten. Diese Aspekte können sowohl für die Ablagerung von Nanopartikeln im Boden, zudem auch für ihre Remobilisierung relevant sein. Das Verhalten von synthetischen Nanopartikeln in wassergesättigten porösen Medien ist so komplex, dass weitere Forschung in größeren Skalenbereichen sowie mehr Referenzwerte aus anderen Studien benötigt werden um belastbare Risikoeinschätzungen vornehmen zu können.

Tabelle 2.4: Transportparameter für Ag Nanopartikel im Kaldenkirchner Boden.

v [m/s]	Elektrolyt	Wiederfindung [%]	Partikeldurchmesser Eluat [nm]	η_0	α	L_{\max} [m]
3,28E-05	10 mM NaNO ₃	86	38	0,190	0,000391	11,0
3,26E-05	10 mM NaNO ₃	94	40	0,193	0,000162	24,5
3,31E-05	10 mM NaNO ₃	84	40	0,188	0,000688	6,1
6,25E-06	10 mM NaNO ₃	86	40	0,714	0,000037	25,6
6,14E-06	10 mM NaNO ₃	84	41	0,671	0,000042	25,3
7,13E-06	10 mM NaNO ₃	78	41	0,592	0,000219	5,6
6,18E-05	1 mM Ca(NO ₃) ₂	5	32	0,157	0,016835	0,3
5,85E-05	10 mM NaNO ₃	18	40	0,134	0,010184	0,5

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

2.2.1 Projektbearbeiter/-innen

- A. Braun: 12 Mannmonate (Betrieb und Wartung Fl-FFF, Durchführung Durchströmungsversuche, Modellerstellung)
- T. Aljazzar: 0,5 Mannmonate (Literaturrecherche und Mithilfe beim Aufbau der Laborinfrastruktur)
- C. Post: 2,5 Mannmonate (Laborarbeiten, Datenaufbereitung, Zusammenstellung von Ergebnissen für den Endbericht)
- H. Neukum: 0,5 Mannmonate (Redigierung und Editierung von Manuskripten)

2.2.2 Verwendung der Reisemittel

- Teilnahme von Christoph Neukum an einer Schulung zur Feldflussfraktionierung bei Projektpartner Postnova Analytics, Landsberg am Lech.
- IAH Tagung 2010 in Krakau/Polen, 15.-17. September 2010, Teilnahme Cristoph Neukum.
- 2. Projekttreffen NANOFLOW, 12. Juli 2010, Jülich, Teilnahme Christoph Neukum und Anika Braun.
- VEGAS Kolloquium 2010, In-Situ Sanierung - Stand und Entwicklung Nano und ISCO, 07.10.2010 und Young Nano Treffen, 08.10.2010, Stuttgart, Vortrag Anika Braun, 17, Teilnahme Christoph Neukum und Anika Braun.
- Teilnahme von Anika Braun an einer Schulung zur Feldflussfraktionierung bei Projektpartner Postnova Analytics, 13.-14. Dezember 2010, Landsberg am Lech.
- 3. Projekttreffen NANOFLOW, 1. März 2011, Landsberg am Lech, Teilnahme Christoph Neukum und Anika Braun.
- 18. Tagung für Ingenieurgeologie, 16.-19. März 2011, Berlin, Teilnahme und Vortrag Anika Braun [16].

- 1. Clustertreffen der BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature, 10.-11. Mai 2011, Frankfurt/Main, Vortrag Christoph Neukum[15], Posterpräsentation Anika Braun, [23], Teilnahme Christoph Neukum und Anika Braun.
- AGU Fall Meeting, 3.-9. Dezember 2011, San Francisco, Kalifornien, Teilnahme und Posterpräsentation Anika Braun [22].
- 2. Clustertreffen der BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature, 13.-14. März 2012, Frankfurt/Main, Posterpräsentationen Christoph Neukum und Anika Braun, [21], [20], Teilnahme Christoph Neukum und Anika Braun.
- Tagung der Fachsektion Hydrogeologie in der DGG (FH-DGG), 16.-20. Mai 2012, Dresden, Vortrag Neukum, [12], Posterpräsentation Anika Braun[19], Teilnahme Christoph Neukum und Anika Braun.
- IAH Tagung 2012 in Niagara Falls/Kanada, 16.-21. September 2012, Teilnahme und Vortrag Christoph Neukum, [10].
- 3. Clustertreffen der BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature, 14.-15. Januar 2013, Frankfurt/Main, Vortrag Christoph Neukum und Posterpräsentation Anika Braun (es wurden keine Reisemittel aus dem Projektbudget verwendet, da das Treffen außerhalb der Projektlaufzeit stattfand [8], [18]).

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Doktorandin (Anika Braun), welche im zweiten Projektjahr in das Projekt eingestiegen ist, hat sich mit dem Betrieb und der Wartung der FI-FFF, dem Aufbau und der Durchführung der Durchströmungsversuche im Boden, mit der Durchführung bzw. Vorbereitung und Beauftragung der damit verbundenen Analysen sowie den damit verbundenen Modellierungen beschäftigt. Die Durchführung der Durchströmungsversuche im Festgestein und die damit verbundenen Arbeiten wurden von Dr. Christoph Neukum ausgeführt. Zur Unterstützung bei den teilweise sehr aufwändigen Laborarbeiten wurde durchgängig eine studentische Hilfskraft mit 8 Stunden/Woche beschäftigt. Da im ersten Projektjahr keine geeignete Person für die Projektbearbeitung gefunden werden konnte wurden Teilaufgaben, wie die Literaturstudie, von einem qualifizierten Mitarbeiter des LIH übernommen. Außerdem wurde in Absprache mit dem Projektträger im ersten Projektjahr eine zweite studentische Hilfskraft mit 8 Stunden/Woche beschäftigt. Zum Projektende wurden kurzzeitig weitere wissenschaftliche Mitarbeiter finanziert um alle kostenrelevanten Arbeiten innerhalb der Projektlaufzeit durchführen zu können.

