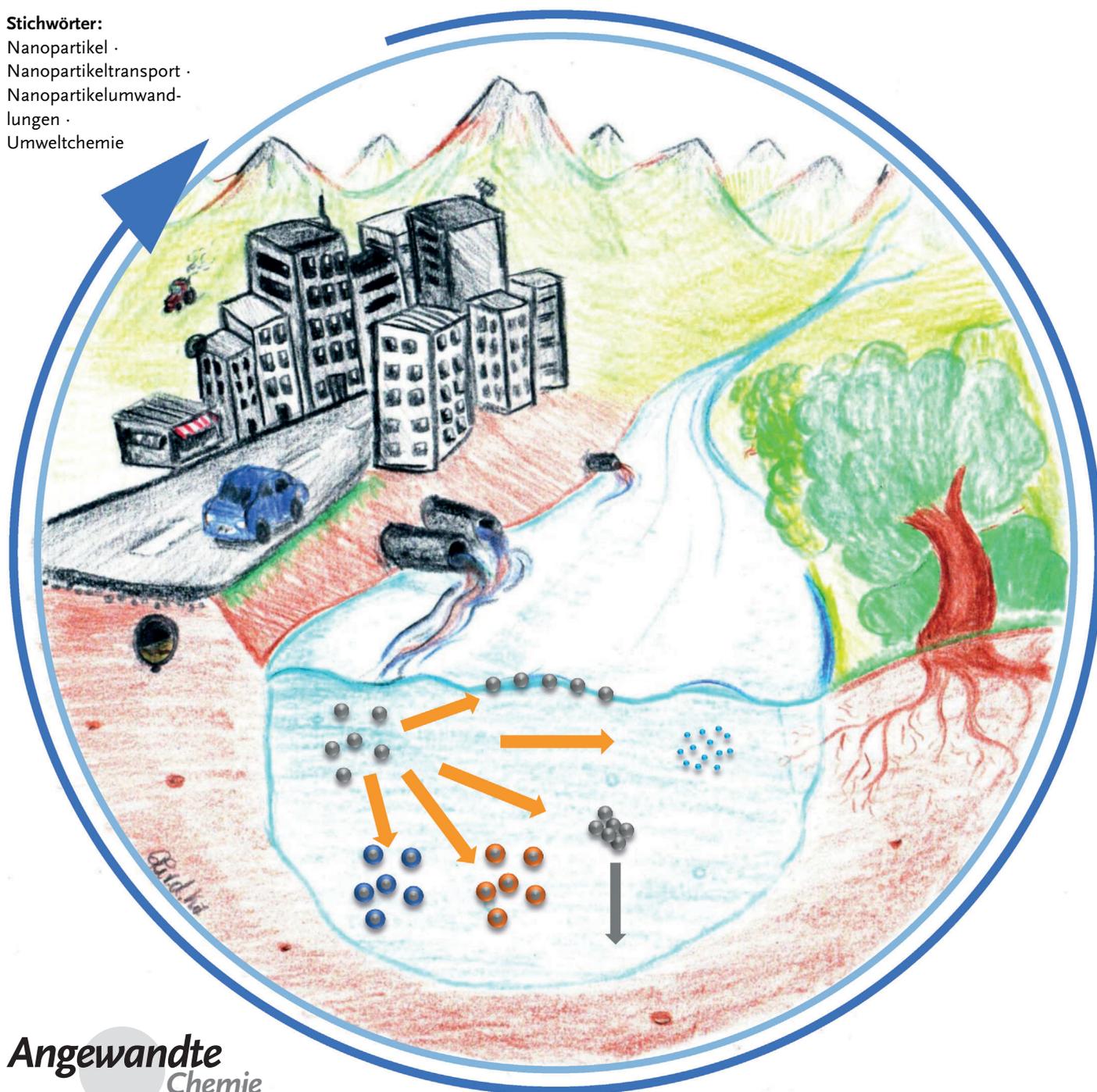


Finde den Unterschied: synthetische und natürliche Nanopartikel in der Umwelt – Freisetzung, Verhalten und Verbleib

Stephan Wagner, Andreas Gondikas, Elisabeth Neubauer, Thilo Hofmann und Frank von der Kammer*

Stichwörter:

Nanopartikel ·
Nanopartikeltransport ·
Nanopartikelumwandlungen ·
Umweltchemie



Die Produktion und Verwendung von Nanopartikeln haben zur Folge, dass synthetische Nanopartikel in die Umwelt freigesetzt werden, wo sie vielfältige Reaktionen und Wechselwirkungen eingehen können. Für natürlich vorkommende Nanopartikel (1–100 nm) und Kolloide (1–1000 nm) werden solche Reaktionen und das daraus resultierende Verhalten und der Verbleib in der Umwelt seit langem untersucht. Die aus diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse reichen jedoch für die Erstellung genauer Modelle über das Verhalten und den Verbleib synthetischer Nanopartikel in der Umwelt längst nicht aus, bilden aber einen guten Ausgangspunkt für eine Risikobewertung dieser neuen Materialien. Das Ziel dieses Aufsatzes ist der kritische Vergleich zwischen den Prozessen natürlicher und synthetischer Systeme. Auf diese Weise sollen die „nanospezifischen“ Eigenschaften der synthetischen Partikel sowie maßgebliche Wissenslücken für eine Risikobewertung von künstlich hergestellten Nanomaterialien in der Umwelt identifiziert werden.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	12605
2. Freisetzung	12606
3. Oberflächenmodifikationen	12609
4. Stabilität und Mobilität von Partikeln	12613
5. Auflösung	12618
6. Zusammenfassung und Ausblick	12621
7. Abkürzungen	12623

1. Einleitung

Das Verhalten und der Verbleib natürlich vorkommender Nanopartikel (NPs; 1–100 nm) und Kolloide (1–1000 nm) werden schon lange intensiv erforscht. Die bisher gewonnenen Erkenntnisse sind bei weitem noch nicht ausreichend, um ein genaues Modell des Verhaltens und Verbleibs von Nanopartikeln in der Umwelt zu erstellen. Bekannt ist, dass Oberflächenreaktionen, Stabilität, Mobilität und Auflösung den Verbleib und das Verhalten in wässriger Umgebung bestimmen (Abbildung 1). Das Ausmaß, inwieweit diese Prozesse stattfinden, ist unter anderem von den Partikeloberflächen-Eigenschaften sowie von Umgebungsbedingungen wie pH-Wert, Ionenstärke und dem Vorhandensein natürlicher organischer Substanz (NOM) abhängig. Die aus der vermehrten Produktion und Verwendung von synthetischen Nanomaterialien (ENMs) in Konsumgütern und Industrieanwendungen resultierende Freisetzung macht adäquate Strategien für die Risikobewertung, einschließlich der Vorhersage ihres Verbleibs und Verhaltens in unterschiedlichen Umweltmedien, erforderlich. Die entscheidende Frage, ob vorhandene Erkenntnisse auf die Vorhersage des Verbleibs und Verhaltens von ENMs übertragbar sind oder ob sich die ENMs diesbezüglich von natürlichen Nanopartikeln unterscheiden, kann beantwortet werden, indem man die relevanten Prozesse identifiziert. In diesem Aufsatz werden die Prozesse der natürlich vorkommenden Nanopartikel mit den für ENMs beobachteten Prozessen verglichen, um die „nanospezifischen“ Eigenschaften der letzteren zu benennen und maßgebliche Wissensdefizite bezüglich der Bewertung ihres Umweltrisikos zu identifizieren. Außerdem wird ein Entscheidungsbaummodell vorgestellt, das eine Entscheidung ermöglicht, welche ENM-spezifischen Tests durchgeführt werden müssen, um die nanospezifischen Eigenschaften zu bestimmen.

Maßgebliche Prozesse für den Verbleib und das Verhalten von Eisenoxid-Nanopartikeln (NIOPs) sind in Abbildung 1

dargestellt. Ein NIOP kann sich auflösen oder wachsen, aggregieren oder auf Oberflächen abgeschieden werden, von organischen und anorganischen Bestandteilen des Wassers umhüllt werden oder/und es kann seine Kristallstruktur ändern. Der Verbleib und das Verhalten der Eisenpartikel wird von den hydrochemischen Bedingungen und den Eigenschaften des NIOP bestimmt. Beispielsweise wird der Transport natürlicher NIOPs von der Ca^{2+} -Konzentration gesteuert.^[1] Synthetische NIOPs haben eine definierte und verglichen mit natürlich vorkommenden NIOPs homogene Morphologie (Abbildung 2). Dies wirft die Frage auf, ob der Verbleib und das Verhalten synthetischer NIOPs von ihrer spezifischen Morphologie abhängen.

Dieser Aufsatz beruht auf einer Literaturrecherche mit dem in Abbildung 3a dargestellten Arbeitsablauf. Die Literatur stammt aus einer Scopus-Recherche (Suchkriterien: Schlüsselworte: engineered nanomaterials; environment, publication date after 2010). Zudem wurde eine Liste mit den wichtigsten Autoren erstellt, die auf dem Gebiet des Verbleibs und Verhaltens synthetischer Nanomaterialien und natürlicher Kolloide in der Umwelt forschen. Die Sammlung wurde dann durch Veröffentlichungen dieser Autoren ergänzt. Die so gesammelten Publikationen wurden auf relevante Zitate einschließlich der Literatur vor 2010 untersucht.

[*] S. Wagner, A. Gondikas, E. Neubauer, T. Hofmann, F. von der Kammer
Department für Umweltgeowissenschaften
Universität Wien
Althansstraße 14, UZA II, Wien, 1090 (Österreich)
E-Mail: frank.von.der.kammer@univie.ac.at

© 2014 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

Der Auswahlprozess und die anschließende themenbezogene Einordnung der Publikationen in Untergruppen erfolgten in drei Schritten: I) Insgesamt 376 Veröffentlichungen wurden anhand der in Abbildung 3a aufgeführten vordefinierten Qualitätskriterien bewertet. II) Alle Veröffentlichungen, die diese Kriterien erfüllten, wurden in die zwei Hauptklassen der natürlichen Kolloide sowie der synthetischen Nanomaterialien eingeordnet (Abbildung 3b). III) Innerhalb jeder der beiden Klassen erfolgte eine weitere Einteilung in eine bis vier Unterklassen (Freisetzung, Stabilität/Transport, Oberflächenmodifizierung und Auflösung). Die zeitliche Entwicklung der Publikationszahlen innerhalb jeder Unterklasse zeigt Abbildung 3c.

2. Freisetzung

Die mit der Nanotechnologie in Konsum- und Industrie-Produkten verbundenen Umweltrisiken betreffen einerseits mögliche unmittelbare Gefahren durch Nanomaterialien und andererseits Risiken, die aus ihrer Umweltposition erwachsen, d.h. aus der Konzentration der Materialien in der Umwelt. Außer neuentwickelten spezifischen Nanomaterialien werden seit langem auch Materialien produziert, die eine Größenfraktion im Nanopartikelbereich enthalten. Ein typisches Beispiel dafür ist die seit 1942 kommerziell erhältliche pyrogene Kieselsäure (SiO_2 , Aerosil). Ohne die Kenntnis des spezifischen Umweltverhaltens eines bestimmten Partikeltyps muss man eine homogene Verteilung in der aquatischen Umgebung annehmen. Eine mögliche Höherbelastung an Orten vorrangiger Partikelansammlung (Senken) bleibt dabei unberücksichtigt. Während dem Gefährdungsaspekt bei der Nano-Risikobewertung große Aufmerksamkeit gewidmet wurde, ist über die mögliche Exposition, d.h. über gegenwärtige und künftige ENM-Konzentrationen in der Umwelt sowie über deren Verteilungsheterogenität, nur wenig bekannt.^[4] Diese Konzentrationen sind den durch die menschliche Aktivität gewollt oder ungewollt freigesetzten ENM-Mengen proportional (Tabelle 1). Die Bedeutung der Quantifizierung von Freisetzungsmengen wird zwar allgemein anerkannt, aber aufgrund bestimmter Marktpraktiken und technischer Hürden stehen nur wenige Daten zur Verfügung. Informationen über das Vorkommen von ENMs in den ver-



Stephan Wagner erhielt seinen MSc von der TU Dresden. Ab 2005 arbeitete er bei einer Forschungsfirma im Bereich der Wasserbehandlung Bergbau-belasteter Gewässer. Er hatte beratende Tätigkeiten bezüglich der Grundwassersanierung inne und war an Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der privaten und industriellen Abwasserbehandlung beteiligt. 2011 schloss er seine Promotion an der BTU Cottbus in der Fakultät Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik bei Prof. G. Busch ab. Seit 2012 ist er Postdoktorand am Department für Umweltgeowissenschaften der Universität Wien, wo er sich mit der Entwicklung analytischer Methoden für Nanomaterialien in Konsumgütern befasst.



Frank von der Kammer promovierte 2005 am Institut für Umwelttechnik und Energie-wirtschaft der TU Hamburg-Harburg bei Prof. U. Förstner. Derzeit ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter und stellvertretender Leiter des Departments für Umweltgeowissenschaften der Universität Wien. In der Vergangenheit war er Gastprofessor an den Universitäten von Pau und Aix-Marseille (Frankreich). Seine Forschungsinteressen umfassen unter anderem Kolloide in der Umwelt, ihr dynamisches Verhalten und ihre Wechselwirkung mit Spurenelementen, natürliche nanoskali-gte Prozesse, sowie das Verhalten und die Charakterisierung von natürlichen und künstlichen Nanopartikeln in der Umwelt.



Andreas Gondikas studierte Chemical Engineering an der National Technical University of Athens (Griechenland). Nach seinem Master in Engineering Management und einem Jahr Beratertätigkeit bei einer Firma in North Carolina (USA) ging er an die Duke University. 2012 promovierte er bei Prof. H. Hsu-Kim und wechselte anschließend als Postdoktorand in die Gruppe von Prof. T. Hofmann (TU Wien), wo er mit Dr. F. von der Kammer an der Entwicklung von Methoden für die Detektion von Nanomaterialien in der Umwelt arbeitete. Zu seinen Forschungsinteressen zählen Anwendungen von Nanomaterialien in Konsumgütern, ihr Verbleib und ihre Umweltwirkungen.



Elisabeth Neubauer studierte Ingenieurgeologie an der TU Graz und übte dann eine beratende Tätigkeit in den Bereichen Hydrogeologie, Geothermik und Umwelt aus. 2009 begann sie mit ihrer Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. T. Hofmann und Dr. F. von der Kammer an der Universität Wien. Nach ihrer Promotion blieb sie als Postdoktorandin in dieser Gruppe und forschte über die Quantifizierung von Metalloxid-Nanopartikeln (TiO_2 und CeO_2) in Oberflächengewässern. 2014 wechselte sie in die Gruppe von Prof. P. O'Day an der University of California, Merced, wo sie die oxidative Auflösung von biogenem Uraninit in Gegenwart von Nitrat und Eisen studiert.



Prof. Thilo Hofmann promovierte 1999 an der Universität Bremen in der Arbeitsgruppe Prof. H. D. Schulz und am Institut für Wasserforschung. Er habilitierte sich 2002 am Institut für Angewandte Geologie der Universität Mainz nach zwei Gastprofessuren an der National University of Hoh Chi Minh City (2001) und der Stanford University, Department for Civil Engineering (2002). Er wurde 2005 auf den Lehrstuhl für Umweltgeowissenschaften an die Universität Wien berufen und leitete das gleichnamige Department. Er ist seit 2012 Dekan der dortigen Fakultät für Geowissenschaften, Geographie und Astronomie. Er ist Vizepräsident der deutschen Wasserchemischen Gesellschaft, einer Fachgruppe in der GDCh, sowie des Österreichischen Vereins für Altlastenmanagement.

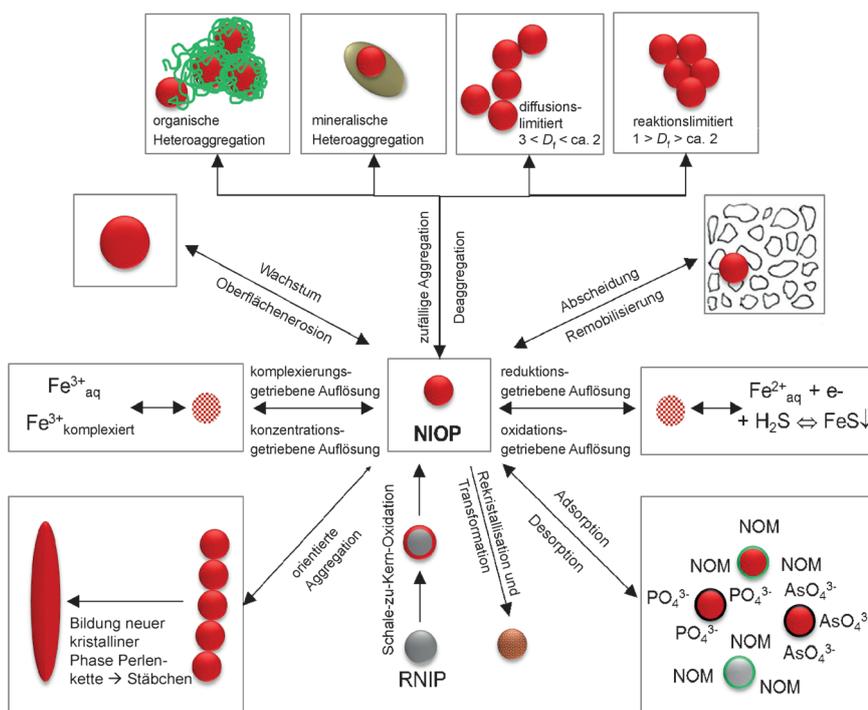


Abbildung 1. Graphische Darstellung möglicher Reaktionen von Nanopartikelmaterialien in natürlichen aquatischen Medien am Beispiel eines Eisenoxid-Nanopartikels (NIOP).

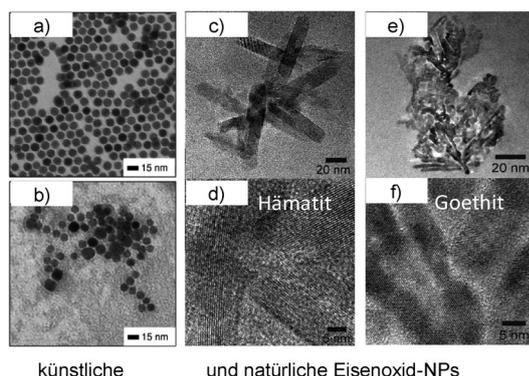


Abbildung 2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von künstlichen Eisenoxid-Nanopartikeln, die als Kontrastmittel bei der Kernspintomographie eingesetzt werden (a, b; adaptiert aus Hofmann et al.^[2]) und natürlichen, aus Auensediment entnommene Eisenoxidpartikel (c–f; adaptiert aus Plathe et al.^[3]).

schiedenen Arten von Konsumgütern sind rar, die mit dem Gebrauch, dem Recycling und der Beseitigung der Produkte verbundenen Freisetzungskoeffizienten sind unbekannt, und die meisten Freisetzungsquellen wie Mensch oder Haushalt sind diffus.^[5] Diesen Mangel an Daten versucht man durch Modellierungen zu kompensieren, die weitgehend auf Annahmen oder Wahrscheinlichkeiten beruhen.^[6] Für eine Abschätzung von Freisetzungsmengen werden umfassende Modelle benötigt. Allerdings wird deren Validierung durch das Fehlen von Techniken für die Messung von ENMs in realen Systemen und ihre Unterscheidung von der Vielzahl natürlich vorkommender Nanomaterialien erschwert.^[7] Testvorschriften, die auf gelöste Bestandteile zugeschnitten sind, sind für Nanomaterialien nicht direkt übertragbar.^[8]

Bei der Modellierung von ENM-Umweltkonzentrationen müssen sämtliche möglichen Freisetzungsquellen für ENMs berücksichtigt werden. Die Freisetzung kann gewollt sein, z. B. bei Altlastensanierungen,^[9] in der Landwirtschaft^[10] und bei der Wasseraufbereitung.^[11] Solche Quellen können direkt in die Freisetzungmodelle eingearbeitet werden, weil Menge und Eigenschaften der ENMs bekannt sind. Anspruchsvoller ist die Erfassung ungewollter Freisetzung an Punktquellen wie Kläranlagen, Müllverbrennungsanlagen, Produktionsanlagen und in naher Zukunft möglicherweise Krankenhäuser und Kliniken, weil Informationen zur Quelle und über die Konzentration der Nanomaterialien an diesen Orten fehlen.^[12] Mögliche Schwankungen in den Arbeitsabläufen der betreffenden Einrichtungen erschweren die Modellierung zusätzlich.^[13] Am schwierigsten ist aber die Bestimmung der ungewollten Freisetzung aus diffusen Quellen, wie durch Gebrauch von ENM-haltigen Produkten oder Auswaschen der ENMs aus Sonnenschutzmitteln, Kosmetika und Textilien.^[14] Eine Überwachung solcher Quellen wird von großen räum-

Tabelle 1: Produktionsmengen, vorhergesagte Umweltkonzentration (PEC), Umweltkonzentration (EC).

