

„Nanos meet humics – von synthetischen Nanopartikeln und natürlicher organischer Materie“

Markus Delay, Gudrun Abbt-Braun und Fritz Hartmann Frimmel

Treffpunkt Wasser

Wasser ist auf Grund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften ein geeignetes Löse-, Transport- und Reaktionsmedium für viele Stoffe. Daraus ergibt sich, dass insbesondere in aquatischen Systemen diverse bio(geo)gene und anthropogene Substanzen nebeneinander vorliegen und miteinander wechselwirken. Die Beschäftigung mit diesen molekularen Wechselwirkungen ist nicht nur aus wissenschaftlichen Gründen von Interesse; sie ist erforderlich zum Verständnis und zur Beurteilung dieser komplexen Systeme und ihrer Komponenten im Hinblick auf die Wasserqualität, die Wassernutzung und die gezielte Wasseraufbereitung. In einigen Beiträgen dieser Reihe wurde bereits auf die Relevanz anthropogener organischer Spurenstoffe eingegangen. In den letzten Jahren rückte daneben auch die Frage nach dem Verhalten von synthetischen Nanopartikeln (*engineered nanoparticles*, ENP) im Wasserkreislauf in den wissenschaftlichen und gesellschaftspolitischen Fokus [1, 2]. Ziel dieses Beitrages ist es, den Einfluss von natürlicher organischer Materie (NOM) auf ENP in wässrigen Systemen zu beleuchten.

ENP und NOM – Nanos meet humics

NOM ist allgegenwärtig in wässrigen Systemen, wobei die Massenkonzentrationen an organischem Kohlenstoff in der aquatischen Umwelt typischerweise im Bereich von 0,5 mg/L bis 100 mg/L liegen [3]. Von besonderer Bedeutung sind hier die sogenannten Huminstoffe (HS), bei denen es sich um biogene organische Substanzen handelt, die refraktär, höhermolekular, polydispers und polyfunktional sind. Je nach ihrer Löslichkeit bei verschiedenen pH-Werten unterscheidet man Fulvinsäuren (FA; löslich im Sauren und im Alkalischen) und Huminsäuren (HA; löslich nur im Alkalischen).

core-Typ	Material
Metallisch	Eisen Gold Silber
Metalloxidisch	Oxide von: Aluminium Cer Eisen Silicium Titan Zink
Halbleiter und Quantenpunkte	Cadmium-Selenid Cadmium-Tellurid Gallium-Arsenid
Kohlenstoff-basiert	Fullerene (C ₆₀) Nano-Röhrchen (<i>carbon nanotubes</i> , CNT) Ruß (<i>black carbon</i>)

Die Anwesenheit von NOM in aquatischen Systemen spielt zum einen eine wichtige Rolle in der Wasseraufbereitungstechnologie (z. B. Beeinflussung von Flockung und Aktivkohle- sowie Membranfiltration; Bildung unerwünschter Nebenprodukte bei der Desinfektion; Begünstigung der (Wieder-)Verkeimung durch bioverwertbare Anteile). Zum anderen ist NOM eine wichtige Komponente im globalen Kohlenstoffkreislauf und sie ist gekoppelt mit dem Umweltverhalten zahlreicher anorganischer und organischer Wasserinhaltsstoffe (ausgeprägte Eigenschaft als Elektronendonator und Komplexbildner; Beeinflussung der Mobilität, Bioverfügbarkeit und Toxizität von Stoffen).

Tabelle 1: Übersicht einiger wichtiger *core*-Materialien für ENP.

Der Einfluss von NOM auf ENP in wässrigen Systemen ist somit auch von großem ökologischem und technologischem Interesse. Es kann davon ausgegangen werden, dass es durch die gegenwärtig verstärkte Herstellung und Anwendung von ENP in unterschiedlichen