Die Ausarbeitung und Präsentation von 10 Vorträgen und 7 Postern durch A. Braun und C. Neukum zur teilweise internationalen Sichtbarmachung des Projektes in Fachkreisen sowie die Betreuung von 5 Abschlussarbeiten am LIH hat nicht unerhebliche weitere Zeitressourcen in Anspruch genommen.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen

Das NANOFLOW-Projekt war aufgrund der Fragestellung sowie durch die Dominanz der Partner aus Wissenschaft und Forschung wissenschaftlich ausgerichtet. Der Nutzen bzw. die Verwertbarkeit der Projektergebnisse erschließt sich entsprechend in den Bereichen Drittmittelwerbung, Publikationen und Anschlussprojekte, die sich aus den in NANOFLOW erarbeiteten Ergebnissen bzw. daraus relevanter Fragestellungen ergeben.

Die erarbeiteten Daten und Transportmodelle sowie deren quantitative Auswertungen eröffnen die Möglichkeit relevante Parameter nach deren Publikation beispielsweise in Datenbanken öffentlich zugänglich zu machen und für öffentliche Aufgaben, Forschung und technische Fragestellungen zu nutzen.

Gerade in Bezug auf die rasante Weiterentwicklung von Nanopartikeln mit verschiedensten Oberflächenfunktionalitäten wird sich das erworbene Fachwissen und das technische Know-how auch über den Projektzeitraum sowohl national als auch international im Rahmen von Kooperationen verwerten lassen. Zudem lässt sich die erarbeitete Partikelanalytik auch im Hinblick auf anderweitige wissenschaftliche Fragestellungen einsetzen und sowohl wissenschaftlich als auch wirtschaftlich verwerten.

Detailliert wird im Erfolgskontrollbericht auf den fortgeschriebenen Verwertungsplan eingegangen.

2.5 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die möglichen Umweltauswirkungen der Nanotechnologie sind ein hochaktuelles Thema in der internationalen Forschung. Über den Zeitraum der Projektlaufzeit sind zahlreiche Studien zu diesem Thema veröffentlicht worden. Eine Analyse der International Council on Nanotechnology (ICON) Datenbank zu Publikationen zum Thema Umwelt, Gesundheit und Sicherheit ergab, dass zwischen Oktober 2009 und September 2012 insgesamt 1691 Peer-reviewed Paper und Review Paper über Kohlenstoff, Metall und Oxid Nanopartikel publiziert worden sind. Trotz dieser relativ großen Anzahl an Publikationen zum Thema Nanopartikel ist die Kluft zwischen dem Fortschritt der Nanotechnologie und dem Fortschritt der Forschung zur Risikobewertung jedoch immer noch groß (Klaine et al., 2012). Hinzu kommt, dass von dieser Gesamtanzahl nur 19 % (325) der Studien zum Thema „Environmental Fate and Transport“ verfasst wurden. Von diesen 19 % behandeln 20 % der Studien den Bereich Bodenökosysteme und 58 % den Bereich der aquatischen Ökosysteme, also den Fachbereich des Forschungsvorhabens (Abbildung 2.23). Dabei ist beachtenswert, dass bisher noch keine Studien zum Transport von Nanopartikeln im Festgestein publiziert wurden. Auch im Bereich des Transportes in Böden haben sich bisher nur sehr wenige Studien mit dem Transport von Nanopartikeln in natürlichen Böden befasst.

Für AgNP ist hier die Arbeit von Sagee et al. (2012) zu nennen, welche das Transportverhalten von AgNP in natürlichen Bodenmaterialien in Abhängigkeit von Korngrößenverteilung, Fließgeschwindigkeit und der Anwesenheit von Huminsäuren untersucht hat. Die Untersuchungen ergaben, dass AgNP in natürlichen Böden im Gegensatz zu Glaskügelchen einen frühen Durch-