NP	Produktion in der EU ^[16] [t/a] Median (25/75 Perzentil)	PEC im Oberflächenwasser ($Q_{0.15}$; $Q_{0.85}$)	Gemessene EC
TiO ₂	550 (55–3000)	0.53 (0.4; 1.4) $\mu\text{g L}^{-1}$	0.55–6.48 $\mu\text{g L}^{-1}$ ^[26] [a]
ZnO	55 (5.5–28000)	0.09 (0.05; 0.29) $\mu\text{g L}^{-1}$	n.a. ^[b]
SiO ₂	5500 (55–50000)	n.a.	n.a.
FeOx	550 (30–5500)	n.a.	n.a.
CeOx	55 (0.55–2800)	5.1–54.2 ng L^{-1} ^[27]	n.a.
CNTs	550 (180–550)	0.23 (0.17–0.35) ng L^{-1}	n.a.
Fullerene	0.6 (0.6–5.5)	0.11 (0.07–0.28) ng L^{-1}	n.a.
Ag	5.5 (0.6–55)	0.66 (0.51–0.94) ng L^{-1}	n.a.
Quantenpunkte	0.6 (0.6–5.5)	n.a.	n.a.

[a] $< 0.45 \mu\text{m}$ filtriert. [b] n.a. = nicht verfügbar.

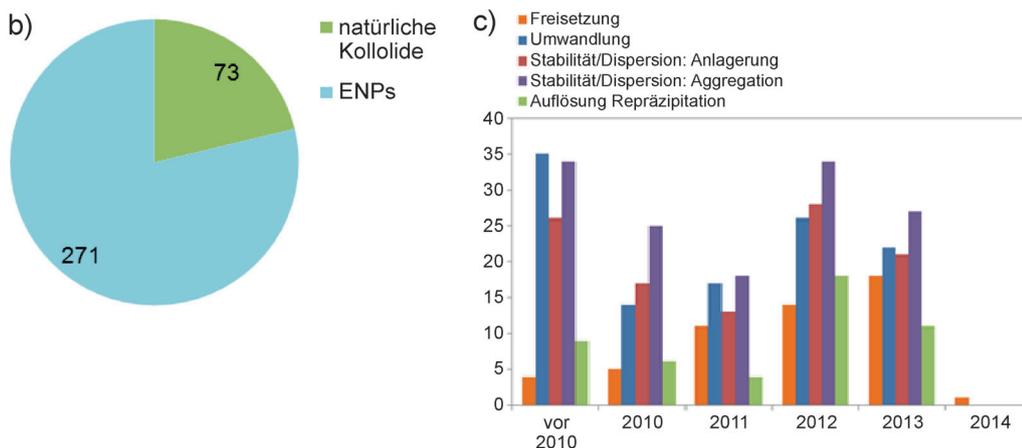
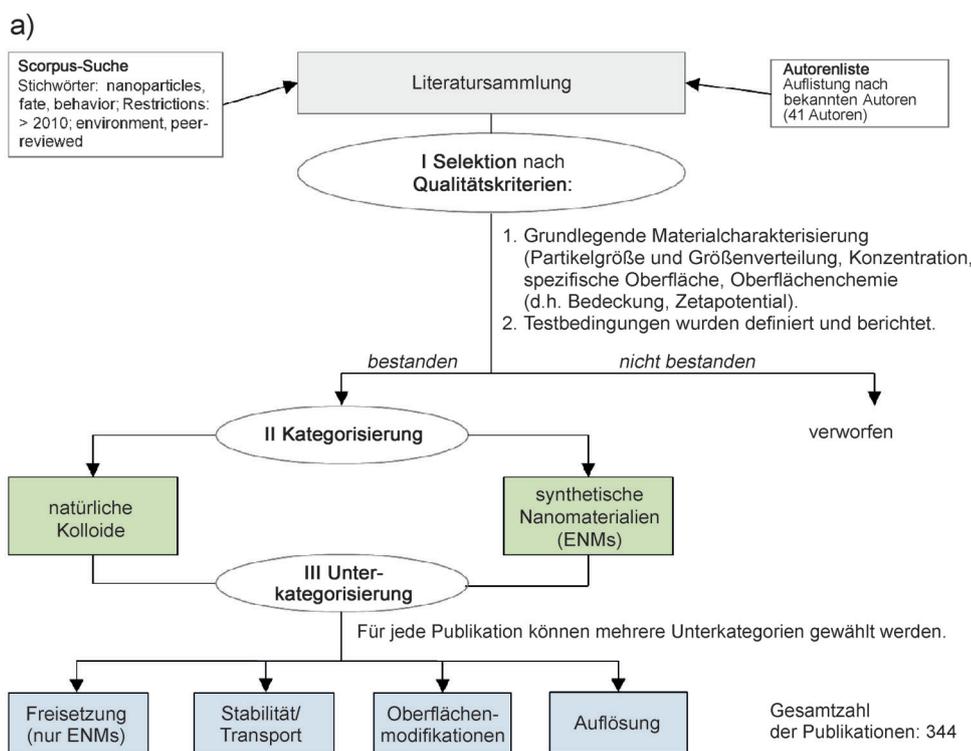


Abbildung 3. a) Regeln für die Auswahl und Klassifizierung der bewerteten Veröffentlichungen; b) Anzahl der Publikationen innerhalb der Hauptklassen; c) zeitliche Entwicklung der Publikationszahlen in den bewerteten Unterklassen.

lichen und zeitliche Variationen im Gebrauch der ENM-haltigen Produkte erschwert. Durch die zunehmend geforderten Risikoabschätzungen werden auf globaler und regionaler Ebene genauere Informationen verfügbar, die in Zukunft eine bessere Materialflussanalyse für ENMs ermöglichen werden.^[15] Eingangsparameter für solche Berechnungen sind außer den Produktionsmengen auch die Transferfaktoren der ENMs zwischen den Lebenszyklusstadien. Produktionsmengenangaben für ENMs finden sich in Lit.[12c,15–17]. SiO₂, TiO₂ und Eisenoxide (FeOx) gehören zur Gruppe mit den höchsten Produktionsmengen, und die erwarteten Umweltkonzentrationen liegen im µg L⁻¹-Bereich (Tabelle 1). Die Herstellungsmengen von Quantenpunkten, Fullerenen und

Ag-NPs sind erheblich kleiner. Die Bestimmung der Freisetzungsmengen von ENMs in die Umwelt ist eine komplexe Aufgabe, die nicht nur die Entwicklung von realistischen Modellierungsansätzen, sondern auch deren Validierung durch Techniken erfordert, die eine Messung von ENMs in realen komplexen Matrices ermöglichen. Bestätigt wurde die Freisetzung von Nanomaterial aus ENM-haltigen Farben, entweder gewollt (Silber-Nanopartikel) oder ungewollt (Titanoxid-Kolloide mit einer Fraktion im Nanobereich).^[18] Aus einigen Studien sind auch Daten über die ENM-Freisetzung durch mechanischen Abrieb, z. B. von ZnO- bzw. Fe₂O₃-beschichteten Oberflächen, bekannt.^[19] Die Partikelfreisetzung durch mechanischen Abrieb von einer beschichteten Oberfläche war von der Art der Beschichtung und Oberfläche abhängig. Unter Laborbedingungen lag die durch Schleifen einer Polyurethan-ZnO-Beschichtung erzeugte maximale lokale Partikelkonzentration in der Umgebungsluft z. B. bei 6.15 × 10²–6.36 × 10⁴ cm⁻³. Aufgrund der Aggregation und Präzipitation von Partikeln in der Schleifmaschine wären praktisch geringere Werte zu erwarten, allerdings liegen die vorhergesagten Konzentrationen im Bereich gewöhnlicher Partikelkonzentrationen in Straßenschluchten (2.5 × 10⁴–1.5 × 10⁵ cm⁻³).^[19a] In der Textilindustrie werden aufgrund der antimikrobiellen Eigenschaften der Ag-Ionen häufig Ag-ENMs verwendet. Die Ag-Freisetzung aus Textilien wurde beispielsweise von Benn und Westerhoff untersucht,^[20] und die Freisetzung von Ag-ENMs aus Konsumprodukten und Textilien haben z. B. Farkas et al., Kaegi et al. und Quadros et al. erforscht.^[14a,18a,21] Die Ag-Freisetzung aus Ag-haltigen Textilien schwankte zwischen 0.3 und 377 µg g⁻¹ im ersten Waschzyklus und nahm

Ag-NPs sind erheblich kleiner. Die Bestimmung der Freisetzungsmengen von ENMs in die Umwelt ist eine komplexe Aufgabe, die nicht nur die Entwicklung von realistischen Modellierungsansätzen, sondern auch deren Validierung durch Techniken erfordert, die eine Messung von ENMs in realen komplexen Matrices ermöglichen. Bestätigt wurde die Freisetzung von Nanomaterial aus ENM-haltigen Farben, entweder gewollt (Silber-Nanopartikel) oder ungewollt (Titanoxid-Kolloide mit einer Fraktion im Nanobereich).^[18] Aus einigen Studien sind auch Daten über die ENM-Freisetzung durch mechanischen Abrieb, z. B. von ZnO- bzw. Fe₂O₃-beschichteten Oberflächen, bekannt.^[19] Die Partikelfreisetzung durch mechanischen Abrieb von einer beschichteten Oberfläche war von der Art der Beschichtung und Oberfläche abhängig. Unter Laborbedingungen lag die durch Schleifen einer Polyurethan-ZnO-Beschichtung erzeugte maximale lokale Partikelkonzentration in der Umgebungsluft z. B. bei 6.15 × 10²–6.36 × 10⁴ cm⁻³. Aufgrund der Aggregation und Präzipitation von Partikeln in der Schleifmaschine wären praktisch geringere Werte zu erwarten, allerdings liegen die vorhergesagten Konzentrationen im Bereich gewöhnlicher Partikelkonzentrationen in Straßenschluchten (2.5 × 10⁴–1.5 × 10⁵ cm⁻³).^[19a] In der Textilindustrie werden aufgrund der antimikrobiellen Eigenschaften der Ag-Ionen häufig Ag-ENMs verwendet. Die Ag-Freisetzung aus Textilien wurde beispielsweise von Benn und Westerhoff untersucht,^[20] und die Freisetzung von Ag-ENMs aus Konsumprodukten und Textilien haben z. B. Farkas et al., Kaegi et al. und Quadros et al. erforscht.^[14a,18a,21] Die Ag-Freisetzung aus Ag-haltigen Textilien schwankte zwischen 0.3 und 377 µg g⁻¹ im ersten Waschzyklus und nahm

in den folgenden Zyklen stark ab.^[20,22] Die Migration von ENMs aus Festpolymeren ist in Bezug auf Lebensmittelverpackungen von Interesse und wurde bereits für ENMs wie Ag, TiO₂ und TiN untersucht.^[23] Die maximale Ag-Freisetzungsgeschwindigkeit aus Lebensmittelbehältnissen unter sauren Bedingungen betrug 3 ng cm⁻² d⁻¹ bei 20 °C.^[24] Unsere eigenen Untersuchungen bestätigten diese Befunde. Die Freisetzungsgeschwindigkeiten der Ag-Ionen aus einem ENM-haltigen Festpolymer nahmen bei Temperaturerhöhung (25 und 60 °C) zu und verringerten sich bei zunehmenden Partikelgrößen (Projekt Nano-FCM, Österreich, Abschlussbericht in Vorbereitung). Jedoch wurde selbst nach mechanischer Beanspruchung keine quantitative Partikel-freisetzung beobachtet. Dies widerspricht Literaturdaten, wonach thermische, mechanische (z.B. Abrieb) und chemische Beanspruchung eine geringfügige Partikelmigration aus dem Polymer in die überlagernde Flüssigkeit hervorrufen können.^[23,24] Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) werden gewöhnlich in eine feste Matrix eingebettet, z.B. in Kompositpolymer-Materialien, sodass eine Freisetzung nur beim Herstellungsprozess, der nachfolgenden Verarbeitung sowie bei der Rezyklierung zu erwarten ist.^[25] Dementsprechend liegen die vorhergesagten Umweltkonzentrationen lediglich im ng L⁻¹-Bereich (Tabelle 1). Materialien wie Quantenpunkte finden vorwiegend in elektronische Produkte Anwendung, weshalb für ihre Freisetzung in die Umwelt keine Szenarien existieren.

In allen Fällen wurden Proben in einer relativ einfachen Matrix untersucht, die sofort nach der Freisetzung und vor dem Eintritt in natürliche Wasserkörper entnommen wurden. Die Detektion und Charakterisierung von Nanopartikeln in natürlichen Gewässern gelang für natürliche Nanopartikel (z.B. Neubauer et al.^[28]) und in komplexen Nahrungsmittelmatrices für ENMs,^[29] aber eine Detektion und Charakterisierung von ENMs in natürlichen Wasserproben ist wegen niedriger Konzentrationen und komplexer Matrices technisch kompliziert. Hinzu kommen noch die in erheblich höheren Konzentrationen vorhandenen natürlichen Nanomaterialien, die oft eine ähnliche Zusammensetzung haben wie die ENMs. Nach neuesten Erkenntnissen sind die Elementverhältnisse aus Gesamtmessungen ein vielversprechendes Hilfsmittel für die Bestimmung des Beitrages von ENMs zur Gesamtkonzentration. Diese Vorgangsweise basiert darauf, dass es sich bei ENMs – im Gegensatz zu den natürlichen Analoga – um Reinmaterialien handelt.^[30]

Im Hinblick auf die Ungenauigkeiten berechneter Umweltkonzentrationen, die aus den starken Schwankungen der Freisetzungsdaten resultieren, müssen Risikobewertungen, die gewöhnlich auf PEC/PNEC-Verhältnissen beruhen (PEC = vorhergesagte Umweltkonzentration, PNEC = vorhergesagte Konzentration, bei der keine Wirkung beobachtet wird) mit großer Sorgfalt interpretiert werden.^[95] Zusätzlich ist bei der Risikobewertung zu berücksichtigen, dass die Konzentrationen der natürlichen Analoga die ENM-Konzentration um mehrere Größenordnungen übersteigen können.^[31] Eine

von ENMs ausgehende Gefahr kann jedoch aus einem speziellen Verhalten resultieren, das die natürlichen Analoga nicht zeigen, und das selbst bei viel geringeren Konzentrationen auftritt. In den folgenden Abschnitten werden solche Unterschiede herausgearbeitet, indem die Eigenschaften von natürlichen Kolloiden und ENMs miteinander verglichen werden. Anschließend werden mögliche Unterschiede des Verhaltens und des Verbleibs zwischen ENMs und natürlichen Kolloiden identifiziert.

3. Oberflächenmodifikationen

Die Oberflächen von Nanopartikeln und Kolloiden werden in natürlichen Gewässern durch biotische und abiotische Prozesse verändert. Beispiele dafür sind die Adsorption und Desorption organischer und anorganischer Verbindungen, chemische Reaktionen (z.B. Reduktion und Oxidation) sowie die Rekristallisation und orientierte Aggregation (Abbildung 4). Diese Prozesse hängen von der Hydrochemie des Gewässers ab und werden stark von vorhandenen Liganden, Reduktions- oder Oxidationsmitteln und den Eigenschaften der natürlichen organischen Substanz (NOM) beeinflusst.^[14b] Die Oberflächeneigenschaften sind entscheidend für den Verbleib und die Bioverfügbarkeit der Partikel in natürlichen Gewässern, weil sie die Wechselwirkungen des Partikels mit Kolloiden, Oberflächen und Biota steuern (z.B. Yoshida et al.^[32]). Wir fassen hier den gegenwärtigen Wissensstand über Oberflächenmodifikationen von ENMs zusammen und vergleichen ihn mit dem Wissen über natürlich vorkommende Kolloide. Wir versuchen, solche Prozesse zu identifizieren, die zu modifizierten ENMs führen könnten, die sich von den Modifikationsprodukten der natürlichen Analoga unterscheiden.

3.1. Adsorption und Desorption

Häufig werden ENMs mit synthetischen organischen Substanzen beschichtet („organische Hülle“), um die gleich-

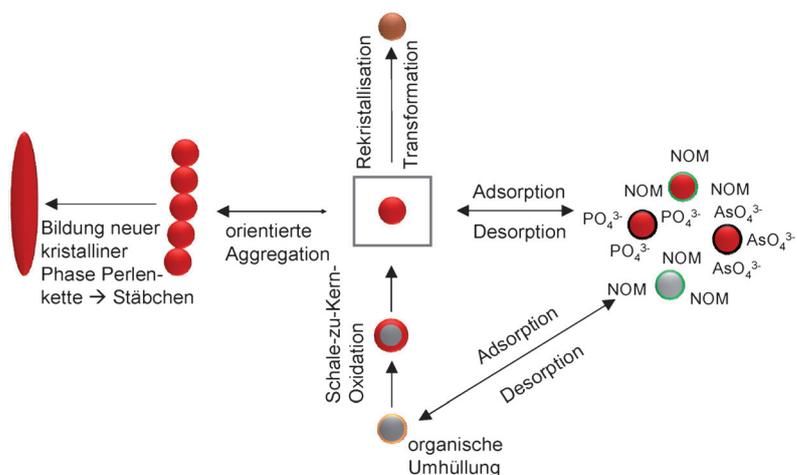


Abbildung 4. Hauptprozesse, die zu Oberflächenmodifikationen von ENMs führen.

mäßige Verteilung der Partikel im Produkt sicherzustellen. Der Effekt wird aufgrund einer elektrischen und/oder sterischen Abstoßung zwischen den Partikeln oder einer geringeren Partikelbeweglichkeit infolge der erhöhten Viskosität des Mediums (z.B. in Farben) erzielt. Diese organischen Substanzen werden in natürlichen aquatischen Systemen wahrscheinlich rasch desorbiert oder zersetzt. Gleichzeitig werden wahrscheinlich NOM und anorganische Ionen, die in Oberflächengewässern reichlich vorkommen, auf den Oberflächen der ENMs adsorbiert. Die gleichzeitige Desorption der nicht persistenten, synthetischen organischen Verbindungen und Adsorption natürlich vorkommender Komponenten bestimmen Oberflächenstruktur, Ladung sowie Ladungshomogenität, also entscheidende Eigenschaften für die Dispersion, Flokkulation und Abscheidung der Nanopartikel in der Umwelt, und sie haben deshalb einen starken Einfluss auf den Verbleib und Transport der ENMs.

