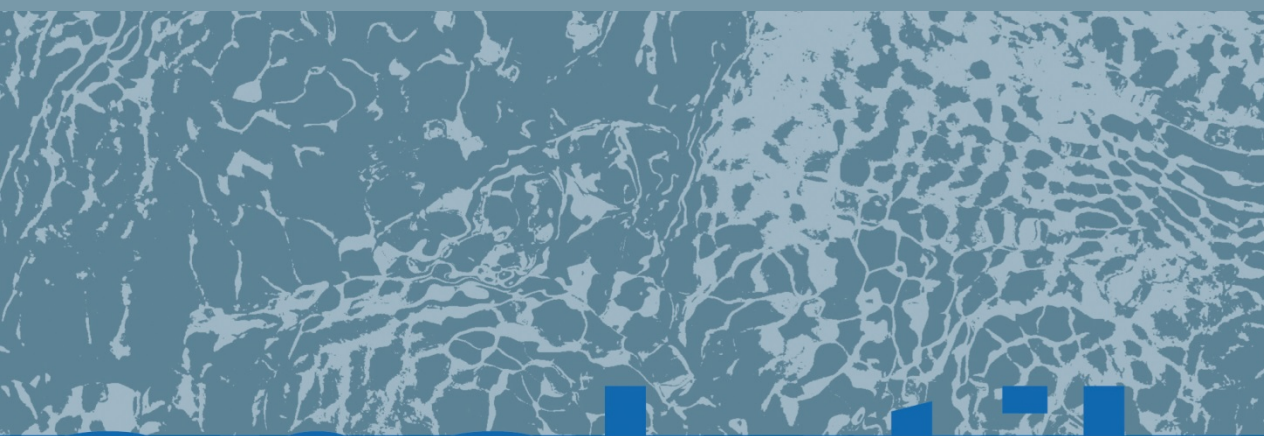




Abschlussbericht

**Mobilität und Verhalten von
Nanopartikeln in der Umwelt**



analytik



Abschlussbericht

Mobilität und Verhalten von Nanopartikeln in der Umwelt

Impressum

Mobilität und Verhalten von Nanopartikeln in der Umwelt

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)

Bürgermeister-Ulrich-Straße 160

86179 Augsburg

Tel.: 0821 9071-0

Fax: 0821 9071-5556

E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de

Internet: www.lfu.bayern.de

Bearbeitung/Text/Konzept:

LfU, Referat Nr. 76, Dr. Marina Maier

Redaktion:

LfU, Referat Nr.76, Dr. Michael Gierig/Dr. Martin Wegenke

Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

Juli 2016

Diese Publikation wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbern oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Publikation nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Publikation zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden. Bei publizistischer Verwertung – auch von Teilen – wird um Angabe der Quelle und Übersendung eines Belegexemplars gebeten.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die Broschüre wird kostenlos abgegeben, jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt. Diese Broschüre wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



BAYERN | DIREKT ist Ihr direkter Draht zur Bayerischen Staatsregierung. Unter Tel. 089 122220 oder per E-Mail unter direkt@bayern.de erhalten Sie Informationsmaterial und Broschüren, Auskunft zu aktuellen Themen und Internetquellen sowie Hinweise zu Behörden, zuständigen Stellen und Ansprechpartnern bei der Bayerischen Staatsregierung.

Inhaltsverzeichnis

	Zusammenfassung	
1	Problemstellung und Projektziele	7
2	Durchgeführte Untersuchungen und Ergebnisse	8
2.1	Entwicklung und Optimierung der Nano-Analytik	8
2.1.1	Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung gekoppelt mit ICP-MS	8
2.1.2	Single-Particle ICP-MS	10
2.1.3	Anreicherung von Nanopartikeln mittels Cloud-Point-Extraction	11
2.2	Untersuchungen von Umweltproben	13
2.2.1	Badeseen	13
2.2.2	Grundwasser	16
2.2.3	Regenwasser	17
2.2.4	Wiesenaufwuchs	19
2.2.5	Abwasser	19
2.3	Untersuchungen zur Mobilität von Nanopartikeln im Boden	26
2.3.1	Untersuchungen in Kleinlysimetern	26
2.3.2	Säulenversuche mit gestörten Böden	29
3	Fazit	31
4	Abkürzungen	32
5	Literatur	33

Zusammenfassung

Nanopartikel werden aufgrund ihrer Eigenschaften in vielen Bereichen und Produkten eingesetzt. Angesichts der stetigen Zunahme an nanotechnologischen Produkten und Anwendungen ist davon auszugehen, dass Nanomaterialien verstärkt in die Umwelt gelangen. Während Toxikologie und Ökotoxikologie von Nanomaterialien schon seit längerem intensiv untersucht werden, gibt es zum Vorkommen von Nanomaterialien in der Umwelt kaum Daten. Dies ist begründet durch den hohen Aufwand, der erforderlich ist, um nanopartikuläre Materialien in der Umwelt hinsichtlich Partikelanzahl, -größenverteilung und chemischer Zusammensetzung zu charakterisieren.

In der vorliegenden Arbeit wurde durch Aufbau einer Nanopartikel-Analytik eine wesentliche Voraussetzung geschaffen, um Nanopartikel in der Umwelt am LfU zu bestimmen. Verschiedene Messmethoden zur Erfassung von Nanopartikeln in wässrigen Umweltproben wurden ausgearbeitet und optimiert. Die Verfahren wurden eingesetzt, um Umweltvorkommen und -verhalten sowie verschiedene Eintragspfade von Nanopartikeln in die Umwelt zu untersuchen.

Aufbau und Optimierung der Nano-Analytik

Als Hauptmesstechnik wurde die asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF4) in Kombination mit der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) eingesetzt. Die AF4 ermöglicht die Trennung von Nanopartikeln nach der Partikelgröße. Durch anschließende ICP-MS werden die chemische Zusammensetzung und die Konzentrationen der aufgetrennten Nanopartikel bestimmt. Die Methode wurde für die Bestimmung von Nanopartikeln in wässrigen Umweltproben optimiert und validiert. Sie erwies sich als gut geeignet für das Umweltmonitoring anorganischer Nanopartikel im Konzentrationsbereich > 100 ng/l.

Um Nanopartikel im unteren ng/l-Bereich bestimmen zu können, wurde ein Verfahren etabliert, das auf der Kombination von AF4 und single particle ICP-MS (spICP-MS) basiert. Damit konnte die Nachweisgrenze für Nanopartikel von 100 ng/l auf 6 ng/l gesenkt werden.

Für Nano-Silber konnte die Nachweisgrenze durch Einsatz der Cloud-Point-Extraction noch weiter reduziert werden. Dabei wird Nano-Silber durch Einsatz eines Tensids aus der Umweltprobe extrahiert. Der Extrakt wird anschließend mit spICP-MS analysiert. Mit dieser Methode konnte Nano-Silber in wässrigen Umweltproben bis zu einer Konzentration von 2 ng/l bestimmt werden. Darüber hinaus ist das Verfahren auch auf komplexe Umweltproben anwendbar.

Nanopartikeln in Badeseen

Sonnenschutzmittel enthalten Nano-Titandioxid (Nano-TiO₂) als UV-Filter, sie kommen daher als Quelle für den Eintrag von Nano-TiO₂ in Oberflächengewässer in Betracht. Proben aus 20 bayerischen Badeseen wurden vor und während der Badesaison auf Nano-Titandioxid analysiert. Nano-Titandioxid war im Juni nicht nachweisbar und wurde im August lediglich in vier Seen in Konzentrationen von 0,2 - 0,5 µg/l gefunden. Eisen, Aluminium, Kupfer und Zink in nanoskaliger Form waren in allen Seen nachweisbar, die höchsten Gehalte wurden für Nano-Eisen und Nano-Aluminium gemessen.

Um zu klären, warum Nano-TiO₂ offenbar nur in wenigen Fällen in Badeseen nachweisbar ist, wurden Sonnenschutzmittel auf menschliche Haut aufgetragen und mit Seewasser in Kontakt gebracht. Ca. 35% der Nano-TiO₂-Partikel wurden von der Haut abgewaschen, davon lagen 40 - 70% jedoch nicht als freie Partikel, sondern an rasch sedimentierende Flocken von Sonnencreme gebunden vor.

Nanopartikel in Regenwasser, Grundwasser und auf Wiesenaufwuchs

Untersuchungen von Nanopartikeln in Regenwasser und Wiesenaufwuchs geben Hinweise auf den Eintrag von Partikeln aus der Atmosphäre. In Regenwasserproben von einem Standort mit hohem Verkehrsaufkommen wurden geringe Mengen an Eisen, Aluminium, Kupfer, Nickel und Molybdän detektiert. Nanopartikel, die spezifisch sind für Emissionen aus dem Straßenverkehr (z. B. Platin, Palladium) konnten nicht nachgewiesen werden, sie wurden auch nicht im Grundwasser gefunden.

In Staubablagerungen auf Wiesenaufwuchs waren keine Nanopartikel enthalten. Die kleinsten detektierten Partikel lagen im Größenbereich 300 - 400 nm.

Vorkommen von Nanopartikeln in kommunalen Kläranlagen

Zwei kommunale Kläranlagen mit unterschiedlichem Anteil an industriellen Einleitern wurden hinsichtlich des Vorkommens von Nanopartikeln verglichen. In Zu- und Abläufen der Kläranlage mit hohem Anteil an industriellen Einleitern wurden erheblich höhere Konzentrationen und Frachten an Nano-Silber gemessen als in der industriell weniger beeinflussten Vergleichsanlage. Charakteristische Unterschiede zwischen den Kläranlagen ergaben sich auch hinsichtlich der in den Abläufen enthaltenen Nanopartikelarten. Zusammenhänge mit bestimmten industriellen Aktivitäten können noch nicht hergestellt werden.

Nanopartikel in Abwässern aus Industrie und Abfallentsorgung

Um zu prüfen, in welchem Ausmaß bestimmte industrielle Aktivitäten sowie die Abfallentsorgung zum Eintrag von Nanopartikeln in die Umwelt beitragen, wurden Abwässer verschiedener Herkunft sowie Deponiesickerwässer auf NP untersucht.

Nano-Silber war in fast allen Abwässern nachweisbar. Aluminium, Eisen, Kupfer und Zink in nanoskaliger Form waren ebenfalls weit verbreitet, wohingegen Nano-Chrom und Nano-Cer nur selten gefunden wurden. Die höchsten Frachten an Nano-Silber fanden sich in Abwässern von Chemiebetrieben, Leuchtmittelherstellung, Maschinenbau und Textilindustrie. Demgegenüber scheint die Freisetzung von Nano-Silber aus Deponien nur von untergeordneter Bedeutung zu sein.

Als Emittenten von Nanopartikeln in das Abwasser sind vor allem chemische Betriebe sowie die Papierindustrie bedeutsam. Bei den Chemiebetrieben dominieren Nano-Eisen und Nano-Kupfer, während die Papierindustrie hauptsächlich Nano-Eisen und Nano-Aluminium emittiert.

In zwei Abwasserproben wurden erhöhte Konzentrationen an Nano-Silber und Nano-Kupfer gemessen, die mit bestimmten industriellen Aktivitäten in Zusammenhang gebracht werden können. Diese Betriebe werden vom LfU weiter beobachtet.

Mobilität von synthetischen Nanopartikeln im Boden

Die Mobilität von synthetischen Nanopartikeln in Böden wurde in Kleinlysometern aus schluffigen und sandigen Bodenmonolithen untersucht. Als Testsubstanzen wurden synthetische Nanopartikel von Platin und Ceroxid verwendet, auf sandigen Böden zusätzlich Nano-Silber.

In schluffigen Böden war Nano-Platin nach 12 Tagen in geringen Konzentrationen im Sickerwasser nachweisbar. Das frühzeitige Auftreten deutet auf einen raschen Transport der Nanopartikel über präferenzielle Fließwege hin. Die Nanopartikel-Fracht im Sickerwasser war allerdings gering. Nach 117 Tagen wurden ca. 6 - 14% der aufgetragenen Menge eluiert. Nano-Ceroxid war weniger mobil als Nano-Platin, es erschien später im Sickerwasser und wurde in geringeren Mengen ausgetragen.

In sandigen Böden waren nach 14 Tagen geringe Mengen aller Testpartikel in den Bodeneluat nachweisbar, was ebenfalls auf einen raschen Transport über präferenzielle Fließwege hindeutet. Nach 60 - 70 Tagen wurden keine Testsubstanzen mehr eluiert. Im Versuchszeitraum von 117 Tagen wurden 14-16 % der aufgegebenen Menge an Nano-Platin eluiert, die entsprechenden Werte für Nano-Ceroxid und Nano-Silber betragen 7 - 8% bzw. 9 - 17%.

Die Zerstörung der Bodenstruktur führte zu einer geringen Mobilisierung der im Boden verbliebenen Testpartikel. Insgesamt wurden weniger als 25 % der auf die Böden aufgegebenen Testpartikel eluiert.

Es zeigte sich, dass die untersuchten Nanopartikel im Boden mobil sind, wenn auch nur in eher geringem Umfang. Damit bestätigen sich Vermutungen, dass nanoskalige Materialien durch Adsorption im Boden weitgehend zurückgehalten und immobilisiert werden.

1 Problemstellung und Projektziele

Nanotechnologische Verfahren haben sich in den letzten Jahrzehnten rasant entwickelt. Technisch erzeugte Nanomaterialien (NM) werden aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften in zahlreichen Produkten und Anwendungen eingesetzt. Mit der zunehmenden Verwendung synthetischer NM ist davon auszugehen, dass sie in die Umwelt gelangen. NM können sowohl während der Herstellung als auch bei Verwendung und Entsorgung von Nanoprodukten freigesetzt werden. Ob ein Risiko für die Umwelt besteht, hängt von der Toxizität der NM sowie von der Exposition der Umwelt ab. Während die Wirkungen von NM auf Organismen intensiv untersucht werden, gibt es kaum Daten zum Vorkommen von NM in den Umweltmedien. Studien zur Umweltexposition durch NM basieren in der Regel auf groben Schätzungen der Produktionsmengen und Freisetzung sowie auf Modellrechnungen [1]. Eine verlässliche Abschätzung der von NM ausgehenden Umweltrisiken ist auf dieser Grundlage nicht möglich.

Das vorliegende Projekt sollte dazu beitragen, durch quantitative Bestimmung von Nanopartikeln (NP) in der Umwelt die Datenbasis für die Risikoabschätzung von NM zu verbessern. Voraussetzung hierfür ist die Entwicklung einer leistungsfähigen Analytik. Während es eine Reihe von Methoden gibt, um NP in einfachen Medien zu messen oder zu charakterisieren, ist die Bestimmung von NP in Umweltmedien ungleich schwieriger und erfordert erheblichen Entwicklungsaufwand. Ziel des Projektes war es, die entsprechende Analytik am LfU zu etablieren und auf spezielle Fragestellungen zu Vorkommen und Verhalten von NP in der Umwelt anzuwenden.

