

Nanopartikel im Trinkwasser



Ralf Kägi,
Umweltwissenschaftler,
leitet das Partikellabor der
Eawag.
Koautor: Brian Sinnet

Immer mehr Produkte in unserem Alltag enthalten synthetische Nanopartikel. Noch aber ist wenig über ihren Eintrag in die Umwelt bekannt. Genauso wenig weiss man, wie viele natürliche Nanopartikel überhaupt im Trinkwasser vorkommen. Eine erste Bestandsaufnahme.

Trinkwasser ist klar, und doch sind Millionen von Partikeln darin enthalten. Als partikuläre Substanzen – im Gegensatz zu den gelösten – bezeichnet man solche, die durch einen Filter mit einer Porengrösse von 0,45 µm zurückgehalten werden. Diese operationelle Definition wird aber der Tatsache nicht gerecht, dass es viele Partikel im Wasser gibt, die kleiner sind und somit durch die Filter hindurchgehen können. Dazu gehören auch die zwischen 1–100 nm grossen Partikel, die als Nanopartikel bezeichnet werden. Wie viele dieser natürlich vorkommenden Nanopartikel jedoch tatsächlich im Trinkwasser vorliegen, ist unbekannt. Unser Ziel war es daher, mit Hilfe mikroskopischer Verfahren eine erste Bestandsaufnahme der natürlichen Nanopartikel im Trinkwasser zu machen.

Diese Resultate sind die Grundlage, um zukünftig künstliche Nanopartikel von natürlichen unterscheiden zu können. Denn synthetische Nanopartikel werden in unserem Alltag immer wichtiger. Sie werden beispielsweise eingesetzt in Sonnencremes (Titandioxid), Textilien (Silber), Kosmetika (Fullerene) sowie in Fassaden (photokatalytisches Titandioxid) oder in kratzfesten Lacken (Siliziumdioxid). Über die Freisetzung sowie das Verhalten dieser Nanopartikel in der Umwelt ist bisher nur wenig bekannt.

Probenvorbereitung durch Sedimentation/Zentrifugation.

Basierend auf der Methode von Perret [1] haben wir ein Verfahren zur Analyse der Nanopartikel entwickelt. Nach der Probenahme – wir verwendeten Trinkwasser aus dem Zürcher Wasserwerk Lengg – müssen die Nanopartikel zunächst von den grösseren Partikeln abgetrennt werden. Die einfachste und schnellste Me-

thode dafür ist die Filtration. Prinzipiell passieren kleine Partikel die Poren und grössere werden zurückgehalten. Im Laufe der Filtration verstopfen die Filterporen jedoch, wodurch zunehmend kleinere Partikel zurückgehalten werden. Um dies zu vermeiden, haben wir uns für eine stufenweise Sedimentation/Zentrifugation entschieden. Dabei wird die genommene Wasserprobe zuerst 2 Stunden in einem Sedimentationstank (30 Liter) stehen gelassen. In dieser Zeit sinken die grossen Partikel schneller zu Boden als die kleinen und können abgetrennt werden. Danach werden die obersten 2 cm (= 1 Liter Wasser) mit einer Schlauchquetschpumpe sorgfältig abgesogen (Foto). Viele der Partikel in dieser Wasserfraktion sind aber immer noch grösser als 100 nm. Um auch diese von den Nanopartikeln abzutrennen, wurde die Probe anschliessend 30 Minuten lang bei 330 g (g = Erdbeschleunigung) zentrifugiert. Der Überstand (2 cm) wurde wieder mit der Schlauchquetschpumpe abgezogen und nochmals eine Stunde bei 2700 g zentrifugiert. Im resultierenden Überstand befinden sich jetzt vorwiegend Nanopartikel.

Nun müssen die Nanopartikel auf einen Träger aufgebracht werden, damit man sie unter dem Mikroskop betrachten kann. Dies geschieht mit Hilfe einer Ultrazentrifugation, und zwar

Brian Sinnet bei der Probenaufbereitung in der Zürcher Trinkwasseranlage Lengg.



Zur Probenvorbereitung verwendete Fraktionierungsschritte.

