

# **Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe**

**Hannover**

## **Untersuchungen zum Verbleib von Silber-Nanopartikeln und Cerdioxid-Nanomaterialien in Böden**

Teilprojekt des BMBF-Verbundvorhabens „Designkriterien für  
nachhaltige Nanomaterialien - DENANA“

### **Endbericht**

Förderkennzeichen: 03X0152D

Bearbeiter: Dr. Martin Hoppe (BGR)  
Elke Wargenau (BGR)  
Dr. Axel Lamparter (BGR)  
Dr. Florian Stange (BGR)  
Dr. habil. Elke Fries (BGR)  
Dr. Paul Königer (BGR)  
Dr. Stephan Kaufhold (BGR)  
Dr. Karsten Schlich (IME)  
Dr. Kerstin Hund-Rinke (IME)  
Dr. Jan Köser (UFT)  
Dr. Suman Pokhrel (IWT)  
Prof. Dr. Lutz Mädler (IWT)  
Dr. Daniel Rückamp (BGR)

Bearbeitungszeitraum: 01.11.2014 – 30.09.2017

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03X0152D gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

<b>Herausgeber</b>	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Stilleweg 2 30655 Hannover <a href="http://www.bgr.bund.de">http://www.bgr.bund.de</a>
<b>Bearbeiter</b>	Dr. Martin Hoppe ( <a href="mailto:martin.hoppe@bgr.de">mailto: martin.hoppe@bgr.de</a> ) Elke Wargenau (BGR) Dr. Axel Lamparter (BGR) Dr. Florian Stange (BGR) Dr. habil. Elke Fries (BGR) Dr. Paul Königer (BGR) Dr. Stephan Kaufhold (BGR) Dr. Karsten Schlich (IME) Dr. Kerstin Hund-Rinke (IME) Dr. Jan Köser (VdW) Dr. Suman Pokhrel (IWT) Prof. Dr. Lutz Mädler (IWT) Dr. Daniel Rückamp (BGR)
<b>Satz &amp; Druck</b>	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
<b>Ort</b>	Hannover
<b>Jahr</b>	2018

## Kurzfassung

Die Untersuchungen zur Mobilität und Remobilisierung von Silber-Nanopartikeln (Ag-NP) und Cerdioxid-Nanomaterialien (CeO<sub>2</sub>-NM) in Böden wurden im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projekts „Designkriterien für nachhaltige Nanomaterialien“ (DENANA, FKZ03X0152D) an der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) durchgeführt.

Durch den steigenden kommerziellen Einsatz von künstlich hergestellten NM (NP eingeschlossen, Definitionen im Abkürzungsverzeichnis) kommt es zur Freisetzung der Partikel in die Umwelt. Über den Abwasserpfad gelangen die NM in Kläranlagen, wo sie größtenteils im Klärschlamm (KS) abgeschieden werden. Bei der landwirtschaftlichen Verwertung des Klärschlammes kommt es zum NM-Eintrag in Böden. Die Datengrundlage zur Mobilität der Partikel in Böden hat sich in den letzten Jahren verbessert, wobei Böden als Senke für NM gelten. Eine toxische Wirkung der Partikel auf Bodenorganismen kann momentan nicht ausgeschlossen werden. Weiterhin ist bekannt, dass NM von Kulturpflanzen aufgenommen werden können, was zur Beunruhigung hinsichtlich der menschlichen Nahrungskette geführt hat. Bisherige Implikationen zur Wirkung und zum Verbleib von NM in der Umwelt werden häufig aus vereinfachten, kurzfristigen Laborversuchen abgeleitet, weshalb ein dringender Bedarf an langfristigen, praxisnahen Freilandversuchen existiert.

Demzufolge waren die langfristigen Lysimeterversuche am Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (IME), die durch die BGR fachlich und analytisch begleitet wurden, einer der zentralen Arbeitsschwerpunkte des Gesamtvorhabens DENANA (Kapitel 2.3, Kapitel 2.4). Für die CeO<sub>2</sub>-NM mussten zunächst Methoden zum Nachweis der Partikel in Umweltmedien entwickelt werden. Darüber hinaus sollten kurzfristige Experimente grundlegende Information zur Mobilität der Partikel in Böden liefern (Kapitel 2.1). Für Ag-NP lagen aus dem vorangegangenen Arbeiten bereits Methoden und Informationen zur Mobilität vor. Dennoch bestehen Wissenslücken in Bezug auf Säulenversuche mit strukturierten Böden und Ag-NP. Deshalb wurden gesättigte und ungesättigte Säulenversuche mit strukturierten Böden (Cambisol, Luvisol) durchgeführt (Kapitel 2.2).

In den aufgeschlossenen Boden- und Pflanzenproben wurden die Ce- und Ag-Konzentrationen mit optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und Massenspektrometrie ebenfalls mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) gemessen. In den Bodenlösungen und NM-Dispersionen erfolgte die Messung des hydrodynamischen Durchmessers (HDD) und des Zetapotentials (ZP) mit Dynamischer Lichtstreuung (DLS). Zur Bestimmung der Ag und Ce-Gesamtgehalte nach Fraktionierung der Bodenlösungen und NM-Dispersionen wurden die Proben aufgeschlossen. Die Messung erfolgte mit ICP-OES und ICP-MS.

Die Batch- und Säulenversuche mit CeO<sub>2</sub>-NM zeigten, dass trotz hoher Hintergrundwerte der Nachweis von CeO<sub>2</sub>-NM in Umweltmedien möglich ist, wobei das Doping mit Europium (Eu) die Nachweisbarkeit teilweise verbessern kann. Durch das Eu-Doping (5 %) wurden die physikochemischen Eigenschaften der CeO<sub>2</sub>-NM nicht verändert, weshalb gedoppte Partikel

als Ersatz für ungedopte CeO<sub>2</sub>-NM eingesetzt werden konnten. Versuche mit CeO<sub>2</sub>-NM nach Pulverapplikation zeigten eine kurz- und mittelfristige Remobilisierung (Fraktion <0,45 µm) der Partikel auf niedrigem Niveau (<10 %). Die Auflösung der CeO<sub>2</sub>-NM kann in den getesteten Umweltmedien vernachlässigt werden, gleiches gilt für die Auflösung von Eu. Die Remobilisierbarkeit der CeO<sub>2</sub>-NM variiert über die verschiedenen Böden, aufgrund der niedrigen Probenzahl (n = 11) konnten keine steuernden Bodeneigenschaften identifiziert werden. Lysimeterversuche mit CeO<sub>2</sub>-NM wurden mit dem gleichen Cambisol durchgeführt wie die Säulenversuche. Über drei Vegetationsperioden konnte keine vertikale Verlagerung der NM im Boden festgestellt werden. Im Vergleich zur Kontrolle war weder eine Ce-Freisetzung ins Sickerwasser noch eine Hemmung von Ammonium oxidierenden Bakterien (AOB, Daten IME) nachweisbar. Dementsprechend ist von einer deutlichen Retention der Partikel im Boden auszugehen, wobei in zwei der drei angebauten Pflanzen (Raps, Gerste) eine Aufnahme von Ce in die Wurzel nachweisbar war. Die Ag-Lysimeterversuche zeigen ähnliche Ergebnisse, obwohl Unterschiede zwischen den Ag-NP und den CeO<sub>2</sub>-NM (HDD, ZP, Element, Coating) bestehen. Es konnte keine vertikale Verlagerung nachgewiesen werden. Im Sickerwasser trat hingegen eine minimal erhöhte Ag-Konzentration (Mittelwert <57 ng l<sup>-1</sup>) auf. Auch für die Ag-NP-Lysimeter war eine Ag-Aufnahme in die Wurzeln (Weizen, Raps, Roggen) nachweisbar, wobei für beide Partikel eine deutliche Wurzel-Spross-Barriere festgestellt wurde. Im Gegensatz zu den CeO<sub>2</sub>-NM führte die Ag-NP-Applikation zur Hemmung der AOB (Daten IME). Die Lysimeterversuche mit Ag-NP und CeO<sub>2</sub>-NM sowie die Batch- und Säulenversuche mit CeO<sub>2</sub>-NM bestätigen den Stand des Wissens, nach dem Böden eine Senke für NM darstellen. Dies ist aufgrund der Pflanzenaufnahme (Ag-NP, CeO<sub>2</sub>-NM) und der antibakteriellen Wirkung (Ag-NP) nicht mit einer vollständigen Immobilisierung der NM im Boden gleichzusetzen.

Im Gegensatz zu den Lysimeterversuchen implizieren Säulenversuche mit strukturierten Böden und kolloidal stabilen Ag-NP eine hohe Mobilität der Partikel. Insbesondere gesättigte Versuche führen zu hohen Ag-Durchbrüchen, was für den sandigen Cambisol auch im ungesättigten Versuch zutrifft. Demnach steuert das Versuchsdesign (Säule vs. Lysimeter) die Implikation zur Mobilität von Ag-NP in Böden. Einerseits können langfristige Lysimeterversuche die reale Umwelt besser abbilden als Säulenversuche, andererseits sind Daten aus Transportversuchen besser für die Modellierung geeignet. Deshalb haben beide Ansätze ihre Berechtigung und sollten für eine ganzheitliche Risikoabschätzung berücksichtigt werden.

Die Wurzel Aufnahme von NM sollte weiterhin unter Feldbedingungen untersucht werden, wobei mit Blick auf den Nahrungskreislauf auch Zuckerrüben untersucht werden müssten. Es bleibt festzuhalten, dass die Transferraten in die Wurzel auf einem niedrigen Niveau lagen, so dass keine genauere Charakterisierung der Ag-Spezies (Ag-NP, Silberionen (Ag<sup>+</sup>), Ag-NP-Aggregate) in der Wurzel möglich war. Entsprechend ist hier auch eine weitere Methodenentwicklung nötig, wobei enzymatische Aufschlüsse der Pflanzen mit anschließender Fluss-Feld-Flussfraktionierung (FFFF) in Kombination mit ICP-MS nützliche Ergebnisse liefern könnten.

**Schlagwörter:** Silber-Nanopartikel, Cerdioxid-Nanomaterial, langfristige Freilandlysimeterversuche, strukturierte Bodensäulen, Sickerwasser, Pflanzenaufnahme

## Abstract

In this study, research about the fate and impact of silver nanoparticles (Ag-NP) and cerium dioxide nanomaterials (CeO<sub>2</sub>-NM) in soils had been carried out. This investigation was embedded in the project “Design criteria for sustainable nanomaterials” (DENANA, FKZ03X152D) which was funded by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF). The presented data were generated at the German Federal Institute for Geoscience and Natural Resources (BGR).

Due to increasing application, engineered nanomaterials (NM, definition in the list of abbreviations) and nanoparticles (NP, definition in the list of abbreviations) might enter the environment. Large amounts of NM from multiple sources are released into the municipal sewage system plants, where large quantities are incorporated into the sludge. If the sludge is used for soil amendment, the NM might get enriched in soil, or leached to groundwater. However, knowledge about fate and transport of NM in soils is limited, though the database has advanced during the last years. Thus, soils might be a large sink for NM. According to the state of knowledge, the NM derived inhibition of soil microorganism cannot be excluded. In addition, the plant uptake of NM might compromise the human food chain. However, most of the experiments that investigated the fate and impact of NM were based on short-term experiments. Hence, there is a need for long-term experiments under field conditions.

Thus, the long-term field lysimeter studies at the Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology (IME) were one of the central emphasis of the DENANA project. All chemical analysis (soil, plants, percolate water) were conducted at the BGR during the three years of the experiments (section 2.3 and 2.4). Method development was necessary to identify the CeO<sub>2</sub>-NM in soil and soil solutions (section 2.1). In addition, short-term batch and column experiments were conducted to retrieve information about the mobility of uncoated CeO<sub>2</sub>-NM in soil. The method development for the Ag-NP had been derived from an earlier project. However, there is a knowledge gap regarding the Ag-NP transport in structured soil. Thus, saturated and unsaturated column experiments with structured soils (Cambisol, Luvisol) were performed (section 2.2).

In the digested soil and plant samples, the Ce and Ag concentrations were measured with inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Dynamic light scattering (DLS) was used to measure the hydrodynamic diameter (HDD) and the zeta potential (ZP) in soil solution and in the NM dispersions. The soil solution and the NM dispersion were fractioned and digested. Subsequently, the Ce and Ag concentrations were determined by ICP-OES and ICP-MS.

The batch and column experiments showed that the measurement of CeO<sub>2</sub>-NM is possible in environmental media despite of the high Ce background. However, the doping of the NM with Europium (Eu, 5 % by weight) can partially improve the recovery of CeO<sub>2</sub>-NM in the

environment. The physicochemical properties of the NM were not changed by the doping, why the doped NM can be used as a replacement for the undoped NM. In the first experiments, the CeO<sub>2</sub>-NM was applied as powder to the soils to check the short- and medium-term remobilization which was on a low level (<10 %). However, the dissolution of the CeO<sub>2</sub>-NM as well as the Eu from the doped NM in the tested environmental media can be neglected. The remobilization of particulate NM into the soil solution varied over the different soils (n = 11). Due to the low number of investigated soils, there was no soil property identified that controls the CeO<sub>2</sub>-NM retention. The same Cambisol that was used for the column experiments was also applied to the lysimeter studies. Over the time of three growing seasons, no vertical displacement of the NM could be identified. Compared to the control, neither the Ce release to the percolate water, nor the inhibition of ammonium oxidizing bacteria (AOB, data IME) was observed. Hence, a strong retention of the CeO<sub>2</sub>-NM in soil could be expected. However, Ce root uptake was found for two of the three cultivated plants (canola, barley).

The Ag-NP lysimeter experiments showed comparable results, though the Ag-NP and the CeO<sub>2</sub>-NM reveal clear differences (HDD, ZP, element, coating). No vertical Ag displacement occurred. However, the percolate water showed a very low but significant Ag release (mean <57 ng l<sup>-1</sup>), and the Ag root uptake was found for all cultivated plants (wheat, canola, barley). For both tested NM existed a root-shoot barrier. In contrast to the CeO<sub>2</sub>-NM, the Ag-NP showed an inhibition of the AOB (data IME). In summary, the lysimeter experiments with CeO<sub>2</sub>-NM and Ag-NP as well as the batch and column experiments with CeO<sub>2</sub>-NM reflect the current state of knowledge, which announce soil as a notable sink for NM. However, the immobilization of the NM has to be considered as incomplete due to root uptake (Ag-NP and CeO<sub>2</sub>-NM), and the AOB inhibition (Ag-NP).

Unlike the lysimeter experiments, the column experiments with structured soil and colloidal stable Ag-NP implied a strong mobility of the NM. The saturated experiments showed a high Ag-NP breakthrough which was also found for the unsaturated experiments with a sandy Cambisol. Thus, the experimental design might control the implication about the mobility of NM in soil. On the one hand, long-term lysimeter experiments can reflect the real environment better than short-term column experiments. On the other hand, data generated from column experiments with undisturbed soil are crucial for transport modelling. Hence, both approaches have their relevance and should be considered for a sustainable risk assessment.

Further research should continue to investigate the root uptake of NM on the field scale. With consideration of the food chain the NM uptake by beets should be focused on. Due to the low transfer rates from soil to roots in this study, no Ag speciation (Ag-NP, Ag<sup>+</sup>, or aggregated Ag-NP) was possible in the plant tissue. This is why universal method development is needed. The enzymatic digestion of the plant tissue followed by flow-field flow fraction (FFFF) in combination with ICP-MS might help to elucidate the NM speciation in plant tissues.

**Keywords:** silver nanoparticles, cerium dioxide nanomaterial, long-term outdoor lysimeter, structured soil columns, percolate water, plant uptake

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung.....</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>v</b>
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>1</b>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>4</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>11</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>12</b>
<b>1 Einführung und Projektübersicht.....</b>	<b>15</b>
1.1 Aufgabenstellung.....	15
1.2 Voraussetzungen.....	16
1.3 Planungen und Ablauf .....	16
1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand .....	16
<b>2 Fachlich inhaltlicher Bericht .....</b>	<b>17</b>
2.1 Nachweis und Mobilität von CeO <sub>2</sub> -NM in Böden .....	17
2.1.1 Einleitung .....	17
2.1.2 Material und Methoden .....	19
2.1.2.1 Herstellung der Eu gedopten CeO <sub>2</sub> -NM .....	19
2.1.2.2 Charakterisierung und Dispergierung der CeO <sub>2</sub> -NM.....	19
2.1.2.3 Probenahme und Grundcharakterisierung der Böden .....	20
2.1.2.4 Batchversuche zur Methodenentwicklung .....	21
2.1.2.5 Säulenversuche mit geschütteten Bodenproben.....	21
2.1.3 Ergebnisse und Diskussion.....	22
2.1.3.1 Charakterisierung der CeO <sub>2</sub> -NM und der CeO <sub>2</sub> -NM <sub>Eu</sub> .....	22
2.1.3.2 Charakterisierung der Böden .....	23
2.1.3.3 Batchexperimente mit Ackerböden.....	23
2.1.3.4 Gesättigte Säulenversuche mit einem gestörten Luvisol .....	27
2.1.4 Zusammenfassung .....	30
2.2 Transport von Ag-NP in strukturierten Böden im gesättigten und ungesättigten Fluss .....	31
2.2.1 Einleitung .....	31
2.2.2 Material und Methoden .....	33
2.2.2.1 Probenahme im Gelände .....	33
2.2.2.2 Versuchsvorbereitungen und -ablauf .....	33
2.2.2.3 Herstellung und Charakterisierung der AgNM-300k-Dispersion.....	34
2.2.2.4 Charakterisierung der Böden .....	35
2.2.2.5 Analytik von Ag-NP, Säulenperkolaten und Säulenböden.....	35

---

2.2.3	Ergebnisse und Diskussion .....	37
2.2.3.1	Gesättigte Versuche mit Siedeperlen.....	37
2.2.3.2	Gesättigte Versuche mit dem sandigen Cambisol .....	37
2.2.3.3	Gesättigte Versuche mit dem schluffigen Luvisol .....	40
2.2.3.4	Ungesättigte Versuche mit sandigem Cambisol.....	44
2.2.3.5	Ungesättigte Versuche mit dem schluffigen Luvisol .....	48
2.2.3.6	Abschließende Diskussion.....	51
2.2.4	Zusammenfassung.....	54
2.3	Verbleib und Wirkung von Ag-NP in Freilandlysimetern.....	55
2.3.1	Einleitung.....	55
2.3.2	Material und Methoden.....	56
2.3.2.1	Beladung der Lysimeter .....	56
2.3.2.2	Boden-, Pflanzen- und Sickerwasserprobenahme .....	57
2.3.2.3	Vorbereitung und Analytik der Proben .....	57
2.3.3	Ergebnisse und Diskussion .....	58
2.3.3.1	Bodenproben.....	58
2.3.3.2	Pflanzenproben .....	61
2.3.3.3	Sickerwasserproben.....	63
2.3.3.4	Diskussion der Lysimeterversuche mit AgNM-300k.....	66
2.3.4	Zusammenfassung.....	67
2.4	Verbleib und Wirkung von CeO <sub>2</sub> -NM in Freilandlysimetern.....	68
2.4.1	Einleitung.....	68
2.4.2	Material und Methoden.....	69
2.4.2.1	Beladung der Lysimeter .....	69
2.4.2.2	Boden-, Pflanzen- und Sickerwasserprobenahme .....	69
2.4.2.3	Vorbereitung und Analytik der Proben .....	70
2.4.3	Ergebnisse und Diskussion .....	71
2.4.3.1	Bodenproben.....	71
2.4.3.2	Pflanzenproben .....	74
2.4.3.3	Sickerwasser.....	76
2.4.3.4	Zusammenfassende Diskussion der Lysimeterversuche mit CeO <sub>2</sub> -NM .....	78
2.4.4	Zusammenfassung.....	79
2.5	Versuchsübergreifendes Fazit.....	80
<b>3</b>	<b>Erfolgskontrolle.....</b>	<b>83</b>
3.1	Förderpolitische Ziele .....	83
3.2	Fortschreibung des Verwertungsplans .....	83
3.3	Zusammenarbeit mit anderen Projektpartnern.....	84
3.4	Publikationen .....	84
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>85</b>



---

<b>Anhang A: Ergebnisse .....</b>	<b>92</b>
Kapitel 2.1 .....	92
Kapitel 2.2 .....	98
Kapitel 2.3 .....	99
Kapitel 2.4 .....	102
<b>Anhang B: Berichtsblatt.....</b>	<b>105</b>
<b>Anhang C: Verantwortung .....</b>	<b>106</b>
<b>Danksagung .....</b>	<b>107</b>

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Überblick über hochauflösende Transmissionselektronenspektroskopie der ungedopten Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ , obere Reihe) und Eu gedopten  $\text{CeO}_2\text{-NM}$  (untere Reihe). Aufnahmen vom Partner IWT. ....23
- Abbildung 2: Remobilisiertes Ce (Fraktion b-d) nach 24-stündigen Batchexperimenten in dem Luvisol HS9/1 mit der niedrigsten Freisetzung im Vergleich zum Cambisol NS49/1 mit der höchsten Freisetzung. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen von drei Wiederholungen.....26
- Abbildung 3: Säulenversuche mit Cerdioxid-Nanomaterial ( $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$ ) gespiktem Luvisol und ungespiktem Luvisol (Kontrolle). Die Elution der Säulen erfolgte mit künstlichem Regenwasser, die Eluate wurden fraktioniert (Fraktion a-c), die Messung der Ce-Konzentrationen erfolgte nach Aufschluss mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ . Die linke Abbildung zeigt die Ce-Konzentrationen der Eluate nach drei Tagen Inkubation, die rechte Abbildung zeigt die Ce-Konzentrationen der Eluate nach 95 d Inkubation. Die verschiedenen Elutionsschritte entsprechen jeweils dem Austausch eines gravimetrischen Wasser-Boden-Verhältnisses von eins. Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen.....28
- Abbildung 4: Der Probenahmestandort in Hagen am 11.12.2015 (a), der Probenahmestandort in Holtensen am 31.10.2016 (b).....34
- Abbildung 5: Probenahmetechnik zum Stechen und Entnehmen von Bodensäulen im Gelände. ....34
- Abbildung 6: Automatische Säulenanlage ausgestattet mit Beregnungsköpfen und Bodensäulen, unterhalb sind die wägbaren Vorratsgefäße sichtbar (a). Mit diesem Versuchsdesign werden ungesättigte Versuche gefahren. Plexiglassäule mit Luvisol gestochen am Standort Holtensen (b). Mit diesem Versuchsdesign werden gesättigte Versuche gefahren. Um mögliche Randflüsse zu visualisieren, werden teilweise Säulen aus Plexiglas eingesetzt. 35
- Abbildung 7: Vorversuche mit dem Säulensystem von emc zum Einfluss der Kontaktmaterialien auf Leitfähigkeit (b), pH-Wert (d), Ag-Wiederfindung (a) und hydrodynamischen Durchmesser (HDD, (c)) von Silber-Nanopartikeln. Die Werte bei  $t = 0$  stammen von den Messungen aus den Vorratsgefäßen. Bei  $t = 300$  min endet die Perkolation mit AgNM-300k, im Folgenden wurde bis zum Versuchsende mit künstlichem Regenwasser perkoliert.....38
- Abbildung 8: Vergleich der vier Säulen des gesättigten Versuchs mit dem Cambisol vom Standort Hagen. Säule D wurde mit künstlichem Regenwasser perkoliert, die Säulen A-C mit AgNM-300k. (a) Durchbruchskurven für schweres Wasser ( $\text{D}_2\text{O}$ ) für alle Säulen, (b) pH-Werte im Säulenauslauf für alle Säulen, (c) Durchbruchskurven für Ag nach Filtration und Ansäuern für die Säulen A-C, (d) elektrische Leitfähigkeit im Säulenauslauf für alle Säulen.....39

- Abbildung 9: Gesättigter Versuch mit dem Cambisol vom Standort Hagen. Auslauf von Säule A nach der Perkolation mit Brilliant Blue. ... 40
- Abbildung 10: Vergleich der vier Säulen des gesättigten Versuchs mit dem Luvisol vom Standort Holtensen. Säule A wurde mit künstlichem Regenwasser perkoliert, die Säulen B-D mit AgNM-300k. (a) Durchbruchskurven für schweres Wasser ( $D_2O$ ) für alle Säulen, (b) pH-Werte im Säulenauslauf für alle Säulen, (c) Durchbruchskurven für Ag nach Aufschluss für die Säulen B-D, (d) elektrische Leitfähigkeit im Säulenauslauf für alle Säulen. ... 42
- Abbildung 11: Durchgängige und eingefärbte Makropore in Säule B des Luvisols aus Holtensen, die linke Abbildung zeigt den Säulenquerschnitt in einer Tiefe von 10 cm, die rechte Abbildung zeigt den Auslauf der Säule in der Tiefe von 16 cm..... 43
- Abbildung 12: Vergleich der vier Säulen im gesättigten Versuch mit dem Luvisol vom Standort Holtensen. Säule A wurde mit künstlichem Regenwasser perkoliert, die Säulen B-D mit AgNM-300k. Durchbruchskurven des Tracers ( $D_2O$ ) im gesättigten Fluss für die Säulen des Standorts Holtensen (a-d), Durchbruchskurven für alle Ag-Fractionen (Aufschluss, angesäuert und Ultrazentrifuge) für die Säulen B-D (b-d). Aufgrund der passenderen Skalierung zeigt (c) Säule D und (d) Säule C..... 43
- Abbildung 13: Mittelwerte der Silbergehalte (Ag) in den Bodensäulen (C, D) gemessen nach Königswasseraufschluss. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung aus drei Stichproben je Tiefe. Für den Messpunkt -3 cm (Säule D) wurde der Mittelwert aus zwei Messungen berechnet. .... 44
- Abbildung 14: Vergleich der vier Säulen der ungesättigten Versuche mit dem Cambisol vom Standort Hagen, (a) Durchbruchskurven der Säulen A-D für schweres Wasser ( $D_2O$ ), (b) pH-Werte im Säulenauslauf, (c) Durchbruchskurven für Ag nach Filtration und Ansäuern für die Säulen A-C, (d) elektrische Leitfähigkeit im Säulenauslauf für alle Säulen. Von 0-3000 min wurde mit AgNM-300k perkoliert, von 3000-10000 min mit künstlichem Regenwasser (RW) und von 10000-13000 min mit 10 mmol  $KNO_3$ -Lösung..... 46
- Abbildung 15: Wiederfindung von Silber (Ag) nach Königswasseraufschluss des Cambisols in den Säulen A und B des ungesättigten Versuchs. . 47
- Abbildung 16: Vergleich der vier Säulen im ungesättigten Versuch mit dem Cambisol vom Standort Hagen. Die Säulen A-C wurden mit AgNM-300k perkoliert, Säule D mit künstlichem Regenwasser. Durchbruchskurven für schweres Wasser ( $D_2O$ ), Silber (Ag) nach Filtration und Ansäuern sowie Silberionen ( $Ag^+$ ) nach Ultrazentrifugation. Dargestellt sind die Ergebnisse bis zum Austausch von fünf Porenvolumen (PV), das PV wurde mit Hilfe des  $D_2O$ -Durchbruchs berechnet. .... 48
- Abbildung 17: Vergleich der drei Säulen der ungesättigten Versuche mit dem Luvisol vom Standort Holtensen. (a) Durchbruchskurven der Säulen B-D für das schwere Wasser ( $D_2O$ ). (c) Ag-Konzentrationen nach Filtration und Ansäuern für die Säulen B-D. Bis 8100 min wurde mit AgNM-300k perkoliert und anschließend mit künstlichem Regenwasser. (b und d) Ag-Konzentrationen in

- den verschiedenen Fraktionen von Säule B und C dargestellt über das durchflossene Porenvolumen. Das durchflossene Porenvolumen wurde aus dem Tracer-Durchbruch berechnet.....50
- Abbildung 18: Wiederfindung von Silber (Ag) in 2 cm breiten Segmenten der Säulen B-D des Luvisols. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Stichproben pro Segment. ....51
- Abbildung 19: Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm. Die Ag-Konzentrationen wurden nach Bodenaufschluss mit Königswasser an den fünf verschiedenen Probenahmezeitpunkten für Lysimeter 1 (Kontrolle), Lysimeter 2 (1,8 mg AgNM-300k/ kg Boden) und Lysimeter 6 (7 mg AgNM-300k/ kg Boden) gemessen. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Bohrstockproben entnommen, die jeweils in vier Proben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm, (40-50 cm, nur Probenahme 16.09.2015)) unterteilt wurden. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von fünf Wiederholungen.....60
- Abbildung 20: Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm (KS) in die oberen Tiefenstufen (0-20 cm). Die Ag-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss der Wurzeln gemessen, der Ag-Gehalt der Wurzeln ( $<190 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) des Kontrolllysimeters liegt nahe der Bestimmungsgrenze der Methode ( $79 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Die Daten zeigen die Messergebnisse nach der Ernte von Weizen (16.09.2014), Raps (27.07.2015), Gerste (13.07.2016) und Phacelia (26.10.2016). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen. ....62
- Abbildung 21: Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm (KS) in die oberen Tiefenstufen (0-20 cm). Die Ag-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss der Pflanzenstängel gemessen, der Ag-Gehalt der Stängel ( $<34 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) des Kontrolllysimeters liegt im Bereich der Nachweisgrenze der Methode. Die Daten zeigen die Messergebnisse nach der Ernte von Weizen (16.09.2014), Raps (27.07.2015), Gerste (13.07.2016) und Phacelia (26.10.2016). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen.....62
- Abbildung 22: Leitfähigkeit des Sickerwassers der Lysimeter 1, Lysimeter 2 und Lysimeter 6 von Mai 2014 bis November 2017. Der Kontrolllysimeter 1 wurde mit ungespiktem Klärschlamm beladen. Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm (KS) in die oberen Tiefenstufen (0-20 cm) der Lysimeter 2 und 6. ....64
- Abbildung 23: Ag-Konzentrationen nach Filtration (DIN 38402-11, 2009). Die Beprobung des Sickerwassers der Lysimeter 1, Lysimeter 2 und Lysimeter 6 erfolgte von Mai 2014 bis November 2017. Der Kontrolllysimeter 1 wurde mit ungespiktem Klärschlamm beladen. Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm (KS) in die oberen Bodenschichten (0-20 cm) der Lysimeter 2 und 6. ....65
- Abbildung 24: Ag-Konzentrationen nach Ultrazentrifugation. Die Beprobung des Sickerwassers der Lysimeter 1, Lysimeter 2 und Lysimeter 6

- erfolgte von Mai 2014 bis November 2017. Der Kontrolllysimeter 1 wurde mit ungespiktem Klärschlamm beladen. Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm (KS) in die oberen Bodenschichten (0-20 cm) der Lysimeter 2 und 6. .... 65
- Abbildung 25: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ ) erfolgte über künstliches Regenwasser (Lysimeter 9 (L 9)). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Bodenaufschluss mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  an den vier verschiedenen Probenahmezeitpunkten für Lysimeter 8 (Kontrolle) und L 9 (10 mg  $\text{CeO}_2\text{-NM-212/ kg}$  Boden) gemessen. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Bohrstockproben entnommen, die jeweils in vier Proben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) unterteilt wurden. Dementsprechend zeigen die Fehlerbalken die Standardabweichung von fünf Wiederholungen. .... 72
- Abbildung 26: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ ) erfolgte über Klärschlamm (KS, Lysimeter 7 (L 7), Lysimeter 3 (L 3)). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Bodenaufschluss mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  an den vier verschiedenen Probenahmezeitpunkten für Lysimeter 10 (Kontrolle), L 7 (10 mg  $\text{CeO}_2\text{-NM-212/ kg}$  Boden) und L3 (50 mg  $\text{CeO}_2\text{-NM-212/ kg}$  Boden) gemessen. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Bohrstockproben entnommen, die jeweils in vier Proben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) unterteilt wurden. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von fünf Wiederholungen. .... 73
- Abbildung 27: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ ) erfolgte über Regenwasser (RW, Lysimeter 9, 10 mg  $\text{CeO}_2\text{-NM-212/ kg}$  Boden). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss der Wurzeln mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  gemessen. Die Daten geben die Messergebnisse nach der Ernte von Weizen (31.08.2015), Raps (13.07.2016) und Gerste (06.07.2017) wieder. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen. .... 75
- Abbildung 28: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ ) erfolgte über Klärschlamm (KS, Lysimeter 7, 10 mg  $\text{CeO}_2\text{-NM-212/ kg}$  Boden; Lysimeter 3, 50 mg  $\text{CeO}_2\text{-NM-212/ kg}$  Boden). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss der Wurzeln mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  gemessen. Die Daten geben die Messergebnisse nach der Ernte von Weizen (31.08.2015), Raps (13.07.2016) und Gerste (06.07.2017) wieder. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen. .... 75
- Abbildung 29: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ ) erfolgte über Regenwasser (RW, Lysimeter 9, 10 mg  $\text{CeO}_2\text{-NM-212/ kg}$  Boden). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss des Sickerwassers mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , nach DIN 38402-11 (2009) und nach Ultrazentrifugation gemessen. Die Messungen liefen vom 21.05.2015 bis zum 06.02.2017. Aufgrund der Skalierung der Abbildung ist ein Ausreißer in der Gesamtkonzentration (L 9,  $16 \mu\text{g l}^{-1}$ , 03.07.2015) nicht dargestellt. .... 77

- Abbildung 30: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ ) erfolgte über Klärschlamm. Lysimeter 10 ist die Kontrolle und Lysimeter 7 der Lysimeter mit der niedrigen  $\text{CeO}_2\text{-NM}$ -Applikation (10 mg  $\text{CeO}_2\text{-NM-212/kg}$  Boden). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss des Eluats mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , nach DIN 38402-11 (2009) und nach Ultrazentrifugation gemessen. .... 77
- Abbildung 31: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ ) erfolgte über Klärschlamm. Lysimeter 10 ist die Kontrolle und Lysimeter 3 der Lysimeter mit der höchsten  $\text{CeO}_2\text{-NM}$ -Applikation (50 mg  $\text{CeO}_2\text{-NM-212/kg}$  Boden). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss des Eluats mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , nach DIN 38402-11 (2009) und nach Ultrazentrifugation gemessen. .... 78
- Abbildung 32: Hydrodynamischer Durchmesser (HDD) der drei getesteten Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ ) dargestellt über unterschiedlich eingestellte pH-Werte. .... 92
- Abbildung 33: Remobilisiertes Ce nach 24-stündigen Batchexperimenten mit elf Ackerböden und Eu gedopten Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$ ). Bei den Batchversuchen wurde künstliches Regenwasser im Feststoff-Wasser-Verhältnis von 1:5 eingesetzt. Ce wurde nach verschiedenen Fraktionierungsschritten (Fraktion b, Fraktion c) aufgeschlossen und gemessen. Für die Berechnung der Freisetzung wurde der freigesetzte, natürliche Hintergrund der jeweiligen Böden abgezogen. Die Böden wurden nach der Höhe der Ce-Freisetzung in die Fraktion b geordnet. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen. .... 93
- Abbildung 34: Remobilisierung von Ce in die Fraktionen b-d nach 24-stündigen Batchexperimenten. Die linke Abbildung zeigt den Holtensen Luvisol gespickt mit Eu gedopten Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$ ), die rechte Abbildung zeigt den Holtensen Luvisol gespickt mit  $\text{CeO}_2\text{-NM-212}$  (OECD-Standard). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung aus drei Wiederholungen. .... 93
- Abbildung 35: Boxplots der Eu/ Ce-Verhältnisse in Fraktion c ( $<0,45 \mu\text{m}$ ) in der Bodenlösung nach 24-stündigen Batchexperimenten. Der Boxplot bei der Zugabe von  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  zeigt die Daten von sechs Böden ( $n = 6$ ), der Boxplot bei der Zugabe von  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  zeigt die Daten von zehn Böden ( $n = 10$ ), die restlichen Boxplots zeigen die Daten von elf Böden ( $n = 11$ ). .... 94
- Abbildung 36: Leitfähigkeit und pH-Wert in den Eluaten des Luvisols aus Holtensen nach drei Tagen Inkubation. Die verschiedenen Elutionsschritte entsprechen jeweils dem Austausch eines gravimetrischen Wasser-Boden-Verhältnisses von eins. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen. .... 94
- Abbildung 37: Leitfähigkeit und pH-Wert in den Eluaten des Luvisols aus Holtensen nach 95 d Inkubation. Die verschiedenen Elutionsschritte entsprechen jeweils dem Austausch eines gravimetrischen Wasser-Boden-Verhältnisses von eins. Die

- Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen. .... 95
- Abbildung 38: Das Eu/ Ce-Verhältnis der Säuleneeluete des ungespikten und mit Cerdioxid-Nanomaterial ( $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$ ) gespikten Luvisols aus Holtensen nach 3 d und 95 d Inkubation. Für die Berechnung des gespikten Eu/ Ce-Verhältnisses wurden von den Ce- und Eu-Gehalten die jeweiligen Hintergrundkonzentrationen der Bodenlösung abgezogen. Die verschiedenen Elutionsschritte entsprechen jeweils dem Austausch eines gravimetrischen Wasser-Boden-Verhältnisses von eins. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen. Das Ausgangsmaterial hat ein Eu/ Ce-Verhältnis von 0,053. .... 95
- Abbildung 39: Messdaten der Vorversuche mit der emc-Säulenanlage befüllt mit Glasperlen. Durchbruchkurve der Säulen A-C für Silberionen nach Ultrazentrifugation (a). Die hydrodynamischen Durchmesser (HDD) der Perkolate,  $t=0$  zeigt den HDD der Silber-Nanomaterialien in den Vorratsgefäßen (b). .... 98
- Abbildung 40: Leitfähigkeit und pH-Werte in den Säulenperkolaten B-D der ungesättigten Versuche mit dem Cambisol vom Standort Holtensen. .... 99
- Abbildung 41: Die Applikation der Silber-Nanomaterialien ( $\text{AgNM-300k}$ ) erfolgte über Klärschlamm (KS). Der  $C_{\text{org}}$ -Gehalt wurde an zwei verschiedenen Zeitpunkten für Lysimeter 1 (L 1, Kontrolle), Lysimeter 2 (L 2, 1,8 mg  $\text{AgNM-300k}$ / kg Boden) und Lysimeter 6 (L 6, 7 mg  $\text{AgNM-300k}$ / kg Boden) bestimmt. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Proben entnommen, die in vier Teilproben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) unterteilt wurden. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von fünf Wiederholungen. .... 99
- Abbildung 42: Die Applikation der Silber-Nanomaterialien ( $\text{AgNM-300k}$ ) erfolgte über Klärschlamm (KS). Der pH-Wert wurde an zwei verschiedenen Zeitpunkten für Lysimeter 1 (L 1, Kontrolle), Lysimeter 2 (L 2) und Lysimeter 6 (L 6) in destilliertem Wasser bestimmt. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Bohrstockproben entnommen, die in vier Teilproben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) unterteilt wurden. Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von fünf Wiederholungen. .... 100
- Abbildung 43: Die Ag-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss der Körner mit  $\text{HNO}_3$  gemessen, der Ag-Gehalt der Körner ( $<35 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) liegt nah der Nachweisgrenze der Methode ( $36 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Die Daten geben die Messergebnisse nach der Ernte von Weizen (16.09.2014) und Raps (27.07.2015) wieder. Die Applikation der Silber-Nanomaterialien ( $\text{AgNM-300k}$ ) erfolgte über Klärschlamm (KS) in die oberen Bodentiefen (0-20 cm). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen. \*Die Gerstenkörner wurden durch ein Unwetter vernichtet. .... 100
- Abbildung 44: Die pH-Werte des frischen Sickerwassers aus Lysimeter 1, Lysimeter 2 und Lysimeter 6 von Mai 2014 bis November 2017.

- Das Silber-Nanomaterial (AgNM-300k) wurde über Klärschlamm appliziert. .... 101
- Abbildung 45: Ag-Konzentrationen des frischen Sickerwassers aus Lysimeter 1, Lysimeter 2 und Lysimeter 6 von Mai 2014 bis November 2017. Der Kontrolllysimeter 1 wurde mit ungespiktem Klärschlamm beladen. Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm (KS) in die oberen Bodentiefen (0-20 cm) der Lysimeter 2 und 6. Die Bestimmungsgrenze der Methode liegt im Bereich der Messwerte weshalb auf eine weitere Auswertung und Interpretation der Daten verzichtet wurde. .... 101
- Abbildung 46: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ ) erfolgte über Regenwasser (RW). Die  $\text{C}_{\text{org}}$ -Gehalte an den zwei verschiedenen Probenahmezeitpunkten für Lysimeter 8 (L 8) und Lysimeter 9 (L 9) gemessen. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Bohrstockproben entnommen, die jeweils in vier Proben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) unterteilt wurden. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von fünf Wiederholungen. .... 102
- Abbildung 47: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ ) erfolgte über Regenwasser (RW). Die pH-Werte wurden an den zwei verschiedenen Probenahmezeitpunkten für Lysimeter 8 (L 8) und Lysimeter 9 (L 9) gemessen. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Bohrstockproben entnommen, die jeweils in vier Proben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) unterteilt wurden. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von fünf Wiederholungen. .... 102
- Abbildung 48: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ ) erfolgte über Klärschlamm (KS, Lysimeter 7 (L 7), Lysimeter 3 (L 3)). Die  $\text{C}_{\text{org}}$ -Gehalte wurden an den zwei verschiedenen Probenahmezeitpunkten für Lysimeter 10 (L 10), L 7 und L 3 gemessen. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Bohrstockproben entnommen, die in vier Proben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) unterteilt wurden. Demnach zeigen die Fehlerbalken die Standardabweichung von fünf Wiederholungen. .... 103
- Abbildung 49: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ ) erfolgte über Klärschlamm (KS). Die pH-Werte wurden an den zwei verschiedenen Probenahmezeitpunkten für Lysimeter 10 (L 10), Lysimeter 7 (L 7) und Lysimeter 3 (L 3) gemessen. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Bohrstockproben entnommen, die jeweils in vier Proben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) unterteilt wurden. Dementsprechend zeigen die Fehlerbalken die Standardabweichung von fünf Wiederholungen. .... 103
- Abbildung 50: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ ) erfolgte über Regenwasser (RW, Lysimeter 9). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss der Stängel mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  gemessen. Die Daten zeigen die Messergebnisse für Raps (13.07.2016) und Gerste (06.07.2017). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen. \*Es liegen keine Daten vor. .... 104



Abbildung 51: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ ) erfolgte über Klärschlamm (KS, Lysimeter 7, 10 mg  $\text{CeO}_2\text{-NM-212}$ / kg Boden; Lysimeter 3, 50 mg  $\text{CeO}_2\text{-NM-212}$ / kg Boden). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss der Stängel mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  gemessen. Die Daten geben die Messergebnisse nach der Ernte von Raps (13.07.2016) und Gerste (06.07.2017) wieder. Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen. \*Es liegen keine Daten vor..... 104

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Porenvolumina der Säulen des Cambisols im gesättigten Versuch.....	39
Tabelle 2:	Porenvolumina der Säulen des Luvisols im gesättigten Versuch.....	42
Tabelle 3:	Porenvolumina der Säulen des Cambisols im ungesättigten Versuch.....	46
Tabelle 4:	Porenvolumina der Säulen des Luvisols im ungesättigten Versuch.....	50
Tabelle 5:	Charakterisierung der gedopten und ungedopten $\text{CeO}_2\text{-NM}$ (Daten vom Partner IWT).....	96
Tabelle 6:	Charakterisierung der elf mitteleuropäischen Ackerböden .....	96
Tabelle 7:	Bodeneigenschaften, Bodentypen und Ce-Freisetzung der elf mitteleuropäischen Ackerböden .....	97
Tabelle 8:	Zetapotential und hydrodynamischer Durchmesser in der Fraktion $<0,45 \mu\text{m}$ nach den Batchexperimenten .....	97
Tabelle 9:	Korrelation (Pearson) von Bodeneigenschaften mit der Freisetzung an Ce in Fraktion b und c .....	98

## Abkürzungsverzeichnis

AF4	Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung
Ag	Silber
Ag <sup>+</sup>	Silberionen
Ag <sub>total</sub>	Silbergehalt nach Aufschluss
Ag-NP	Silber-Nanopartikel
AgNM-300k	sterisch stabilisierte Ag-NP, OECD Standard, Hersteller: ras (Regensburg, Deutschland)
AgNO <sub>3</sub>	Silbernitrat
AOB	Ammonium oxidierende Bakterien
AP	Arbeitspaket
AP L	Arbeitspaket zur Langzeitwirkung von NM in der Umwelt
AP U1	Arbeitspaket zum Verbleib von NM in Gewässern
AP U2	Arbeitspaket zum Verbleib von NM in Böden
AP V	Arbeitspaket zum Verbleib von NM in der Umwelt
Ap-Horizont	Pflughorizont
BBodSchG	Bundes Bodenschutzgesetz
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Methode, Oberflächenmessung mittels N <sub>2</sub> -Adsorption
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
BMBF	Bundes Ministerium für Bildung und Forschung
C <sub>org</sub>	organischer Kohlenstoffgehalt des Bodens
Ca <sup>2+</sup>	Calciumionen
Ce	Cer
CeO <sub>2</sub>	Cerdioxid
CeO <sub>2</sub> -NM	Cerdioxid-Nanomaterial
CeO <sub>2</sub> -NM <sub>Eu</sub>	Eu gedopte CeO <sub>2</sub> -NM
CeO <sub>2</sub> -NM-212	Cerdioxid-Nanomaterial, OECD-Standard
D <sub>2</sub> O	Schweres Wasser (Deuteriumoxid)
DLS	englisch: Dynamic Light Scattering

---

EDX	englisch: Energy Dispersive X-ray spectroscopy
emc	Gesellschaft zur Erfassung und Bewertung von Umweltdaten mbH
Eu	Europium
FSP	Flammen-Spray-Pyrolyse
FFFF	Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung
HDD	Hydrodynamischer Durchmesser (DLS-Auswertung via Kumulantenanalyse)
HCl	Salzsäure
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid
H <sub>2</sub> O <sub>dd</sub>	doppelt destilliertes Wasser
ICP-MS	englisch: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ICP-OES	englisch: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
IME	Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie
IWT	Leibniz-Institut für werkstofforientierte Technologien, Universität Bremen
KNO <sub>3</sub>	Kaliumnitrat
KS	Klärschlamm
KWA	Königswasseraufschluss nach EN 16174 (2012)
L 1	Lysimeter 1, Kontrolle für AgNM-300k-Applikation (KS)
L 2	Lysimeter 2, AgNM-300k-Applikation (1,8 mg kg <sup>-1</sup> via KS)
L 3	Lysimeter 3, CeO <sub>2</sub> -NM-212-Applikation (50 mg kg <sup>-1</sup> via KS)
L 6	Lysimeter 6, AgNM-300k-Applikation (7 mg kg <sup>-1</sup> via KS)
L 7	Lysimeter 7, CeO <sub>2</sub> -NM-212-Applikation (10 mg kg <sup>-1</sup> via KS)
L 8	Lysimeter 8, Kontrolle für CeO <sub>2</sub> -NM-212-Applikation (RW)
L 9	Lysimeter 9, CeO <sub>2</sub> -NM-212-Applikation (10 mg kg <sup>-1</sup> via RW)
L 10	Lysimeter 10, Kontrolle für CeO <sub>2</sub> -NM-212-Applikation (KS)
LUH	Leibniz Universität Hannover

---

NaOH	Natriumhydroxid
NM	Nanomaterial, Partikel <100 nm in mindestens eine Raumrichtung oder Einzelkomponenten <100 nm
NP	Nanopartikel, Partikel <100 nm in alle Raumrichtungen
OECD	englisch: Organisation for Economic Co-operation and Development
OC	englisch: Organic Carbon
PEC	englisch: Predicted Environmental Concentration
PV	Porenvolumen
PV <sub>D2O</sub>	Porenvolumen berechnet aus dem D <sub>2</sub> O-Durchbruch
PV <sub>g</sub>	Porenvolumen berechnet aus Trockenrohddichte (gravimetrisch) und Reindichte
REACH	englisch: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, Verordnung (EG) Nr. 1907/2006
RW	künstliches Regenwasser
SD	Standardabweichung
SOM	englisch: Soil Organic Matter
SOP	englisch: Standard Operating Procedure
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TUD	Technische Universität Dresden, Arbeitsgruppe Mechanische Verfahrenstechnik
UMSICHT	Abschätzung der Umweltgefährdung durch Silber-Nanomaterialien: vom Chemischen Partikel bis zum Technischen Produkt
VdW	Verfahrenstechnik der Werkstoffrückgewinnung, Universität Bremen
WG	Wassergehalt
WHK	Wasserhaltekapazität
ZP	Zetapotential

# 1 Einführung und Projektübersicht

## 1.1 Aufgabenstellung

Durch die steigende Produktion und Verwendung von NM kommt es zu einer zunehmenden Freisetzung der Partikel in die Umwelt (Bundschuh *et al.*, 2018). Über den Abwasserpfad gelangen NM in den Klärschlamm und bei dessen landwirtschaftlicher Verwertung in den Boden (Batley *et al.*, 2013). Aufgrund zunehmender Unsicherheiten seitens der Regulatoren, Hersteller und Verbraucher hinsichtlich Wirkung, Freisetzung und des Verbleibs von NM förderte das BMBF das Verbundvorhaben „Designkriterien für nachhaltige Nanomaterialien“ (DENANA). Ein Ziel des Vorhabens war es, eine umweltspezifische Risikoabschätzung für CeO<sub>2</sub>-NM durchzuführen. Im vorangegangenen Projekt „Abschätzung der Umweltgefährdung durch Silber-Nanomaterialien: vom chemischen Partikel bis zum technischen Produkt“ (UMSICHT) konnten nicht alle Fragen hinsichtlich des Verbleibs von Ag-NP in der Umwelt geklärt werden. Insbesondere Langzeitstudien unter realitätsnahen Bedingungen lagen zum Projektbeginn nicht vor. Deshalb wurden dreijährige Freilandversuche mit Feldlysimetern angelegt. Die Lysimeter des Partners IME wurden mit Ag-NP und CeO<sub>2</sub>-NM beladen, die BGR begleitete diese Versuche wissenschaftlich und führte die Analytik der Proben (Pflanzen, Böden, Sickerwasser) durch. Aus den Versuchsergebnissen sollte die langfristige Mobilität der Partikel abgeschätzt werden. Diese Abschätzung wurde in Anlehnung an die Maßgaben der europäischen Chemikalien-Verordnung (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)), Nr. 1907/2006) vorgenommen. Der mögliche Eintrag von NP in Böden betrifft auch das Bundesbodenschutzgesetz (BGBI. I, 1998; BBodSchG), weil die ebd. festgeschriebene Vermeidung von Beeinträchtigungen der natürlichen Bodenfunktionen bzw. eine Grundwassergefährdung durch NM momentan nicht ausgeschlossen werden können. Demzufolge leisten Untersuchungen zur Exposition und zum Verbleib von NP in Böden einen wichtigen Beitrag, um mögliche Auswirkungen auf Bodenfunktionen aufzuzeigen. Neben den Lysimeterversuchen wurde die Mobilität von Ag-NP und CeO<sub>2</sub>-NM in Böden auch mit Hilfe von Säulenversuchen untersucht. Die BGR war an folgenden Arbeitspaketen (AP) beteiligt: Verbleib (AP V), Gewässer (U1), Boden (AP U2), Langzeitwirkung (L). Die Schwerpunkte der Arbeiten an der BGR waren:

- Charakterisierung und Remobilisierung von CeO<sub>2</sub>-NM in Umweltmedien (Kapitel 2.1)
- Gesättigte und ungesättigte Säulenversuche mit Ag-NP und ungestörten Bodensäulen (Kapitel 2.2)
- Langzeitversuche mit Ag-NP in Feldlysimetern (Kapitel 2.3)
- Langzeitversuche mit CeO<sub>2</sub>-NM in Feldlysimetern (Kapitel 2.4).

