

Tagungsbeitrag zu: Vorträge der Kommission II

Titel der Tagung: Böden verstehen; Böden nutzen; Böden fit machen

Jahrestagung der DBG 03-09.09.2011 in Berlin

Berichte der DBG (nicht begutachtete online Publikation)

## Mobilität von Silber und Silbernanopartikeln in Böden

Martin Hoppe<sup>1</sup>, Jens Utermann<sup>2</sup>, Robert Mikutta<sup>3</sup> und Georg Guggenberger<sup>3</sup>

### Zusammenfassung

Der Einsatz von Silbernanopartikeln (AgNP) nimmt seit Jahren stetig zu, was eine umfassende Untersuchung möglicher Umweltauswirkungen erforderlich macht. Über den Klärschlammweg können Silbernanopartikel in Böden eingetragen und von dort potentiell ins Grundwasser verlagert werden. Deshalb wurde die Mobilität von Silberionen ( $\text{Ag}^+$ ) und AgNP mittels Batch-Adsorptions-Experimenten untersucht. Die meisten untersuchten Böden weisen im Vergleich zu anderen Schwermetallen ein hohes Adsorptionsvermögen gegenüber  $\text{Ag}^+$  auf. Die Versuche geben Hinweise, dass die Mobilität der AgNP wesentlich höher ist als die Mobilität von  $\text{Ag}^+$ .

**Schlüsselworte:** Silber, Silbernanopartikel – AgNM-300k, Adsorption, Aggregation

## Einleitung

AgNP finden in zahlreichen Produkten des täglichen Gebrauchs ihre Anwendung, u.a. in Kunststoffen, Textilien und Kosmetika (Fabrega et al. 2011). Über den Abwasserpfad gelangen AgNP in den Klärschlamm und werden dort größtenteils abgeschieden. Wird dieser Klärschlamm einer landwirtschaftlichen Verwertung zugeführt, kommt es zu einem Eintrag von AgNP in Böden.

Zur Untersuchung der Mobilität von Spurenelementen in Böden werden häufig Batch-Adsorptions-Experimente eingesetzt. Die Adsorption in Böden kann häufig mit dem Modell von Freundlich beschrieben werden. Auch die Adsorption von  $\text{Ag}^+$  in Böden folgt dem Freundlich Modell, wobei die  $\text{Ag}^+$  Verfügbarkeit durch die organische Bodensubstanz (OBS) kontrolliert wird (Jones et al. 1986). Jacobson et al. (2005) zeigen, dass die Mobilität von  $\text{Ag}^+$  in Böden durch die OBS gesteuert wird, wobei Komplexierungs- oder Austauschreaktionen eine dominierende Rolle spielen. Momentan sind keine Untersuchungen der Mobilität von  $\text{Ag}^+$  an größeren Probenkollektiven bekannt.

Die Mobilität von AgNP in Böden ist bisher wenig untersucht. Cornelis et al. (2010) finden mit Hilfe von Batch-Experimenten unterschiedliche  $K_d$ -Werte für die Retention von AgNP und  $\text{Ag}^+$  in Böden. In dieser Arbeit wird die Mobilität von  $\text{Ag}^+$  in Böden an einem repräsentativen Probenkollektiv über Batch-Experimente getestet. An einer Teilstichprobe wird die Mobilität von AgNP in Böden über angepasste Batch-Experimente analysiert.