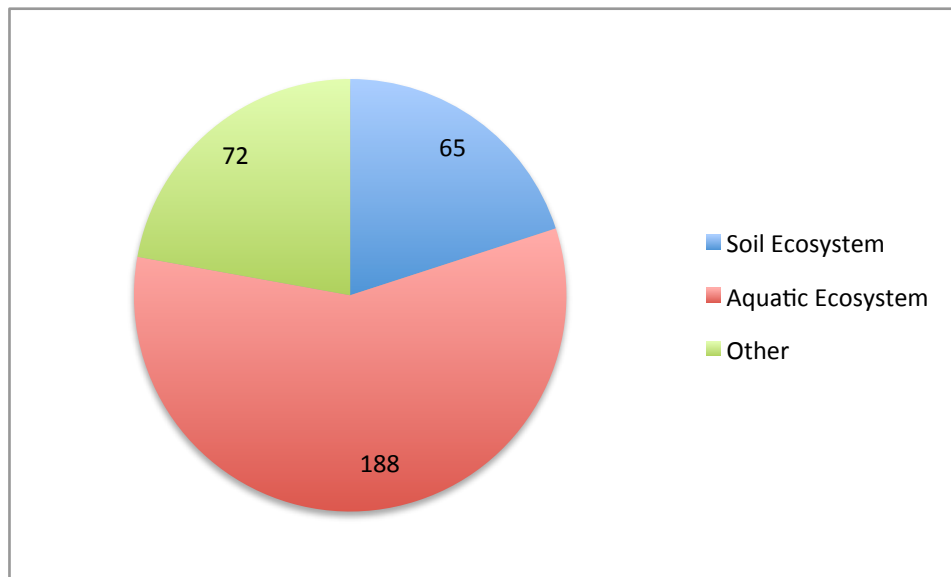


Abbildung 2.23: Anteil der Studien zum Thema aquatische Ökosysteme und Bodenökosysteme an der Gesamtanzahl an Studien zum Thema Schicksal und Transport von Nanopartikeln, bezogen auf Kohlenstoff, Metall und Oxid Nanopartikel.

bruch aufweisen und dass es bei kleineren Korngrößen sowie geringeren Flussraten zu stärkerer Deposition kommt, während die Anwesenheit von Huminsäuren die Mobilität erhöht. Die Anwesenheit von Chlorid Ionen soll die Mobilität von AgNP in den Bodensäulen verringern, was auf die Bildung von Silberchlorid zurückgeführt wird. Andere aktuelle Studien und Reviews stellen die Relevanz von Transformationsprozessen von AgNP unter verschiedenen Umweltbedingungen heraus, welche die Eigenschaften der NP und somit deren Transport- und Toxizitätsverhalten sowie ihre Bioverfügbarkeit verändern können. Vor allem der Reaktion mit Schwefel und untergeordnet mit Chlorid wird eine wichtige Rolle zugesprochen (Levard et al., 2012). Lowry et al. (2012) zeigten an Untersuchungen der Langzeittransformationen von AgNP in simulierten großskaligen Süßwasser Feuchtgebieten, dass AgNP in terrestrischen Böden zu etwa 52 % zu Ag₂S transformiert wurden während sie in den subaquatischen Sedimenten zu etwa 55 % als Ag₂S und zu 27 % als Ag-Sulfhydryl Komponenten vorlagen. Trotz der teilweisen Sulfidierung und geringen Konzentrationen in der Wassersäule blieb Ag bioverfügbar, wie die Belastung von Koboldkarpfflingen und Zuckmücken bei den Versuchen zeigten. Zudem wurden bei den Versuchen Erosion und Oberflächenabfluss als potentielle Pfade von AgNP in Gewässer identifiziert. Kaegi et al. (2011) beobachteten untransformierte AgNP im Ablauf einer Pilotkläranlage nur während einer ersten Puls Aufgabe. Ihre Messungen zeigen, dass das meiste Ag im Klärschlamm und im Abfluss als Ag₂S vorliegt. Die Studie von Reinsch et al. (2012) zeigt, dass die Sulfidierung von AgNP die Hemmung des Wachstums von E-coli Bakterien verringert, der Grad der Sulfidierung und somit der Verringerung der Wachstumshemmung jedoch von den Eigenschaften der AgNP, wie z.B. dem Aggregationsstatus abhängt. Trotz dieser Vielzahl an Erkenntnissen durch die in den letzten Jahren veröffentlichten Studien werden Verbleib und Transport von AgNP in der Umwelt noch nicht ausreichend verstanden (Yu et al., 2013) und sollten vor allem unter komplexen umweltrelevanten Bedingungen untersucht werden. Westerhoff & Nowack (2012) stellen zudem die Wichtigkeit und den Bedarf von quantitativen Werten bezüglich des Transportes von

künstlichen Nanopartikel in porösen Medien heraus, damit der Vergleich zwischen verschiedenen Studien erleichtert wird.

Für den Transport von TiO_2NP in natürlichen Böden ist hier vor allem die Studie von Fang et al. (2009) zu nennen. Hier wurden 12 verschiedene natürliche Böden aus China beprobt und sowohl die Stabilität von TiO_2NP in den entsprechenden Bodenlösungen als auch deren Mobilität in Säulenversuchen untersucht. Dabei wiesen die Nanopartikel in Böden mit größeren Korngrößen und geringer Ionenstärke der Bodenlösung eine recht hohe Mobilität auf, während höhere Ton- und Elektrolytgehalte die Mobilität einschränkten. Weitere Studien, wie Solovitch et al. (2010) oder Rottman et al. (2013) haben das Transportverhalten von TiO_2NP in künstlichen porösen Medien untersucht.

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

In den folgenden Abschnitten werden im Rahmen des Projektes entstandene Veröffentlichungen und gehaltene Vorträge aufgelistet. In den kommenden Monaten sind weitere Veröffentlichungen in Fachzeitschriften geplant.

2.6.1 Veröffentlichungen

Erfolgte Veröffentlichungen

- [1] Neukum, C., Klumpp, E., Pütz, T., Klein, T., Azzam, R.(2010): NANOFLOW: Mobilität synthetischer Nanopartikel im Untergrund - Projektvorstellung, In: Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften 67, 151.
- [2] Neukum, C., Braun, A. (2011): Analyse und Mobilität von synthetischen TiO_2 -Nanopartikeln in wassergesättigten porösen Medien, In: Mitteilungen zur Ingenieurgeologie und Hydrogeologie, Lehrstuhl für Ingenieurgeologie und Hydrogeologie, RWTH Aachen, Heft 104, 67-80.

Eingereichte Veröffentlichungen

- [3] Neukum, C., Braun, A., Azzam, R.: Transport of engineered silver (Ag) nanoparticles through porous sandstones, eingereicht.