Einige Studien beschäftigten sich mit der Frage, wie die Art der organischen Hülle die Stabilität und Reaktivität von ENMs beeinflusst.^[33] Organische Hüllen mit geringem Molekulargewicht und geladenen funktionellen Gruppen induzieren auf den Partikeln elektrische Abstoßungskräfte, und lange Kettenpolymere induzieren sterische Abstoßung. Die relative Beständigkeit einer organischen Hülle wird hauptsächlich durch die Art ihrer Bindung auf der ENM-Oberfläche, d.h. durch Innen- oder Außensphärenkomplexe, von ihrer Hydrophobie und Bioabbaubarkeit bestimmt. Polyethylenoxid ist z.B. biologisch abbaubar,^[34] und Polydimethylsiloxan (in Kosmetikprodukten als organische Hülle von Titandioxid-Nanopartikeln verwendet) wird in einer einfachen Wassermatrix leicht von der Partikeloberfläche entfernt.^[35] Andererseits sollten organische Liganden, die Innensphärenkomplexe mit den Oberflächenatomen metallhaltiger Nanopartikel bilden, hochbeständig sein.^[36] Die TiO₂-ENMs in Sonnenschutzmitteln haben zwei Hüllen: Eine anorganische Schicht, gewöhnlich Aluminiumoxid oder Kieselsäure, verhindert Oberflächenreaktionen auf dem photochemisch aktiven TiO₂, und eine synthetische organische Hülle unterstützt die gleichmäßige Partikelverteilung im Produkt. In einem einfachen Wassermedium ist die künstliche organische Hülle leicht vom ENM entferntbar, wohingegen die anorganische Hülle beständig ist.^[35]

Inwieweit die Hülle von der ENM-Oberfläche entfernt wird, hängt zum Teil von der vorhandenen NOM und deren Eigenschaften ab. Der Begriff NOM umfasst eine große Bandbreite organischer Verbindungen, zu der viele Moleküle und Makromoleküle einschließlich Humin- und Fulvinsäuren, extrazellulären polymeren Substanzen, Proteine und organische Verbindungen mit geringem Molekulargewicht sowie Liganden wie Carboxyverbindungen, Amine und Thiole gehören. Eine Vorhersage der Wechselwirkungen zwischen der NOM und den Partikeln in natürlichen aquatischen Systemen ist deshalb schwierig, aus Studien über einfache aquatische Systeme konnten aber viele Erkenntnisse gezogen werden. NOM kann auf praktisch allen ENMs sorbieren und erhöht somit deren Stabilität und Mobilität. Dies gilt für Partikel auf Kohlenstoffbasis wie Polystyrol-NPs,^[37] Fullerene und Kohlenstoff-Nanoröhren^[37,38] ebenso wie für metallische und metallbasierte Partikel, z.B. Au-,^[37,39] Ag-

,^[37,38b,40] TiO₂-^[41] und CeO₂-NPs.^[42] Weiterhin können Proteine und andere Makromoleküle viele synthetische Nanopartikel (ENPs) in Klärschlämmen stabilisieren.^[37] Die Wechselwirkung zwischen den Proteinen und NPs wird von Heterogenitäten auf den NP-Oberflächen, der Größe der Proteine und der Art der organischen Hülle bestimmt.^[39,43] Sind das Protein und die NPs allerdings ähnlich groß, dann ist die Bildung einer Proteinkorona auf den Nanopartikeln ein instabiler und reversibler Prozess.^[42b] Hohe NOM-Konzentrationen können eine verbrückende Koagulation begünstigen.^[41a]

Die Adsorption von NOM auf NP-Oberflächen ist für die Kolloidstabilität natürlicher NPs genauso wichtig wie für ENMs. Sie kann die Oberflächenchemie und damit das Verhalten in biologischen, technischen und Umweltsystemen wesentlich beeinflussen (siehe Lit. [44], zit. Lit.). Viele natürliche Partikel und solche, die in vom Menschen geschaffenen Systemen wie Kläranlagen vorkommen, können durch organische Verbindungen stabilisiert werden und weisen daher bessere Transporteigenschaften in der Umwelt auf. In einigen Studien wurde der Einfluss von NOM auf die Aggregation und das Anlagerungspotential von Nanopartikeln auf Metall- oder Metalloxid- (meist Eisenoxide) oder Metallsulfidbasis (z.B. CuS, ZnS und HgS) untersucht.^[12a,28,45] Die NP-Stabilisierung durch NOM ist ein wichtiger Mechanismus für die Mobilität metallischer oder organischer Kontaminationsstoffe im Oberflächen- und Grundwasser.^[1,3,46] NOM kann auch auf organischen Hüllen der ENMs adsorbiert werden und auf diese Weise die Eigenschaften der Partikeloberfläche bestimmen.^[33c] Der Einfluss der NOM auf Oberflächeneigenschaften hängt von der Art und den Eigenschaften der organischen Hülle sowie der NOM ab. In einer Mesokosmosstudie wurden z.B. Ag-NPs mit Polyvinylpyrrolidon (PVP)-Hülle durch pflanzliche NOM stabilisiert, während mit Gummiarabikum umhüllte Ag-NPs aus der Wassersäule entfernt wurden, wahrscheinlich durch Auflösung der Partikel und die Bindung der freigesetzten Ag-Ionen auf Sediment- und Pflanzenoberflächen.^[40] PVP-beschichtete Ag-NPs waren in einer Vielzahl von Matrices relativ beständig, während sich die NPs mit einer Gummiarabikumhülle wesentlich schneller umwandelten.^[47] Nach der Alterung von Ag-NPs im Süß- und Salzwasser war organisches Ag, z.B. thiolgebundenes Ag,^[48] die dominierende Ag-Spezies, wahrscheinlich infolge der Oxidation von Ag-NPs durch funktionelle Thiolatgruppen von Proteinen oder aus der NOM.^[49]

Außer NOM können auch im Grundwasser enthaltene anorganische Stoffe wie HCO₃⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ und NO₃⁻ auf der Partikeloberfläche adsorbiert werden, und derartige Modifikationen können die Partikelreaktivität drastisch verändern. Nanoskalige nullwertige Eisen(nZVI)-Partikel sind unter typischen Umgebungsbedingungen beispielsweise anfällig für Oxidation, während die Adsorption von NO₃⁻ einen Passivierungseffekt gegen Oxidation hervorruft.^[50] In aquatischen und terrestrischen Umgebungen können anorganische Schadstoffe auf ENPs sorbiert werden.^[51] In Boden-Mesokosmen, die mit Ag-NP-haltigen Klärschlämmen angereichert sind, wird beispielsweise Ag auf die Oberflächen von TiO₂-NPs sorbiert.^[51a] Die Wechselwir-

kung der ENPs mit anorganischen Schadstoffen kann die ENP-Oberflächenchemie wesentlich verändern. Eine Möglichkeit ist die Bildung einer mehrere Nanometer dicken Oberflächenschicht wie bei der Fluoridanlagerung auf Hydroxyapatit.^[51b] Anorganische Ionen beeinflussen außer der Oberflächenchemie auch die Aggregations- und Abscheidungsprozesse der NPs. Durch die Adsorption multivalenter anorganischer Kationen, besonders von Ca und Mg, kann die Stabilisierungswirkung der NOM unterdrückt werden (z. B. Kretzschmar und Sticher^[11]). Die Aggregationsgeschwindigkeiten von ZnO-NPs werden von der Adsorption von Anionen beeinflusst,^[52] während die Ausfällung anorganischer Schadstoffe wie Cr und As auf nZVI-Oberflächen die Partikelgrößen erhöht und zu vermehrter Abscheidung der nZVI führt.^[51c] Bei der orientierten Aggregation und Umwandlung von Ferrihydrit-NPs in Goethit schließlich können vorhandene anorganische Liganden die Kristallmorphologie und Wachstumskinetik beeinflussen.^[53]

3.2. Chemische Reaktionen

Chemische Reaktionen, z. B. Redoxreaktionen, Präzipitation, Adsorption, Komplexbildung und photochemische Reaktionen finden auf der Oberfläche von NPs statt, wenn diese mit organischen oder anorganischen Liganden^[54] sowie Hauptinhaltsstoffen oder Spurenstoffen des Wassers in Kontakt kommen.^[52,53,55] Diese Reaktionen können zu morphologischen Veränderungen und wahrscheinlich zur Bildung von Kern-Schale-Strukturen führen. Für Redoxreaktionen anfällig sind metallische NPs, z. B. Ag-, Cu-^[56], nZVI-^[50b,57] sowie Metalloxid-NPs wie Fe-Oxid-NPs.^[58] So wurde die nZVI-Korrosion in Labor-^[50] und Feldstudien untersucht.^[59] Wie bei natürlichen NPs können Reduktions- und Oxidationsreaktionen ablaufen, wenn ENMs von oxischen in anoxische Umgebungen oder umgekehrt transferiert werden. Durch Oxidation können sich die magnetischen Eigenschaften von Fe-Oxiden wie Magnetit und damit die magnetischen Kräfte zwischen den Partikeln ändern, was das Aggregationsverhalten des Materials beeinflusst.^[58a] Eine Oxidation könnte deshalb die Aggregationsgeschwindigkeit von Magnetit-NPs herabsetzen und möglicherweise die Kolloidstabilität erhöhen. Oxidation und Reduktion von Fe-Oxid-NPs könnten auch einen großen Einfluss auf die Retention und Freisetzung sorbierter Schadstoffe wie Arsen haben.^[58b]

Ein wichtiger Umwandlungsprozess für metallische Nanopartikel ist die Oxidation von Oberflächenatomen mit anschließender Komplexbildung mit Liganden. Im Fall von Ag-NPs findet beispielsweise Komplexbildung mit Sulfiden und Chlorid statt. Die vollständige oder teilweise Sulfidierung wurde an Ag-NPs beobachtet, die in Klärschlamm hineindosiert worden waren,^[60] sowie an Ag-NPs in Klärschlämmen aus der aeroben und anaeroben Behandlung,^[61] in Rohabwasser^[62] (Abbildung 5), in einer Pilotabwasseranlage^[63] und einem simulierten großskaligen Süßwasser-Feuchtgebiet mit terrestrischen Böden und subaquatischen Sedimenten.^[64] AgS-Nanopartikel wurden auch im Klärschlamm einer kommunalen Abwasserbehandlungsanlage gefunden.^[65] Der Sulfidierungsmechanismus ist gründlich untersucht worden.

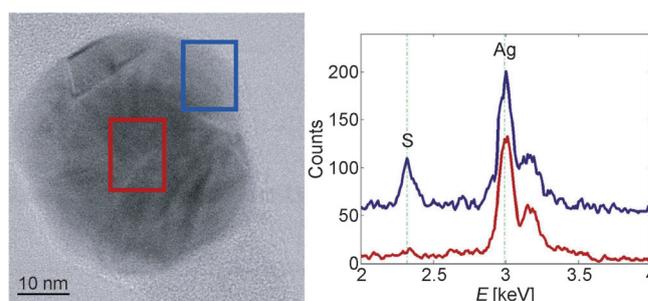


Abbildung 5. Links: Rastertransmissionselektronenmikroskopische (STEM-)Helffeld-Phasenkontrast-Aufnahme eines Ag-NP aus Abwasserkanal-Batch-Experimenten (24 h). Rechts: EDX-Spektren, die die räumliche Variation der S/Ag-Verhältnisse veranschaulichen (blaues und rotes Spektrum).^[62]

Liu et al. zeigten, dass bei niedriger Sulfidkonzentration die Umwandlung über einen Mechanismus der oxidativen Auflösung/Fällung erfolgt, der gelösten Sauerstoff benötigt und bei dem gelöstes Ag^+ als Intermediat entsteht. Bei hohen Sulfidkonzentrationen erfolgte die Reaktion durch direkte Partikel-Fluid-Reaktionen.^[66]

Der Sulfidierungsgrad der Ag-NPs hängt von der vorliegenden Sulfidkonzentration ab.^[62,66,67] Diese Befunde demonstrieren, dass die Oberfläche metallischer Nanopartikel durch Redoxreaktionen und die Bildung eines thermodynamisch sehr stabilen Komplexes modifiziert wird. Das Ag der teilweise oder vollständig sulfidierten Ag-NPs blieb für Pflanzen und Mikroben bioverfügbar,^[60,64,67a] auch wenn gezeigt wurde, dass die Auflösungs geschwindigkeit und damit die Freisetzung toxischer Ag^+ -Ionen durch Sulfidierung herabgesetzt werden können.^[56b,67b] Die Freisetzung von Ag^+ -Ionen durch oxidatives Auflösen von Ag-NPs kann durch die Bindung von Thiol- und Citratliganden, die Bildung sulfidischer Hüllen oder das Abfangen von Peroxy-Intermediaten systematisch verlangsamt und mittels Voroxidation oder kleinerer Partikelgrößen beschleunigt werden.^[56b] Chlorid reagiert mit oxidierten Ag-NPs zu AgCl-Korrosionsprodukten.^[68] Cu-Metall-NPs oxidieren bei niedrigen und neutralen pH-Werten und in Gegenwart von Zitronensäure und Oxalsäure quantitativ zu CuO_2 , während in vorgealterten Cu-NPs die CuO-Phase und sogar der Cu-Kern zum Teil erhalten bleiben.^[56a] Diese Umwandlungsreaktionen induzieren oberflächenchemische Veränderungen sowie Heterogenitäten der Oberflächenladung und beeinflussen dadurch z. B. das Aggregations- und Sedimentationsverhalten der ENMs.

In oberflächennahen Umgebungen kann einfallendes Licht auf den ENPs photochemische Reaktionen auslösen, die die Bildung freier Radikale, die Anregung des photoaktiven Materials und Photodegradation umfassen können. Kohlenstoff-NPs wie Kohlenstoff-Nanoröhren und Fullerene werden unter UV-Bestrahlung oxidiert.^[69] Die Bestrahlung der ENPs erhöht die Produktion reaktiver Sauerstoffspezies, beeinflusst den Abbau organischer Schadstoffe^[70] und kann, in Abhängigkeit von der Bindungsenergie zwischen Hülle und NP, zur Aggregatbildung führen.^[69a] Ag-NPs mit einer Hülle aus Polyvinylpyrrolidon, das vermutlich stark an die NPs bindet, sind z. B. bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht stabil. NPs mit einer schwächer gebundenen Hülle aus

Gummiarabikum aggregieren durch starke Wechselwirkungen zwischen oszillierenden Dipolen.^[71] Die Bestrahlung von NOM mit Sonnenlicht kann außerdem Superoxid und Wasserstoffperoxid-Spezies erzeugen, die ionisches Silber zu metallischen Silber-Nanopartikeln reduzieren^[72] oder möglicherweise Redoxreaktionen auf der Partikeloberfläche induzieren können, falls auf dem Partikel NOM sorbiert ist. Metallische Silberpartikel sind sehr reaktiv gegenüber anorganischen Liganden wie Sulfid und Chlorid. Die Oxidationsreaktionen erfordern Sauerstoff, führen zur vollständigen Silberoxidation und erzeugen unlösliche AgS- und AgCl-Partikel sowie gelöste Silberchlorid-Spezies.^[66,73]

3.3. Orientierte Aggregation

Das Wachstum von Nanopartikeln durch orientierte Aggregation hat in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit erfahren, was an der einzigartigen Natur der erhaltenen Aggregate liegt. Bei der orientierten Aggregation entstehen neue NPs, in denen die Primärpartikel kristallographisch ausgerichtet sind.^[74] Viele Materialien, z. B. Fe-Oxide,^[53,75] TiO₂,^[76] Selenide und Sulfide, können durch orientierte Aggregation wachsen, und Studien haben gezeigt, dass diese Transformation auch unter umweltrelevanten Bedingungen ablaufen kann. Die orientierte Aggregation kann die Phasenumwandlung von thermodynamisch instabilen Mineralen in eine stabilere Phase umfassen, z. B. die Umwandlung von Ferrihydrit in Goethit,^[75,77] bei der die Geschwindigkeit der orientierten Aggregation von der Primärpartikelgröße abhängt.^[78] Da solche Phänomene die Oberflächenreaktivität beeinflussen, können sie in geochemischen Kreisläufen eine wichtige Rolle spielen. Die orientierte Aggregation ist ein in natürlichen Umgebungen ablaufender Prozess, der sowohl für natürliche als auch für synthetische Nanomaterialien relevant ist. Burrows et al. untersuchten den Einfluss der Ionenstärke auf die orientierte Aggregation von Goethit-Nanostäbchen aus ellipsoidförmigen Ferrihydrid-Nanopartikeln.^[53] Die Primärpartikelgröße des Ausgangsmaterials war für Größe und Form des Endprodukts entscheidend. Bei Ag-ENMs, die Sulfid ausgesetzt waren, beobachteten Levard et al. die schnelle Bildung von AgS auf der Partikeloberfläche.^[67b] Die erhaltenen aggregierten Strukturen waren ein Gemisch aus amorphem und kristallinem AgS sowie metallischem Ag in seiner Originalform, wobei die Sulfidkonzentration den Sulfidierungsgrad bestimmte. Die Partikel des Endprodukts waren über kristalline AgS-Brücken miteinander verbunden und zeigten eine wesentlich geringere Freisetzung der aufgelösten Silberspezies als das Originalmaterial.

3.4. Vergleich der Oberflächentransformationen natürlicher und synthetischer Nanopartikel

In der Umwelt gibt es seit Millionen von Jahren natürliche Nanopartikel, die in Bezug auf Zusammensetzung und Transformationspfaden den ENMs ähneln. Weber et al. zeigten, dass sich natürliche NPs im Porenwasser kontaminierter Auenböden infolge veränderter biogeochemischer

Bedingungen fortlaufend umwandeln: Durch Biomineralisation entstehen metallische Cu⁰-Kolloide, und durch Sulfatreduktion werden die Cu⁰-Kolloide in hohle, kupferreiche Sulfidpartikel, die mit Bakterien assoziiert sind, sowie in dispergierte kupferreiche Sulfid-NPs, die vermutlich durch homogene Fällung entstehen, umgewandelt.^[46d] Weiterhin werden unter natürlichen Bedingungen bei Sonneneinstrahlung metallische Silber-Nanopartikel gebildet, und aus Hg^{II} kann unter anoxischen Bedingungen durch die Reduktion mittels NOM metallisches Quecksilber entstehen.^[79] Die Bildung und Umwandlung von Sulfid-Kolloiden in der Umwelt wird wesentlich von der biologischen Aktivität bestimmt.^[80] Im Porenwasser von Sedimenten reagiert z. B. Hg^{II} mit Sulfiden und NOM unter Bildung organisch umhüllten Quecksilbersulfid-NPs, die Reaktionsintermediate der heterogenen Mineralfällung darstellen. Bakterien können das Quecksilber von HgS-NPs methylieren und die mineralischen NPs auf diese Weise umwandeln.^[80]

Die Erforschung möglicher Reaktionen auf der Oberfläche von ENMs gehen Hand in Hand mit Oberflächenuntersuchungen an natürlich vorkommenden Partikeln. Beispielsweise wird nullwertiges Eisen in der Umwelt unter Bildung von Eisenmineralen, die in der Natur häufig anzutreffen sind, oxidiert. NPs von Fe-Mineralen gehören zu den am besten untersuchten natürlichen NPs, und für sie sind zahlreiche Umwandlungsreaktionen dokumentiert. So rekristallisiert Schwertmannit (ein Eisenoxyhydroxysulfat) nach Alterung in Wasser zu Goethit (ein Eisenoxid). Adsorbierte Spurenelemente und organische Makromoleküle können diese Umwandlung jedoch unterdrücken.^[81] Die Oxidation von Wasser, das Fe-reiche NPs enthält, kann zur starken Agglomeration der Fe-NPs führen und die Wechselwirkung zwischen Fe und NOM beeinflussen.^[82] Die Adsorption von Makromolekülen auf der Oberfläche natürlicher Materialien oder ENMs kann die jeweilige Oberflächenchemie und das aus ihr resultierende Verhalten in biologischen und Umweltsystemen signifikant beeinflussen (siehe Lit. [44], zit. Lit.) und ist z. B. für die Kolloidstabilität natürlicher NPs wichtig.^[83] Die Wechselwirkung mit gewöhnlichen Inhaltsstoffen des Wassers wie Sulfid kann die Oberflächenladung silber-, quecksilber-, kupfer- und zinkhaltiger Nanominerale herabsetzen und zur Aggregation führen.^[45c]

Man kann folgern, dass sich die ENMs in Bezug auf Oberflächentransformationen von ihren natürlichen Analoga durch beständige organische Hüllen und Kern-Schale-Strukturen unterscheiden. Eine Umwandlung der NP-Hülle ändert Verbleib und Verhalten der NPs, weil sie deren Flokkulation und Abscheidung beeinflusst. Eine weitere mögliche Route für den Abbau der Hülle ist die biologisch vermittelte Umwandlung, z. B. die Biodegradation von kovalent an Nanomaterialien gebundenen Polymerhüllen.^[34] Studien haben gezeigt, dass der Verlust der Hülle, ungeachtet des Degradationsmechanismus, die Aggregation der Partikel zur Folge hat.^[35] Die orientierte Aggregation ergibt neue, aus kristallographisch ausgerichteten Primärpartikeln aufgebaute NPs.^[74] Belegt ist die orientierte Aggregation für Sande mit einer Eisenoxidhülle,^[84] und sie spielt wahrscheinlich auch bei anderen Prozessen eine wichtige Rolle, z. B. bei der Biomineralisation (siehe Lit. [74], zit. Lit.).