Angestrebt wurde die Entwicklung eines Verfahrens, mit dem NP in wässrigen Umweltproben hinsichtlich Zahl, Größe und chemischer Zusammensetzung charakterisiert werden können. Dies kann nur durch Kombination verschiedener Methoden und Techniken erreicht werden. Seit einigen Jahren wird die asymmetrische Fluss-Feld-Flussfraktionierung (AF4) in Kombination mit ICP-MS zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von NP in verschiedenen Umweltmedien eingesetzt [2,3]. Die Kopplung von Trenn- und Extraktionsverfahren mit single-particle ICP-MS stellt eine weitere Methode mit großem Potenzial für das Umweltmonitoring anorganischer NP dar [4,5].

Diese Methoden sollten für die Bestimmung von NP in Umweltproben etabliert, optimiert und validiert werden. Sie sollten anschließend dazu eingesetzt werden, den Eintrag von NP in die Umwelt sowie das Vorkommen von NP im aquatischen Bereich zu untersuchen. Des Weiteren sollten Erkenntnisse über die Mobilität von NP im Boden gewonnen werden.

Als Eintragspfade von NM in die Umwelt sind vor allem Abwasser und Abfall relevant. Die Bedeutung dieser Pfade sollte näher untersucht werden. Untersuchungen von Abwasserproben aus Kläranlagen sowie aus verschiedenen Industriebereichen und von Deponien sollten Aufschluss geben, in welchem Ausmaß NP durch industrielle Aktivitäten sowie die Abfallentsorgung in die Umwelt gelangen. Als weiterer Eintragspfad sollte die Freisetzung von Nano-Titandioxid aus Sonnenschutzmitteln betrachtet werden. Um Hinweise auf das Vorkommen von NP in der Atmosphäre zu erhalten, waren Untersuchungen von Regenwasser und Wiesenaufwuchs vorgesehen.

Das Verhalten von NP im Boden ist bislang nur wenig untersucht. Die meisten Daten stammen aus Modellsystemen für poröse Medien (Glaskügelchen, Quarzsand) oder aus Säulenversuchen mit gestörten Böden [6,7]. Für synthetische Nanopartikel wurden unterschiedliche Mobilitäten beobachtet [8,9]. Fraglich ist, ob diese Ergebnisse auf reale Verhältnisse übertragen werden können, da der Stofftransport in realen ungestörten Böden weitaus komplexer ist als in Modellsystemen. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, die Mobilität synthetischer NP unter realistischen Bedingungen zu untersuchen.

2 Durchgeführte Untersuchungen und Ergebnisse

2.1 Entwicklung und Optimierung der Nano-Analytik

Bei der Entwicklung der Nano-Analytik wurde von folgenden Anforderungen ausgegangen:

- Das Analyseverfahren muss zwischen Nanopartikeln (1 - 100 nm) und anderen Probenbestandteilen (z.B. Ionen, größere Partikel) unterscheiden können.
- Die Methode muss eine elementspezifische Identifizierung der Nanopartikel im Spurenbereich ermöglichen.
- Die Methode muss validiert sein.

2.1.1 Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung gekoppelt mit ICP-MS

Als Basismethode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Nanopartikeln in Umweltproben wurde die asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF4) in Kombination mit der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) eingesetzt. Die Kopplung dieser beiden Verfahren erlaubt die vollautomatische Bestimmung von Partikelgrößen und Elementkonzentrationen.

Messprinzip

Das AF4-Verfahren ist eine auf dem Prinzip der Flüssigkeitschromatographie basierende Trenntechnik. Sie ermöglicht die Fraktionierung der in einer Probe enthaltenen Partikel nach der Partikelgröße. Zur Detektion der aufgetrennten Partikel wurden ein UV-Detektor und ein Mehrwinkel-Lichtstreuendetektor (MALS) eingesetzt. Mit der nachgeschalteten ICP-MS werden die Elemente und deren Konzentration von Nanopartikeln in den Fraktionen bestimmt. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 1 dargestellt.

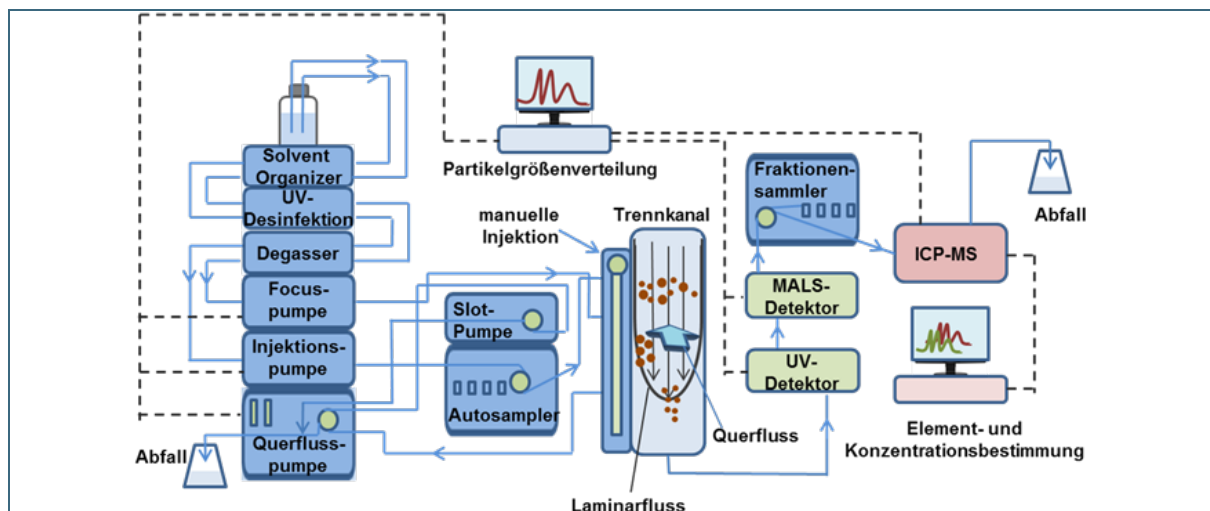


Abb. 1: Schematische Darstellung der AF4-ICP-MS-Kopplung

Die Probe kann manuell oder über einen Autosampler in den Trennkanal eingebracht werden. Der Trennkanal enthält keine stationäre Phase, sondern wird nur vom jeweiligen Laufmittel durchströmt.

Die AF4-Trennung kann in zwei Schritte eingeteilt werden: Im Injektions-/Fokussierungsschritt wird die Probe in den Kanal eingebracht und durch die Fokussierungsfunktion zu einer schmalen Bande im Kanal aufkonzentriert (Abb. 2a). Anschließend erfolgt die Elution.

Aufgrund der geringen Kanalhöhe (ca. 350 μm) bildet sich bei den üblichen Flussraten von 0,3 - 1 ml/min ein laminarer Fluss mit einem parabolischen Strömungsprofil aus. Unter dem Einfluss des senkrecht wirkenden Kraftfeldes (Querfluss) und der diesem Feld entgegenwirkenden Diffusion der Teilchen werden die Partikel nach ihrer Größe aufgetrennt. Je nach Diffusionskoeffizient stellt sich nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes eine individuell unterschiedliche Schichtdicke der einzelnen Probenspezies ein [10]. Kleinere Partikel dringen aufgrund ihrer höheren Diffusion mehr in die Kanalmitte vor, d. h. in Bereiche größerer Strömungsgeschwindigkeiten und eluieren somit zuerst. Größere Partikel mit einer geringeren Diffusion gelangen dagegen nur in Bereiche mit niedrigeren Strömungsgeschwindigkeiten und eluieren dadurch später (Abb. 3b)

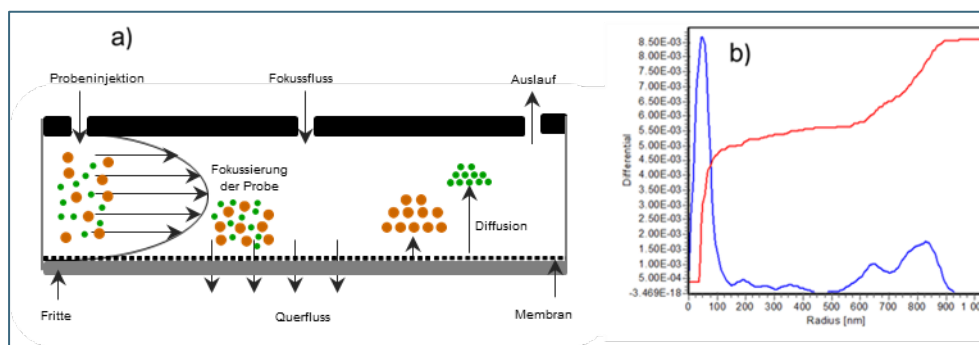


Abb. 2: a) Trennvorgang im AF4-Kanal. b) AF4-Fraktogramm einer wässrigen Umweltprobe (blaue Linie- Partikelfraktionen, rote Linie- Partikelgrößenverteilung)

Optimierung und Validierung

Für jede Umweltprobe wurden pH, Leitfähigkeit, TOC und Gesamtelementgehalte bestimmt. Diese Parameter sind von entscheidender Bedeutung für die richtige Einstellung von Fokussierung und Anreicherung.

Um die Trennleistung zu optimieren, müssen die Volumina von Zulauf, Fokussierung und Querfluss aufeinander abgestimmt werden. Hierzu wurden diese Parameter systematisch variiert. Die beste Auftrennung wurde erreicht, wenn der Querfluss anfangs auf einem hohen Niveau gehalten und dann linear verringert wurde. Für verschiedene Umweltproben wurden Methoden erarbeitet.

Die Trennleistung wird maßgeblich von der verwendeten Membran beeinflusst. Die Membran muss den Austritt von Nanopartikeln an der Kanalunterseite verhindern, darf aber nicht mit der Trennung interagieren. Folgende Membranen, die sich hinsichtlich Zusammensetzung und Trenngrenzen unterscheiden, wurden getestet:

- Polyethersulfon (PES, Trenngrenze: 300 kDa, 1 kDa, 5 kDa; Microdyn-Nadir)
- Regenerierte Cellulose (RC, Trenngrenze: 1 kDa, 10 kDa; Postnova Analytics)
- Polyvinylidenfluorid (PVDF, Trenngrenze: 30 kDa, Postnova Analytics)

Für die elektrostatischen Eigenschaften von Membranen und Proben ist die Zusammensetzung der Trägerflüssigkeit sehr wichtig. Sie beeinflusst das Verhalten der Probe im Kanal. Einige aus der Literatur bekannte Laufmittel wurden auf ihre Eignung für wässrige Umweltproben geprüft. Neben Reinstwasser (RW) wurden Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrat, Natriumdodecylsulfat, Natriumchlorid und

NovaChem-Surfactant getestet. Zur Verstärkung des Detektorsignals wurde das Slot-Outlet-Splitting angewendet [11].

Die besten Trenn- und Wiederfindens-Ergebnisse wurden mit der Polyethersulfonmembran in Kombination mit den Laufmitteln Ammoniumcarbonat (0,1 M) und Sodiumdodecylsulfat (0,02 %) erreicht. Die Polyethersulfonmembranen haben eine sehr glatte Oberfläche und zeigen die niedrigste Wechselwirkung mit den Proben (Wiederfindungsrate 86-92%).

Um die Empfindlichkeit des Messverfahrens zu erhöhen, wurde die Slot-Outlet-Technik angewendet. Damit lässt sich die Verdünnung der Fraktionen während der Elution signifikant verringern.

Zur Validierung des Verfahrens wurden Umweltproben mit Gold-Nanopartikeln versetzt. Diese Partikel sind derzeit die einzigen Referenzmaterialien, die für die qualitative und quantitative Nanopartikel-Analytik zur Verfügung stehen. Da sie in Umweltproben kaum vorkommen, können sie als interner Standard eingesetzt werden.

Die Nachweisgrenze des Trennverfahrens ist durch das Detektorsignal begrenzt. Durch Anreicherung der Proben konnte eine Nachweisgrenze von 100 ng/l erreicht werden.

Zur Bestimmung von Nanopartikeln im unteren ng/l-Bereich wurde die single-particle ICP-MS (spICP-MS) in Kombination mit der AF4 bzw. Cloud Point Extraction eingesetzt (Kap. 2.1.3).

2.1.2 Single-Particle ICP-MS

Ein großer Vorteil der single-particle ICP-MS (spICP-MS) ist die hohe Empfindlichkeit. Nanopartikel können noch weit unter der Nachweisgrenze von gelösten Ionen gemessen werden. Die Methode hat ein enormes Potential für die größenselektive Quantifizierung von Nanopartikeln in Umweltproben. Die direkte Untersuchung von komplexen Umweltproben ist wegen der dabei auftretenden Störeffekte allerdings nicht immer möglich. Diese Störeffekte können durch vorgeschaltete Trenn- und Anreicherungstechniken verhindert werden.

Prinzip der single-particle ICP-MS

Bei der spICP-MS Messung nutzt man den Umstand, dass beim Eintreten eines Partikels in das Plasma in sehr kurzer Zeit große Mengen Ionen erzeugt werden. Pro Partikel entsteht so eine Ionenwolke, deren Ionen fast zeitgleich auf dem Detektor auftreffen. Durch kurze Messintervalle (1-10 ms) wird sichergestellt, dass in jedem Messintervall maximal eine Ionenwolke detektiert wird. Beträgt die Zeit zwischen zwei Messintervallen mehr als 10 ms ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass zwei oder mehr Ionen-Wolken detektiert werden [12].

Obwohl die ICP-MS grundsätzlich eine Multielementmethode ist, ist bei der spICP-MS während einer Messung die Bestimmung nur eines Elementes möglich. Der Grund dafür ist, dass bei einer Multielementmessung eine gewisse Anzahl an Ionenwolken in die Messzeit eines anderen Isotops fällt und deshalb nicht detektiert wird. Zwischen den Messzeiten für verschiedene Elemente oder Isotope benötigt die Elektronik außerdem eine gewisse Stabilisierungszeit, bevor die nächste Messung durchgeführt wird. Während dieser Stabilisierungszeit werden ebenfalls keine Ioneneinschläge vom Detektor registriert. Damit wird klar, dass die zeitliche Abstimmung von Messzeiten und Stabilisierungszeiten

eine herausragende Rolle für repräsentative Messungen spielt. Abb. 3 zeigt den Unterschied zwischen der regulären, kontinuierlichen ICP-MS Messung und dem spICP-MS Messmodus für Silber-NP.