Geplante Veröffentlichungen

- [4] Transport of engineered silver nanoparticles through partially fractured sandstones.
- [5] Mobility of engineered silver nanoparticles in single fissured sandstones.
- [6] Transport of engineered silver nanoparticles in natural soils.
- [7] Analysis of engineered silver and titanium dioxide nanoparticles with Flow Field Flow Fractionation.

2.6.2 Vorträge und Posterpräsentationen

Vorträge

- [8] Neukum, C., Klumpp, E., Klein, T. (2013): Mobilität synthetischer Nanopartikel im wassergesättigten und variabel gesättigten Untergrund, 3. Clustertreffen der BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature, 14.-15. Januar 2013, Frankfurt/Main.
- [9] Braun, A., Neukum, C., Azzam, R. (2012): Transport of engineered silver nanoparticles through saturated porous media, Sixth Environmental Symposium of German-Arab Scientific Forum for Environmental Studies, 1.-2. Oktober 2012, Aachen.
- [10] Neukum, C., Braun, A., Azzam, R. (2012): Transport of engineered Ag nanoparticles through water saturated fractured media, 39th IAH Congress, 16.-21. September 2012, Niagara Falls, Canada.
- [11] Braun, A. (2012): Mobilität von Ag und TiO₂ Nanopartikeln in wassergesättigtem Boden, Seminar am Lehrstuhl für Ingenieurgeologie und Hydrogeologie, RWTH Aachen, 14. Juni 2012, Aachen.
- [12] Neukum, C., Braun, A., Azzam, R. (2012): Transport von synthetischen Ag-Nanopartikel durch Sandstein, Tagung der FH DGG, 16.-20. Mai 2012, Dresden.
- [13] Braun, A. (2012): Transport von TiO₂- und Ag-Nanopartikeln in Bodensäulen, 3. Young Nano Treffen, 12. März 2012, Frankfurt am Main.
- [14] Braun, A., Neukum, C. (2011): Nanoflow: Mobility of engineered nanoparticles in saturated porous media - introduction to the project and first results, Vortrag an der Chinese Academy of Sciences, 21. Oktober 2011, Peking, China.
- [15] Neukum, C., Klumpp, E., Klein, T. (2011): Nanoflow: Mobilität synthetischer Nanopartikel in porösen Medien, Clustertreffen NanoCare / NanoNature, DECHEMA/Frankfurt, 10.-11. Mai 2011.
- [16] Neukum, C., Braun, A., Azzam, R. (2011): Untersuchung der Mobilität synthetischer Nanopartikel in wassergesättigten und variabel wassergesättigten porösen Medien, In: Tagungsband der 18. Tagung für Ingenieurgeologie, 16.-19. März 2011, Berlin.
- [17] Braun, A., Neukum, C. (2010): Nanoflow - Mobilität synthetischer Nanopartikel im Grundwasser, 1. Young Nano Treffen, 8. Oktober 2010, Stuttgart.

Posterpräsentationen

- [18] Braun, A., Neukum, C., Azzam, R. (2013): Transportmechanismen von Silbernanopartikeln in wassergesättigten natürlichen Böden, 3. Clustertreffen der BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature, 14.-15. Januar 2013, Frankfurt/Main.
- [19] Braun, A., Neukum, C., Azzam, R. (2012): Analyse natürlicher und synthetischer Nanopartikel mit asymmetrischer Fluss-Feldflussfraktionierung (AF4), In: R. Liedl, D. Burghardt, E. Simon, Th. Reimann & R. Kaufmann-Knoke (Hrsg.): Grundwasserschutz und Grund-

- wassernutzung, Tagung der Fachsektion Hydrogeologie in der DGG (FH-DGG), 16.-20. Mai 2012, Dresden.
- [20] Neukum, C., Braun, A., Klein, T., Jünger, R. (2012): Fluss-Feldflussfraktionierung - ein neuartiges verfahren zur Analyse von synthetischen Nanopartikeln in Bodeneluaten, 2. Clustertreffen der BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature, 13.-14. März 2012, Frankfurt/Main.
- [21] Braun, A., Neukum, C., Azzam, R. (2012): Transport von Titandioxid- und Silbernanopartikeln in gesättigten Bodensäulen, 2. Clustertreffen der BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature, 13.-14. März 2012, Frankfurt/Main.
- [22] Braun, A., Neukum, C., Azzam, R. (2011): Modeling the transport of engineered nanoparticles in saturated porous media - an experimental setup, präsentiert auf dem AGU Fall Meeting 2011, San Francisco, Kalifornien, 5.-9. Dezember.
- [23] Braun, A., Neukum, C., Azzam, R. (2011): Untersuchung des Transportverhaltens synthetischer Nanopartikel in Säulenversuchen gekoppelt an Fluss-Feldflussfraktionierung - Methodenentwicklung am Beispiel TiO_2 , 1. Clustertreffen der BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature, 10.-11. Mai 2011, Frankfurt/Main.
- [24] Neukum, C., Klumpp, E., Pütz, T., Klein, T., Azzam, R. (2010): NANOFLOW: Mobilität synthetischer Nanopartikel im Untergrund - Projektvorstellung, In: C. Levin, P. Grathwohl, R. Kaufmann-Knoke & H. Rügner (Hrsg.): Grundwasser für die Zukunft, Tagung der Fachsektion Hydrogeologie in der DGG (FH-DGG), 12.-16. Mai 2010, Tübingen.