## 1.2 Voraussetzungen

Die Bearbeitung des Vorhabens an der BGR wurde durch die finanzielle Unterstützung (Sach- und Personalmittel) durch das BMBF ermöglicht.

Innerhalb der BGR konnte auf wissenschaftliche Kompetenz hinsichtlich Untersuchungen zur Mobilität von Ag-NP und Spurenelementen in Böden zurückgegriffen werden, die im Wesentlichen im Projekt UMSICHT erarbeitet wurden. Weitere Fachkompetenzen aus den Bereichen der Geochemie, Bodenkunde, Hydrogeologie und Mineralogie konnten genutzt werden. Eine weitere Voraussetzung für die Projektdurchführung war die technische Ausstattung mit Geräten zur Analyse von Spurenelementen (u. a. ICP-MS) und die zugehörige technische Fachkompetenz.

Des Weiteren leistete die fachliche und instrumentelle Zusammenarbeit mit der Leibniz Universität Hannover (LUH, Institut für Bodenkunde) einen wichtigen Beitrag für das Projekt.

## 1.3 Planungen und Ablauf

Das Vorhaben untergliederte sich in drei wesentliche Arbeitsschwerpunkte, die in Kapitel 2 ausführlich beschrieben werden. Die bewilligten Sach- und Personalmittel wurden entsprechend des Antrags verwendet.

Folgende wesentliche Arbeitsabläufe waren nötig, um die Projektaufgaben zu erfüllen:

- Auswahl und Grundcharakterisierung geeigneter Bodenproben
- Methodenanpassung zum Nachweis von CeO<sub>2</sub>-NM in Umweltmedien (Bodenlösung, Pflanzenmaterial, Böden)
- Methodenanpassung (Batch und Säule) zur Remobilisierung von CeO<sub>2</sub>-NM aus Böden
- Standortauswahl und Methodenentwicklung zur Probenahme ungestörter Bodensäulen
- Methodenentwicklung zur gesättigten und ungesättigten Perkolation von Ag-NP in ungestörten Bodensäulen
- Aufschluss und Analytik der Lysimeterproben über 36 Monate.

## 1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Details zum Stand der Forschung hinsichtlich der Umweltmobilität der verschiedenen getesteten Partikel (CeO<sub>2</sub>-NM und Ag-NP) werden in Kapitel 2 umfassend dargestellt und diskutiert. Gleiches gilt auch für die technischen bzw. analytischen Möglichkeiten zum NM-Nachweis in Umweltmedien.

## 2 Fachlich inhaltlicher Bericht

Dieses Kapitel beinhaltet die Einordnung, Darstellung und Bewertung der wissenschaftlichen Ergebnisse. Hinweise auf Verwertbarkeit der Ergebnisse und geplante Publikationen sind Kapitel 3 zu entnehmen.

Aus den Aufgaben, die der BGR zugeschrieben wurden, können folgende Untersuchungsschwerpunkte abgeleitet werden:

- Batch- und Säulenversuche mit verschiedenen CeO<sub>2</sub>-NM (Kapitel 2.1)
- Gesättigte und ungesättigte Säulenversuche mit strukturierten Böden und Ag-NP (Kapitel 2.2)
- Begleitung und Analytik (Pflanzen, Boden, Sickerwasser) der Lysimeterversuche (Ag-NP, CeO<sub>2</sub>-NM) des Partners IME (Kapitel 2.3, Kapitel 2.4).

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungsschwerpunkte in eigenständigen Kapiteln dargestellt, in den Kontext zu aktuellen Forschungsergebnissen gesetzt und abschließend diskutiert. Am Ende des Kapitels werden wesentliche Ergebnisse aller Arbeitsschwerpunkte zusammengefasst, verknüpft und diskutiert.

Da eine klare Einordnung der Arbeitsschwerpunkte in die verschiedenen AP aufgrund von diversen Überschneidungen nicht sinnvoll erscheint, wird im Folgenden auf die Nennung der jeweiligen AP verzichtet. Die BGR war an folgenden Arbeitspaketen beteiligt:

- Verbleib (federführend, AP V)
- Gewässer (AP U1)
- Boden (AP U2)
- Langzeitwirkung (AP L).

### 2.1 Nachweis und Mobilität von CeO<sub>2</sub>-NM in Böden

#### 2.1.1 Einleitung

Aufgrund zahlreicher Anwendungsmöglichkeiten (u. a. Farben, Poliermittel, elektronische und optische Geräte, Zuschlagsstoff für Diesel) werden weltweit etwa 10.000 t a<sup>-1</sup> CeO<sub>2</sub>-NM produziert (Collin *et al.*, 2014). Demzufolge ist mit einer Freisetzung in die Umwelt zu rechnen, was zu Bedenken hinsichtlich der Umweltauswirkungen von CeO<sub>2</sub>-NM führt (Zhang *et al.*, 2011). Als mögliche Eintragspfade werden atmosphärische Depositionen und die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung diskutiert (Gottschalk *et al.*, 2013). In Kläranlagen werden hohe Anteile der CeO<sub>2</sub>-NM in den Klärschlamm abgetrennt (Limbach *et al.*, 2008). Deshalb führt die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm zum Eintrag von CeO<sub>2</sub>-NM in Böden. Im Allgemeinen werden Böden als

Senke für NM angesehen (Pan & Xing, 2012). Hamidat *et al.* (2016) fanden eine verringerte mikrobielle Aktivität in der Rhizosphäre von Raps nach der Zugabe verschiedener CeO<sub>2</sub>-NM. Momentan gibt es wenige Studien zur Wirkung und zum Verbleib von CeO<sub>2</sub>-NM in Böden. Batchexperimente mit australischen Böden zeigten eine hohe Variabilität der Retentionskoeffizienten (Cornelis *et al.*, 2010). Ähnliche Experimente mit 16 australischen Böden zeigten eine positive Korrelation von Tongehalt und CeO<sub>2</sub>-NM-Retention (Cornelis *et al.*, 2011). Gesättigte, mit Siliziumdioxid gefüllte Säulen zeigten eine starke CeO<sub>2</sub>-NM-Retention bei hohen Ionenstärken, insbesondere bei Zugabe zweiwertiger Kationen (Zhang *et al.*, 2016). Vergleichbare Ergebnisse wurden bei der Perkolation von sandgepackten Säulen bei hohen Ionenstärken (10 mmol l<sup>-1</sup>) erzielt (Li *et al.*, 2011, Liu *et al.* 2012). In natürlichen Böden könnte die Anwesenheit der organischen Bodensubstanz (SOM) die Retention von CeO<sub>2</sub>-NM verringern. Die gelöste Fraktion <0,45 µm der SOM bindet sehr schnell an NM und bildet eine sogenannte Biomolekül-Corona aus, welche die Mobilität von NM schwer vorhersagbar macht (Docter *et al.*, 2015). Dementsprechend fanden Liu *et al.* (2012) eine erhöhte CeO<sub>2</sub>-NM-Mobilität in Sandsäulen bei der Zugabe von verschiedenen organischen Substanzen. Insgesamt ist die Zahl der Publikationen zur Mobilität von CeO<sub>2</sub>-NM in Böden sehr niedrig. Besonders die Remobilisierung der Partikel aus Böden ist bisher wenig untersucht, obwohl Versuche zur Remobilisierung gerade für den Klärschlammfad ein mögliches Freisetzungsszenario darstellen können.

Tonminerale (u. a. Monazit) weisen hohe Ce-Gehalte auf, weshalb tonreiche Böden mitunter sehr hohe natürliche Ce-Hintergrundgehalte haben (Collin *et al.*, 2014). Demnach ist der Nachweis von realen CeO<sub>2</sub>-NM-Umweltkonzentrationen in Böden schwierig (<1 mg kg<sup>-1</sup> nach Gottschalk *et al.*, 2013). Um eine Methodenentwicklung vornehmen zu können, wurden zunächst vereinfachte Batchversuche durchgeführt, wobei verschiedene Böden mit CeO<sub>2</sub>-NM gespickt wurden. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Ce-Gehalte in verschiedenen Größenfraktionen der Bodensuspension. Hierbei sollte getestet werden, ob ein Nachweis von umweltrelevanten CeO<sub>2</sub>-NM-Konzentrationen trotz hoher Hintergrundgehalte in Bodensuspensionen möglich ist. Um die Nachweismöglichkeiten von CeO<sub>2</sub>-NM zu erhöhen, wurde ein Teil der Versuche mit Eu gedopten CeO<sub>2</sub>-NM (CeO<sub>2</sub>-NM<sub>Eu</sub>) durchgeführt, da die Eu-Konzentrationen in der Bodenlösung zu vernachlässigen sind. Als Voraussetzung für die Versuche muss gelten, dass das Eu-Doping (5 Gew.-%) die physiko-chemischen Eigenschaften der CeO<sub>2</sub>-NM nicht verändert (**Hypothese 1**). Des Weiteren soll die Nachweisbarkeit der NM durch das Doping in der Bodensuspension verbessert werden (**Hypothese 2**). Da vereinfachte Batchexperimente zur Untersuchung von Nanomaterialien häufig als limitiert angesehen werden (Praetorius *et al.*, 2014), dienen diese hier im Wesentlichen zur Methodenentwicklung. Um die Remobilisierung von CeO<sub>2</sub>-NM in Böden zu testen, wurden Elutionsversuche mit Bodensäulen durchgeführt. Nach der Pulverapplikation der Partikel zu einem schluffigen Luvisol wurden die Böden zunächst für 3 und 95 Tage inkubiert und anschließend mit künstlichem



Regenwasser (RW) eluiert. Aufgrund der Pulverapplikation von ungecoatetem CeO<sub>2</sub>-NM kommt es möglicherweise nicht zu einer schnellen Ausbildung einer Molekül-Corona, da dieser Effekt bisher nur für die Zugabe von gelöster organischer Substanz zu NM in Dispersion gezeigt werden konnte. Wegen der hohen Schluff- und Tongehalte des Bodens ist davon auszugehen, dass die CeO<sub>2</sub>-NM mit den Bodenkolloiden heteroaggregieren. Demnach sollte ein Großteil der applizierten CeO<sub>2</sub>-NM im Boden zurückgehalten werden (**Hypothese 3**).

## 2.1.2 Material und Methoden

### 2.1.2.1 Herstellung der Eu gedopten CeO<sub>2</sub>-NM

Die Herstellung der gedopten und ungedopten CeO<sub>2</sub>-NM erfolgte beim Projektpartner IWT (Leibniz-Institut für werkstofforientierte Technologien, Universität Bremen) mit Flammen-Spray-Pyrolyse (FSP). Während des FSP-Prozesses werden flüssige Precursor in der Flamme verdampft und atomisiert. Anschließend unterliegen die Vorläufer verschiedenen chemischen Reaktionen bei denen sich Cluster bilden (Tani *et al.*, 2002). Aus den einzelnen Clustern bilden sich durch Kollision bei hohen Temperaturen (>3000 °C) die NM (Pokhrel *et al.*, 2013). Durch das Mischen von verschiedenen Precursoren können Partikel mit einem definierten Doping hergestellt werden (Wang *et al.*, 2013).

### 2.1.2.2 Charakterisierung und Dispergierung der CeO<sub>2</sub>-NM

Die Charakterisierung der NM erfolgte in zwei Schritten, wobei zunächst das Pulver direkt nach der Herstellung am IWT analysiert wurde. Die Dispergierung der verschiedenen CeO<sub>2</sub>-NM erfolgte nach den Protokollen des Partners TUD (Technische Universität Dresden, Arbeitsgruppe Mechanische Verfahrenstechnik). Im zweiten Schritt wurden die Partikel nach Aufschluss bzw. nach Dispergierung beim Partner VdW (Verfahrenstechnik der Werkstoffrückgewinnung, Universität Bremen) und an der BGR analysiert.

Mit N<sub>2</sub>-Adsorptions-Desorptions-Methode (Quantachrome NOVA 4000e, Odelzhausen, Deutschland) wurde die primäre Partikelgröße bestimmt. Diese Methode wird nach ihren Entwicklern auch als Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET-Methode) bezeichnet. Zur Probevorbereitung für die Transmissionselektronenmikroskopie wurde das NM in Ethanol dispergiert, auf ein Kohlenstoff gecoateten Kupferträger getropft und anschließend getrocknet. Ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM, FEI Titan 80/300, Hillsboro, USA) mit verschiedenen Detektoren (energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), Elektronen Energieverlust Spektroskopie, ringförmige Dunkelfeld Spektroskopie) kam zum Einsatz.

Zur Messung des Eu/ Ce-Verhältnisses wurden 10 mg der NM in einen Glaskolben eingewogen und mit 5 ml Salpetersäure (65 % HNO<sub>3</sub>, suprapur, Merck, Darmstadt, Deutsch-

land) und 2,5 ml Wasserstoffperoxid (30 %, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, p. a. ISO EMSURE, Merck, Darmstadt, Deutschland) versetzt und im Anschluss für 2 h bei 110 °C aufgeschlossen. Nach Verdünnung mit doppelt deionisiertem Wasser (Leitfähigkeit = 0,055 µS cm, TKA, Niederelbert, Deutschland) erfolgte die Messung der Ce- und Eu-Gehalte mit ICP-OES (Ciros Vision, Spectro, Kleve, Deutschland).

Zur Herstellung der CeO<sub>2</sub>-NM-Dispersion konnte auf ein Standardprotokoll (SOP) der TUD zurückgegriffen werden. Die SOP schreibt vor, dass 50 mg des NM in 50 ml deionisiertes Wasser für 1 min dispergiert werden. Dabei soll der Energieeintrag bei 200 W liegen. Es wurden verschiedene Ultraschallfinger (Hielscher, UP200S, Teltow, Deutschland, Branson sonifier 450, Branson, Danbury, USA) mit einer 5 mm Spitze eingesetzt. Nach der Dispergierung wurde in den Proben ( $c = 1 \text{ g l}^{-1}$ ) der pH-Wert (SenTix 41 electrode, WTW, Weilheim, Deutschland, Voltcraft PH-100ATC, Conrad Electronic AG, Wollerau, Schweiz) und die Leitfähigkeit (InLab 731, Seven Easy, Mettler Toledo GmbH, Gießen, Deutschland) bestimmt. Die Messungen des HDD und des ZP erfolgten mit einem NanoZS (Malvern Instruments Ltd, Malvern, Großbritannien) nach Filtration (0,45 µm, Celluloseacetat, Whatman, Dassel, Deutschland). Bei der Messung des ZP kam eine wechselbare Küvette (DTS106061, Malvern Instruments Ltd, Malvern, Großbritannien) zum Einsatz. Nach 300 s zur Gleichgewichtseinstellung wurden fünf Wiederholungsmessungen durchgeführt, die Einstellungen für die Spannung und Blende wurden automatisch geregelt. Die Berechnung des ZP erfolgte mit der Smoluchowski Näherung aus der gemessenen elektrophoretischen Mobilität (Malvern, 2009). Die oben beschriebene SOP zur Dispergierung kam auch bei der Herstellung der geringer konzentrierten NM-Dispersionen zum Einsatz, wobei die Verdünnung auf die entsprechenden Zielkonzentrationen direkt vor Versuchsbeginn erfolgte. Um den HDD in einer verdünnten Dispersion ( $c = 100 \text{ mg l}^{-1}$ ) als Funktion des pH-Werts darzustellen, wurde der pH-Wert in den CeO<sub>2</sub>-NM-Dispersionen mit HNO<sub>3</sub> (0,1 mol l<sup>-1</sup>, puriss p. a., Sigma-Aldrich, München, Deutschland) und NaOH (0,1 mol l<sup>-1</sup>, p.a., Merck, Darmstadt, Deutschland) eingestellt. Die HDD-Messungen in den verdünnten Dispersionen erfolgten mit einem DelsaNanoC (Beckman-Coulter, Krefeld, Deutschland) nach 10 min Gleichgewichtseinstellung. Alle HDD-Messungen wurden bei 25 °C und 10-facher Wiederholung mit der Einzelmessdauer von 60 s durchgeführt.

### 2.1.2.3 Probenahme und Grundcharakterisierung der Böden

Die elf Bodenproben für die Batchversuche stammen von deutschen Ackerstandorten, wobei Ober- und Unterböden getestet wurden. Die Charakterisierung der gesiebten Böden (<2 mm) hinsichtlich pH-Wert, Leitfähigkeit, Tongehalt, Kohlenstoffgehalt (C<sub>org</sub>-Gehalt) und Kationenaustauschkapazität erfolgte wie bei Hoppe *et al.* (2014b) beschrieben.

#### 2.1.2.4 Batchversuche zur Methodenentwicklung

Für die Batchversuche wurden die verschiedenen NM-Konzentrationen (0; 0,1; 1; 10 mg kg<sup>-1</sup>) als Pulver zu elf Ober- und Unterböden appliziert, um die Dispergierbarkeit unter umweltrelevanten Bodenbedingungen zu testen. Um die Dispergierbarkeit unterschiedlicher NM aufzeigen zu können, wurden zwei Böden (Luvisol vom Standort Holtenen, Cambisol vom Standort Hagen (OECD-Standard)) mit verschiedenen NM beladen (CeO<sub>2</sub>-NM<sub>Eu</sub>, CeO<sub>2</sub>-NM-212 (OECD-Standard)). Eine umfassende Charakterisierung des OECD-Standards (CeO<sub>2</sub>-NM-212) haben Singh *et al.* (2014) vorgenommen. Für die Dispergierung der mit NM beladenen Böden wurde künstliches RW nach Siemens *et al.* (2008) verwendet. Die Dispergierung der Böden erfolgte mit einem Überkopfschüttler (5 rpm, 24 h, GFL 3040, Burgwedel, Deutschland), das eingestellte Boden-Lösungs-Verhältnis lag bei 1:5. Anschließend wurde in den Dispersionen der pH-Wert (SenTix 41 electrode, WTW, Weilheim, Deutschland) und die Leitfähigkeit (InLab 731, Seven Easy, Mettler Toledo GmbH, Gießen, Deutschland) bestimmt. Nach der Zentrifugation (**Fraktion b**, 15 min bei 1300 g, 8500i, Heraeus Cryofuge, Hanau, Deutschland) erfolgte eine Filtration (**Fraktion c**, 0,45 µm, Celluloseacetat, Whatman, Dassel, Deutschland) sowie eine Ultrazentrifugation (**Fraktion d**, 60 min bei 390000 g, Optima LXP 100, Beckman Coulter, Brea, USA). Die ultrazentrifugierten Proben wurden mit 80 µl HNO<sub>3</sub> (65 %, suprapur, Merck, Darmstadt, Deutschland) angesäuert und mit ICP-MS (7500 Series, Agilent, Santa Clara, USA) analysiert. In den Fraktionen b und c erfolgte die Messung der Ce- und Eu-Gehalte mit ICP-MS (7500 Series, Agilent, Santa Clara, USA) und/ oder ICP-OES (Ciros Vision, Spectro, Kleve, Deutschland) nach Aufschluss. Es wurde dieselbe Aufschlussmethode verwendet, die in Absatz 2.1.2.2 für den Aufschluss der reinen NM beschrieben wurde, wobei jeweils 5 ml der Bodendispersionen aufgeschlossen wurden. Der HDD und das ZP wurden mit einem Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, Malvern, Großbritannien) in Fraktion c gemessen, da diese Messungen in Fraktion b aufgrund von Sedimentation nicht möglich waren. Der HDD wurde nach 10 min Gleichgewichtseinstellung (25°C) mit 5-facher Wiederholung bei einer der Einzelmessdauer von 60 s bestimmt. Die Messung des ZP erfolgte wie in Kapitel 2.1.2.2 beschrieben.

#### 2.1.2.5 Säulenversuche mit geschütteten Bodenproben

Die gesättigten Säulenversuche wurden in Anlehnung an Hoppe *et al.* (2015) durchgeführt, wobei diese Arbeiten auf der DIN 19528 (2009) basieren. Vorversuche hatten gezeigt, dass die verschiedenen CeO<sub>2</sub>-NM-Stammdispersionen bei bodenrelevanten pH-Werten destabilisiert werden (Anhang A, Kapitel 2.1, Abbildung 32). Deshalb erfolgte die NM-Applikation zum Boden sowohl für die Batchversuche als auch für die Säulenversuche als Pulver. Für die Säulenversuche wurde ein Boden ausgewählt, der aufgrund der Bodenart hohe Ce-Hintergrundgehalte aufweist, um die Wiederfindung der NM gegen einen hohen Ce-Hintergrund testen zu können. Die CeO<sub>2</sub>-NM-Zielkonzentration im

gesiebten Boden (<2 mm) wurde auf  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  eingestellt. Die maximalen Wasserhaltekapazität (WHK) des Bodens wurde nach Schinner *et al.* (1993) bestimmt und im Versuchsboden ein Wassergehalt von 55 % der maximalen WHK eingestellt. Anschließend wurde eine Teilprobe des Bodens für 3 d und die andere Teilprobe für 95 d bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  inkubiert. Während der Inkubation im Dunklen erfolgte eine wöchentliche Kontrolle und falls nötig eine Neueinstellung des Wassergehaltes.

Nach der Inkubation wurden die Böden in Glassäulen ( $n = 3$ ) gefüllt und mit künstlichem RW (Siemens *et al.*, 2008) perkoliert. Jeweils nach dem Austausch eines Wasser-Boden-Verhältnisses von eins wurde das Säuleneluat beprobt. Die Messungen von pH-Wert, Leitfähigkeit und HDD erfolgte wie in Kapitel 2.1.2.4 beschrieben. Gleiches gilt für die Analytik nach der Fraktionierung. Zusätzlich wurde eine weitere Trennung vorgenommen, **Fraktion a** wurde nach Filtration über Faltenfilter (595 $\frac{1}{2}$ , Whatman, Dassel, Deutschland) gewonnen und anschließend wie die anderen Fraktionen aufgeschlossen und analysiert.

Alle statistischen Analysen wurden mit SPSS 22.0.0.0 (IBM Corp., Armonk, USA) durchgeführt.

## 2.1.3 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1.3.1 Charakterisierung der $\text{CeO}_2\text{-NM}$ und der $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$

Die Charakterisierung der Partikel zeigte, dass es keine Unterschiede hinsichtlich der spezifischen Oberfläche und des TEM-Durchmessers der gedopten und ungedopten  $\text{CeO}_2\text{-NM}$  gibt (Anhang A, Kapitel 2.1, Tabelle 5). Der TEM-Durchmesser bezieht sich auf die Größe der Einzelpartikel. Auch nach der Dispergierung ( $c = 100 \text{ mg l}^{-1}$ ) zeigten die Partikel bezüglich des HDD keine Unterschiede, die ungedopten Partikel haben einen HDD von 223 nm (Standardabweichung (SD) = 12 nm) und die gedopten Partikel einen HDD von 254 nm (SD = 39 nm). Die gemessenen Partikelgrößen stimmen mit der Größe der Cluster aus Einzelpartikeln überein (Abbildung 1). In der Literatur findet man häufig eine Diskrepanz zwischen kleinen TEM-Durchmessern und großen HDD, welche sich möglicherweise über die hier gezeigte Clusterbildung erklären lässt. Die DLS-Messungen geben die Größe des gesamten Clusters an, die TEM- und BET-Messungen beziehen sich auf die Größe der Einzelpartikel. Das Referenzmaterial ( $\text{CeO}_2\text{-NM-212}$ ) zeigte im Vergleich zu den synthetisierten  $\text{CeO}_2\text{-NM}$  einen ähnlichen HDD (230 nm, SD = 22 nm). Die Wiederfindungsrate für Ce der ungedopten  $\text{CeO}_2\text{-NM}$  nach dem Totalaufschluss lag bei 96,7 % (SD = 2,1 %). Bei den gedopten Partikeln lag die Wiederfindung für Ce bei 94,1 % (SD = 1,6 %) und für Eu bei 93,9 % (SD = 1,6 %).

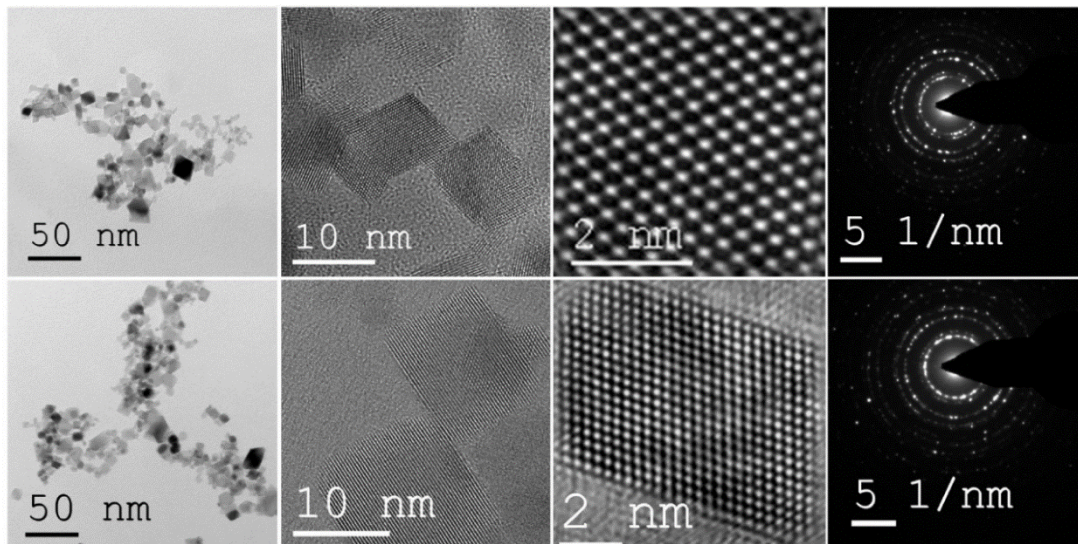


Abbildung 1: Überblick über hochauflösende Transmissionselektronenspektroskopie der ungedopten Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ , obere Reihe) und europäisch gedopten  $\text{CeO}_2\text{-NM}$  (untere Reihe). Aufnahmen vom Partner IWT.

Daraus folgt ein gewichtsbasiertes Eu/ Ce-Verhältnis von 0,053 ( $\text{SD} = 0,000$ ), dies zeigt eine gute Übereinstimmung mit der EDX-Messung (0,051) und dem avisierten Eu-Anteil von 0,05.

Zusammengefasst zeigt die Charakterisierung, dass das Eu gleichmäßig in die Gitterstruktur eingebaut wurde. Auch der HDD und das ZP blieben nach der Dispergierung der gedopten und ungedopten  $\text{CeO}_2\text{-NM}$  unverändert. Demzufolge ist davon auszugehen, dass das Doping die Partikeleigenschaften nicht verändert, weshalb die Grundvoraussetzung für die Versuche mit europäisch gedopten  $\text{CeO}_2\text{-NM}$  erfüllt sind (**Hypothese 1**). Bezüglich detaillierterer Auswertung hinsichtlich der Charakterisierung des NM sei auf den Endbericht des Partners IWT verwiesen.

### 2.1.3.2 Charakterisierung der Böden

Die ausgewählten Ackerböden zeigen eine für deutsche Ackerböden typische Variabilität der grundlegenden Bodeneigenschaften (Anhang A, Kapitel 2.1, Tabelle 6). Tabelle 7 (Anhang A, Kapitel 2.1) zeigt die wesentlichen Bodeneigenschaften und die Bodentypen der untersuchten Böden. Die Verteilung der Bodentypen der elf gewählten Ackerböden entsprach der deutschlandweiten Verteilung der Bodentypen auf Ackerstandorten (Abfrage aus der internen Labor- und Profildatenbank der BGR).

### 2.1.3.3 Batchexperimente mit Ackerböden

Um die Mobilität von  $\text{CeO}_2\text{-NM}$  in Böden abschätzen zu können, wurden Untersuchungen auf verschiedenen Größen- und Zeitskalen geplant. Dies umfasste einfache kurzfris-

tige Batchexperimente, kurz- bis mittelfristige Säulenversuche und dreijährige Feldlysimeterstudien (Kapitel 2.3 und 2.4). Die Batchexperimente dienten im Wesentlichen der Methodenentwicklung, wobei Fragen nach der Remobilisierung (Dispergierbarkeit), Auflösung, Fraktionierung und Wiederfindung von  $\text{CeO}_2\text{-NM}$  im Mittelpunkt standen. Batchexperimente sind eine einfache Methode, um zu testen, ob unterschiedliche Bodeneigenschaften einen Einfluss auf die Remobilisierung von  $\text{CeO}_2\text{-NM}$  haben. Alle untersuchten  $\text{CeO}_2\text{-NM}$  aggregierten bei bodenrelevanten pH-Werten zu Clustern im Mikrometerbereich (Anhang A, Kapitel 2.1, Abbildung 32). Deshalb wurden die NM als Pulver zum Boden zugegeben, um nanoskalige Partikel zu testen. Batchversuche werden häufig kritisiert, da es sich bei der Retention von NM um einen kinetischen Prozess handelt (Praetorius *et al.*, 2014). Cornelis (2015) diskutiert, dass die kinetische Interpretation von Batchexperimenten eine sinnvolle Verbindung zu umweltrelevanten Prozessen darstellen kann. Hier wurden Batchversuche durchgeführt, um wichtige methodische Grundlagen für komplexere Versuche zu legen. Darüber hinaus haben Batchversuche den Vorteil, dass eine hohe Anzahl an Böden und NM-Konzentrationen getestet werden können. Dies ist mit komplexeren Methoden (Säulenversuchen, Lysimeterversuchen) nicht möglich, da der Aufwand zu hoch werden würde.

Die Grundlagen der Kolloidwissenschaften sollten auch für NM anwendbar sein, da sich die Größenbereiche von Kolloiden und NM überschneiden (Hotze *et al.*, 2010). Demnach könnte die Oberflächenladung von Kolloiden und NM eine wichtige Steuergröße der NM-Mobilität in der Umwelt darstellen (Lin *et al.*, 2010). Das ZP der  $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$ -Stamm suspension ( $c = 100 \text{ mg l}^{-1}$ ) lag im positiven Bereich (ZP = 30,9 mV, SD = 5,5 mV), was im Zusammenspiel mit negativ geladenen Bodenkolloiden wahrscheinlich Aggregation induzieren würde. Zetapotential und HDD wurden in der Fraktion  $<0,45 \mu\text{m}$  nach der Zugabe von NM zu den Böden und in den Kontrollböden bestimmt (Anhang A, Kapitel 2.1, Tabelle 8). Das ZP (-19 mV, SD = 3 mV vs. -19 mV, SD = 3 mV) wurde durch die Zugabe der  $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$  nicht signifikant verändert. Wahrscheinlich ist die Anzahl der zugegebenen NM im Vergleich zur Gesamtzahl an Bodenkolloiden zu niedrig, um Veränderungen zu induzieren. Grundsätzlich liegt das ZP in einem Bereich, der nach Lin *et al.* (2010) als kolloidal instabil eingeordnet wird. Dennoch konnten nach den Batchtests sowohl Bodenkolloide als auch  $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$  in der Fraktion  $<0,45 \mu\text{m}$  nachgewiesen werden. Wahrscheinlich werden Kolloide und NM durch SOM zusätzlich sterisch stabilisiert. Nach Docter *et al.* (2015) ist die Ausbildung einer sogenannten Biomolekül-Corona ein sehr schneller Prozess. Dies könnte erklären, weshalb die Partikel bei bodenrelevanten pH-Werten in reinem Wasser vollständig aggregieren (Anhang A, Kapitel 2.1, Abbildung 32), bei den Batchversuchen mit realen Böden jedoch bis zu 10,3 % der NM in Fraktion c redispergiert wurden (Anhang A, Kapitel 2.1, Abbildung 33).

Der HDD der Bodenkolloide (256 nm, SD = 47 nm, n = 11) nach den Batchtests und der HDD der CeO<sub>2</sub>-NM<sub>Eu</sub> (254 nm, SD = 39 nm, n = 3) nach Dispergierung lagen auf einem ähnlichem Niveau, weshalb eine Verschiebung des HDD durch die NM-Zugabe nicht zu erwarten war. Demnach kann die Anwesenheit der NM in den Dispersionen nicht durch dynamische Lichtstreuung nachgewiesen werden, was ein grundlegendes Nachweisproblem für NM im Größenbereich der Bodenkolloide widerspiegelt.

Im Vergleich zu den Kontrollproben konnte in der Fraktion c, eine erhöhte Ce-Freisetzung gemessen werden (0,4 - 10,3 %), weshalb eine Remobilisierung von ungecoateten NM unter Umweltbedingungen nicht ausgeschlossen werden kann. Diese Einschätzung wird dadurch bestärkt, dass die Fraktion <0,45 µm diejenigen Partikel erfasst, die nach Kretzschmar *et al.* (1999) im Größenbereich der mobilsten Bodenkolloide (≈ 0,2 µm) liegen. Dennoch bleibt festzuhalten, dass der Großteil der zugegebenen NM in der Bodenfestphase verbleibt. Dies bestätigt die Annahmen von Pan & Xing (2012), dass Böden eine deutliche Senke für NM darstellen. Möglicherweise steuern die physiko-chemischen Bodeneigenschaften die Remobilisierung der NM, da die Menge der freigesetzten NM relativ stark variiert.

Abbildung 2 zeigt exemplarisch die Freisetzung von Ce in die drei unterschiedlichen Fraktionen für den Boden mit der niedrigsten (HS9/1) und den Boden mit der höchsten Remobilisierung (NS49/1). Nach Cornelis *et al.* (2012) ist der Tongehalt die entscheidende Steuergröße für die Retention von CeO<sub>2</sub>-NM in Böden. Der Luvisol HS9/1 weist den höchsten, der Cambisol NS49/1 den niedrigsten Tongehalt der elf untersuchten Proben auf. Die Korrelationsanalyse zeigt jedoch keine statistisch signifikanten Zusammenhänge zwischen Bodeneigenschaften und der Remobilisierung von CeO<sub>2</sub>-NM (Anhang A, Kapitel 2.1, Tabelle 9). Wahrscheinlich ist die Anzahl der Bodenproben zu niedrig, um signifikante Zusammenhänge zu finden. Batchexperimente sind insbesondere für kinetische Prozesse stark limitiert, was bei der Dateninterpretation insbesondere im Rahmen der Risikoabschätzung beachtet werden muss. Dennoch lassen sich aus den Batchversuchen grundsätzliche Informationen ableiten, welche für die Methodenentwicklung wichtig sind und dadurch die komplexeren Versuche (Säule, Lysimeter) ermöglichen.

Um zu testen, ob unterschiedliche CeO<sub>2</sub>-NM in Böden in ähnlichen Größenordnungen remobilisiert bzw. zurückgehalten werden, wurde die Batchmethode für den Luvisol aus Holtensen nicht nur mit dem CeO<sub>2</sub>-NM<sub>Eu</sub>, sondern auch mit dem OECD-Standardmaterial CeO<sub>2</sub>-NM-212 durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Remobilisierung von unterschiedlichen CeO<sub>2</sub>-NM aus Böden auf einem ähnlichen Niveau liegt. (Anhang A, Kapitel 2.1, Abbildung 34). Die gilt für alle Fraktionen b-d, was aufgrund des vergleichbaren HDD von CeO<sub>2</sub>-NM-212 (230 nm) und CeO<sub>2</sub>-NM<sub>Eu</sub> (254 nm) zu erwarten war. Dementsprechend sind diese Ergebnisse möglicherweise auch auf andere ungecoatete CeO<sub>2</sub>-NM

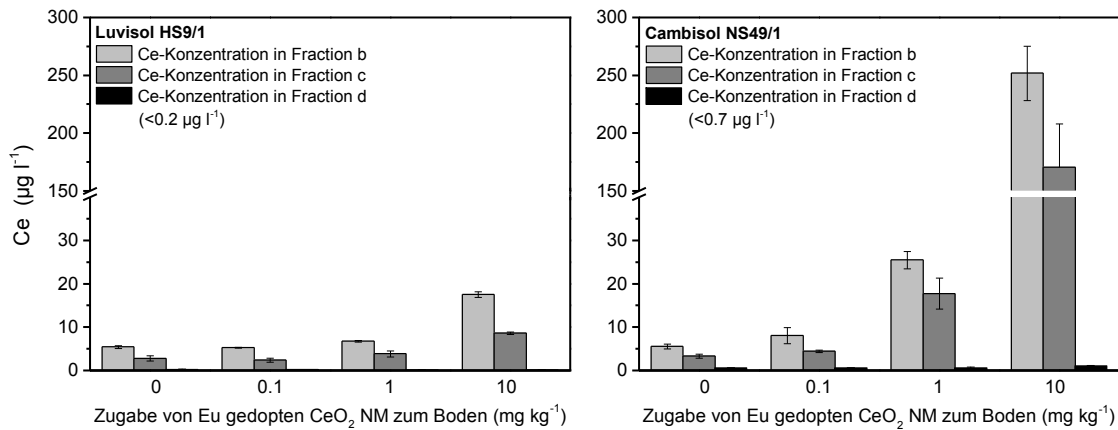


Abbildung 2: Remobilisiertes Ce (Fraktion b-d) nach 24-stündigen Batchexperimenten in dem Luvisol HS9/1 mit der niedrigsten Freisetzung im Vergleich zum Cambisol NS49/1 mit der höchsten Freisetzung. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen von drei Wiederholungen.

übertragbar, die mit FSP hergestellt wurden. Für beide NM spielte die Auflösung (Fraktion d) keine Rolle. Die Remobilisierung von  $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$  in die transportrelevante Fraktion ( $<0,45 \mu\text{m}$ ) lag auf einem eher niedrigen Niveau (2,6 %,  $\text{SD} = 1,4 \%$ ), weshalb der überwiegende Teil der NM in der Bodenfestphase zurückgehalten wurde.

Das Eu-Doping hilft bei der Identifizierung der NM der niedrigeren Zugaben, bei denen die Standardabweichung der Ce-Gehalte von Zugaben und Kontrolle hoch sind. Dies betrifft vor allen die niedrigste Applikation von  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ , bei dem die statistische Sicherheit des NM-Nachweises durch das Doping erhöht wurde. Alle Zugaben zeigen eine signifikante Verschiebung des Eu/ Ce-Verhältnisses im Vergleich zur Kontrolle (Anhang A, Kapitel 2.1, Abbildung 35). Dies trifft nur für sechs der elf Böden bei der niedrigsten Zugabe zu, weshalb fünf Böden aufgrund zu hoher Standardabweichungen bei den Eu-Messungen ausgenommen werden mussten. Dementsprechend stellt die Zugabe ( $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) die Bestimmungsgrenze der Methode dar, welche durch die natürlichen Ce- und Eu-Gehalte der Böden bestimmt wird. Die um den Hintergrund der Böden korrigierten Eu/ Ce-Verhältnisse liefern den Beweis, dass das gemessene Ce und Eu aus den zugegebenen NM stammt. Wahrscheinlich sind die NM, die in der Fraktion  $<0,45 \mu\text{m}$  nachgewiesen werden konnten nicht aggregiert, da Aggregate aus Partikeln mit einem HDD von  $254 \text{ nm}$  wahrscheinlich größere Cluster bilden würden, die den Filter nicht mehr passieren könnten. Zusammenfassend muss festgehalten werden, dass das Eu-Doping den Nachweis der NM in nur sechs von elf Böden deutlich verbessert, weshalb **Hypothese 2** für die Gesamtheit der Batchversuche abgelehnt werden muss.

In Fraktion d wurden die Ce- und Eu-Gehalte nach Ultrazentrifugation bestimmt, woraus Rückschlüsse auf die mögliche Auflösung der NM gezogen werden können. Die höchsten ionaren Ce-Anteile zeigte der Stagnosol SH 11/1 mit einer Freisetzung auf niedrigem Niveau ( $\text{Ce} = 6 \mu\text{g l}^{-1}$ ). Ähnlich niedrige ionare Freisetzungen hatten Cornelis *et al.*



(2011) für australische Böden gefunden. Die höchste ionare Eu-Freisetzung wurde in der Kontrollprobe des Stagnosols SH11/1 ( $\text{Eu} = 0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ ) gefunden. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die NM kein ionares Eu freigesetzt haben. Insgesamt bestätigen diese Ergebnisse, dass die Lanthanoide nahezu wasserunlöslich sind.

Im Wesentlichen haben die Batchversuche aufgezeigt, dass ein Großteil der zugegebenen NM in der Bodenfestphase zurückgehalten wurde, jedoch ein kleiner Anteil in die transportrelevante Fraktion  $<0,45 \mu\text{m}$  freigesetzt werden kann. In kurzzeitigen Testsystemen spielt die Auflösung der NM keine Rolle. Die Ergebnisse der Batchversuche waren mit drei Wiederholungen gut reproduzierbar, so dass ein Dreifachansatz auch für die Säulenversuche als ausreichend angenommen werden kann.

#### 2.1.3.4 Gesättigte Säulenversuche mit einem gestörten Luvisol

Der schluffige Luvisol wurde für die gesättigten Säulenversuche ausgewählt, weil dieser Boden in Batchversuchen eine mittlere Freisetzung von  $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$  gezeigt hat (Anhang A, Kapitel 2.1, Abbildung 33). Des Weiteren weisen Böden von Lössstandorten vergleichsweise hohe Ce-Hintergrundgehalte auf, weshalb der Nutzen des Eu-Dopings für den Nachweis der  $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$  bei geringen NM-Zugaben getestet werden konnte. Die Säulenversuche zeigen, dass die Freisetzung von Ce nach 3 d und 95 d Inkubation deutlich über dem natürlichen Hintergrund liegt (Abbildung 3).