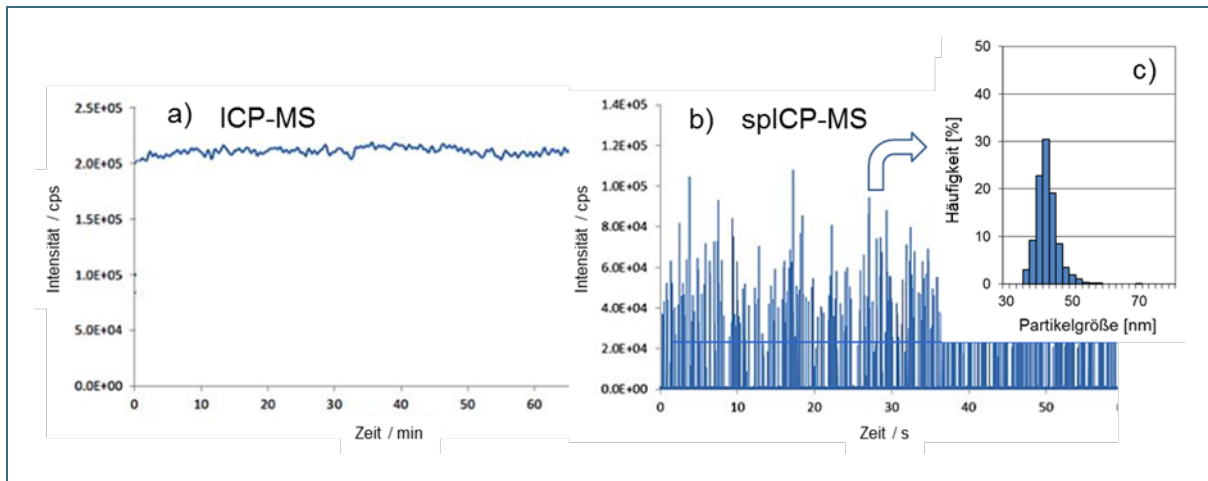


Abb. 3: ICP-MS-Messdaten von Silber-NP: a) kontinuierliches Messsignal im regulären ICP-MS-Modus b) Messsignal im spICP-MS-Modus c) Partikelgrößenverteilung

Das kontinuierliche Messsignal in Abb. 3a stammt von einer ICP-MS Messung mit einer Messzeit von 100 ms. Durch die relativ lange Messzeit wird ein statistischer Mittelwert der detektierten Analytmass aus gegeben - unabhängig davon, ob es sich um Partikel oder Ionen handelt. Dieses Messsignal ist über die Zeit konstant. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich das Messsignal der Nanopartikel im spICP-MS Modus deutlich (Abb. 3b). Die Messintervalle sind so kurz gewählt (3 ms), dass nur etwa in jedem zehnten Messintervall tatsächlich ein Partikel detektiert wird. Gelöste Ionen werden hingegen in allen Messintervallen detektiert und ergeben ein Hintergrundsignal. Jeder Peak über dem Hintergrundrauschen entspricht einem detektierten Partikel (Abb. 3b).

Damit wird die minimale detektierbare Partikelgröße vom Vorhandensein der Ionen in der Probe limitiert. Partikel < 30 nm können nur nach Abtrennung der Ionen bestimmt werden.

AF4 in Kombination mit spICP-MS

Die spICP-MS wurde zur Detektion von Nanopartikeln in Umweltproben eingesetzt, wobei die Nanopartikel zuvor mittels AF4 angereichert wurden. Mit dieser Methode konnte die Nachweisgrenze für Nanopartikel von 100 ng/l auf 6 ng/l gesenkt werden.

Im Gegensatz zur AF4-ICP-MS kann diese Methode nicht automatisch betrieben werden. Sie ist außerdem elementspezifisch, d.h. pro Lauf kann nur ein Element bestimmt werden. Die Methode wurde zur Detektion bestimmter Nanopartikel und als Ergänzung zur AF4-ICP-MS eingesetzt.

2.1.3 Anreicherung von Nanopartikeln mittels Cloud-Point-Extraction

Bei der Cloud-Point-Extraction (CPE) handelt es sich um eine Extraktionsmethode, die Silber-NP in wässriger Lösung selektiv von ihrer Matrix trennen und in der Extraktionsphase anreichern kann [13].

Das Verfahren wurde ursprünglich zur Aufreinigung von Proteinen entwickelt [14, 15]. An der TU München wurde es zur selektiven Abtrennung und Anreicherung von Silber-NP aus verschiedenen Umweltproben etabliert und optimiert [16].

Prinzip der Methode

Grundlage der CPE sind die besonderen Eigenschaften des nichtionischen Tensids Triton-X 114 (TX-114). Bei Temperaturen oberhalb eines bestimmten Schwellenwerts - des sogenannten Trübungspunkts (*cloud-point temperature*, T_c) - bilden wässrige Tensidlösungen Mizellen, die Nanosilber einschließen können. Faktoren, welche die Mizellbildung mit Nano-Silber beeinflussen sind, neben der Wahl des Tensids, unter anderem Temperatur, Tensidkonzentration, Salzgehalt der Lösung, Additive und der pH-Wert [17].

Aufgrund der unterschiedlichen Dichten der Mizellen und der umgebenden Flüssigkeit kommt es zur Trennung in eine wässrige und eine tensidreiche Phase (Abb. 4). Die Phasentrennung kann durch Zentrifugieren beschleunigt werden. Da das Volumen der Tensidphase im Vergleich zum Volumen der wässrigen Phase klein gehalten wird, kommt es zu einer Anreicherung der Nanopartikel.

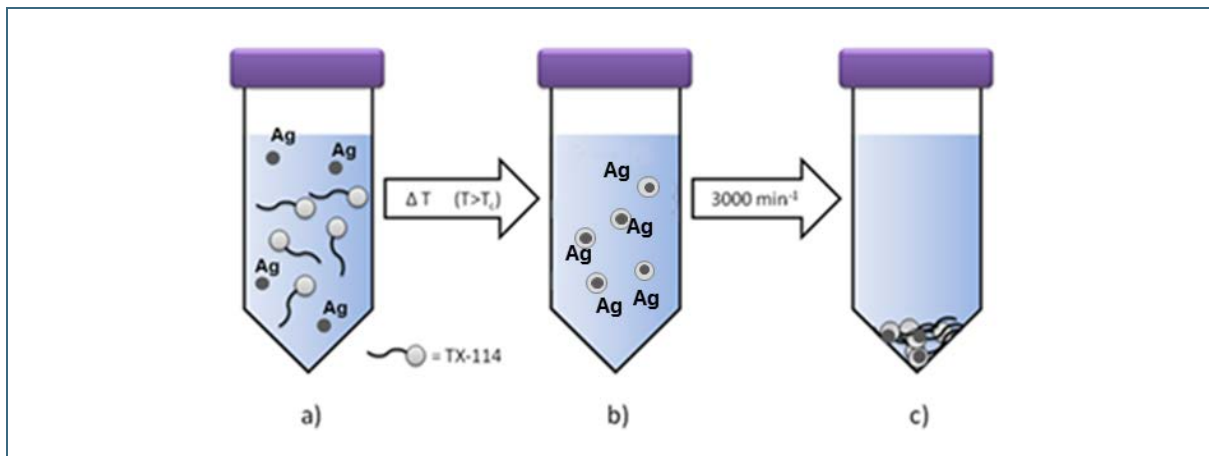


Abb. 4: Schematischer Ablauf einer Cloud-Point-Extraktion: (a) Wässrige Probe mit dem Tensid vor der Extraktion bei $T < T_c$; (b) Bildung von Mizellen mit Silber-NP nach Erhöhung der Temperatur ($T > T_c$) (c) Abscheidung der Tensid-Phase nach Zentrifugation

Kombination von CPE mit spICP-MS

Das von der TU München entwickelte Verfahren zur Analytik von Nanosilber basiert auf der Anreicherung der Nanopartikel mittels CPE und anschließender Elementbestimmung mittels elektrothermaler Atomabsorptionsspektrometrie (ET-AAS). In der vorliegenden Arbeit wurde geprüft, ob die spICP-MS mit der CPE kombiniert werden kann. Die spICP-MS ermöglicht die größenselektive Bestimmung von Nano-Silber und besitzt damit einen großen Vorteil gegenüber der ET-AAS. Die Kombination von spICP-MS und CPE würde daher neue Möglichkeiten für die Analytik von Nanosilber in Umweltproben eröffnen.

Da für Nanosilber noch keine Referenzmaterialien existieren, wurden zur Validierung des Messverfahrens zertifizierte Ag-NP-Suspensionen (60 nm und 100 nm) eingesetzt, deren Partikelgrößen und Konzentrationen zuvor mittels AF4-ICP-MS und TEM überprüft wurden. Nanosilber wurde aus den Standard-Suspensionen mittels CPE extrahiert und mit spICP-MS analysiert.

Es zeigte sich, dass mit der Kombination aus CPE und spICP-MS Nano-Silber in sehr geringer Konzentration bestimmt werden kann. Die Methode kann auch auf komplexe Umweltproben angewendet

werden. In Proben aus Kläranlagen konnte Nano-Silber bis zu einer Konzentration von 2 ng/l bestimmt werden.

Da systematische Fehler der von LfU und TU München entwickelten Verfahren nicht erkannt werden können, wurden Umweltproben parallel mit beiden Methoden analysiert und die Ergebnisse verglichen. Für zwei reale Proben aus Kläranlagen betrug die Übereinstimmung der Ergebnisse 85 - 105 %. Damit konnte die Validität beider Verfahren belegt werden.

2.2 Untersuchungen von Umweltproben

Bei den Untersuchungen verschiedener Umweltproben lag der Schwerpunkt auf der Erprobung der Nano-Analytik. Die Probenwahl war darauf ausgerichtet, einen ersten Überblick über das Vorkommen von Nanopartikeln im aquatischen Bereich zu erhalten. Zum anderen wurde die Bedeutung potenzieller Eintragspfade untersucht.

2.2.1 Badeseen

Um Erkenntnisse über die in Gewässern vorkommenden Nanopartikelkonzentrationen zu gewinnen, wurden verschiedene Badeseen in Bayern untersucht. Besonderes Interesse galt dabei dem Nano-Titandioxid, einem der am häufigsten verwendeten Nano-Metalloxide. Da es als UV-Filter in Sonnenschutzmitteln enthalten ist, war zu vermuten, dass es besonders während der Badesaison in größeren Mengen in Oberflächengewässer eingebracht werden kann. Über die Umweltrelevanz dieses Eintragspfades gibt es bislang kaum Informationen. Untersucht wurden 20 Badeseen rund um München und Augsburg (Abb. 5).



Abb. 5: Untersuchte bayerische Badeseen

Die Proben wurden vor und während der Badesaison genommen (Juni bzw. August 2013).

Ergebnisse

Nano-TiO₂ war zu Beginn der Badesaison in keinem See nachweisbar und wurde im August nur in vier Seen gefunden (Abb. 6).

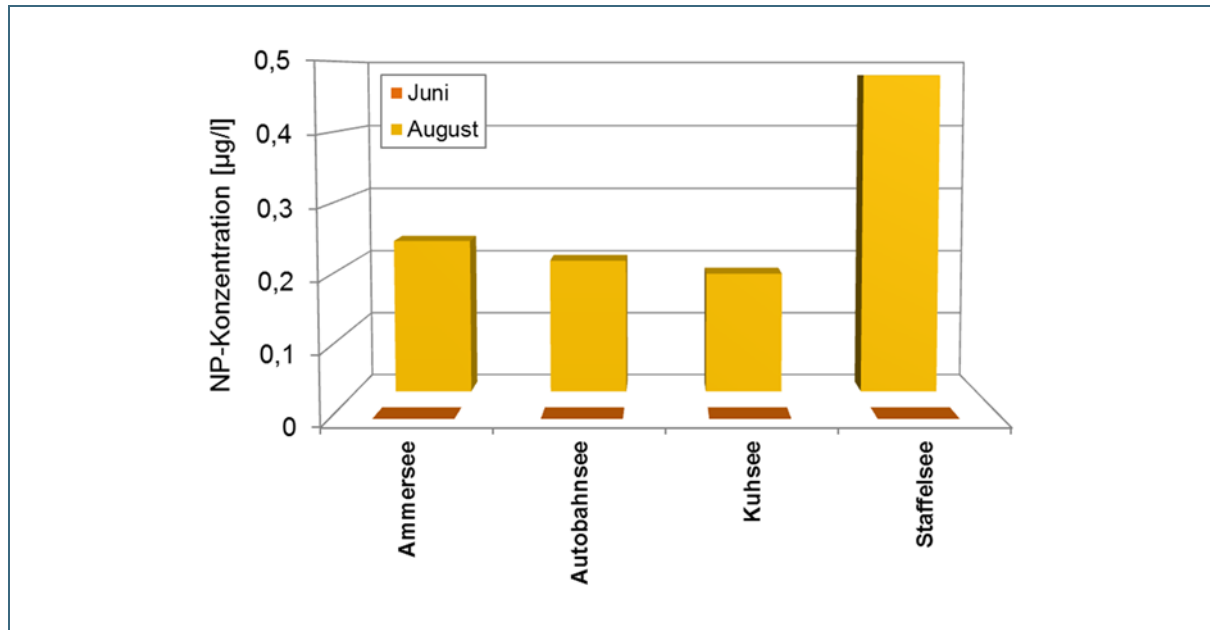


Abb. 6: TiO₂-Nanopartikel in Badeseen

Die Partikelgrößen lagen zwischen 60 und 120 nm, was mit einer Herkunft aus Sonnenschutzmitteln vereinbar wäre. Nach eigenen Messungen liegt Nano-TiO₂ in Sonnenschutzmitteln einem Größenbereich von 40 nm bis 60 nm vor. Untersuchungen von Wissenschaftlern der Universität Wien kamen zu einem ähnlichen Ergebnis. In einem als Badegewässer genutzten Seitenarm der Donau wurden zur Sommerzeit nur eine geringe Erhöhung von TiO₂-NP festgestellt [18].

Möglicherweise reagieren die in Sonnenschutzmitteln enthaltenen Einzelpartikel in Wasser schnell zu Aggregaten, die dann in tiefere Wasserschichten absinken. Denkbar ist auch, dass TiO₂-NP an Schwebstoffe oder Algen adsorbieren und dadurch in das Sediment verlagert werden. Dies ist insbesondere dann anzunehmen, wenn beim Schwimmen tiefere Wasserschichten bzw. Sedimente aufgewirbelt werden. Es wurde gezeigt, dass die Absetzgeschwindigkeit und die Aufenthaltszeit von Partikeln in bestimmten Wasserschichten von der chemisch-biologischen Zusammensetzung des Wassers abhängig sein können [19].

In allen Badeseen wurden Eisen, Aluminium, Kupfer und Zink in nanoskaliger Form gefunden. Die höchsten Gehalte (überwiegend 2 - 5 µg/l) wurden für Nano-Eisen und Nano-Aluminium gemessen (Abb. 7).