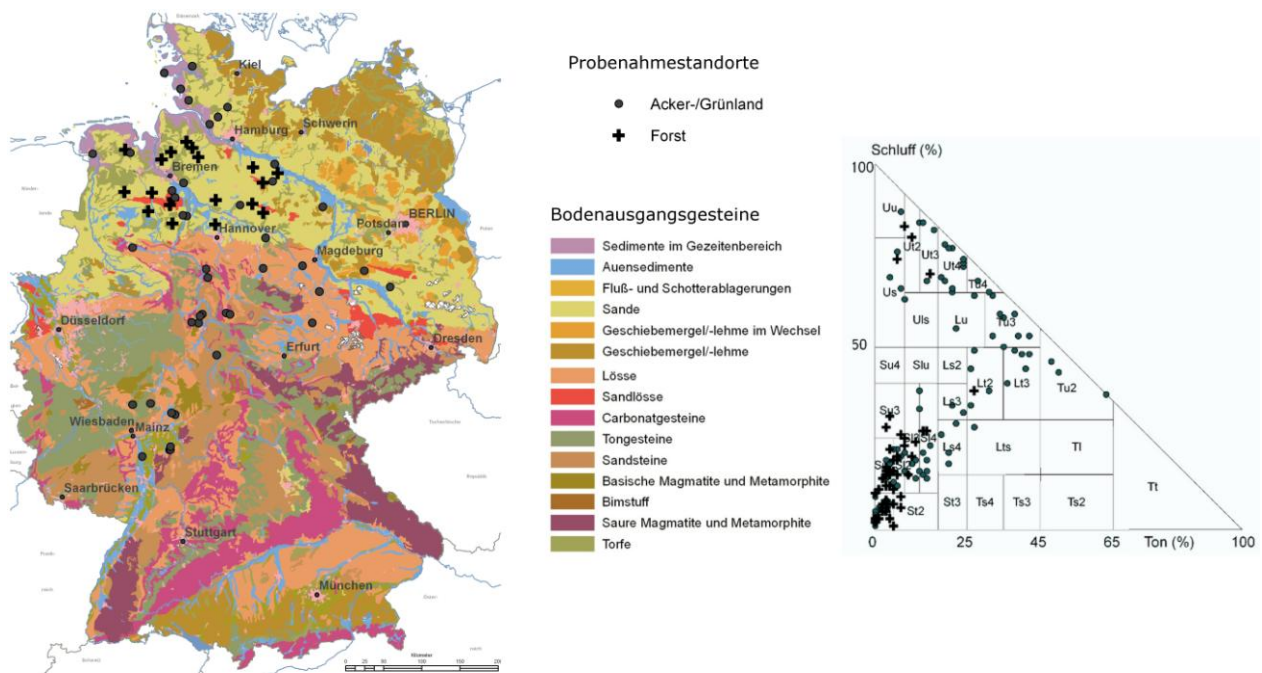
<sup>1</sup> Bundesanstalt f. Geowissenschaften und Rohstoffe  
Stilleweg 2, 30655 Hannover

<sup>2</sup> Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1, 08613 Dessau-Roßlau

<sup>3</sup> Leibniz Universität Hannover  
Herrenhäuser Str. 2, 30419 Hannover

## Material und Methoden

Die Batch-Experimente wurden nach einer von Utermann et al. (2005) entwickelten Methode durchgeführt. Unter Zugabe verschiedener Silberkonzentrationen wurden die Proben, bei einem Boden-Lösungs-Verhältnis von 1:5 (kg/L), zur Gleichgewichtseinstellung für 24 h geschüttelt (10 rpm). Um die Mobilität von  $\text{Ag}^+$  in Böden zu untersuchen, wurden Acker-, Grünland- und Waldstandorte ausgewählt (Abb. 1).



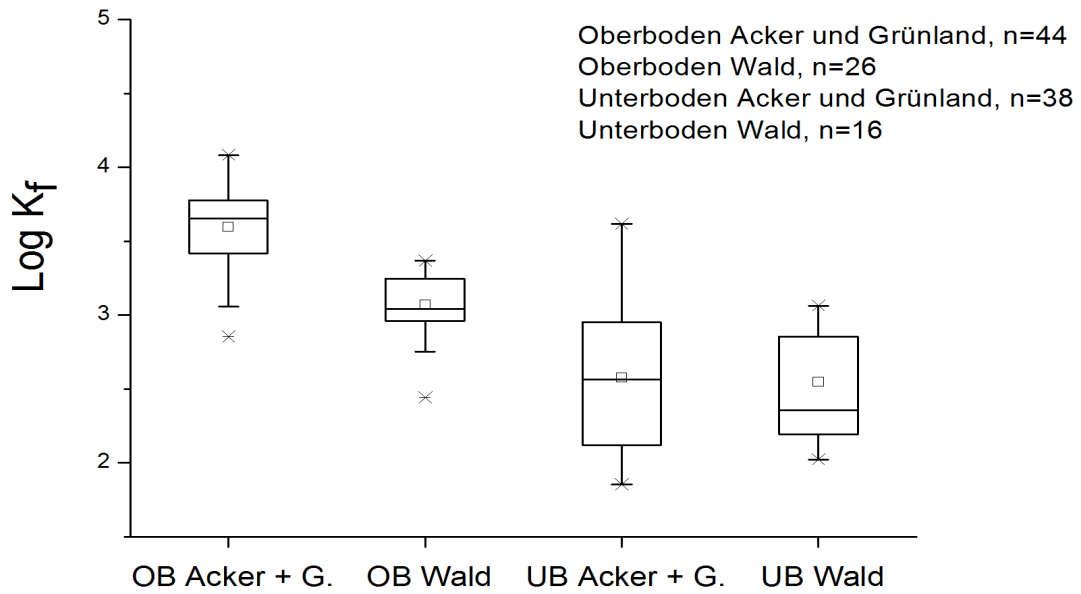
**Abb. 1:** Lage der Probenahmepunkte (Karte der Bodenausgangsgesteine (BGR, 2007)), Lage der Proben im Korngrößendreieck