Hierbei sinkt die Freisetzung, wie zu erwarten, mit der Größe der verschiedenen Fraktionen ( $a < b < c$ ). Die Freisetzung in die transport-relevante Fraktion c ( $<0,45 \mu\text{m}$ ) war für beide Inkubationszeiten auf einem sehr niedrigen Niveau. Die aufsummierte, hintergrundkorrigierte Freisetzung in Fraktion c lag nach drei Tagen bei 0,7 % der Gesamtzugabe ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Dementsprechend war die Dispergierbarkeit der  $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$  sehr niedrig, das Material scheint nach kurzfristiger Inkubation relativ immobil. Die aufsummierte NM-Freisetzung nach 95 d (Fraktion c, Applikation =  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , Remobilisierung = 1,1 %) liegt im Vergleich zur kurzfristigen Inkubation auf einem ähnlichen Niveau. Dementsprechend wird der Großteil der applizierten  $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$  in den Böden zurückgehalten, weshalb **Hypothese 3** nicht verworfen werden kann. Auch die kurzfristigen Batchexperimente hatten bereits eine Freisetzung auf einem niedrigen Niveau impliziert (Fraktion c, Applikation =  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , Remobilisierung = 2,6 %). Die Vergleichbarkeit von Säulen- und Batchversuchen wird häufig zurecht in Frage gestellt (u. a. Treumann *et al.*, 2014). Die eingesetzten Methoden dienen im Wesentlichen zur Methodenentwicklung für den Nachweis von  $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$  in der Bodenlösung. Demnach sollten diese Ergebnisse hinsichtlich des Transports der NM unter realen Umweltbedingungen nicht überbewertet werden. Inwieweit die geringe Remobilisierung der NM aus Böden auf reale

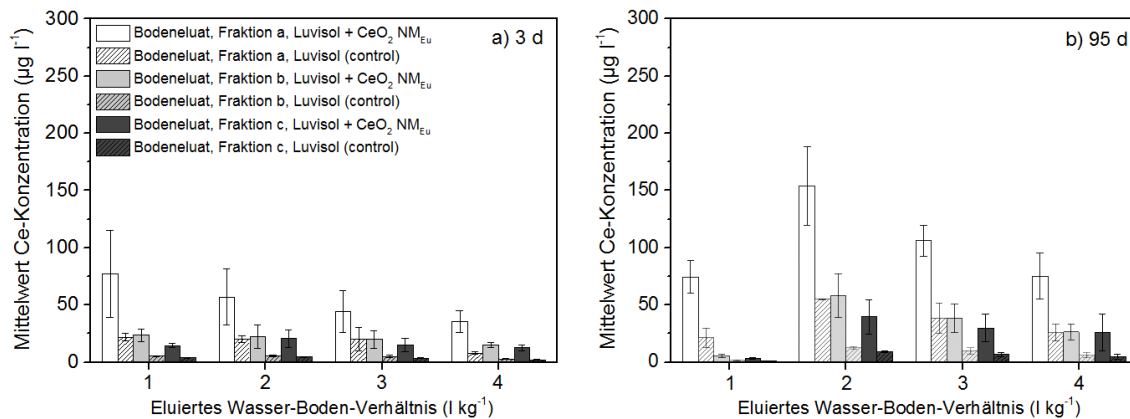


Abbildung 3: Säulenversuche mit Cerdioxid-Nanomaterial ( $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$ ) gespiktem Luvisol und ungespiktem Luvisol (Kontrolle). Die Elution der Säulen erfolgte mit künstlichem Regenwasser, die Eluate wurden fraktioniert (Fraktion a-c), die Messung der Ce-Konzentrationen erfolgte nach Aufschluss mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ . Die linke Abbildung zeigt die Ce-Konzentrationen der Eluate nach drei Tagen Inkubation, die rechte Abbildung zeigt die Ce-Konzentrationen der Eluate nach 95 d Inkubation. Die verschiedenen Elutionsschritte entsprechen jeweils dem Austausch eines gravimetrischen Wasser-Boden-Verhältnisses von eins. Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen.

Umweltbedingungen übertragbar ist, wird in Kapitel 2.5 gemeinsam mit den Ergebnissen der dreijährigen Feldlysimeterstudien diskutiert.

Zhang *et al.* (2016) zeigten in Säulenversuchen, dass die Zugabe von organischer Substanz bei der Perkolations von  $\text{CeO}_2\text{-NM}$  über Glassäulen die NM-Deposition deutlich verringerte. In dieser Studie hätte eine erhöhte SOM-Oberflächenbelegung der applizierten NM deren Remobilisierbarkeit während der Inkubation erhöhen können. Da die Remobilisierung nach 3 und 95 Tagen auf einem ähnlichen Niveau lag, konnte jedoch kein zeitlicher SOM-Effekt nachgewiesen werden. Möglicherweise sind die Ausbildung einer Molekül-Corona, wie bei Docter *et al.* (2015) beschrieben, und die Aggregation mit der Bodenfestphase schnelle Effekte, die bereits nach kurzzeitiger Inkubation abgeschlossen waren.

Die ionaren Ce- und Eu-Konzentrationen in allen Säuleneluat war kleiner als  $0,6 \mu\text{g l}^{-1}$  bzw.  $0,025 \mu\text{g l}^{-1}$  was erneut aufzeigt, dass die Lanthanoide sowohl aus dem natürlichen Hintergrund als auch aus den zugegebenen  $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$  nahezu wasserunlöslich sind. Demzufolge erfolgt die Freisetzung von Ce als Bodenkolloid, als  $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$  oder als homo- bzw. heteroaggregiertes  $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$ . Aufgrund von hohen Bestimmungsgrenzen (u. a. DLS) bzw. einem Mangel an adäquaten Techniken war eine Unterscheidung zwischen aggregierten und nicht-aggregierten  $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$  nicht möglich. Die Nachweisprobleme, die sich aufgrund der niedrigen PEC ergeben, wurden umfassend bei von der Kammer *et al.* (2012) diskutiert. Hier kann man letztlich nur spekulieren, dass

die NM in der Fraktion  $<0,45 \mu\text{m}$  nicht aggregiert waren, da zumindest größere Aggregate aus Partikeln mit einem HDD von 254 nm den Filter nicht mehr passieren sollten. Diese Partikel könnten eine hohe Mobilität im Boden aufweisen, da nach Kretschmar *et al.* (1999) die mobilsten Kolloide in der Fraktion  $<1000 \text{ nm}$  auftreten, wobei die meisten Partikel dieser Fraktion in einem Größenbereich von 200 nm liegen. Zusammenfassend kann man festhalten, dass der überwiegende Teil der zugegebenen NM im Boden akkumuliert wurde, jedoch ein geringer Teil in die transportrelevante Fraktion remobilisiert werden konnte.

Der pH-Wert bewegte sich während der vier Elutionsschritte unabhängig von der Inkubationsdauer auf einem ähnlichen Niveau (Anhang A, Kapitel 2.1, Abbildung 36 und 37). Demnach ist kein pH-Effekt hinsichtlich der unterschiedlichen Kolloid- und NM-Freisetzung zu erwarten. Die Leitfähigkeit war in beiden Versuchsansätzen beim ersten Elutionsschritt deutlich erhöht, wobei die langfristige Inkubation zur Verdoppelung der Leitfähigkeit führte. Dieser Effekt kann nicht über die Aufkonzentration von Salzen durch die Evaporation des Bodens über die Versuchsdauer erklärt werden, da zur wöchentlichen Einstellung des Wassergehalts doppelt destilliertes Wasser ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{dd}}$ ) verwendet wurde. Es kann nicht aufgeklärt werden, welcher Prozess für den starken Anstieg der Leitfähigkeit verantwortlich ist. Die ansteigende Leitfähigkeit steht im Zusammenhang mit einer ansteigenden Ionenstärke, die dafür sorgt, dass die Bodenkolloide koaguliert vorliegen (Scheffer und Schachtschabel, 2002). Dieser Effekt führt zu einer geringen Freisetzung an Bodenkolloiden und  $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$  im ersten Elutionsschritt. Durch das starke Absinken der Leitfähigkeit im zweiten Elutionsschritt, insbesondere nach 95 d Inkubation, stieg sowohl die Freisetzung an Bodenkolloiden als auch die Freisetzung an  $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$  deutlich an.

Wie schon bei den Batchexperimenten gezeigt, konnte das Eu/ Ce-Verhältnis der applizierten NM (0,05) auch in allen Eluaten der Säulenversuche nachgewiesen werden (Anhang A, Kapitel 2.1, Abbildung 38). Das natürliche Eu/ Ce-Verhältnis lag bei 0,02. Das veränderte Eu/ Ce-Verhältnis (0,05) wurde in allen Fraktionen (a-c) nachgewiesen, was aufzeigt, dass die NM in allen Fraktionen vorhanden waren. Das Eu-Doping verbessert die NM-Nachweisbarkeit in der Bodenlösung, da durch das Eu/ Ce-Verhältnis gezeigt wird, dass die hintergrundkorrigierten Ce-Gehalte aus dem applizierten  $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$  stammen. Da sich die freigesetzten Ce-Gehalte in allen Fraktionen des Luvisols deutlich vom natürlichen Ce-Hintergrund unterscheiden ließen, ist das Eu-Doping für diesen Boden nicht zwingend nötig, wird aber besonders für komplexere Versuche (Mesokosmen) empfohlen, um die mögliche Aufnahme in Pflanzen und andere Organismen besser nachverfolgen zu können.

### 2.1.4 Zusammenfassung

Der Einsatz von CeO<sub>2</sub>-NM (u. a. Poliermittel, Farben, Zuschlagstoff für Diesel) nimmt zu, weshalb auch mit einer zunehmenden Freisetzung in die Umwelt gerechnet werden muss. Die Partikel können durch atmosphärische Deposition oder durch Applikation von Klärschlamm in Böden eingetragen werden. Über den Verbleib und die Wirkung von CeO<sub>2</sub>-NM in Böden ist bisher wenig bekannt, generell gelten Böden als Senke für NM. Ziel dieser Arbeiten war es, den Verbleib und die Wirkung von CeO<sub>2</sub>-NM in Böden auf verschiedenen Maßstabsebenen zu untersuchen. Hier wurden zunächst einfache Batch- und Säulenversuche durchgeführt, um Methoden hinsichtlich des Nachweises von CeO<sub>2</sub>-NM in verschiedenen Fraktionen der Bodenlösung und in der Bodenfestphase zu entwickeln. Da geogenes Ce in Tonmineralen (z. B. Monazit) auftritt, stellt insbesondere der Nachweis von umweltrelevanten Ce-Konzentrationen eine Herausforderung dar. Um die Nachweisbarkeit der CeO<sub>2</sub>-NM zu erhöhen, wurden die Partikel mittels FSP mit Eu (5 Gew.-%) gedopt. Die gedopten Partikel wurden zunächst mit verschiedenen Methoden (u. a. ICP-OES nach Aufschluss, TEM/ EDX, N<sub>2</sub>-Adsorption, DLS) charakterisiert, um zu zeigen, dass die physiko-chemischen Eigenschaften durch das Doping nicht verändert werden. Anschließend erfolgte die Applikation der CeO<sub>2</sub>-NM<sub>Eu</sub> zu Böden, die für Batch- und Säulenversuche genutzt wurden. Dabei lag der Fokus auf der Entwicklung von Nachweismethoden (Fraktionierung, Aufschluss, ICP-MS/ OES) für NM in der Bodenlösung.

Durch das Doping mit Eu wurden die physiko-chemischen Eigenschaften der NM nicht verändert, so dass diese Partikel eingesetzt werden können, um die Mobilität von CeO<sub>2</sub>-NM in Umweltmedien abzuschätzen. Sowohl in den Bachversuchen als auch in den Säulenversuchen konnten im Vergleich zur Kontrolle erhöhte Ce- und Eu-Konzentrationen nachgewiesen werden. Dies gilt für alle partikulären Fraktionen (a-c), nicht aber für die gelöste Fraktion, was verdeutlicht, dass die Lanthanoide und CeO<sub>2</sub>-NM<sub>Eu</sub> nahezu wasserunlöslich sind. In Fraktion c (<0,45 µm) der Batchversuche zeigt die Bodenlösung im Vergleich zur Kontrolle unveränderte HDD und ein unverändertes ZP, was darauf hindeutet, dass die Zahl der Bodenkolloide die Anzahl der NM deutlich überschreitet. Möglicherweise hat auch die Ausbildung einer Biomolekül-Corona zur Ausbildung eines moderat negativen ZP geführt, so dass sich auf der NM-Oberfläche ein ähnliches ZP eingestellt hat, wie bei den Bodenkolloiden.

Aus den Batchversuchen lässt sich ableiten, dass die unterschiedlichen Böden einen Einfluss auf die Redispergierbarkeit der NM haben, eine eindeutige Steuergröße konnte aus den bodenspezifischen Charakteristika jedoch nicht ermittelt werden. Im Vergleich zu den Batchversuchen liegt die Ce-Freisetzung bei den Säulenversuchen auf einem niedrigeren, aber vergleichbarem Niveau (2,6 % Batch Holtensen vs. max. 1,1 % der Zugabe (Säule Holtensen, Tag 95)). Tendenziell lag die Gesamtfreisetzung nach 95 d Inkubation etwas höher als nach drei Tagen Inkubation, wobei dies wahrscheinlich durch die stärkere

Abnahme der Leitfähigkeit und die daran gekoppelte erhöhte NM- und Kolloidfreesetzung induziert wurde.

Die eingesetzten Analysemethoden führen zu plausiblen und reproduzierbaren Ergebnissen, weshalb die entwickelten Methoden geeignet sind, die Mobilität von CeO<sub>2</sub>-NM in Feldlysimetern zu bestimmen (Kapitel 2.4). Durch das Eu-Doping konnte die statistische Sicherheit der gemessenen Freisetzungen bei niedrigen NM-Zugaben für einige Böden erhöht werden. Die Ergebnisse aus Batch- und Säulenversuchen deuten darauf hin, dass Böden eine deutliche aber unvollständige Senke für CeO<sub>2</sub>-NM darstellen.

## **2.2 Transport von Ag-NP in strukturierten Böden im gesättigten und ungesättigten Fluss**

### **2.2.1 Einleitung**

Die zunehmende Produktion von NP führt zu ihrer Freisetzung in die Umwelt (Cornelis *et al.*, 2014). Aufgrund ihrer toxischen Wirkung ist der Umweltverbleib von Ag-NP von besonderem Interesse (Fabrega *et al.*, 2011). Über das Abwasser gelangen die Partikel in die Kläranlagen, wo sie Größtenteils im Klärschlamm abgeschieden werden (Kaegi *et al.* 2011, Kaegi *et al.* 2013). Wird der Klärschlamm landwirtschaftlich verwertet, gelangen Ag-NP in Böden (Batley *et al.*, 2013). Das Wissen über die Mobilität von Ag-NP in natürlichen Böden ist noch immer limitiert (Cornelis *et al.*, 2013), obwohl die Zahl der verfügbaren Publikationen in den letzten Jahren zugenommen hat. Bei der Freisetzung von NP in die Umwelt kommt es zu einer sehr schnellen Ausbildung einer komplexen Biomolekül-Corona (Docter *et al.*, 2015). Dementsprechend ist die organische Bodensubstanz (SOM) möglicherweise eine entscheidende Steuergröße hinsichtlich der kolloidalen Stabilität von NP in Böden. Der Einfluss der SOM auf die kolloidale Stabilität von NP ist bisher nicht eindeutig geklärt. Einerseits kann SOM die NP zusätzlich stabilisieren (Thio *et al.*, 2012), andererseits ist eine Brückenbildung zwischen SOM und NP in Anwesenheit von Ca<sup>2+</sup> (Calciumionen) möglich (Huynh & Chen, 2011). Versuche mit organischer Substanz, die aus Buchenstreu extrahiert wurde, zeigten eine erhöhte kolloidale Stabilität von sterisch- und ladungsstabilisierten Ag-NP (Hoppe *et al.*, 2014b). Demnach nimmt die Neigung der Partikel sich miteinander (Homoaggregation) bzw. mit Bodenkolloiden (Heteroaggregation) zu verbinden ab. Grundsätzlich wird die Aggregation von NP als eine der wichtigsten Steuergrößen für deren Transport und Verbleib der Partikel in der Umwelt angesehen (Cornelis *et al.*, 2014). Bei der Aggregation nimmt die Partikelgröße zu und die Partikeloberfläche ab, weshalb Mobilität und Reaktivität der NP abnehmen. Die Aggregation wird von verschiedenen substanzspezifischen Eigenschaften (u. a. Partikelladung, Partikelgröße, Partikelform, Art des Coatings) und von den Eigenschaften des um-

gebenden Mediums (u. a. Art und Konzentration der SOM, pH-Wert, Ionenstärke) gesteuert (Petosa *et al.*, 2010). Bei der Retention von NP in Umweltmedien ist deren Heteroaggregation mit Tonpartikeln wahrscheinlich der entscheidende Prozess (Hotze *et al.*, 2010). Diese Hypothese wird dadurch gestützt, dass die Retention von Ag-NP in Böden positiv mit dem Tongehalt der Böden korreliert ist (Cornelis *et al.*, 2012, Hoppe *et al.*, 2014b).

Zur Untersuchungen der Mobilität von NP werden häufig Säulenversuche durchgeführt, wobei die Säulen oft mit Glasperlen und/ oder Quarzsand gepackt sind (Petosa *et al.*, 2010). So zeigen Tian *et al.* (2010) bei der gesättigten Perkolation von Ag-NP über Sandsäulen hohe Wiederfindungsraten von 85 %. Die Retention von sterisch stabilisierten Ag-NP, in Säulen mit Sanden verschiedener Korngrößen, steigt mit der Ionenstärke und sinkender Partikelgröße des porösen Mediums (Liang *et al.*, 2013a). Bei gesättigten Säulenversuchen mit elf verschiedenen Böden und PVP stabilisierten Ag-NP zeigen alle Böden ein hohes Potential zur Retention (Cornelis *et al.*, 2013). Im Gegensatz dazu finden Sagee *et al.* (2012) hohe Durchbruchkurven für Citrat stabilisierte Ag-NP in geschütteten Bodensäulen.

Versuche mit strukturierten Böden sind sehr selten, obwohl diese Versuche die realen Bedingungen in der Umwelt besser widerspiegeln als Säulenversuche mit geschütteten Böden. Liang *et al.* (2013b) perkolieren einen strukturierten Ackerboden im gesättigten Fluss und zeigten, dass Bodenkolloide und Ag-NP durch reduzierte Ionenstärke freigesetzt werden können. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass ein Teil des freigesetzten Ag an die Tonmineralfraktion assoziiert war (ebd.). Makselon *et al.* (2017) untersuchten ebenfalls einen strukturierten Cambisol, bei den Versuchen wurden jedoch ungesättigte und unterbrochene Flussbedingungen gewählt. Der Durchbruch des AgNM-300k (Ag-NP, OECD-Standard) konnte mit einem numerischen Modell angepasst werden (Hydrus-PhreeqC), wobei das Modell aufzeigt, dass das Attachment an die Luft-Wasser-Grenzfläche während der Flussunterbrechung die Ag-NP-Retention steuert.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, das Wissen zum Transport von Ag-NP in strukturierten Bodensäulen zu erhöhen. Hierfür wurden zwei Ackerböden ausgewählt, die sich in ihren Bodeneigenschaften unterscheiden. Die Bodenart variiert zwischen einem schwach lehmigen Sand (Cambisol, Standort Hagen) und einem mitteltonigen Schluff (Luvisol, Standort Holtensen). Vorherige Studien mit diesen Böden hatten gezeigt, dass die Remobilisierung von auf den Boden applizierten Ag-NP auf einem niedrigen Niveau liegt, wobei die Remobilisierung aus dem Luvisol niedriger war als beim Cambisol. Aufgrund dieser Ergebnisse, des höheren Tongehalts und des deutlich höheren Feinporenanteils wird erwartet, dass die Retention von AgNM-300k im Luvisol sowohl im gesättigten (**Hypothese 1**) als auch im ungesättigten (**Hypothese 2**) deutlich höher liegt als im Cambisol.

## 2.2.2 Material und Methoden

### 2.2.2.1 Probenahme im Gelände

Zwei unterschiedliche Standorte (Sand vs. Schluff) wurden für die Probenahme von strukturierten Bodensäulen ausgewählt. An beiden Standorten erfolgte die Probenahme aus dem Oberboden in einer Tiefe von 0-20 cm. Vom Standort in Hagen (Niedersachsen) stammt ein Cambisol (Abbildung 4 a), die Bodenart wurde mit Hilfe der Bodenkundlichen Kartieranleitung (Ad-hoc-Ag Boden, 2006) als schwach lehmiger Sand angesprochen. Vom selben Schlag wird auch der OECD-Standardboden Refesol 01A (IME) entnommen. Die Probenahme erfolgte am 11.12.2015 nach dem Auflauf von Wintergerste. Zusätzlich zu den 16 gestochenen Bodensäulen (Höhe = 16 cm,  $\varnothing$  = 10,2 cm) wurde eine Mischprobe aus dem Pflughorizont (Ap-Horizont) entnommen. Vom zweiten Standort in Holtensen stammt ein Luvisol, dessen Bodenart als mitteltoniger Schluff angesprochen wurde (ebd.). Die Probenahme im Feld erfolgte nach dem Auflauf von Winterweizen am 31.10.2016 (Abbildung 4 b). Zusätzlich zu den 14 gestochenen Bodensäulen (Höhe = 16 cm,  $\varnothing$  = 9,8 cm) wurde eine Mischprobe aus dem Ap-Horizont entnommen.

Abbildung 5 zeigt das Vorgehen bei der Probenahme. An der Unterseite der Säule wird eine Schneide befestigt, an der Oberseite der Säule wird mittels eines Wagenhebers eine senkrecht nach unten gerichtete Kraft ausgeübt. Dadurch kann die Säule langsam und gleichmäßig in den Boden gedrückt werden. Anschließend werden die Säulen vorsichtig ausgegraben und an Ober- und Unterseite mit Schutzkappen versehen. Alle Säulen wurden bis zum Versuchsbeginn bei 2°C dunkel und trocken gelagert. Die Mischproben wurden luftgetrocknet und gesiebt (<2 mm).

### 2.2.2.2 Versuchsvorbereitungen und -ablauf

Die Säulenversuche wurden mit einer automatischen Säulenanlage der Firma emc (emc GmbH, Erfurt, Deutschland) durchgeführt (Abbildung 6). Die Perkolate (AgNM-300k, RW nach Siemens *et al.* (2008)) wurden in Glasgefäßen bevorratet. Weitere Kontaktmaterialien für das Perkolat beim Weg durch die Säule waren Teflonschläuche, die Säule (Polymethylmethacrylat und/ oder Polyvinylchlorid) und die porösen Platten (Polyamid und Polyethylen) am Ein- und Auslauf. In jedem Versuchslauf wurden vier Bodensäulen verbaut, wobei eine Säule ausschließlich mit RW perkoliert wurde, um eine Kontrolle gegenüber möglichen Kontaminationen zu generieren. Mehrere Tage vor Versuchsbeginn wurden die gestochenen Bodensäulen in die Anlage eingebaut und mit RW aufgesättigt. Anschließend erfolgte der Austausch von mehreren Porenvolumen (PV) ebenfalls mit RW, um in den vier Bodensäulen möglichst gleichmäßige physiko-chemische Bedingungen zu erzeugen. Die Aufsättigung und die gesättigten Versuche wurden im aufwärtsgerichteten Fluss gefahren. Für die ungesättigten Versuche wurden die Säulen nach der





Abbildung 4: Der Probenahmestandort in Hagen am 11.12.2015 (a), der Probenahmestandort in Holtensen am 31.10.2016 (b).



Abbildung 5: Probenahmetechnik zum Stechen und Entnehmen von Bodensäulen im Gelände.

Aufsättigung mit einem Beregnungskopf ausgestattet und von oben mit der AgNM-300k-Dispersion bzw. RW beregnet. Hierbei betrug der angelegte Unterdruck (untere Randbedingung) an der porösen Platte  $-100$  hPa. Im Anschluss an den mehrere PV andauernden Puls mit AgNM-300k erfolgte in allen Versuchen ein Wechsel zum RW. Die Säulenperkolate wurden in einem Autosampler in Reagenzgläser abgefüllt. Nach dem Versuchsende wurden zwei Säulen mit Brilliant Blue perkoliert, um präferenzielle Fließwege sichtbar zu machen. Anschließend erfolgte eine Segmentierung ( $L = 2$  cm) und Trocknung aller Bodensäulen, die nicht mit Brilliant Blue perkoliert wurden. Je Segment wurden drei Stichproben entnommen, um die Ag-Gehalte mittels ICP-MS nach Königswasseraufschluss (KWA) zu bestimmen.

### 2.2.2.3 Herstellung und Charakterisierung der AgNM-300k-Dispersion

Die Herstellung der Stammdispersion erfolgte mit Hilfe einer Methode die im vorangegangenen Projekt „UMSICHT“ vom Partner TUD entwickelt wurde. Die Ausgangsdispersion wurde in den OECD-Gefäßen mit  $H_2O_{dd}$  aufgefüllt und für 15 min in einer Ultraschallwanne (50 % Energie, Sonorex, Bandelin electronic, Berlin, Deutschland) beschallt und anschließend in einen Glaskolben überführt. Diese Prozedur wurde noch zweimal





Abbildung 6: Automatische Säulenanlage ausgestattet mit Beregnungsköpfen und Bodensäulen, unterhalb sind die wägbaren Vorratsgefäße sichtbar (a). Mit diesem Versuchsdesign werden ungesättigte Versuche gefahren. Plexiglassäule mit Luvisol gestochen am Standort Holtensen (b). Mit diesem Versuchsdesign werden gesättigte Versuche gefahren. Um mögliche Randflüsse zu visualisieren, werden teilweise Säulen aus Plexiglas eingesetzt.

wiederholt, um das AgNM-300k möglichst vollständig zu überführen. Die Ag-Wiederfindung in der Stammdispersion ( $c_{\text{soll}} = 101,6 \text{ mg l}^{-1}$ ) lag, analog zu den Ergebnissen aus „UMSICHT“ (Hoppe *et al.*, 2014a), bei ca. 80 %. Für die Säulenversuche wurde die Stammdispersion mit künstlichem RW auf eine Zielkonzentration von  $10 \text{ mg l}^{-1}$  angesetzt und anschließend mit schwerem Wasser ( $\text{D}_2\text{O}$ ) versetzt. Es erfolgte eine Aufteilung des Gesamtansatzes auf drei Vorratsgefäße aus Glas, diese wurden zu Versuchsbeginn und am Versuchsende beprobt und charakterisiert.

#### 2.2.2.4 Charakterisierung der Böden

Die Böden der beiden Säulenstandorte (Hagen, Holtensen) wurden bereits für die Batchversuche in Kapitel 2.1 genutzt. Die Grundcharakterisierung ( $C_{\text{org}}$ -Gehalt, pH-Wert, Leitfähigkeit, Bodenart) der luftgetrockneten und gesiebten ( $<2 \text{ mm}$ ) Bodenproben können Tabelle 7 (Anhang A, Kapitel 2.1) entnommen werden.

#### 2.2.2.5 Analytik von Ag-NP, Säulenperkolaten und Säulenböden

Bei dem eingesetzten Ag-NP handelt es sich um den OECD-Standard AgNM-300k. Dieses Material wurde umfangreich von Klein *et al.* (2011) charakterisiert. Die Vorratsgefäße wurden vor und nach der Perkolation durch die Bodensäulen analysiert. Hierbei wurden pH-Werte, Leitfähigkeiten, verschiedene Ag-Fractionen und HDD der Dispersionen gemessen. Diese Parameter wurden auch in den Säulenperkolaten gemessen.

Der HDD konnte nur in filtrierten Perkolaten (0,45 µm, Celluloseacetat, Whatman, Dassel, Deutschland) bestimmt werden, da in den unfiltrierten Proben die Messungen durch Sedimentation von größeren Kolloiden gestört werden. Die Zeit für die Gleichgewichtseinstellung lag bei 120 s, es wurden fünf Einzelmessungen mit einer Dauer von jeweils 60 s durchgeführt (NanoZS, Malvern Instruments Ltd, Malvern, Großbritannien).

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit (InLab 731, Seven Easy, Mettler Toledo GmbH, Gießen, Deutschland) erfolgte direkt in den unbehandelten Dispersionen und Säulenperkolaten. Auch der pH-Wert wurde direkt in den unbehandelten Proben bestimmt, wobei eine SenTix 41 Elektrode (WTW, Weilheim, Deutschland) zum Einsatz kam.

In den Säulenperkolaten und AgNM-300k-Vorratsgefäßen wurden drei verschiedene Ag-Fraktionen bestimmt. Für die Bestimmung des Ag-Totalgehalts musste die Probe unbehandelt aufgeschlossen werden. Dies erfolgte mit einem offenen HNO<sub>3</sub>-Aufschluss in Anlehnung an Hoppe *et al.* (2015). Fünf Milliliter der Probe wurden in die Aufschlussgefäße transferiert und mit 10 ml HNO<sub>3</sub> (65 %, suprapur, Merck, Darmstadt, Deutschland) für 2 h bei 130°C gekocht und anschließend mit H<sub>2</sub>O<sub>dd</sub> auf 100 ml aufgefüllt. Da die Kapazität für Gesamtaufschlüsse begrenzt war, konnten nicht alle Proben mit dieser Methode analysiert werden. Um einen vollständigen Datensatz zu generieren, wurde eine Teilprobe filtriert (0,45 µm, Celluloseacetat, Whatman, Dassel, Deutschland) und mit 80 µl HNO<sub>3</sub> angesäuert. Durch Ultrazentrifugation (60 min bei 390000 g, Beckman Coulter, Brea, USA) einer weiteren Teilprobe konnte die gelöste Ag-Fraktion in den Säulenperkolaten und in den Vorratsgefäßen bestimmt werden. Die Proben wurden nach der Ultrazentrifugation mit HNO<sub>3</sub> (80 µl, 65 %, suprapur, Merck, Darmstadt, Deutschland) angesäuert. Die Messung der Ag-, Al-, Ca-Gehalte erfolgte in allen Proben mit ICP-OES (Ciros Vision, Spectro, Kleve, Deutschland) und ICP-MS (7500 Series, Agilent, Santa Clara, USA).

Für die Bodenaufschlüsse mussten die Bodenproben zunächst gemahlen werden, wofür eine Kugelschwingmühle zum Einsatz kam. Anschließend erfolgte der Aufschluss mit Königswasser (21 ml HCl (Salzsäure, 37 %, p. a. Merck, Darmstadt, Deutschland), 7 ml HNO<sub>3</sub> (65 %, p. a. Merck, Darmstadt, Deutschland)) nach EN 16174 (2012). Für die Elementanalytik wurden ICP-MS (7500 Series, Agilent, Santa Clara, USA) und ICP-OES (Ciros Vision, Spectro, Kleve, Deutschland) genutzt. Die so bestimmten Ag-Gehalte werden nach der KWA-Methode als Ag<sub>KWA</sub> bezeichnet.

Um den Wasserfluss in den Säulen nachzuvollziehen, wurde der Tracer (D<sub>2</sub>O) zu den Perkolationsdispersionen mit AgNM-300k zugesetzt und in den Perkolaten der Säulenversuche laserspektrometrisch (Picarro L2120-i, Picarro Inc. Santa Clara, USA) analysiert.

## 2.2.3 Ergebnisse und Diskussion

### 2.2.3.1 Gesättigte Versuche mit Siedeperlen

Um die Wiederfindungsrate bzw. die Verluste von Ag-NP im Säulensystem ohne Boden zu bestimmen, wurden die Säulen mit inerten Siedeperlen befüllt und mit RW aufgesättigt. Anschließend erfolgte die Perkolation mit AgNM-300k ( $c_{\text{angesäuert}} = 6080 \mu\text{g l}^{-1}$ ) unter gesättigten Bedingungen. Nach 300 min Perkolation mit AgNM-300k wurde anschließend erneut mit künstlichem RW perkoliert. Abbildung 7 a zeigt, dass das Ag nahezu vollständig durch die Säulen durchgebrochen ist. Die Wiederfindungsrate lag beim maximalen Durchbruch bei 95 %. Die Leitfähigkeit stieg im Vergleich zur Ausgangsdispersion leicht an, der Anstieg ist jedoch auf einem sehr niedrigen Niveau, so dass keine Veränderung der kolloidalen Stabilität des AgNM-300k zu erwarten sind (Abbildung 7 b). Abbildung 7 c zeigt, dass sich die Partikelgröße im Vergleich zur Ausgangsdispersion ( $t = 0$ ) nicht verändert, falls die Partikelkonzentration ausreichend hoch ist. Wenn die Ag-Konzentration auf  $812 \mu\text{g l}^{-1}$  fällt ( $t = 670$  min), steigt der HDD deutlich an, wobei die Partikelkonzentration nah an der Bestimmungsgrenze des Messgeräts lag. Der Anstieg des pH-Werts im Vergleich zur Ausgangsdispersion lässt sich nicht erklären (Abbildung 7 d), dieser war nur zwischen 0-500 min Versuchsdauer messbar. Da in diesem Zeitraum die Partikel unverändert durch die Säule perkoliert wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die pH-Änderung die kolloidale Stabilität des AgNM-300k nicht beeinflusst hat. Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die verschiedenen Kontaktmaterialien keine wesentlichen Veränderungen des AgNM-300k verursachen, weshalb die Säulenanlage für die Untersuchung des AgNM-300k-Transports in Bodensäulen geeignet ist.

### 2.2.3.2 Gesättigte Versuche mit dem sandigen Cambisol

Der Durchbruch des  $\text{D}_2\text{O}$  im Cambisol erfolgte in den Säulen A, B, D relativ zeitgleich (Abbildung 8 a, Säule D  $\hat{=}$  Kontrolle) und deutlich vor dem Austausch eines gravimetrisch bestimmten Porenvolumens ( $\text{PV}_g$ ). Dies veranschaulicht, dass nicht das gesamte verfügbare  $\text{PV}_g$  am Fluss in der Säule beteiligt war. Abbildung 9 zeigt den Querschnitt von Säule A nach Perkolation mit Brilliant Blue am Säulenauslauf. Die präferenziellen Fließwege sind deutlich sichtbar, etwa die Hälfte des  $\text{PV}_g$  ist am Fluss beteiligt (Tabelle 1). Mit Hilfe des Brilliant Blue konnten Randfluss als Ursache für das präferenzielle Fließen ausgeschlossen werden. In Säule C liegen das  $\text{PV}_g$  und das Porenvolumen, welches aus dem Tracer-Durchbruch ( $\text{PV}_{\text{D}_2\text{O}}$ ) errechnet wurde, auf einem ähnlichen Niveau. Demnach spielen in dieser Säule präferenzielle Fließwege keine Rolle und der Durchbruch des Tracers und des AgNM-300k erfolgten deutlich später als in den Säulen A und B. Das AgNM-300k bricht in allen Säulen fast vollständig durch (Abbildung 8 c). Dementsprechend zeigte der leicht lehmige Sand eine geringe Retention des AgNM-300k. Die physiko-chemischen Parameter (Leitfähigkeit, pH-Wert) des Bodens variierten über die vier

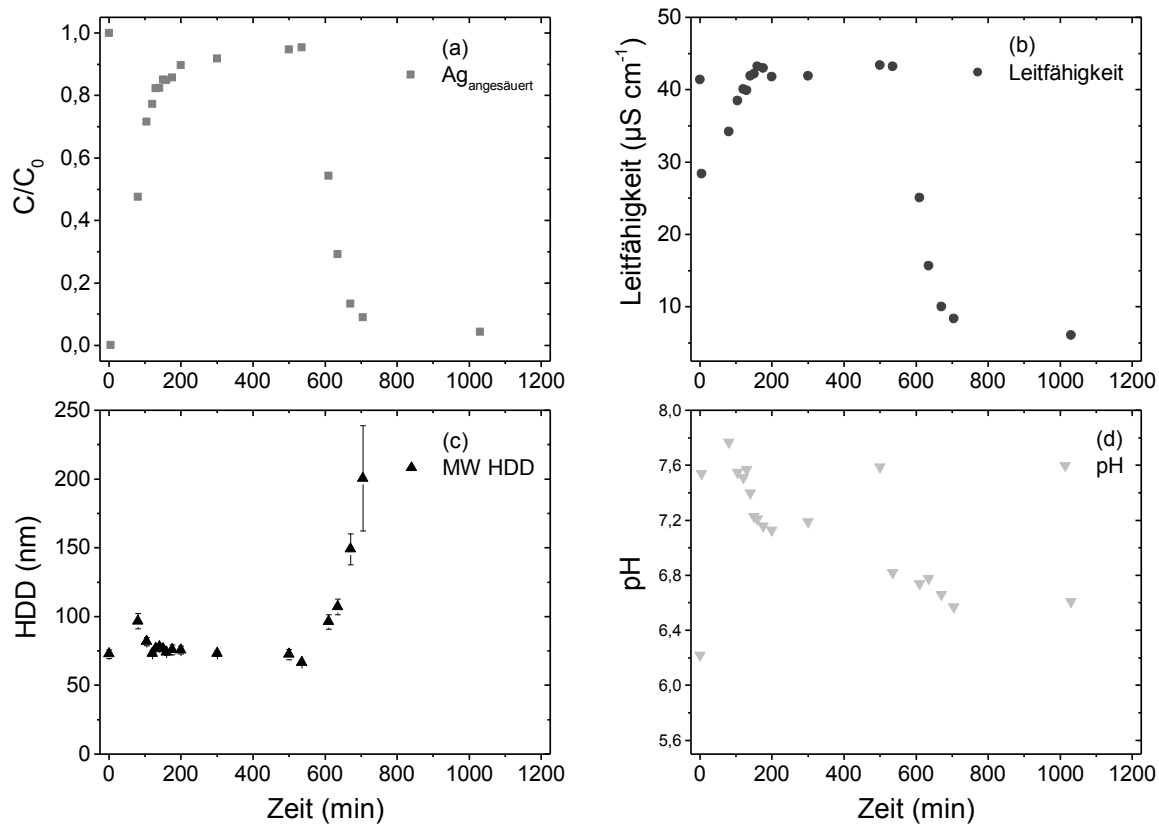


Abbildung 7: Vorversuche mit dem Säulensystem von emc zum Einfluss der Kontaktmaterialien auf Leitfähigkeit (b), pH-Wert (d), Ag-Wiederfindung (a) und hydrodynamischen Durchmesser (HDD, (c)) von Silber-Nanopartikeln. Die Werte bei  $t = 0$  stammen von den Messungen aus den Vorratsgefäßen. Bei  $t = 300$  min endet die Perkolation mit AgNM-300k, im Folgenden wurde bis zum Versuchsende mit künstlichem Regenwasser perkoliert.

Säulen (Abbildung 8 b, d). Dies hatte jedoch keinen Einfluss auf den HDD der Proben, der beim vollständigen Durchbruch denselben Wert wie in der Vorratslösung zeigte (Anhang A, Kapitel 2.2, Abbildung 39 b). In der Kontrollsäule (Säule D) war der Kolloidaustrag zu niedrig, um mittel DLS erfasst zu werden. Die niedrige Kolloidfreisetzung erklärt sich über den geringen Anteil an Kolloiden in dem schwach lehmigen Cambisol und durch den Austausch mehrerer PV vor Versuchsbeginn. Aufgrund der niedrigen Kolloidfreisetzung fehlten die Partner zur Heteroaggregation, weshalb die Partikel relativ unverändert durch den Boden perkolierten. Wie aus dem Projekt „UMSICHT“ bekannt, liegen nach der Verdünnung von AgNM-300k etwa 5-10 % des Ag als  $\text{Ag}^+$  vor (Hoppe *et al.*, 2014a). Durch die Messung des Ag-Gehalts nach Ultrazentrifugation in den Perkolaten können zusätzlich Durchbruchkurven für  $\text{Ag}^+$  geplottet werden (Anhang A, Kapitel 2.2, Abbildung 39 a). Die Auflösung von AgNM-300k als Quelle für  $\text{Ag}^+$  kann ausgeschlossen werden, da AgNM-300k über Testzeiträume von mehreren Tagen unverändert bleibt (Köser *et al.*, 2017). Als Retentionsmechanismus wird für  $\text{Ag}^+$ , anders als bei den NP nicht Aggregation, sondern Adsorption an die Bodenfestphase und an Bodenkolloide

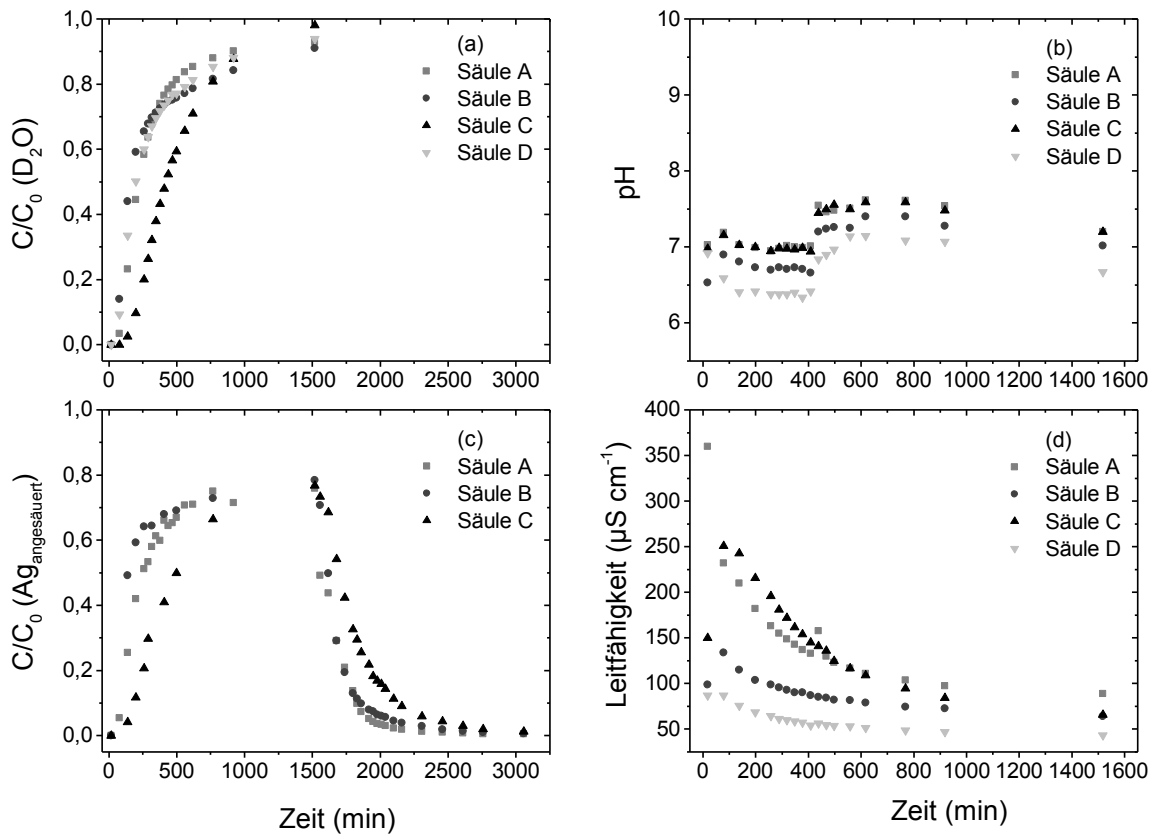


Abbildung 8: Vergleich der vier Säulen des gesättigten Versuchs mit dem Cambisol vom Standort Hagen. Säule D wurde mit künstlichem Regenwasser perkoliert, die Säulen A-C mit AgNM-300k. (a) Durchbruchkurven für schweres Wasser ( $D_2O$ ) für alle Säulen, (b) pH-Werte im Säulenauslauf für alle Säulen, (c) Durchbruchkurven für Ag nach Filtration und Ansäuern für die Säulen A-C, (d) elektrische Leitfähigkeit im Säulenauslauf für alle Säulen.

Tabelle 1: Porenvolumina der Säulen des Cambisols im gesättigten Versuch

Name	Gravimetrisch bestimmtes Porenvolumen ( $cm^3$ )	Porenvolumen via Tracer ( $cm^3$ )
Säule A	604	267
Säule B	598	175
Säule C	648	540
Säule D	583	227
Mittelwert (MW)	609	303
Standardabweichung MW	24	141

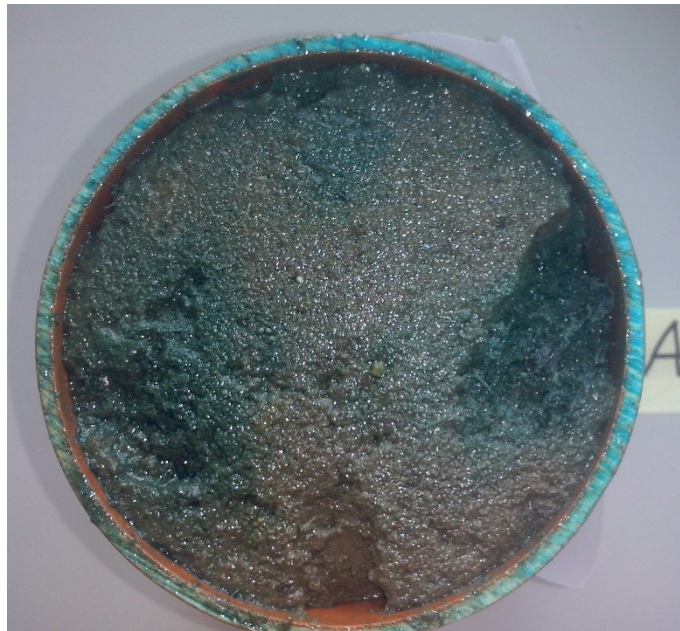


Abbildung 9: Gesättigter Versuch mit dem Cambisol vom Standort Hagen. Auslauf von Säule A nach der Perkolation mit Brilliant Blue.

angenommen. Der Durchbruch erfolgte deutlich verzögert im Vergleich zum Tracer und zu AgNM-300k, was die These der Oberflächenadsorption stützt. Der deutliche Durchbruch der  $\text{Ag}^+$  erscheint überraschend, da Batchadsorptionsversuche gezeigt haben, dass große Mengen von  $\text{Ag}^+$  von Böden adsorbiert werden (Hoppe *et al.*, 2014b). Die präferenziellen Fließwege und die geringe Menge an Bodenkolloiden könnten die verminderte Adsorption von  $\text{Ag}^+$  jedoch erklären.

Eine Ag-Gesamtbilanz konnte für diesen Versuchsansatz nicht berechnet werden. Aufgrund der sehr frühen AgNM-300k-Durchbrüche musste zunächst davon ausgegangen werden, dass es sich möglicherweise um Randflüsse handelt. Um Randflüsse auszuschließen, wurden alle Säulen mit Brilliant Blue perkoliert, eingefroren und segmentiert. Deshalb konnten keine KWA-Messungen in den Säulenböden durchgeführt werden.