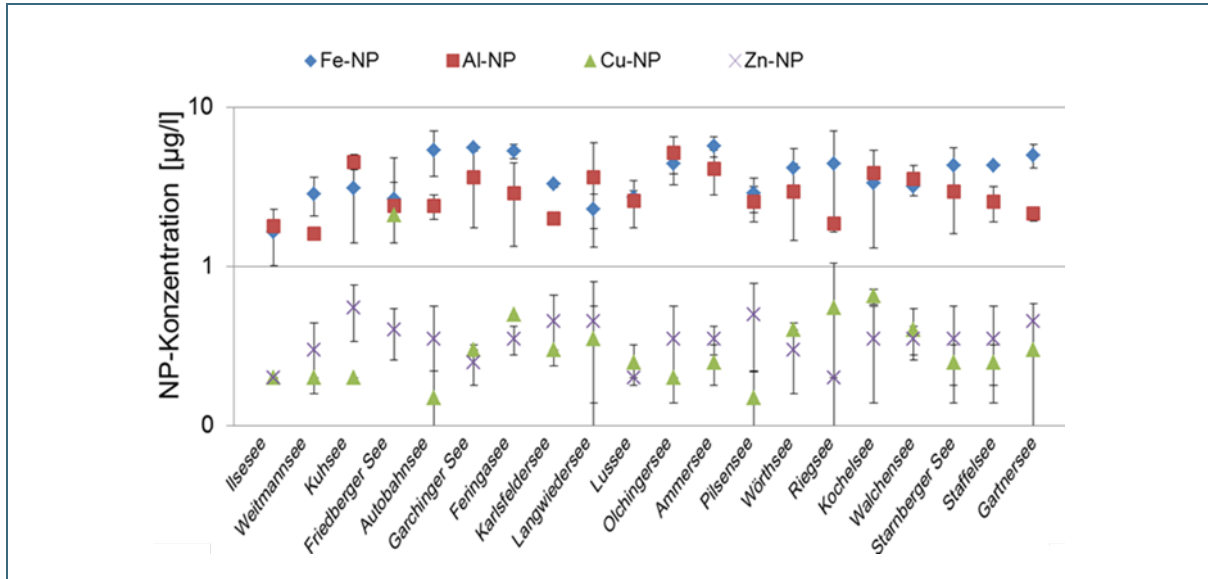
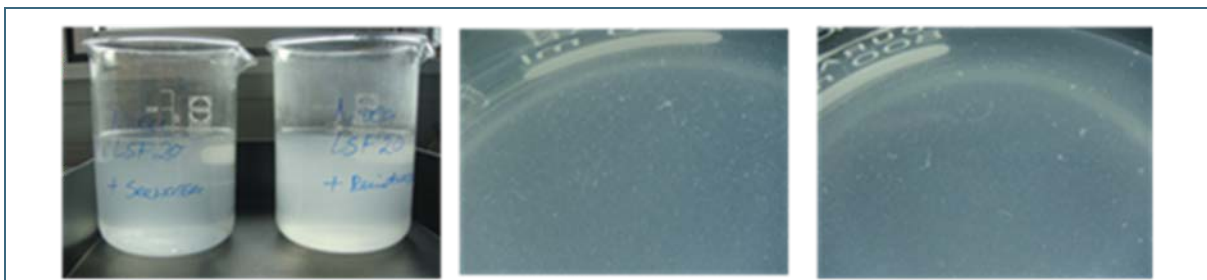


Abb. 7: Konzentrationen von Nanopartikeln in Badeseen

Laboruntersuchungen zur Freisetzung von Nano-Titandioxid aus Sonnenschutzmitteln

Um zu klären, warum Nano-Titandioxid während der Badesaison nicht oder nur in geringen Konzentrationen in den Badeseen nachzuweisen war, wurde die Badesituation im Labor simuliert. Eine bestimmte Menge an Sonnenschutzmittel mit drei verschiedenen Lichtschutzfaktoren (LSF) wurde jeweils auf den Handrücken aufgetragen. Nach einer Einwirkungsdauer von 10 Minuten wurde die Hand für 15 Minuten in ein Glasgefäß mit Seewasser getaucht und bewegt.

Während des Experimentes wurden eine zunehmende Trübung des Wassers sowie die Bildung von weißen Flocken beobachtet (Abb. 8).

Abb. 8: Untersuchungen zur Freisetzung von Nano-TiO₂ beim Baden

Die untersuchten Sonnenschutzmittel sind Emulsionen, die sich wahrscheinlich im Wasser in die einzelnen Phasen (Wasser und Öl) trennen. Aus den öligen Substanzen entstehen Flocken und Fäden. Nach 15 Minuten Kontakt mit Seewasser wurden ca. 30 - 35 % des Nano-TiO₂ von der Haut abgewaschen. 40 - 60% der abgewaschenen Nanopartikel befinden sich in Cremeflocken, die rasch sedimentieren (Abb. 9).

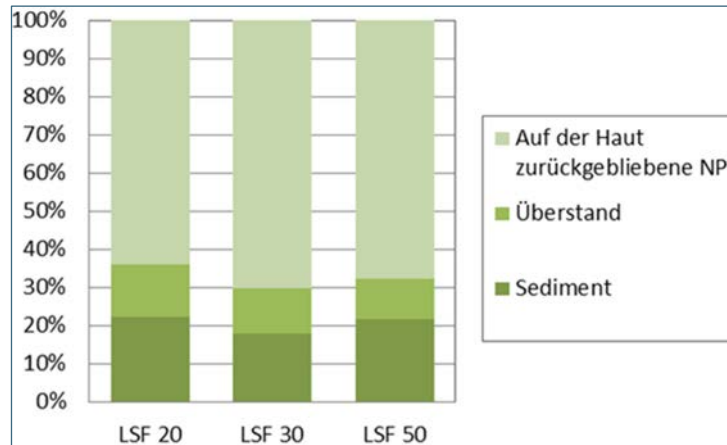


Abb. 9: Gehalte von TiO₂-Nanopartikeln im Badewasser und im Überstand nach Sedimentation

Offen ist, ob und wie schnell die Cremeflocken in der aquatischen Umwelt abgebaut werden und dabei Nano-TiO₂ freisetzen.

2.2.2 Grundwasser

Zur Bestimmung von Nanopartikeln im Grundwasser wurden Proben aus fünf Grundwasserpegeln entlang stark befahrener Straßen (A8, A9, B17) untersucht (Abb. 10). Dabei wurde auch der Frage nachgegangen, ob sich im Grundwasser Nanopartikel nachweisen lassen, die aus dem Straßenverkehr stammen können.



Abb. 10: Grundwasserpegel

Ergebnisse

Im Grundwasser konnten nur sehr geringe Mengen von Nanopartikeln nachgewiesen werden (Abb. 11).

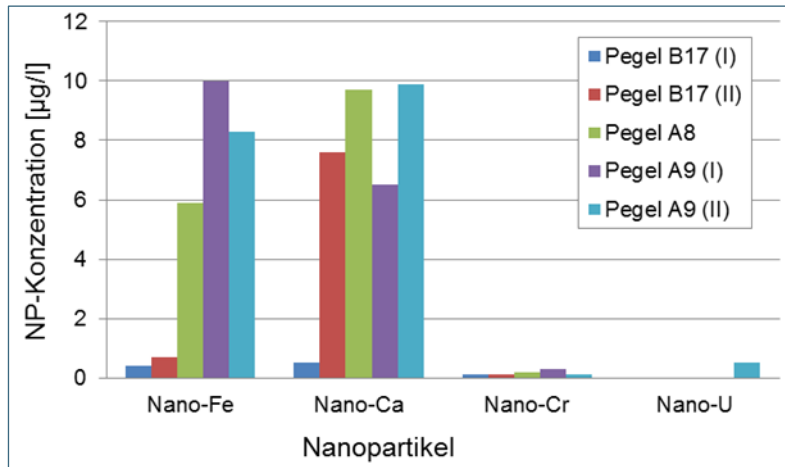


Abb. 11: Nanopartikel in Grundwasserproben

In allen Proben waren Eisen, Calcium und Chrom in nanopartikulärer Form enthalten. Diese Partikel sind natürlicherweise in der Bodenmatrix vorhanden. Nanopartikel von im Straßenverkehr emittierten Elementen wie Platin, Palladium, Antimon konnten nicht nachgewiesen werden.

Im Grundwasser vom Pegel A9 (II) wurden auch Uran-Nanopartikel (0,5 µg/l) gefunden. Dies ist auf die natürlichen Urangehalte des dortigen Bodens (Moorgebiet) zurückzuführen. Der Uran-Gesamtgehalt in dieser Probe betrug 1 µg/l.

2.2.3 Regenwasser

Regenwasserproben erscheinen geeignet, um erste Erkenntnisse über die Belastung der Luft durch Nanopartikel aus industriellen Quellen sowie aus dem Verkehr zu erhalten. Verkehrsemissionen entstehen zum einen aus Reifen-, Fahrbahn- und Bremsabrieb, zum anderen werden Partikel aus den Verbrennungsprozessen der Kfz-Motoren emittiert (vorwiegend aus Dieselmotoren) [20,21]. Ultrafeine Partikel mit einem Durchmesser bis ca. 0,5 µm verweilen am längsten in der Luft [22]. Für diese Partikel ist die nasse Deposition mit dem Regen der dominierende Prozess.

Untersucht wurden Proben von einer LfU-Dauerbeobachtungsstation in der Nähe stark befahrener Straße. An dieser Station befinden sich ein geschlossener und ein offener Probensammler (Abb. 12).



Abb. 12: Probensammler für Regenwasser

Ergebnisse

In allen untersuchten Regenwasserproben konnten Nanopartikel nachgewiesen werden. Die höchsten Depositionen wurden für Aluminium, Eisen und Zink gemessen. Der Anteil an Nano-Nickel und Nano-Molybdän ist dagegen sehr gering (Abb. 13).

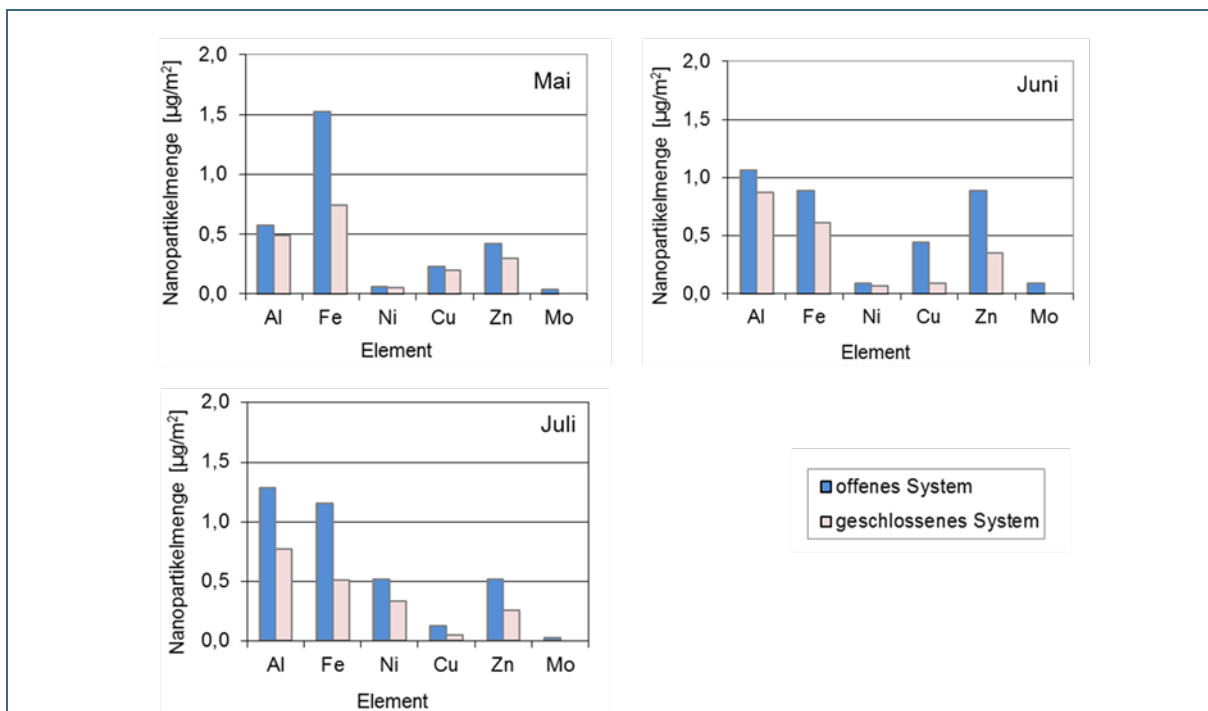


Abb. 13: Nanopartikel in Niederschlagsproben

In den offenen Sammlern wurden meist höhere Gehalte an Nanopartikeln gemessen als in den geschlossenen Sammlern. Offensichtlich spielen neben der nassen Deposition auch andere Prozesse eine Rolle, z. B. die trockene Deposition oder der Niederschlag mit dem Nebel. Alle nachgewiesenen Metalle kommen in Kfz-Bremsbelägen [23], aber auch in der Erdkruste vor, so dass ein eindeutiger

Zusammenhang mit dem Straßenverkehr nicht hergestellt werden kann. Nanopartikel, die spezifisch sind für Verkehrsemissionen (z. B. Platin, Palladium) konnten nicht nachgewiesen werden.

2.2.4 Wiesenaufwuchs

Um Hinweise auf den Eintrag von Nanopartikeln in terrestrische Ökosysteme zu erhalten, wurden Staubablagerungen von Wiesenaufwuchs auf ihren Gehalt an Nanopartikeln untersucht. Die Proben stammten von Dauerbeobachtungswiesen des LfU, die sich im Einflussbereich stark befahrener Straßen befinden.

In beiden Proben konnten keine Nanopartikel nachgewiesen werden. Die kleinsten Partikel in dem analysierten Material lagen im Größenbereich von 300 - 400 nm.

Für diesen Befund sind mehrere Erklärungen denkbar. Zum einen ist es möglich, dass Nanopartikel nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß auf Pflanzen abgelagert werden. Zum anderen ist vorstellbar, dass abgelagerte oder adsorbierte Nanopartikel Aggregate > 100 nm bilden. Außerdem muss in Betracht gezogen werden, dass Nanopartikel mit der Blattoberfläche interagieren können und u.U. durch Waschen nicht entfernt werden können.

2.2.5 Abwasser

Abwasser wird als ein Haupteintragspfad für Nanopartikel in die Umwelt angesehen. Man unterscheidet zwischen Direkt- und Indirekteinleitung. Bei der Direkteinleitung wird das Abwasser unmittelbar in das angrenzende Gewässer eingeleitet. Bei Indirekteinleitung gelangt das Abwasser über die Kanalisation und die kommunale Kläranlage in die Gewässer (Abb. 14).