2.6.3 Betreute Abschlussarbeiten

Bachelorarbeiten:

Fabian Hake (2011): Untersuchung der Stabilität von Nanopartikeln im Ablauf von Durchströmungsversuchen während der Messung durch Fluss-Feldflussfraktionierung.

Peter Maryok (2011): Untersuchung der Stabilität von Nanopartikeln während der Messung durch die Fluss-Feldflussfraktionierung.

Master- und Diplomarbeiten:

Michael Umbach (2011): Untersuchung des Transportverhaltens von TiO_2 - Nanopartikeln in wassergesättigten porösen Medien mit Säulenversuchen und Fluss-Feldflussfraktionierung.

Simone Kolleck (2011): Stofftransport von synthetischen Nanopartikeln in porösem und geklüfteten Gestein.

Sven Heske (2012): Transport von Ag-Nanopartikeln durch Einzelklüfte in porösem Sandstein.

Literaturverzeichnis

- Alvarez, P. J. J., Colvin, V., Lead, J., Stone, V. (2009): Research Priorities to Advance Eco-Responsible Nanotechnology, *ACS Nano*, 3, 1616–1619, doi:10.1021/nm9006835.
- Battin, T. J., Kammer, F. v. d., Weilhartner, A., Ottofuelling, S., Hofmann, T. (2009): Nanostructured TiO₂: Transport Behavior and Effects on Aquatic Microbial Communities under Environmental Conditions, *Environmental Science & Technology*, 43, 8098–8104, doi:10.1021/es9017046.
- Boncagni, N. T., Otaegui, J. M., Warner, E., Curran, T., Ren, J., Fidalgo de Cortalezzi, M. M. (2009): Exchange of TiO₂ Nanoparticles between Streams and Streambeds, *Environmental Science & Technology*, 43, 7699–7705, doi:10.1021/es900424n, pMID: 19921881.
- Bradford, S. A., Yates, S. R., Bettahar, M., Simunek, J. (2002): Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media, *Water Resource Research*, 38, 63–1–63–12, doi:10.1029/2002WR001340.
- Bradford, S. A., Bettahar, M., Simunek, J., van Genuchten, M. T. (2004): Straining and Attachment of Colloids in Physically Heterogeneous Porous Media, *Vadose Zone Journal*, 3, 384–394, doi:10.2113/vzj.3.2.384.
- Burkhardt, M. (2003): Feldversuche zur Erfassung des Transportverhaltens von gelösten und partikulären Tracern mittels Multitracing-Technik in einem schluffigen Boden, Dissertation, Universität Bonn.
- Chen, L., Kibbey, T. C. G. (2008): Nanoscience and Nanotechnology – Environmental and Health Impacts, Kap. Transport of Nanomaterials in Unsaturated Porous Media, S. 107–131, Wiley & Sons; Hoboken, New Jersey, doi:10.1002/9780470396612.ch6.
- Chen, W., Duan, L., Zhu, D. (2007): Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes, *Environmental Science & Technology*, 41, 8295–8300, doi:10.1021/es071230h.
- Cheng, X., Kan, A. T., Tomson, M. B. (2005): Study of C60 transport in porous media and the effect of sorbed C60 on naphthalene transport, *Journal of Material Research*, 20, 3244–3254, doi:10.1557/JMR.2005.0402.
- Cho, H.-H., Smith, B. A., Wnuk, J. D., Fairbrother, D. H., Ball, W. P. (2008): Influence of surface oxides on the adsorption of naphthalene onto MWCNs, *Environmental Science & Technology*, 42, 2899–2905, doi:10.1021/es702363e.

- Contado, C., Pagnoni, A. (2008): TiO₂ in Commercial Sunscreen Lotion: Flow Field-Flow Fractionation and ICP-AES Together for Size Analysis, *Analytical Chemistry*, 80, 7594–7608, doi:10.1021/ac8012626.
- Crist, J. T., Zevi, Y., McCharty, J. F., Throop, J. A., Steenhuis, T. S. (2005): Transport and retention mechanisms of colloids in partially saturated porous media, *Vadose Zone Journal*, 4, 184–195, doi:10.2113/4.1.184.
- de Boer, C., Klaas, N., Braun, J. (2007): VEGAS-Kolloquium 2007, Kap. Injektion von Nano-Eisen zur LHKW-Sanierung - Ergebnisse aus VEGAS-Laboruntersuchungen, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart 2007.
- Deguchi, S., Alargova, R. G., Tsujii, K. (2001): Stable dispersion of Fullerenes, C-60 and C-70, in water: preparation and characterization, *Langmuir*, 17, 6013–6017, doi:10.1021/la010651o.
- DIN 18130-1 (1998): Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwerts Teil 1: Laborversuche, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Beuth Verlag.
- DIN 19528 (2009): Elution von Feststoffen – Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Beuth Verlag.
- DIN 19529 (2009): Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Beuth Verlag.
- Elimelech, M., O'Melia, C. R. (1990): Kinetics of Deposition of Colloidal Particles in Porous Media, *Environmental Science & Technology*, 24, 1528–1536, doi:10.1021/es00080a012.
- Espinasse, B., Hotze, E. M., Wiesner, M. R. (2007): Transport and Retention of Colloidal Aggregation of C60 in Porous Media: Effects of Organic Macromolecules, Ionic Composition, and Preparation Method, *Environmental Science & Technology*, 41, 7396–7402, doi:10.1021/es0708767.
- Fang, J., Shan, X., Wen, B., Lin, J., Owens, G. (2009): Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns, *Environmental Pollution*, 157, 1101–1109, doi:10.1016/j.envpol.2008.11.006.
- Fitzner, B., Kownatzki, R. (1991): Porositätseigenschaften und Verwitterungsverhalten von sedimentären Natursteinbauwerken, *Bauphysik*, 13, 4, 111–119.
- Forstner, J. D., Lyon, D. Y., Sayes, C. M., Boyd, A. M., Falkner, J. C., Hotze, E. M., Alemany, L. B., Tao, Y. J., Guo, W., Ausman, K. D., Colvin, V. L., Hughes, J. B. (2005): C60 in Water: Nanocrystal Formation and Microbial Response, *Environmental Science & Technology*, 39, 4307–4316, doi:10.1021/es048099n.
- Gao, B., Saiers, J. E., Ryan, J. N. (2004): Deposition and mobilization of clay colloids in unsaturated porous media, *Water Resources Research*, 40, 8p, doi:10.1029/2004WR003189.