### 2.2.3.3 Gesättigte Versuche mit dem schluffigen Luvisol

Der zeitliche Verlauf des Tracer-Durchbruchs im Luvisol variierte über die vier Säulen (Abbildung 10 a, Säule A-D, Säule A  $\cong$  Kontrolle). Hierbei erfolgte der Durchbruch in Säule B und C deutlich früher, was auf präferenzielle Fließwege hindeutet. Diese präferenziellen Fließwege konnten durch die Perkolation mit Brilliant Blue sichtbar gemacht werden (Abbildung 11). Es wurde deutlich, dass keine Flüsse am Säulenrand stattgefunden haben. In Säule B erfolgte der Fluss hauptsächlich durch eine Makropore, die nach dem Durchbruch des Farbtracers blau eingefärbt war. Dementsprechend war nur ein Teil des verfügbaren PV am Fluss beteiligt. Mit Hilfe der Durchbruchskurve für  $\text{D}_2\text{O}$ , das als konservativer Tracer angesehen wird, wurde das am Fluss beteiligte  $\text{PV}_{\text{D}_2\text{O}}$  bestimmt (Ta-

belle 2). Der Mittelwert des  $PV_g$  liegt bei  $560 \text{ cm}^3$  ( $SD = 26 \text{ cm}^3$ ) über die vier untersuchten Säulen. Erwartungsgemäß liegt der Mittelwert des  $PV_{D2O}$  ( $233 \text{ cm}^3$ ,  $SD = 142 \text{ cm}^3$ ) niedriger und weist eine höhere Variabilität auf. Es ist anzunehmen, dass die Wechselwirkung der mobilen mit der stationären Wasserphase zunimmt, wenn ein größeres PV am Fluss beteiligt ist. Dementsprechend lagen sowohl die pH-Werte als auch die elektrischen Leitfähigkeiten der Säulen (A, D) deutlich höher als in den Säulen B und C (Abbildung 10 b, d). Die Durchbruchkurven für Ag zeigen, dass die Retention von AgNM-300k mit steigendem durchströmten PV deutlich zunimmt (Säule B < Säule C < Säule D, Abbildung 12 b-d). Hierfür gibt es verschiedene Erklärungen. Bei konstanter Flussrate steigt die Verweilzeit der NP mit dem durchströmten  $PV_{D2O}$ , weshalb die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Wechselwirkungen (u. a. Homo- und Heteroaggregation mit anschließendem Filtrationseffekt oder Attachment an die Bodenfestphase) ansteigt. Diese Effekte könnten durch steigende elektrische Leitfähigkeit mit steigendem  $PV_{D2O}$  verstärkt werden, da diese Aggregation bzw. Attachment begünstigen können (Liang *et al.*, 2013a). Dementsprechend sollten auch die Abscheideraten in den Säulen ansteigen. Dies konnte hier nur an Säule C und Säule D getestet werden, da die anderen Säulen mit Brilliant Blue perkoliert wurden, um mögliche präferenzielle Fließwege sichtbar zu machen. Abbildung 13 zeigt, dass die Abscheiderate für Ag in Säule D deutlich höher liegt als in Säule C, wobei die Standardabweichung in den einzelnen Segmenten mitunter sehr hoch ist. Dies zeigt, dass das Ag nicht gleichmäßig, sondern entlang der Fließpfade abgeschieden wurde.

Grundsätzlich wird deutlich, dass die kleinräumige Variabilität des Wasser- und Partikeltransports in den gestochenen Bodensäulen des Standorts Holtensen sehr hoch ist. Der Durchbruch von AgNM-300k ist an die Fließmuster der Bodensäulen gekoppelt. Insbesondere Säule B zeigt fast ausschließlich präferenzielles Fließen, dementsprechend ist die Retention des AgNM-300k niedrig (Abbildung 12 b). Von Säule C nach Säule D nimmt das durchströmte PV weiter zu, was mit einer steigenden AgNM-300k-Retention einhergeht. Der Durchbruch von AgNM-300k in Säule C und Säule D erfolgte deutlich schneller als der Durchbruch der  $Ag^+$  (Abbildung 12 b-c). Dies deutet darauf hin, dass für  $Ag^+$  klassische Diffusions- und Adsorptionsprozesse die Retention bestimmen. Je höher das durchströmte PV (Matrixfluss) so niedriger der Durchbruch von  $Ag^+$ . Der hohe und fast unverzögerte Durchbruch der  $Ag^+$  in Säule B zeigt erneut präferenzielles Fließen an, weswegen Diffusion und Adsorption verringert waren. Soweit bekannt, gibt es keine weiteren Säulenversuche zum Durchbruch von AgNM-300k mit einem vergleichbaren Boden. Liang *et al.* (2013b) fanden AgNM-300k-Durchbrüche auf einem ähnlichen Niveau in einem sandigen Cambisol.

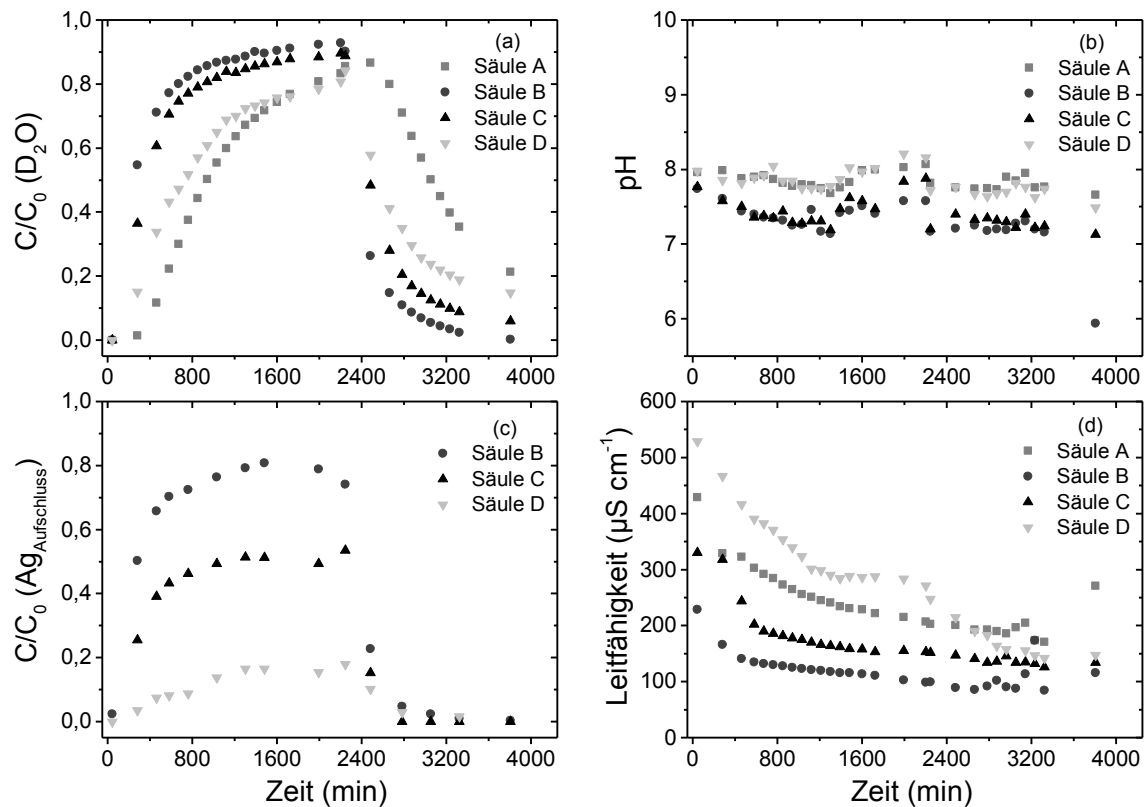


Abbildung 10: Vergleich der vier Säulen des gesättigten Versuchs mit dem Luvisol vom Standort Holtensen. Säule A wurde mit künstlichem Regenwasser perkoliert, die Säulen B-D mit AgNM-300k. (a) Durchbruchkurven für schweres Wasser ( $D_2O$ ) für alle Säulen, (b) pH-Werte im Säulenauslauf für alle Säulen, (c) Durchbruchkurven für Ag nach Aufschluss für die Säulen B-D, (d) elektrische Leitfähigkeit im Säulenauslauf für alle Säulen.

Tabelle 2: Porenvolumina der Säulen des Luvisols im gesättigten Versuch

Name	Gravimetrisch bestimmtes Porenvolumen ( $cm^3$ )	Porenvolumen via Tracer ( $cm^3$ )
Säule A	556	415
Säule B	550	99
Säule C	597	144
Säule D	537	273
Mittelwert	560	233
Standardabweichung	26	142



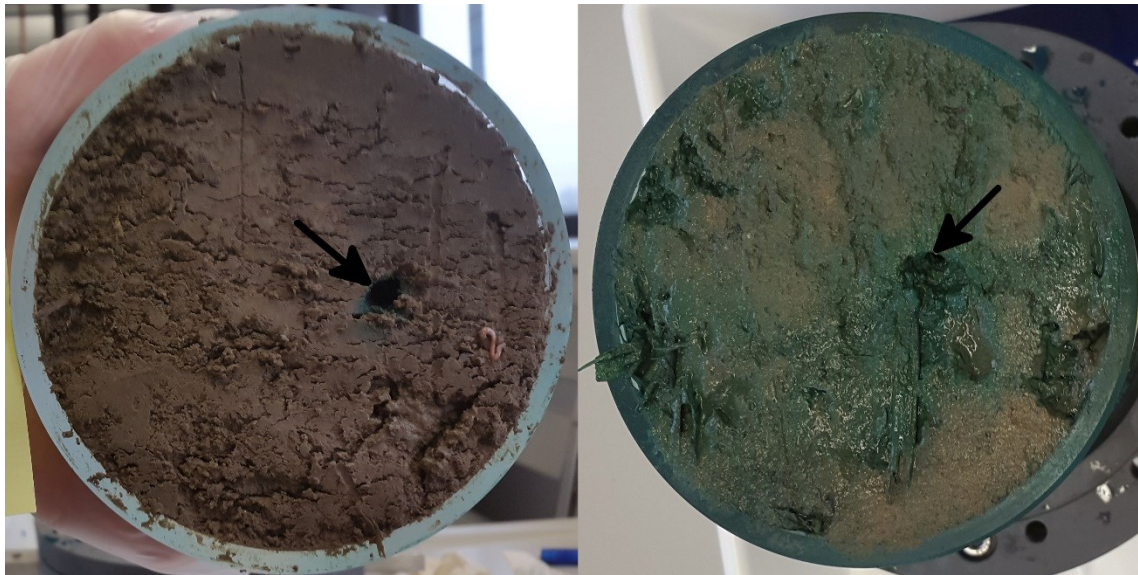


Abbildung 11: Durchgängige und eingefärbte Makropore in Säule B des Luvisols aus Holtensen, die linke Abbildung zeigt den Säulenquerschnitt in einer Tiefe von 10 cm, die rechte Abbildung zeigt den Auslauf der Säule in der Tiefe von 16 cm.

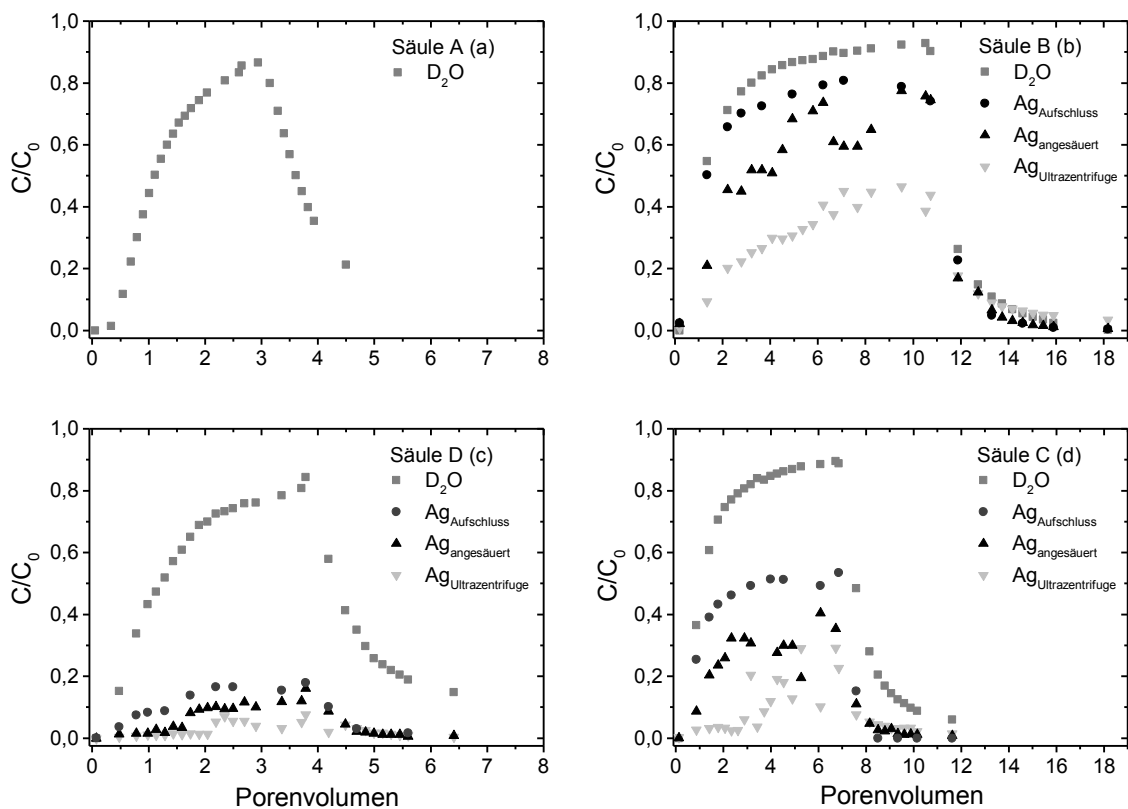


Abbildung 12: Vergleich der vier Säulen im gesättigten Versuch mit dem Luvisol vom Standort Holtensen. Säule A wurde mit künstlichem Regenwasser perkoliert, die Säulen B-D mit AgNM-300k. Durchbruchkurven des Tracers ( $D_2O$ ) im gesättigten Fluss für die Säulen des Standorts Holtensen (a-d), Durchbruchkurven für alle Ag-Fractionen (Aufschluss, angesäuert und Ultrazentrifuge) für die Säulen B-D (b-d). Aufgrund der passenderen Skalierung zeigt (c) Säule D und (d) Säule C.

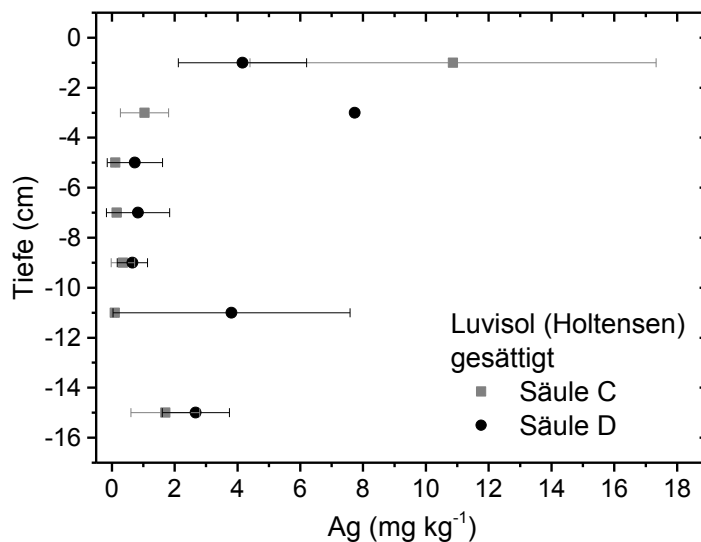


Abbildung 13: Mittelwerte der Silbergehalte (Ag) in den Bodensäulen (C, D) gemessen nach Königswasseraufschluss. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung aus drei Stichproben je Tiefe. Für den Messpunkt -3 cm (Säule D) wurde der Mittelwert aus zwei Messungen berechnet.

Cornelis *et al.* (2013) untersuchten unstrukturierte, australische Böden und finden deutlich niedrigere Durchbrüche für PVP stabilisierte Ag-NP. Eine Diskussion aller Ergebnisse aus den Säulenversuchen und deren Einordnung in den aktuellen Stand der Forschung wird in Kapitel 2.2.3.6 vorgenommen.

Für eine Massenbilanzierung stehen die Daten der Säulen C und D zur Verfügung. Für Säule C lag die Wiederfindungsrate bei 95 %. Für Säule D wurde eine niedrigere Wiederfindungsrate von 79 % errechnet, was mit den hohen Standardabweichungen der Ag-Messungen im Boden erklärt werden könnte. Die Gesamtbilanz wurde mit den jeweiligen Input- und Output-Daten nach HNO<sub>3</sub>-Aufschluss bzw. den Bodendaten nach KWA berechnet. Für den KWA wurden aus jedem Säulensegment drei Stichproben entnommen. Die drei bestimmten Ag-Gehalte innerhalb eines Segments zeigten eine hohe Variation, weshalb davon ausgegangen werden muss, dass der Ag-NP-Transport und die Ag-NP-Retention in ungestörten Bodenproben ungleichmäßig erfolgt. Für die Massenbilanzen der Säulenversuche hätte die Messung einer Mischprobe für das jeweilige Segment wahrscheinlich zu besseren Wiederfindungsraten geführt.

#### 2.2.3.4 Ungesättigte Versuche mit sandigem Cambisol

Die ungesättigten Durchbruchkurven des Tracers für alle Säulen des Cambisols wiesen eine ähnliche Form auf (Abbildung 14 a), was auch für den Durchbruch des AgNM-300k in den Säulen A-C gilt (Abbildung 14 c). Im Vergleich zum gesättigten Versuch war ein höherer Anteil des Gesamtporenvolumens am Fluss in der Säule beteiligt (Tabelle 3). Demnach erfolgt der Durchbruch des AgNM-300k deutlich langsamer, was die Versuchsdauer erhöht. Durch die längere Verweildauer steigt die Wahrscheinlichkeit der Ag-NP-

Retention in den Säulen. Abbildung 14 c zeigt einen verzögerten und niedrigeren Ag-Durchbruch in Säule C. Das  $PV_g$  ( $556 \text{ cm}^3$ ) in Säule C war nur unwesentlich größer als das  $PV_{D2O}$  ( $506 \text{ cm}^3$ ). Demnach wurde fast das gesamte  $PV_g$  durchströmt, die Säule lag nah an der Sättigung. Die Ergebnisse der Säulen A-C zeigen, dass mit der Zunahme des durchströmten PV auch die Retention von AgNM-300k ansteigt.

Der pH-Wert in den Perkolaten stieg während der Versuche deutlich an, wobei der Verlauf über die unterschiedlichen Säulen ähnlich war (Abbildung 14 b). Grundsätzlich erscheint die Variabilität des pH-Werts über die vier Säulen hoch, die Ausgangswerte waren für einen Ackerboden relativ niedrig, was sich jedoch mit dem schwach gepufferten Ausgangsmaterial erklären lässt. Frühere Arbeiten hatten gezeigt, dass niedrige pH-Werte in Böden zur Aggregation von Ag-NP führen können (Hoppe *et al.*, 2014b). Ob die unterschiedlichen pH-Werte für die Unterschiede in der Retention der Ag-NP verantwortlich sind, kann nicht abschließend geklärt werden, da die Versuche letztlich einen Black-box-Ansatz darstellen. Da die Ag-Retention mit sinkendem pH-Wert abnimmt, ist der pH-Wert hier wahrscheinlich nicht die entscheidende Steuergröße.

Die Leitfähigkeit in den Säulen A-C lag zu Versuchsbeginn auf einem ähnlichen und niedrigen Niveau ( $149\text{-}257 \mu\text{S cm}^{-1}$ , Abbildung 14 d), sie sinkt bei der Perkolation mit AgNM-300k und künstlichem RW weiter ab, so dass die niedrige Ionenstärke eher Dispersion (Aufweitung der diffusen Doppelschicht) als Aggregation unterstützt. Der Einfluss der variierenden Leitfähigkeit auf die Ag-NP-Retention in den Säulen wird demnach als gering angesehen. Andere Autoren (u. a. Liang *et al.*, 2013b) hatten in Säulenversuchen mit Ag-NP gezeigt, dass eine Erhöhung der Leitfähigkeit zu einer erhöhten Retention von Ag-NP in Bodensäulen führen kann.

Am Ende dieses Versuchs wurde die Leitfähigkeit künstlich erhöht ( $10 \text{ mmol l}^{-1}$  Kaliumnitrat ( $\text{KNO}_3$ ) bei  $t = 10000 \text{ min}$ ), um eine Freisetzung von  $\text{Ag}^+$  zu induzieren. In der AgNM-300k-Dispersion liegt ein Anteil als  $\text{Ag}^+$  vor ( $c = 465 \mu\text{g l}^{-1}$ ,  $\text{SD} = 29 \mu\text{g l}^{-1}$ ), weshalb auch die Adsorption von  $\text{Ag}^+$  getestet werden konnte. Die Erhöhung der Leitfähigkeit führte nicht zu einer erhöhten Freisetzung von Ag (Abbildung 14 c), was auf eine irreversible Retention der  $\text{Ag}^+$  hindeutet. Die Massenbilanz konnte nur für Säule A und B errechnet werden, weil Säule C und D für Multistep-Outflow-Experimente genutzt wurden. Da ein unvollständiger Durchbruch des AgNM-300k festgestellt wurde, muss das Ag an der Bodenfestphase zurückgehalten worden sein. Dies verdeutlicht Abbildung 15, wobei in der oberen Bodentiefe die höchsten  $\text{Ag}_{\text{KWA}}$ -Konzentrationen gemessen wurden, was den Erwartungen entspricht. Die Massenbilanz für die Säule A ergibt eine Gesamtwiederfindung von 78 %, die Wiederfindungsrate für Säule B beträgt 110 %. Grundsätzlich liegen sowohl die Ag-Durchbruchskurven (Abbildung 16 a, b) als auch die Abscheideraten in der Säule auf einem vergleichbaren Niveau.

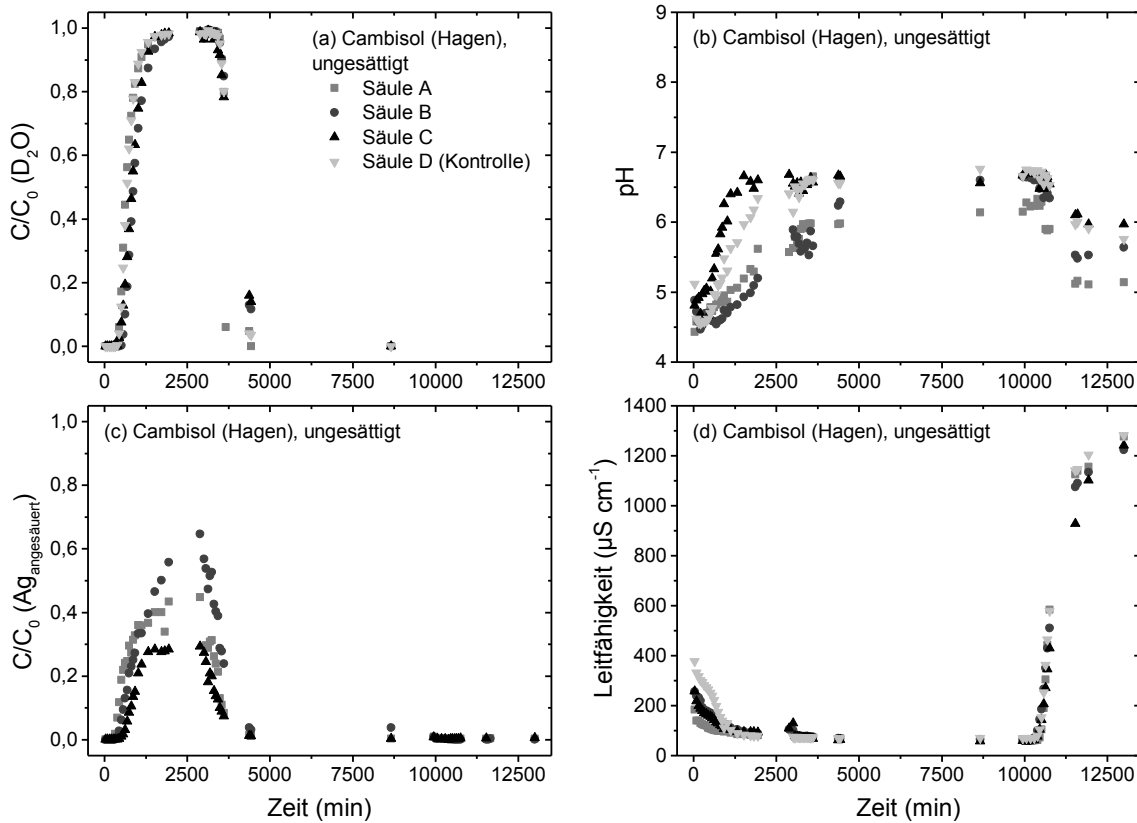


Abbildung 14: Vergleich der vier Säulen der ungesättigten Versuche mit dem Cambisol vom Standort Hagen, (a) Durchbruchkurven der Säulen A-D für schweres Wasser ( $D_2O$ ), (b) pH-Werte im Säulenauslauf, (c) Durchbruchkurven für Ag nach Filtration und Ansäuern für die Säulen A-C, (d) elektrische Leitfähigkeit im Säulenauslauf für alle Säulen. Von 0-3000 min wurde mit AgNM-300k perkoliert, von 3000-10000 min mit künstlichem Regenwasser (RW) und von 10000-13000 min mit 10 mmol  $KNO_3$ -Lösung.

Tabelle 3: Porenvolumina der Säulen des Cambisols im ungesättigten Versuch

Name	Gravimetrisch bestimmtes Porenvolumen ( $cm^3$ )	Porenvolumen via Tracer ( $cm^3$ )
Säule A	593	406
Säule B	530	375
Säule C	556	505
Säule D	615	407
Mittelwert (MW)	574	422
Standardabweichung MW	33	49

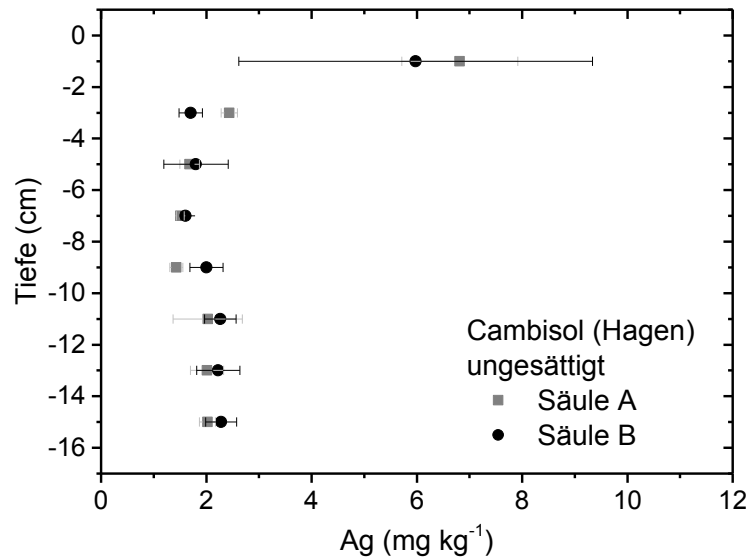


Abbildung 15: Wiederfindung von Silber (Ag) nach Königswasseraufschluss des Cambisols in den Säulen A und B des ungesättigten Versuchs.

Die Unterschiede in den Wiederfindungsraten lassen sich wahrscheinlich mit der hohen Standardabweichung der Retention in den obersten Säulensegmenten erklären. Abbildung 16 a und b zeigen, dass das AgNM-300k vor dem konservativen Tracer durchbricht, hierbei könnte der Effekt der „pore size exclusion“ auftreten. Bei diesem Effekt verhindert die Größe der Partikel ihr Eindringen in Mikroporen. Dies wurde für Heteroaggregate aus Ag-NP und Bodenkolloiden bei Cornelis *et al.* (2013) diskutiert. Der Porengrößenausschluss für AgNM-300k erscheint bei dem gemessenen HDD beim vollständigen Durchbruch (51-111 nm) eher unwahrscheinlich.

Der Durchbruch der  $\text{Ag}^+$  erfolgt nach dem Durchbruch des  $\text{D}_2\text{O}$  und ist deutlich verringert gegenüber der  $\text{Ag}^+$ -Konzentration im Vorratsgefäß. Demnach kann klassische Adsorption an die Bodenfestphase und Bodenkolloide angenommen werden. Der deutliche Durchbruch von  $\text{Ag}^+$  war nicht erwartet worden, da Batchadsorptionsversuche mit  $\text{Ag}^+$  eine deutlich höhere Retention vorhergesagt hatten (Hoppe *et al.*, 2014b). Dies deutet darauf hin, dass die Übertragbarkeit von einfachen Batchversuchen auf komplexere Säulenversuche nicht immer zulässig ist.

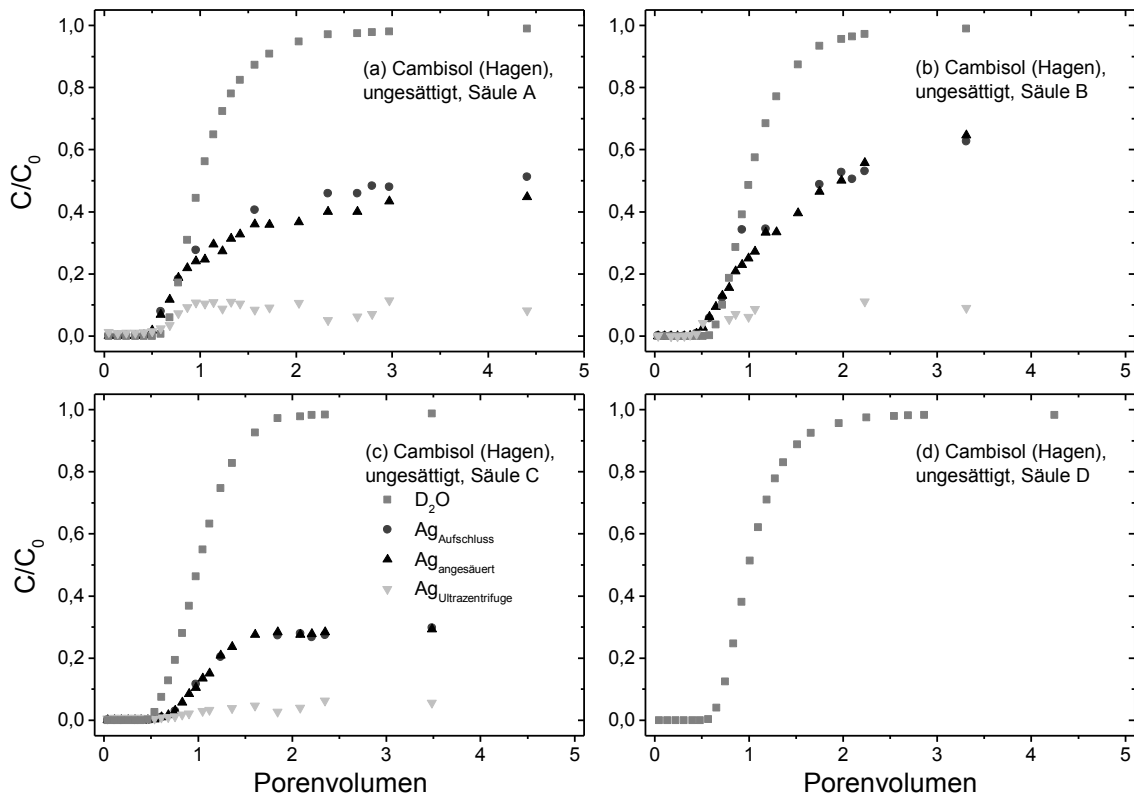


Abbildung 16: Vergleich der vier Säulen im ungesättigten Versuch mit dem Cambisol vom Standort Hagen. Die Säulen A-C wurden mit AgNM-300k perkoliert, Säule D mit künstlichem Regenwasser. Durchbruchkurven für schweres Wasser ( $D_2O$ ), Silber (Ag) nach Filtration und Ansäuern sowie Silberionen ( $Ag^+$ ) nach Ultrazentrifugation. Dargestellt sind die Ergebnisse bis zum Austausch von fünf Porenvolumen (PV), das PV wurde mit Hilfe des  $D_2O$ -Durchbruchs berechnet.

### 2.2.3.5 Ungesättigte Versuche mit dem schluffigen Luvisol

Die Säule A (Kontrolle) ist während der Perkolation mit RW wahrscheinlich verschlammte, weshalb trotz einer unteren Randbedingung (-100 hPa) kein RW perkoliert werden konnte. Demzufolge können hier keine weiteren Ergebnisse der Kontrolle gezeigt werden. Da in den bisherigen Versuchen mit dem Luvisol keine Kontaminationen mit Ag-NP aufgetreten sind, kann dies auch für den letzten Versuchslauf angenommen werden. Der ungewöhnliche Verlauf des Tracer-Durchbruchs in Säule D deutet auf eine Veränderung der Porenstruktur während der Beregnung mit AgNM-300k hin (Abbildung 17 a und c). Zunächst brechen Tracer und Ag präferenziell durch die Säule, nach  $t = 1000$  min veränderten sich das Fließmuster, sodass anschließend Matrixfluss wie in Säule B dominiert.

Nach Versuchsende zeigen die Säulen einen mittleren volumetrischen Wassergehalt (WG) von 28 % ( $V_{WG\_Säule\_B} = 483 \text{ cm}^3$ ,  $V_{WG\_Säule\_C} = 463 \text{ cm}^3$ ,  $V_{WG\_Säule\_D} = 471 \text{ cm}^3$ ). Das über den Durchbruch des konservativen Tracers berechnete durchströmte Porenvolumen lag für Säule C auf einem deutlich niedrigeren Niveau (Tabelle 4), weshalb nur ein

kleiner Anteil des gesättigten Porenraums am Wasser- und Ag-NP-Transport beteiligt war. Dies deutet auf präferenzielles Fließen hin. Dieser Effekt wurde zu Versuchsbeginn auch in Säule D beobachtet. Die Bodenart des Luvisols setzt sich aus Schluff (81 %) und Ton (13,4 %) zusammen, weshalb bei der unteren Randbedingung von -100 hPa (Mittelwert obere Randbedingung, Fluss = 17 ml h<sup>-1</sup>) die Grobporen entwässert sind und Matrixfluss den Wasser- und Stofftransport steuern sollte. Dies wurde anfänglich nur für Säule B nachgewiesen. Wie oben beschrieben, erfolgte in Säule D während der Beregnung eine Veränderung der Porenstruktur, sodass der präferenzielle Fluss im Versuchsverlauf in Matrixfluss überging. Trotz des präferenziellen Fließens in den Säule C und D kommt es zur fast vollständigen Retention des AgNM-300k in den Säulen (Abbildung 17 c). Möglicherweise induziert die Ausbildung einer Luft-Wasser-Grenzfläche, wie bei Makselon *et al.* (2017) beschrieben, die Retention der AgNM-300k insbesondere in den obersten Säulensegmenten. In diesem Fall würden die Ag-NP an den Grenzflächen aggregieren, das Perkolat mit dem konservativen Tracer jedoch präferenziell durch die Säule fließen. Diese Hypothese wird durch die Ergebnisse der Ag<sub>KWA</sub>-Gehalte in den Säulensegmenten bestätigt. Abbildung 18 zeigt, dass das Ag vorwiegend in den oberen Säulensegmenten zurückgehalten wurde. Die unerwartete Abscheidung im untersten Segment für Säule D, lässt sich mit den Durchbruchkurven des Tracers und der Ag-NP erklären. Zunächst erfolgte der Fluss in Säule D durch einen präferenziellen Fließweg, was zum frühen und gleichzeitigen Durchbruch von D<sub>2</sub>O und Ag-NP geführt hat. Nach 1000 min kam der präferenzielle Fluss, möglicherweise durch Verschlammung, zum Erliegen. Die Durchbruchskurve für D<sub>2</sub>O verläuft nun identisch mit der Kurve von Säule B. Dies erhöht die Verweilzeit der Ag-NP in der Säule, weshalb die Ag-NP Retention in der Säule weiter zunimmt. Der hohe Gehalt an Ag in den untersten Säulensegmenten könnte durch den anfänglich präferenziellen Fließweg erklärt werden, da die Partikel schnell dorthin transportiert und dort größtenteils zurückgehalten wurden. Mit dem Wechsel zum Matrixfluss erfolgte dann auch in Säule D die Abscheidung der Partikel in den obersten Säulenschichten.

Abbildung 17 b und d zeigen, dass die Ag-Gehalte von der Gesamtfraktion (Ag<sub>Aufschluss</sub>) über die Fraktion <0,45 µm (Ag<sub>angesäuert</sub>) hin zur gelösten Fraktion (Ag<sub>Ultrazentrifuge</sub>) deutlich abnehmen. Demnach ist der Anteil an gelöstem Ag sehr niedrig, weshalb ausgeschlossen werden kann, dass die Ag-NP vollständig aufgelöst wurden. Deshalb war der Großteil des durch die Säulen perkolierten Ag entweder kolloidal assoziiert oder liegt als Ag-NP vor. Aufgrund der sehr niedrigen Freisetzung <21 µg l<sup>-1</sup> war keine weitere Aufklärung bezüglich der Spezierung möglich.

Die Gesamtbilanz wurde mit den jeweiligen Input- und Output-Daten nach HNO<sub>3</sub>-Aufschluss bzw. den Bodendaten nach KWA berechnet. Im Vergleich zu den anderen Ansätzen (Kapitel 2.2.3.3 und 2.3.3.4) wurden zusätzlich Mischproben aus den Säulensegmenten entnommen. Diese geben die tatsächlichen Ag-Gesamtgehalte besser wieder als die

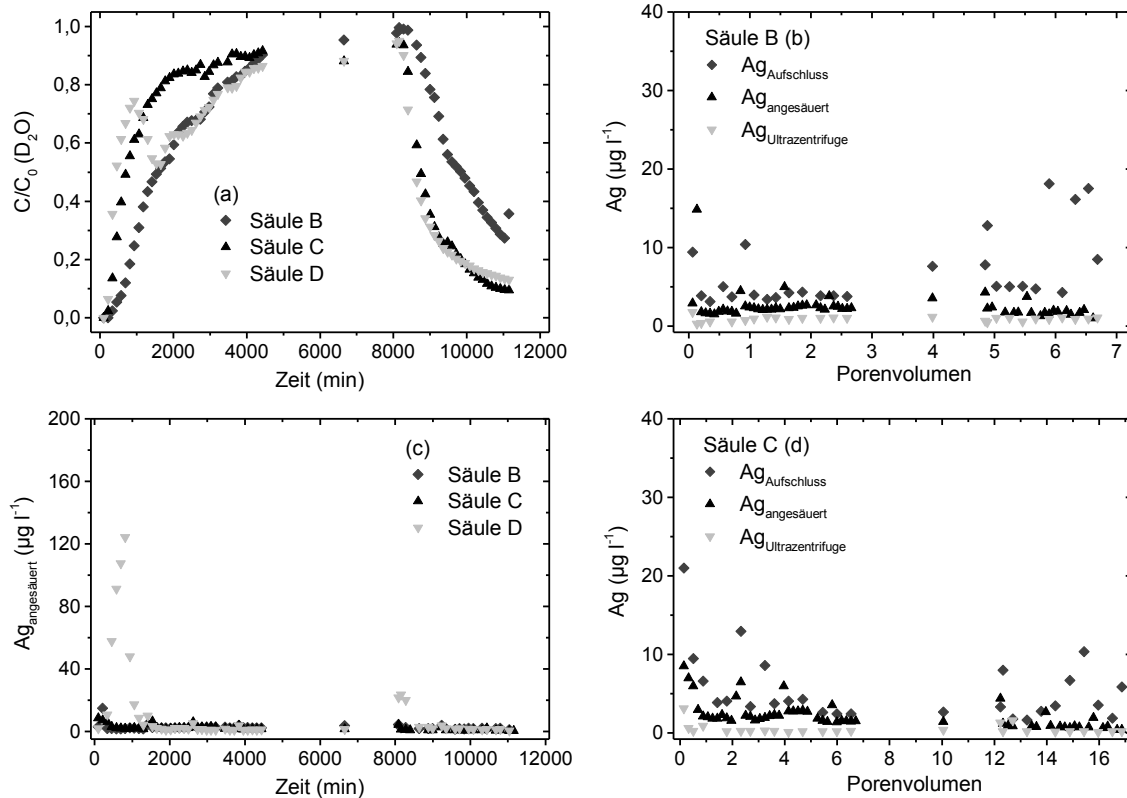


Abbildung 17: Vergleich der drei Säulen der ungesättigten Versuche mit dem Luvisol vom Standort Holtensen. (a) Durchbruchkurven der Säulen B-D für das schwere Wasser (D<sub>2</sub>O). (c) Ag-Konzentrationen nach Filtration und Ansäuern für die Säulen B-D. Bis 8100 min wurde mit AgNM-300k perkoliert und anschließend mit künstlichem Regenwasser. (b und d) Ag-Konzentrationen in den verschiedenen Fraktionen von Säule B und C dargestellt über das durchflossene Porenvolumen. Das durchflossene Porenvolumen wurde aus dem Tracer-Durchbruch berechnet.

Tabelle 4: Porenvolumina der Säulen des Luvisols im ungesättigten Versuch

Name	Gravimetrisch bestimmtes Porenvolumen (cm <sup>3</sup> )	Porenvolumen via Tracer (cm <sup>3</sup> )
Säule B	554	448
Säule C	572	188
Säule D	578	n.d. <sup>1</sup>
Mittelwert (MW)	568	-
Standardabweichung MW	13	-

<sup>1</sup>Keine Auswertung möglich, da sich die Porenstruktur während des Versuchs verändert hat.



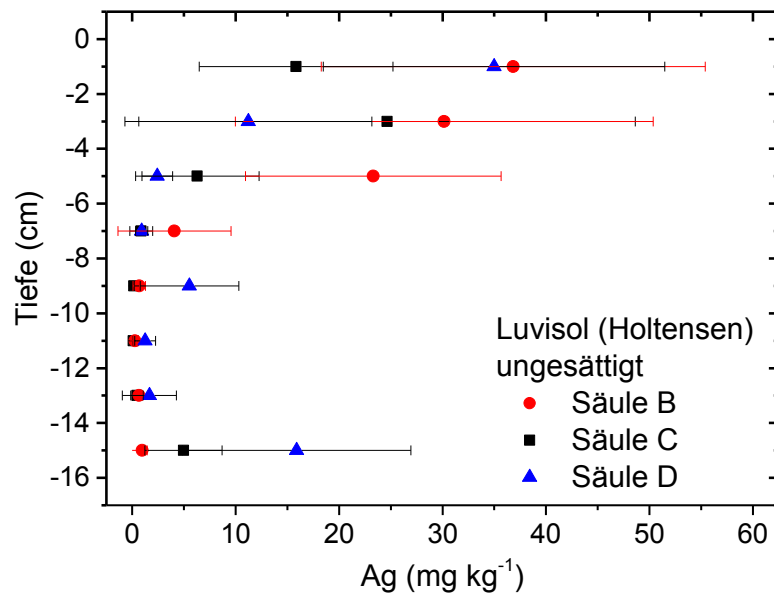


Abbildung 18: Wiederfindung von Silber (Ag) in 2 cm breiten Segmenten der Säulen B-D des Luvisols. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Stichproben pro Segment.

Mittelwerte aus drei Stichproben, die eine hohe Variabilität aufwiesen. Deshalb wurden die Ag-Wiederfindungsraten mit den KWA-Messungen aus der Mischprobe berechnet. Dadurch zeigt sich eine deutlich bessere Ag-Gesamtwiederfindung, die im Mittel der drei Säulen bei 96 % (SD = 11 %) lag.

Mit Ausnahme des anfänglichen Durchbruchs in Säule D ( $\text{Ag}_{\text{Aufschluss}} < 110 \mu\text{g l}^{-1}$ ) waren alle anderen  $\text{Ag}_{\text{Aufschluss}}$ -Messwerte  $< 21 \mu\text{g l}^{-1}$ . Beim Vergleich der Ag-Durchbrüche mit der mittleren Ag-Konzentration ( $7623 \mu\text{g l}^{-1}$ ) in den Vorratsgefäßen wird deutlich, dass der Ag-Durchbruch für alle Säulen auf einem extrem niedrigen Niveau lag. Als Ursachen für die deutlich höhere Retention im Vergleich zur gesättigten Versuchsvariante kommen die längere Verweilzeit, der verringerte Ag-NP Abstand zur Bodenmatrix sowie die Ausbildung einer Wasser-Luft-Grenzfläche in Frage. Auch die Veränderung der physiko-chemischen Bedingungen der Bodenlösung könnten die Retention der Ag-NP in den Säulen induziert haben. Abbildung 40 (Anhang A, Kapitel 2.2) zeigt jedoch, dass die Veränderung von pH-Wert und Leitfähigkeit auf einem sehr niedrigen Niveau liegen, so dass mit Blick auf die bisherigen Versuche nicht davon auszugehen ist, dass diese Parameter einen starken Einfluss auf die Retention haben. Hinsichtlich einer weiterführenden Diskussion zu den Ursachen der höheren Retention im Vergleich zur gesättigten Versuchsvariante sei auf das anschließende Kapitel 2.2.3.6 verwiesen.

### 2.2.3.6 Abschließende Diskussion

Im Folgenden sollen zunächst die *Ergebnisse der gesättigten Versuche* verglichen und diskutiert werden. In beiden Ansätzen wurde deutlich, dass falls präferenzielle Fließwege

in den Säulen auftreten, diese den Wasser- und Ag-NP-Transport in den Säulen beschleunigen. Im Cambisol zeigten drei der vier Säulen präferenzielle Fließwege und damit verbunden einen fast vollständigen Durchbruch des AgNM-300k. Auch bei Matrixfluss (Säule B) wurde ein fast vollständiger AgNM-300k-Durchbruch nachgewiesen. Im Luvisol zeigten alle Säulen präferenzielle Fließwege, da das zur Verfügung stehende  $PV_g$  nicht vollständig durchflossen wurde. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem  $PV_{D2O}$  auch die Retention des AgNM-300k in den Säulen zunimmt. Hierfür kommen mehrere Mechanismen in Frage, wobei diese mit den eingesetzten Methoden nicht vollständig aufzuklären sind. Die Aggregation von NP in der Umwelt wird als kinetischer Prozess angesehen (Hotze *et al.*, 2010). Die Verweilzeit der NP in den Säulen steigt mit ansteigendem  $PV_{D2O}$ , weshalb die Wahrscheinlichkeit ansteigt, dass die Partikel mit Kolloiden oder der Bodenfestphase heteroaggregieren. Dies erhöht die direkte Abscheiderate (Wechselwirkung mit der Bodenfestphase) und die indirekte Abscheiderate (z. B. Filtration von Heteroaggregaten) der Ag-NP in den Säulen. Abbildung 12 b-d und Abbildung 17 b-d zeigen, dass der Verbleib der Ag-NP in den Säulen mit dem Luvisol dieser Theorie folgt. Je höher das  $PV_{D2O}$  so höher die Retention der Ag-NP, was für einen mitteltonigen Schluff zu erwarten war. Im Gegensatz dazu zeigt der schwach lehmige Cambisol keinen deutlichen Zusammenhang zwischen  $PV_{D2O}$  und der Retention der Ag-NP. Möglicherweise sind die Retentionskapazität der Bodenfestphase aufgrund der geringeren Oberfläche und die Heteroaggregation aufgrund der geringeren Anzahl an Bodenkolloiden limitiert. Grundsätzlich kann **Hypothese 1**, nach der die Retention der Ag-NP im gesättigten Fluss im Luvisol höher ist als im Cambisol, nicht widerlegt werden. Beide Böden wurden bei Hoppe *et al.* (2015) in Batchexperimenten und in unstrukturierten Säulenremobilisierungsversuchen untersucht. Die Batchexperimente zeigten eine deutlich höhere Retention der Ag-NP im Luvisol (ebd.), was sich mit den hier aufgeführten Durchbruchkurven deckt. Ein direkter Vergleich der verschiedenen Säulenversuche (Perkolation vs. Remobilisierung) ist nicht möglich, da die Versuchsbedingungen zu stark variieren.