Unter die Indirekteinleiter fallen vor allem die privaten Haushalte und ein Großteil der gewerblichen Einleiter, die an das Kanalisationssystem angeschlossen sind, während es sich bei Kommunen, Wasserverbänden und industriellen Großeinleitern fast durchweg um Direkteinleiter handelt.

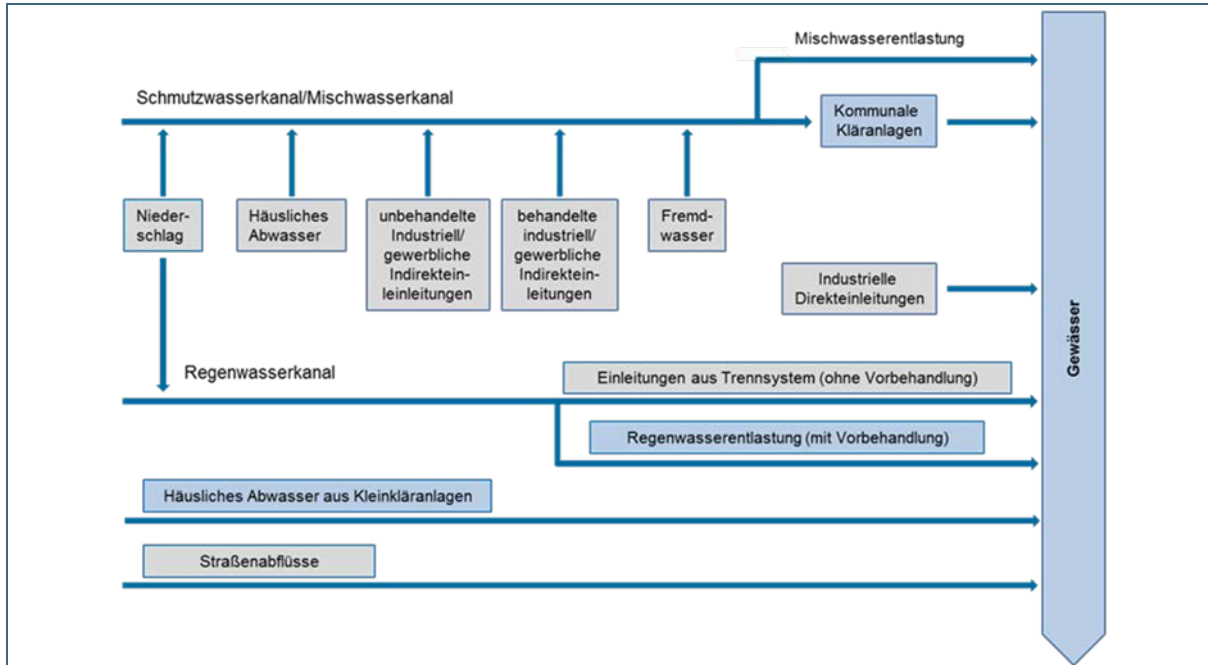


Abb. 14: Abwasserströme in Bayern [nach 24]

Tab. 1 zeigt die industriellen Anwendungsbereiche der Nanopartikel.

Tab. 1: Anwendungen von Nanomaterialien (nach [25])

Anwendung	Nanomaterial	Erste Produkte	Markdurchdringung
Leitbaumaterialien für Automobil und Flugzeuge	Aluminium, Magnesium, Nickel, Eisen Graphen, CNT, Silber	2009-2013	2016-2018
Autoelektronik	Kupfer, Zinkoxid, Silber, Zinn	k.A.	2008
Oberflächenbeschichtung, Lacke und Farben	Aluminium, Magnesium, Nickel, Titandioxid, Eisen, Siliziumdioxid	2009-2013	2012-2017
Batterien	CNT, Aluminium, Metallkeramik, Nickel, Zinkoxid, Nano-Legierungen	2009-2012	2016-2017
LED	Zinkoxid, Silber, Eisen, Kobalt, Halbleiter Quantenpunkte	2008-2012	2012-2016
Maschinenbauteile, Werkzeuge, Schneidewerkzeug	Siliziumnitrid, Wolframcarbid, Carbid-Keramik, Bornitrid, Aluminiumoxid, Eisen, Carbon Black	2012	2013
Textilien, Papier, Verpackungen	Silber, Titandioxid, CNT, Siliziumdioxid, Aluminiumdioxid	2009	k.A.
Chemie	verschiedene Nanomaterialien	k.A.	k.A.
Kosmetik	Titandioxid, Silber, Gold, Siliziumdioxid, Zinkoxid	k.A.	k.A.

Abwasser aus Kläranlagen

Es wurde untersucht, ob im Einzugsbereich potenzieller NP-Emittenten erhöhte NP-Gehalte im Abwasser auftreten. Hierzu wurden zwei kommunale Kläranlagen mit unterschiedlichem Anteil an industriellen Einleitern verglichen. Bei den ausgewählten Anlagen handelte es sich um mechanisch-biologische Kläranlagen mit der Möglichkeit der chemischen Nachklärung zum Abbau von Phosphor-

verbindungen (Abb. 15). Die charakteristischen Daten beider Kläranlagen sind in der Tab. 2 zusammengefasst.

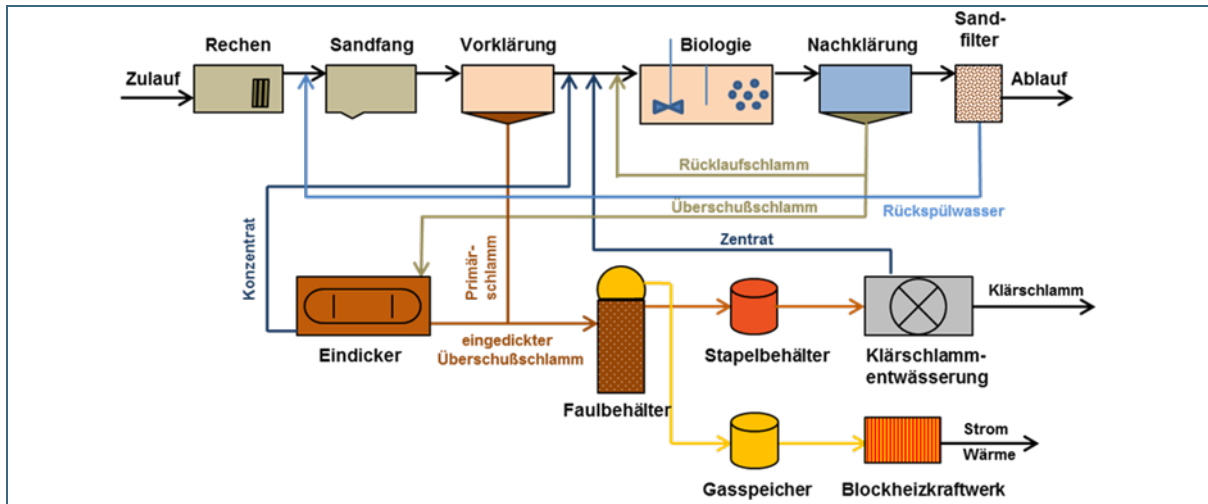


Abb. 15: Vereinfachtes Funktionsschema der beprobten Kläranlagen

Tab. 2: Kennzahlen der kommunalen Kläranlagen

Kläranlage	KA _{ind}	KA _{kom}
Ausbaugröße [Einwohnergleichwerte]	120 000	30 000
Tagesdurchlauf [m ³]	9000-11500	4500-7500
Wasserverweildauer [h]	72	64

Die Kläranlage KA_{ind} ist durch einen relativ hohen Anteil an industriellen Einleitern charakterisiert, die als Emittenten für Nanopartikel in Betracht kommen (Tab. 3). Dagegen werden der Kläranlage KA_{kom} überwiegend häusliche Abwässer zugeführt.

Tab. 3: Industrie-einleiter in KA_{ind}

Branche	Anwendung von NP	Abflussvolumen
Elektronik, Leiterplatten	Herstellung von elektronischen Bauteilen	ca. 50 m ³ /d
Chemie I	Nanochemikalien, Katalysatoren	ca. 360 m ³ /d
Chemie II	Textil- und Faser Hilfsmittel	ca. 620 m ³ /d
Wäscherei	Wäscherei und chemische Reinigung	ca. 25 m ³ /s
Textilindustrie	Textilveredelung	ca. 80 m ³ /d
Galvanik	Oberflächenveredelung	ca. 12 m ³ /d

Ergebnisse

In Zu- und Abläufen der Kläranlage mit industriellen Einleitern (KA_{ind}) wurde Nano-Silber in deutlich höheren Konzentrationen gefunden als in entsprechenden Proben der Vergleichsanlage ohne industrielle Einleiter (KA_{kom}) (Abb. 16).

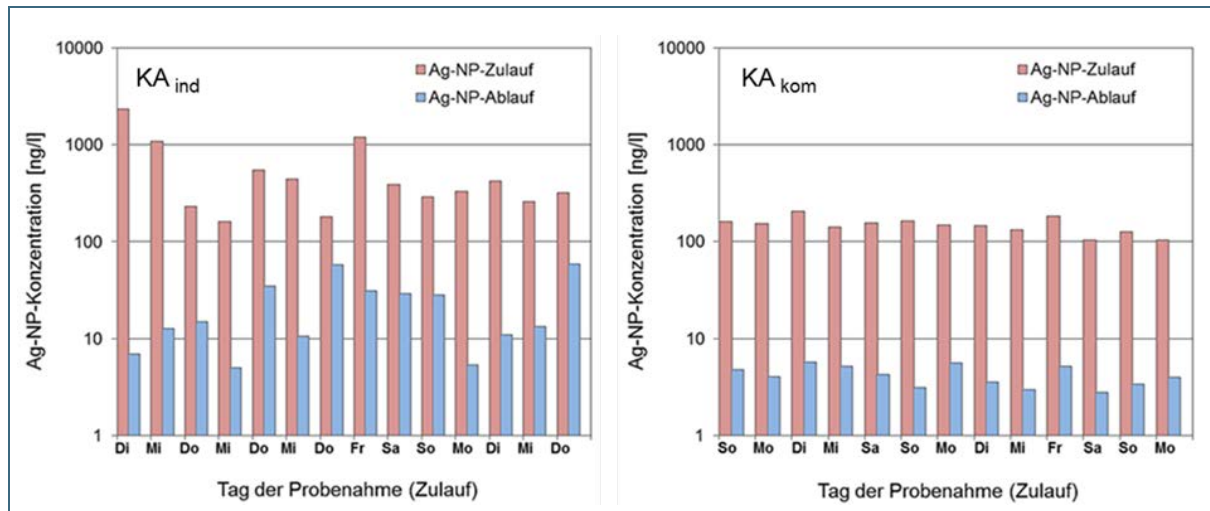


Abb. 16: Konzentration von Nano-Silber in Zu- und Abläufen von Kläranlagen

In der KA_{kom} sind die Konzentrationen an Nano-Silber relativ konstant, wohingegen sie in der KA_{ind} wesentlich stärkeren Schwankungen unterliegen. Die in der KA_{kom} gemessenen Werte dürften der häuslichen Hintergrundbelastung entsprechen.

Noch deutlicher wird der Unterschied zwischen beiden Kläranlagen, wenn man die Frachten an Nano-Silber vergleicht (Abb. 17).

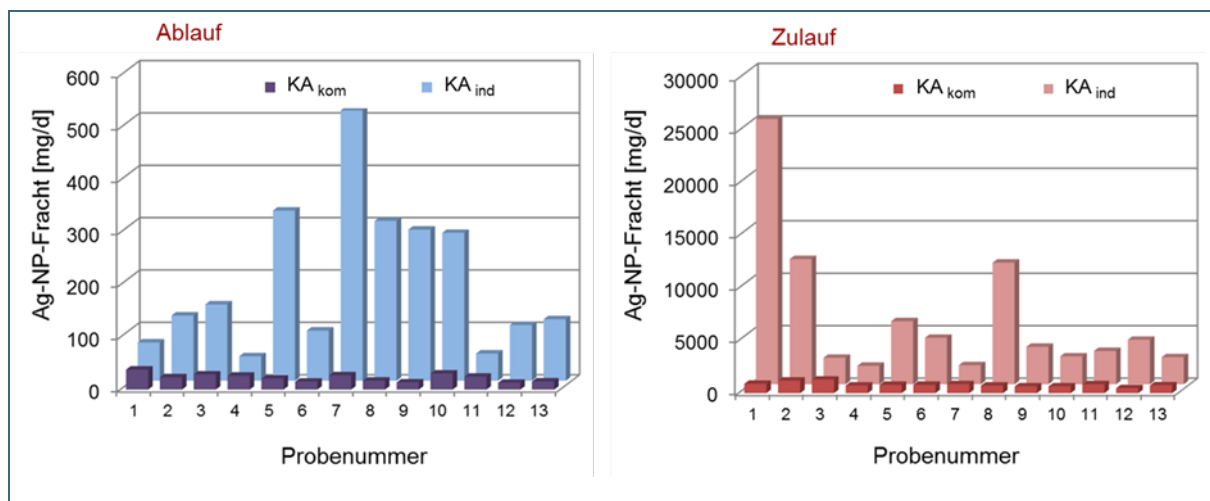


Abb. 17: Frachten von Nano-Silber in Zu- und Abläufen von Kläranlagen

Der Vergleich der Partikelgrößen in Zu- und Abläufen lässt eine Verschiebung der Größenverteilung erkennen (Abb. 18): Während in den Zuläufen beider Kläranlagen Partikel bis zu 70 nm (KA_{kom}) bzw. 110 nm (KA_{ind}) gefunden werden, sind in den Abläufen überwiegend kleinere Partikel im Bereich 10 - 40 nm enthalten. Offenbar werden größere Nanopartikel effektiver in der Kläranlage zurückgehalten.