Fraktionierungsmethode	Zeit	angewendete Schwerkraft (g)	maximaler Durchmesser (1,1 g/cm ³)	maximaler Durchmesser (2 g/cm ³)
Sedimentation	2 h	1 × g	9 µm	3 µm
1. Zentrifugation	0,5 h	330 × g	750 nm	250 nm
2. Zentrifugation	1 h	2700 × g	180 nm	60 nm
Ultrazentrifugation	12 h	120 000 × g	12 nm	4 nm

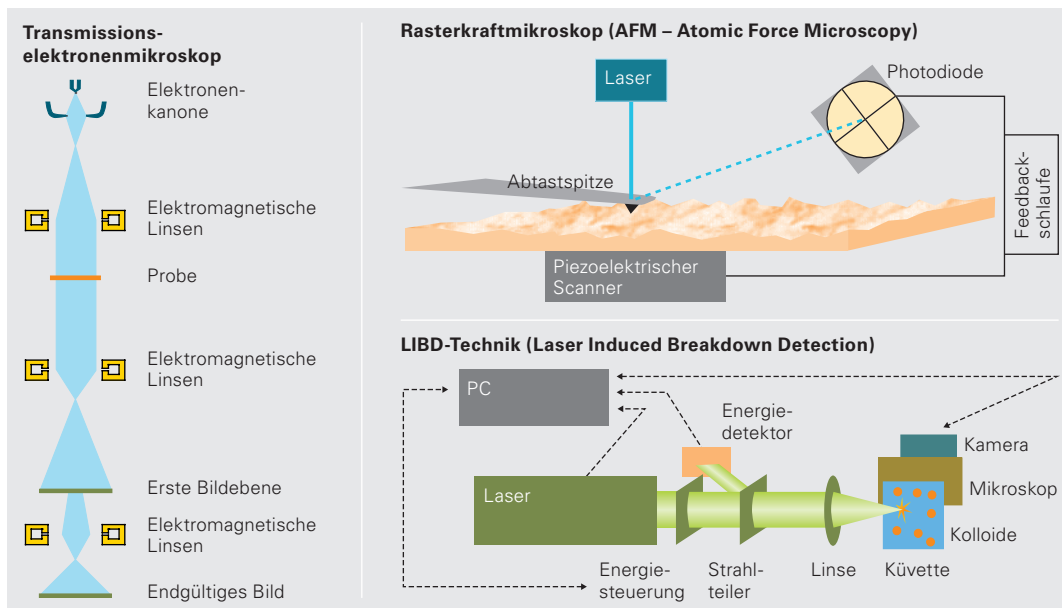


Abb. 1: Schematische Darstellung der verwendeten Techniken (LIBD vereinfacht nach [3]).

12 Stunden lang bei 120 000 g. Die Tabelle auf Seite 7 fasst die verschiedenen Fraktionierungsschritte und die jeweils damit absehbaren Partikelgrößen zusammen. Da die Abscheidung zudem von der Dichte der Partikel abhängt, sind zwei verschiedene Dichten angegeben. Die Dichte 1,1 g/cm³ entspricht in etwa der Dichte von organischen Partikeln und die Dichte 2 g/cm³ der von Tonmineralen.

Im Kraftmikroskop wird die Oberfläche der Nanopartikel abgerastert. Zur Analyse der Nanopartikel verwendeten wir verschiedene mikroskopische Verfahren. Jedes liefert spezifische Informationen über gewisse Eigenschaften der Partikel, generiert aber auch Artefakte. Der Vergleich der Resultate aus den verschiedenen Analysemethoden ermöglicht es aber, Artefakte zu erkennen und die Partikel möglichst ganzheitlich zu beschreiben.

Bei der «Atomic Force Microscopy» (AFM oder Rasterkraftmikroskopie) fährt eine sehr feine Spitze über die Oberfläche der Partikel (Abb. 1). Sie wird dabei so nah an die Probe heran gebracht, dass van der Waalssche Kräfte – das sind relativ schwache nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Molekülen – spürbar werden. Diese Technik erlaubt es, die Topografie der Probe sehr genau abzubilden. Dazu müssen die Partikel aber auf einem äusserst flachen Probenträger aufgebracht werden. Typischerweise verwendet man dafür frisch gespaltene Glimmerplättchen (ein natürlich vorkommendes Schichtsilikat).

Anhand der AFM und Beschreibungen in der Literatur lassen sich zwei verschiedene Partikeltypen unterscheiden (Abb. 2): Kugelige Agglomerate, wahrscheinlich agglomerierte Huminsäuren, mit einem Durchmesser (Höhe) von bis zu 60 nm und faserige Partikel, vermutlich Polysaccharide, mit einer Länge von mehreren 100 nm und einer Dicke von ein paar wenigen nm. Diese Resultate stimmen gut mit denen von Santschi überein, der Partikel aus Ozeanen untersuchte [2].