- Gargiulo, G., Bradford, S. A., Simunek, J., Ustonal, P., Vereecken, H., E., K. (2007a): Transport and deposition of metabolically active and stationary phase. *Deinococcus radiodurans* in unsaturated porous media, *Environmental Science & Technology*, 41, 1265–1271, doi:10.1016/j.jconhyd.2007.01.009.
- Gargiulo, G., Bradford, S. A., Simunek, J., Ustonal, P., Vereecken, H., E., K. (2007b): Bacteria transport and deposition under unsaturated conditions: the role of the matrix grain size and the bacteria surface protein, *Journal of Contaminant Hydrogeology*, 92, 255–273, doi:10.1016/j.jconhyd.2007.01.009.
- Giddings, J. C. (1993): *Field-Flow Fractionation: Analysis of Macromolecular, Colloidal, and Particulate Materials*, Science, 260, 1456–1465.
- Gimbert, L. J., Andrew, K. N., Haygarth, P. M., Worsfold, P. J. (2003): Environmental applications of flow field-flow fractionation (FIFFF), *Trends in Analytical Chemistry*, 22, 615–633, doi:10.1016/S0165-9936(03)01103-8.
- Grolimund, D., Borkovec, M., Barmettler, K., Sticher, H. (1996): Colloid-Facilitated Transport of Strongly Sorbing Contaminants in Natural Porous Media: A Laboratory Column Study, *Environmental Science & Technology*, 30, 3118–3123.
- Han, J., Jin, Y., Willson, C. S. (2006): Virus Retention and Transport in Chemically Heterogeneous Porous Media under Saturated and Unsaturated Flow Conditions, *Environmental Science & Technology*, 40, 1547–1555, doi:10.1021/es051351m.
- Hassellöv, M., Readman, J. W., Ranville, J. F., Tiede, K. (2008): Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles, *Ecotoxicology*, 17, 344–361, doi:10.1007/s10646-008-0225-x.
- He, F., Zhang, M., Qian, T., Zhao, D. (2009): Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling, *Journal of Colloid and Interface Science*, 334, 96–102, doi:10.1016/j.jcis.2009.02.058.
- Jaisi, D. P., Elimelech, M. (2009): Single-Walled Carbon Nanotubes Exhibit Limited Transport in Soil Columns, *Environmental Science & Technology*, 43, 9161–9166, doi:10.1021/es901927y.
- Jaisi, D. P., Saleh, N. B., Blake, R. E., Elimelech, M. (2008): Transport of Single-Walled Carbon Nanotubes in Porous Media: Filtration Mechanisms and Reversibility, *Environmental Science & Technology*, 42, 8317–8323, doi:10.1021/es801641v.
- Kaegi, R., Burkhardt, M., Sinnet, B., Boller, M. (2008): Nanoparticles detected in the runoff of an urban area, in: *NanoEco – Nanoparticles in the Environment Implications and Applications*. Book of Abstracts, Monte Verità, Ascona, Switzerland, http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/71662/---/1=1.
- Kaegi, R., Voegelin, A., Sinnet, B., Zuleeg, S., Hagendorfer, H., Burkhardt, M., Siegrist, H. (2011): Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant, *Environmental Science & Technology*, 45, 3902–3908, doi:10.1021/es1041892.