Wichtige Bodenkenngößen weisen hohe Spannweiten auf ( $C_{\text{org}}=0-4\%$ ;  $\text{pH}=3,5-7,8$ ). Aus der Gruppe der Ackerböden wurden bisher fünf Proben für die Batch-Versuche mit AgNP ausgewählt. Die eingesetzten AgNP (OECD-Standard AgNM-300k) sind durch nichtionische Tenside stabilisiert. Der analytische Nachweis der AgNP erfolgt über ICP-OES (SPECTRO VISION SOP) und ICP-MS (Agilent 7500) nach  $\text{HNO}_3$ -Aufschluss.

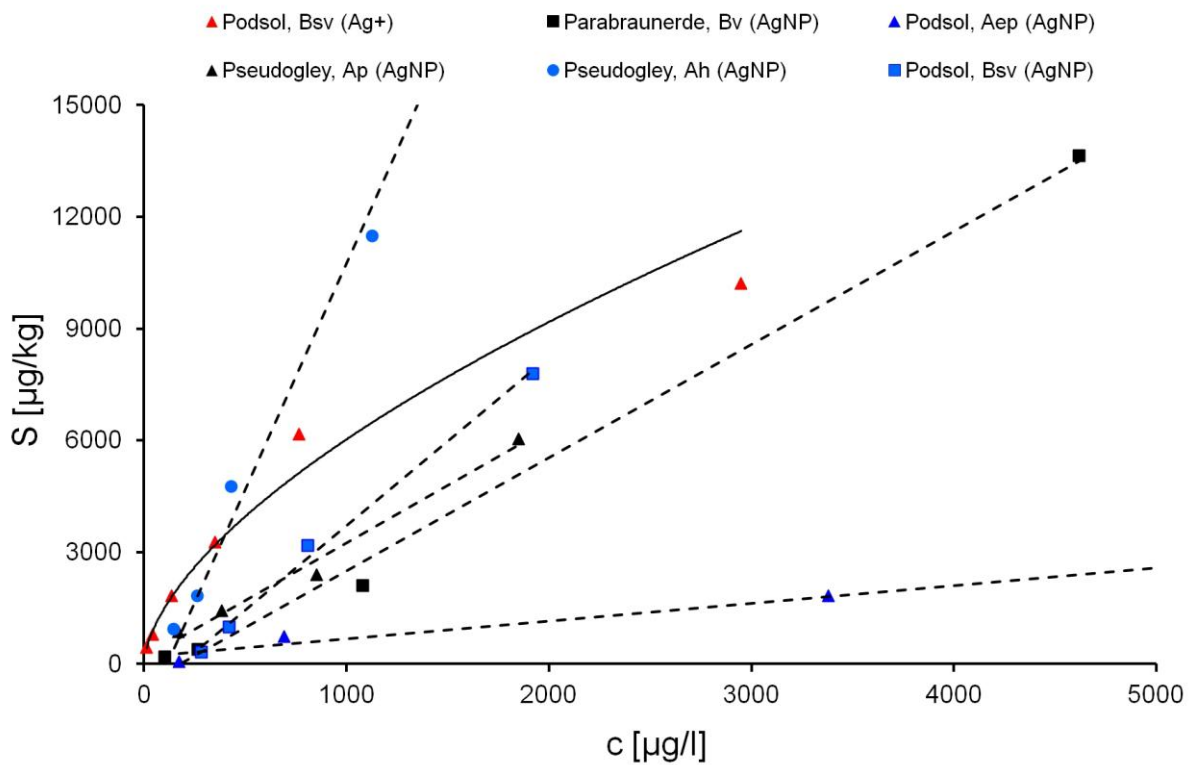
## Ergebnisse und Diskussion

Die Adsorption von  $\text{Ag}^+$  an den untersuchten Böden lässt sich mit der Freundlich Gleichung beschreiben. Die logarithmierten  $K_f$ -Werte der Böden weisen eine hohe Variabilität auf und nehmen von Oberböden unter Acker und Grünland über Oberböden unter Wald zu den Unterböden unter Wald ab (Abb. 2). Die Ergebnisse der Sorptionsversuche mit AgNP lassen erkennen, dass die