Die **Ergebnisse der ungesättigten Säulenversuche** unterscheiden sich deutlich von denen der gesättigten Versuche. Im tonig-schluffigen Luvisol erfolgte eine vollständige Ag-NP-Retention, wogegen der Cambisol einen deutlichen Durchbruch von Ag-NP aufwies. Grundsätzlich wurde vor den Versuchen davon ausgegangen, dass durch das Anlegen einer unteren Randbedingung (-100 hPa) die groben Poren nicht mehr am Fluss in der Säule beteiligt sind, woraus Matrixfluss resultiert. Im ungesättigten Fluss waren die Verweilzeiten höher und die Ag-NP Abstände zur Matrix geringer, so dass auch die Wahrscheinlichkeit für Attachment (Ag-NP vs. Matrix), Aggregation (Ag-NP vs. Bodenkolloide) bzw. Adsorption ( $Ag^+$  vs. Matrix) höher ist. Dementsprechend waren die Ag-NP-Durchbrüche im Vergleich zu den gesättigten Versuchen mit Cambisol und Luvisol niedriger. Die Retention der Ag-NP lag auch in den ungesättigten Versuchen im Luvisol deutlich über der Retention im Cambisol, weshalb **Hypothese 2** nicht widerlegt werden kann.

Der **Vergleich zwischen gesättigten und ungesättigten Versuchen mit dem Cambisol** zeigt nur geringfügige Unterschiede in den Durchbruchkurven, was sich mit dem hohen Sandanteil des Bodens erklären lässt. Dies führt einerseits zu einer hohen Wasserleitfähigkeit des Bodens, andererseits ist die Anzahl an Aggregationspartnern (Tonminerale) und der Feinporenanteil niedrig. Der Durchbruch des AgNM-300k sinkt mit zunehmenden Matrixfluss, bleibt jedoch vergleichsweise hoch. Auch andere Autoren (Braun *et al.*, 2015; Liang *et al.*, 2013b) fanden für sandige Böden relativ hohe Durchbruchkurven für Ag-NP unter gesättigten Bedingungen bei niedriger elektrischer Leitfähigkeit. Ungesättigte Versuche mit strukturierten Bodensäulen wurden bisher einzig von Makselon *et al.* (2017) durchgeführt, die ebenfalls einen ackerbaulich genutzten sandigen Cambisol untersucht haben. Die Durchbruchkurven des AgNM-300k waren vergleichbar mit denen unter gesättigten Bedingungen, jedoch wurde nach Flussunterbrechung ein deutlicher Abfall des Ag-NP-Durchbruchs gefunden, der einem Anstieg der Leitfähigkeit bei Evaporation und gleichzeitiger Ausbildung einer Luft-Porenwasser-Grenzfläche zugeschrieben wurde (ebd.). Die hier gezeigten, ungesättigten Ergebnisse deuten auf eine niedrigere Retention für den Cambisol hin, wobei der Matrixfluss nah an der Sättigung abgelaufen ist. Demnach war die Grenzfläche zwischen Luft und Porenwasser wahrscheinlich weniger stark ausgeprägt, was die geringere Retention erklären könnte.

Im **Vergleich zwischen gesättigten und ungesättigten Versuchen mit dem Luvisol** wurde deutlich, dass die Retention im Ungesättigten deutlich höher lag als im Gesättigten. Die Ursachen sind wahrscheinlich die längere Kontaktzeit (Attachment als kinetischer Prozess), der Einfluss der Luft-Wasser-Grenzfläche und der geringere Abstand von Ag-NP und Matrix, da die anderen physiko-chemischen Bedingungen (SOM-Gehalt, Körnung, Leitfähigkeit und pH-Wert) in den Proben eines Standorts naturgemäß auf einem ähnlichen Niveau liegen.

Insgesamt folgen die hier dargestellten Ergebnisse im Wesentlichen dem aktuellen Stand der Forschung zum Transport von NP in porösen Medien. In gesättigten Versuchen mit sandigen Böden wurden häufig relativ hohe Durchbrüche von Ag-NP gemessen (Braun *et al.*, 2015), was auch für den hier getesteten sandigen Cambisol zutrifft. Mit steigendem Ton bzw. Feinbodenanteil steigt auch die Retention der NP in gesättigten Säulenversuchen (u. a. Sagee *et al.*, 2012; Liang *et al.*, 2013a). Dementsprechend zeigte der Luvisol eine höhere Retention als der Cambisol, wobei diese Unterschiede im gesättigten Zustand (präferenzielles Fließen) geringer waren. Makselon *et al.* (2017) untersuchten einen strukturierten Cambisol und fanden hohe Ag-NP-Retention nach Flussunterbrechungen, weshalb das Anhaften an Grenzflächen (Luft-Wasser und Boden-Wasser) als Schlüsselprozess der NP-Retention angesehen wird. Die hier dargestellten ungesättigten Versuche mit dem Cambisol weisen eine Vergleichsweise niedrige Retention auf, die Ag-NP-Retention im ungesättigten Luvisol war hingegen nahezu vollständig. Da das Attachment von NP an Grenzflächen in Böden als kinetischer Prozess angesehen wird (Peijnenburg *et al.*,

2016), könnte die niedrigere Wasserleitfähigkeit im Luvisol die höhere Retention erklären. Darüber hinaus führen die engeren Porengrößen im Luvisol in Kombination mit Aggregation von Bodenkolloiden und Ag-NP wahrscheinlich zu einem Filtrationseffekt. Dieser Effekt ist im Luvisol durch die deutlich höhere Anzahl an Bodenkolloiden verstärkt. Sofern präferenzielle Fließwege im ungesättigten Fluss auftreten, kann es auch im Luvisol zum Ag-NP-Durchbruch kommen (Säule D).

Es bleibt festzuhalten, dass selbst unter gesättigten Bedingungen in geschütteten Säulen die niedrigsten Durchbrüche für tonreiche Böden gefunden wurden (Cornelis *et al.*, 2013). Dies wird hier tendenziell auch für gesättigte und ungesättigte Säulenversuche mit zwei strukturierten Böden bestätigt. Der Cambisol zeigte im Vergleich zum Luvisol die deutlich niedrigere Retention von Ag-NP, was aufgrund der unterschiedlichen Ton- und Schluffgehalte zu erwarten war. Diese Ergebnisse in Kombination mit den Ergebnissen der Batch- und Säulenversuche für die hier getesteten Ackerböden (Hoppe *et al.*, 2015) implizieren, dass sandige Ackerböden, wie der verwendete Cambisol (OECD-Standardboden, Refesol 01A, IME), als „worst case“ Böden hinsichtlich der Mobilität von Ag-NP angesehen werden können.

#### 2.2.4 Zusammenfassung

Durch den zunehmenden Einsatz von NP kommt es zu deren Freisetzung in die Umwelt. Besonders über den Klärschlammfad gelangen die Partikel in Böden. Aufgrund ihrer toxischen Wirkung auf Mikroorganismen stehen Ag-NP im besonderen Fokus. Die Wirkung und der Verbleib von Ag-NP in Böden sind momentan unklar. Untersuchungen zum Transport von NP in porösen Medien erfolgen häufig mit Säulenversuchen, wobei die Retention in den Säulen mit der Komplexität des Mediums (Glasperlen < Sand < Boden) und des Versuchsdesigns (gesättigt/ ungesättigt) ansteigt. Momentan existieren sehr wenige Säulenversuche mit strukturierten Böden, insbesondere unter ungesättigten Flussbedingungen. Um die bestehende Wissenslücke zu schließen, wurden in dieser Arbeit zwei strukturierte Böden sowohl unter gesättigten als auch unter ungesättigten Bedingungen mit Ag-NP ( $c = 8 \text{ mg l}^{-1}$ ) perkoliert.

Für die Versuche wurden zwei typische mitteleuropäische Ackerstandorte ausgewählt, ein Luvisol (Standort Holtensen) auf Löss und ein Cambisol (Standort Hagen, Refesol 01A, OECD Standard) auf Sand. Die Probenahmen erfolgten jeweils im Herbst nach dem Auflauf der Winterung, wobei die Kunststoffsäulen (Durchmesser = 10 cm, L = 16 cm) aus dem Ap-Horizont entnommen wurden. Diese Säulen wurden in einer Säulenanlage mit künstlichem RW perkoliert, danach wurde mit Ag-NP perkoliert, am Ende erfolgte die Perkolation wieder mit RW. Verschiedene Fraktionen der gesammelten Perkolate wurden direkt oder nach Aufschluss mit verschiedenen Methoden analysiert (DLS, ICP-MS, ICP-OES).

Die Versuchsergebnisse von beiden Standorten spiegeln die hohe kleinräumige Variabilität der bodenhydraulischen Eigenschaften wider. Insbesondere präferenzielle Fließwege führen zu deutlich veränderten Wasser- und Partikeltransportbedingungen im Vergleich zum Matrixfluss. Dies kommt unter gesättigten Flussbedingungen besonders deutlich zum Tragen, so dass die Ag-NP-Retention in beiden Böden relativ niedrig war. Die ungesättigten Versuche mit dem Cambisol zeigten eine höhere Retention, wobei ein deutlicher Durchbruch von Ag-NP nachgewiesen werden konnte. Auch der Luvisol zeigte in den gesättigten Säulenversuchen einen deutlichen Durchbruch (max. 50 %). Im Gegensatz dazu war die Retention in den ungesättigten Versuchen fast vollständig. Aufgrund der ähnlichen Physikochemie der Proben vom selben Standort sind wahrscheinlich die längere Verweilzeit (Kolloid-Attachment gefolgt von Filtration), der geringere Abstand der NP zur Matrix (Matrix-Attachment) und/ oder die Wasser-Luft-Grenzfläche (Attachment) für die höhere Retention verantwortlich.

Die Ergebnisse der Säulenversuche zeigen, dass ungesättigte Bedingungen zu einer stärkeren Retention der Ag-NP in Böden führen. Unter Feldbedingungen treten gesättigte Bedingungen weniger häufig auf als ungesättigte Flussbedingungen. Eine abschließende Bewertung hinsichtlich des Verbleibs von Ag-NP in Böden wird in Kapitel 2.5 gemeinsam mit den Ergebnissen der langfristigen Feldlysimeter vorgenommen.

## **2.3 Verbleib und Wirkung von Ag-NP in Freilandlysimetern**

### **2.3.1 Einleitung**

Die Verwendung von NP in Produkten des täglichen Gebrauchs (Medizinprodukte, Farben, Kleidung) führt zu deren Freisetzung in die Umwelt (Gottschalk *et al.*, 2013). Aufgrund ihrer toxischen Wirkung gegenüber Mikroorganismen besteht Beunruhigung bezüglich der Umweltwirkung der Partikel (Schlich *et al.*, 2017). Über den Klärschlamm-pfad gelangen die NP in den Boden (Batley *et al.*, 2013). Durch den Eintrag von Ag-NP in Böden werden u. a. AOB gehemmt, wobei dieser Effekt über die unterschiedlichen Bodentypen variiert (Schlich und Hund-Rinke, 2015).

Eine detaillierte Zusammenfassung des Wissensstands zum Umweltverbleib und Transport von Ag-NP wurde bereits in Kapitel 2.2.1 vorgenommen. Mittelfristige Säulenversuche mit einem Cambisol (Refesol 01A) und Ag-NP zeigten, dass die Remobilisierung von zum Boden applizierten NP auf einem sehr niedrigen Niveau lag (Hoppe *et al.*, 2015). Die Datengrundlage zu Wirkung und Verbleib von Ag-NP in Böden hat sich in den letzten Jahren deutlich verbessert, dennoch gibt es nur wenige Daten aus langfristigen Freilandversuchen. Versuche mit Frischwasser-Mesokosmen zeigten, dass die Ag-NP größtenteils im Boden und Sedimenten zurückgehalten wurden, wobei geringe Ag-Konzentrationen bioverfügbar blieben (Lowry *et al.*, 2012). Durenkamp *et al.* (2016) zeigten, dass

Feldlysimeter, die mit Ag-NP über Klärschlamm beladen wurden, nur geringe Mengen an Ag in das Sickerwasser freisetzen. Bezüglich der Freisetzung ins Sickerwasser und der Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft wurden keine Unterschiede zwischen den Ansätzen mit Ag-NP und Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) gezeigt (ebd.). Makselon *et al.* (2018) fanden nach der Beregnung von strukturierten Feldlysimetern mit Ag-NP eine hohe Retention (99.9 %) der Partikel im Boden. Im Gegensatz zu diesen Feldstudien, die eine Immobilisierung von Ag-NP implizieren, zeigen verschiedene Pflanzenversuche eine Aufnahme der Partikel, was auf eine gute Remobilisierbarkeit der Ag-NP hindeutet. Gardea-Torresdey *et al.* (2014) fassten den aktuellen Forschungsstand zur Aufnahme von NP in Kulturpflanzen zusammen, wobei aufgezeigt wurde, dass die Partikel bis in die Körner von Feldfrüchten aufgenommen werden können.

Bundschuh *et al.* (2018) fordern in einem aktuellen Review, dass Versuche zum Langzeitverhalten von NP in terrestrischen Systemen durchgeführt werden sollten. Hier werden erstmals dreijährige Freilandlysimeterversuche gezeigt, bei denen verschiedene Ag-NP-Konzentrationen (1,8 und 7 mg AgNM-300k/ kg Boden) über Klärschlamm zum Boden (Cambisol, Refesol 01A) zugegeben wurden. Die Boden- und Pflanzenproben aus den Lysimetern wurden aufgeschossen, anschließend erfolgte die Messung der Ag-Konzentrationen mit ICP-OES und ICP-MS. Nach der Messung der Summenparameter (pH-Wert, Leitfähigkeit und Trübung) erfolgte die Fraktionierung des Sickerwassers. Die verschiedenen Fraktionen wurden direkt oder nach Aufschluss mit ICP-MS analysiert. Die vorhandenen Freilandstudien zeigen eine hohe Retention von Ag-NP in Böden, weshalb auch für diese Studie angenommen wird, dass der Boden als deutliche Senke für die NP fungiert (**Hypothese 1**). Nach Gardea-Torresdey *et al.* (2014) ist davon auszugehen, dass Kulturpflanzen in der Lage sind NP aufzunehmen (**Hypothese 2**). Die zwei verfügbaren Lysimeterstudien zeigen, dass Ag-NP-Freisetzung ins Sickerwasser auf einem sehr niedrigen Niveau liegt (Durenkamp *et al.*, 2016; Makselon *et al.*, 2018). Gleiches zeigten mittelfristige Säulenversuche mit dem Boden, der auch in den Lysimetern verwendet wurde (Hoppe *et al.*, 2015). Deshalb wird mit einer niedrigen Freisetzung von Ag-NP ins Sickerwasser gerechnet (**Hypothese 3**).

## 2.3.2 Material und Methoden

### 2.3.2.1 Beladung der Lysimeter

Die Freilandlysimeteranlage befindet sich beim Projektpartner IME in Schmallenberg (Nordrhein-Westfalen, Deutschland) auf einer Höhe von 400 m ü. NHN. Der Boden stammt vom Schlag Hagen alte Mühle (Hagen, Niedersachsen, Deutschland) und wird ackerbaulich genutzt. Die kubischen Lysimeter haben eine Grundfläche von einem Quadratmeter und wurden ein Jahr vor Applikation der NP mit dem Ap-Horizont des Cambisols beladen. Anschließend wurden die Lysimeter als Schwarzbrache offengehalten. Im

Januar 2014 erfolgte eine Bedarfskalkung mit handelsüblichem Branntkalk, wobei eine Einarbeitung in die oberen 20 cm erfolgte. Die Applikation der Ag-NP (AgNM-300k, OECD-Standard) erfolgte über Klärschlamm (Kontrolle (Klärschlamm + Boden), 1,8 mg AgNM-300k/ kg Boden via Klärschlamm, 7 mg AgNM-300k/ kg Boden via Klärschlamm). Nach der Ernte des Raps wurde eine Entzugsdüngung (Herbst 2015) mit handelsüblichem N-P-K-Dünger vorgenommen. Hinsichtlich weiterer Details zur Entzugsdüngung, zur Befüllung und zum Betrieb der Lysimeter sowie zu den Klimadaten während der Versuche sei auf den Endbericht des Partners IME verwiesen.

### 2.3.2.2 Boden-, Pflanzen- und Sickerwasserprobenahme

Die erste Bodenprobenahme (08.05.2014) wurde nach der Applikation der NP und vor der Einsaat des Sommerweizens durchgeführt. Mittels Pürckhauer Bohrstock wurden pro Lysimeter fünf Proben gezogen, welche in vier Teilproben unterteilt wurden (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm). Nach der Probenahme erfolgte die Verfüllung der Bohrlöcher mit dem unbelasteten Cambisol. Die nachfolgenden Bodenprobenahmen (16.09.2014, 27.07.2015, 13.07.2016, 10.08.2017) wurden jeweils nach der Ernte (Weizen, Raps, Gerste, Phacelia mit anschließender Schwarzbrache) nach dem gleichen Schema durchgeführt. Die Verschickung der feldfrischen und luftdicht verpackten Bodenproben an die BGR erfolgte unmittelbar nach der Probenahme.

Bei der Ernte wurden die oberirdischen Pflanzenteile komplett entnommen, die Wurzel jedoch soweit wie möglich im System belassen, um den Boden- und NP-Entzug so gering wie möglich zu halten. Im Anschluss an Ernte und Bodenprobenahme wurden die oberen 20 cm des Bodens händisch umgebrochen und glattgezogen. Angepasst an günstige Witterungsbedingungen erfolgte anschließend die Einsaat der Winterung.

Die Lysimeter verfügen über einen separaten Schacht, in welchem das Sickerwasser gesammelt werden kann. Soweit Sickerwasser angefallen ist, wurde dieses einmal monatlich feldfrisch und gekühlt an die BGR versandt und dort schnellstmöglich analysiert. Die anderen Sickerwasserproben eines Monats wurden am IME filtriert (0,45 µm, Graphic Contols, Buffalo, USA), angesäuert (65 % HNO<sub>3</sub>, 50 µl, ROTIPURAN, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) und somit vorbehandelt an die BGR verschickt. Die Vorbehandlung für diese Proben erfolgte analog zur DIN 38402-11 (2009). Da während der Vegetationsphase die Wasserbilanz aufgrund der Evapotranspiration negativ ist, fiel mitunter über mehrere Monate kein Sickerwasser an.

### 2.3.2.3 Vorbereitung und Analytik der Proben

Die luftgetrockneten und gesiebten (<2 mm) Bodenproben wurden mit H<sub>2</sub>O<sub>dd</sub> versetzt, für 10 min geschüttelt, anschließend erfolgte die Messung des pH-Werts (SenTix 41 electrode, WTW, Weilheim, Deutschland) und der elektrischen Leitfähigkeit (InLab 731, Seven Easy, Mettler Toledo GmbH, Gießen, Deutschland). Für die Messung der C<sub>org</sub>-

Gehalte und für die Aufschlüsse wurden die Proben mit einer Kugelschwingmühle gemahlen, die C-Analytik erfolgte mit einem Elementaranalysator (vario MAX CNS, Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Deutschland).

Der Aufschluss des Bodens erfolgte nach EN 16174 (2012) mit Königswasser (21 ml HCl (37 %, p. a. Merck, Darmstadt, Deutschland), 7 ml HNO<sub>3</sub> (65 %, p. a. Merck, Darmstadt, Deutschland)). Dafür wurden 3 g des gemahlten Bodens in einen Glaskolben eingefüllt, mit Königswasser versetzt und anschließend aufgeschlossen. Weitere Details zur Methode finden sich in EN 16174 (2012). Der Aufschluss der Pflanzenproben erfolgte in Anlehnung an Lowry *et al.* (2012). Die luftgetrockneten Pflanzenproben wurden in drei Teilproben (Wurzel, Stängel, Körner) untergliedert, anschließend wurden die Wurzeln mit H<sub>2</sub>O<sub>dd</sub> gewaschen. Die Pflanzenteile mussten vor dem Mahlen mit einer Schere zerkleinert werden. Nach der Einwaage von 200-500 mg der gemahlten Pflanzenproben in einen Glaskolben wurden 5 ml HNO<sub>3</sub> (65 %, suprapur, Merck, Darmstadt, Deutschland) zugegeben, und anschließend für 16 h bei 90°C aufgeschlossen. Die Messung der Ag-Konzentrationen erfolgte mit ICP-OES (Ciros Vision, Spectro, Kleve, Deutschland) und ICP-MS (7500 Series oder 7700 Series, Agilent, Santa Clara, USA).

In den feldfrischen Sickerwasserproben erfolgte die Messung von HDD (NanoZS, Malvern Instruments Ltd, Malvern, Großbritannien; Messparameter wie in Kapitel 2.1.2.2), pH-Wert (SenTix 41 electrode, WTW, Weilheim, Deutschland), Trübung (2100Qis, Hach, Düsseldorf, Deutschland) und elektrischer Leitfähigkeit (InLab 731, Seven Easy, Mettler Toledo GmbH, Gießen, Deutschland). Eine Teilprobe des feldfrischen Sickerwassers (10 ml) wurde mit 10 ml HNO<sub>3</sub> (65 %, suprapur, Merck, Darmstadt, Deutschland) in einem Glaskolben mit Rückflusskühler aufgeschlossen. Eine weitere Teilprobe des Sickerwassers wurde für 60 min bei 390.000 g ultrazentrifugiert (Beckman Coulter, Brea, USA) und anschließend angesäuert (80 µl, 65 %, suprapur, Merck, Darmstadt, Deutschland). Die Bestimmung der Ag-Konzentrationen in allen aufgeschlossenen Proben erfolgte mit ICP-OES (Ciros Vision, Spectro, Kleve, Deutschland) und ICP-MS (7500 Series oder 7700 Series, Agilent, Santa Clara, USA). Gleiches gilt für die Sickerwasserproben, deren Vorbehandlung nach DIN 38402-11 (2009) beim Projektpartner IME durchgeführt wurde.

### **2.3.3 Ergebnisse und Diskussion**

#### **2.3.3.1 Bodenproben**

Zur Bestimmung der Summenparameter (C<sub>org</sub>-Gehalt, pH-Wert) wurden die Bodenproben vom 08.05.2014 und die Bodenproben vom 13.07.2016 ausgewählt, weshalb mögliche Veränderungen über den Zeitraum von 26 Monaten abgebildet werden können. Die Änderungen der C<sub>org</sub>-Gehalte und pH-Werte wurden aufgrund der zu niedrigen Zahl an Wiederholungsmessungen nicht auf Signifikanz getestet, weshalb hier nur Tendenzen



diskutiert werden können. Abbildung 41 (Anhang A, Kapitel 2.3) zeigt insbesondere für die oberste Bodenschicht im Vergleich zu den unteren Tiefenstufen eine leichte Zunahme des  $C_{org}$ -Gehalts, der sich mit der Applikation des Klärschlammes erklären lässt. Die höheren Standardabweichungen der Einzelmessungen in der oberen Tiefenstufe deuten darauf hin, dass der Klärschlamm nicht gleichmäßig eingearbeitet werden konnte. Über die Versuchszeit kann für die Tiefenstufen 2-4 eine leichte Abnahme der  $C_{org}$ -Gehalte festgestellt werden, diese ist möglicherweise auf die Kalkung und/ oder den Nährstoffeintrag durch die Klärschlammapplikation zu erklären. Der Anstieg des pH-Werts und der Eintrag von Nährstoffen könnten die Abbauleistung von Bodenorganismen erhöhen und dadurch den Abbau der SOM induzieren. Der pH-Wert ist in den oberen drei Tiefenstufen höher als in der vierten Tiefenstufe, was wahrscheinlich auf die Kalkung und die Applikation des Klärschlammes zurückzuführen ist (Anhang A, Kapitel 2.3, Abbildung 42). Dieser Effekt könnte während der Versuchslaufzeit die vierte Tiefenstufe erreicht haben, da dort der pH-Wert leicht angestiegen ist. In den drei oberen Tiefenstufen bleibt der pH-Wert über die Versuchslaufzeit konstant, was gleichmäßige Versuchsbedingungen für die AOB-Experimente des Partners IME impliziert.

Für die Ag-Analytik wurden die Böden über den Zeitraum von 36 Monaten fünfmal beprobt. Abbildung 19 zeigt die Ag-Konzentrationen im Lysimeterprofil. Im Kontrolllysimeter konnte über den gesamten Messzeitraum kein Ag nachgewiesen werden. Der durch den ungespiketen Klärschlamm eingetragene Ag-Anteil ist zu niedrig, um mit der eingesetzten Methode nachgewiesen werden zu können. Zu allen Messzeitpunkten war die Ag-Konzentration in der oberen Bodenschicht am höchsten, was sich durch die Aufbringung auf die Bodenoberfläche erklären lässt. Die hohen Standardabweichungen der fünf Einzelmessungen in den beiden oberen Tiefenstufen deuten darauf hin, dass der Klärschlamm nicht gleichmäßig eingebracht werden konnte. Aus diesem Grund sind die Ag-Konzentrationen in der zweiten Tiefenstufe niedriger als in der darüber liegenden Tiefenstufe. Die mechanische Einarbeitung ist limitiert, wobei dieser Effekt wahrscheinlich auch bei der realen Applikation von Klärschlamm in der Landwirtschaft auftritt. Abbildung 19 d zeigt einen leichten Anstieg der Ag-Konzentration für Lysimeter 6 (L 6) in der dritten Tiefenstufe. Da dies nur an diesem Probenahmezeitpunkt auftrat, wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um eine Ungenauigkeit bei der Probenahme handelt. Grundsätzlich konnte für die über Klärschlamm eingetragenen Ag-NP keine Verlagerung im Profil nachgewiesen werden. Demnach kann **Hypothese 1** nicht widerlegt werden, was sich mit dem aktuellen Stand der Forschung deckt, nach dem Böden eine deutliche Senke für NM sind (Pan & Xing, 2012).

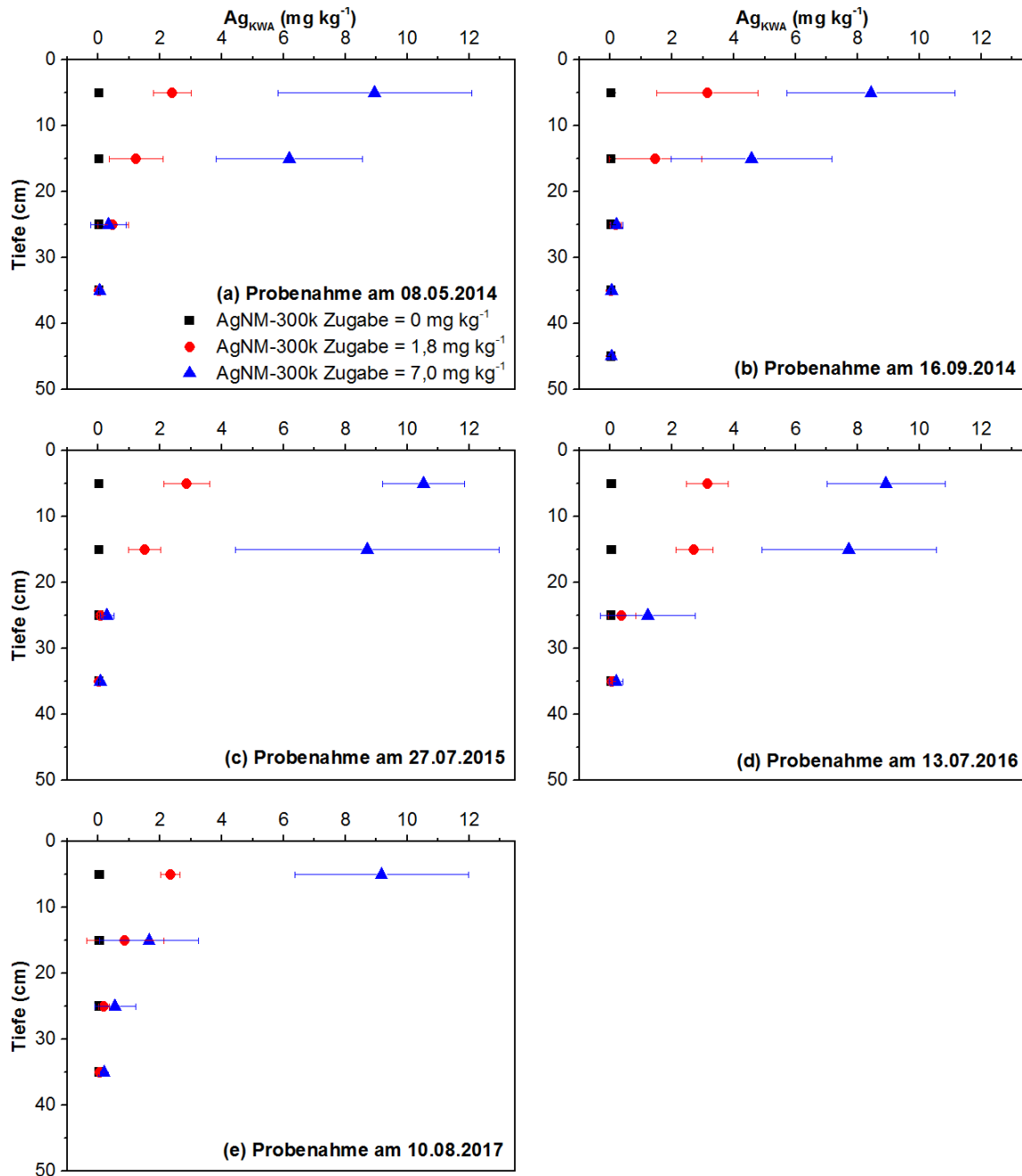


Abbildung 19: Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm. Die Ag-Konzentrationen wurden nach Bodenaufschluss mit Königswasser an den fünf verschiedenen Probenahmezeitpunkten für Lysimeter 1 (Kontrolle), Lysimeter 2 (1,8  $mg\ AgNM-300k/ kg$  Boden) und Lysimeter 6 (7  $mg\ AgNM-300k/ kg$  Boden) gemessen. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Bohrstockproben entnommen, die jeweils in vier Proben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm, (40-50 cm, nur Probenahme 16.09.2015)) unterteilt wurden. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von fünf Wiederholungen.

### 2.3.3.2 Pflanzenproben

Die Laufzeit der Lysimeter erstreckte sich über vier Vegetationsperioden, wobei Weizen (Sommerung), Raps (Winterung) und Gerste (Winterung) in der Hauptvegetationszeit kultiviert wurden, die Gründüngung (Phacelia) wurde nach der Ernte der Gerste eingesät (August 2016). Dementsprechend sind die Verweilzeiten der vier Kulturen in den Lysimetern von unterschiedlicher Dauer, was bei der Dateninterpretation beachtet werden muss. Alle vier Pflanzenwurzeln zeigten deutlich höhere Ag-Konzentrationen als die Pflanzenwurzeln des Kontrolllysimeters (Abbildung 20). Die Wurzeln aus dem Lysimeter mit der höheren Ag-NP-Applikation (L 6, 7 mg AgNM-300k/ kg Boden) zeigten eine deutlich höhere Ag-Wurzelaufnahme als Lysimeter 2 (L 2, 1,8 mg AgNM-300k/ kg Boden). Die Ag-Wurzelaufnahme lag für alle Pflanzen auf einem vergleichbaren Niveau. Die kürzere Vegetationszeit könnte die geringe Ag-Aufnahme in die Phaceliawurzel erklären. Aufgrund der niedrigen Ag-Konzentration konnte keine Speziierung der Ag-NP vorgenommen werden, da mit der eingesetzten Methode nur die Ag-Konzentrationen nach Aufschluss bestimmt werden können. Ein Nachweis der Ag-NP in den Wurzeln mittels Rasterelektronenmikroskopie war nicht möglich.

Der Ag-Übergang in die Pflanzenstängel konnte nur für Gerste und Phacelia nachgewiesen werden, wobei die Ag-Konzentrationen im Vergleich zu den Wurzelkonzentrationen deutlich reduziert waren (Abbildung 21). Diese Ergebnisse lassen auf eine pflanzenspezifische Wurzel-Spross-Barriere für die NP schließen, die bereits bei Ruotolo *et al.* (2018) diskutiert wurde. Da für Weizen und Raps keine erhöhten Ag-Konzentrationen in den Stängeln nachweisbar waren, ist auch nicht davon auszugehen, dass eine Anreicherung in den jeweiligen Körnern auftritt. Wie erwartet, lagen die Ag-Konzentrationen (Anhang A, Kapitel 2.3, Abbildung 43) in den Weizen- und Rapskörnern im Bereich der Nachweisgrenze der Methode, weshalb keine Anreicherung nachweisbar war. Aufgrund eines starken Unwetters (Hagelschlag) konnten keine Gerstenkörner geerntet werden, so dass keine Daten vorliegen.

Übereinstimmend mit dem Stand des Wissens (Gardea-Torresdey *et al.*, 2014) wurde gezeigt, dass Ag-NP durch die Wurzeln vier unterschiedlicher Kulturpflanzen aufgenommen werden können, weshalb **Hypothese 2** nicht widerlegt werden kann. Eine Wurzel-Spross-Barriere verringert jedoch die Ag-Aufnahme in die oberirdischen Pflanzenteile deutlich.

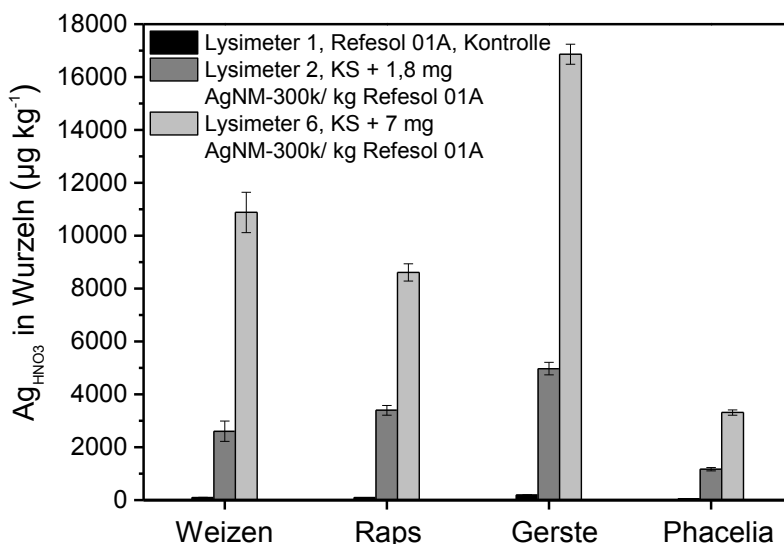


Abbildung 20: Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm (KS) in die oberen Tiefenstufen (0-20 cm). Die Ag-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss der Wurzeln gemessen, der Ag-Gehalt der Wurzeln ( $<190 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) des Kontrolllysimeters liegt nahe der Bestimmungsgrenze der Methode ( $79 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Die Daten zeigen die Messergebnisse nach der Ernte von Weizen (16.09.2014), Raps (27.07.2015), Gerste (13.07.2016) und Phacelia (26.10.2016). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen.

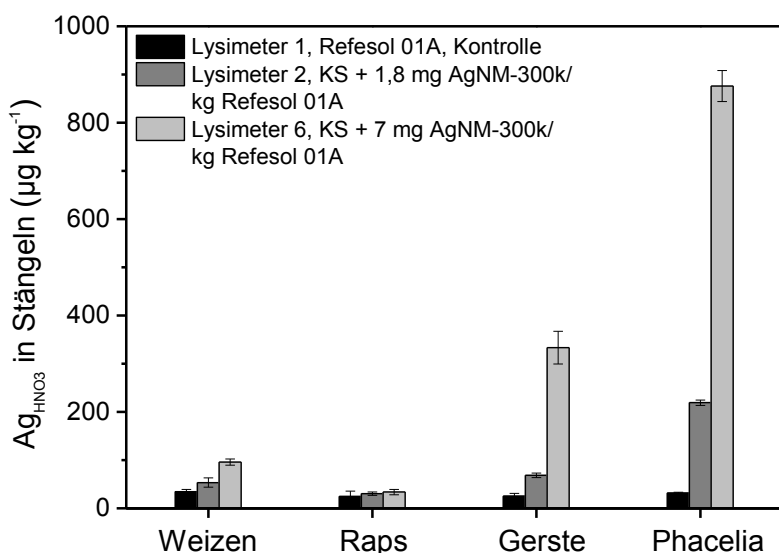


Abbildung 21: Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm (KS) in die oberen Tiefenstufen (0-20 cm). Die Ag-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss der Pflanzenstängel gemessen, der Ag-Gehalt der Stängel ( $<34 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) des Kontrolllysimeters liegt im Bereich der Nachweisgrenze der Methode. Die Daten zeigen die Messergebnisse nach der Ernte von Weizen (16.09.2014), Raps (27.07.2015), Gerste (13.07.2016) und Phacelia (26.10.2016). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen.

### 2.3.3.3 Sickerwasserproben

Während des gesamten Versuchszeitraums wurden regelmäßig Sickerwasserproben genommen. Das Sickerwasser wurde fraktioniert und mit verschiedenen Methoden analysiert (Kapitel 2.3.2.3). Wenn ausreichend Sickerwasser anfiel, wurde monatlich eine Frischwasserprobe untersucht. Abbildung 22 zeigt den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der frischen Sickerwasserproben. Es wird deutlich, dass insbesondere während der Vegetationsperiode über mehrere Monate kein Sickerwasser angefallen ist, was sich über die Evapotranspiration erklären lässt. Während des gesamten Probenahmezeitraums (Mai 2014 bis November 2017) stieg die Leitfähigkeit relativ schnell nach der Applikation von Klärschlamm (Mai 2014) und Dünger (September 2015), die mit dem Umbruch der beiden oberen Tiefenstufen einhergingen. Auch die Umbrüche ohne Zugabe von Klärschlamm bzw. Dünger (September 2014, Juli 2016, Juli 2017) zeigen einen leichten Anstieg der Leitfähigkeit. Die pH-Werte des Sickerwassers lagen über dem gesamten Versuchszeitraum im neutralen Bereich (Anhang A, Kapitel 2.3, Abbildung 44). Frühere kurzfristige Versuche hatten gezeigt, dass pH-Werte oberhalb von 5,1 in der Bodenlösung von sandigen Böden nicht zur Aggregation bzw. Auflösung von Ag-NP führen (Hoppe *et al.*, 2014b). Da die Proben innerhalb von 24 h nach der Probenahme weiterverarbeitet wurden, ist nicht davon auszugehen, dass die Frischwasserproben durch den Transport grundlegend verändert wurden.

Die Ag-Konzentrationen des frischen Sickerwassers nach Aufschluss ( $\text{Ag}_{\text{HNO}_3}$ , Anhang A, Kapitel 2.3, Abbildung 45) folgen dem Verlauf der Leitfähigkeit, was darauf hindeutet, dass die genannten Eingriffe in das System eine Ag-Freisetzung induzieren. Tendenziell steigen die  $\text{Ag}_{\text{HNO}_3}$ -Konzentrationen auf einem sehr niedrigen Niveau von der Kontrolle über L 2 (1,8 mg  $\text{Ag}_{\text{NM-300k}}$ / kg Boden) zu L 6 (7 mg  $\text{Ag}_{\text{NM-300k}}$ / kg Boden) an. Da die Messwerte teilweise im Bereich der Bestimmungsgrenze der Methode liegen, muss hier auf eine umfangreichere Auswertung der Ergebnisse verzichtet werden. Abbildung 22 zeigt die Ag-Konzentrationen der Probenahme nach DIN 38402-11 (2009), die die Fraktion  $<0,45 \mu\text{m}$  erfasst. Die Mediane der Ag-Freisetzung liegen auf einem extrem niedrigen Niveau (Lysimeter 1 (L 1) = 14 ng  $\text{l}^{-1}$ , L 2 = 26 ng  $\text{l}^{-1}$ , L 6 = 49 ng  $\text{l}^{-1}$ ). Dennoch muss die Hypothese, dass die Verteilungen der Messwerte im Vergleich zwischen Kontrolle und L 6 gleich sind, abgelehnt werden ( $p > 0,1$ ,  $n = 105$ , Mann-Whitney-U-Test). Dies bestätigt für L 6 die Zwischenergebnisse dieser Versuche nach 18 Monaten, die von Schlich *et al.* (2017) publiziert wurden. Die Zwischenergebnisse hatten für L 2 keinen signifikanten Unterschied der Verteilung der Ag-Konzentrationen im Vergleich zur Kontrolle gezeigt. Betrachtet man den gesamten Versuchszeitraum, bestätigt sich diese Hypothese. Die Verteilungen der Ag-Konzentrationen von L 1 und L 2 sind identisch ( $p < 0,05$ ,  $n = 107$ , Mann-Whitney-U-Test).

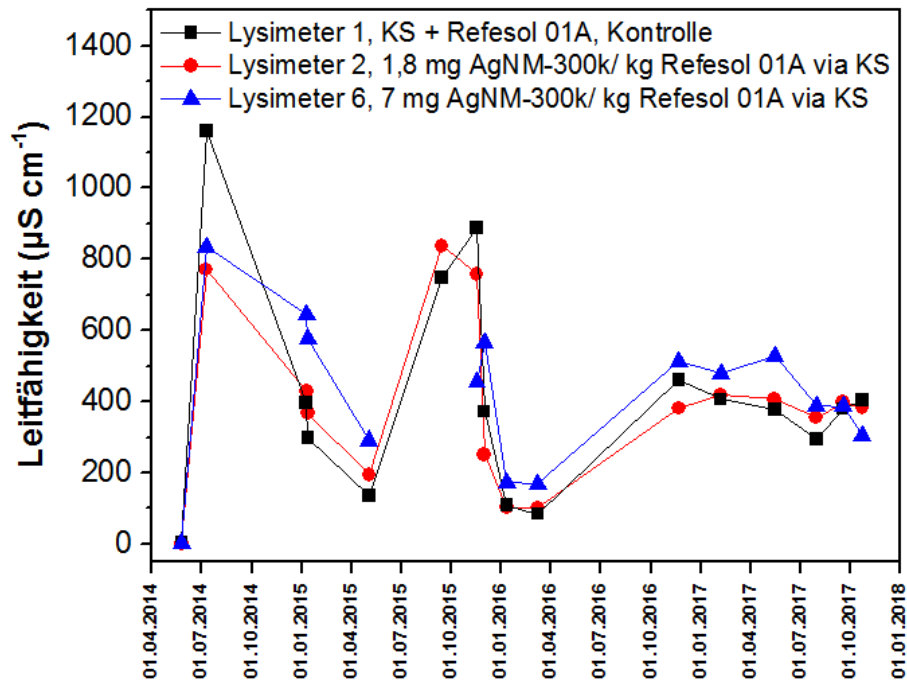


Abbildung 22: Leitfähigkeit des Sickerwassers der Lysimeter 1, Lysimeter 2 und Lysimeter 6 von Mai 2014 bis November 2017. Der Kontrolllysimeter 1 wurde mit ungespiktem Klärschlamm beladen. Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm (KS) in die oberen Tiefenstufen (0-20 cm) der Lysimeter 2 und 6.

Die Ag-Konzentrationen in der Fraktion  $<0,45 \mu\text{m}$  liegen deutlich über den gelösten Ag-Konzentrationen, die in den Frischwasserproben gemessen wurden (Abbildung 23 und 24). Daraus lässt sich schließen, dass der Großteil des freigesetzten Ag partikulär vorliegt. Ob es sich dabei um kolloidal assoziierte Ag-NP oder kolloidale stabile Ag-NP handelt, kann aufgrund der niedrigen Konzentrationen ( $<256 \text{ ng l}^{-1}$ ) nicht ermittelt werden. Letztlich führt die Applikation von Ag-NP gespiktem Klärschlamm zu einer kontinuierlichen, extrem niedrigen Freisetzung von Ag in die drei untersuchten Fraktionen, weshalb **Hypothese 3** nicht abgelehnt werden kann. Eine zusammenfassende Diskussion zu den Ag-Lysimeterversuchen erfolgt in Kapitel 2.3.3.4, eine versuchsübergreifende Schlussfolgerung wird in Kapitel 2.5 vorgenommen.

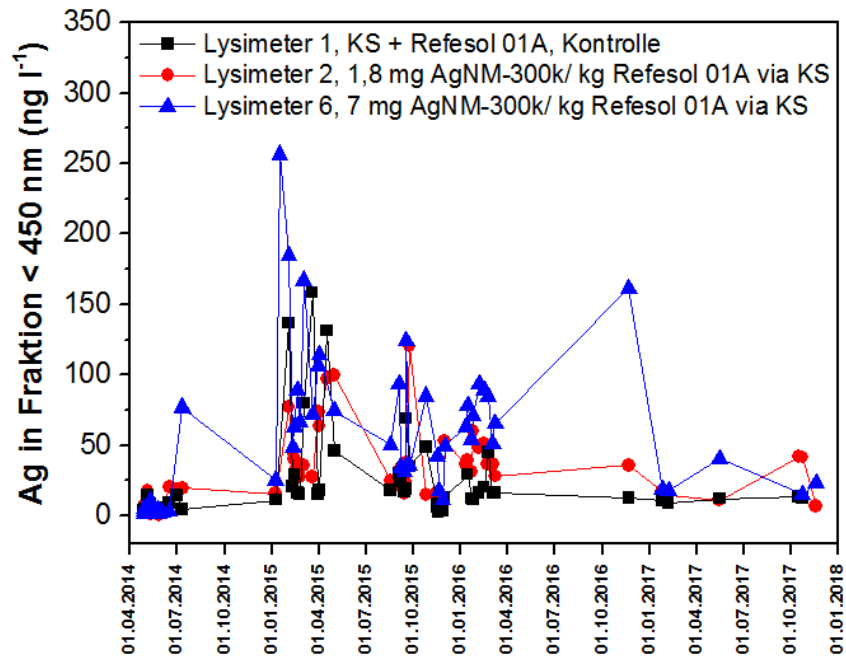


Abbildung 23: Ag-Konzentrationen nach Filtration (DIN 38402-11, 2009). Die Beprobung des Sickerwassers der Lysimeter 1, Lysimeter 2 und Lysimeter 6 erfolgte von Mai 2014 bis November 2017. Der Kontrolllysimeter 1 wurde mit ungespiktem Klärschlamm beladen. Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm (KS) in die oberen Bodenschichten (0-20 cm) der Lysimeter 2 und 6.