4. Stabilität und Mobilität von Partikeln

Zu den mobilen natürlichen Kolloiden zählen Silicate wie Tonminerale, Oxide und Hydroxide des Fe und Al, kolloidale Kieselsäure, Carbonate, organische Substanz und „Biokolloide“ wie Viren und Bakterien. Diese können mit gelösten Verbindungen wechselwirken, sodass den natürlichen Kolloiden eine entscheidende Bedeutung für den Stofftransport in aquatischen Umgebungen zukommt. Natürliche Kolloide können durch Änderungen geochemischer und hydraulischer Parameter im Grundwasser oder in Oberflächengewässern mobilisiert (verlagert), immobilisiert oder erzeugt werden (siehe Lit. [85], zit. Lit.). Entscheidend für das NP-Transportverhalten im Grundwasser sind einige Prozesse (z.B. Abscheidung, Auflösung, Filtration, Aggregation; Abbildung 6), die von den NP-Eigenschaften sowie den chemischen Bedingungen in der Partikelumgebung abhängen.

Zahlreiche Studien haben die Oberflächenladungseigenschaften der Kolloide, neben ihrer Größe und der Stokeschen Sinkgeschwindigkeit, als einen der quantitativ bedeutendsten Parameter für ihr Transportverhalten identifiziert (z.B. bei dem von Kretzschmar et al. untersuchten Kolloidtransport von natürlichem Ton und Eisenoxiden).^[85,87] In Oberflächengewässern wird die Partikelaggregation, ein für die Stabilität natürlicher Kolloide entscheidender Prozess, von der Partikeloberflächenladung bestimmt (Abbildung 7). Die Aggregation instabiler Suspensionen führt zur Zunahme der Partikelgröße und schließlich zum gravitativen Absinken der Partikel und einer Verringerung der Partikelanzahlkonzentration. Der Partikeltransport in porösen Medien wird nicht ausschließlich von der Aggregation gesteuert. Weitere

Prozesse wie Partikelabscheidung in porösen Medien und Größenausschluss können den Partikeltransport beeinflussen.^[88] Der Partikeltransport in porösen Medien hängt von der Partikeloberflächenladung, der Partikelgröße, der Oberflächenladung der porösen Medien und der räumlichen Ladungsheterogenität ab. Die Parameter werden von der Partikelzusammensetzung, der Festmatrix sowie den chemischen und physikalischen Randbedingungen, d.h. den so genannten Umweltfaktoren pH-Wert, Ionenstärke (IS) und der natürlichen organischen Substanz, bestimmt. Die Bedeutung dieser Umweltfaktoren für die Partikelstabilität und -mobilität wird in den nächsten Abschnitten erörtert, gefolgt von einer Diskussion des Verhaltens von ENPs.

4.1. Aggregation und Abscheidung

Das Ausmaß von Aggregation und Abscheidung wird von der Oberflächenchemie der Partikel und porösen Medien sowie vom Chemismus der Lösung kontrolliert.^[89] Die Aggregation ähnlicher Oberflächen wird als Homoaggregation bezeichnet (Abbildung 7). In Umweltsystemen gibt es viele verschiedene natürliche Kolloide mit unterschiedlichen Oberflächen, und die Konzentrationen der natürlichen Kolloide übersteigen jene der ENPs um eine bis sieben Größenordnungen.^[31] Deshalb ist die Heteroaggregation, die Aggregation mit andersartigen Partikeln wie natürlichen Kolloiden, quantitativ von größerer Bedeutung.^[90] Die fundamentalen Antriebsfaktoren der Aggregation sind Brownsche Bewegung, Fließbewegung und differentielles Absinken. Für kleine Partikel (< 300 nm) ist die Brownsche Bewegung

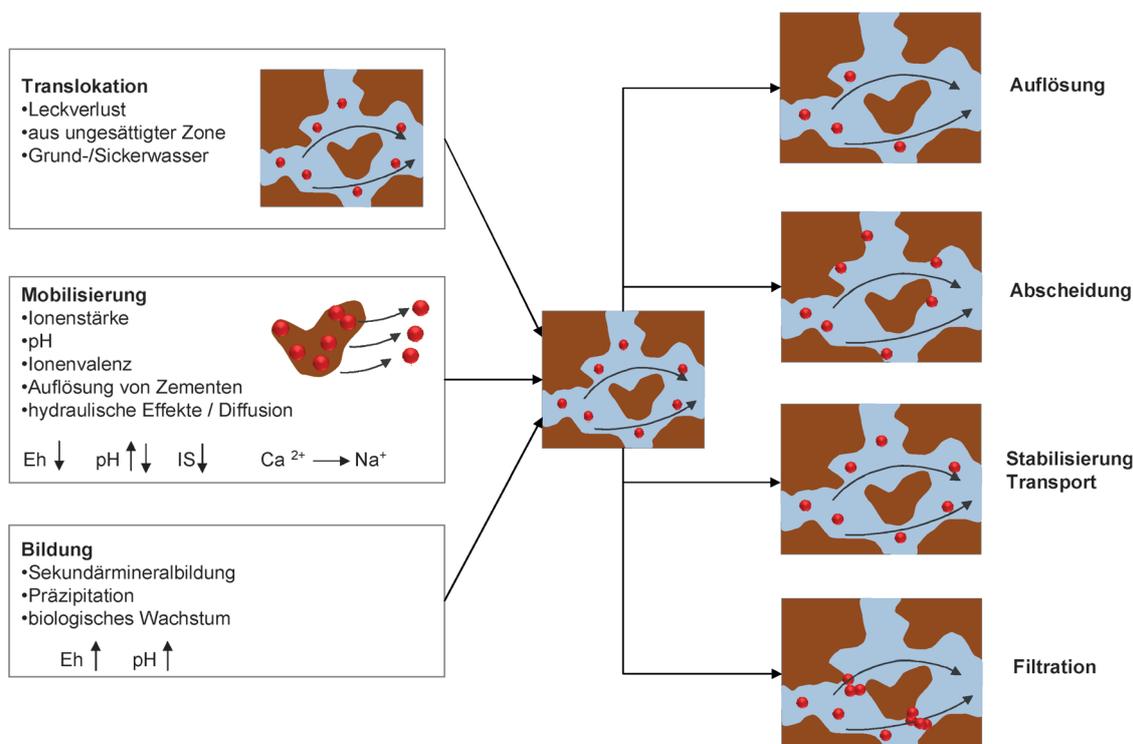


Abbildung 6. Partikeltransportprozesse in gesättigten porösen Medien (adaptiert aus McCarthy und Zachara^[86]).

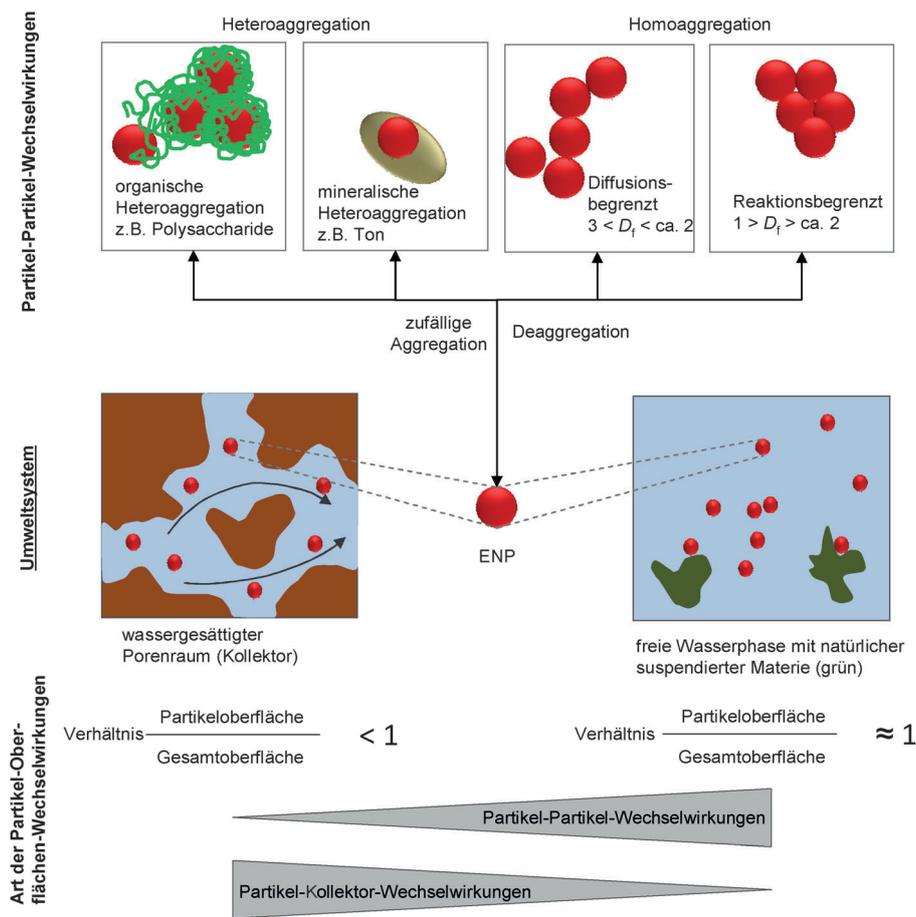


Abbildung 7. Aggregationsprozesse von Partikeln in wässrigen Medien, z. B. im Porenraum.

der wichtigste Prozess, und sie bestimmt die perikinetische Aggregationsgeschwindigkeit. Eine Partikelsuspension ist stets thermodynamisch instabil, und die Aggregation ist die Folge einer Partikel-Partikel-Kollision. Aufgrund der Abstoßungskräfte zwischen den Partikeln führt nicht jeder Zusammenstoß zur Aggregatbildung. Der Ursprung der Abstoßungskräfte zwischen den Partikeln kann elektrostatischer Natur sein. Elektrostatische Wechselwirkungen werden der elektrischen Doppelschicht (EDL; electrical double layer) zugeschrieben, deren Nettoladung entweder negativ oder positiv ist. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen ähnlichen Oberflächenladungen haben abstoßenden Charakter. Wird die Nettoladung durch eine größere Ionenstärke teilweise neutralisiert, so wird die EDL komprimiert, was die Höhe der Energiebarriere beeinflusst. Die Partikel können näher aneinanderrücken, und anziehenden Kräfte kürzerer Reichweite wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen können die Partikelsuspension destabilisieren. In erster Linie bestimmt die Höhe der Energiebarriere zwischen den Partikeln Aggregation und Abscheidung. Bei fortwährender Zunahme der Salzkonzentration wird die kritische Koagulationskonzentration (CCC; critical coagulation concentration) erreicht, an der die Partikel vollständig destabilisiert sind und die maximale Aggregationsgeschwindigkeit erreicht wird (jede Partikel-Partikel-Kollision führt zur Bindung). Bei noch höheren Salzkonzentrationen erfolgt kein weiterer Anstieg der Ag-

gregationsgeschwindigkeit, weil nun alle Zusammenstöße zur Bindung führen und die Kollisionsrate diffusionsbegrenzt ist. Beide Prozesse sind in der DLVO-Theorie zusammengefasst, welche die auf zwei Partikel einwirkenden (Van-der-Waals-)Anziehungs- und (elektrostatischen) Abstoßungskräfte berücksichtigt.^[91] Weitere Wechselwirkungen wie hydrophobe Wechselwirkungen, sterische Abstoßung, Polymerverbrückungs-, magnetische und Hydratationseffekte, welche die Aggregation/Abscheidung beeinflussen können, werden als Nicht-DLVO-Prozesse zusammengefasst.^[89] Die sterische Stabilisierung durch Ausrichtung von Oberflächen und die Bindung von Tensidmolekülen oder Polymeren kann zur Überwindung von anziehenden Kräften und zur Stabilisierung der Partikelsuspension führen.

Die Partikelmobilität in porösen Medien wird außer von der Aggregation noch von weiteren Prozessen, z. B. Abscheidung, bestimmt.^[88b] Gesteuert wird die Abscheidung, ähnlich wie die Aggregation, durch Ladungseigenschaften und sterische Effekte zwischen zwei Oberflächen. Physikalische Ausiebung wird als

Partikelretention trotz einer für den Transport günstigen Lösungsschemie beschrieben, die durch die Größe der Partikel und Poren bedingt ist. Es wurde vorgeschlagen, dass abwärts liegende Porenengstellen für den Partikeldurchgang zu eng sind, was typischerweise bei CNTs beobachtet wird (siehe Lit. [92], zit. Lit.). Der Ausschluss großer, nur in größeren Poren transportierbarer Partikel oder Partikelaggregate von kleinen Porenräumen kann für Kolloide und ENPs relevant sein.^[88a,93] Für ein besseres Verständnis und eine Vorhersage des Transportverhaltens natürlicher Kolloide in porösen Medien und Oberflächengewässern muss man wissen, welche der wesentlichen Umweltfaktoren die Oberflächenladung und -chemie kontrollieren, z. B. pH-Wert, Ionenstärke und gelöste organische Substanz. Die meisten der verfügbaren Daten darüber stammen aus Laborexperimenten unter genau definierten Bedingungen. Ein Direktvergleich dieser Daten ist jedoch wegen der unterschiedlichen Randbedingungen bei diesen Studien nicht möglich, und die Labordaten sind auch nicht auf Feldbedingungen übertragbar. Deshalb werden in Studien zunehmend natürliche Bedingungen simuliert (z. B. Studien zur Heteroaggregation^[90]). Auf der Grundlage des vorhandenen prozessorientierten Verständnisses werden Verhaltensunterschiede zwischen natürlichen Kolloiden und ENPs identifiziert und auf Umgebungsbedingungen angewendet.

4.2. Wesentliche Umweltfaktoren, die Aggregation und Abscheidung beeinflussen

Wesentliche Umweltfaktoren, die die Kolloidstabilität beeinflussen, sind der pH-Wert, die Ionenstärke, Valenz des Elektrolyten und die Partikelhülle.^[33c] Der pH-Wert der Lösung kontrolliert die Ladung der Partikeloberflächen. Kretzschmar und Sticher beobachteten die schnelle Koagulation natürlicher Kaolinitpartikel bei $\text{pH} < 5.8$. Eine wesentlich geringere Koagulation erfolgte bei einem pH-Wert > 5.8 , der nahe am Punkt der Nullladung liegt (PZC; point of zero charge).^[85] Bei pH-Werten unter dem PZC ist die Nettoladung positiv, woraus elektrostatische Anziehungskräfte resultieren. Bei höheren pH-Werten erfolgt eine elektrostatische Stabilisierung durch negativ geladene Oberflächen. In Gegenwart von Huminsäure (HA) können negativ geladene Oberflächen auch bei pH-Werten unterhalb des PZC auftreten und die Koagulation vermindern. Bei einer Ionenstärke $\leq 0.01\text{M}$ kann der Stabilisierungseffekt der adsorbierten HA allein auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Das heißt, dass das Aggregationsverhalten durch die DLVO-Theorie vorhergesagt werden kann. Das Aggregationsverhalten von Kaolinitkolloiden ist vom pH-Wert, der Ionenstärke und der Gegenwart von HA abhängig. Größere HA-Konzentrationen erhöhen die Mobilität von Hämatitkolloiden (Abbildung 8).^[1]

Die pH-Abhängigkeit der Aggregation und Abscheidung synthetischer Eisen-Nanopartikel demonstrierten z. B. Baalousha et al.^[94] Die Materialien verhielten sich entsprechend den Vorhersagen, die auf dem Punkt der Nullladung (PZC) basierten. Der PZC ist nicht nur materialspezifisch, sondern hängt noch von anderen Faktoren ab. Für die Oberflächen von Oxiden wie Goethit liegt er bei 7.4–9.5. Für TiO_2 -Partikel wurde ein PZC zwischen 4.2 und 6.3 bestimmt.^[96] Ein fall-spezifischer PZC von Eisenoxidmaterial lag beim pH-Wert 9.1.^[94] Zetapotentialmessungen zeigen, dass Eisenoxid-NPs bei pH-Werten zwischen 2 und 6 stark positiv geladen sind. In Übereinstimmung mit der Theorie wurde bei der Erhöhung des pH-Wertes von 2 auf 6 nur ein leichter Anstieg der NP-Größe beobachtet. Bei pH-Werten > 6 gab es eine verstärkte Größenzunahme, und das Maximum wurde bei pH 8.5 erreicht. Das Zetapotential wird bei der Erhöhung des pH-Wertes von 6 auf 9 kleiner und beim pH-Wert 10 negativ. Diese Beobachtung ist mit der erwähnten DLVO-Theorie kompatibel, die für nackte NPs in der Nähe des Punktes der Nullladung die Aggregation vorhersagt. Die meisten Studien zeigten, dass ENPs wie nackte Metall- und Metalloxid-ENPs in ihrem Verhalten den natürlichen Kolloiden ähneln.^[89] Das Verhalten beschichteter ENPs kann ebenfalls dem Einfluss von pH-Wert-Veränderungen unterliegen, weil funktionelle Gruppen der Hülle, z. B. Carboxygruppen, bei bestimmten pH-Werten entweder protoniert oder deprotoniert werden können. Weiterhin ist auch die Ladung der Oberflächen unterhalb der Hülle von der Änderung des pH-Werts in der wässrigen Lösung betroffen, was Kim et al. für nZVI-Partikel beschrieben.^[97] Dies kann zu einer verstärkten Aggregation und Abscheidung sogar von umhüllten ENPs führen.

Die Lösungszusammensetzung, d. h. die Art sowie die Konzentration der Anionen und Kationen in Lösung, ist ein

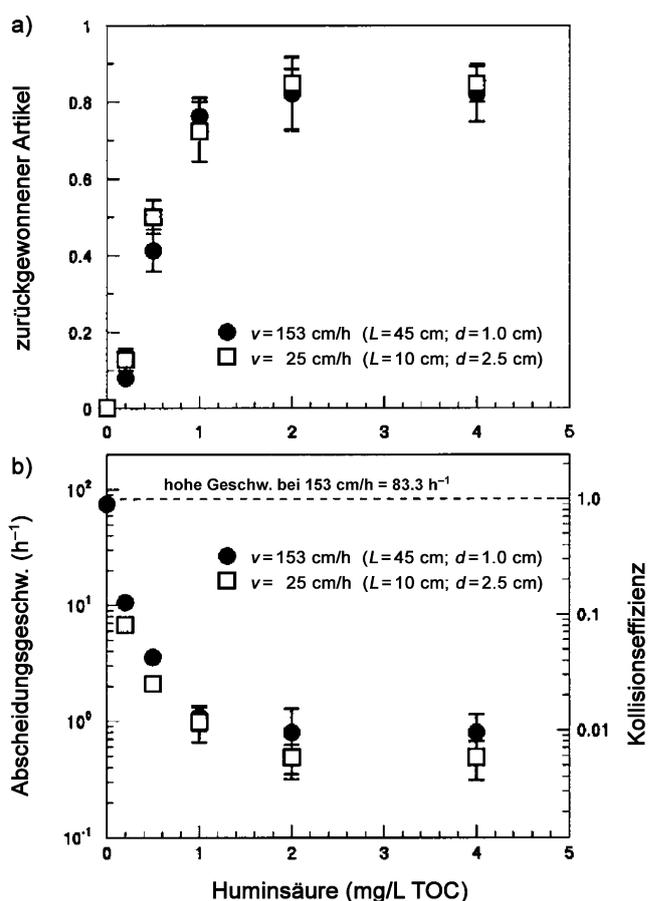


Abbildung 8. Der Einfluss von Huminsäure auf die Transport- und Abscheidungskinetik von Hämatitkolloiden in einem Sandboden. a) In den Säulenausflüssen erhaltene Kolloidfractionen. Es wurden unterschiedliche Säulenabmessungen verwendet, um messbare Durchbruchpeaks für die Kolloide zu erhalten (L : Säulenlänge; d : Säulendurchmesser). b) Zugehörige Geschwindigkeitskoeffizienten für die Kolloidabscheidung bei zwei verschiedenen Fließgeschwindigkeit des Wassers (adaptiert aus Kretzschmar und Sticher^[1]). TOC = organischer Kohlenstoff, gesamt.

weiterer Einflussfaktor auf die Oberflächenladung und das Oberflächenpotential. Eine höhere Ionenstärke löst drei Effekte aus: I) die Unterdrückung der elektrischen Doppelschicht, II) die Herabsetzung des Zetapotentials und III) die durch Gegenionenadsorption verursachten Ladungsänderungen auf der Nanopartikeloberfläche. Eine spezifische Adsorption von Ionen auf der NP-Oberfläche (III) kann die Oberflächenladung eines Partikels selbst bei unveränderter Ionenstärke modifizieren. Für natürliche Kolloide wurde gezeigt, dass die Ionenstärke und die Art des Elektrolyten das Aggregationsverhalten der NPs wesentlich beeinflussen (siehe Lit. [89], zit. Lit.). Die Änderung der Oberflächenladungsdichte verursacht eine Verschiebung des Zetapotentials, was zur Destabilisierung von Partikeln führen kann. Es kann sogar zur Ladungsumkehr kommen, wenn genügend spezifisch adsorbierende Ionen zur Verfügung stehen. Ladungsumkehr und Neutralisierung können zur Destabilisierung von Partikeln führen.^[98] Die Sedimentation und Aggregation negativ geladener Au-NPs wurden durch größere Wasserhärte

(oder IS) verstärkt.^[99] Die Erhöhung der IS führt in Übereinstimmung mit der Theorie^[100] allgemein zur Aggregation nackter TiO₂-Partikel. In einer NaCl-Lösung (pH ≈ 4.5) wuchsen TiO₂-Partikel mit einem Anfangsdurchmesser von 50–60 nm schnell auf Mikrometergröße an, nachdem die IS von 4.5 mM auf 16.5 mM erhöht worden war. Die Auswirkungen erhöhter Ionenstärke auf verschiedene ENPs und natürliche Kolloide sind ähnlich, und die CCCs der beiden Gruppen liegen in ähnlichen Bereichen (Abbildung 9).