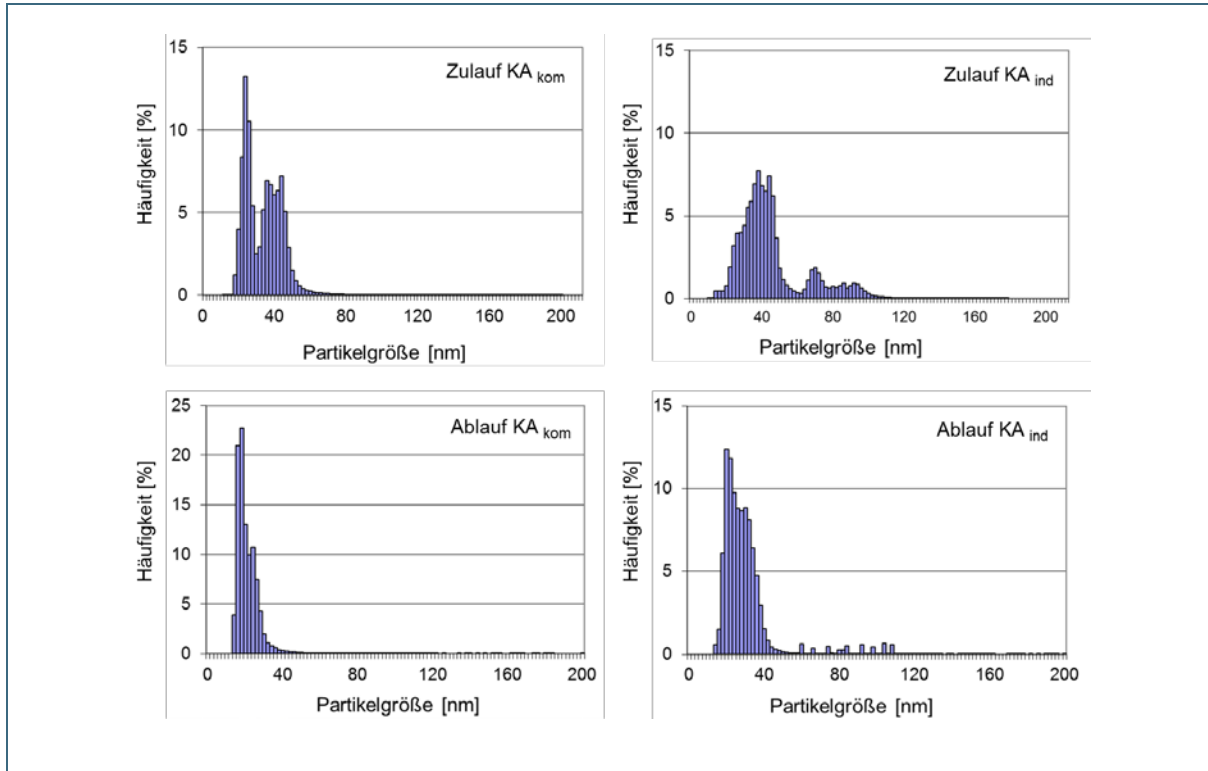


Abb. 18: Partikelgrößenverteilung von Nano-Silber in Zu- und Abläufen von Kläranlagen

Neben Nano-Silber waren in den Abläufen beider Kläranlagen Chrom, Zink, Kupfer Eisen, Nickel und Titan in Nano-Form nachweisbar (Abb. 19).

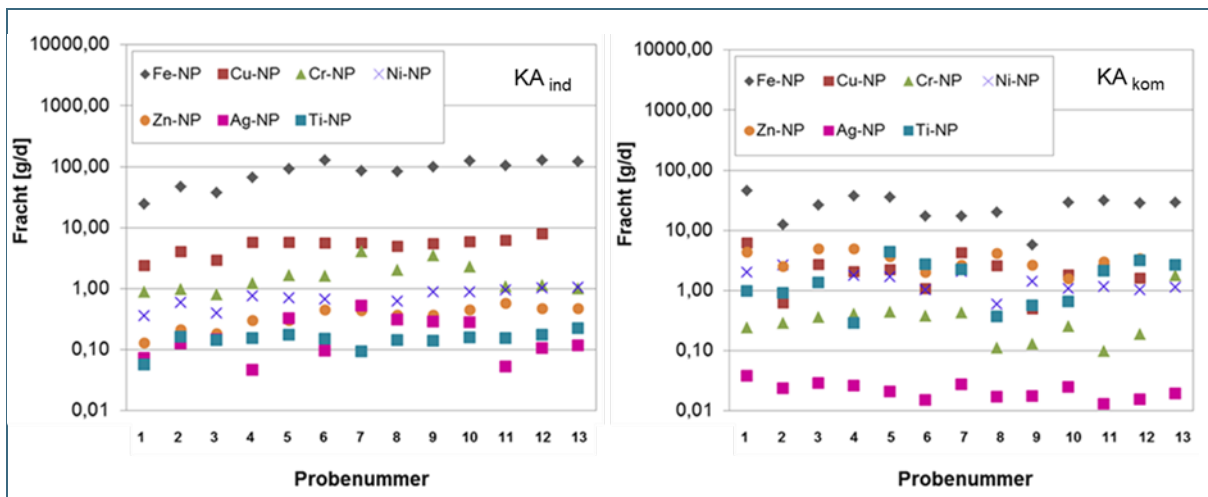


Abb. 19: Frachten von Nanopartikeln in Abläufen von Kläranlagen

Die mit Abstand höchsten Frachten entfallen bei beiden Kläranlagen auf Nano-Eisen. Dies ist vermutlich auf die Verwendung von Eisensalzen zur Phosphatfällung zurückzuführen. Es ist anzunehmen, dass bei dem Fällungsprozess nanoskalige Eisenphosphate gebildet werden, die in die Gewässer ausgetragen werden.

Vergleicht man die Anteile der verschiedenen NP an der NP-Gesamtfracht, ergeben sich charakteristische Unterschiede zwischen den Kläranlagen. Auffällig sind die vergleichsweise hohen Anteile von

Nano-Zink und Nano-Titan im Ablauf der KA_{kom}. Dies ist möglicherweise auf die unterschiedlichen Zeitpunkte der Probenahmen zurückzuführen: Die KA_{ind} wurde im Januar/Februar beprobt, die Proben aus der KA_{kom} wurden im Juni genommen. In den Sommermonaten könnte die Anwendung von Sonnenschutzmitteln zu einem erhöhten Eintrag von Nano-Titan bzw. Nano-Zink führen. Möglicherweise werden diese Partikel im Sommer auch verstärkt aus Fassadenfarben ausgewaschen.

Die höheren Frachten an Nano-Chrom und Nano-Kupfer in der KA_{ind} sind vermutlich auf die Chemieindustrie sowie auf Galvanikbetriebe zurückzuführen (Tab. 3).

Abwässer aus Industrie und Abfallentsorgung

Um Erkenntnisse über den Eintrag von NP aus verschiedenen industriellen Quellen zu erhalten, wurden Abwässer aus diesen Bereichen untersucht. Bei den industriellen Quellen handelt es sich um potenzielle Emittenten von Nanopartikeln, d. h. Betriebe, die Nanopartikel herstellen, einsetzen oder erzeugen und ihre Abwässer direkt oder nach technischer Behandlung in Gewässer einleiten. Deponien kommen als weitere Quelle von Nanopartikeln in Betracht. Um dies zu prüfen, wurden Sickerwässer untersucht.

Ergebnisse

Die untersuchten Abwässer unterscheiden sich deutlich hinsichtlich des Vorkommens und der Gehalte an Nanopartikeln (Tab. 4).

Tab. 4: Vorkommen von Nanopartikeln in industriellen Abwässern

Branche (Anzahl der untersuchten Betriebe)	Anzahl der Betriebe, in deren Abwasser Nanopartikel gefunden wurden								
	Fe	Cu	Ni	Zn	Ag	Cr	Ti	Al	Ce
Chemie (7)	5	4	4	2	5		2	5	
Pharma (1)				1	1			1	
Leuchtmittel (1)	1			1	1			1	
Elektronik (2)	2	1		1	2				
Maschinenbau (2)	2	1			2			1	1
Metallverarbeitung (1)	1	1		1	1				
Stahlwerke (2)	2	2	2		1			2	
Galvanik (1)		1	1		1			1	
Papier (2)	2	1		1			1	2	
Textil (2)					2		2		
Leder (2)		1			2				
Deponien (13)	5	2	2		5	1	3	2	2

In allen Abwässern (ausgenommen die Papierindustrie) konnte Nano-Silber nachgewiesen werden. Aluminium, Eisen, Kupfer und Zink in nanoskaliger Form sind ebenfalls in Abwässern weit verbreitet, wohingegen Nano-Chrom und Nano-Cer nur selten zu finden waren.

Hinsichtlich des Eintrags von Nanopartikeln in den aquatischen Bereich sind vor allem chemische Betriebe sowie die Papierindustrie bedeutsam (Abb. 20). In Abwässern aus diesen Bereichen wurden die höchsten Nanopartikel-Frachten gemessen (ca. 100 g/d). Bei den Chemiebetrieben dominieren Eisen und Kupfer, während die Papierindustrie hauptsächlich Eisen und Aluminium emittiert. Die Nanopartikel-Frachten aus den anderen Branchen liegen etwa um den Faktor ≥ 10 niedriger. Die höchsten Frachten an Nano-Silber (1 - 10 g/d) finden sich in Abwässern von Chemiebetrieben, Leuchtmittelher-

stellung, Maschinenbau und Textilindustrie. Demgegenüber spielt die Freisetzung von Nano-Silber aus Deponien mit 0,1 g/d und weniger nur eine untergeordnete Rolle, zumal Nano-Silber auch nur in 5 von 13 untersuchten Sickerwässern gefunden wurde.

In zwei Abwasserproben wurden erhöhte Konzentrationen an Nano-Silber und Nano-Kupfer gemessen. Diese Betriebe werden vom LfU weiter beobachtet. Der höchste Wert für Nano-Silber (5,3 µg/l) wurde im Abwasser eines Unternehmens gemessen, das nanopartikuläre Silbertinten herstellt. Diese Produkte finden wegen ihrer hervorragenden Leitfähigkeit eine breit gefächerte Anwendung.

Für Nano-Kupfer wurde die höchste Konzentration (73,1 µg/l) im Abwasser eines Chemieunternehmens gemessen, das ultrafeine metallische Pulver für die Elektronikindustrie herstellt. Die Nanopartikel gelangen beim Waschen und Trocknen der Pulver während des elektrolytischen Herstellungsprozesses in das Abwasser.

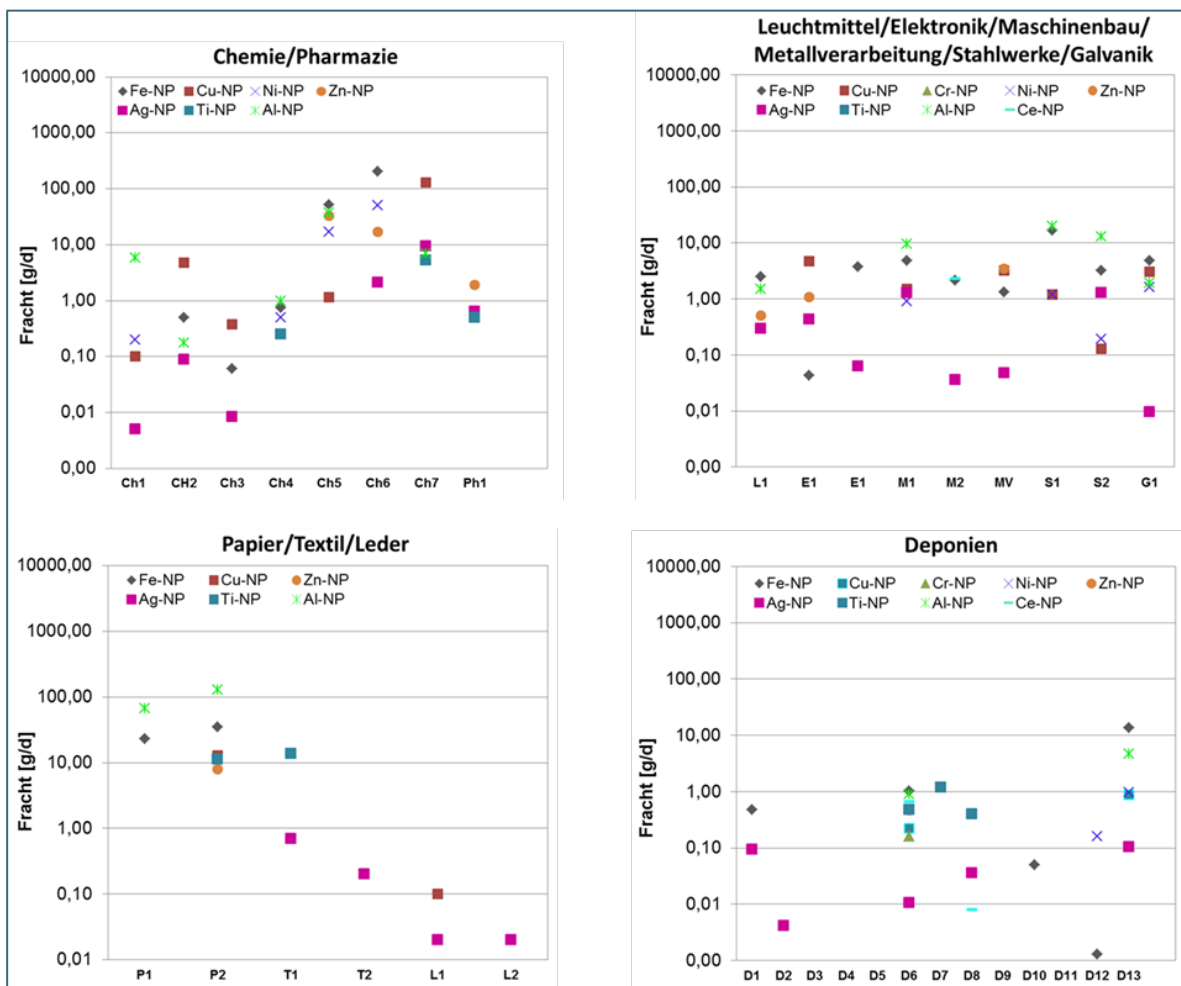


Abb. 20: Frachten von Nanopartikeln in industriellen Abwässern

Tab. 5: Maximale Konzentrationen von Nanopartikeln in industriellen Abwässern und Sickerwässern

Branche	Nanopartikelkonzentrationen [$\mu\text{g/l}$]								
	Fe	Cu	Ni	Zn	Ag	Cr	Ti	Al	Ce
Chemie	18,0	73,1	6,0	11,5	5,3		1,0	23,6	
Pharma				0,5	0,2				
Leuchtmittel	6,9			1,4	0,8			4,2	
Elektronik	2,5	4,4		1,0	0,4			10	
Maschinenbau	4,9	1,5	0,9		1,3			2,0	3,9
Metallverarbeitung	2	2,7		2,9	0,04				
Stahlwerke	16,9	1,2	2		0,2			19,0	
Galvanik	10	6,4	3,4		0,02			4,0	
Papier	3,7	1		0,5			0,7	10,9	
Textil					0,7		0,5		
Leder		0,8			0,02				
Deponien	16,9	3,2	1,5	6,6	0,2	2,3	6,8	12,8	9,5

2.3 Untersuchungen zur Mobilität von Nanopartikeln im Boden

Untersuchungen zum Verhalten von Platin-, Ceroxid- und Silbernanopartikeln in Böden sollten zeigen, ob diese potenziell umweltrelevanten Partikel in Böden mobil sind. Nano-Platin und Nano-Ceroxid können aus Kfz-Katalysatoren emittiert werden. Bei Nano-Silber ist aufgrund seiner breiten Verwendung davon auszugehen, dass es in größeren Mengen in die Umwelt gelangt.