Im Transmissionselektronenmikroskop wird die Grösse der Partikel bestimmt. Im Transmissionselektronenmikroskop, kurz TEM, wird die Probe von Elektronen durchstrahlt (Abb. 1). Während ein grosser Teil ungehindert durch die Probe hindurch geht, werden die Elektronen dort, wo sich Nanopartikel befinden, von diesen abgelenkt. Die durch die Probe durchgehenden Elektronen werden mit einer Kamera aufgefangen und formen das TEM-Bild. Überall dort, wo ein Partikel war, wurden die Elektronen stärker gestreut, was sich im Bild als dunkle Flächen niederschlägt. Bei TEM-Analysen müssen die Nanopartikel darum auf einem elektronendurchgängigen Träger fixiert werden. Für unsere Anwendungen hat sich ein Kupfernetz, das mit einem dünnen Kohlenstofffilm überzogen ist, als am besten geeignet herausgestellt.

Abb. 2: Nanopartikel im Trinkwasser, dargestellt am Rasterkraftmikroskop.

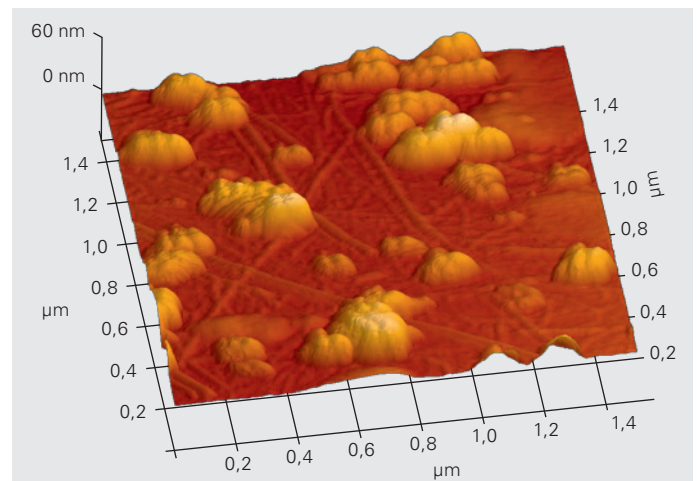


Abb. 3: Bild der Nanopartikel im Trinkwasser unter dem Transmissionselektronenmikroskop.

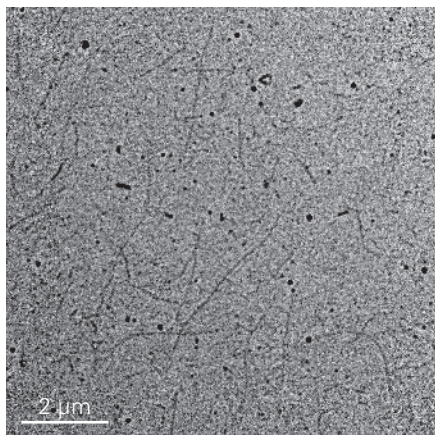


Abb. 3 zeigt die Trinkwasser-Nanopartikel unter dem Transmissionselektronenmikroskop. Der Kontrast wurde durch eine starke Defokussierung verstärkt, wodurch das Bild im Prinzip von schlechter Qualität, jedoch für eine Bildanalyse sehr gut geeignet ist. Rein qualitativ sieht man auch hier dieselben Partikeltypen wie im AFM. Mithilfe einer Software zur Bildanalyse können die Partikel automatisch erkannt und vermessen werden. Für unser Projekt untersuchten wir 1800 Partikel auf insgesamt 10 TEM-Bildern. Dank dieser Daten kann die Grössenverteilung der Nanopartikel im Trinkwasser bestimmt werden. Dabei können bei den verwendeten TEM-Einstellungen Partikel bis zu einer minimalen Grösse von 40 nm vermessen werden. Die Resultate zeigen, dass die Partikelgrössenverteilung einer Potenzfunktion folgt. Werden die Werte zweifach logarithmisch aufgetragen, fällt die Korngrössenverteilung auf eine Gerade mit einer Steigung von $-3,3$. Dies passt gut mit der Lehrbuchmeinung über Korngrössenverteilungen in natürlichen Gewässern zusammen [4].