Kationen und Anionen haben einen additiven Effekt auf die Aggregationskinetik, und das dominierende Ion bestimmt die Wirkung.^[102] French et al. zeigten, dass unter ähnlichen pH- und Ionenstärkebedingungen die Aggregation von TiO₂-NPs in Gegenwart von CaCl₂ schneller war als in Gegenwart von NaCl.^[103] Zweiwertige Kationen haben im Allgemeinen einen stärkeren Einfluss auf die Aggregation von negativ geladenen ENMs als einwertige Ionen.^[33c,98,101,102,104] Hervorgerufen wird dieser Effekt von der Adsorption von Kationen auf negativ geladenen Oberflächen. Für die Aggregation von Au-NPs mit einer Hülle aus Citrat und 11-Mercaptoundecansäure (MUA) folgen die Destabilisierungseffekte durch Kationen der Reihe Ca²⁺ = Mg²⁺ ≫ Na⁺.^[101] Die Aggregation einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren lässt sich durch eine Erhöhung der Salzkonzentration und durch die Zugabe zweiwertiger Calciumionen induzieren. Die elektrostatische Ladung wird vermindert und somit die elektrostatische Abstoßung unterdrückt, was den Beobachtungen an aquatischen Kolloidpartikeln entspricht.^[105] Dies illustriert, dass die DLVO-Theorie bei der Anwendung auf natürliche Kolloide das Aggregationsverhalten nackter NPs meistens vorhersagt, z. B. für TiO₂-NPs,^[98] ZnO-NPs^[106] und CeO₂-NPs.^[107] Die Stabilität und das Transportverhalten von NPs mit organischer Hülle unterscheiden sich von den entsprechenden Eigenschaften der hüllenlosen Spezies und waren mit der DLVO-Theorie oft nicht vorhersagbar. Die elektrostatische Stabilisierung führt zu einer größeren Mobilität als bei den nackten NPs.^[36b,106,107] Allgemein wird gefolgert, dass die Hülle einen stärkeren Einfluss auf das ENP-Verhalten ausübt als das Kernmaterial.^[108] Eine organische Hülle auf der Partikeloberfläche beeinflusst das Aggregati-

onsverhalten und erhöht die CCC (Abbildung 9). Ähnliche Auswirkungen hat die Gegenwart von NOM.

NOM, als eine Gruppe unterschiedlicher Verbindungen in wässriger Umgebung, beeinflusst die Oberflächenchemie von Partikeln nicht ausschließlich in Bezug auf die Ladung und das Oberflächenpotential, sondern auch strukturell (sterische Ausrichtung). Studien haben gezeigt, dass NOM eine Vielzahl von organischen und anorganischen Materialien, z. B. natür-

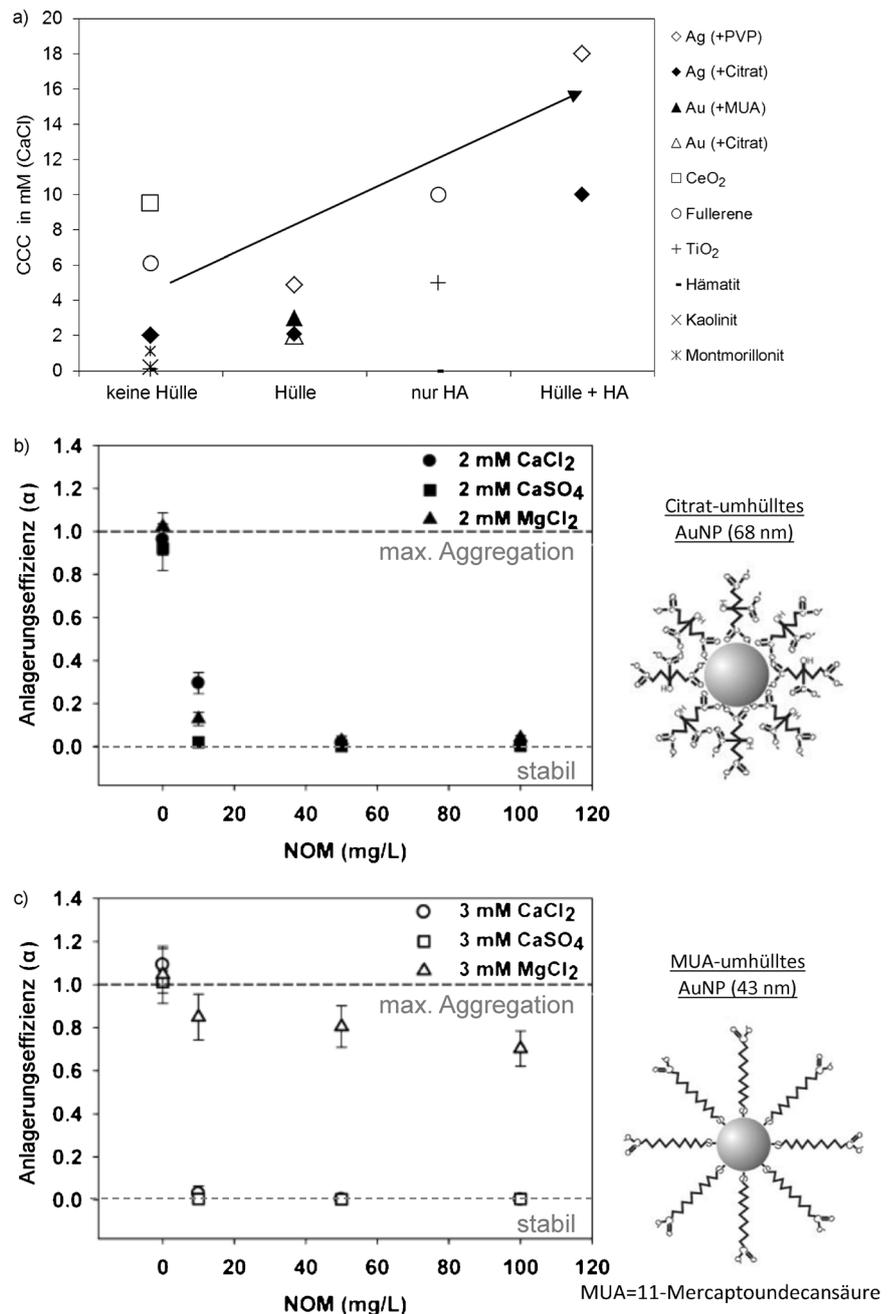


Abbildung 9. a) Kritische Koagulationskonzentrationen (CaCl₂) für ENMs und natürliche Kolloide/NPs für unterschiedliche Elektrolyte und organische Hüllen. Ag: Huynh et al. (2013); Au: Liu et al. (2013); CeO₂: Li et al. (2011); Fullerene: Chen und Elimilech (2007); TiO₂: Thio et al. (2012); Hämatit: Kretzschmar et al. (1997); Kaolinit: Swartzen-Allen et al. (1976). b,c) Der Einfluss von SRNOM durch zweiwertige Elektrolyte auf die schnelle Aggregation von Au-NPs mit einer Citrat- oder MUA-Hülle (adaptiert aus Liu et al.^[101]).

liche Kolloide, stabilisieren kann. Sie ähnelt einer schwachen Säure und ist deshalb im neutralen pH-Bereich anionisch. Kretzschmar et al. berichteten für natürliche Kolloide von der Abnahme der Kollisionseffizienz bei größeren HA-Konzentrationen in Säulentransportexperimenten.^[1] Ein ähnliches Verhalten zeigten ENMs im Kontakt mit NOM. Die NOM-Adsorption auf hydrophilen Oberflächen ist gewöhnlich pH-abhängig und für eine positiv geladene Partikeloberfläche unter Bedingungen mit $pK_{a,NOM} < \text{pH}$ stärker.^[109] Die anionische organische Substanz wird auf der Oberfläche adsorbiert, was ein recht niedriges negatives Zetapotential verursacht. Es wurde auch berichtet, dass die Ladung von NP-Oberflächen durch NOM neutralisiert oder sogar umkehrt werden kann.^[94] Bei der Umladung von positiv geladenen Kolloiden wäre die Heteroaggregation mit negativ geladenen Bodenmineralen blockiert.^[110] Solche Kolloide sind jedoch oft stabiler als vom Zetapotential vorhergesagt, und man vermutet, dass sterische Stabilisierung eine wichtige Rolle spielt. Insbesondere bei hoher Ionenstärke oder niedrigem pH-Wert ermöglicht die komprimierte Doppelschicht natürlicher Eisenkolloide Wechselwirkungen, die von der sterischen Abstoßung der NOM-Hüllen kontrolliert werden.^[106] Für einen solchen Effekt sind ausreichend hohe NOM-Konzentrationen nötig.^[41b,45d,94,101,111] Laut Chen et al. begünstigt eine niedrige HA-Konzentration die elektrostatische Stabilisierung, während sich mit steigender HA-Konzentration die Stabilität der ENPs durch eine Kombination aus elektrostatischer und sterischer Stabilisierung erhöht.^[109] Es ist bekannt, dass außer ihrer Konzentration auch die Zusammensetzung der NOM einen Einfluss auf die Stabilität der Kolloide hat. Eine höhere Stabilität von ZnS-Nanopartikeln wurde bei NOM mit stärkerer Aromatizität und größerem Molekulargewicht beobachtet, die für stärkere elektrosterische Abstoßung zwischen Partikeln sorgen.^[45d] Furman et al. berichteten, dass HA die Abscheidung von Ag-NPs auf Kieselsäureoberflächen wirksamer herabsetzt als die Fulvofraktion, die ein geringeres Molekulargewicht als die HA aufweist.^[112] Bei der Vorhersage der Aggregation und Abscheidung von ENPs in natürlichen Systemen muss man die gemeinsame Wirkung von HA und erhöhter Ionenstärke in Betracht ziehen.^[113] Spezifische oder elektrostatische Wechselwirkungen zwischen NOM, Elektrolyt und Partikelhülle können das Aggregationsverhalten wesentlich beeinflussen.

Sind die ENPs am Beginn mit einer organischen Substanz umhüllt, müssen Wechselwirkungen mit der NOM berücksichtigt werden. Das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen der NOM und der ENP-Hülle steht in einem starken Zusammenhang mit der Art der Hülle und ihren Wechselwirkungen mit der Partikeloberfläche (siehe Lit. [44], zit. Lit.). Die Art der Hülle ist deshalb ein Haupteinflussfaktor für das Aggregations- und Abscheidungsverhalten, wie in Studien nachgewiesen wurde.^[108,114] Die Citratschicht auf den Au-NPs wurde teilweise gegen HA ausgetauscht oder mit HA umhüllt, was bei niedrigem pH-Wert eine höhere Stabilität infolge sterischer Stabilisierung zur Folge hatte.^[115] Vorhandene NOM kann eine starke Koagulation in Gegenwart von Ca^{2+} blockieren, was der DLVO-Theorie widerspricht.^[101] Die Bedeutung der Hüllenart für das Aggregationsverhalten von ENPs illustriert Abbildung 9. Au-NPs mit einer Hülle aus

kovalent gebundener MUA werden in der Gegenwart von NOM nicht stabilisiert, wenn die Lösung Mg^{2+} -Ionen enthält. Eine Stabilisierungswirkung der NOM wurde hingegen für Au-NPs mit Citrathülle beobachtet. Liu et al. spekulierten, dass Mg^{2+} wegen einer geringeren Affinität zu den Carboxygruppen der MUA nicht als Brücke zwischen MUA und NOM fungieren könne.^[101] Deshalb gibt es geringere Wechselwirkungen zwischen der NOM und der Hülle, sodass vorhandene NOM die Stabilität der Suspension nicht erhöht. Eine andere Möglichkeit ist, dass die MUA-Hülle nicht durch HA ersetzt werden kann und dass Mg^{2+} wegen der geringeren Wechselwirkung mit Carboxygruppen von den freien HA-Molekülen weniger komplexiert wird. Deshalb bleibt die Aktivität des freien Mg^{2+} größer als jene von Ca^{2+} und führt zur Aggregation der Partikel. Dies widerspricht eindeutig den aus dem Verhalten natürlicher Partikel abgeleiteten Erwartungen.^[101]

Organische Hüllen können die Homo-, aber nicht unbedingt die Heteroaggregation verhindern.^[116] Die Art der NP-Hülle beeinflusst die Stabilität von Nanomaterialien erheblich.^[33c,117] Außer dem Aggregations- wird auch das Abscheidungsverhalten weitgehend von der NP-Hülle bestimmt.^[114b,118] Nach Phenrat et al. überschätzen empirische Korrelationen für elektrostatisch stabilisierte NPs die Abscheidung von NPs mit Polymerhülle.^[114b,118] Diese Korrelationen berücksichtigten nicht die von den Hüllen hervorgerufenen elektrosterische Abstoßung und Abnahme der Reibung. Nur in wenigen Berichten wird dargelegt, dass Verbleib und Verhalten der ENPs nicht von der organischen Hülle beeinflusst wurden, z. B. in Bezug auf Ag-NP mit PVP-Hülle im Abwasser.^[32b] Diese Beobachtungen werden mit einer Degradation oder Desorption der organischen Hülle erklärt, was in Abschnitt 3 diskutiert wird.

4.3. Quantitative Deskriptoren der Aggregation und Abscheidung

Die Partikelstabilität und -mobilität in Oberflächengewässern und porösen Medien hängen stark mit der Aggregation bzw. Abscheidung der Nanopartikel zusammen. Für die Aggregation gibt es detaillierte Modellierungsansätze. Dieser Abschnitt befasst sich mit der gängigsten Methode für die quantitative Beschreibung der Partikelstabilität, während die Partikelmobilität in porösen Medien nur angerissen wird. Die Frequenz der Partikel-Partikel-Kollisionen wird von der Temperatur und der Partikelanzahlkonzentration bestimmt. Ist die Suspension vollständig destabilisierend, führt jeder Partikelstoß zur Anlagerung. Die Anlagerungswirksamkeit ist das Verhältnis aus der Anzahl der zur Anlagerung führenden Partikelstöße und der maximalen Zahl möglicher Anlagerungen. Die Anlagerungswirksamkeit α_a nimmt unter destabilisierenden Bedingungen den Wert 1 an. Bei bestimmten Umgebungsbedingungen kann es aber sein, dass die Geschwindigkeitskonstante der Aggregation nicht ihr Maximum erreicht, sodass $\alpha_a < 1$ wird. Die Aggregationsgeschwindigkeit einer Suspension wird durch Gl. (1) beschrieben, wobei k_a die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ord-

nung, n die Partikelanzahlkonzentration in der Suspension und β der Massentransportkoeffizient sind.

$$\frac{dn}{dt} = k_a n^2 \text{ mit } k_a = \alpha_a \beta \quad (1)$$

Besteht keine Energiebarriere, sodass die Aggregation nur von der Diffusion abhängt, dann kann die Geschwindigkeitskonstante mithilfe der Smoluchowski-Gleichung ausgedrückt werden [Gl. (2)]; dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur in K und η die dynamische Viskosität.

$$k_a = \frac{4 k_B T}{3 \eta} \quad (2)$$

Diese Geschwindigkeit entspricht der maximalen Aggregationsgeschwindigkeit. Besteht eine Energiebarriere, so ist eine geringere Aggregationsgeschwindigkeit zu erwarten, und man muss den Massentransportkoeffizienten berücksichtigen, was bei natürlichen aquatischen Systeme der Fall ist. Die Bestimmung des Massentransportkoeffizienten β für die Aggregation haben Buffle und van Leeuwen weiter diskutiert.^[119] Eine gängige Methode beruht auf dem Konzept des Stabilitätsverhältnisses,^[119] das invers zur Anlagerungswirksamkeit der Aggregation α_a ist [Gl. (3)]. Dabei ist k die inverse Debye-Länge, a_p der Partikelradius, V_{\max} die Höhe der Energiebarriere und T die absolute Temperatur.

$$W = \frac{1}{\alpha_a} \approx 2 k a_p \exp\left(-\frac{V_{\max}}{k_B T}\right) \quad (3)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten der Aggregation sind für kleinere und größere Partikel ähnlich, weil bei den kleinen Partikeln der Diffusionskoeffizient höher ist, während im Gegenzug die größeren Partikel einen größeren Kollisionsradius haben. Aus der Smoluchowski-Gleichung für perikinetische Aggregationsgeschwindigkeiten ergeben sich für unterschiedlich große kugelförmige Partikel höhere Geschwindigkeitskonstanten der Aggregation als für einheitlich große Partikel. In der aquatischen Umwelt könnten die Aggregationsgeschwindigkeiten synthetischer NPs deshalb in der Gegenwart großer natürlicher Kolloide über den Geschwindigkeiten von Homoaggregationsprozessen liegen.

Die Partikelabscheidung ist für die Partikelmobilität im Porenraum von Grundwasserleitern besonders relevant. Die Kollisionswirksamkeit wird von ähnlichen Faktoren bestimmt wie die Aggregation, sodass die Mobilität in porösen Medien unter Bedingungen, die die Aggregation begünstigen, begrenzt ist.^[114a] Es gibt einige quantitative Hilfsmittel für die Modellierung des Transportverhaltens von ENMs und natürlichen Kolloiden, die alle auf der allgemeinen Beschreibung des Prozesses durch Gleichung (4) beruhen. Dabei ist L der Abstand entlang der Länge der porösen Medien, und k_d ist die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung.

$$\frac{dn}{dL} = k_d n \quad (4)$$

Die Berechnung der in der Filtrationstheorie definierten

Anlagerungswirksamkeit haben Tufenkji und Elimelech^[120] sowie Cornelis et al. beschrieben.^[88a]

4.4. Vergleich der Stabilität und Mobilität von ENPs und natürlichen Kolloiden

Die Stabilität und Mobilität von Partikeln in wässrigen Umgebungen hängen von der Partikelanzahlkonzentration, der Ladung und der Struktur der Partikeloberfläche ab. Relevante Umweltfaktoren, von denen die Stabilität abhängt, sind der pH-Wert, die Ionenstärke und die NOM, wobei sich pH-Wert und Ionenstärke auf die Oberflächenladung auswirken und die NOM sterische Partikel-Partikel-Wechselwirkungen beeinflusst.^[114b] Es wurde gezeigt, dass die wesentlichen Umweltfaktoren für die Oberflächenladung von ENPs und natürlichen Kolloiden ähnlich wirken.^[89,100,121] Nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand ähneln nackte ENPs ihren natürlichen Analoga in Verbleib und Verhalten.^[102,106,114a,122] Erst das Vorhandensein einer beständigen organischen Hülle bedingt Partikeleigenschaften, die sich hinsichtlich Stabilität und Mobilität von denen des Kernmaterials unterscheiden. Da natürliche Kolloide keine solche Hüllen besitzen, unterscheiden sich ENPs mit organischer Hülle in Bezug auf ihren Verbleib von den natürlichen Analoga. Allerdings gibt es für dieses unterschiedliche Verhalten nur wenige bekannte Beispiele (z. B. ENPs mit PVP-Hülle). ENPs mit derartigen Beschichtungen verwendet man heute in sehr spezifischen Anwendungen, z. B. in Arzneimitteln. Jedoch sind die entsprechenden Produkte noch in der Entwicklung, und ihre mögliche Anwendung erfolgt in einer kontrollierten Umgebung (Krankenhäuser, elektronische Industrie) und ist örtlich begrenzt. Die Vorhersage des Verhaltens von ENPs mit beständiger organischer Hülle beruht auf empirischen Methoden, da die DLVO-Theorie unter anderem keine sterischen Wechselwirkungen berücksichtigt. Solche Vorhersagen haben bis jetzt noch keine verlässlichen Resultate geliefert. Für adäquate Vorhersagen, die eine Voraussetzung für die Sicherheitsforschung und Gefährdungsbeurteilung sind, werden deshalb prozessbasierte Modelle gebraucht.