- Keller, A., Sirivithayapakorn, S. (2004): Transport of colloids in unsaturated porous media: Explaining large scale behaviour based on pore scale mechanisms, *Water Resources Research*, 40, W12 403, doi:10.1029/2004WR003315.
- Klaine, S. J., Koelmans, A. A., Horne, N., Carley, S., Handy, R. D., Kapustka, L., Nowack, B., von der Kammer, F. (2012): Paradigms to assess the environmental impact of manufactured nanomaterials, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31, 3–14, doi:10.1002/etc.733.
- Klein, C. L., Comero, S., Stahlmecka, B., Romazanov, J., Kuhlbusch, T. A. J., Van Doren, E., De Temmerman, P. J., Mast, J., Wick, P., Krug, H. (2011): NM-Series of representative manufactured nanomaterials NM-300 silver characterization, stability, homogeneity, Tech. rep., JRC Scientific and Technical Report, doi:10.2788/23079.
- Kretzschmar, R., Barmettler, K., Grolimund, D., Yan, Y., Borkovec, M., Sticher, H. (1997): Experimental determination of colloid deposition rates and collision efficiencies in natural porous media, *Water Resources Research*, 33, 1129–1137, doi:10.1029/97WR00298.
- Lazousskaya, V., Jin, Y., Or, D. (2006): Interfacial interaction and colloid retention under steady flows in capillary channels, *Journal of Colloid Interface Science*, 303, 171–s184, doi:10.1016/j.jcis.2006.07.071.
- Lecoanet, H. F., Wiesner, M. R. (2004): Velocity Effects on Fullerene and Oxide Nanoparticle Deposition in Porous Media, *Environmental Science & Technology*, 38, 4377–4382, doi:10.1021/es035354f.
- Lecoanet, H. F., Bottero, J. Y., Wiesner, M. R. (2004): Laboratory Assessment of the Mobility of Nanomaterials in Porous Media, *Environmental Science & Technology*, 38, 5164–5169, doi:10.1021/es0352303.
- Levard, C., Hotze, E. M., Lowry, G. V., Brown, G. E. (2012): Environmental Transformations of Silver Nanoparticles: Impact on Stability and Toxicity, *Environmental Science & Technology*, in press, doi:10.1021/es2037405.
- Li, Y., wang, Y., Pennell, K. D., Abriola, L. M. (2008): Investigation of the Transport and Deposition of Fullerene (C60) Nanoparticles in Quartz Sands under Varying Flow Conditions, *Environmental Science & Technology*, 42, 7174–7180, doi:10.1021/es801305y.
- Lowry, G. V., Espinasse, B. P., Badireddy, A. R., Richardson, C. J., Reinsch, B. C., Bryant, L. D., Bone, A. J., Deonarine, A., Chae, S., Therezien, M. (2012): Long-term transformation and fate of manufactured Ag nanoparticles in a simulated large scale freshwater emergent wetland, *Environmental Science and Technology-Columbus*, 46, 70277036, doi:10.1021/es204608d.
- Lu, C., Chung, Y.-L., Chang, K.-F. (2005): Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes, *Water Resources Research*, 39, 1183–1189, doi:10.1016/j.watres.2004.12.033.
- Mackenzie, K., Battke, J., Kopinke, F. D. (2005): Catalytic effects of activated carbon on hydrolysis reactions of chlorinated organic compounds Part 1. g-Hexachlorocyclohexane, *Catalysis Today*, 102-103, 148–153, doi:10.1016/j.cattod.2005.02.038.

- Mackenzie, K., Schierz, A., Georgi, A., Kopinke, F. D. (2008): Colloidal activated carbon and carbo-iron - novel materials for in-situ groundwater treatment, *Global NEST Journal*, 10, 54–61.
- Mandzy, N., Grulke, E., Druffel, T. (2005): Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions, *Powder Technology*, 160, 121–126, doi:10.1016/j.powtec.2005.08.020.
- Mueller, N. C., Nowack, B. (2008): Exposure Modeling of Engineered Nanoparticles in the Environment, *Environmental Science & Technology*, 42, 4447–4453, doi:10.1021/es7029637.
- Oberdörster, E. (2004): Manufactured Nanomaterials (Fullerenes, C60) Induce Oxidative Stress in the Brain of Juvenile Largemouth Bass, *Environmental Health Perspectives*, 112, 1058–1064, doi:10.1289/ehp.7021.
- Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W., Cox, C. (2004): Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain, *Inhalation Toxicology*, 16, 437–445, doi:10.1080/08958370490439597.
- Paschen, H., Coenen, C., Fleischer, T., Grünwald, R., Oertel, D., Revermann, C. (2003): TA-Projekt Nanotechnologie, Tech. Rep. 092, Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag, Berlin, 452 Seiten.
- Paschen, H., Coenen, C., Fleischer, T., Grünwald, R., Oertel, D., Revermann, C. (2004): Nanotechnologie: Forschung, Entwicklung, Anwendung, Springer, Berlin.
- Peng, X., Li, Y., Luan, Z., Di, Z., Wang, H., Tian, B., Jia, Z. (2003): Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 376, 154–158, doi:10.1016/S0009-2614(03)00960-6.
- Pennell, K. D., Costanza, J., Wang, Y. (2008): Nanoscience and Nanotechnology – Environmental and Health Impacts, Kap. Transport and Retention of Nanomaterials in Porous Media, S. 91–106, Wiley & Sons; Hoboken, New Jersey, doi:10.1002/9780470396612.ch5.
- Project on Emerging Nanotechnologies (2012): www.nanotechproject.org, aufgerufen am 15.07.2012.
- Reinsch, B. C., Levard, C., Li, Z., Ma, R., Wise, A., Gregory, K. B., Brown, G. E., Lowry, G. V. (2012): Sulfidation of Silver Nanoparticles Decreases Escherichia coli Growth Inhibition, *Environmental Science & Technology*, doi:10.1021/es203732x.
- Rickerby, D. (2008): Nanotechnologies for environmental Remediation and Pollution Prevention, in: *NanoEco – Nanoparticles in the Environment Implications and Applications*, Monte Verità, Ascona, Switzerland, http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/69998/---/1=1.
- Rottman, J., Platt, L. C., Sierra-Alvarez, R., Shadman, F. (2013): Removal of TiO₂ nanoparticles by porous media: Effect of filtration media and water chemistry, *Chemical Engineering Journal*, 217, 212–220, doi:10.1016/j.cej.2012.11.117.