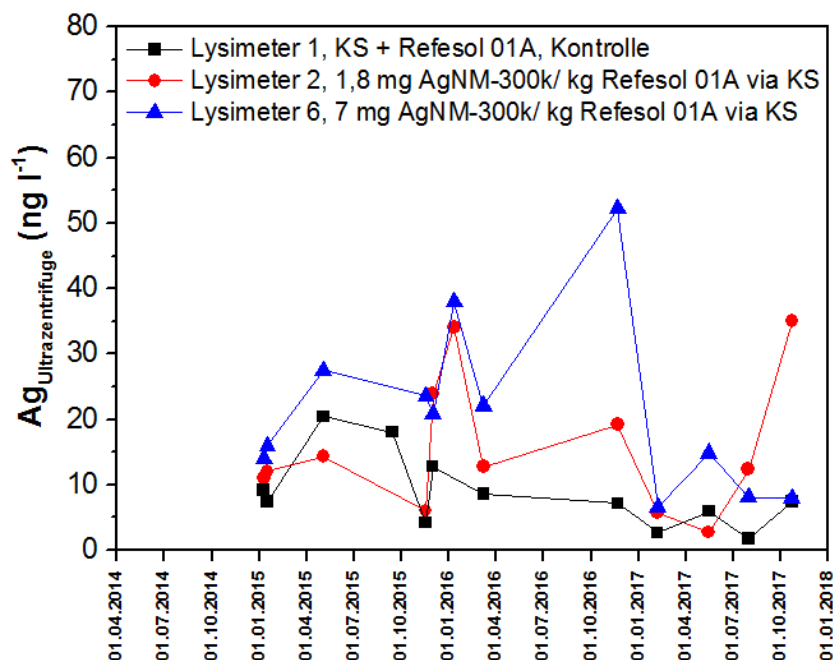


Abbildung 24: Ag-Konzentrationen nach Ultrazentrifugation. Die Beprobung des Sickerwassers der Lysimeter 1, Lysimeter 2 und Lysimeter 6 erfolgte von Mai 2014 bis November 2017. Der Kontrolllysimeter 1 wurde mit ungespiktem Klärschlamm beladen. Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm (KS) in die oberen Bodenschichten (0-20 cm) der Lysimeter 2 und 6.

#### 2.3.3.4 Diskussion der Lysimeterversuche mit AgNM-300k

Die Lysimeterversuche haben die bisherigen Erkenntnisse aus kurzfristigeren Versuchen im Wesentlichen bestätigt. Säulenversuche mit dem gleichen Boden und den gleichen Ag-NP, die auch in den Lysimetern getestet wurden, hatten gezeigt, dass die Partikel größtenteils im Boden immobilisiert werden und nur eine sehr geringe Ag-Freisetzung ins Sickerwasser nachgewiesen werden konnte (Hoppe *et al.*, 2015). Durenkamp *et al.* (2016) untersuchten den Durchbruch von Ag-NP in Feldlysimetern und zeigten eine Ag-Freisetzung in das Sickerwasser des sandigen Bodens. Diese Ag-Freisetzung lag im gesamten Versuchszeitraum (165 d) auf einem niedrigen Niveau (ebd.), war aber deutlich höher als die hier gemessene Ag-Freisetzung, was sich möglicherweise mit den höheren Ag-Gehalten (140 mg Ag-NP/ kg Boden) der Lysimeter erklären lässt. Makselon *et al.* (2018) beregneten strukturierte Feldlysimeter mit Ag-NP und fanden eine sehr hohe Retention (99,9 %) der Partikel in einem sandigen Boden. Zusammengefasst zeigen alle vorliegenden Studien mit Feldlysimetern, dass es zu einer signifikanten Ag-Freisetzung auf sehr niedrigem Niveau kommt. Aufgrund der niedrigen Ag-Konzentration sind weitere Entwicklungen von verbesserten Nachweismethoden hinsichtlich der Ag-NP-Spezifizierung nötig. Hierbei liefert der Versuch von Makselon *et al.* (2018), das Sickerwasser der Lysimeter mit asymmetrischer Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF4) in Kombination mit ICP-MS nachzuweisen, einen vielversprechenden Ansatz.

Trotz der niedrigen Ag-Freisetzung ins Sickerwasser (L 6) hat diese Studie über einen Zeitraum von 36 Monaten gezeigt, dass der getestete Boden eine deutliche Senke für Ag-NP darstellt. Da der Boden einen leicht sauren pH-Wert und einen sehr niedrigen Tongehalt aufweist, würde man diesen Boden im Vergleich zu tonigeren Böden nach Hoppe *et al.* (2014b), als Boden mit geringer Ag-NP-Retentionskapazität einstufen. Letztlich stellt selbst der Boden mit geringer Retentionskapazität eine weitreichende Senke für Ag-NP dar, was auf die Immobilisierung und Akkumulation der Partikel hindeutet. Trotzdem kommt es zu einer Aufnahme der Ag-NP in die Pflanzenwurzeln für alle getesteten Kulturpflanzen. Möglicherweise führen die mikrobielle Aktivität und die daran gekoppelten physiko-chemischen Bedingungen in der Rhizosphäre zur Remobilisierung der Ag-NP. Die Ag-Konzentration in den Pflanzenstängeln waren gegenüber den Wurzeln deutlich reduziert, für die Pflanzenkörner konnten keine erhöhten Ag-Konzentrationen nachgewiesen werden, wobei die Bestimmungsgrenze der Methode ( $36 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) relativ hoch lag. Eine pflanzenspezifische Wurzelbarriere wurde bereits im Review von Ruotolo *et al.*, (2018) diskutiert, wobei ebd. auch die Transpirationsrate und NP-Eigenschaften als Steuergrößen für das Passieren der Wurzelbarriere angesehen werden. Der Stand des Wissens zur Pflanzenaufnahme von Ag-NP wurde auch von Gardea-Torresdey *et al.* (2014) zusammengefasst, wobei die Autoren auf einen Mangel an langfristigen Studien unter Feldbedingungen verwiesen haben. Hier wurde nun erstmalig gezeigt, dass über Klärschlamm



in den Boden eingebrachte Ag-NP über mehrere Vegetationsperioden von Pflanzenwurzeln aufgenommen werden können. Aufgrund des Gesamtaufschlusses der Wurzeln kann jedoch keine Aussage über die Spezierung und Lokalisierung der Partikel in der Wurzel getroffen werden, auch der Versuch, die Partikel in den Wurzeln mittels Rasterelektronenmikroskopie nachzuweisen, war nicht erfolgreich. Demnach sind, ähnlich wie beim Sickerwasser, weitere Methodenentwicklungen und Methodenverbesserungen nötig. Auch hier könnte die AF4-Technik in Kombination mit ICP-MS nach enzymatischem Aufschluss der Pflanzensubstanz neue Erkenntnisse über die Spezierung des Ag liefern. Aufgrund der deutlichen Anreicherung von Ag in den Wurzeln der Kulturpflanzen, werden weitere Untersuchungen empfohlen, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Aufnahme und Spezierung von Ag-NP in Kulturpflanzen (u. a. Zuckerrüben) gelegt werden sollte.

### 2.3.4 Zusammenfassung

Die antimikrobielle Wirkung von Ag-NP führt zur Besorgnis über deren Wirkung und Verbleib in der Umwelt. Über den Klärschlammfad gelangen die Partikel in Böden, die eine deutliche Senke für NP darstellen. Die wenigen verfügbaren Langzeitstudien mit Feldlysimetern zeigen, dass eine geringe Ag-NP-Freisetzung ins Sickerwasser möglich ist, wobei die meisten eingetragenen Partikel im Boden verbleiben. Es ist bekannt, dass Pflanzen NP aufnehmen können, die Zahl der langfristigen Studien hinsichtlich der Pflanzenaufnahme von Ag-NP ist sehr niedrig.

Deshalb wurden dreijährige Lysimeterstudien mit einem geschütteten Cambisol durchgeführt, wobei die Zugabe der Ag-NP über Klärschlamm erfolgte, was als praxisrelevanter Expositionspfad angesehen wird. Über die Versuchslaufzeit wurde der Verbleib von Ag-NP in Pflanzen, Böden und Sickerwasser untersucht. Des Weiteren sollte festgestellt werden, ob der Eintrag der Ag-NP zur Hemmung von AOB führen kann (Versuche beim Partner IME). Das Sickerwasser wurde fraktioniert und mit ICP-MS analysiert. Nach dem Aufschluss der Boden und Pflanzenproben erfolgte die Analytik mit ICP-OES und ICP-MS.

Grundsätzlich können die Ergebnisse aus kurzfristigen Studien bestätigt werden, nach denen Ag-NP in Böden zurückgehalten werden. Im Lysimeterprofil konnte keine Ag-Verlagerung nachgewiesen werden, wobei der Bodenaufschluss eine vergleichsweise geringe Sensitivität aufweist. Die Bestimmungsgrenze der Messung im Sickerwasser ist deutlich geringer, weshalb bereits sehr geringe Ag-Remobilisierungen aufgezeigt werden können. Dadurch wurde eine kontinuierliche Ag-Freisetzung ins Sickerwasser nachgewiesen (L 6), obwohl diese auf einem sehr niedrigen Niveau lag. Die deutlich höhere Ag-Freisetzung in die Fraktion  $<0,45 \mu\text{m}$  ( $\text{Ag}_{\text{DIN38402}}$ ) im Vergleich zur gelösten Fraktion

(Ag<sub>Ultra</sub>zentrifuge) zeigt, dass der Großteil des Ag im Sickerwassers kolloidal assoziiert oder als Ag-NP vorliegt.

Auch die langfristige Hemmung der AOB (Ergebnisse IME) deutet darauf hin, dass die eingetragenen Ag-NP nicht vollständig immobilisiert wurden. Für alle getesteten Kulturpflanzen konnte eine Ag-Anreicherung in den Wurzeln nachgewiesen werden, was sich mit den Ergebnissen anderer Studien deckt. Sofern nachweisbar, waren die Ag-Gehalte in den Stängeln und Körnern der Pflanzen sehr niedrig, weshalb eine deutliche Wurzelbarriere besteht.

Aufgrund der Wurzelaufnahme sollten zukünftige Studien die mögliche Aufnahme der Ag-NP in Zuckerrüben untersuchen. Des Weiteren müssen verbesserte Methoden hinsichtlich der Spezierung der Ag-NP in den untersuchten Umweltkompartimenten entwickelt werden. Hierbei könnte u. a. die AF4-Technik in Kombination mit ICP-MS sinnvolle Ergebnisse liefern.

## 2.4 Verbleib und Wirkung von CeO<sub>2</sub>-NM in Freilandlysimetern

### 2.4.1 Einleitung

Eine grundlegende Einleitung zur Umweltrelevanz, Eintragspfaden und Laborexperimenten mit CeO<sub>2</sub>-NM wurde bereits in Kapitel 2.1.1 vorgenommen. Obwohl inzwischen einige Studien über CeO<sub>2</sub>-NM vorliegen, ist die Forschung bezüglich des Verbleibs, des Transports und der Toxizität von CeO<sub>2</sub>-NM noch in ihren Anfängen (Andreescu *et al.*, 2014). Hydroponische Versuche mit Kulturpflanzen wie Reis, Raps oder Sojabohne zeigen, dass eine Aufnahme von CeO<sub>2</sub>-NM in diese Pflanzen möglich ist (López-Moreno *et al.*, 2010; Rico *et al.*, 2013; Spielman-Sun *et al.*, 2017). Auch der realistischere Expositionspfad, bei dem die NM zunächst in den Boden eingebracht werden, zeigt für verschiedene CeO<sub>2</sub>-NM-Applikationen (1-1000 mg NM/ kg Boden) sowohl eine Aufnahme in Pflanzen (Hernandes-Viezcás *et al.*, 2013; Layet *et al.*, 2017) als auch eine Hemmung von Bodenmikroorganismen (Hamidat *et al.*, 2016). Aufgrund dieser Befunde erscheint eine langfristige Untersuchung des Verbleibs von CeO<sub>2</sub>-NM in Böden unter realistischen Freilandbedingungen unerlässlich. Studien, welche den Langzeitverbleib von CeO<sub>2</sub>-NM über längere Zeiträume (Monate bis Jahre) untersuchen sind selten. In langfristig angelegten Mesokosmenversuchen homoaggregierten ungecoatete CeO<sub>2</sub>-NM relativ schnell, anschließend sedimentierten diese Aggregate und akkumulierten sich im Sediment (Tella *et al.*, 2017). Du *et al.* (2015) zeigten in Feldlysimetern mit verschiedenen Beladungen (100 mg CeO<sub>2</sub>-NM /kg und 400 mg CeO<sub>2</sub>-NM /kg), dass in einem Zeitraum von sieben Monaten eine Aufnahme der Partikel in Wurzel, Stängel und Blätter auftritt. Es wurde keine NM-Aufnahme in die Getreidekörner nachgewiesen, die CeO<sub>2</sub>-NM-Exposition veränderte jedoch deren Zucker und Stärkegehalt (ebd.). Soweit den Autoren bekannt, ist die

siebenmonatige Studie von Du *et al.* (2015), die einzige längerfristig angelegte Untersuchung von CeO<sub>2</sub>-NM beladenen Feldlysimetern unter Freilandbedingungen. Um diese Datengrundlage zu verbessern, wurden beim Partner IME Feldlysimeter über Klärschlamm und künstliches RW mit CeO<sub>2</sub>-NM beladen und anschließend für 26 Monate nach landwirtschaftlicher Praxis bearbeitet. In diesem Zeitraum erfolgte die regelmäßige Beprobung und Analytik von Boden, Pflanzen (Weizen, Raps, Gerste) und Sickerwasser auf ihre Ce-Gesamtgehalte. Der Partner IME untersuchte zusätzlich die mikrobielle Aktivität in den Lysimetern, die mit einem Cambisol (Refesol 01A, OECD-Standardboden) beladen waren. Die vorangegangenen vereinfachten Laborversuche hatten gezeigt, dass Böden eine Senke für CeO<sub>2</sub>-NM sind. Deshalb ist davon auszugehen, dass die Partikel auch unter umweltrelevanten Bedingungen im Boden immobilisiert werden (**Hypothese 1**). Dementsprechend sollten die immobilisierten Partikel auch nicht von Kulturpflanzen aufgenommen werden (**Hypothese 2**). Darüber hinaus folgt aus der vorausgesagten CeO<sub>2</sub>-NM-Immobilisierung im Boden, dass keine CeO<sub>2</sub>-NM aus dem Boden in das Sickerwasser verlagert werden (**Hypothese 3**).

## 2.4.2 Material und Methoden

### 2.4.2.1 Beladung der Lysimeter

Die Freilandlysimeteranlage befindet sich beim Projektpartner IME in Schmallenberg (Nordrhein-Westfalen, Deutschland) auf einer Höhe von 400 m ü. NHN. Der Boden stammt vom Schlag Hagen Alte Mühle (Hagen, Niedersachsen, Deutschland) und wird ackerbaulich genutzt. Die kubischen Lysimeter haben eine Grundfläche von einem Quadratmeter und wurden ein Jahr vor Applikation der NM mit dem Ap-Horizont des Cambisols beladen. Anschließend wurden die Lysimeter als Schwarzbrache offengehalten. Im Januar 2014 erfolgte eine Bedarfskalkung mit handelsüblichem Branntkalk, wobei eine Einarbeitung in die oberen 20 cm erfolgte. Die Applikation der CeO<sub>2</sub>-NM (CeO<sub>2</sub>-NM-212, OECD-Standard) erfolgte entweder über künstliches RW (Siemens *et al.*, 2008) oder über Klärschlamm (Kontrolle KS, 10 mg CeO<sub>2</sub>-NM/ kg Boden via KS, 50 mg CeO<sub>2</sub>-NM/ kg Boden via KS). Hinsichtlich weiterer Details zur Befüllung und zum Betrieb der Lysimeter sowie zu den Klimadaten während der Versuche sei auf den Endbericht des Partners IME verwiesen.

### 2.4.2.2 Boden-, Pflanzen- und Sickerwasserprobenahme

Die erste Bodenprobenahme (26.05.2015) wurde nach der Applikation der NM und vor der Einsaat des Sommerweizens durchgeführt. Mittels Pürckhauer Bohrstock wurden pro Lysimeter fünf Proben gezogen, welche in vier Teilproben unterteilt wurden (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm). Nach der Probenahme erfolgte die Verfüllung der Bohrlöcher mit Material des unbelasteten Cambisols. Die nachfolgenden Bodenprobenahmen (31.08.2015, 13.07.2016, 06.07.2017) wurden jeweils nach der Ernte (Weizen, Raps,

Gerste) durchgeführt. Die Verschickung der feldfrischen und luftdicht verpackten Bodenproben an die BGR erfolgte unmittelbar nach der Probeentnahme.

Bei der Ernte wurden die oberirdischen Pflanzenteile komplett entnommen, die Wurzel jedoch soweit wie möglich im System belassen, um den Boden- und NM-Entzug so gering wie möglich zu halten. Im Anschluss an Ernte und Bodenprobenahme wurden die oberen 20 cm des Bodens händisch umgebrochen und glattgezogen. Angepasst an günstige Witterungsbedingungen erfolgte anschließend die Einsaat der Winterung.

Die Lysimeter verfügen über einen separaten Schacht, in welchem das Sickerwasser gesammelt werden kann. Soweit Sickerwasser angefallen ist, wurde dieses einmal monatlich feldfrisch und gekühlt an die BGR versandt und dort schnellstmöglich analysiert. Die anderen Sickerwasserproben eines Monats wurden am IME filtriert (0,45 µm, Graphic Contols, Buffalo, USA), angesäuert (65 % HNO<sub>3</sub>, 50 µl, ROTIPURAN, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) und somit vorbehandelt an die BGR verschickt. Diese Vorbehandlung der Proben erfolgte analog zur DIN 38402-11 (2009). Da während der Vegetationsphase die Wasserbilanz aufgrund der Evapotranspiration negativ ist, fiel mitunter über mehrere Monate kein Sickerwasser an.

#### 2.4.2.3 Vorbereitung und Analytik der Proben

Die luftgetrockneten und gesiebten (<2 mm) Bodenproben wurden mit H<sub>2</sub>O<sub>dd</sub> versetzt, für 10 min geschüttelt, anschließend erfolgte die Messung des pH-Werts (SenTix 41 electrode, WTW, Weilheim, Deutschland) und der elektrischen Leitfähigkeit (InLab 731, Seven Easy, Mettler Toledo GmbH, Gießen, Deutschland). Für die Messung der C<sub>org</sub>-Gehalte und die Aufschlüsse wurden die Proben mit einer Kugelschwingmühle gemahlen, die C-Analytik erfolgte mit einem Elementaranalysator (vario MAX CNS, Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Deutschland).

Die luftgetrockneten Pflanzenproben wurden in drei Teilproben (Wurzel, Stängel, Fruchtstand) untergliedert und mit H<sub>2</sub>O<sub>dd</sub> gewaschen. Die Pflanzenteile mussten vor dem Mahlen mit einer Schere zerkleinert werden. Nach der Einwaage von 200-500 mg der gemahlten Boden- und Pflanzenproben in Teflonegefäße wurden diese mit 4 ml HNO<sub>3</sub> (69 %, supra, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) und 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35 %, supra, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) versetzt und für 45 min bei 205°C mit einem Mikrowellensystem (1000W, MLS-Ethos 1800, MLS GmbH, Leutkirch, Deutschland) aufgeschlossen. Die Messung der Ce-Totalgehalte erfolgte mit ICP-OES (Ciros Vision, Spectro, Kleve, Deutschland) und ICP-MS (7500 Series oder 7700 Series, Agilent, Santa Clara, USA).

In den feldfrischen Sickerwasserproben erfolgte die Messung von HDD (NanoZS, Malvern Instruments Ltd, Malvern, Großbritannien; Messparameter wie in Kapitel 2.1.2.2),

pH-Wert (SenTix 41 electrode, WTW, Weilheim, Deutschland) und die elektrische Leitfähigkeit (InLab 731, Seven Easy, Mettler Toledo GmbH, Gießen, Deutschland). Eine Teilprobe des feldfrischen Sickerwassers (10 ml) wurde mit 5 ml HNO<sub>3</sub> (65 %, suprapur, Merck, Darmstadt, Deutschland) und 2,5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %, p. a. ISO EMSURE, Merck, Darmstadt, Deutschland) in einem Glaskolben mit Rückflusskühler aufgeschlossen. Eine weitere Teilprobe des Sickerwassers wurde für 60 min bei 390.000 g ultrazentrifugiert (Beckman Coulter, Brea, USA) und anschließend angesäuert (80 µl, 65 %, suprapur, Merck, Darmstadt, Deutschland). Die Bestimmung der Ce-Konzentrationen in allen aufgeschlossenen Proben erfolgte mit ICP-OES (Ciros Vision, Spectro, Kleve, Deutschland) und ICP-MS (7500 Series oder 7700 Series, Agilent, Santa Clara, USA). Gleiches gilt für die Sickerwasserproben, deren Vorbehandlung nach DIN 38402-11 (2009) beim Projektpartner IME durchgeführt wurde.

### 2.4.3 Ergebnisse und Diskussion

#### 2.4.3.1 Bodenproben

Die Bodenproben der Lysimeter 8 (L 8) und Lysimeter 9 (L 9), die mit RW behandelt wurden zeigen über den Untersuchungszeitraum (26.05.2015-13.07.2016) tendenziell eine leichte Abnahme der C<sub>org</sub>-Gehalte (Anhang A, Kapitel 2.4, Abbildung 46). Dies gilt für alle Tiefenstufen, weshalb ein erhöhter Abbau durch Belüftung als Ursache nicht in Frage kommt, da nur die oberen Tiefenstufen (0-20 cm) umgebrochen wurden. Gleiches gilt für einen möglichen Abbau der SOM durch die Kalkung, das sich diese ebenfalls auf die oberen Tiefenstufen (0-20 cm) beschränkte. Als Folge der Kalkung konnte ein deutlicher Anstieg des pH-Werts in den zwei oberen Bodenschichten nachgewiesen werden (Anhang A, Kapitel 2.4, Abbildung 47). Tendenziell war auch in der dritten Tiefenstufe ein leichter Anstieg des pH-Werts im Vergleich zur vierten Tiefenstufe sichtbar. Während des Untersuchungszeitraums blieben die pH-Werte in allen Tiefenstufen konstant.

Die Ce-Konzentrationen im unbeladenen RW-Lysimeter zeigen, dass der natürliche Ce-Hintergrund im Mittel über alle Tiefenstufen bei 14,4 mg kg<sup>-1</sup> (SD = 2,5 mg kg<sup>-1</sup>, 26.05.2015) liegt. Demnach entsprechen die 21,2 mg kg<sup>-1</sup> (SD = 1,8 mg kg<sup>-1</sup>, 0-10 cm, 26.05.2015) nach der Applikation relativ genau der avisierten Ce-Zugabe von 8 mg kg<sup>-1</sup>. Die Applikation der NM erfolgte über die Bodenoberfläche, weshalb deren mechanische Einarbeitung besonders in der zweiten Tiefenstufe Unregelmäßigkeiten aufweist. Deshalb ist die Variabilität der Ce-Konzentrationen dort besonders hoch (Abbildung 25). In die zwei unteren Tiefenstufen wurde kein Ce eingetragen, die Ce-Konzentrationen sind in beiden Lysimetern (L 8 vs. L 9) identisch. Auch die drei folgenden Bodenprobenahmen

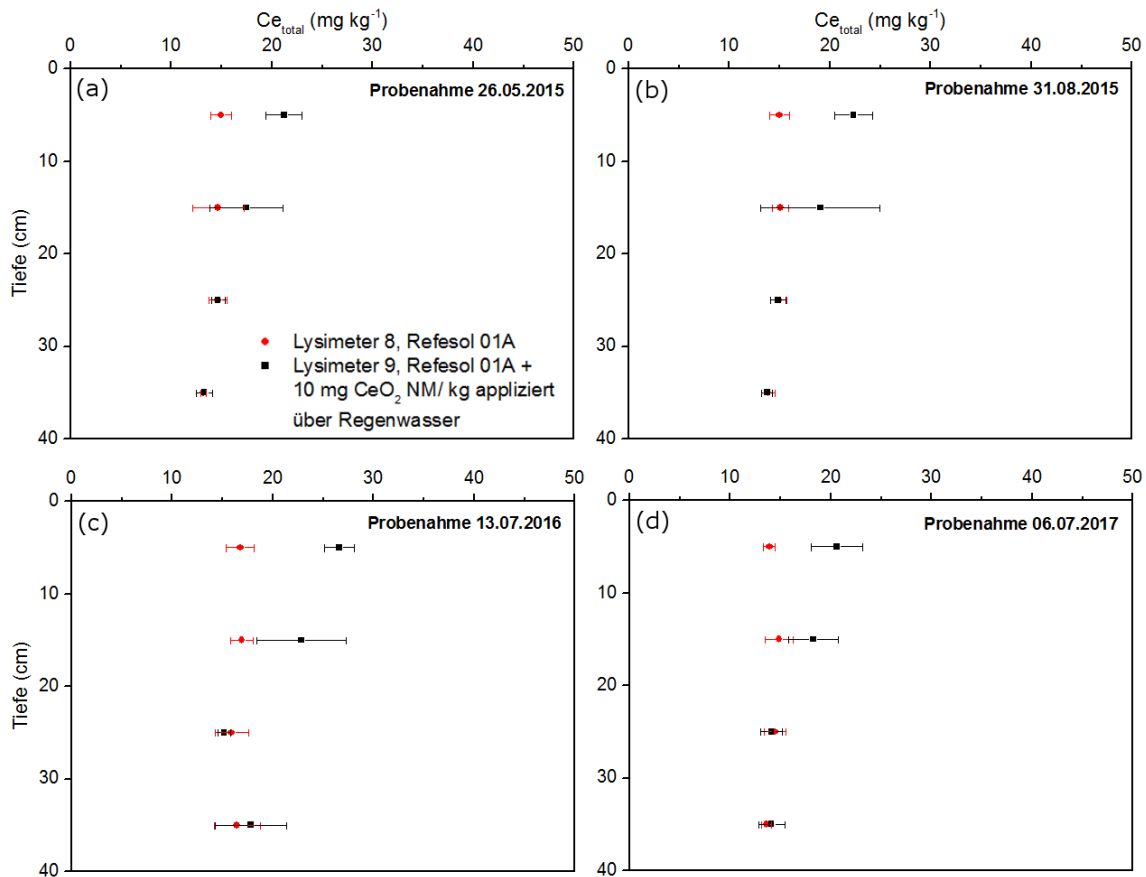


Abbildung 25: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien (CeO<sub>2</sub>-NM) erfolgte über künstliches Regenwasser (Lysimeter 9 (L 9)). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Bodenaufschluss mit HNO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> an den vier verschiedenen Probenahmezeitpunkten für Lysimeter 8 (Kontrolle) und L 9 (10 mg CeO<sub>2</sub>-NM-212/ kg Boden) gemessen. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Bohrstockproben entnommen, die jeweils in vier Proben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) unterteilt wurden. Dementsprechend zeigen die Fehlerbalken die Standardabweichung von fünf Wiederholungen.

zeigten das gleiche Bild, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die CeO<sub>2</sub>-NM über die Versuchslaufzeit von 26 Monaten nicht im Boden verlagert wurden.

Die **Klärschlamm-Applikationen** (Lysimeter 10 (L 10), Lysimeter 7 (L 7), Lysimeter 3 (L 3)) führte zu einer deutlichen Zunahme der C<sub>org</sub>-Gehalte in der obersten Tiefenstufe der Lysimeter (Anhang A, Kapitel 2.4, Abbildung 48). Ähnlich wie bei den RW-Lysimetern zeigten auch die Klärschlamm-Lysimeter eine tendenzielle Abnahme der C<sub>org</sub>-Gehalte im Zeitraum vom 26.05.2015 bis zum 13.07.2016. Im gleichen Zeitraum blieben die pH-Werte in allen Tiefenstufen relativ konstant (Anhang A, Kapitel 2.4, Abbildung 49). Die pH-Werte der zwei obersten Tiefenstufen lagen deutlich über den pH-Werten der untersten Tiefenstufe, was durch die Kalkung erklärt werden kann. Die hohen Standardabweichungen der Ce-Konzentrationen in der obersten Tiefenstufe zeigen, dass der Klärschlamm nicht vollkommen gleichmäßig eingebracht werden konnte (Abbildung 26).

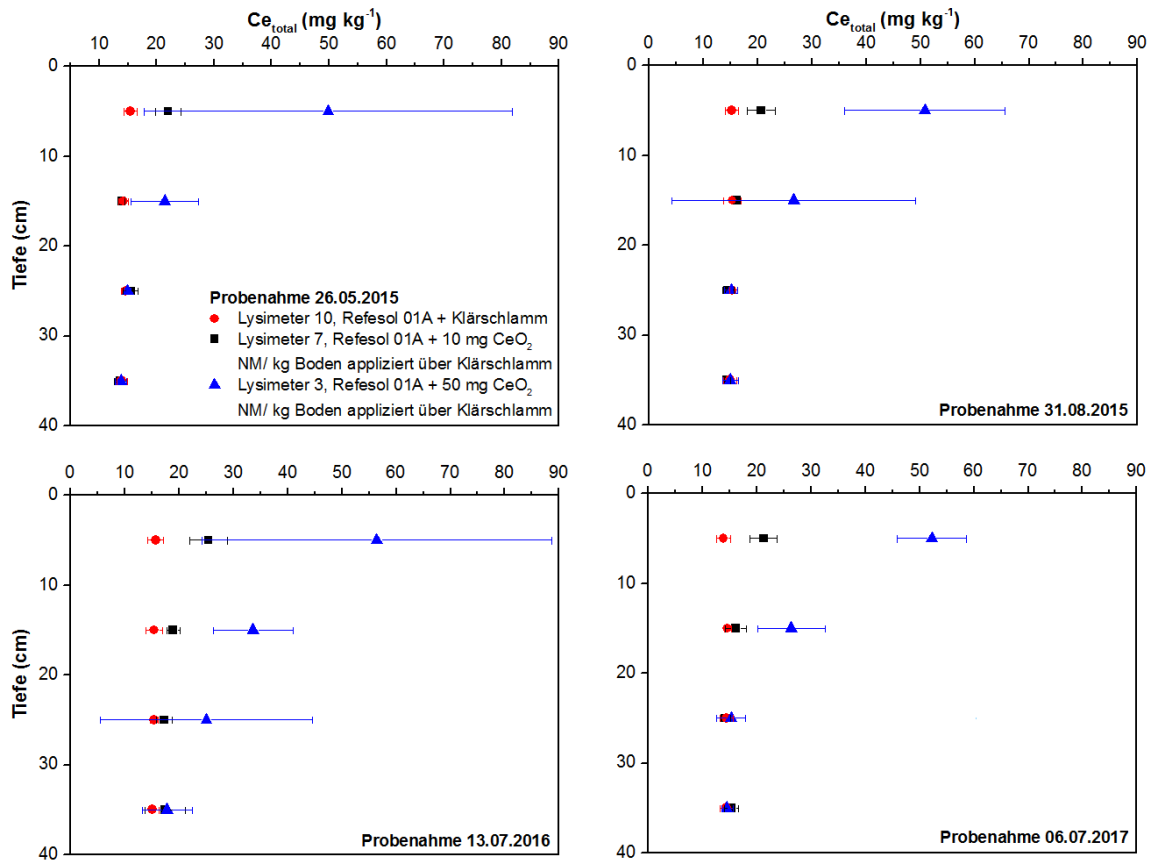


Abbildung 26: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $CeO_2$ -NM) erfolgte über Klärschlamm (KS, Lysimeter 7 (L 7), Lysimeter 3 (L 3)). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Bodenaufschluss mit  $HNO_3/H_2O_2$  an den vier verschiedenen Probenahmezeitpunkten für Lysimeter 10 (Kontrolle), L 7 (10 mg  $CeO_2$ -NM-212/ kg Boden) und L3 (50 mg  $CeO_2$ -NM-212/ kg Boden) gemessen. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Bohrstockproben entnommen, die jeweils in vier Proben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) unterteilt wurden. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von fünf Wiederholungen.

Über die Versuchsdauer nahmen die Abweichungen ab, was besonders bei der letzten Probenahme deutlich erkennbar ist. Die Bodenbearbeitung wird als Ursache für die gleichmäßigere Verteilung der  $CeO_2$ -NM angesehen.

Die avisierten Ce-Zugaben wurden sowohl für L 7 ( $c_{soll} = 8\ mg\ kg^{-1}$ ) als auch für L 3 ( $c_{soll} = 40\ mg\ kg^{-1}$ ) relativ gut erreicht. Bei der Probe vom 13.07.2017 könnte ein Fehler bei der Probenahme, z. B. eine nicht exakte Einteilung der Tiefenstufen, die erhöhten Ce-Konzentrationen in der dritten Tiefenstufe erklären. Mit Ausnahme dieses möglichen Fehlers bei der Probenahme, waren zu keinem weiteren Messzeitpunkt Ce-Verlagerungen in tiefergelegene Bodenschichten nachweisbar. Dies gilt für die Applikation über RW und Klärschlamm, weshalb **Hypothese 1** nicht widerlegt werden kann.

### 2.4.3.2 Pflanzenproben

Die Pflanzenwurzeln aus den RW-Applikation zeigen für den Weizen während der ersten Vegetationsperiode keine erhöhte Ce-Konzentration im Vergleich zur Kontrolle (Abbildung 27). In den folgenden Vegetationsperioden konnte für Raps und Gerste eine geringfügig erhöhte Ce-Konzentration in den Wurzeln gegenüber der Kontrolle festgestellt werden. Für Raps und Gerste ließ sich darüber hinaus eine Tendenz zur erhöhten CeO<sub>2</sub>-NM-Aufnahme in die Pflanzenstängel erkennen (Anhang A, Kapitel 2.4, Abbildung 50). Soweit Daten vorliegen, konnte keine Aufnahme von CeO<sub>2</sub>-NM in die Fruchtstände (Weizen, Raps) nachgewiesen werden, da die Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenzen lagen. Dies gilt auch für die untersuchten Pflanzen aus den Klärschlamm-Lysimetern. Die Ce-Aufnahme in die Pflanzenwurzel ist für die unterschiedlichen Applikationen (RW vs. Klärschlamm) bei der Zugabe von 10 mg CeO<sub>2</sub>-NM-212/ kg Boden gut vergleichbar (Abbildung 27-28). Bei der Klärschlamm-Applikation nahm die Wurzelaufnahme mit der Versuchsdauer zu. Layet *et al.* (2017) fanden, dass die Aufnahme von CeO<sub>2</sub>-NM nicht durch Pflanzenspezies sondern durch die Bodeneigenschaften gesteuert werden. Sollten die unterschiedlichen Spezies nicht für die unterschiedlichen Wurzelahmen verantwortlich sein, dann könnte der Klärschlamm-Abbau in den Lysimetern für die kontinuierlich ansteigende Wurzelaufnahme von CeO<sub>2</sub>-NM führen. Möglicherweise sind die besonderen physiko-chemischen Bedingungen in der Rhizosphäre (Wurzelexsudate) für die Remobilisierung der NM verantwortlich. Grundsätzlich lag die Wurzelaufnahme deutlich höher als die Aufnahme in den Spross (Anhang A, Kapitel 2.4, Abbildung 50-51), weshalb für die CeO<sub>2</sub>-NM von einer Wurzel-Spross-Barriere ausgegangen werden kann. In der Regel verbleiben die Pflanzenwurzeln beim Getreidefeldbau im Boden, so dass allenfalls mit minimalen CeO<sub>2</sub>-NM-Entzügen über das Stroh zu rechnen ist. Bei der Interpretation dieser Daten muss beachtet werden, dass die eingesetzten CeO<sub>2</sub>-NM-Applikationen über den vorhergesagten Umweltkonzentrationen (PEC) liegen. Darüber hinaus konnte das Ce nur über Gesamtaufschlüsse erfasst werden, so dass hier eine weitere Methodentwicklung bezüglich der Ce-Speziierung in den Pflanzen empfohlen wird. Eine genauere Untersuchung der Ernteentzüge sollte beim Anbau von Zuckerrüben vorgenommen werden, wobei unklar ist, ob in Deutschland auf Klärschlamm beaufschlagten Flächen Zuckerrüben angebaut werden. Hinsichtlich einer weiterführenden Diskussion zur Bewertung dieser Ergebnisse wird auf Kapitel 2.4.4 und Kapitel 2.5 verwiesen.



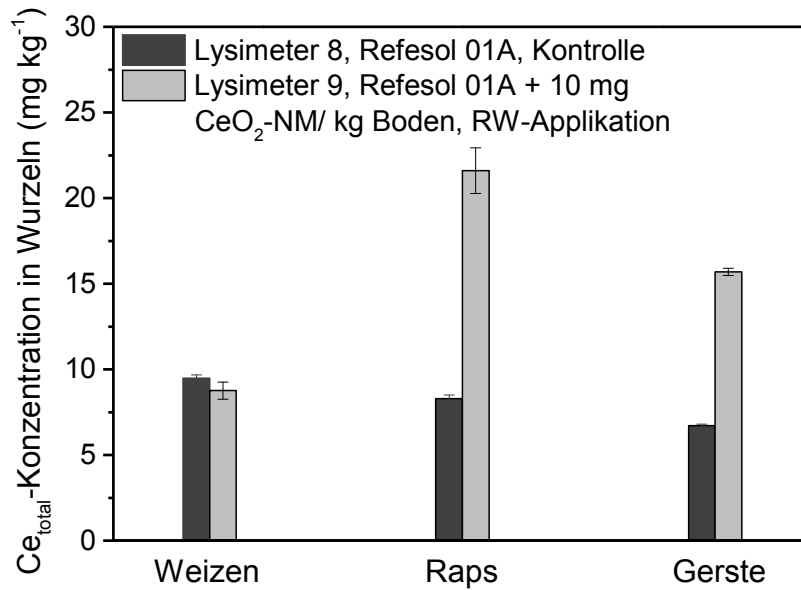


Abbildung 27: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien (CeO<sub>2</sub>-NM) erfolgte über Regenwasser (RW, Lysimeter 9, 10 mg CeO<sub>2</sub>-NM-212/ kg Boden). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss der Wurzeln mit HNO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gemessen. Die Daten geben die Messergebnisse nach der Ernte von Weizen (31.08.2015), Raps (13.07.2016) und Gerste (06.07.2017) wieder. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen.

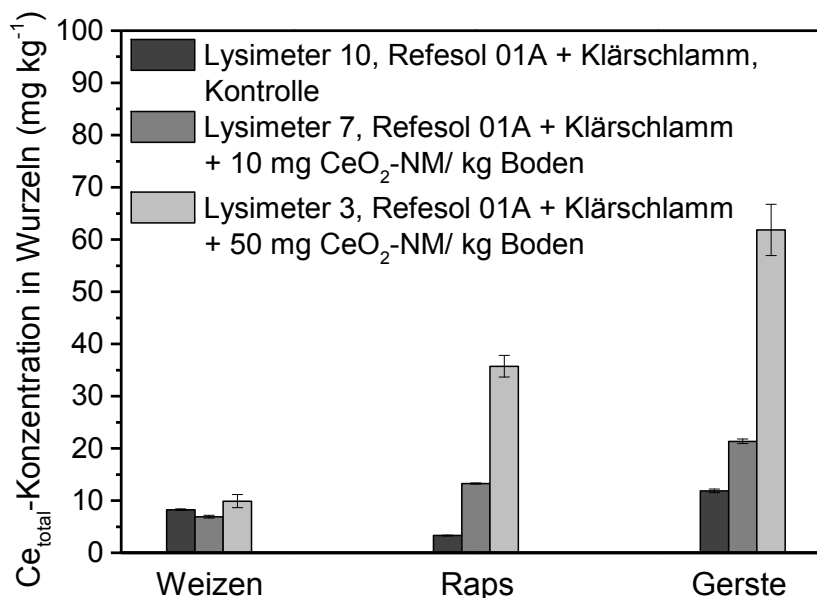


Abbildung 28: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien (CeO<sub>2</sub>-NM) erfolgte über Klärschlamm (KS, Lysimeter 7, 10 mg CeO<sub>2</sub>-NM-212/ kg Boden; Lysimeter 3, 50 mg CeO<sub>2</sub>-NM-212/ kg Boden). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss der Wurzeln mit HNO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gemessen. Die Daten geben die Messergebnisse nach der Ernte von Weizen (31.08.2015), Raps (13.07.2016) und Gerste (06.07.2017) wieder. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen.

### 2.4.3.3 Sickerwasser

In allen gemessenen Fraktionen des Sickerwassers lagen die Ce-Konzentration auf einem niedrigen Niveau und nahmen in der zu erwartenden Reihenfolge (Gesamtaufschluss, Filtration (0,45  $\mu\text{m}$ ), Ultrazentrifugation) ab (Abbildungen 29-31). Bei der Dateninterpretation ist zu beachten, dass die Zahl der Messungen nach Aufschluss ( $n = 8$ ) und nach Ultrazentrifugation ( $n = 7$ ) relativ niedrig ist. Auch der Datensatz nach Vorschrift zur Wasserprobenahme (DIN 38402-11, 2009) ist unvollständig ( $n = 15$ ), da u. a. bei Starkregenereignissen keine vollständige Probenahme möglich war.

In Kapitel 2.4.3.1 konnte gezeigt werden, dass das applizierte  $\text{CeO}_2$ -NM im Wesentlichen in der Tiefenstufe verbleibt, in die es eingebracht wurde. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass keine Freisetzungen von  $\text{CeO}_2$ -NM in das Sickerwasser auftreten. Abbildung 29 zeigt, dass es im Vergleich zur Kontrolle (L 8) keine Freisetzung von  $\text{CeO}_2$ -NM aus L 9 (10 mg  $\text{CeO}_2$ -NM-212/ kg Boden) gegeben hat. Die Verteilungen der Messwerte für die drei unterschiedlichen Fraktionen aus Kontrolle (L 8) und L 9 unterscheiden sich nicht signifikant voneinander ( $P > 0,1$ , Mann-Whitney-U-Test.). Dementsprechend stammt das gemessene Ce aus dem geogenen Hintergrund und nicht aus dem applizierten NM. Einzig kurz nach der Aufbringung der  $\text{CeO}_2$ -NM mit RW wurde eine leicht erhöhte Ce-Konzentration von  $16 \mu\text{g l}^{-1}$  (03.07.2015) im Sickerwasser nachgewiesen. Bei der  $\text{CeO}_2$ -NM-Applikation über Klärschlamm (L 7, 10 mg  $\text{CeO}_2$ -NM-212/ kg Boden) konnte keine erhöhte Ce-Freisetzung im Vergleich zur Kontrolle nachgewiesen werden (Abbildung 30). Gleiches gilt auch für die L 3 (50 mg  $\text{CeO}_2$ -NM-212/ kg Boden), dessen Sickerwasser, trotz der fünffach höheren Applikation von  $\text{CeO}_2$ -NM, ebenfalls keine erhöhte Ce-Freisetzung ins Sickerwasser zeigen konnte (Abbildung 31). Die Verteilungen der Messwerte des Sickerwassers zeigen im Vergleich zum Kontrolllysimeter keine signifikanten Unterschiede. (Mann-Whitney-U-Test,  $P > 0,1$ ). Dies gilt für alle drei analysierten Fraktionen in allen fünf Lysimetern. Demzufolge kann **Hypothese 3** nicht widerlegt werden und bestätigt die Ergebnisse der Ce-Messungen im Boden (Abbildung 25 und 26), die eine Immobilisierung der NM im Boden implizieren.

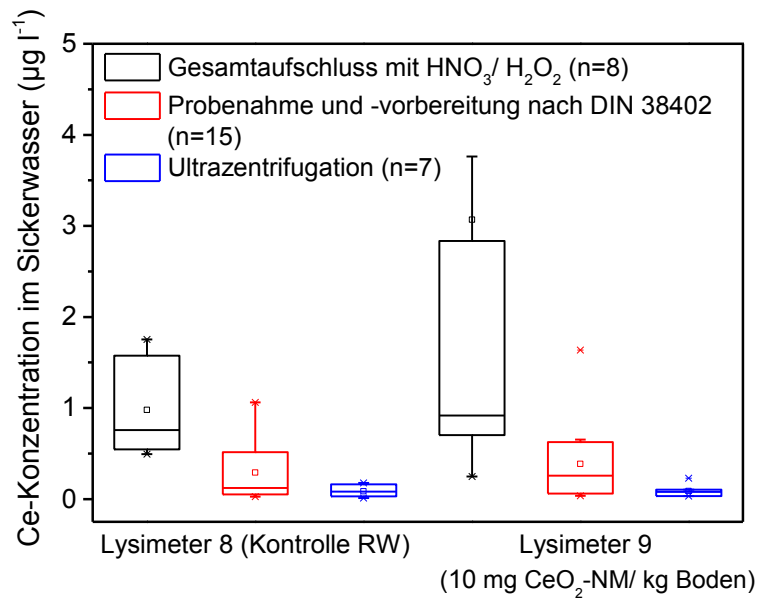


Abbildung 29: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien (CeO<sub>2</sub>-NM) erfolgte über Regenwasser (RW, Lysimeter 9, 10 mg CeO<sub>2</sub>-NM-212/ kg Boden). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss des Sickerwassers mit HNO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nach DIN 38402-11 (2009) und nach Ultrazentrifugation gemessen. Die Messungen liefen vom 21.05.2015 bis zum 06.02.2017. Aufgrund der Skalierung der Abbildung ist ein Ausreißer in der Gesamtkonzentration (L 9, 16 µg l<sup>-1</sup>, 03.07.2015) nicht dargestellt.

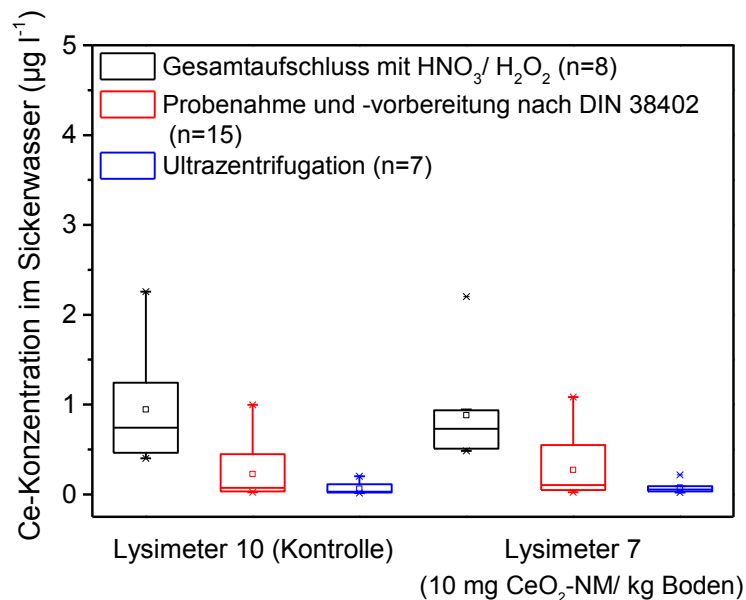


Abbildung 30: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien (CeO<sub>2</sub>-NM) erfolgte über Klärschlamm. Lysimeter 10 ist die Kontrolle und Lysimeter 7 der Lysimeter mit der niedrigen CeO<sub>2</sub>-NM-Applikation (10 mg CeO<sub>2</sub>-NM-212/ kg Boden). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss des Eluats mit HNO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nach DIN 38402-11 (2009) und nach Ultrazentrifugation gemessen.