5. Auflösung

Nanopartikel sind, anders als das Grundmaterial, metastabil und neigen deshalb bei Übersättigung zum Wachstum und bei Untersättigung zur Auflösung.^[123] Der erste dieser beiden Prozesse hat für den Verbleib in der Umwelt kaum Relevanz, da die Wahrscheinlichkeit sehr gering ist, dass synthetische Nanomaterialien in ein natürliches Gewässer gelangen, das bezüglich der Partikelkomponenten übersättigt ist. Die Auflösung ist demgegenüber ein Hauptweg für Nanomaterialien in der Umwelt, der zum vollständigen Abbau der Festphase und/oder zur Ausfällung neuer chemischer Strukturen führt (Abbildung 10). Sie ist ein wichtiger Freisetzungsweg sowohl für die Partikelhauptbestandteile, also auch kopräzipitierte oder auf die Partikeloberfläche sorbierte Spezies.^[124] Wie bei anderen chemischen Reaktionen ist die

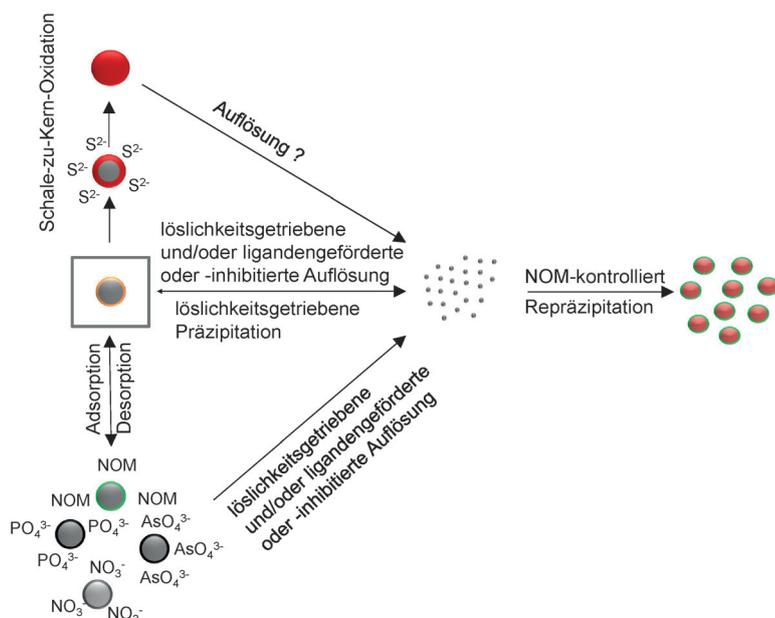


Abbildung 10. Mögliche Prozesse bei der Auflösung von ENPs.

Triebkraft der Auflösung die Minimierung der freien Enthalpie des Fest-flüssig-Systems. Das Auflösen wird gewöhnlich durch die Löslichkeitskonstante der Partikelbestandteile ausgedrückt. Dieser Wert bezieht sich allerdings auf Gleichgewichtsbedingungen und enthält keine Informationen über Transportphänomene zwischen den Fest- und Flüssigphasen, die die Auflösungskinetik beeinflussen können, z.B. räumliche Beschränkung infolge von Aggregation^[125] und die Adsorption komplexer organischer Verbindungen, welche die Diffusion von Molekülen zwischen Partikeloberfläche und umgebender Lösung vermindern können.

Einige partikel- und lösungsspezifische Eigenschaften bestimmen das Auflösungsverhalten: 1) die Löslichkeitskonstante, 2) chemische Speziation (z.B. Säure-Base-Reaktionen, Komplexbildung, Ausfällung der aufgelösten Spezies) und 3) die spezifische Oberfläche und Kinetik des Massentransports.^[126] Die Löslichkeit (1) ist eine thermodynamische Eigenschaft, die sich auf Gleichgewichtsbedingungen bezieht und von der Oberflächendehnung, von der Kristallinität und Kristallphase, von Strukturanomalien, von der Partikelgröße und von der Temperatur beeinflusst wird. Eine erhöhte Löslichkeit wird im Allgemeinen für Partikel erwartet, die klein sind, deren Kristallinität gering ist und deren Oberfläche Unregelmäßigkeiten (Hohlräume, Unebenheiten, Grenzflächen) aufweist. Der Auflösungsprozess ist oft reversibel (gelöste Metallionen können auf einer Feststoffoberfläche erneut ausgefällt werden), und chemische Speziation (2) der gelösten Bestandteile kann die Auflösung deshalb durch den Abbau freier Metallionen beschleunigen. Schließlich ist die Auflösung eine Oberflächenreaktion, die stark von der verfügbaren Oberfläche und dem (oft diffusionskontrollierten) Massentransport (3) zwischen der Oberfläche und der Lösung abhängt. Weil die Auflösung von der spezifischen Oberfläche abhängt, vermindern Aggregation, Anlagerung und eine Oberflächenbedeckung mit adsorbierten organischen Ver-

bindungen (z.B. synthetische Hüllen und NOM) oft die Auflösungsgeschwindigkeiten.

Die meisten Untersuchungen zur Auflösung synthetischer Nanomaterialien haben sich mit Silber oder auch ZnO befasst. Bei metallischem Silber ist die Oxidation mit gelöstem Sauerstoff der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, und die Auflösungsgeschwindigkeiten nehmen bei sinkender Sauerstoffkonzentration, nach der Zugabe natürlicher organischer Substanz, bei Temperaturabnahme sowie nach der Erhöhung des pH-Wertes ab.^[127] Die Auflösung nullwertiger Metalle erfordert einen Oxidationsschritt und ist dadurch komplexer als die Auflösung von Metalloxiden. ZnO löst sich beispielsweise leicht in mittelhartem Wasser.^[128] Auflösungsstudien an natürlich auftretenden Nanomaterialien hatten wegen deren häufigen natürlichen Vorkommens vor allem Eisenoxide zum Gegenstand, aber auch andere Metalloxide (z.B. CuO) sind untersucht worden. In den vorangegangenen Abschnitten haben wir synthetische Nanomaterialien und deren natürlich vorkommenden Analoga hinsichtlich ihres jeweiligen Potentials für Umwand-

lung, Aggregation und Abscheidung miteinander verglichen. Auf der anderen Seite sind umfangreiche Informationen über die Auflösung von Gesamtmaterialien verfügbar, und es scheint sinnvoller, die (synthetischen oder natürlichen) Nanomaterialien bezüglich ihrer Auflösungsprozesse und -produkte mit den jeweiligen Gesamtmaterialien zu vergleichen. Unterscheiden sich die Auflösungsprozesse und -produkte der Nanomaterialien nicht von jenen der Gesamtmaterialien, dann ist die weitere Erforschung des Auflösungsverhaltens sämtlicher auf dem Markt befindlicher Nanomaterialien und ihrer Hüllen unnötig. Ausschlaggebend ist daher, dass man solche Materialeigenschaften bestimmt, die für signifikante Abweichungen des Auflösungspotentials gegenüber dem des Gesamtmaterials verantwortlich sind (d.h. Oberflächenverzerrung, resistente Hüllen usw.).

5.1. Löslichkeit

Die Löslichkeit eines Partikels mit bekanntem Radius lässt sich mit einer modifizierten Form der Kelvin-Gleichung [Gl. (5)] aus der Löslichkeit des Volumenmaterials berechnen.^[129] Dabei sind S die Löslichkeit, γ die Oberflächenspannung des Partikels, V_m das Molvolumen, R die Gaskonstante, T die Temperatur, und r und bulk entsprechen der Löslichkeit eines Partikels mit dem Radius r bzw. jener des Gesamtmaterials.

$$S_r = S_{\text{bulk}} \times \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{RT r}\right) \quad (5)$$

Diese Rechnung ist aber nur möglich, wenn die Oberflächendehnung des Nanomaterials, definiert als ein Satz relativer Verschiebungen von Oberflächenatomen aus ihren Positionen vor der Energieminimierung, die gleiche ist wie beim

Gesamtmaterial. Die Oberflächendehnung von nur 5 nm großen Silber-Nanopartikeln entsprach jener des Volumensilbers.^[129a] Diese Beobachtung ist mit der Ähnlichkeit der oberflächennormierten Auflösungsgeschwindigkeiten von Nano- und Gesamtsilber konsistent (Abbildung 11).^[56b]

Allerdings gilt so etwas gewöhnlich nicht für weniger als 20–30 nm große Partikel, deren Atomstruktur an der Oberfläche besonders stark verzerrt ist.^[130] Echigo et al. untersuchten die reduktive Auflösung von Hämatit und zeigten, dass Oberflächendefekte für eine höhere Auflösungsgeschwindigkeit der 30 nm großen rhomboedrischen Kristalle sorgten, während sich die Auflösung von 7 nm großen pseudohexagonalen Kristallen durch Aggregation verlangsamte, obwohl deren oberflächennormierte anfängliche Auflösungsgeschwindigkeit um den Faktor zwei höher war.^[58c] Weiterhin sind amorphe Strukturen weniger stabil als kristalline Phasen mit geringerer Dichte und größerer Oberflächendehnung (Abbildung 12; Vergleich zwischen kristallinen P25- und amorphen TIPO-TiO₂-Partikeln), und sie neigen eher zur Auflösung als das kristalline Material.^[123] Die in Abbildung 12 gezeigte Löslichkeit hängt auch von der Lösungschemie, z. B. vom pH-Wert und der Gegenwart anderer Ionen in der Lösung ab (z. B. Cl⁻).

Bei der Vorhersage des Verbleibs von Nanomaterialien kann das Verhältnis S_T/S_{bulk} in Bezug auf die Auflösungsneigung von Nutzen sein. Die Löslichkeitsbestimmung erfordert Messungen der Grenzflächenspannung, die jedoch technisch anspruchsvoll sind und von denen es kaum Literaturdaten gibt.

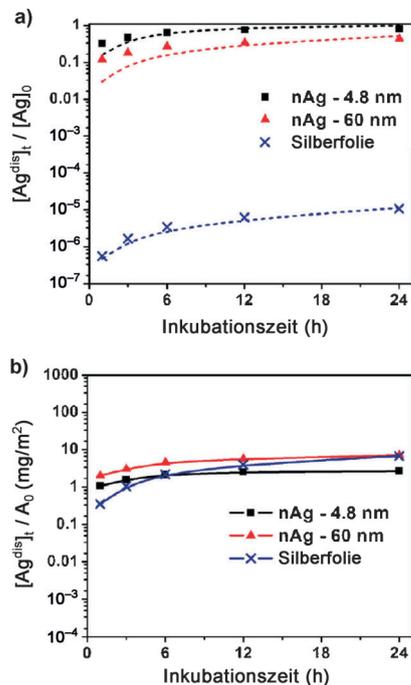


Abbildung 11. a) Zeit aufgelöste, massenbezogene Messungen der Silberfreisetzung in einem luftgesättigten Acetatpuffer (pH 4), $[Ag]_0$ ist die Gesamtkonzentration aller Silberatome (jeglicher Form) im System. b) Die gleiche Freisetzung von löslichem Silber wie in (a), aber oberflächennormiert (adaptiert aus Liu et al.^[56b]).

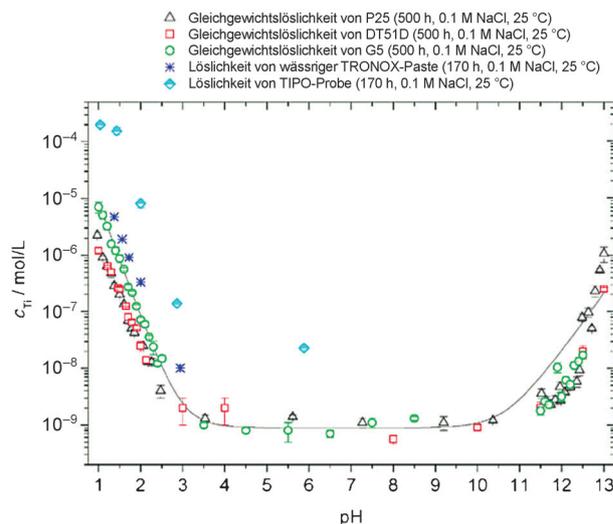


Abbildung 12. Durch AdSV bestimmte Löslichkeit von kristallinem Titandioxid (P25, DT51D, G5) und wasserhaltigen amorphen Titanoxiden (TRONOX, TIPO) und ihre pH-Abhängigkeit (0.1 mol L⁻¹ NaCl; 25 °C). Durchgezogene Linie: die Löslichkeit von Titandioxid ($I=0.1 \text{ mol L}^{-1}$; 25 °C), die mit den in dieser Studie bestimmten Gleichgewichtskonstanten berechnet wurde (aus Schmidt und Vogelsberger^[131]).

5.2. Lösungschemie und -kinetik

Aus der Löslichkeit können nützliche Informationen über die Widerstandsfähigkeit eines Materials gegen Verwitterung abgeleitet werden, sie bezieht sich aber auf Gleichgewichtsbedingungen, die in natürlichen Systemen unwahrscheinlich sind. Mit Blick auf den Verbleib in der Umwelt müssen kinetische Effekte berücksichtigt werden. Auflösungsgeschwindigkeiten werden von Parametern wie dem pH-Wert, der spezifischen Oberfläche, der Hydrochemie (speziell den Ligandenkonzentrationen in der Lösung) und von der Adsorption organischer oder anorganischer Verbindungen beeinflusst. Angesichts ihrer Komplexität beschreibt man die Auflösungskinetik gewöhnlich mit empirischen Modellen. Die Hydrochemie der Lösung bestimmt die chemische Speziation der gelösten Spezies und hat signifikanten Einfluss auf die Auflösungsprozesse. Eine Komplexbildung oder Fällung von zuvor aus einer festen Oberfläche gelösten Atomen vermindert die Konzentration der freien gelösten Spezies, treibt die Lösung weiterer Atome aus der Festphase an und begünstigt so ihren Abbau. Je größer die Konzentration und Vielfalt der in Lösung vorhandenen Liganden ist, die zur Bindung freier Spezies befähigt sind, desto schneller löst sich die feste Oberfläche auf. Beispielsweise werden Silber-Nanopartikel verstärkt gelöst, wenn freie Silberionen an Schwefel,^[67b] Chlorid,^[132] Amin^[133] oder thiolhaltige organische Verbindungen binden.^[49] Auf eine ähnliche Weise verstärkt Oxalat die Auflösung von Goethitpartikeln.^[134]

Ein empirisches kinetisches Gesetz von Liu und Hurt berücksichtigt thermodynamische und hydrochemische Parameter, die die Auflösung von Nano-Ag beeinflussen, nämlich Temperatur, pH-Wert, die Konzentration der NOM und die Silberkonzentration gemäß Gl. (6).^[127] Dabei ist m die

Konzentration des in partikulärer Form vorliegenden Silbers, T ist die Temperatur und $[NOM]$ die Konzentration der natürlichen organischen Substanz. Die Konstanten A , E und a sind Parameter, die aus der Anpassung der Gleichung an experimentelle Daten erhalten wurden.

$$-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} = A e^{-E/RT} \left(\frac{[H^+]}{10^{-7} M} \right)^{0.18} e^{-a[NOM]} \quad (6)$$

Solche empirischen Gleichungen können sehr nützlich sein, um die Auflösungskinetik und den Abbau von Nanomaterialien aus anderen Prozesse wie Aggregation, Abscheidung sowie Umwandlungsreaktionen von Oberflächen zu vergleichen.

Die Auflösungsgeschwindigkeiten sind proportional zur verfügbaren Oberfläche. Infolge von Aggregation sinkt die Auflösungsgeschwindigkeit oft, möglicherweise durch die Abnahme der reaktiven Oberfläche (z.B. Lit. [129b]). Die Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit wurde für Nanomaterialien mit adsorbierten synthetischen Schichten oder adsorbierten natürlichen organischen Verbindungen beobachtet. Die Minimierung der freien Gibbsschen Oberflächenenergie ist die Triebkraft der Adsorption (Gleiches gilt für das Kristallwachstum). Die Bedeckung der Partikeloberfläche mit adsorbierten Verbindungen setzt die gesamte Gibbssche Oberflächenenergie herab und führt zur teilweisen Isolierung des Feststoffs von der umgebenden Lösung. Das Ausmaß und die Beständigkeit dieser isolierenden Schicht ist eine Funktion der Komplexbildung zwischen der organischen Verbindung und den Ionen auf der Oberfläche (Innen- oder Außensphärenkomplexe) sowie der Hydrophobie der organischen Verbindung. Liganden können jedoch nicht nur auf der Oberfläche des Nanomaterials adsorbiert werden, sondern auch die Auflösung verstärken. Liganden, die zur spezifischen Bindung an Metallatome auf der Oberfläche von Nanomaterialien fähig sind, können im wässrigen Medium vorhanden sein oder von der synthetischen Hülle des ursprünglichen Nanomaterials stammen. Ihr Einfluss auf den Auflösungsprozess bedarf noch weiterer Untersuchungen und muss in empirischen Modellen berücksichtigt werden. Wichtige Parameter bei der Auflösung von Materialien sind der pH-Wert, die Konzentration der NOM sowie vorhandene, spezifisch bindende Liganden.^[128] Liu und Hurt entwickelten ein empirisches Modell, das die Auflösungsgeschwindigkeiten von Ag-ENMs unter Berücksichtigung dieser Bedingungen vorhersagt.^[127] Synthetische organische Hüllen beeinflussen die Auflösungsgeschwindigkeiten von ENMs ebenfalls. Gondikas et al. beobachteten beispielsweise, dass sich Ag-ENMs mit einer PVP-Hülle langsamer auflösten als Ag-ENMs mit einer Citrathülle.^[49] Gleichzeitig sind auch andere Fälle bekannt, bei denen Parameter wie das Material der organischen Hülle keinen Einfluss auf die Löslichkeit hatten.^[129a]