- Sagee, O., Dror, I., Berkowitz, B. (2012): Transport of silver nanoparticles (AgNPs) in soil, *Chemosphere*, 88, 670–675, doi:10.1016/j.chemosphere.2012.03.055.
- Saiers, J. E., Lenhart, J. J. (2003): Ionic-strength effects on colloid transport and interfacial reactions in partially saturated porous media, *Water Resources Research*, 39, 1256, doi:10.1029/2002WR001887.
- Schäfer, A., Harms, H., Zehnder, A. J. B. (1998): Bacterial Accumulation at the Air-Water Interface, *Environmental Science & Technology*, 32, 3704–3712, doi:10.1021/es980191u.
- Solovitch, N., Labille, J., Rose, J., Chaurand, P., Borschneck, D., Wiesner, M. R., Bottero, J. (2010): Concurrent Aggregation and Deposition of TiO₂ Nanoparticles in a Sandy Porous Media, *Environmental Science & Technology*, 44, 4897–4902, doi:10.1021/es1000819.
- Szenknect, S., Vitorge, E., Barthes, V., Renard, O., Poncelet, O., Gaudet, J. P. (2008): Transport of colloidal tracers in a natural porous medium: impact of pore water velocity, size and zeta potential of nanoparticles on transport parameters and deposition rates, in: *NanoEco – Nanoparticles in the Environment Implications and Applications*, Monte Verità, Ascona, Switzerland, (http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/69998/---/1=1).
- Taurozzi, J. S., Hackley, V. A., Wiesner, M. R. (2010): Preparation of Nanoparticle Dispersions from Powdered Material Using Ultrasonic Disruption, doi:10.6028/NIST.SP.1200-2.
- Taurozzi, J. S., Hackley, V. A., Wiesner, M. R. (2011): Preparation of Nanoscale TiO₂ Aqueous Dispersion for Toxicological or Environmental Testing, doi:10.6028/NIST.SP.1200-3.
- Tiede, K., Boxall, A., Tear, S., Lewis, J., David, H., Hasselov, M. (2008): Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 25, 795–821, doi:10.1080/02652030802007553.
- Toride, N., Leij, F. J., van Genuchten, M. T. (1995): The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments - Version 2, Tech. rep., U.S. Salinity laboratory, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture Riverside, California.
- Torkzaban, S., Hassanizadeh, S. M., Schijven, J. F., van den Berg, H. H. J. L. (2006): Role of air-water interfaces on retention of viruses under unsaturated conditions, *Water Resources Research*, 42, W12S14, doi:doi:10.1029/2006WR004904.
- Triebe, H. (2012): Strömungspotentialmessungen an Gesteinsproben bei fallendem hydraulischen Gradienten, Diplomarbeit am Institut für Applied Geophysics and Geothermal Energy (GGE) der RWTH Aachen.
- Tufenkji, N., Elimelech, M. (2004): Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration in Saturated Porous Media, *Environmental Science & Technology*, 38, 529–536, doi:10.1021/es034049r.
- Vikesland, P., Marr, L., Jinschek, J., Chang, X., Duncan, L. (2008): Effects of solution chemistry on C60 aggregate formation and transport, in: *NanoEco – Nanoparticles in the Environment*

- Implications and Applications, NanoEco – Nanoparticles in the Environment Implications and Applications, Monte Verità, Ascona, Switzerland, http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/69998/---/1=1.
- von der Kammer, F., Legros, S., Larsen, E. H., Loeschner, K., Hofmann, T. (2011): Separation and characterization of nanoparticles in complex food and environmental samples by field-flow fractionation, *Trends in Analytical Chemistry*, 30, 425–436, doi:10.1016/j.trac.2010.11.012.
- Wan, J., Tokunaga, T. K. (2002): Partitioning of clay colloids at air-water interfaces, *Journal of Colloid Interface Science*, 247, 54–61, doi:10.1006/jcis.2001.8132.
- Wan, J., Wilson, J. L. (1994): Colloid transport in unsaturated porous media, *Water Resources Research*, 30, 857–864, doi:10.1029/93WR03017.
- Wang, Y. (2009): Transport and retention of fullerene-based nanoparticles in water-saturated porous media, Dissertation, Georgia Institute of Technology.
- Wang, Y., Li, Y., Fortner, J. D., Hughes, J. B., Abriola, L. M., Pennell, K. D. (2008a): Transport and Retention of Nanoscale C60 Aggregates in Water-Saturated Porous Media, *Environmental Science & Technology*, 42, 3588–3594, doi:10.1021/es800128m.
- Wang, Y., Li, Y., Pennell, K. D. (2008b): Influence of electrolyte species and concentration on the aggregation and transport of fullerene nanoparticles in quartz sands, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, 1860–1867, doi:10.1897/08-039.1.
- Westerhoff, P., Nowack, B. (2012): Searching for Global Descriptors of Engineered Nanomaterial Fate and Transport in the Environment, *Accounts of Chemical Research*, 46, 844–853, doi:10.1021/ar300030n.
- Yao, K. M., Habibian, M. T., O'Melia, C. R. (1971): Water and waste water filtration. Concepts and applications, *Environmental Science & Technology*, 5, 1105–1112, doi:10.1021/es60058a005.
- Yu, S. J., Yin, Y. G., Liu, J. F. (2013): Silver nanoparticles in the environment, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15, 78–92, doi:10.1039/c2em30595j.
- Zevi, Y., Dathe, A., Gao, B., Richards, B., Steenhuis, T. (2006): Quantifying colloid retention in partially saturated porous media., *Water Resources Research*, 42, doi:10.1029/2006WR004929.
- Zhuang, J., Goeppert, N., Tu, C., McCarthy, J., Perfect, E., McKay, L. (2010): Colloid transport with wetting fronts: Interactive effects of solution surface tension and ionic strength, *Water Research*, 44, 1270–1278, doi:10.1016/j.watres.2009.12.012.