Messungen einem linearen Modell folgen (Abb. 3). Zum Vergleich zeigt Abbildung 3 die Sorptionsisotherme für ionares Silber eines der sorptionschwächsten Böden ( $\log K_f=2$ ). Nahezu alle Messpunkte der Versuche mit AgNP liegen unterhalb dieser Isotherme, so dass die Mobilität des AgNM-300k in den untersuchten Böden höher einzuschätzen ist als die Mobilität von  $\text{Ag}^+$ . Auch Tian et al. (2010) finden eine hohe Mobilität von AgNP (Stabilisator: nicht



**Abb. 2:** log  $K_f$  für  $Ag^+$  differenziert nach Nutzung und Horizonten



**Abb. 3:** Adsorption von  $AgNP$  als lineare Funktion, Adsorption von  $Ag^+$  als Potenzfunktion

Tenside) in Säulenversuchen mit Quarzsand. Der lineare Verteilungskoeffizient zwischen Bodenfestphase und Dispersionsphase führt zu der Annahme, dass für  $AgNM-300k$  keine spezifischen Adsorptionsplätze im Boden vorhanden sind. Dem-

zufolge könnte die Mobilität des  $AgNM-300k$  von dessen Stabilisator gesteuert werden. Da die funktionellen Gruppen der Stabilisatoren den Partikeln eine negative Oberflächenladung (Zeta-potential) verleihen, ist es möglich, dass

die Mobilität von AgNP im Boden nicht durch Adsorptionsprozesse sondern durch Aggregation der AgNP gesteuert wird. Dementsprechend würden, nach DLVO-Theorie, die Ionenstärke und der pH-Wert der Bodenlösung die Mobilität der AgNP entscheidend beeinflussen.

Weitere Versuche sind nötig, damit Mechanismen der Retention von AgNP in Böden aufgeklärt werden können.

## Danksagung

Wir bedanken uns bei Elke Wargenau, Christiane Kamphuis, Tanja Fastert und Rebecca Pietrowicz für die sehr gute Laborarbeit. Dank auch an Friedrich Krone, der ob seines Organisationstalents vieles möglich gemacht hat. Dem BMBF danken wir für die Finanzierung des Projekts (Förder-Nr. 03X0091H).

## Literatur

BGR. (2007): Karte der Gruppen von Bodenausgangsgesteinen in Deutschland im Maßstab 1:5 Mio. Datenquelle: BAG 5000 v3.0, c BGR, Hannover.

Cornelis, G., Kirby, J.K., Beak, D., Chittleborough, D., McLaughlin, M.J. (2010): A method for determination of retention of silver and cerium oxide manufactured nanoparticles in soils. *Environ. Chem.* 7, 298–308.

Fabrega, J., Luoma, S. N., Tyler, C. R., Galoway, T. S., Lead, J. R. (2011): Silver nanoparticles: Behaviour and effects in the aquatic environment. *Environment International.* 37, 517-531.

Jacobsen, A.R., McBride, M.B., Baveye, P., Steenhuis, T.S. (2005): Environmental

factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Sci. Total Environ.* 345, 191–205.

Jones, K.C., Davies, B.E., Peterson, P.J. (1986): Silver in Welsh soils: Physical and chemical distribution studies. *Geoderma.* 37, 157–174.

Tian, Y., Gao, B., Silvera-Batista, C., Ziegler, K. J. (2010): Transport of engineered nanoparticles in saturated porous media. *J. Nanopart. Res.* 12, 2371–2380.

Utermann, J., Meyenburg, G., Altfelder, S., Gäbler, H.-E., Duijnsveld, W., Bahr, A., Streck, T. (2005): Entwicklung eines Verfahrens zur Quantifizierung von Stoffkonzentrationen im Sickerwasser auf der Grundlage chemischer und physikalischer Pedotransferfunktionen. Endbericht, BMBF-Forschungsvorhaben 02WP0206.