5.3. Vergleich von synthetischen und natürlichen Partikeln hinsichtlich ihres Auflösungsverhaltens

Experimente in relevanten Umweltsystemen (z.B. Mesokosmen, Mikrokosmen und simulierte Kläranlagen) haben

gezeigt, dass metallhaltige Nanopartikel in der Umwelt einigen Modifikationen unterliegen. Silber-Nanopartikel wurden z. B. als Silbersulfid, Silberchlorid und in der Form von Silber-NOM-Komplexen gefunden, die Abbauprodukte der ursprünglichen Partikel darstellen.^[47,63,64] Die beobachteten Unterschiede zwischen Ursprungs- und modifiziertem Material können eine Folge von Oberflächenmodifikationen oder von Auflösung mit anschließender Fällung der gelösten Spezies sein. Der erste dieser beiden Fälle wird in Abschnitt 3 behandelt. Das Auflösen von Nanomaterialien kann zur Ausfällung von Strukturen führen, die in einem übersättigten System oder in einem System, in dem zuvor gelöste Gesamtmaterialien ausgefällt werden, nicht auftreten würden. Nach der Auflösung von ZnO-Nanodrähten werden z. B. ZnCO₃-Nanodrähte ausgefällt.^[135] Silber-Nanopartikel lösen sich in Gegenwart anorganischer Liganden wie Chlorid und Schwefel auf, und anschließend werden AgCl- oder Ag₂S-NPs^[67b,73] ausgefällt. Die im zweiten Fall entstehenden Aggregate sind über Silbersulfid-„Nanobrücken“ miteinander verbundene Nanopartikel. Bei kleinen Molverhältnissen zwischen Schwefel und Silber wird zuerst Silber aufgelöst, wobei Silberionen entstehen, die später als Silbersulfid ausfallen.^[66] Ein analoger Prozess führt zur Ausfällung von Nano-ZnS nach der Auflösung von Nano-ZnO.^[136] Die Auflösung und anschließende Ausfällung von Nanomaterialien sind wichtige Prozesse, die den Transport und die Bioverfügbarkeit von Metallen in der Umwelt beeinflussen^[46b] und die stark von der NOM abhängen.^[44] Neue Studien haben gezeigt, dass für letzteres hauptsächlich spezifische Eigenschaften der NOM sowie vorhandene metallbindende Liganden verantwortlich sind.^[45d,137] Diese Produkte sind als Nanopartikel einzigartig, und ihr Bildungsmechanismus bedarf weiterer Untersuchung. In biologischen Systemen ist der Prozess komplexer, und man vermutet, dass sich Silber-Nanopartikel im Verdauungstrakt des menschlichen Körpers vollständig auflösen, worauf Organo-Ag-Komplexen entstehen, die anschließend im Körper zirkulieren und auf der Haut photoreduziert sowie als sekundäre Silber-Nanopartikel abgeschieden werden können.^[138] Ähnliche Prozesse können in der Umwelt in Bezug auf Organo-Ag-Komplexe ablaufen, die sich bei Exposition von Pflanzen mit Nano-Ag bilden, worauf als Reaktion die Freisetzung organischer Verbindungen aus den Pflanzen erfolgt.^[40] Der gleiche Mechanismus sollte jedoch wahrscheinlich auch für ionisches, Nano- und Gesamtsilber gelten. Zudem unterliegt die Auslaugung gelöster Metallspezies (Katalysatorrückstände) aus Kohlenstoff-Nanoröhren^[69a] ähnlichen Mechanismen wie die Desorption von Metallionen von einer festen Oberfläche. Dies gilt nicht, wenn die Katalysatorrückstände teilweise in der Form von Nanopartikeln freigesetzt werden, wie dies für Nickel in einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren gezeigt worden ist.^[139]

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1. Aktueller Wissensstand

Um die Frage zu beantworten, ob die Freisetzung von ENMs in wässrigen Umgebungen mit Risiken verbunden ist,

sind Informationen über ihren Verbleib und ihr Verhalten unerlässlich. Die Freisetzung von ENMs in die Umwelt ist eine Folge ihrer vermehrten Produktion und Verwendung und wurde für einige Fälle unlängst quantifiziert.^[6] Eine Quantifizierung der ENM-Freisetzung sowie der Umweltkonzentrationen wird durch große Unsicherheiten beeinträchtigt, weil verlässliche Daten über Produktionsmengen ebenso fehlen wie ENM-spezifische Überwachungsverfahren für komplexe Matrices wie Oberflächengewässer und Abwasser. Trotz der mit den verfügbaren Daten verbundenen Unsicherheiten weiß man, dass die PEC der synthetischen Materialien um mehrere Größenordnungen unter den Umweltkonzentrationen (EC; environmental concentrations) natürlicher Kolloide bleibt.^[31] In der Umwelt sind natürliche Kolloide in wässrigen Medien allgegenwärtig. Ihre Massen- und Anzahlkonzentration variiert und hängt von der Art der Umgebung ab, d. h. Fluss-, Oberflächen- oder Grundwasser.

Abgesehen von der Partikelkonzentration können sich ENMs in ihrem Verbleib und Verhalten von natürlichen Kolloiden unterscheiden. Den Verbleib und das Verhalten bestimmen Prozesse und Eigenschaften wie Oberflächentransformationen, Stabilität, Mobilität und Auflösung. Diese Prozesse werden von den Partikeleigenschaften sowie den wesentlichen Umweltfaktoren pH-Wert, Ionenstärke, UV-Strahlung, Gehalt an NOM und Zusammensetzung der NOM gesteuert. Transformationen der Partikeloberfläche können in solchen Umgebungen durch die Degradation von synthetischen organischen Hüllen, die Adsorption und Desorption organischer oder anorganischer Bestandteile sowie durch Redoxreaktionen erfolgen. Die Partikelstabilität und -mobilität sind eine Funktion von elektrostatischen und sterischen Partikel-Partikel-Wechselwirkungen. Der Vergleich der Transformationen von natürlichen NPs und ENMs zeigte, dass man für Fälle, in denen der Kern des ENM ein natürliches Analogon hat, ähnliche Umwandlungen erwarten kann. Die Mobilität von ENMs ohne beständige organische Hülle wird von ähnlichen Faktoren bestimmt wie die Mobilität der natürlichen NPs, und beide NP-Arten sind wenig stabil. Bedingt durch ihre hohen Gesamtpartikelanzahlkonzentrationen und heterogenen Oberflächeneigenschaften neigen natürliche Kolloide zur Heteroaggregation. Eine Auflösung ist unter ungesättigten, weit vom Gleichgewicht entfernten Bedingungen wahrscheinlich, was auf die meisten Umweltsysteme zutrifft. Die Löslichkeitskonstante liefert zwar einen Indikator für die Stärke der thermodynamischen Triebkraft der Auflösung, aber für die Vorhersage von Auflösungsgeschwindigkeiten sind experimentelle Tests und die Entwicklung empirischer Gleichungen nötig. Es gibt Hinweise, dass Ausfällungen eine erhebliche Rolle für den Verbleib und das Verhalten von ENMs spielen. Die Gegenwart von NOM ist für den Auflösungsprozess entscheidend, und sie steuert die Mineralfällung. Aus speziellen Transformations- und Stabilitätseigenschaften resultierende Unterschiede im Verbleib und Verhalten gegenüber natürlichen Parti-

keln sind für ENMs mit beständigen synthetischen organischen Hüllen sowie für Kern-Schale-Strukturen zu erwarten.

6.2. Ein Entscheidungsbaummodell für den Vergleich zwischen synthetischen und natürlichen Nanomaterialien

Für die Risikobewertung von ENMs ist eine Vorhersage ihres Verbleibs und Verhaltens in wässrigen Umgebungen von zentraler Bedeutung. Gängige thermodynamische Modelle für gelöste Bestandteile des Wassers können nicht auf Kolloidsysteme angewendet werden. Vorhersagen können derzeit nur aus Labortests unter einschlägigen Testbedingungen abgeleitet werden. Bei solchen Vorhersagen besteht allerdings das Problem der kritischen Übertragung von den naturähnlichen Bedingungen des Labors in die reale Umwelt. Auf der Grundlage des aktuellen Wissensstands haben wir ein Entscheidungsbaummodell entwickelt, anhand dessen bestimmt werden kann, welche synthetischen Nanomaterialien sich hinsichtlich des Verbleibs in der Umwelt von ihren natürlichen Analoga unterscheiden (Abbildung 13). Für Fälle,

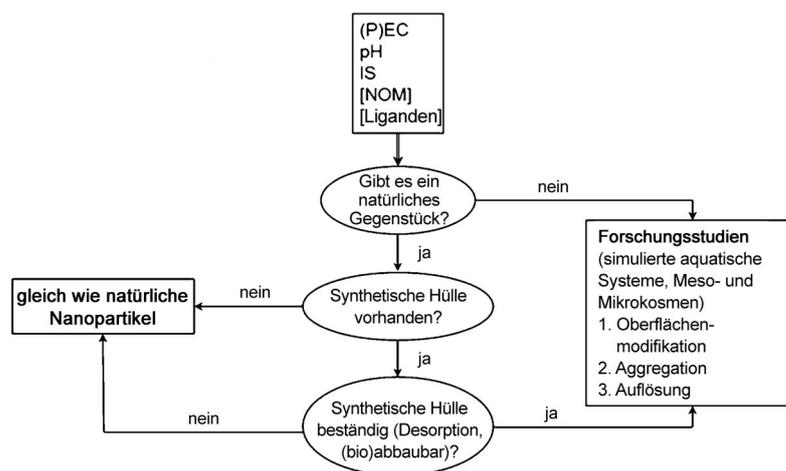


Abbildung 13. Schema des Entscheidungsbaummodells.

in denen es Belege für ein Sonderverhalten eines bestimmten ENM gibt, schlägt das Modell die erforderlichen Labortests vor, anhand derer sein Verbleib und sein Verhalten ermittelt werden können. Als Eingabeparameter werden die Hydrochemie des aquatischen Systems und die vorhergesagte oder gemessene Konzentration der ENMs benötigt.

Weiterhin wird ermittelt, ob es natürlich vorkommende Partikel gibt, die mit dem untersuchten ENM in Beschaffenheit und Struktur übereinstimmen. Beispielsweise können metallische Silberpartikel unter UV-Einstrahlung in der Natur aus gelöstem Silber gebildet werden, während das Auftreten von CdSe/ZnSe-Kern-Schale-Halbleiter-Nanopartikeln in natürlichen Systemen unwahrscheinlich ist. Gibt es für ein ENM kein natürliches Analogon, dessen vorhergesagte oder gemessene Umweltkonzentration ein Risiko für die Wasserqualität oder Ökotoxikologie darstellt, so muss der mögliche Verbleib des ENM durch gesonderte Studien er-

mittelt werden. Ist ein natürliches Analogon vorhanden und haben die ENMs keine synthetische organische Hülle oder wird eine solche Hülle in der Umwelt leicht von der Partikeloberfläche entfernt, gibt es zwischen den natürlichen Partikeln und den ENMs keinen maßgeblichen Unterschied. Ist die synthetische organische Hülle über einen für den Verbleib der ENMs in der Umwelt relevanten Zeitraum beständig, muss man den Verbleib dieses ENM in gesonderten Studien ermitteln, die Oberflächenmodifikation, Aggregation sowie Auflösungsversuche umfassen würden.

6.3. Perspektiven für die Risikobewertung von ENMs

Auch wenn bereits ein breites Spektrum von Studien über ENMs unter umweltrelevanten Bedingungen vorhanden ist, gibt es einige gavierende Nachteile, die weitergehende Analysen erforderlich machen. Eine Vorhersage des Verbleibs von ENMs in der Umwelt setzt erstens die Kenntnis realistischer Freisetzungsmengen voraus. Zweitens beschäftigten sich die weitaus meisten Aggregationsstudien mit der Homoaggregation, d. h. mit der Aggregation von Partikeln des gleichen Materials. Wegen der viel kleineren Konzentration der ENMs gegenüber derjenigen natürlicher Kolloide und Nanopartikel und wegen der starken Abhängigkeit der Aggregationsgeschwindigkeiten von Anzahlkonzentrationen ist die Heteroaggregation aber wahrscheinlicher; eine Untersuchung der Heteroaggregation ist allerdings technisch sehr schwierig. Zwar haben sich einige Studien mit dem Einfluss verschiedener Arten synthetischer Hüllen auf die Reaktivität von Partikeln befasst, jedoch gibt es relativ wenige Informationen über die Beständigkeit der verschiedenen Hüllenarten auf den Partikeloberflächen unter umweltrelevanten Bedingungen. Bislang beruht die Vorhersage des Verbleibs und des Verhaltens auf Experimenten. Angestrebt wird die Entwicklung von prozessbasierten Modellen, die das Verhalten vorhersagen und Umweltkonzentrationen unter realistischen Szenarien bestimmen können. Neue technische Entwicklungen, die eine Untersuchung der Nanopartikelfraktion von Kolloiden ermöglichen, lassen die Überarbeitung vorhandener Informationen zur Rolle der natürlich vorkommenden Nanopartikel für den Transport organischer und anorganischer Schadstoffen in natürlichen Gewässern wünschenswert erscheinen.

7. Abkürzungen

AdSV	Adsorptive Stripp Voltammetry
CCC	kritische Koagulationskonzentration (critical coagulation concentration)
CNT	Kohlenstoff-Nanoröhre (carbon nanotube)
D_f	fraktale Dimension
DLVO-Theorie	eine nach den Wissenschaftlern Derjagin, Landau, Verwey und Overbeek benannte Theorie
DOM	gelöste organische Substanz (dissolved organic matter), in der Umweltchemie oft auch als NOM bezeichnet

EDL	elektrische Doppelschicht (electrical double layer)
EDX	energie-dispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive x-ray analysis)
ENM	synthetisches Nanomaterial (engineered nanomaterial)
ENP	synthetisches Nanopartikel (engineered nanoparticle)
FA	Fulvinsäure
FeOx	Eisenoxide als Oberbegriff
HA	Huminsäure
IS	Ionenstärke
MUA	Mercaptoundecansäure
NIOP	Eisenoxid-Nanopartikel (nano iron oxide particle)
NOM	natürliche organische Substanz (natural organic matter)
NP	Nanopartikel
nZVI	nanoskaliges nullwertiges Eisen (nanoscale zero valent iron)
PEC	vorhergesagte Umweltkonzentration (predicted environmental concentration)
PNEC	vorhergesagte unwirksame Konzentration (predicted non effect concentration)
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PZC	Punkt der Nullladung (point of zero charge)
RNIP	reaktive Eisen-Nanopartikel (reactive nano iron particle)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (scanning transmission electron microscopy)

Diese Arbeit wurde über das DetectNano-Projekt von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG, no. 8357508) und vom deutschen Verband der Chemischen Industrie (VCI e.V.) unterstützt. Wir danken außerdem Ricarda von der Kammer für die Gestaltung des Frontispizes.

Eingegangen am 23. Juli 2014

Online veröffentlicht am 27. Oktober 2014

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Innsbruck

- [1] R. Kretzschmar, H. Sticher, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 3497–3504.
- [2] A. Hofmann, S. Thierbach, A. Semisch, A. Hartwig, M. Taupitz, E. Ruhl, C. Graf, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7842–7853.
- [3] K. L. Plathe, F. von der Kammer, M. Hassellöv, J. N. Moore, M. Murayama, T. Hofmann, M. F. Hochella, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, *102*, 213–225.
- [4] F. Gottschalk, E. Kost, B. Nowack, *Environ. Toxicol. Chem.* **2013**, *32*, 1278–1287.
- [5] F. Gottschalk, B. Nowack, *J. Environ. Monit.* **2011**, *13*, 1145–1155.
- [6] F. Gottschalk, T. Y. Sun, B. Nowack, *Environ. Pollut.* **2013**, *181*, 287–300.
- [7] F. von der Kammer, P. L. Ferguson, P. A. Holden, A. Masion, K. R. Rogers, S. J. Klaine, A. A. Koelmans, N. Horne, J. M. Urline, *Environ. Toxicol. Chem.* **2012**, *31*, 32–49.
- [8] M. Kah, P. Machinski, P. Koerner, K. Tiede, R. Grillo, L. F. Fraceto, T. Hofmann, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2014**, *21*, 11699–11707.

- [9] N. C. Mueller, J. Braun, J. Bruns, M. Cernik, P. Rissing, D. Rickerby, B. Nowack, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2012**, *19*, 550–558.
- [10] a) M. Kah, S. Beulke, K. Tiede, T. Hofmann, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2013**, *43*, 1823–1867; b) M. Kah, T. Hofmann, *Environ. Int.* **2014**, *63*, 224–235.
- [11] N. Savage, M. S. Diallo, *J. Nanopart. Res.* **2005**, *7*, 331–342.
- [12] a) P. Hennebert, A. Avellan, J. F. Yan, O. Aguerre-Chariol, *Waste Manage.* **2013**, *33*, 1870–1881; b) A. L. Holder, E. P. Vejerano, X. Z. Zhou, L. C. Marr, *Environ. Sci. Proc. Imp.* **2013**, *15*, 1652–1664; c) C. O. Hendren, X. Mesnard, J. Dröge, M. R. Wiesner, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 2562–2569.
- [13] C. O. Hendren, A. R. Badireddy, E. Casman, M. R. Wiesner, *Sci. Total Environ.* **2013**, *449*, 418–425.
- [14] a) J. Farkas, H. Peter, P. Christian, J. A. G. Urrea, M. Hassellöv, J. Tuoriniemi, S. Gustafsson, E. Olsson, K. Hylland, K. V. Thomas, *Environ. Int.* **2011**, *37*, 1057–1062; b) B. Nowack, J. F. Ranville, S. Diamond, J. A. Gallego-Urrea, C. Metcalfe, J. Rose, N. Horne, A. A. Koelmans, S. J. Klaine, *Environ. Toxicol. Chem.* **2012**, *31*, 50–59; c) A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski, N. von Goetz, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 2242–2250.
- [15] A. A. Keller, S. McFerran, A. Lazareva, S. Suh, *J. Nanopart. Res.* **2013**, *15*, UNSP 1692.
- [16] F. Piccinno, F. Gottschalk, S. Seeger, B. Nowack, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1109.
- [17] C. O. Robichaud, A. E. Uyar, M. R. Darby, L. G. Zucker, M. R. Wiesner, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 4227–4233.
- [18] a) R. Kaegi, B. Sinnet, S. Zuleeg, H. Hagendorfer, E. Mueller, R. Vonbank, M. Boller, M. Burkhardt, *Environ. Pollut.* **2010**, *158*, 2900–2905; b) R. Kaegi, A. Ulrich, B. Sinnet, R. Vonbank, A. Wichser, S. Zuleeg, H. Simmler, S. Brunner, H. Vonmont, M. Burkhardt, M. Boller, *Environ. Pollut.* **2008**, *156*, 233–239.
- [19] a) D. Gohler, M. Stintz, L. Hillemann, M. Vorbau, *Ann. Occup. Hyg.* **2010**, *54*, 615–624; b) M. Vorbau, L. Hillemann, M. Stintz, *J. Aerosol Sci.* **2009**, *40*, 209–217.
- [20] T. M. Benn, P. Westerhoff, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 4133–4139.
- [21] a) M. E. Quadros, R. Pierson, N. S. Tulve, R. Willis, K. Rogers, T. A. Thomas, L. C. Marr, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 8894–8901; b) C. Lorenz, L. Windler, N. von Goetz, R. P. Lehmann, M. Schuppler, K. Hungerbühler, M. Heuberger, B. Nowack, *Chemosphere* **2012**, *89*, 817–824.
- [22] L. Geranio, M. Heuberger, B. Nowack, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 8113–8118.
- [23] Y. Echegoyen, C. Nerin, *Food Chem. Toxicol.* **2013**, *62*, 16–22.
- [24] N. von Goetz, L. Fabricius, R. Glaus, V. Weitbrecht, D. Gunther, K. Hungerbühler, *Food Addit. Contam. Part A* **2013**, *30*, 612–620.
- [25] B. Nowack, R. M. David, H. Fissan, H. Morris, J. A. Shatkin, M. Stintz, R. Zepp, D. Brouwer, *Environ. Int.* **2013**, *59*, 1–11.
- [26] C. Neal, H. Jarvie, P. Rowland, A. Lawler, D. Sleep, P. Scholefield, *Sci. Total Environ.* **2011**, *409*, 1843–1853.
- [27] N. O'Brien, E. Cummins, *Hum. Ecol. Risk Assess.* **2010**, *16*, 847–872.
- [28] E. Neubauer, F. D. von der Kammer, T. Hofmann, *Water Res.* **2013**, *47*, 2757–2769.
- [29] F. von der Kammer, S. Legros, E. H. Larsen, K. Loeschner, T. Hofmann, *TrAC-Trends Anal. Chem.* **2011**, *30*, 425–436.
- [30] A. P. Gondikas, F. von der Kammer, R. B. Reed, S. Wagner, J. F. Ranville, T. Hofmann, *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 5415–5422.
- [31] T. Y. Sun, F. Gottschalk, K. Hungerbühler, B. Nowack, *Environ. Pollut.* **2014**, *185*, 69–76.
- [32] a) T. Yoshida, Y. Yoshioka, K. Matsuyama, Y. Nakazato, S. Tochigi, T. Hirai, S. Kondoh, K. Nagano, Y. Abe, H. Kamada, S. Tsunoda, H. Nabeshi, T. Yoshikawa, Y. Tsutsumi, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2012**, *427*, 748–752; b) A. R. Whitley, C. Levard, E. Oostveen, P. M. Bertsch, C. J. Matocha, F. von der Kammer, J. M. Unrine, *Environ. Pollut.* **2013**, *182*, 141–149.
- [33] a) J. M. Zook, M. D. Halter, D. Cleveland, S. E. Long, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1165; b) M. Tejamaya, I. Römer, R. C. Merrifield, J. R. Lead, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 7011–7017; c) D. P. Stankus, S. E. Lohse, J. E. Hutchison, J. A. Nason, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 3238–3244.
- [34] T. L. Kirschling, P. L. Golas, J. M. Unrine, K. Matyjaszewski, K. B. Gregory, G. V. Lowry, R. D. Tilton, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 5253–5259.
- [35] M. Auffan, M. Peduto, J. Rose, A. Masion, F. Ziarelli, D. Borschneck, C. Chaneac, C. Botta, P. Chaurand, J. Labille, J. Y. Bottero, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 2689–2694.
- [36] a) J. M. Pettibone, J. W. Hudgens, *Small* **2012**, *8*, 715–725; b) J. Liu, S. Legros, G. Ma, J. G. C. Veinot, F. von der Kammer, T. Hofmann, *Chemosphere* **2012**, *87*, 918–924; c) K. A. Huynh, K. L. Chen, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 5564–5571.
- [37] S. W. Bennett, D. X. Zhou, R. Mielke, A. A. Keller, *PLoS One* **2012**, *7*, e48719.
- [38] a) X. Zhang, M. Kah, M. T. O. Jonker, T. Hofmann, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 7166–7173; b) F. Sharif, P. Westerhoff, P. Herckes, *Environ. Sci. Proc. Impacts* **2013**, *15*, 267–274.
- [39] A. Mukhopadhyay, C. Grabinski, A. R. M. N. Afroz, N. B. Saleh, S. Hussain, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2012**, *167*, 327–337.
- [40] J. M. Unrine, B. P. Colman, A. J. Bone, A. P. Gondikas, C. W. Matson, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6915–6924.
- [41] a) J. Labille, J. Feng, C. Botta, D. Borschneck, M. Sammut, M. Cabie, M. Auffan, J. Rose, J. Y. Bottero, *Environ. Pollut.* **2010**, *158*, 3482–3489; b) S. Ottofuelling, F. Von Der Kammer, T. Hofmann, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 10045–10052.
- [42] a) J. T. K. Quik, I. Lynch, K. Van Hoeck, C. J. H. Miermans, K. A. C. De Schampelaere, C. R. Janssen, K. A. Dawson, M. A. C. Stuart, D. Van de Meent, *Chemosphere* **2010**, *81*, 711–715; b) W. Liu, J. Rose, S. Plantevin, M. Auffan, J. Y. Bottero, C. Vidaud, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1658–1665.
- [43] R. Huang, R. P. Carney, F. Stellacci, B. L. T. Lau, *Nanoscale* **2013**, *5*, 6928–6935.
- [44] G. R. Aiken, H. Hsu-Kim, J. N. Ryan, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 3196–3201.
- [45] a) A. P. Gondikas, E. K. Jang, H. Hsu-Kim, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *347*, 167–171; b) M. F. Hochella, Jr., S. K. Lower, P. A. Maurice, R. L. Penn, N. Sahai, D. L. Sparks, B. S. Twining, *Science* **2008**, *319*, 1631–1635; c) S. Kumpulainen, F. von der Kammer, T. Hofmann, *Water Res.* **2008**, *42*, 2051–2060; d) A. Deonaraine, B. L. T. Lau, G. R. Aiken, J. N. Ryan, H. Hsu-Kim, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 3217–3223.
- [46] a) I. Heidmann, I. Christl, R. Kretzschmar, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, *69*, 1675–1686; b) A. F. Hofacker, A. Voegelin, R. Kaegi, F. A. Weber, R. Kretzschmar, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, *103*, 316–332; c) T. Hofmann, F. von der Kammer, *Environ. Pollut.* **2009**, *157*, 1117–1126; d) F. A. Weber, A. Voegelin, R. Kaegi, R. Kretzschmar, *Nat. Geosci.* **2009**, *2*, 267–271.
- [47] A. J. Bone, B. P. Colman, A. P. Gondikas, K. M. Newton, K. H. Harrold, R. M. Cory, J. M. Unrine, S. J. Klaine, C. W. Matson, R. T. Di Giulio, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6925–6933.
- [48] L. Windler, C. Lorenz, N. von Goetz, K. Hungerbühler, M. Amberg, M. Heuberger, B. Nowack, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 8181–8188.
- [49] A. P. Gondikas, A. Morris, B. C. Reinsch, S. M. Marinakos, G. V. Lowry, H. Hsu-Kim, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 7037–7045.
- [50] a) A. S. Adeleye, A. A. Keller, R. J. Miller, H. S. Lenihan, *J. Nanopart. Res.* **2013**, *15*, 1418; b) B. C. Reinsch, B. Forsberg,