Bereichen (u.a. Industrie, Medizin, Körperpflege, Lebensmittelbranche) auch zu ihrem Eintrag in aquatische Systeme kommt [1, 4]. Bei ENP handelt es sich um synthetisch hergestellte nanoskalige Partikel (Größenbereich zwischen 1 nm und 100 nm), die in der Regel aus einem Kern (*core*) und einer Hülle (*shell*) bestehen. In Tabelle 1 sind einige wichtige *core*-Materialien aufgeführt. Die Hülle kann anorganischer oder organischer Natur (zum Beispiel Polymere, oberflächenaktive Moleküle, Farbstoffe) sein. Im Vergleich zu makroskaligen Feststoffen aus denselben Materialien weisen ENP auf Grund ihrer Partikelgröße stark unterschiedliche physikalisch-chemische Eigenschaften auf, die ihren Einsatz vielversprechend und attraktiv machen (z. B. große spezifische Oberfläche, gezielte Steuerung von elektrischer Leitfähigkeit, Härte und Absorptionsverhalten; variable Ladungsdichte der Oberfläche; gezielte Oberflächenfunktionalisierung). Es ist bekannt, dass organische Moleküle die Stabilität der ENP-Verteilung in wässrigen Systemen beeinflussen; in der Regel führt die Anwesenheit von Polyelektrolyten zu einer Erhöhung dieser Stabilität. Allerdings spielt die Qualität der organischen Substanz sowie der gelösten anorganischen Salze (Kationentyp, Wertigkeit) eine entscheidende Rolle. Die detaillierte Aufklärung der Interaktionen zwischen ENP und NOM steht derzeit daher im wissenschaftlichen Fokus, um Umwelt- und technische Systeme besser zu verstehen und gestalten zu können.

Im Fokus: Wechselwirkungen zwischen ENP und NOM

Treffen ENP und NOM in natürlichen oder technischen wässrigen Systemen aufeinander, kann es zu einer Anlagerung der organischen Moleküle an die Partikeloberfläche kommen (*coating*); dabei können auch ursprünglich sorbierte Moleküle verdrängt werden. Aus der Sorption von HA ergeben sich in der Regel dickere *coating*-Schichten als für FA. Diese Anlagerung von FA und HA kann zu einer elektrostatischen und/oder sterischen Stabilisierung der suspendierten ENP führen. Eine Konsequenz daraus ist, dass ENP selbst bei höheren Ionenstärken noch dispergiert vorliegen. Daraus resultiert in der Regel eine erhöhte Mobilität der Partikel, auch in porösen Medien (Bodensysteme, Filter).

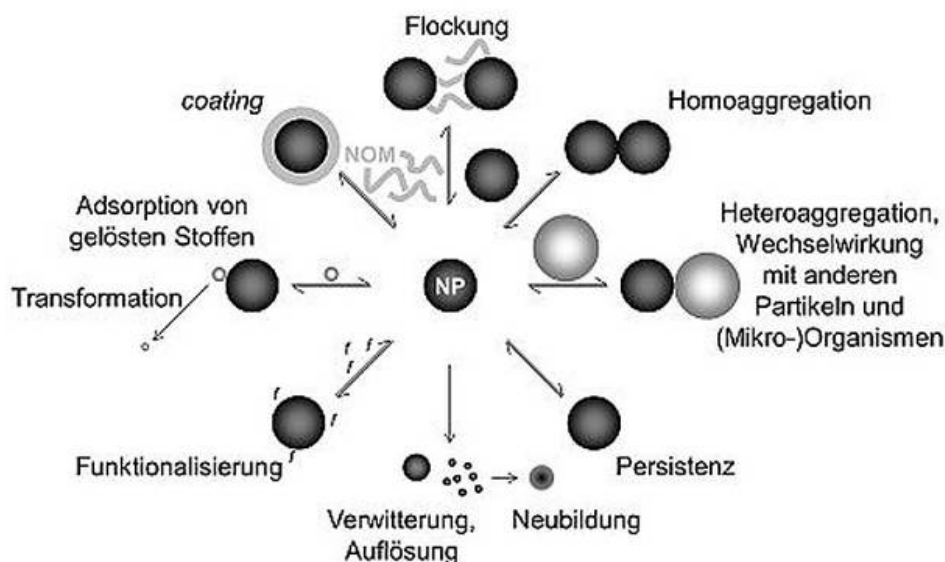


Abbildung 1: Wechselwirkungen von ENP in wässrigen Systemen (f: funktionelle Gruppen) (nach [4]).

In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, dass sich NOM selbst auch an die Feststoffmatrices anlagert und so den Rückhalt von Partikeln und gelösten Wasserinhaltsstoffen beeinflusst. In zahlreichen Fällen konnte auch beobachtet werden,

dass die Anwesenheit von HA ebenso zu einer Vernetzung und damit zu einer Aggregation der ENP führt (Vernetzung mit gleichartigen Partikeln sowie mit anderen Partikeln: Homoaggregation bzw. Heteroaggregation). Gründe hierfür sind elektrostatische Wechselwirkungen, Interaktionen mit an den Partikeln adsorbierten Molekülen sowie Komplexierungsreaktionen mit mehrwertigen Kationen (Brückenbindung, *bridging*), insbesondere mit Ca^{2+} (siehe Abbildung 1) [4, 5]. Ähnlichkeiten und Gemeinsamkeiten mit klassischen kolloidalen Systemen sind offensichtlich [6].