2.3.1 Untersuchungen in Kleinlysimetern

Die Untersuchungen sollten unter realitätsnahen Bedingungen durchgeführt werden, d.h. die natürliche Lagerung des Bodens sollte weitestgehend erhalten bleiben. Für die Versuche wurden Bodenmonolithen aus unbelastetem Gelände entnommen, es wurden Kleinlysimetersäulen (Killy) mit einer Höhe von 60 cm und einem Durchmesser von 30 cm gewählt (Abb. 21). Jeder Versuch wurde als Doppelansatz durchgeführt. Die Testnanopartikel wurden auf die Oberflächen der Lysimeter aufgegeben. Über den Lysimetersäulen wurde eine automatische Beregnungsanlage installiert.

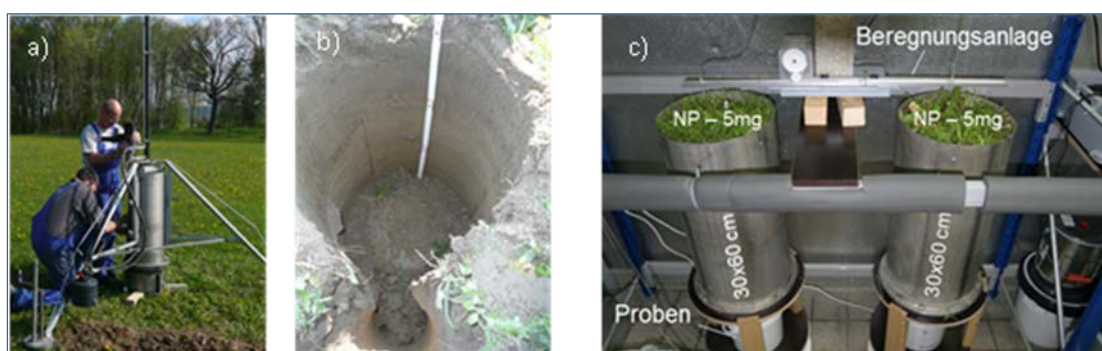


Abb. 21: a) Fräsvorrichtung zur Entnahme der Kleinlysimeter-Böden b) Bodenprofil c) Versuchsanlage

Um zu überprüfen, ob die Mobilität der Nanopartikel von der Zusammensetzung des Bodens abhängt, wurden die Versuche mit zwei verschiedenen Bodenarten durchgeführt, die als überwiegend schluffig bzw. überwiegend sandig zu charakterisieren sind. Die genaue Korngrößenbestimmung der Böden wurde gemäß DIN ISO 11277 durchgeführt (Tab. 6).

Tab. 6: Zusammensetzung der für die Lysimeterversuche verwendeten Böden

Bodenart	Schluffiger Boden	Sandiger Boden
Ton	24 %	7 %
Schluff	73,5 %	5,5 %
Sand	2,5 %	87,5 %

Voraussetzung für die Verfolgung und Bilanzierung der synthetischen Nanopartikel während der Elutionsversuche ist, dass die in den Testpartikeln vorkommenden Elemente (Cer, Platin, Silber) nicht auch natürlicherweise in den untersuchten Böden enthalten sind. Dies wurde durch Analysen von Bodeneluatn während der Einlaufphase überprüft. Als Testsubstanzen wurden künstlich hergestellte Nanopartikel von Platin, Ceroxid und Silber eingesetzt (Nano-Silber nur auf sandigem Boden, Tab. 7).

Tab. 7: Testsubstanzen für Untersuchungen in Böden

Nanopartikel	Partikelgröße	Hersteller
Ceroxid-Citrat	30-60 nm	Sigma Aldrich
Platin-Citrat	3-25 nm	Sigma Aldrich
Silber-Citrat	15-25 nm	BBI

Die Untersuchungen wurden über 117 Tage durchgeführt. In diesem Zeitraum wurde die durchschnittliche jährliche Niederschlagsmenge des Standortes München aufgebracht (800 mm).

Zur Charakterisierung der Durchströmungsverhältnisse in den Kleinlysimetern wurde eine Tracerlösung (Kaliumbromid 5 mg/l) eingesetzt. Sie dient zur Identifikation des präferenziellen Stofftransports in Böden. Der Tracer besitzt das gleiche Fließverhalten wie das Boden-Transportmedium: Er neigt nicht zur Sorption und ist chemisch stabil.

Ergebnisse

Schluffiger Boden

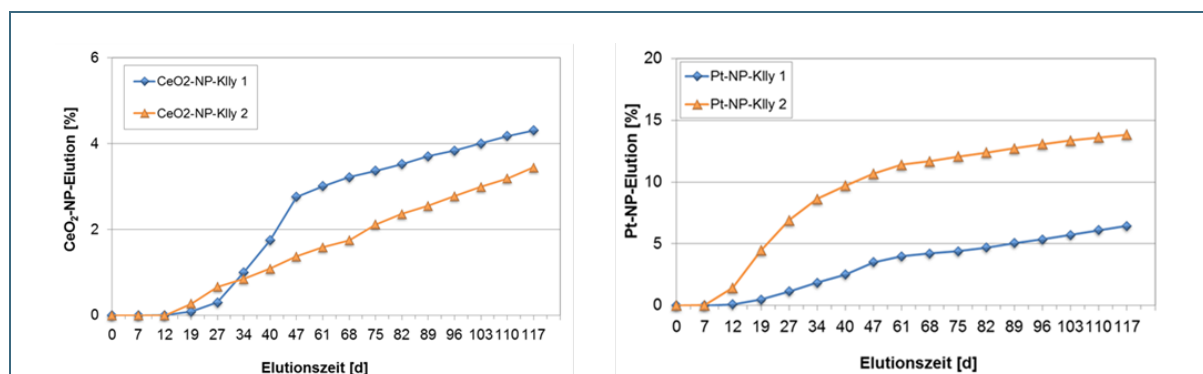


Abb. 22: Kumulativer Austrag von Platin- bzw. Ceroxid-Nanopartikeln aus Kleinlysimetern

Platin-Nanopartikel wurden erstmals nach 12 Tagen im Sickerwasser detektiert (Abb. 22). Die mit dem Sickerwasser ausgetragene Menge an Nano-Pt nahm über den gesamten Versuchszeitraum zu, ein Plateau (konstante Elution) wurde nicht erreicht. Im Versuchszeitraum von 117 Tagen wurden 6 - 13% der aufgegebenen Mengen eluiert.

Ceroxid-Nanopartikel wurden etwas langsamer eluiert als Nano-Pt. Sie waren erstmals nach 19 Tagen im Sickerwasser nachzuweisen. In Versuchszeitraum wurden 3 - 5% des aufgetragenen Nano-CeO₂ eluiert. Die insgesamt eluierte Menge lag damit etwas niedriger als bei Nano-Pt.

Die Testpartikel erscheinen zwar ähnlich rasch im Sickerwasser wie der Tracer, im Vergleich zu diesem werden sie jedoch wesentlich langsamer eluiert. Die Beobachtung, dass bereits zu Beginn des Lysimeterversuchs Nanopartikel in geringen Konzentrationen eluiert werden, deutet auf präferenzielle Fließwege hin, in denen ein rascher Transport von Nanopartikeln stattfinden kann.

Sandiger Boden

Nach 14 Tagen konnten alle Testpartikel in geringen Mengen in den Eluaten nachgewiesen werden (Abb. 23).

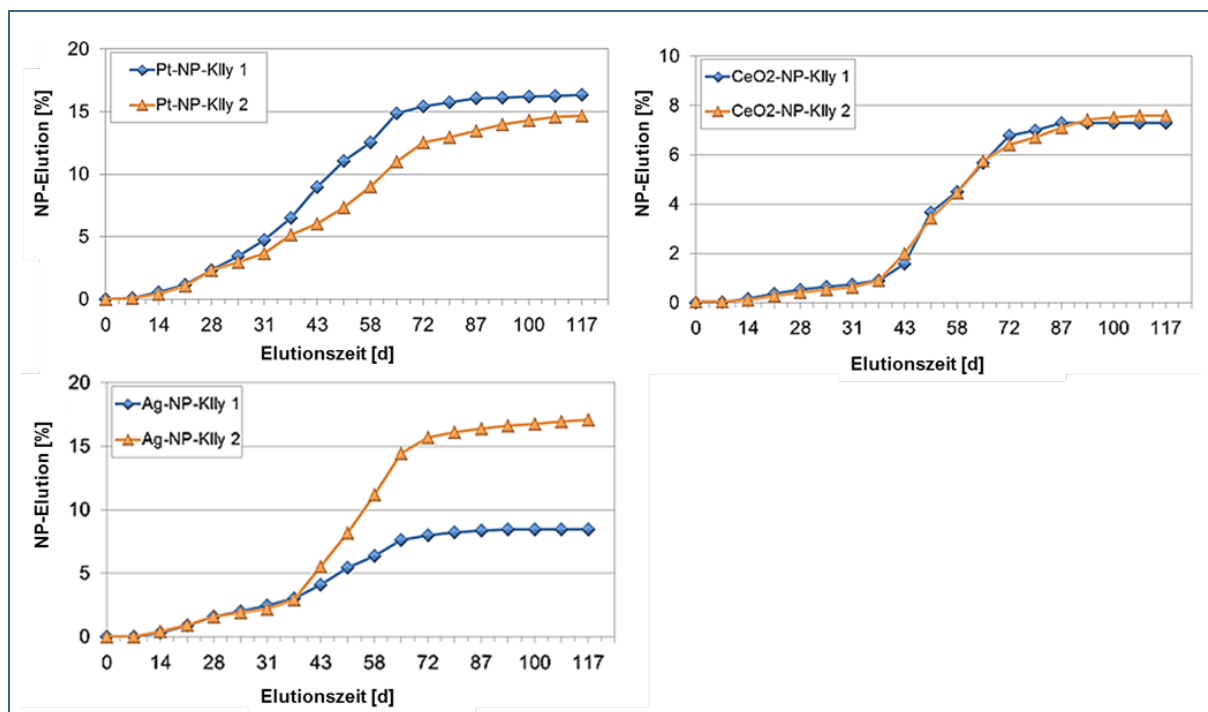


Abb. 23: Kumulativer Austrag von Platin-, Ceroxid- und Silber-NP aus Kleinlysimetern

Das gleichzeitige Auftreten der Nanopartikel in den Eluaten deutet darauf hin, dass auch hier die Testsubstanzen hauptsächlich über präferenzielle Fließwege transportiert wurden. Dies ergibt sich auch aus dem Vergleich mit dem mitgelaufenen Tracer, der erstmals nach 12 Tagen in den Eluaten nachzuweisen war. Nach etwa 60 - 70 Tagen wurde bei allen Substanzen ein Plateau erreicht, d. h. auch bei weiterer Beregnung wurden keine Testsubstanzen mehr eluiert.

Das Elutionsverhalten von Nano-Platin und Nano-Ceroxid war ähnlich. Dagegen waren bei Nano-Silber Unterschiede zwischen den Lysimetern zu beobachten. Die Abweichungen bewegen sich aber noch im lysimeterüblichen Bereich.

Im Versuchszeitraum von 117 Tagen wurden 14 - 16 % der aufgegebenen Menge an Nano-Platin eluiert, die entsprechenden Werte für Nano-Ceroxid und Nano-Silber betragen 7 - 8% bzw. 9 - 17%.

Wodurch im Einzelnen der Transport von Nanopartikeln im Boden beeinflusst wird, ist noch unklar. Verschiedene Mechanismen der Retention und Deposition können beim Transport durch poröse Medien eine Rolle spielen. Dazu gehören die „Siebung“ in kleinsten Porenkanälen, Diffusionsvorgänge sowie die Sedimentation in der Bodenmatrix. Die Anwesenheit von Luft und die entstehende Wasser/Luft-Grenzfläche können den Transport ebenfalls behindern. Fixierte Luftblasen können Nanopartikel an der Oberfläche binden oder Porenkanäle so verkleinern, dass sie für den Partikeltransport nicht mehr zur Verfügung stehen [26].

2.3.2 Säulenversuche mit gestörten Böden

Um zu überprüfen, ob die in den Lysimetern verbliebenen Nanopartikel fest im Boden gebunden sind oder mobilisiert werden können, wurden die sandigen Bodenmonolithe jeweils in eine obere und eine untere Schicht geteilt und homogenisiert (Abb. 24). Dieser Vorgang kann mit der Behandlung von Ackerboden verglichen werden. Dadurch wird die Struktur des Bodens geändert, was sich auf die Mobilität von Stoffen auswirken kann. Das homogenisierte Bodenmaterial wurde für Säulenelutionsversuche gemäß DIN 19528 [27] verwendet. Jede der beiden Bodenschichten wurde getrennt untersucht.

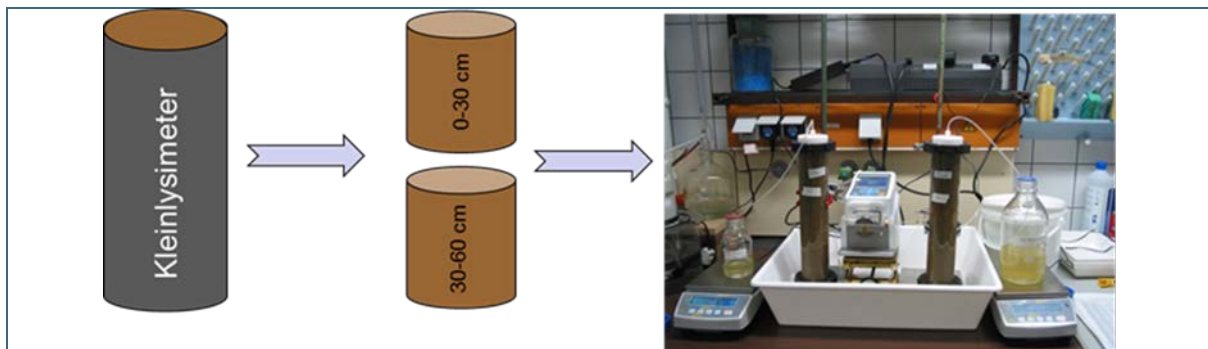


Abb. 24: Säulenversuche mit gestörtem Boden

Ergebnisse

Die Störung der Bodenstruktur führte zu einer geringen Mobilisierung der in der Bodenmatrix verbliebenen Testpartikel (Abb. 25). Aus der oberen Bodenschicht wurden 5 - 6 % der aufgegebenen NP eruiert, aus der unteren Bodenschicht wurden 0,1 - 2% ausgetragen. Das lässt darauf schließen, dass sich die Hauptmenge der zu Versuchsbeginn aufgetragenen Nanopartikel nach 117 Tagen noch in der oberen Bodenschicht befindet.