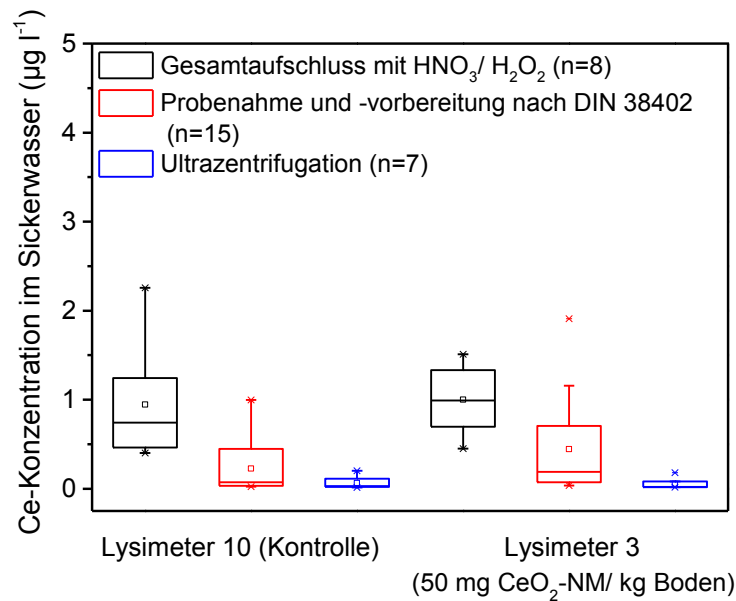


Abbildung 31: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien (CeO<sub>2</sub>-NM) erfolgte über Klärschlamm. Lysimeter 10 ist die Kontrolle und Lysimeter 3 der Lysimeter mit der höchsten CeO<sub>2</sub>-NM-Applikation (50 mg CeO<sub>2</sub>-NM-212/ kg Boden). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss des Eluats mit HNO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nach DIN 38402-11 (2009) und nach Ultrazentrifugation gemessen.

#### 2.4.3.4 Zusammenfassende Diskussion der Lysimeterversuche mit CeO<sub>2</sub>-NM

Die Ergebnisse der Bodenaufschlüsse aus den RW-Lysimetern und den Klärschlamm-Lysimetern zeigen, dass es über 26 Monate keine signifikanten Ce-Verlagerungen im Bodenprofil gegeben hat. Trotz unterschiedlicher Applikationsformen (RW vs. Klärschlamm) wurde das applizierte CeO<sub>2</sub>-NM in der Tiefenstufe festgelegt, in die es eingebracht wurde. Demnach kann **Hypothese 1** nicht widerlegt werden, was die Ergebnisse aus den vereinfachten Batch- und Säulenversuchen aus Kapitel 2.1 bereits impliziert haben, wird durch langfristige und realitätsnahe Lysimeterversuche bestätigt. Die Ergebnisse decken sich mit Cornelis *et al.* (2014), die in einem umfangreichen Review darauf verweisen, dass Böden eine finale Senke für NM darstellen. Diese Implikation lässt sich auch aus den Ergebnissen der Sickerwasseruntersuchungen ableiten. Diese hatten gezeigt, dass im Vergleich zur Kontrolle weder nach RW-Applikation noch nach Klärschlamm-Applikation eine signifikante Ce-Freisetzung in das Sickerwasser nachweisbar war (**Hypothese 2**). Durch den Verbleib der applizierten NM im Boden sind Auswirkungen auf die Bodenmikroorganismen möglich (Hamidat *et al.*, 2016), wobei der Partner IME über den gesamten Versuchszeitraum keine Hemmung von Mikroorganismen (AOB) nachweisen konnte. Unklar bleibt die Frage, warum die verschiedenen Applikationsmethoden zu gleichen Ergebnissen geführt haben. Nach Docter *et al.* (2015) kommt es zu einer schnellen Ausbildung einer stabilisierenden NM-Molekül-Corona bei deren Kontakt mit Umweltmedien. Dieser Effekt scheint bei der Zugabe der NM zum Klärschlamm nicht zu dominierend, da die avisierten Zielkonzentrationen im Boden erreicht werden konnten.

Demnach verblieb der Großteil der zugegebenen NM im Klärschlamm, was eher auf Homo- und Heteroaggregation mit anschließender Sedimentation hindeutet. Letztlich waren die zugrundeliegenden Retentionsmechanismen aufgrund der komplexen Zusammensetzung des Klärschlammes, mit den verfügbaren Methoden nicht aufzuklären.

Trotz der aufgezeigten Immobilisierung des NM im Boden, kam es zu einer geringen aber deutlich nachweisbaren Wurzel Aufnahme von  $\text{CeO}_2$ -NM. Aufgrund der niedrigen Ce-Gesamtkonzentrationen in den Wurzeln konnte keine Spezifizierung und Lokalisierung in den Wurzeln vorgenommen werden. Nur in den Stängeln (Raps, Gerste) konnten erhöhte Ce-Konzentrationen nachgewiesen werden, wobei gegenüber den Wurzeln deutlich niedrigere Konzentrationen gemessen wurden, was auf eine Wurzel-Spross-Barriere hindeutet. Auch diese Ergebnisse stehen im Einklang mit dem aktuellen Stand der Forschung. Sowohl hydroponische Versuche (López-Moreno *et al.*, 2010) als auch praxisnähere Versuche mit Böden (Hernandes-Viezcas *et al.*, 2013) haben gezeigt, dass  $\text{CeO}_2$ -NM von Pflanzen aufgenommen werden können. Da die Wurzel Aufnahme in dieser Studie erst in der zweiten und dritten Vegetationsperiode nachgewiesen werden konnte, wird die Bedeutung von langfristigen Versuchen verdeutlicht. Darüber hinaus werden weitere Methodenentwicklungen zum Aufnahmemechanismus empfohlen, da möglicherweise die besondere Physikochemie der Rhizosphäre die Remobilisierung der NM begünstigt hat.

Abschließend sei nochmals darauf verwiesen, dass die getesteten Konzentrationen als Worst-Case-Szenario angesehen werden sollten und deutlich oberhalb der von Gottschalk *et al.* (2013) publizierten PEC für  $\text{CeO}_2$ -NM im Boden liegen.

#### 2.4.4 Zusammenfassung

Durch den zunehmenden industriellen Einsatz von  $\text{CeO}_2$ -NM kommt es zu deren Freisetzung in die Umwelt. Besonders über den Klärschlamm Pfad gelangen die Partikel in Böden. Es gibt Hinweise, dass  $\text{CeO}_2$ -NM toxische Wirkungen auf Bodenorganismen haben, darüber hinaus werden sie von Kulturpflanzen aufgenommen. Neben der Wirkung ist auch der Verbleib von  $\text{CeO}_2$ -NM in der Umwelt unklar. Die meisten bisherigen Studien setzten auf kurzfristige Versuche mit sehr hohen NM-Konzentrationen. Hier wurde der Verbleib von  $\text{CeO}_2$ -NM in geschütteten Freilandlysimetern über den Zeitraum von 26 Monaten untersucht. Die Applikation der Partikel erfolgte über RW (10 mg  $\text{CeO}_2$ -NM-212/ kg Boden) und Klärschlamm (10 mg  $\text{CeO}_2$ -NM-212/ kg Boden und 50 mg  $\text{CeO}_2$ -NM-212/ kg Boden). Die Böden wurden vor der ersten Einsaat und jeweils nach der Ernte der Kulturpflanzen (Weizen, Raps, Gerste) auf die Ce-Gesamtgehalte in vier verschiedenen Tiefenstufen beprobt. Anschließend wurden die Boden- und Pflanzenproben mit  $\text{HNO}_3$ /  $\text{H}_2\text{O}_2$  aufgeschlossen und mit ICP-OES und ICP-MS analysiert. Das Sickerwasser der Lysimeter wurde monatlich entnommen, fraktioniert und ebenfalls mit ICP-MS analysiert.

Die unterschiedlichen Applikationsarten (RW vs. Klärschlamm), zeigten im Vergleich zu den Kontrolllysimetern keine Ce-Verlagerung im Bodenprofil. Darüber hinaus konnte auch keine signifikante Ce-Freisetzung in das Sickerwasser nachgewiesen werden. Demzufolge können Böden als deutliche Senke für CeO<sub>2</sub>-NM angesehen werden, was dem aktuellen Stand der Forschung entspricht. Demnach kann die wiederholte Applikation von NM-haltigem Klärschlamm zu einer Akkumulation des NM in Ackerböden führen, was toxische Effekte auf Bodenmikroorganismen zur Folge haben könnte. Jedoch wurde vom Partner IME über die gesamte Versuchsdauer keine Hemmung der Bodenmikroorganismen durch die CeO<sub>2</sub>-NM nachgewiesen. Nach der zweiten und dritten Vegetationsperiode zeigten die Pflanzenwurzeln leicht erhöhte Ce-Konzentrationen, wobei eine deutliche Wurzel-Spross-Barriere festgestellt wurde. Durch die Wurzelaufnahme nach der zweiten und dritten Vegetationsperiode wird die Bedeutung von langfristigen Tests hervorgehoben. Aufgrund der niedrigen Konzentration konnte mit den vorhandenen Methoden weder eine Speziierung noch eine Lokalisierung der NM in den Pflanzenwurzeln vorgenommen werden, weshalb weitere Methodenentwicklungen nötig sind. Darüber hinaus sollte geprüft werden, ob und in welcher Form die Partikel von Zuckerrüben aufgenommen werden können, da ein Übertritt in die Nahrungskette nicht auszuschließen ist.

## 2.5 Versuchsübergreifendes Fazit

Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst und die resultierenden Implikationen für Transport und Verbleib von CeO<sub>2</sub>-NM und Ag-NP im Boden diskutiert. Außerdem werden Vorschläge unterbreitet, worauf zukünftige Untersuchungen fokussieren sollten.

Die Laborversuche mit CeO<sub>2</sub>-NM haben gezeigt, dass als Pulver zu Böden applizierte, ungecoatete NM im Wesentlichen im Boden verbleiben. Dies wurde durch Perkulationsversuche nach kurz- und mittelfristiger Inkubation von CeO<sub>2</sub>-NM in Böden bestätigt. Die Ce-Freisetzung in das Perkulationswasser lag auf einem niedrigen Niveau (<1,1 %). Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen die komplexeren Langzeitversuche, wobei die CeO<sub>2</sub>-NM über Klärschlamm bzw. RW auf Feldlysimetern appliziert wurden. Über den gesamten Versuchszeitraum (26 Monate) war keine signifikante Ce-Freisetzung ins Sickerwasser nachweisbar, was mit den Bodenaufschlüssen in Einklang steht, die keine vertikale Verlagerung der NM aufgezeigt haben. Die Ergebnisse hinsichtlich des Verbleibs der CeO<sub>2</sub>-NM sind mit anderen Forschungsarbeiten vergleichbar, diese Ergebnisse wurden hier erstmals in einem mehrjährigen Zeitrahmen unter praxisnahen Bedingungen bestätigt. Eine geringfügige Ce-Wurzelaufnahme deutet an, dass das NM nicht vollständig immobilisiert wurde. Tendenziell nimmt die Ce-Wurzelaufnahme mit der Versuchsdauer zu, wobei die Transferraten von Boden zur Wurzel auf einem niedrigen Niveau liegen.

Darüber hinaus konnte keine Hemmung der AOB (Daten IME) in den Lysimeterböden nachgewiesen werden, so dass in der Gesamtbetrachtung von einer sehr geringen Umweltmobilität der ungecoateten CeO<sub>2</sub>-NM ausgegangen werden kann.

Nach dem allgemeinen Wissensstand bilden gesättigte und ungesättigte Säulenversuche mit strukturierten Böden den Stoff- und Partikeltransports in Böden besser ab als Versuche mit geschütteten Böden. Die sterisch stabilisierten Ag-NP zeigten in gesättigten Versuchen einen fast vollständigen Durchbruch durch die zwei strukturierten Böden (Cambisol, Luvisol), was insbesondere im Luvisol durch präferenzielles Fließen begünstigt wurde. Unter ungesättigten Bedingungen wurden die Ag-NP im schluffigen Luvisol deutlich stärker zurückgehalten als im sandigen Cambisol. Soweit andere Studien vorhanden sind (Kapitel 2.2.1), decken sich die Ergebnisse mit den hier gezeigten Ergebnissen. Demnach weisen sandige Böden, insbesondere mit sehr niedrigen Ton- und Schluffgehalten, aufgrund niedriger Kolloidfreisetzung und hoher gesättigter Wasserleitfähigkeit eine niedrigere Ag-NP-Retentionskapazität auf. Deshalb wurde der gleiche sandige Cambisol für die langfristigen Lysimeterversuche (36 Monate) ausgewählt, wobei die Applikation der Ag-NP über Klärschlamm erfolgte. Die Ergebnisse zeigen, dass die eingetragenen Partikel in den Bodentiefen verblieben, in die der Ag-NP beladene Klärschlamm eingebracht wurde. Im Sickerwasser (L 6) wurde über die gesamte Versuchslaufzeit eine minimal erhöhte Ag-Freisetzung bezogen auf den Kontrolllysimeter festgestellt. Im gewählten Ansatz lag die applizierte Ag-Konzentration ( $7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) deutlich über den PEC ( $<10 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ), so dass bei der Ag-NP-Applikation im PEC-Bereich wahrscheinlich keine signifikante Ag-Freisetzung ins Sickerwasser nachweisbar gewesen wäre. Wie bei den CeO<sub>2</sub>-NM beladenen Lysimetern, konnte auch für die Ag-NP beladenen Lysimeter eine Aufnahme in die Pflanzenwurzel und teilweise auch in die Pflanzenstängel nachgewiesen werden. Demnach werden die Partikel nicht komplett im Boden immobilisiert, was auch durch die dauerhafte Hemmung von AOB durch Ag-NP impliziert wird. Dennoch kann zusammenfassend festgehalten werden, dass Böden für die getesteten NM eine deutliche Senke darstellen, weshalb die Partikel in Böden akkumuliert werden.

Trotz deutlicher Unterschiede (HDD, ZP, Element, Coating, etc.) der getesteten CeO<sub>2</sub>-NM und der Ag-NP waren die Ergebnisse der Lysimeterversuche vergleichbar bezüglich der Pflanzenaufnahme von Ag bzw. Ce. Demnach sollten weiterführende Langzeitversuche zu Aufnahmemechanismen und Speziierung von Ag-NP und CeO<sub>2</sub>-NM durchgeführt werden, zumal eine Tendenz einer mit der Versuchsdauer zunehmenden Wurzel Aufnahme gefunden wurde. Zur Aufklärung der Speziierung der Partikel im Pflanzengewebe ist eine weitere Methodenentwicklung erforderlich. Als hilfreich könnten sich enzymatische Aufschlüsse mit anschließender Separation durch die AF4-Technologie in Kombination mit ICP-MS erweisen.

Aufgrund der nachgewiesenen Wurzelanreicherung bedarf die NM-Aufnahme beim Anbau von Zuckerrüben weiterer Untersuchungen. Hierbei sollten auch die Effekte einer

wiederholten Klärschlammapplikation berücksichtigt werden. Durch die Applikation von Klärschlamm werden wahrscheinlich zahlreiche verschiedene NM in Böden eingetragen, deshalb sollten auch deren Summationseffekte betrachtet werden.

Feldbedingungen nach Ausbringung über Klärschlamm auf ackerbaulich genutzte Böden stellen wahrscheinlich ein realistischeres Szenario bezüglich der Umweltmobilität der Ag-NP dar, als deren direkte Applikation auf Bodensäulen. Perkolationsversuche mit kolloidal stabilen NM und strukturierten Bodensäulen liefern jedoch wichtige Daten für die Transportmodellierung. Deshalb haben beide Versuchsansätze ihre Berechtigung für eine ganzheitliche Risikoabschätzung. Hier wurden Säulen- und Lysimeterversuche mit den gleichen Böden und Ag-NP durchgeführt. Die unterschiedlichen Ergebnisse veranschaulichen, dass Versuchsdauer und die Art der Applikationen die Implikationen zur Ag-NP-Mobilität in Böden steuern können. Dieses Wissen muss bei der Interpretation von Forschungsergebnissen zum Umweltverbleib von NM berücksichtigt werden.



### **3 Erfolgskontrolle**

Sämtliche wissenschaftliche Ergebnisse sind in Kapitel 2 dargestellt und werden mit Forschungsergebnissen von Dritten ausführlich diskutiert. Hinsichtlich der Darstellung zur Einhaltung der ursprünglichen Zeitplanung sei auf Kapitel 1.3 verwiesen. Die Auflistung des zahlenmäßigen Nachweises bzw. Informationen zur Einhaltung der Ausgabenplanung sind nicht in diesem Bericht enthalten und werden dem Projektträger separat übermittelt.

#### **3.1 Förderpolitische Ziele**

DENANA adressiert im Wesentlichen den Förderschwerpunkt 2 der Bekanntmachung „Auswirkungen von synthetischen Nanomaterialien auf die Umwelt (Luft, Wasser, Boden)“. Der Antrag definierte das Ziel: Designkriterien für nachhaltige NM zu entwickeln, die das Umweltrisiko der Partikel minimieren. Der gewählte Ansatz beruhte darauf, die Wettbewerbsfähigkeit der betroffenen Industrie auszubauen sowie die Bedingungen für die menschliche Gesundheit und die Umwelt zu verbessern.

Die BGR war maßgeblich an vier verschiedenen APs beteiligt (AP V (federführend), AP U1, AP U2, AP L). Hierbei lag der Arbeitsschwerpunkt auf langfristigen Untersuchungen zur Mobilität von CeO<sub>2</sub>-NM und Ag-NP in Feldlysimetern. Diese Freilandversuche stellen den zentralen Arbeitsauftrag hinsichtlich des Förderschwerpunkts dar. Zusammen mit dem Partner IME wurden diese Lysimeterversuche wissenschaftlich und analytisch über 36 Monate betreut. Die Ergebnisse aus den Lysimeterversuchen stellen einen zentralen Meilenstein hinsichtlich der förderpolitischen Ziele (Boden und Wasser) dar.

#### **3.2 Fortschreibung des Verwertungsplans**

Der zunehmende Einsatz an NM führt auch zu einer steigenden Verunsicherung hinsichtlich der Umweltgefährdung bei Verbrauchern und in der Öffentlichkeit. Regulation, Industrie und Handel benötigen demnach weiterhin wissenschaftliche Datengrundlagen, um Planungssicherheit zu erlangen. Dies betrifft vor allem Daten aus langfristigen Freilandversuchen. Die avisierten wissenschaftlichen Verwertungen (Publikationen, Präsentationen auf Fachtagungen, Öffentlichkeitsarbeit über die BGR-Homepage) wurden vorgenommen. Wichtige Publikationen sind in Kapitel 3.3 aufgeführt. Zusätzlich sind zwei weitere Schriftpublikationen (peer-reviewed) in Bearbeitung. Darüber hinaus wurden die gemeinsam erzielten Ergebnisse von den Partnern VdW und IME auf dem Stakeholder Meeting des Umweltbundesamts (Stakeholder Meeting on NM, 10.-11.10.2017) präsentiert. Durch die Beteiligung der BGR an der Überarbeitung der OECD Guideline 312 fließen die Ergebnisse aus DENANA auch in internationale Normungsverfahren ein.

### 3.3 Zusammenarbeit mit anderen Projektpartnern

Die Koordination und Absprache mit allen Projektpartnern erfolgte während der regelmäßigen Projekt- und Clustertreffen. Im September 2016 wurde an der BGR ein zweitägiges Projekttreffen abgehalten, darüber hinaus wurden auch mehrere Arbeits- und Doktoranden/ Postdoc-Treffen ausgerichtet.

Die Charakterisierung der verschiedenen CeO<sub>2</sub>-NM erfolgte nach Protokollen des Partners TUD in Zusammenarbeit mit dem Partner VdW. Außerdem wurden die Partikel des Partners IWT in Batch- und Säulenversuchen mit verschiedenen Böden getestet (Kapitel 2.1). Die Lysimeterversuche des Partners IME wurden über die gesamte Projektlaufzeit fachlich und analytisch begleitet (Kapitel 2.3 und 2.4). Neben den gemeinsam durchgeführten Versuchen kam es zu einem intensiven Austausch mit allen genannten Partnern. Desweiteren erfolgte eine gewinnbringende fachliche Zusammenarbeit mit dem Institut für Bodenkunde der LUH.

### 3.4 Publikationen

Bisher sind folgende Publikationen aus dem Teilprojekt der BGR entstanden:

- Schlich, K., Hoppe, M., Kraas, M., Fries, E. und Hund-Rinke, K. 2017. Ecotoxicity and fate of a silver nanomaterial in an outdoor lysimeter study. *Ecotoxicology*, published online.
- Köser, J., Engelke, M., Hoppe, M., Nogowski, A., Filser, J. und Thoming, J. 2017. Predictability of silver nanoparticle speciation and toxicity in ecotoxicological media. *Environ. Sci.: Nano, The Royal Society of Chemistry*, published online.
- Hoppe, M., Mikutta, R., Kaufhold, S., Utermann, J., Duijnsveld, W., Wargenau, E., Fries, E. und Guggenberger, G. 2016. Retention of sterically and electrosterically stabilized silver nanoparticles by soil minerals. *European Journal of Soil Science*, 67, 573-582.
- Hoppe, M. 2016. *Fate of silver nanoparticles in soil*. Doktorarbeit, Institut für Bodenkunde, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Hannover. ISBN 987-3-86247-572-8.
- Hoppe, M., Mikutta, R., Utermann, J., Duijnsveld, W., Kaufhold, S., Stange, C. F. und Guggenberger, G. 2015. Release of sterically stabilized silver nanoparticles from farmland soils determined by column leaching. *European Journal of Soil Science*, 66, 898-909.

Weitere Publikationen zu den strukturierten Säulenversuchen und den Freilandlysimetern sind momentan in Bearbeitung.

## Literaturverzeichnis

- Ad-hoc-AG Boden. 2006. Bodenkundliche Kartieranleitung. 5. verbesserte und erweiterte Auflage. BGR in Zusammenarbeit mit den Staatlichen Geologischen Diensten (Ed.), (pp. 438): *Schweizerbart Science Publishers*, Stuttgart.
- Andreescu, D., Bulbul, G., Ozel, R. E., Hayat, A., Sardesai, N. and Andreescu, S. 2014. Applications and implications of nanoceria reactivity: measurement tools and environmental impact. *Environ. Sci.: Nano, The Royal Society of Chemistry, 1*, 445-458.
- Badawy, A. M., Luxton, T. P., Silva, R. G., Scheckel, K. G., Suidan, M. T. and Tolaymat, T. M. 2010. Impact of environmental conditions (pH, ionic strength, and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions. *Environmental Science & Technology, 44*, 1260-1266.
- Batley, G. E., Kirby, J. K. and McLaughlin, M. J. 2013. Fate and Risks of Nanomaterials in Aquatic and Terrestrial Environments. *Accounts of Chemical Research, 46* (3), 854-862.
- Benn, T., Cavanagh, B., Hristovski, K., Posner, J. D. and Westerhoff, P. 2010. The Release of Nanosilver from Consumer Products Used in the Home. *Journal of Environmental Quality, 39*, 1875–1882.
- BGBl. I. 1998. Bundesgesetzblatt Teil 1 Gesetz zum Schutz des Bodens; BGBl I, S. 502ff.
- Blaser, S. A., Scheringer, M., MacLeod, M. and Hungerbühler, K. 2008. Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles. *Science of the Total Environment, 390*, 396-409.
- Braun, A., Klumpp, E., Azzam, R. and Neukum, C. 2015. Transport and deposition of stabilized engineered silver nanoparticles in water saturated loamy sand and silty loam. *Science of The Total Environment, 535*, 102-112.
- Bundschuh, M., Filser, J., Lüderwald, S., McKee, M. S., Metreveli, G., Schaumann, G. E., Schulz, R. and Wagner, S. 2018. Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to? *Environmental Sciences Europe, 30*, 6.
- Collin, B., Auffan, M., Johnson, A. C., Kaur, I., Keller, A. A., Lazareva, A., Lead, J. R., Ma, X., Merrifield, R. C., Svendsen, C., White, J. C. and Unrine, J. M. 2014. Environmental release, fate and ecotoxicological effects of manufactured ceria nanomaterials. *Environmental Science: Nano, The Royal Society of Chemistry, 1*, 533-548.
- Cornelis, G., Kirby, J. K., Beak, D. and McLaughlin, M. J. 2010. A method for determination of retention of silver and cerium oxide manufactured nanoparticles in soils. *Environ. Chem., 7*, 298-308.

- Cornelis, G., Ryan, B., McLaughlin, M. J., Kirby, J. K., Beak, D. and Chittleborough, D. 2011. Solubility and Batch Retention of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles in Soils. *Environmental Science & Technology*, 45, 2777-2782.
- Cornelis, G., Doolette, C., McLaughlin, M. J., Kirby, J. K., Beak, D. and Chittleborough, D. 2012. Retention and Dissolution of Engineered Silver Nanoparticles in Natural Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 76, 891-902.
- Cornelis, G., Pang, L., Doolette, C., Kirby, J. K. and McLaughlin, M. J. 2013. Transport of silver nanoparticles in saturated columns of natural soils. *Science of the Total Environment*, 463-464, 120-130.
- Cornelis, G., Hund-Rinke, K., Kuhlbusch, T., Van den Brink, N. and Nickel, C. 2014. Fate and bioavailability of engineered nanoparticles in soils: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44, 2720-2764.
- Cornelis, G. 2015. Fate descriptors for engineered nanoparticles: the good, the bad, and the ugly. *Environ. Sci.: Nano, The Royal Society of Chemistry*, 2, 19-26.
- Coutris, C., Joner, E. J. and Oughton, D. H. 2012. Aging and soil organic matter content affect the fate of silver nanoparticles in soil. *Science of the Total Environment*, 420, 327-333.
- Cumberland, S. A. and Lead, J. R. 2009. Particle size distributions of silver nanoparticles at environmentally relevant conditions. *Journal of Chromatography A*, 1216 (52), 9099-9105.
- DIN 19528. 2009. Leaching of solid materials - Percolation method for the joint examination of the leaching behaviour of inorganic and organic substances.
- DIN 38402-11. 2009. German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - General information (group A) - Part 11: Sampling of waste water (A 11). *Beuth Verlag*, Berlin.
- Docter, D., Westmeier, D., Markiewicz, M., Stolte, S., Knauer, S. K. and Stauber, R. H. 2015. The nanoparticle biomolecule corona: lessons learned - challenge accepted? *Chem. Soc. Rev., The Royal Society of Chemistry*, 44, 6094-6121.
- Domingos, R. F., Baalousha, M. A., Ju-Nam, Y., Reid, M. M., Tufenkji, N., Lead, J. R. and Wilkinson, K. J. 2009. Characterizing Manufactured Nanoparticles in the Environment: Multimethod Determination of Particle Sizes. *Environmental Science & Technology*, 43, 7277-7284.
- Du, W., Gardea-Torresdey, J. L., Ji, R., Yin, Y., Zhu, J., Peralta-Videa, J. R. and Guo, H. 2015. Physiological and biochemical changes imposed by CeO<sub>2</sub> nanoparticles on

- wheat: a life cycle field study. *Environmental Science & Technology*, 49, 11884-11893.
- Durenkamp, M., Pawlett, M., Ritz, K., Harris, J. A., Neal, A. L. and McGrath, S. P. 2016. Nanoparticles within WWTP sludges have minimal impact on leachate quality and soil microbial community structure and function. *Environmental Pollution*, 211, 399-405.
- EN 16174. 2012. Sludge, treated biowaste and soil - Digestion of aqua regia soluble fractions of elements; German version EN 16174:2012. *Beuth Verlag*, Berlin.
- Fabrega, J., Luoma, S. N., Tyler, C. R., Galloway, T. S. and Lead, J. R. 2011. Silver nanoparticles: Behaviour and effects in the aquatic environment. *Environment International*, 37, 517-531.
- Gardea-Torresdey, J. L., Rico, C. M. and White, J. C. 2014. Trophic Transfer, Transformation, and Impact of Engineered Nanomaterials in Terrestrial Environments. *Environmental Science & Technology*, 48, 2526-2540.
- Gottschalk, F., Sun, T. and Nowack, B. 2013. Environmental concentrations of engineered nanomaterials: Review of modeling and analytical studies. *Environmental Pollution*, 181, 287-300.
- Hernandez-Viezcas, J. A., Castillo-Michel, H., Andrews, J. C., Cotte, M., Rico, C., Peralta-Videa, J. R., Ge, Y., Priester, J. H., Holden, P. A. and Gardea-Torresdey, J. L. 2013. In situ synchrotron X-ray fluorescence mapping and speciation of CeO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles in soil cultivated soybean (*Glycine max*). *ACS Nano*, 7, 1415-1423.
- Hamidat, M., Barakat, M., Ortet, P., Chanéac, C., Rose, J., Bottero, J.-Y., Heulin, T., Achouak, W. and Santaella, C. 2016. Design defines the effects of nanocerium at a low dose on soil microbiota and the potentiation of impacts by the canola. *Plant Environmental Science & Technology*, 50, 6892-6901.
- Hoppe, M., Utermann, J., Guggenberger, G., Mikutta, M. and Duijnsveld, W. 2014a. *Untersuchungen zur kolloidalen Stabilität und Retention von Silbernanopartikeln in Böden*. Federal Institute for Geosciences and Natural Resources. [Download](#).
- Hoppe, M., Mikutta, R., Utermann, J., Duijnsveld, W. and Guggenberger, G. 2014b. Retention of sterically and electrosterically stabilized silver nanoparticles in soils. *Environmental Science & Technology*, 48, 12628-12635.
- Hoppe, M., Mikutta, R., Utermann, J., Duijnsveld, W., Kaufhold, S., Stange, C. F. and Guggenberger, G. 2015. Remobilization of sterically stabilized silver nanoparticles from farmland soils determined by column leaching. *European Journal of Soil Science*, 66, 898-909.

- Hotze, E. M., Tanapon, P. and Lowry, G. V. 2010. Nanoparticle aggregation: Challenges to understanding transport and reactivity in the environment. *J. Environ. Qual.*, *39*, 1909-1924.
- Huynh, K. A. and Chen, K. L. 2011. Aggregation Kinetics of Citrate and Polyvinylpyrrolidone Coated Silver Nanoparticles in Monovalent and Divalent Electrolyte Solutions. *Environmental Science & Technology*, *45*, 5564-5571.
- Kaegi, R., Voegelin, A., Sinnet, B., Zuleeg, S., Hagendorfer, H., Burkhardt, M. and Siegrist, H. 2011. Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant. *Environmental Science & Technology*, *45*, 3902-3908.
- Kaegi, R., Voegelin, A., Ort, C., Sinnet, B., Thalmann, B., Krismer, J. and Mueller, E. 2013. Fate and transformation of silver nanoparticles in urban wastewater systems. *Water Research*, *47*, 3866-3877.
- Klein, C. L., Comero, S., Stahlmecke, B., Romazanov, J., Kuhlbusch, T. A. J., Doren, E. V. and Gawlik, B. M. 2011. NM-Series of representative manufactured nanomaterials NM-300 Silver characterisation, stability, homogeneity: JRC.
- Köser, J., Engelke, M., Hoppe, M., Nogowski, A., Filser, J. and Thöming, J. 2017. Predictability of silver nanoparticle speciation and toxicity in ecotoxicological media. *Environ. Sci.: Nano, The Royal Society of Chemistry*, published online.
- Kretzschmar, R., Borkovec, M., Grolimund, D. and Elimelech, M. 1999. Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. In Sparks, D. L., Ed. *Academic Press*, *66*, 121-193.
- Layet, C., Auffan, M., Santaella, C., Chevassus-Rosset, C., Montes, M., Ortet, P., Barakat, M., Collin, B., Legros, S., Bravin, M. N., Angeletti, B., Kieffer, I., Proux, O., Hazemann, J.-L. and Doelsch, E. 2017. Evidence that Soil Properties and Organic Coating Drive the Phytoavailability of Cerium Oxide Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, *51*, 9756-9764.
- Li, Z., Sahle-Demessie, E., Hassan, A. A. and Sorial, G. A. 2011. Transport and deposition of CeO<sub>2</sub> nanoparticles in water-saturated porous media. *Water Research*, *45*, 4409-4418.
- Liang, Y., Bradford, S. A., Simunek, J., Vereecken, H. and Klumpp, E. 2013a. Sensitivity of the transport and retention of stabilized silver nanoparticles to physicochemical factors. *Water Research*, *47*, 2572-2582.
- Liang, Y., Bradford, S. A., Simunek, J., Heggen, M., Vereecken, H. and Klumpp, E. 2013b. Retention and Remobilization of Stabilized Silver Nanoparticles in an Undisturbed Loamy Sand Soil. *Environmental Science & Technology*, *47*, 12229-12237.

- Limbach, L. K., Bereiter, R., Müller, E., Krebs, R., Gälli, R. and Stark, W. J. 2008. Removal of oxide nanoparticles in a model wastewater treatment plant: influence of agglomeration and surfactants on clearing efficiency. *Environmental Science & Technology*, 42, 5828-5833.
- Lin, D., Tian, X., Wu, F. and Xing, B. 2010. Fate and Transport of Engineered Nanomaterials in the Environment. *Journal of Environmental Quality*, 39, 1896–1908.
- Liu, X., Chen, G. and Su, C. 2012. Influence of Collector Surface Composition and Water Chemistry on the Deposition of Cerium Dioxide Nanoparticles: QCM-D and Column Experiment Approaches. *Environmental Science & Technology*, 46, 6681-6688.
- López-Moreno, M. L., de la Rosa, G., Hernández-Viezcas, J. Á., Castillo-Michel, H., Bottez, C. E., Peralta-Videa, J. R. and Gardea-Torresdey, Jorge L. 2010. Evidence of the Differential Biotransformation and Genotoxicity of ZnO and CeO<sub>2</sub> Nanoparticles on Soybean (*Glycine max*) Plants. *Environmental Science & Technology*, 44, 7315-7320.
- Lowry, G. V., Espinasse, B. P., Badireddy, A. R., Richardson, C. J., Reinsch, B. C., Bryant, L. D., Bone, A. J., Deonarine, A., Chae, S., Therezien, M., Colman, B. P., Hsu-Kim, H., Bernhardt, E. S., Matson, C. W. and Wiesner, M. R. 2012. Long-Term Transformation and Fate of Manufactured Ag Nanoparticles in a Simulated Large Scale Freshwater Emergent Wetland. *Environmental Science & Technology*, 46, 7027-7036.
- Makselon, J., Zhou, D., Engelhardt, I., Jacques, D. and Klumpp, E. 2017. Experimental and Numerical Investigations of Silver Nanoparticle Transport under Variable Flow and Ionic Strength in Soil. *Environmental Science & Technology*, 51, 2096-2104.
- Makselon, J., Siebers, N., Meier, F., Vereecken, H. and Klumpp, E. 2018. Role of rain intensity and soil colloids in the retention of surfactant-stabilized silver nanoparticles in soil. *Environmental Pollution*, published online.
- Malvern. 2009. Zetasizer Nano User Manual. (MAN0317 Issue 5.0). Malvern Instruments Ltd.
- Pan, B. and Xing, B. 2012. Applications and implications of manufactured nanoparticles in soils: a review. *European Journal of Soil Science*, 63, 437-456.
- Peijnenburg, W., Praetorius, A., Scott-Fordsmand, J. and Cornelis, G. 2016. Fate assessment of engineered nanoparticles in solids dominated media - Current insights and the way forward. *Environmental Pollution*, 218, 1365-1369.
- Petosa, A. R., Jaisi, D. P., Quevedo, I. R., Elimelech, M. and Tufenkji, N. 2010. Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments:

- role of physicochemical interactions. *Environmental Science & Technology*, 44, 6532-6549.
- Praetorius, A., Tufenkji, N., Goss, K.-U., Scheringer, M., von der Kammer, F. and Elimelech, M. 2014. The road to nowhere: equilibrium partition coefficients for nanoparticles. *Environmental Science: Nano, The Royal Society of Chemistry*, 1, 317-323.
- Pokhrel, S., Nel, A. E. and Mädler, L. 2013. Custom-designed nanomaterial libraries for testing metal oxide toxicity, *Acc. Chem. Res.*, 46, 632-641.
- Rico, C. M., Hong, J., Morales, M. I., Zhao, L., Barrios, A. C., Zhang, J.-Y., Peralta-Videa, J. R. and Gardea-Torresdey, J. L. 2013. Effect of Cerium Oxide Nanoparticles on Rice: A Study Involving the Antioxidant Defense System and In Vivo Fluorescence Imaging. *Environmental Science & Technology*, 47, 5635-5642.
- Ruotolo, R., Maestri, E., Pagano, L., Marmiroli, M., White, J. C. and Marmiroli, N. 2018. Plant Response to Metal-Containing Engineered Nanomaterials: An Omics-Based Perspective. *Environmental Science & Technology*, published online.
- Sagee, O., Dror, I. and Berkowitz, B. 2012. Transport of silver nanoparticles (AgNPs) in soil. *Chemosphere*, 88, 670-675.
- Scheffer, F. and Schachtschabel, P. 2002. Lehrbuch der Bodenkunde. 15. Auflage. *Spektrum Akademischer Verlag GmbH*, Heidelberg.
- Schinner, F., Öhlinger, R., Kandeler, E. and Margesin, R. 1993. Bodenbiologische Arbeitsmethoden, 1. Auflage. *Springer*, Berlin.
- Schlich, K. and Hund-Rinke, K. 2015. Influence of soil properties on the effect of silver nanomaterials on microbial activity in five soils. *Environmental Pollution*, 196, 321-330.
- Schlich, K., Hoppe, M., Kraas, M., Fries, E. and Hund-Rinke, K. 2017. Ecotoxicity and fate of a silver nanomaterial in an outdoor lysimeter study. *Ecotoxicology*, published online.
- Siemens, J., Ilg, K., Pagel, H. and Kaupenjohann, M. 2008. Is Colloid-Facilitated Phosphorus Leaching Triggered by Phosphorus Accumulation in Sandy Soils? *J. Environ. Qual.*, 37, 2100-2107.
- Singh, C., Friedrichs, S., Ceccone, G., Gibson, P., Jensen, K., Levin, M., Goenaga Infante, H., Carlander, D. and Rasmussen, K. 2014. Cerium Dioxide, NM-211, NM-212, NM-213. Characterisation and test item preparation. *European Commission Joint Research Centre Institute for Health and Consumer Protection, Ispra, Italy*.



- Spielman-Sun, E., Lombi, E., Donner, E., Howard, D., Unrine, J. M. and Lowry, G. V. 2017. Impact of Surface Charge on Cerium Oxide Nanoparticle Uptake and Translocation by Wheat (*Triticum aestivum*). *Environmental Science & Technology*, 51, 7361-7368.
- Tella, M., Auffan, M., Brousset, L., Morel, E., Proux, O., Chaneac, C., Angeletti, B., Pailles, C., Artells, E., Santaella, C., Rose, J., Thiery, A. and Bottero, J.-Y. 2017. Chronic dosing of a simulated pond ecosystem in indoor aquatic mesocosms: fate and transport of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Environ. Sci.: Nano, The Royal Society of Chemistry*, 2, 653-663.
- Tani, T., Mädler, L. and Pratsinis, S. E. 2002. Synthesis of zinc oxide/silica composite nanoparticles by flame spray pyrolysis, *J. Mater. Sci.* 37, 4627-4632.
- Thio, B. J. R., Montes, M. O., Mahmoud, M. A., Lee, D.-W., Zhou, D. and Keller, A. A. 2012. Mobility of Capped Silver Nanoparticles under Environmentally Relevant Conditions. *Environmental Science & Technology*, 46, 6985-6991.
- Tian, Y., Gao, B., Silvera-Batista, C. and Ziegler, K. 2010. Transport of engineered nanoparticles in saturated porous media. *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 2371-2380.
- Treumann, S., Torkzaban, S., Bradford, S. A., Visalakshan, R. M. and Page, D. 2014. An explanation for differences in the process of colloid adsorption in batch and column studies. *J. Contam. Hydrol.* 164, 219-229.
- von der Kammer, F., Ferguson, P. L., Holden, P. A., Masion, A., Rogers, K. R., Klaine, S. J. and Unrine, J. M. 2012. Analysis of engineered nanomaterials in complex matrices (environment and biota): General considerations and conceptual case studies. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31, 32-49.
- Wang, Z., Pokhrel, S., Chen, M., Hunger, M., Mädler, L. and Huang, J. 2013. Tailoring of uniform Pd nanoparticles on silica-alumina supports by double-flame spray pyrolysis for chemoselective hydrogenation of aromatic ketones, *J. Catal.* 302, 10-19.
- Zhang, H., He, X., Zhang, Z., Zhang, P., Li, Y., Ma, Y., Kuang, Y., Zhao, Y. and Chai, Z. 2011. Nano-CeO<sub>2</sub> Exhibits Adverse Effects at Environmental Relevant Concentrations. *Environmental Science & Technology*, 45, 3725-3730.
- Zhang, Z., Gao, P., Qiu, Y., Liu, G., Feng, Y. and Wiesner, M. 2016. Transport of cerium oxide nanoparticles in saturated silica media: influences of operational parameters and aqueous chemical conditions. *Scientific Reports, The Author(s)*, 6, 34135.

## Anhang A: Ergebnisse

### Kapitel 2.1

#### Batch- und Säulenversuchen mit CeO<sub>2</sub>-NM

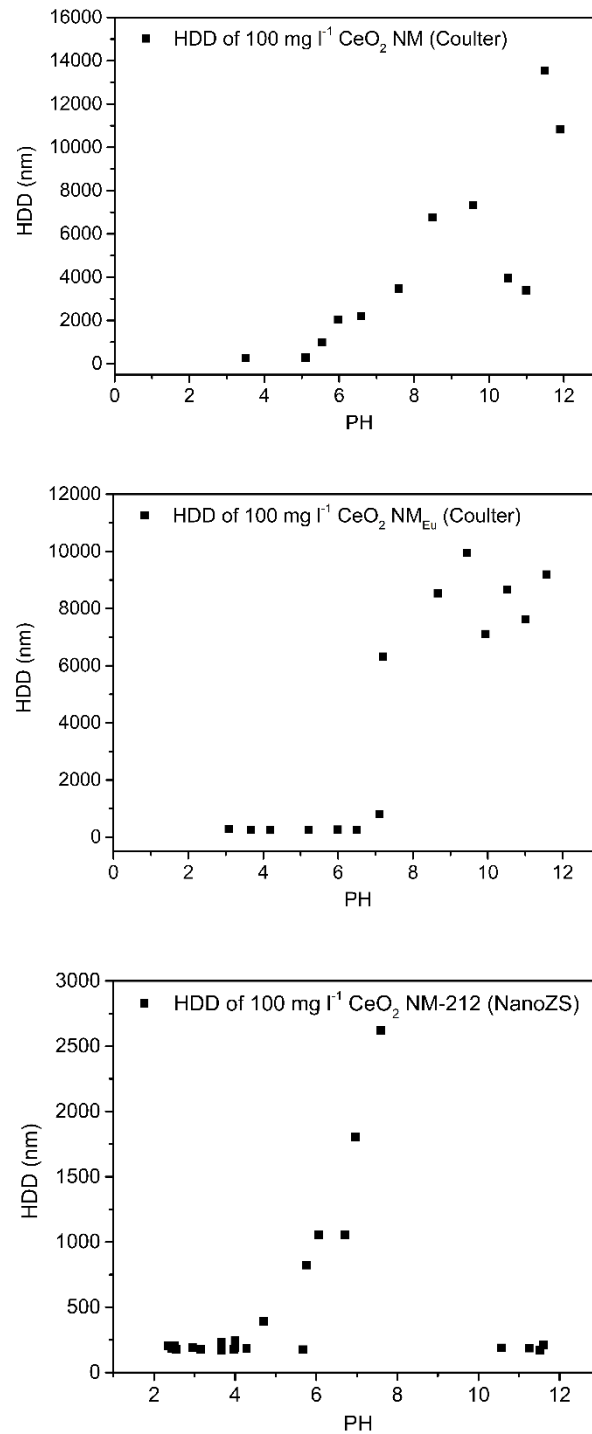


Abbildung 32: Hydrodynamischer Durchmesser (HDD) der drei getesteten Cerdioxid-Nanomaterialien (CeO<sub>2</sub>-NM) dargestellt über unterschiedlich eingestellte pH-Werte.

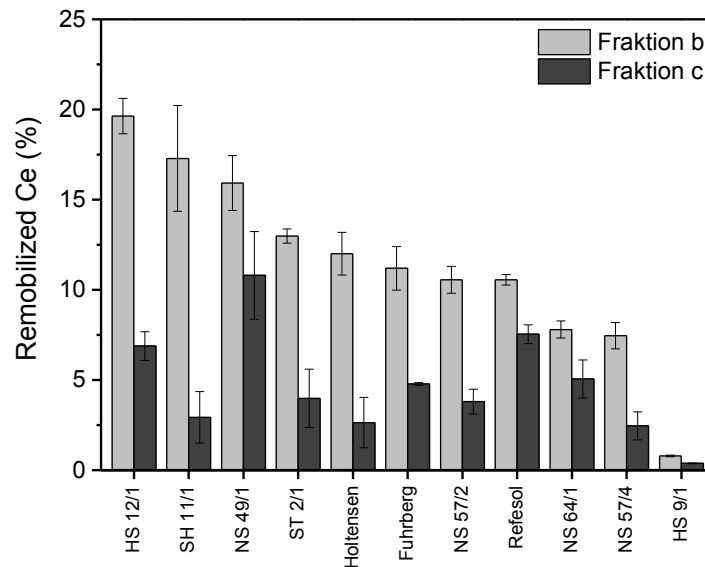


Abbildung 33: Remobilisiertes Ce nach 24-stündigen Batchexperimenten mit elf Ackerböden und Eu gedopten Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$ ). Bei den Batchversuchen wurde künstliches Regenwasser im Feststoff-Wasser-Verhältnis von 1:5 eingesetzt. Cer wurde nach verschiedenen Fraktionierungsschritten (Fraktion b, Fraktion c) aufgeschlossen und gemessen. Für die Berechnung der Freisetzung wurde der freigesetzte, natürliche Hintergrund der jeweiligen Böden abgezogen. Die Böden wurden nach der Höhe der Ce-Freisetzung in die Fraktion b geordnet. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen.

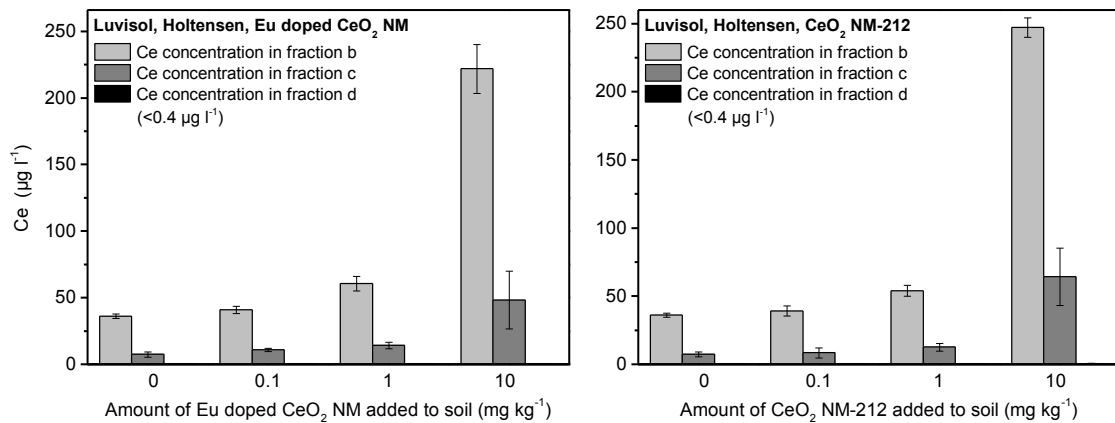


Abbildung 34: Remobilisierung von Ce in die Fraktionen b-d nach 24-stündigen Batchexperimenten. Die linke Abbildung zeigt den Holtensen Luvisol gespickt mit Eu gedopten Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}_{\text{Eu}}$ ), die rechte Abbildung zeigt den Holtensen Luvisol gespickt mit  $\text{CeO}_2\text{-NM-212}$  (OECD-Standard). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung aus drei Wiederholungen.