Die Sorption von NOM an ENP kann sich empfindlich auf das Auflösungsverhalten der ENP und damit auf die Stofffreisetzung aus den ENP auswirken. Für zahlreiche ENP konnte daher in Anwesenheit von NOM eine signifikante Verminderung ihrer Toxizität beobachtet werden. Allerdings zeigen Studien auch, dass die Anwesenheit von NOM die Bioverfügbarkeit von ENP wie z. B. ihre Aufnahme in Biofilme erhöhen kann [7].

Ausblick

Es lässt sich erkennen, dass die Interaktionen zwischen ENP und NOM und die sich daraus ergebenden Konsequenzen äußerst vielschichtig und komplex sind. Aus diesem Grund sind vor allem experimentelle Ansätze vielversprechend und wünschenswert, in denen die NOM-Qualität berücksichtigt wird und in denen untersucht wird, inwieweit sich NOM vereinheitlichend auf unterschiedliche wässrige ENP-Systeme auswirkt. Weiterentwicklungen und gezielte Anwendungen von instrumentell-analytischen Methoden werden in den nächsten Jahren dazu beitragen, die bislang äußerst lückenhafte Datenlage zum Vorkommen und Verhalten von ENP in wässrigen Umweltsystemen zu verbessern [4, 8]. Die gewonnenen Erkenntnisse zur Wechselwirkung von ENP und NOM tragen nicht nur zum besseren Verständnis ihres Verhaltens in der Umwelt bei; sie lassen sich auch nutzen, um technische Systeme zur Wasseraufbereitung zu optimieren und um die Stabilität nanopartikulärer Systeme in Industrie und Medizin gezielt zu beeinflussen.

Kontakt:



Markus Delay

Engler-Bunte-Institut
Lehrstuhl für Wasserchemie und
Wassertechnologie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engler-Bunte-Ring 1
76131 Karlsruhe
Tel.: +49 (0)721 608 47059
E-Mail: markus.delay@kit.edu



Gudrun Abbt-Braun

Engler-Bunte-Institut
Lehrstuhl für Wasserchemie und
Wassertechnologie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engler-Bunte-Ring 1
76131 Karlsruhe



Fritz Hartmann Frimmel

Engler-Bunte-Institut
Lehrstuhl für Wasserchemie und
Wassertechnologie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engler-Bunte-Ring 1
76131 Karlsruhe

Schlauer Fuchs

Unsere Schlaue-Fuchs-Frage zu diesem Beitrag lautete:

Wie wirkt sich die Sorption von NOM an ENP auf das Auflösungsverhalten der ENP und damit auf die Stofffreisetzung aus den ENP aus?

Literatur:

- [1] Frimmel, F. H. und Niessner, R. [Hrsg.]: *Nanoparticles in the Water Cycle*. 2010, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [2] Lead, J. R. und Smith, E. [Hrsg.]: *Environmental and Human Health Impacts of Nanotechnology*. 1. publ., Lead, J. R. 2009, Wiley: Chichester. XIX, 435 S.
- [3] Frimmel, F. H., Abbt-Braun, G., Heumann, K. G., Hock, B., Lüdemann, H.-D. und Spiteller, M. [Hrsg.]: *Refractory Organic Substances in the Environment*. 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [4] Delay, M. und Frimmel, F.: *Nanoparticles in aquatic systems*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 402: 583-592.
- [5] Delay, M., Dolt, T., Woellhaf, A., Sembritzki, R. und Frimmel, F. H.: *Interactions and stability of silver nanoparticles in the aqueous phase: Influence of natural organic matter (NOM) and ionic strength*. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218: 4206-4212.
- [6] Wilkinson, K. J. und Lead, J. R. [Hrsg.]: *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Buffle, J. und van Leeuwen, H. P. Vol. Volume 10. 2007, John Wiley & Sons: Hoboken.
- [7] Fabrega, J., Renshaw, J. C. und Lead, J. R.: *Interactions of silver nanoparticles with Pseudomonas putida biofilms*. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43: 9004-9009.
- [8] Delay, M., Espinoza, L. A. T., Metreveli, G. und Frimmel, F. H.: *Coupling techniques to quantify nanoparticles and to characterize their interactions with water constituents* In: Frimmel, F. H. und Niessner, R. [Hrsg.]: *Nanoparticles in the Water Cycle: Properties, Analysis and Environmental Relevance*. 2010, Springer: Berlin. S. 139-164.