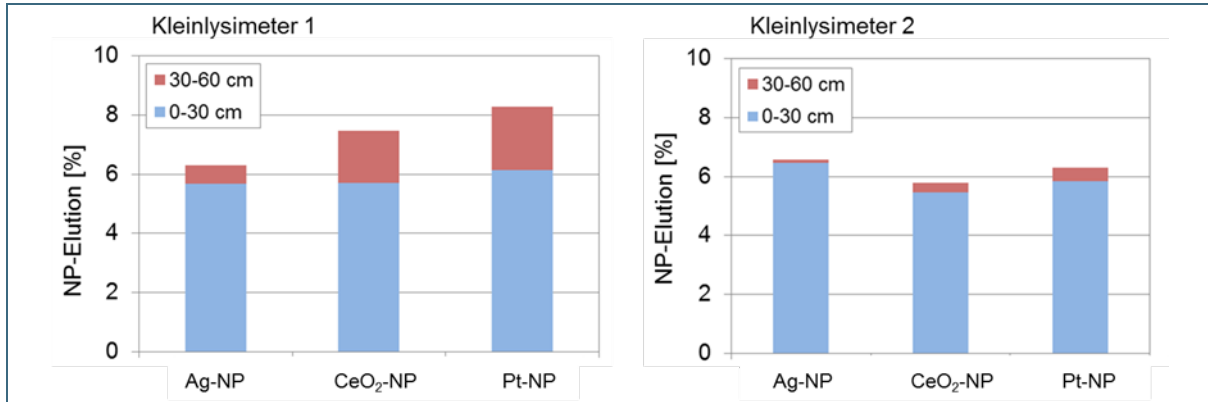


Abb. 25: Elution von Nanopartikeln in Säulenversuchen

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass die Testnanopartikel im Boden mobil sind, wenn auch nur in geringem Ausmaß. Von den anfänglich aufgegebenen Testpartikeln wurden in der Summe bei beiden Versuche weniger als 25 % (Nano-Ag, Nano-Pt) bzw. weniger als 15 % (Nano-CeO₂) eluiert (Abb. 26).

Nano-Ceroxid scheint weniger mobil zu sein als Nano-Platin und Nano-Silber. Möglicherweise kann Ceroxid über seine Sauerstoffatome leichter mit Bodenpartikeln in Wechselwirkung treten.

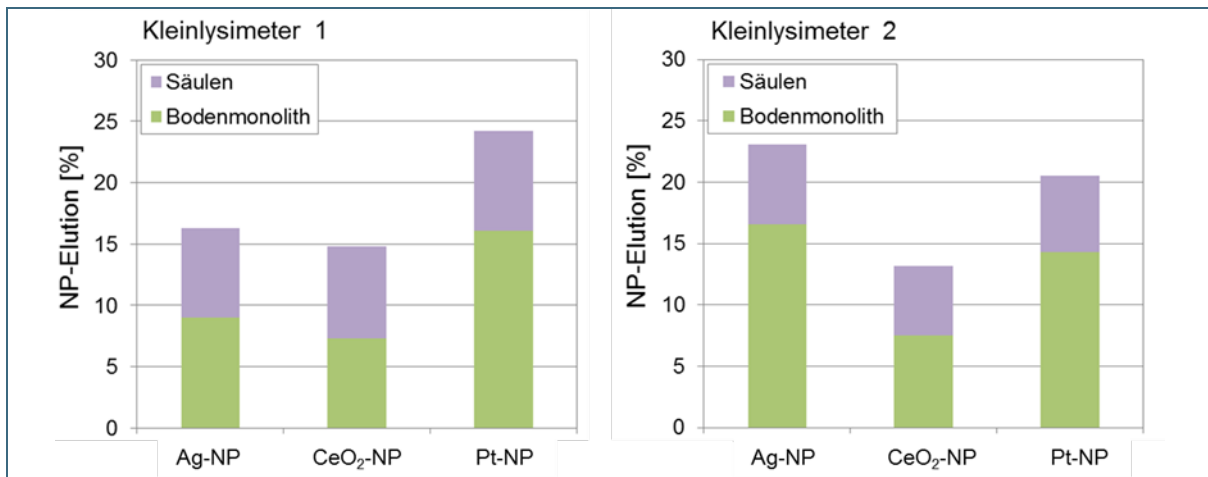


Abb. 26: Gesamtelution der Testnanopartikel

Der Befund, dass ein hoher Anteil der Testnanopartikel im Boden zurückgehalten wird, ist eventuell damit zu erklären, dass sich die Oberflächenladungen der Nanopartikel verändert haben, was die Bindung an die Bodenmatrix beeinflusst.

Insgesamt bestätigen die Untersuchungen zur Mobilität von Nanopartikeln im Boden das Verhalten, das aufgrund allgemeiner Kenntnis der Sorptionsprozesse für Metalle und Minerale erwartet worden war.

3 Fazit

Schwerpunkt des Projektes war die Entwicklung eines analytischen Verfahrens zur Bestimmung von Nanopartikeln in wässrigen Umweltproben. Hierzu wurden verschiedene Verfahren entwickelt und getestet. Als Basisverfahren wurde die asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF4) angewendet. Sie ermöglicht die Auftrennung von NP nach der Partikelgröße. Durch eine der AF4 nachgeschaltete ICP-MS kann die chemische Zusammensetzung der Partikel bestimmt werden. Mit der Kombination aus AF4 und ICP-MS können Metallnanopartikel bis zu einer Konzentration von 100 ng/l in Umweltproben analysiert werden. Durch Kombination von AF4 und splCP-MS konnte die Nachweisgrenze auf 6 ng/l gesenkt werden. Im Fall von Nano-Silber konnte die Empfindlichkeit noch weiter gesteigert werden, wenn die Nanopartikel mit einem Tensid extrahiert und anschließend mit splCP-MS analysiert wurden. Die Verfahren wurden an realen Umweltproben getestet und validiert. Damit steht eine leistungsfähige Analytik für Nanopartikel zur Verfügung.

Die damit durchgeführten Untersuchungen ergeben einen ersten Überblick über das Vorkommen von Nanopartikeln im aquatischen Bereich. Es zeigte sich, dass in Badeseen, Regenwasser und Grundwasser überwiegend Nanopartikel von Elementen vorkommen, die natürlicherweise weit verbreitet sind (Eisen, Aluminium, Zink). Nanopartikel, für die eine anthropogene Entstehung und Verbreitung anzunehmen sind (z. B. Platin und Palladium aus Straßenverkehr) konnten nicht nachgewiesen werden, sie gelangen auch nicht in das Grundwasser. Das in Sonnenschutzmitteln enthaltene Nano-Titandioxid wird beim Baden offenbar nur in geringem Umfang freigesetzt, wie Untersuchungen von Badeseen und Laborversuche zeigten.

Hinweise auf Einträge anthropogen erzeugter Nanopartikel in die Umwelt ergaben sich dagegen bei Untersuchungen der Zu- und Abläufe von Kläranlagen sowie von industriellen Abwässern und Depo-niesickerwässern. Die aus diesen Bereichen stammenden Proben unterscheiden sich zum Teil deutlich hinsichtlich der darin vorkommenden Nanopartikel. Allerdings war es bislang nur in wenigen Fällen möglich, das Auftreten von Nanopartikeln mit bestimmten industriellen Aktivitäten in Zusammenhang zu bringen. Hier können u. U. Recherchen der in den Industriebetrieben ablaufenden nanotechnologischen Prozesse weitere Erkenntnisse liefern. Gegenwärtig erscheinen emittentenbezogene Untersuchungen als ein viel versprechender Ansatz, um den Eintrag anthropogener Nanopartikel in die Umwelt besser abschätzen zu können. Für diese Strategie spricht auch, dass bislang kein Analyseverfahren zur Verfügung steht, um künstliche von natürlichen Nanopartikeln zu unterscheiden.

Die Untersuchungen zum Umweltverhalten von NP zeigten, dass synthetische NP im Boden wenig mobil sind. Dies war aufgrund der Erkenntnisse zum Verhalten natürlicher Kolloide in Boden und Grundwasser zu vermuten, es konnte nun bestätigt werden.

4 Abkürzungen

AF4	Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i>
CPE-ET-AAS	<i>Cloud-Point-Extraction</i> gekoppelt mit elektrothermaler Atomabsorptionsspektrometrie
CPE-spICP-MS	<i>Cloud-Point-Extraction</i> gekoppelt mit spICP-MS (s.u.)
DIN	Deutsches Institut für Normung
EN	Europäische Normen
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
KA _{ind}	Industriell beeinflusste Kläranlage
KA _{kom}	Kommunale Kläranlage
Kfz	Kraftfahrzeug
Klly	Kleinlysimeter
LED	Licht emittierende Diode
LSF	Lichtschutzfaktor
MALS	<i>Multi Angle Static Light Scattering</i>
m/z	Verhältnis Masse/Ladung
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NP	Nanopartikel
PNEC	<i>Predicted No Effect Concentration</i>
RM	Referenzmaterial
spICP-MS	<i>Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UV/VIS	ultraviolettes-/sichtbares Licht

5 Literatur

- [1] Sun, T. Y., Gottschalk, F., Hungerbühler, K., Novack, B. (2014): Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials. *Environmental pollution*, 185, 69.
- [2] V. d. Kammer, F., M. Baborowski, Tadjiki, S., Tümpling, W. V. (2003); Colloidal Particles in Sediment Pore Waters: Particle Size Distributions and Associated Element Size Distribution in Anoxic and Re-oxidized Samples, Obtained by FFF-ICP-MS Coupling. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 3, 4-5, 400-410.
- [3] Baalauasha, M., Lead, J. R. (2007): Characterization of Natural Aquatic Colloids (< 5 nm) by Flow-Fild Flow Fractionation and Atomic Force Mikroskopy. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 1111.
- [4] Proulx, K., Wilkinson, K. (2014): Separation, detection and characterisation of engineered Nanoparticles in natural waters using hydrodynamic chromatography and multimethode detection (light scattering, analytical ultracentrifugation and single particle ICP-MS). *Environmental Chemistry*, 11(4),392.
- [5] Bednar, A. J., Alan, A., Kennedy, J., Armstorng, K. C., Gray, E. P., Higgins, C., Ranville, J. F. (2015): Characterisation of Nanomaterials using Field Flow Fractionation and Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (FFF-ICP-MS and splCP-MS). *US Army Corps of Engineers. Environmental Consequences of Nanotechnologies*.
- [6] Jasi, D. P., Saleh, N. B., Blake, R. E., Elimelich, M. (2008): Transport of single-walled carbon nanotubes in porous media: filtrating mechanisms and reversibilities. *Environmental Sci. Technol.*, 42, 8317.
- [7] Tian, Y., Gao, B., Silvera-Batista, C., Ziegler, K. J. (2010): Transport of engineered nanoparticles in saturated porous media. *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 2371.
- [8] Nickel, C., Hellack, B., Nogowski, A., Babich, F., Stinz, M., Maes, H., Schäffer, A., Kuhlbusch, T. A (2012): Mobility, fate and behavior of TiO₂ nanomaterials in different environmental media, *Umweltbundesamt*.
- [9] Gutzman, K. A. D., Finnegan, M. P., Banfield, J. F. (2006): Influence of surface potential on aggregation and transport of titanium nanoparticles. *Environmental Sci. Technol.*, 41, 7688.
- [10] Sohmen, R., Stark, U., Moldenhauer, E., Klein, T., Grieshaber, R. (2012): Nachweis biogener Nanopartikel mittels asymmetrischer Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung am Beispiel des E.coli-Bakteriophagen PhiX174 und Rinderserumalbumin. *Gefahrstoffe -Reinhaltung der Luft*, November/Dezember, 494.
- [11] Giddings, J. C.: (1993). Field Flow Fractionation: Analysis of Macromolecular. *Colloidal, and Particulate materials, Science*, 260, 1456.
- [12] Syngistix Nano (2015): Application Module for Single Particle ICP-MS, *PerkinElmer*.
- [13] Hartmann, G., Baumgartner, T., Schuster, M. (2013): Influence of Particle Coating and Matrix Constituents on the Cloud Point Extraction Efficiency of Silver Nanoparticles (Ag-NPs) and Application for Monitoring the Formation of Ag-NPs from Ag⁺. *Analytical Chemistry*, 86, 790.
- [14] Bordier, C. (1981): Phase separation of integral membrane proteins in Triton X-114 solution. *The Journal of Biological Chemistry*, 256, 1604.
- [15] Pryde, J. G. (1986): Triton X-114: a detergent that has come from the cold. *Trends in Biochemical Sciences*, 11, 160.
- [16] Hartmann, G. (2014). Entwicklung und Validierung eines Verfahrens zur Quantifizierung von Edelmetall-Nanopartikeln in Wasserproben. *Dissertation, TUM*.
- [17] Hartmann, G., Baumgartner, T., Schuster, M. (2013): Influence of Particle Coating and Matrix Constituents on the Cloud Point extraction Efficiency of Silver Nanoparticles (Ag-NPs) and Application for monitoring the Formation of Ag-NPs from Ag⁺. *Analytical Chemistry*, 86, 790.
- [18] Gondikas, A., Wagner, S., Von der Kammer, F., Reed, R. B., Ranville, J. F., Hofmann, T. (2014): Release of TiO₂-Nanoparticles from Sunscreens into Surface Waters: A One Year Survey at the Old Danube Recreational Lake, *Environmental Sci. Technol.*, 48 (10), 5415.
- [19] Praetorius, A., Scheringer, M., Hungerbühler, K. (2012): Development of environmental fate models for engineered nanoparticles - a case study of TiO₂ nanoparticles in the Rhine River, *Environ. Sci. Technol.*, 46 (12), 6705.

- [20] Kumar, P., Britter, R. (2006): Particulate Matter: Importance, regulation and its historical perspective. *University of Cambridge*.
- [21] Greenwood, S. J., Coxon, J. E., Biddulph, T., Bennet, J. (1996): An investigation to determine the particulate size distribution from diesel, petrol and compressed natural gas fuels. *SAE Paper*.
- [22] Slinn, G. G. (1982): Predictions for particle deposition to vegetative canopies. *Atmospheric Environment* 16 (7),1785.
- [23] Diemer, J. (2013): Elementgehalte im Feinstaub an bayerischen Messstationen. *Bayerisches Landesamt für Umwelt*.
- [24] Abwasserentsorgung in Bayern, Schutz von Fließgewässern und Seen (2010). *Bayerisches Landesamt für Umwelt*.
- [25] Struwe, J., Schindler, E. (2012): Bedeutung von Nanomaterialien beim Recycling von Abfällen. *Hans-Böckler-Stiftung*.
- [26] Chen, L., Kibbey, T. C.G. (2008): Transport of Nanomaterials in unsaturated porous media. In: *Grassian H. (ed.): Nanoscience and Nanotechnology, Wiley, Hoboken, New Jersey*.
- [27] DIN 19528 (2009): Untersuchung und Beurteilung des Wirkungspfadef Boden-Grundwasser (Sickerwasserprognose).