- R. L. Penn, C. S. Kim, G. V. Lowry, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 3455–3461.
- [51] a) B. Kim, M. Murayama, B. P. Colman, M. F. Hochella, Jr., *J. Environ. Monit.* **2012**, *14*, 1129–1137; b) V. Sternitzke, R. Kaegi, J. N. Audinot, E. Lewin, J. G. Hering, C. A. Johnson, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 802–809; c) K. Yin, I. M. C. Lo, H. Dong, P. Rao, M. S. H. Mak, *J. Hazard. Mater.* **2012**, 227–228, 118–125.
- [52] Z. Hu, G. Oskam, R. L. Penn, N. Pesika, P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3124–3130.
- [53] N. D. Burrows, C. R. H. Hale, R. L. Penn, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4787–4797.
- [54] a) H. Zhang, J. R. Rustad, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5008–5014; b) J. C. Myers, R. L. Penn, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10597–10602.
- [55] H. Zhang, B. Chen, Y. Ren, G. A. Waychunas, J. F. Banfield, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 125444.
- [56] a) I. A. Mudunkotuwa, J. M. Pettibone, V. H. Grassian, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 7001–7010; b) J. Liu, D. A. Sonshine, S. Shervani, R. H. Hurt, *ACS Nano* **2010**, *4*, 6903–6913.
- [57] F. Larner, Y. Dogra, A. Dybowska, J. Fabrega, B. Stolpe, L. J. Bridgestock, R. Goodhead, D. J. Weiss, J. Moger, J. R. Lead, E. Valsami-Jones, C. R. Tyler, T. S. Galloway, M. Rehkamper, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 12137–12145.
- [58] a) R. L. Rebodos, P. J. Vikesland, *Langmuir* **2010**, *26*, 16745–16753; b) L. Charlet, G. Morin, J. Rose, Y. Wang, M. Auffan, A. Burnol, A. Fernandez-Martinez, *C. R. Geosci.* **2011**, *343*, 123–139; c) T. Echigo, D. M. Aruguete, M. Murayama, M. F. Hochella, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, *90*, 149–162.
- [59] R. L. Johnson, J. T. Nurmi, G. S. O. Johnson, D. Fan, R. L. O. Johnson, Z. Shi, A. J. Salter-Blanc, P. G. Tratnyek, G. V. Lowry, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 1573–1580.
- [60] B. P. Colman, C. L. Arnaout, S. Anciaux, C. K. Gunsch, M. F. Hochella, Jr., B. Kim, G. V. Lowry, B. M. McGill, B. C. Reinsch, C. J. Richardson, J. M. Unrine, J. P. Wright, L. Yin, E. S. Bernhardt, *PLoS One* **2013**, *8*, e57189.
- [61] C. L. Doolette, M. J. McLaughlin, J. K. Kirby, D. J. Batstone, H. H. Harris, H. Ge, G. Cornelis, *Chem. Cent. J.* **2013**, *7*, 46.
- [62] R. Kaegi, A. Voegelin, C. Ort, B. Sinnet, B. Thalmann, J. Krismer, H. Hagendorfer, M. Elumelu, E. Mueller, *Water Res.* **2013**, *47*, 3866–3877.
- [63] R. Kaegi, A. Voegelin, B. Sinnet, S. Zuleeg, H. Hagendorfer, M. Burkhardt, H. Siegrist, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 3902–3908.
- [64] G. V. Lowry, B. P. Espinasse, A. R. Badireddy, C. J. Richardson, B. C. Reinsch, L. D. Bryant, A. J. Bone, A. Deonaraine, S. Chae, M. Therezien, B. P. Colman, H. Hsu-Kim, E. S. Bernhardt, C. W. Matson, M. R. Wiesner, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 7027–7036.
- [65] B. Kim, C. S. Park, M. Murayama, M. F. Hochella, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 7509–7514.
- [66] J. Liu, K. G. Pennell, R. H. Hurt, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 7345–7353.
- [67] a) B. C. Reinsch, C. Levard, Z. Li, R. Ma, A. Wise, K. B. Gregory, G. E. Brown, G. V. Lowry, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6992–7000; b) C. Levard, B. C. Reinsch, F. M. Michel, C. Oumahi, G. V. Lowry, G. E. Brown, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 5260–5266.
- [68] a) C. Levard, F. M. Michel, Y. Wang, Y. Choi, P. Eng, G. E. Brown, *J. Synchrotron Radiat.* **2011**, *18*, 871–878; b) C. Levard, E. M. Hotze, G. V. Lowry, G. E. Brown, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6900–6914.
- [69] a) S. W. Bennett, A. Adeleye, Z. Ji, A. A. Keller, *Water Res.* **2013**, *47*, 4074–4085; b) S. R. Chae, A. R. Badireddy, J. F. Budarz, S. Lin, Y. Xiao, M. Therezien, M. R. Wiesner, *ACS Nano* **2010**, *4*, 5011–5018; c) S. R. Chae, E. M. Hotze, Y. Xiao, J. Rose, M. R. Wiesner, *Environ. Eng. Sci.* **2010**, *27*, 797–804; d) S. R. Chae, Y. Xiao, S. Lin, T. Noeiaghahi, J. O. Kim, M. R. Wiesner, *Water Res.* **2012**, *46*, 4053–4062; e) T. Hüffer, M. Kah, T. Hofmann, T. C. Schmidt, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 6935–6942.
- [70] S. R. Chae, Y. Watanabe, M. R. Wiesner, *Water Res.* **2011**, *45*, 308–314.
- [71] Y. Cheng, L. Yin, S. Lin, M. Wiesner, E. Bernhardt, J. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4425–4432.
- [72] a) S. Garg, A. L. Rose, T. D. Waite, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, *75*, 4310–4320; b) A. M. Jones, S. Garg, D. He, A. N. Pham, T. D. Waite, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 1428–1434.
- [73] C. Levard, S. Mitra, T. Yang, A. D. Jew, A. R. Badireddy, G. V. Lowry, G. E. Brown, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 5738–5745.
- [74] N. D. Burrows, V. M. Yuwono, R. L. Penn, *MRS Bull.* **2010**, *35*, 133–137.
- [75] D. J. Burleson, R. L. Penn, *Langmuir* **2006**, *22*, 402–409.
- [76] B. Gilbert, H. Zhang, F. Huang, M. P. Finnegan, G. A. Waychunas, J. F. Banfield, *Geochem. Trans.* **2003**, *4*, 20–27.
- [77] R. L. Penn, J. J. Erbs, D. M. Gulliver, *J. Cryst. Growth* **2006**, *293*, 1–4.
- [78] a) R. L. Penn, K. Tanaka, J. Erbs, *J. Cryst. Growth* **2007**, *309*, 97–102; b) H. Zhang, J. F. Banfield, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3421–3425.
- [79] a) W. C. Hou, B. Stuart, R. Howes, R. G. Zepp, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 7713–7721; b) B. H. Gu, Y. R. Bian, C. L. Miller, W. M. Dong, X. Jiang, L. Y. Liang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 1479–1483.
- [80] T. Zhang, B. Kim, C. Levard, B. C. Reinsch, G. V. Lowry, M. A. Deshusses, H. Hsu-Kim, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6950–6958.
- [81] S. Kumpulainen, M. L. Räisänen, F. Von Der Kammer, T. Hofmann, *Clay Miner.* **2008**, *43*, 437–448.
- [82] S. A. Cumberland, J. R. Lead, *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 9099–9105.
- [83] R. Kretzschmar, D. Hesterberg, H. Sticher, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1997**, *61*, 101–108.
- [84] D. X. Zhou, A. A. Keller, *Water Res.* **2010**, *44*, 2948–2956.
- [85] R. Kretzschmar, H. Sticher, *Phys. Chem. Earth* **1998**, *23*, 133–139.
- [86] J. F. Mccarthy, J. M. Zachara, *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23*, 496–502.
- [87] R. Kretzschmar, W. P. Robarge, A. Amoozegar, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 1907–1915.
- [88] a) G. Cornelis, L. Pang, C. Doolette, J. K. Kirby, M. J. McLaughlin, *Sci. Total Environ.* **2013**, *463–464*, 120–130; b) M. Y. Chan, P. J. Vikesland, *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 1532–1540.
- [89] A. R. Petosa, D. P. Jaisi, I. R. Quevedo, M. Elimelech, N. Tufenkji, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 6532–6549.
- [90] a) D. Zhou, A. I. Abdel-Fattah, A. A. Keller, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 7520–7526; b) A. R. M. N. Afrooz, I. A. Khan, S. M. Hussain, N. B. Saleh, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 1853–1860.
- [91] R. D. Handy, F. von der Kammer, J. R. Lead, M. Hasselöv, R. Owen, M. Crane, *Ecotoxicology* **2008**, *17*, 287–314.
- [92] X. Y. Liu, G. X. Chen, A. A. Keller, C. M. Su, *Environ. Sci.-Proc. Imp* **2013**, *15*, 169–189.
- [93] O. Sagee, I. Dror, B. Berkowitz, *Chemosphere* **2012**, *88*, 670–675.
- [94] M. Baalousha, A. Manciulea, S. Cumberland, K. Kendall, J. R. Lead, *Environ. Toxicol. Chem.* **2008**, *27*, 1875–1882.
- [95] R. Arvidsson, S. Molander, B. A. Sandén, M. Hasselöv, *Hum. Ecol. Risk Assess.* **2011**, *17*, 245–262.
- [96] J. Ryu, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 294–300.
- [97] H. J. Kim, T. Phenrat, R. D. Tilton, G. V. Lowry, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *370*, 1–10.

- [98] Y. H. Shih, W. S. Liu, Y. F. Su, *Environ. Toxicol. Chem.* **2012**, *31*, 1693–1698.
- [99] B. T. Lee, J. F. Ranville, *J. Hazard. Mater.* **2012**, *213–214*, 434–439.
- [100] R. F. Domingos, N. Tufenkji, K. J. Wilkinson, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 1282–1286.
- [101] J. Liu, S. Legros, F. Von Der Kammer, T. Hofmann, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 4113–4120.
- [102] M. Baalousha, Y. Nur, I. Römer, M. Tejamaya, J. R. Lead, *Sci. Total Environ.* **2013**, *454–455*, 119–131.
- [103] R. A. French, A. R. Jacobson, B. Kim, S. L. Isley, L. Penn, P. C. Baveye, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 1354–1359.
- [104] R. F. Domingos, C. Peyrot, K. J. Wilkinson, *Environ. Chem.* **2010**, *7*, 61–66.
- [105] N. B. Saleh, L. D. Pfefferle, M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 2412–2418.
- [106] A. R. Petosa, S. J. Brennan, F. Rajput, N. Tufenkji, *Water Res.* **2012**, *46*, 1273–1285.
- [107] a) K. G. Li, W. Zhang, Y. Huang, Y. S. Chen, *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 6483–6491; b) X. Y. Liu, G. X. Chen, C. M. Su, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6681–6688.
- [108] A. M. El Badawy, T. P. Luxton, R. G. Silva, K. G. Scheckel, M. T. Suidan, T. M. Tolaymat, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 1260–1266.
- [109] G. Chen, X. Liu, C. Su, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 7142–7150.
- [110] K. A. Huynh, J. M. McCaffery, K. L. Chen, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 5912–5920.
- [111] M. A. Kiser, H. Ryu, H. Y. Jang, K. Hristovski, P. Westerhoff, *Water Res.* **2010**, *44*, 4105–4114.
- [112] O. Furman, S. Usenko, B. L. T. Lau, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 1349–1356.
- [113] W. A. Shoults-Wilson, B. C. Reinsch, O. V. Tsyusko, P. M. Bertsch, G. V. Lowry, J. M. Unrine, *Nanotoxicology* **2011**, *5*, 432–444.
- [114] a) A. Hitchman, G. H. S. Smith, Y. Ju-Nam, M. Sterling, J. R. Lead, *Chemosphere* **2013**, *90*, 410–416; b) B. J. R. Thio, D. X. Zhou, A. A. Keller, *J. Hazard. Mater.* **2011**, *189*, 556–563.
- [115] S. Diegoli, A. L. Manciuola, S. Begum, I. P. Jones, J. R. Lead, J. A. Preece, *Sci. Total Environ.* **2008**, *402*, 51–61.
- [116] S. Lin, Y. Cheng, J. Liu, M. R. Wiesner, *Langmuir* **2012**, *28*, 4178–4186.
- [117] J. A. Nason, S. A. McDowell, T. W. Callahan, *J. Environ. Monit.* **2012**, *14*, 1885–1892.
- [118] T. Phenrat, J. E. Song, C. M. Cisneros, D. P. Schoenfelder, R. D. Tilton, G. V. Lowry, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 4531–4538.
- [119] J. Buffle, H. P. van Leeuwen, *Environmental particles*, Lewis, Boca Raton, **1992**.
- [120] N. Tufenkji, M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 529–536.
- [121] M. Baalousha, *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 2093–2101.
- [122] T. Raychoudhury, N. Tufenkji, S. Ghoshal, *Water Res.* **2012**, *46*, 1735–1744.
- [123] J. F. Banfield, H. Zhang, *Nanoparticles in the Environment in Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 44 No. 1*, Mineralogical Society of America, **2001**, S. 1–58.
- [124] J. J. Erbs, T. S. Berquó, B. C. Reinsch, G. V. Lowry, S. K. Banerjee, R. L. Penn, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, *74*, 3382–3395.
- [125] J. Liu, D. M. Aruguete, J. R. Jinschek, J. D. Rimstidt, M. F. Hochella, Jr., *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, *72*, 5984–5996.
- [126] W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1996**.
- [127] J. Liu, R. H. Hurt, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 2169–2175.
- [128] R. B. Reed, D. A. Ladner, C. P. Higgins, P. Westerhoff, J. F. Ranville, *Environ. Toxicol. Chem.* **2012**, *31*, 93–99.
- [129] a) R. Ma, C. Levard, S. M. Marinakos, Y. Cheng, J. Liu, F. M. Michel, G. E. Brown, G. V. Lowry, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 752–759; b) J. Liu, D. M. Aruguete, M. Murayama, M. F. Hochella, Jr., *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 8178–8183.
- [130] M. Auffan, J. Rose, J. Y. Bottero, G. V. Lowry, J. P. Jolivet, M. R. Wiesner, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 634–641.
- [131] J. Schmidt, W. Vogelsberger, *J. Solution Chem.* **2009**, *38*, 1267–1282.
- [132] R. D. Kent, P. J. Vikesland, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6977–6984.
- [133] M. A. Maurer-Jones, M. P. S. Mousavi, L. D. Chen, P. Buhlmann, C. L. Haynes, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2564–2572.
- [134] D. M. Cwiertny, G. J. Hunter, J. M. Pettibone, M. M. Scherer, V. H. Grassian, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2175–2186.
- [135] Z. W. Pan, J. Tao, Y. M. Zhu, J. F. Huang, M. P. Paranthaman, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 149–154.
- [136] R. Ma, C. Levard, F. M. Michel, G. E. Brown, G. V. Lowry, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 2527–2534.
- [137] a) K. M. Mullaugh, G. W. Luther, *J. Environ. Monit.* **2010**, *12*, 890–897; b) A. P. Gondikas, A. Masion, M. Auffan, B. L. T. Lau, H. Hsu-Kim, *Chem. Geol.* **2012**, *329*, 10–17.
- [138] J. Liu, Z. Wang, F. D. Liu, A. B. Kane, R. H. Hurt, *ACS Nano* **2012**, *6*, 9887–9899.
- [139] X. Y. Liu, V. Gurel, D. Morris, D. W. Murray, A. Zhitkovich, A. B. Kane, R. H. Hurt, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2790–2796.