Mit Hilfe der «Laser Induced Breakdown Detection» können Anzahl und mittlere Grösse der Partikel einfach bestimmt werden. Die bisher verwendeten mikroskopischen Techniken liefern detaillierte Informationen über die Einzelpartikel. In Kombination mit einer Bildverarbeitungssoftware kann auch eine grössere Anzahl von Einzelpartikel detailliert vermessen werden. Der zeitliche Aufwand ist jedoch sehr hoch, da die Proben zuerst aufbereitet und dann manuell mit dem Mikroskop untersucht werden müssen. Wir testeten deshalb die «Laser Induced Breakdown Detection» (LIBD), eine neue laserbasierte Technik, die es ermöglicht, gemittelte Informationen (mittlere Grösse und Anzahl) zur Gesamtheit der Partikel innerhalb von wenigen Minuten zu bestimmen. Ein LIBD-Prototyp steht am Forschungszentrum Karlsruhe, wo auch die Messungen vorgenommen wurden.

Die Arbeitsweise des LIBD ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Ein gepulster Laser (grün, 432 nm) wird mit 20 Hz in eine Messküvette fokussiert. Immer wenn sich ein Partikel im Fokus des Lasers befindet, wird es unter Bildung eines Plasmablitzes (ionisiertes Gas, das freie Ladungsträger wie Ionen oder Elektronen enthält) zerstört. Diese Lichtemission im sichtbaren Bereich wird mit einer speziellen Kamera aufgezeichnet. Der Ort des Parti-

kels auf dem Bild (x/y-Koordinaten) zusammen mit der Häufigkeit (Verhältnis von abgegebenen Laserpulsen zu detektierten Plasmablitzes) wird verwendet, um die mittlere Grösse und die Anzahl der Partikel in der Probe zu bestimmen. Für unsere Probe ergab sich, dass rund 7×10^{11} Partikel in einem Liter Trinkwasser enthalten sind. Die mittlere Grösse der Partikel liegt bei etwa 15 nm.

Vergleich der verschiedenen Techniken. Insgesamt stimmen unsere Ergebnisse, die wir mit den drei verschiedenen mikroskopischen Techniken erarbeitet haben, gut überein. Beim AFM wie auch beim TEM konnten zwei verschiedene Partikeltypen identifiziert werden, kugelige Agglomerate (agglomerierte Huminsäuren) und lange, faserige Partikel (Polysaccharide). Mithilfe von mehreren TEM Bildern wurde eine Partikelgrössenverteilung erstellt. Für Partikel > 40 nm folgt die Grössenverteilung einem Potenzgesetz. Um die Resultate der TEM- (Partikel > 40 nm) und LIBD-Messungen (Partikel > 10 nm) vergleichen zu können, mussten wir die experimentell bestimmte Grössenverteilung im TEM bis auf 10 nm extrapolieren. Die Gesamtkonzentration der Partikel > 10 nm wäre dann bei rund $1,1 \times 10^{12}$ Partikel pro Liter mit einem mittleren Durchmesser von 13 nm, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Resultaten der LIBD Messungen ist (7×10^{11} Partikel pro Liter, 15 nm).

Die Nadel im Heuhaufen. Wir verwendeten verschiedene analytische Methoden, um die natürlich vorkommenden Nanopartikel im Trinkwasser genauer zu untersuchen. Eine Charakterisierung der bereits vorhandenen, natürlichen Nanopartikel ist notwendig, um diese Partikel von synthetischen Nanopartikeln zu unterscheiden, die in Zukunft in den Wasserkreislauf gelangen könnten. Noch ist jedoch wenig über die Freisetzung und das Verhalten synthetischer Nanopartikel sowie über die zu erwartenden Mengen im Trinkwasser oder im Rohwasser bekannt. Da sich laut unseren Ergebnissen zudem bereits eine Unmenge natürlicher Nanopartikel im Trinkwasser befindet, wird der Nachweis synthetischer Partikel die nächste wissenschaftliche Knacknuss sein. ○ ○ ○

- [1] Perret D., Newman M.E., Negre J.C., Chen Y.W., Buffle J. (1994): Submicron particles in the Rhine River. 1. Physicochemical characterization. *Water Research* 28, 91–106.
- [2] Santschi P.H., Balnois E., Wilkinson K.J., Zhang J.W., Buffle J., Guo L.D. (1998): Fibrillar polysaccharides in marine macromolecular organic matter as imaged by atomic force microscopy and transmission electron microscopy. *Limnology and Oceanography* 43, 896–908.
- [3] Wagner T.U., Bundschuh T., Koster R. (2005): Laser-induced breakdown detection (LIBD) for the highly sensitive quantification of aquatic colloids. Part II: Experimental setup of LIBD and applications. *Particle & Particle Systems Characterization* 22, 181–191.
- [4] Gregory J. (2006): *Particles in water: properties and processes*. Taylor & Francis, Boca Raton.