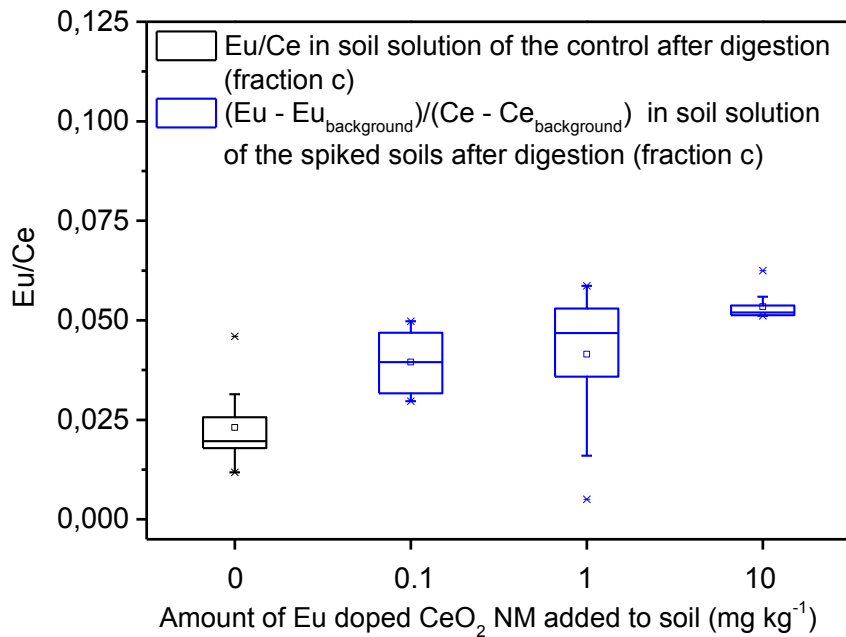


Abbildung 35: Boxplots der Eu/ Ce-Verhältnisse in Fraktion c ( $<0,45 \mu\text{m}$ ) in der Bodenlösung nach 24-stündigen Batchexperimenten. Der Boxplot bei der Zugabe von  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  zeigt die Daten von sechs Böden ( $n = 6$ ), der Boxplot bei der Zugabe von  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  zeigt die Daten von zehn Böden ( $n = 10$ ), die restlichen Boxplots zeigen die Daten von elf Böden ( $n = 11$ ).

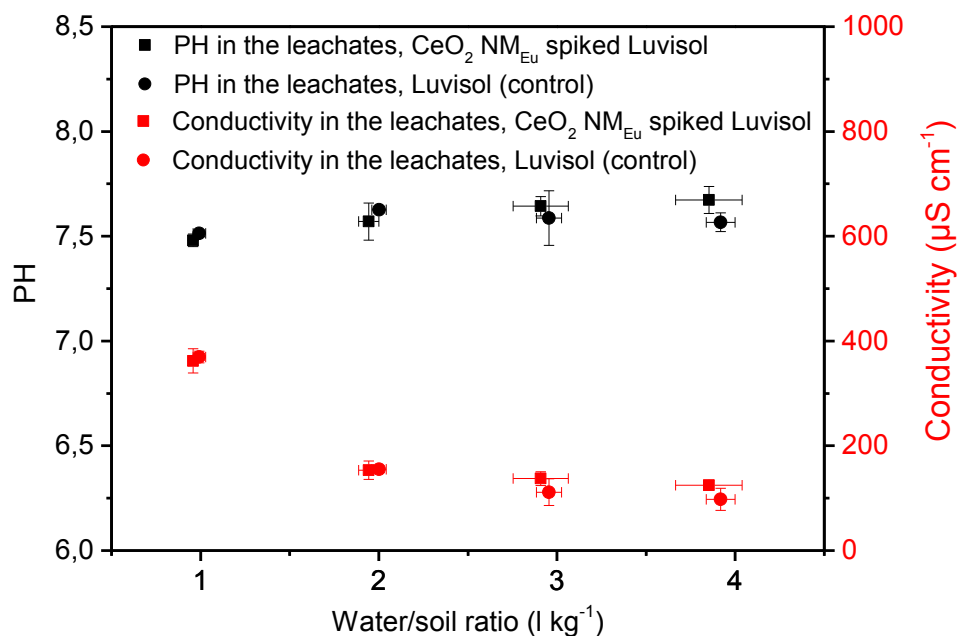


Abbildung 36: Leitfähigkeit und pH-Wert in den Eluaten des Luvisols aus Holtensen nach drei Tagen Inkubation. Die verschiedenen Elutionsschritte entsprechen jeweils dem Austausch eines gravimetrischen Wasser-Boden-Verhältnisses von eins. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen.

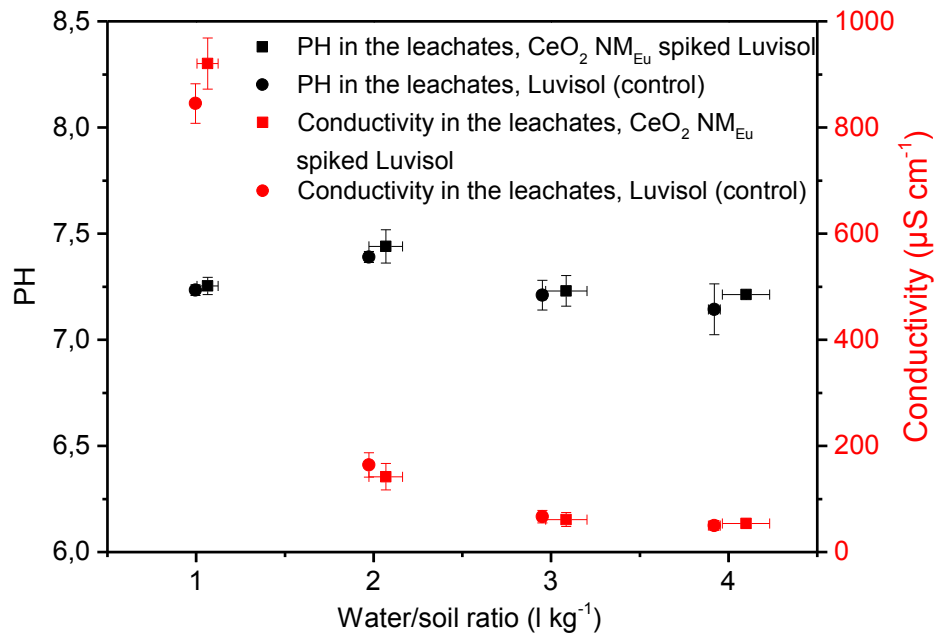


Abbildung 37: Leitfähigkeit und pH-Wert in den Eluaten des Luvisols aus Holtensen nach 95 d Inkubation. Die verschiedenen Elutionsschritte entsprechen jeweils dem Austausch eines gravimetrischen Wasser-Boden-Verhältnisses von eins. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen.

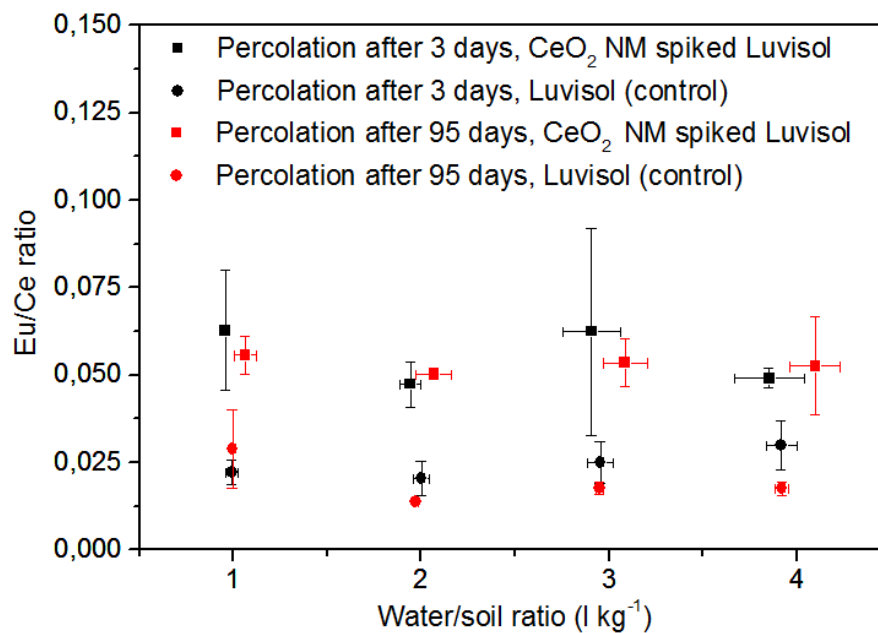


Abbildung 38: Das Eu/ Ce-Verhältnis der Säuleneluatate des ungespickten und mit Cerdioxid-Nanomaterial (CeO<sub>2</sub>-NM<sub>Eu</sub>) gespickten Luvisols aus Holtensen nach 3 d und 95 d Inkubation. Für die Berechnung des gespickten Eu/ Ce-Verhältnisses wurden von den Ce- und Eu-Gehalten die jeweiligen Hintergrundkonzentrationen der Bodenlösung abgezogen. Die verschiedenen Elutionsschritte entsprechen jeweils dem Austausch eines gravimetrischen Wasser-Boden-Verhältnisses von eins. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen. Das Ausgangsmaterial hat ein Eu/ Ce-Verhältnis von 0,053.

## Tabellen

Tabelle 5: Charakterisierung der gedopten und ungedopten CeO<sub>2</sub>-NM (Daten vom Partner IWT)

Particles	SSA <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	d <sub>BET</sub> <sup>b</sup> (nm)	d <sub>XRD</sub> <sup>c</sup> (nm)	d <sub>TEM</sub> <sup>d</sup> (nm)	Eu quantification (%)	
					Synthesis	EDX
undoped CeO <sub>2</sub> NM <sup>e</sup>	108.7	7.2	11.6	10	-	-
Eu doped CeO <sub>2</sub> NM	110.2	7.3	11.2	10	5	5.06

<sup>a</sup>specific surface area, <sup>b</sup>Brunauer-Emmett-Teller diameter, <sup>c</sup>X-ray diffraction diameter, <sup>d</sup>transmission electron microscopy diameter, <sup>e</sup>nanomaterials.

Tabelle 6: Charakterisierung der elf mitteleuropäischen Ackerböden

Property	Percentile			Mean
	10	50	90	
organic carbon (mg g <sup>-1</sup> )	2	11.9	16.2	10.9
CEC <sup>e</sup> (mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	2	39	198	64
Clay content (mg g <sup>-1</sup> )	4.5	50	340	92
EC <sup>b</sup> (μS cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	36	90	342	132
pH <sup>c</sup>	5.6	6.1	7.9	6.5

<sup>a</sup>effective cation exchange capacity, <sup>b</sup>electrical conductivity measured after 24 h batch experiment, <sup>c</sup>measured after 24 h batch experiment.

Tabelle 7: Bodeneigenschaften, Bodentypen und Ce-Freisetzung der elf mitteleuropäischen Ackerböden

Sample ID	Soil group <sup>a</sup>	OC <sup>b</sup> (mg g <sup>-1</sup> )	pH <sup>c</sup>	Clay (g kg <sup>-1</sup> )	EC <sup>d</sup> ( $\mu$ S cm <sup>-1</sup> )	Ce <sup>e</sup> (%)	SD <sup>f</sup> Ce <sup>e</sup> (%)
Fuhrberg	Cambisol	16.3	5.9	22	59	4.6	0.1
Holtensen	Luvisol	14.1	7.4	134	240	2.5	1.3
Refesol 01A	Cambisol	9.8	5.9	45	66	7.2	0.5
ST2/1	Albeluvisol	7.4	6.3	44	81	3.8	1.5
SH11/1	Stagnosol	12.7	6.0	111	94	2.8	1.4
HS9/1	Luvisol	15.7	7.8	392	367	0.4	0.0
HS12/1	Luvisol	10.1	6.5	122	134	6.6	0.8
NS49/1	Cambisol	13.5	6.1	40	90	10.3	2.3
NS57/2	Podzol	11.9	5.8	51	60	3.6	0.7
NS57/4	Podzol	0.7	5.6	<0.1	31	2.3	0.7
NS64/1	Cambisol	7.7	7.9	50	231	4.8	1.0

<sup>a</sup>according to Ad hoc-AG Boden<sup>4</sup>, <sup>b</sup>organic carbon, <sup>c</sup>measured after the batch experiment (1 mg kg<sup>-1</sup> application), <sup>d</sup>electrical conductivity measured after the batch experiments (1 mg kg<sup>-1</sup> application), <sup>e</sup>mean remobilized Ce (natural background subtracted) after batch experiments in the fraction <0.45  $\mu$ m, <sup>f</sup>standard deviation of three replicates, characterization data of the soils were previously published in Hoppe *et al.* (2014b).

Tabelle 8: Zetapotential und hydrodynamischer Durchmesser in der Fraktion <0,45  $\mu$ m nach den Batchexperimenten

Sample ID	Soil group <sup>a</sup>	ZP <sup>b</sup> (SD) <sup>c</sup> (mV)	n	ZP <sup>d</sup> (SD) (mV)	n	HDD <sup>e</sup> (SD) (nm)	n	HDD <sup>f</sup> (SD) (nm)	n
Fuhrberg	Cambisol	-21 (-)	1	-21 (2)	3	212 (-)	2	223 (17)	4
Holtensen	Luvisol	-17 (-)	2	-17 (0)	3	210 (-)	1	329 (97)	3
Refesol 01A	Cambisol	-26 (2)	3	-22 (1)	3	258 (93)	3	237 (19)	3
ST2/1	Albeluvisol	-20 (1)	3	-21 (-)	1	263 (51)	3	269 (60)	4
SH11/1	Stagnosol	-18 (-)	1	-16 (-)	1	300 (150)	3	314 (134)	3
HS9/1	Luvisol	-15 (-)	2	-14 (1)	3	271 (62)	3	222 (37)	4
HS12/1	Luvisol	-18 (-)	2	-18 (1)	3	230 (79)	4	252 (50)	4
NS49/1	Cambisol	-19 (3)	3	-20 (1)	3	215 (31)	4	247 (2)	3
NS57/2	Podzol	-20 (0)	3	-20 (0)	3	300 (114)	3	227 (58)	3
NS57/4	Podzol	-16 (1)	3	-17 (3)	3	202 (17)	3	264 (79)	3
NS64/1	Cambisol	-19 (3)	3	-21 (2)	3	348 (-)	2	268 (90)	3

<sup>a</sup>according to Ad-hoc-AG Boden<sup>4</sup>, <sup>b</sup>zeta potential in the control after batch experiments, <sup>c</sup>standard deviation, <sup>d</sup>zeta potential after batch experiments with CeO<sub>2</sub> NM<sub>Eu</sub>, <sup>e</sup>hydrodynamic diameter in the control, <sup>f</sup>hydrodynamic diameter after batch experiments with CeO<sub>2</sub> NM<sub>Eu</sub>.

Tabelle 9: Korrelation (Pearson) von Bodeneigenschaften mit der Freisetzung an Ce in Fraktion b und c

	OC <sup>a</sup> n=11	Log clay n=11	Log CEC <sub>e</sub> <sup>b</sup> n=10	pH <sup>c</sup> n=11	Log EC <sup>d</sup> n=11	Ce (b) <sup>e</sup> n=11	Ce (c) <sup>f</sup> n=11
OC <sup>a</sup>	1.00	0.25	0.70*	0.25	0.39	0.06	0.03
Log clay	0.25	1.00	0.59	0.59	0.79**	-0.30	-0.58
Log CEC <sub>e</sub> <sup>b</sup>	0.70*	0.59	1.00	0.57	0.66*	-0.06	-0.06
pH <sup>c</sup>	0.25	0.59	0.57	1.00	0.94**	-0.43	-0.31
Log EC <sup>d</sup>	0.39	0.79**	0.66*	0.94**	1.00	-0.50	-0.42
Ce (b) <sup>e</sup>	0.06	-0.30	-0.06	-0.43	-0.50	1.00	0.57
Ce (c) <sup>f</sup>	0.03	-0.58	-0.06	-0.31	-0.42	0.57	1.00

<sup>a</sup>organic carbon, <sup>b</sup>effective cation exchange capacity, <sup>c</sup>measured after the batch experiments (1 mg g<sup>-1</sup> application), <sup>d</sup>electrical conductivity measured after the batch experiments (1 mg g<sup>-1</sup> application), <sup>e</sup>Ce concentration in fraction b corrected for the natural Ce background, <sup>f</sup>Ce concentration in fraction c corrected for the natural Ce background, \*p < 0.05, \*\*p < 0.01.

## Kapitel 2.2

### Säulenversuche mit AgNM-300k

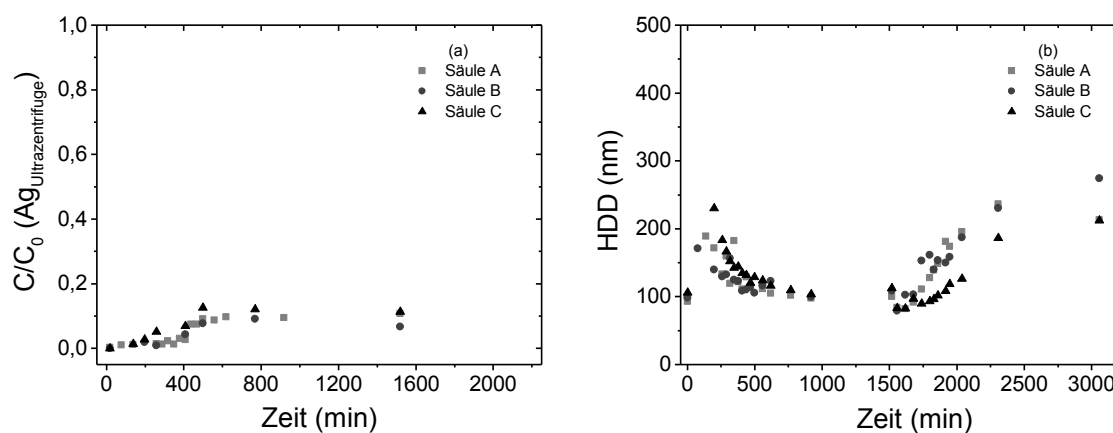


Abbildung 39: Messdaten der Vorversuche mit der emc-Säulenanlage befüllt mit Glasperlen. Durchbruchkurve der Säulen A-C für Silberionen nach Ultrazentrifugation (a). Die hydrodynamischen Durchmesser (HDD) der Perkolate, t = 0 zeigt den HDD der Silber-Nanomaterialien in den Vorratsgefäßen (b).



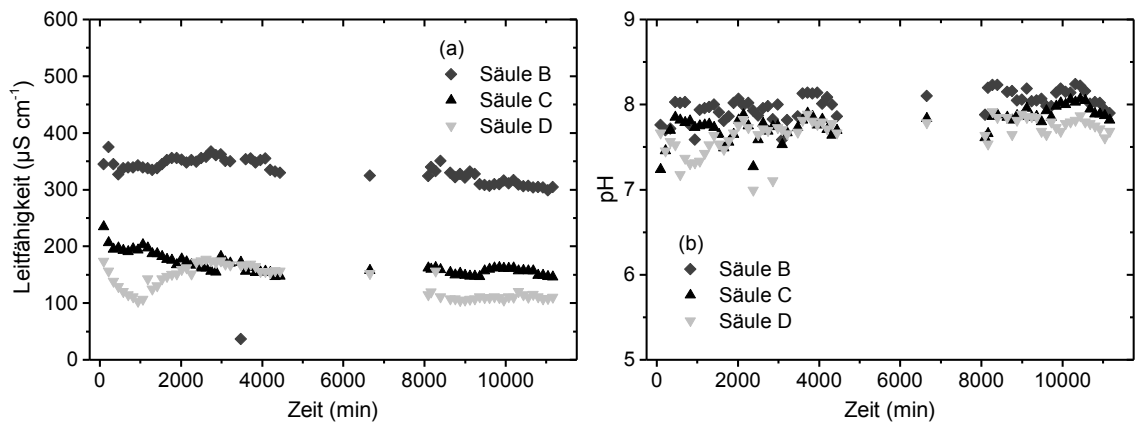


Abbildung 40: Leitfähigkeit und pH-Werte in den Säulenperkolaten B-D der ungesättigten Versuche mit dem Cambisol vom Standort Holtensen.

## Kapitel 2.3

### Lysimeterversuche mit AgNM-300k

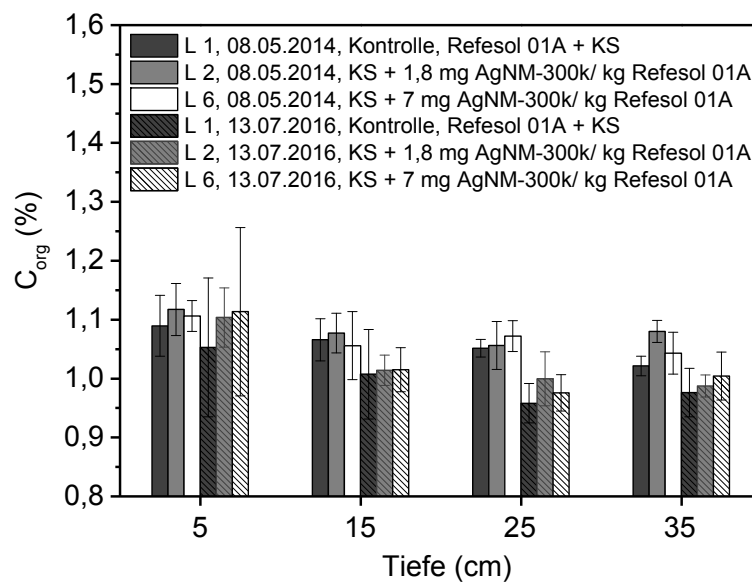


Abbildung 41: Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm (KS). Der  $C_{\text{org}}$ -Gehalt wurde an zwei verschiedenen Zeitpunkten für Lysimeter 1 (L 1, Kontrolle), Lysimeter 2 (L 2, 1,8 mg AgNM-300k/ kg Boden) und Lysimeter 6 (L 6, 7 mg AgNM-300k/ kg Boden) bestimmt. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Proben entnommen, die in vier Teilproben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) unterteilt wurden. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von fünf Wiederholungen.

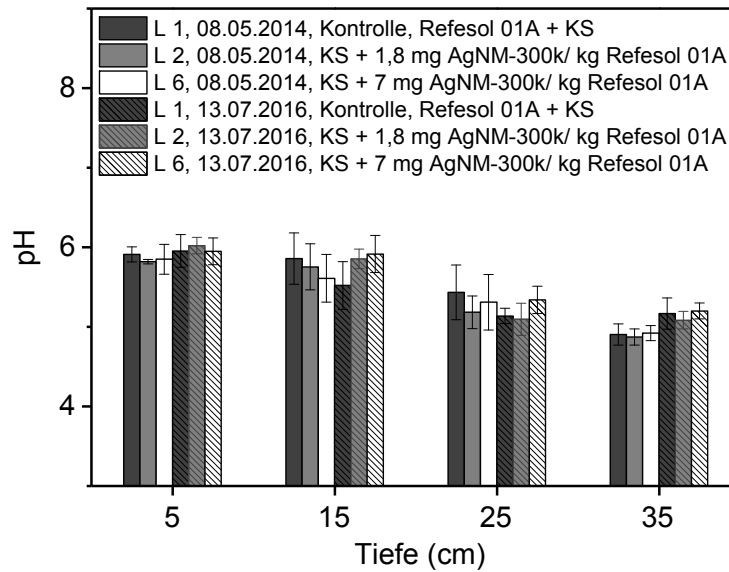


Abbildung 42: Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm (KS). Der pH-Wert wurde an zwei verschiedenen Zeitpunkten für Lysimeter 1 (L 1, Kontrolle), Lysimeter 2 (L 2) und Lysimeter 6 (L 6) in destilliertem Wasser bestimmt. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Bohrstockproben entnommen, die in vier Teilproben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) unterteilt wurden. Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von fünf Wiederholungen.

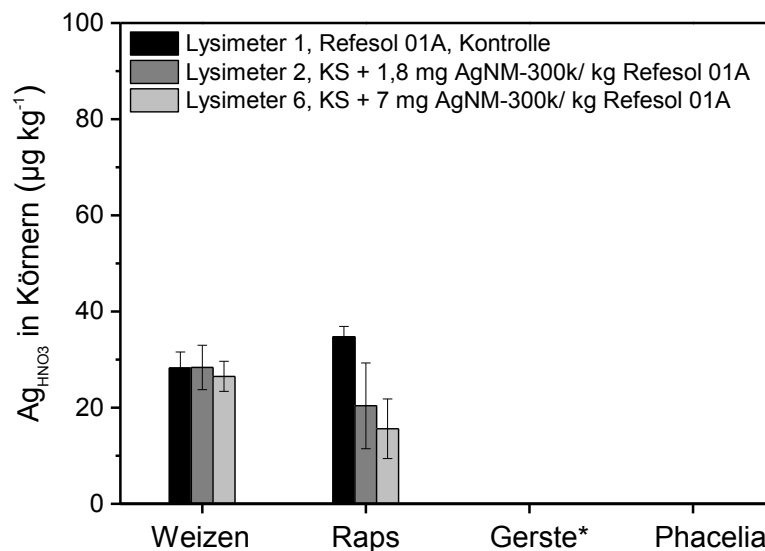


Abbildung 43: Die Ag-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss der Körner mit HNO<sub>3</sub> gemessen, der Ag-Gehalt der Körner (<35 µg kg<sup>-1</sup>) liegt nah der Nachweisgrenze der Methode (36 µg kg<sup>-1</sup>). Die Daten geben die Messergebnisse nach der Ernte von Weizen (16.09.2014) und Raps (27.07.2015) wieder. Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm (KS) in die oberen Bodentiefen (0-20 cm). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen. \*Die Gerstenkörner wurden durch ein Unwetter vernichtet.

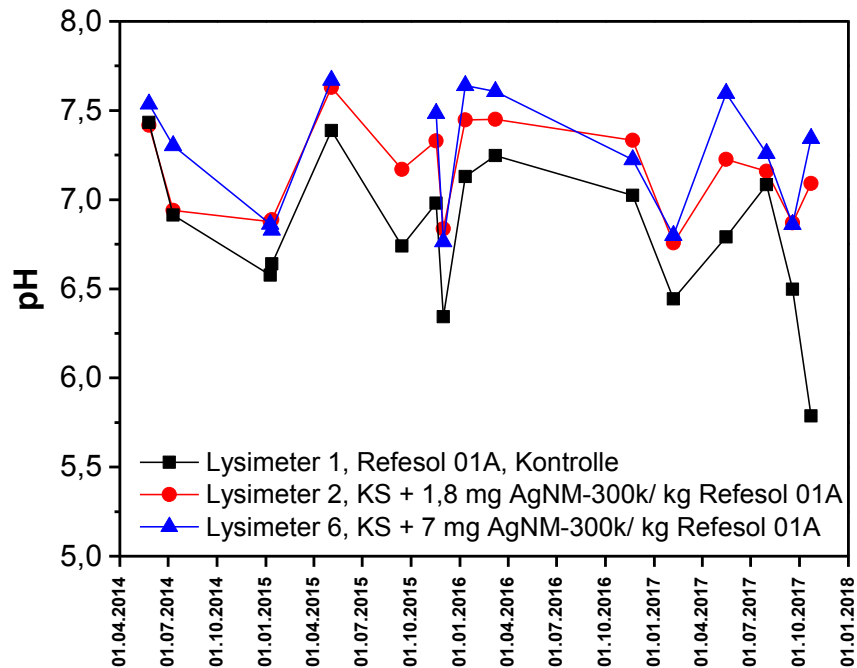


Abbildung 44: Die pH-Werte des frischen Sickerwassers aus Lysimeter 1, Lysimeter 2 und Lysimeter 6 von Mai 2014 bis November 2017. Das Silber-Nanomaterial (AgNM-300k) wurde über Klärschlamm appliziert.

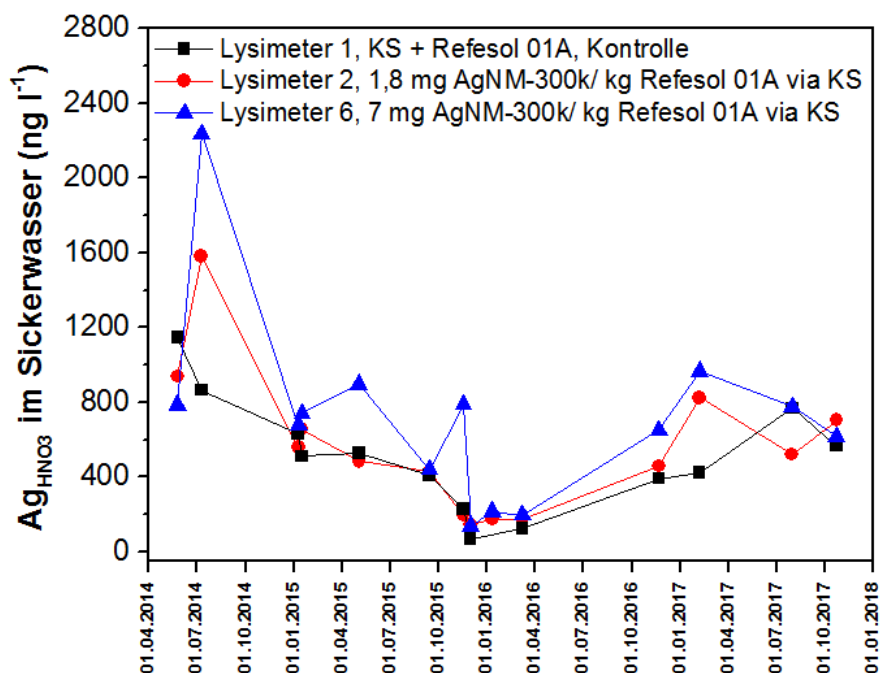


Abbildung 45: Ag-Konzentrationen des frischen Sickerwassers aus Lysimeter 1, Lysimeter 2 und Lysimeter 6 von Mai 2014 bis November 2017. Der Kontrolllysimeter 1 wurde mit ungespiktem Klärschlamm beladen. Die Applikation der Silber-Nanomaterialien (AgNM-300k) erfolgte über Klärschlamm (KS) in die oberen Bodentiefen (0-20 cm) der Lysimeter 2 und 6. Die Bestimmungsgrenze der Methode liegt im Bereich der Messwerte weshalb auf eine weitere Auswertung und Interpretation der Daten verzichtet wurde.

## Kapitel 2.4

### Lysimeterversuche mit CeO<sub>2</sub>-NM-212

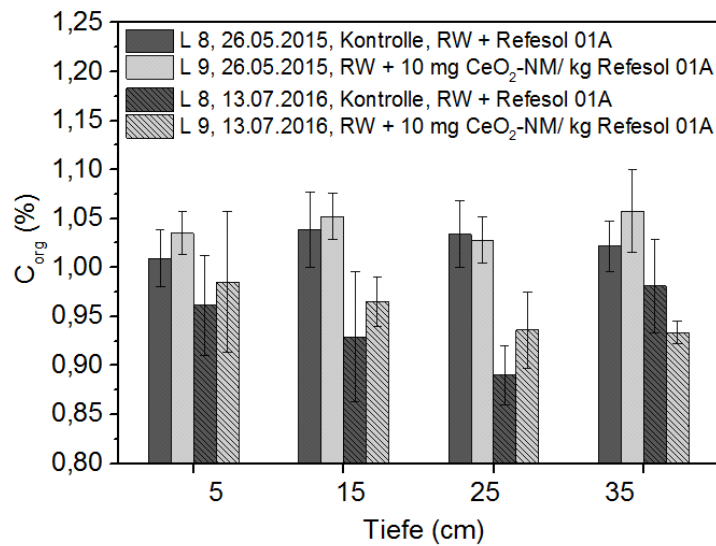


Abbildung 46: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien (CeO<sub>2</sub>-NM) erfolgte über Regenwasser (RW). Die  $C_{org}$ -Gehalte an den zwei verschiedenen Probenahmezeitpunkten für Lysimeter 8 (L 8) und Lysimeter 9 (L 9) gemessen. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Bohrstockproben entnommen, die jeweils in vier Proben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) unterteilt wurden. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von fünf Wiederholungen.

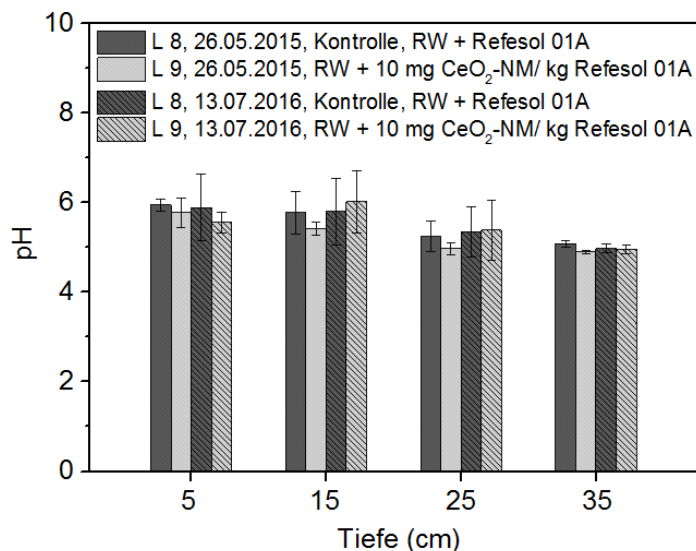


Abbildung 47: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien (CeO<sub>2</sub>-NM) erfolgte über Regenwasser (RW). Die pH-Werte wurden an den zwei verschiedenen Probenahmezeitpunkten für Lysimeter 8 (L 8) und Lysimeter 9 (L 9) gemessen. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Bohrstockproben entnommen, die jeweils in vier Proben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) unterteilt wurden. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von fünf Wiederholungen.

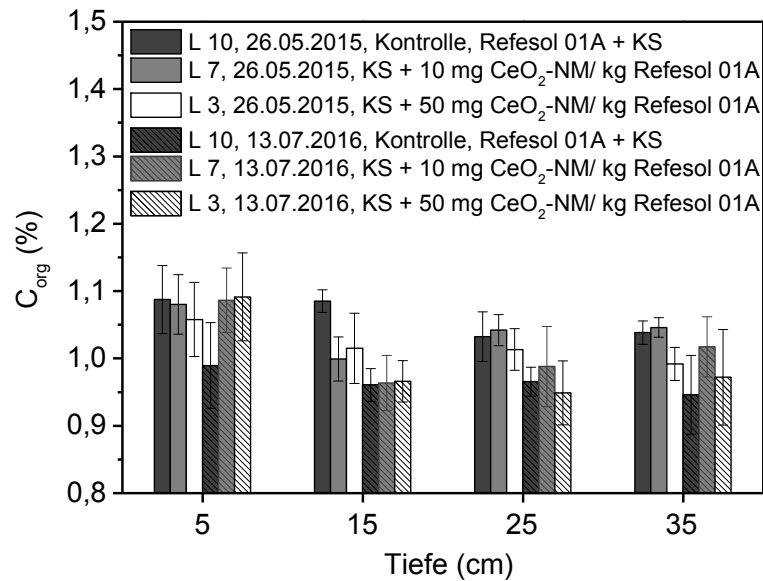


Abbildung 48: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $CeO_2$ -NM) erfolgte über Klärschlamm (KS, Lysimeter 7 (L 7), Lysimeter 3 (L 3)). Die  $C_{org}$ -Gehalte wurden an den zwei verschiedenen Probenahmezeitpunkten für Lysimeter 10 (L 10), L 7 und L 3 gemessen. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Bohrstockproben entnommen, die in vier Proben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) unterteilt wurden. Demnach zeigen die Fehlerbalken die Standardabweichung von fünf Wiederholungen.

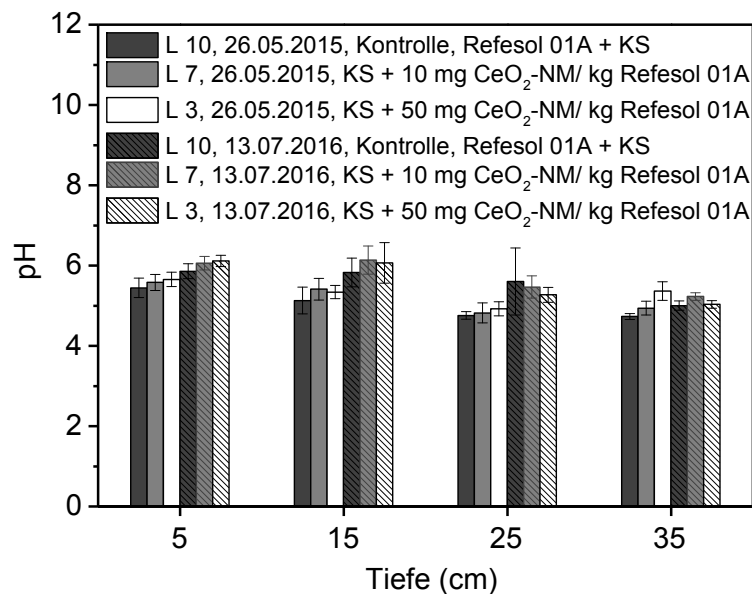


Abbildung 49: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $CeO_2$ -NM) erfolgte über Klärschlamm (KS). Die pH-Werte wurden an den zwei verschiedenen Probenahmezeitpunkten für Lysimeter 10 (L 10), Lysimeter 7 (L 7) und Lysimeter 3 (L 3) gemessen. Aus jedem Lysimeter wurden fünf Bohrstockproben entnommen, die jeweils in vier Proben (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) unterteilt wurden. Dementsprechend zeigen die Fehlerbalken die Standardabweichung von fünf Wiederholungen.

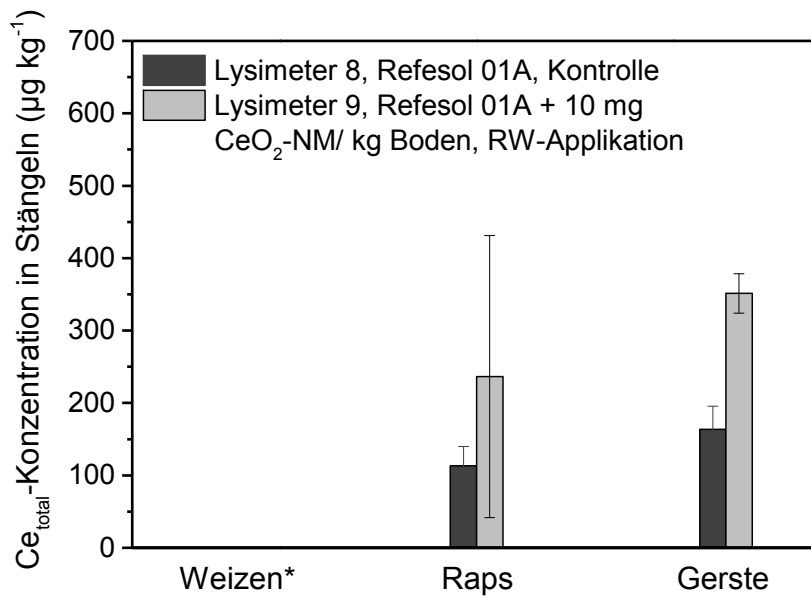


Abbildung 50: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ ) erfolgte über Regenwasser (RW, Lysimeter 9). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss der Stängel mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  gemessen. Die Daten zeigen die Messergebnisse für Raps (13.07.2016) und Gerste (06.07.2017). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen. \*Es liegen keine Daten vor.

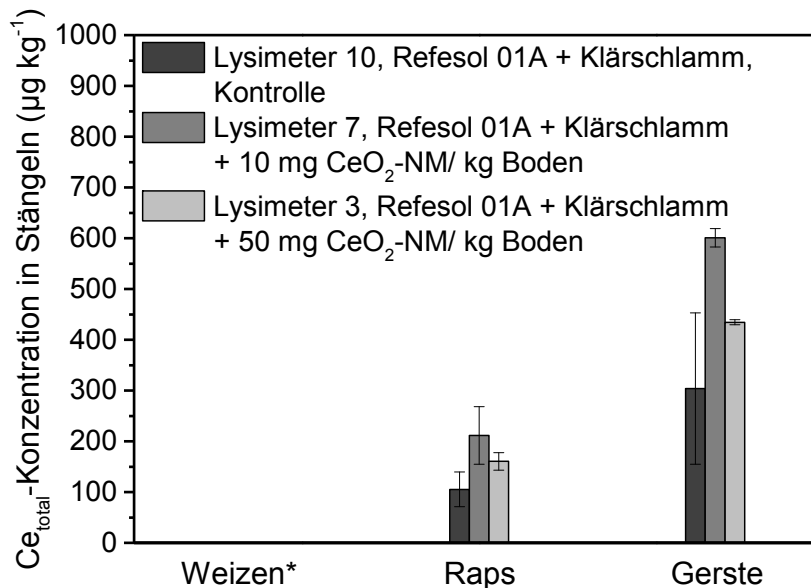


Abbildung 51: Die Applikation der Cerdioxid-Nanomaterialien ( $\text{CeO}_2\text{-NM}$ ) erfolgte über Klärschlamm (KS, Lysimeter 7, 10 mg  $\text{CeO}_2\text{-NM-212/ kg Boden}$ ; Lysimeter 3, 50 mg  $\text{CeO}_2\text{-NM-212/ kg Boden}$ ). Die Ce-Konzentrationen wurden nach Gesamtaufschluss der Stängel mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  gemessen. Die Daten geben die Messergebnisse nach der Ernte von Raps (13.07.2016) und Gerste (06.07.2017) wieder. Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von drei Wiederholungen. \*Es liegen keine Daten vor.

## Anhang B: Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung)	
	Schlussbericht	
3. Titel		
Untersuchungen zum Verbleib von Silber-Nanopartikeln und Cerdioxid-Nanomaterialien in Böden		
4. Autor(en)		5. Abschlussdatum des Vorhabens
Martin Hoppe, Elke Wargenau, Axel Lamparter, Florian Stange, Elke Fries, Paul Königer, Stephan Kaufhold, Karsten Schlich, Kerstin Hund-Rinke, Jan Köser, Suman Pokhrel, Lutz Mädler, Daniel Rückamp		30.09.2017
		6. Veröffentlichungsdatum
		31.03.2018
		7. Form der Publikation
		BGR Bericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)		9. Ber. Nr. durchführende Institution
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Stilleweg 2 30655 Hannover		B30222-13 05-3043
		10. Förderkennzeichen 03X0152D
		11. Seitenzahl
		113
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)		13. Literaturangaben
Bundesministerium für Bildung und Forschung Heinemannstraße 2 53170 Bonn		76
		14. Tabellen
		9
		15. Abbildungen
		51
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung		
<p>Aufgrund des zunehmenden kommerziellen Einsatzes von Nanomaterialien (NM) kommt es zu deren Freisetzung in die Umwelt. Hier wurden Cerdioxid-NM (<math>\text{CeO}_2</math>) und Silber-Nanopartikel (Ag-NP) in verschiedenen kurz- und mittelfristigen Versuchen mit Bodensäulen und in langfristigen Lysimeterversuchen untersucht. Die Analytik der Pflanzen-, Boden- und Sickerwasserproben erfolgte nach Aufschluss mit Massenspektrometrie (MS). Als Pulver applizierte <math>\text{CeO}_2</math>-NM verblieben relativ immobil in geschütteten Bodensäulen (Ce-Freisetzung &lt;1,1 %). Hingegen konnte ein deutlicher Ag-NP-Durchbruch in strukturierten Bodensäulen nachgewiesen werden. Die Lysimeterversuche zeigten, dass der Großteil der Ag-NP und der <math>\text{CeO}_2</math>-NM immobil in der Bodentiefe verbleiben, in die sie eingebracht wurden. Demnach sind Böden als deutliche Senke für beide Partikel anzusehen. Da für Ag-NP und <math>\text{CeO}_2</math>-NM eine geringfügige Wurzel Aufnahme festgestellt werden konnte, werden die Partikel jedoch nicht vollständig immobilisiert. Die unterschiedlichen Ergebnisse (ungestörte Säule vs. Lysimeter) zeigen, dass der Versuchsaufbau (Art der Applikation, Dauer) die Implikation zur NM-Mobilität mitbestimmt. Zukünftige Versuche könnten die Wurzel Aufnahme (Zuckerrübe) von NM unter Feldbedingungen mit verbesserten Methoden hinsichtlich der NM-Spezifizierung (AF4 in Kombination mit MS) untersuchen.</p>		
19. Schlagwörter		
Cerdioxid-Nanomaterialien, $\text{CeO}_2$ -NM, Silber-Nanopartikel, Ag-NP, Boden, Batch- und Säulenversuche, gesättigte und ungesättigte Säulenversuche, langfristige Freilandlysimeterversuche, Pflanzenaufnahme		
20. Verlag		21. Preis

## **Anhang C: Verantwortung**

**BGR, im Auftrag**

**Prof. Dr. Thomas Himmelsbach**

(Abteilungsleiter, B2 Grundwasser und Boden)

**Dr. habil. Elke Fries**

(Fachbereichsleiterin, B 2.4 Boden als Ressource)

**Dr. Daniel Rückamp**

(Arbeitsbereichsleiter, B 2.4 Boden als Ressource)

**Dr. Martin Hoppe**

(Sachbearbeiter, B 2.4 Boden als Ressource)



## **Danksagung**

Wir bedanken uns bei Frau Kamphuis, Frau Fliegel, Herrn Brockmann, Herrn Fischer und Herrn Rausch für die sehr gute Laborarbeit. Herrn Konen und Herrn Engelking danken wir für die interne Organisation. Allen weiteren am Projekt beteiligten Mitarbeitern der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und der Leibniz Universität Hannover sei für die gute Zusammenarbeit herzlich gedankt.

Für die fruchtbare Zusammenarbeit innerhalb des Verbundvorhabens danken wir allen beteiligten Partnern und der Projektkoordination.

Herrn Prof. Dr. Wolf-Fritz Riekert wird für die kostenfreie Bereitstellung der Dokumentvorlage gedankt.

Dem BMBF danken wir für die Finanzierung des Projekts.