

# Umwelt

## Nanomaterialien – Forschungsbedarf in der Landwirtschaft

Katja Knauer<sup>1</sup>, Thomas Bucheli<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bundesamt für Landwirtschaft, CH-3003 Bern

<sup>2</sup>Forschungsanstalt Agroscope Reckenholz Tänikon ART, CH-8046 Zürich

Auskünfte: Katja Knauer, E-Mail: katja.knauer@blw.admin.ch, Tel. +41 31 323 11 34

### Zusammenfassung

**Der Einsatz von synthetischen Nanopartikeln (NP) in Pflanzenschutzmitteln und Düngern kann Vorteile für die Umwelt mit sich bringen. Einerseits können NP als Trägermaterialien für Wirkstoffe eingesetzt werden, andererseits können sie als Redoxkatalysatoren fungieren. Dies erlaubt, die Wirkstoffmenge zu reduzieren und damit die Belastung der Umwelt zu vermindern. Vor dem Einsatz von Nanomaterialien in solchen Produkten müssen jedoch potenzielle Risiken der NP untersucht werden. Dabei ist hervorzuheben, dass chemisch-physikalische Eigenschaften von synthetischen NP abhängig von Grösse, Form und Oberflächeneigenschaften sind. Bezüglich der Aufnahme von NP in Kulturpflanzen und der Verteilung in der Umwelt ist nur wenig bekannt, so dass generelle Voraussagen nicht möglich sind. Analytische Methoden zur Quantifizierung von NP in Umweltproben sind weitestgehend inexistent.**

**Deshalb müssen wissenschaftliche Projekte in Angriff genommen werden, die die Aufnahme und Verteilung von NP in Kulturpflanzen erfassen. Nur so kann die Frage beantwortet werden, ob Rückstände von NP auftreten und wenn ja, ob diese für den Mensch ein Risiko darstellen. Auch die Einflüsse von NP auf die Umwelt müssen besser verstanden werden, bevor ein Einsatz in der Landwirtschaft ermöglicht werden sollte. Zulassungsbehörden und Forschung sind gefordert, die Informationen für eine sichere Nutzung der Technologie bereitzustellen, so dass diese im Sinne einer produktiven und nachhaltigen Landwirtschaft genutzt werden kann.**

Die Vorteile der Nanotechnologie und deren zukunftssträchtigen Anwendungsmöglichkeiten in verschiedenen Bereichen wurden an der Nanoconvention 2006 hervorgehoben. Dabei wurden verschiedene Beispiele aufgeführt, z.B. eine erhöhte Material- und Energieeffizienz, Substitution von toxischen Stoffen in der Elektronik (z.B. Schwermetalle) sowie effizientere Reinigungs- und Sanierungssysteme für Altlasten (Studer 2006).

Die Hoffnung besteht, dass durch die Nanotechnologie gefährliche chemische Substanzen ersetzt oder deren Einsatzmenge reduziert werden könnten (STOA 2007). Laut dieser Studie im Auftrag des Europäischen Parlaments ist zurzeit der Beitrag der Nanotechnologie dazu jedoch noch gering. Aktuell finden sich die meisten Substitutions-

möglichkeiten in den Bereichen Oberflächenbehandlung (z.B. dank selbstreinigender Oberflächen weniger Reinigungsmittel und/oder Farbe), flammhemmende Chemikalien, Weichmacher, flüchtige organische Substanzen (VOC), Katalysatoren, gezielte Pharmakotherapie und Sanierung (Boden, Wasser). In vielen Fällen wird die Nanotechnologie gefährliche chemische Substanzen nicht direkt ersetzen können, ihr Einsatz sollte jedoch zu umweltfreundlicheren Produkten oder Prozessen führen.

Für die Landwirtschaft von Bedeutung ist, dass der Einsatz von Pflanzenschutzmitteln durch die zielgenaue Applikation von in Nanokapseln verpackten Wirkstoffen reduziert würde. Der Einsatz von Umweltsensoren bei der Düngerapplikation könnte zudem dazu beitragen, die Emis-

sion von Stickoxiden zu reduzieren. Sensoren könnten auch in der Krankheitsdiagnostik von Pflanzen eingesetzt werden. Das Potenzial der Nanotechnologien die Umweltbelastung durch die Landwirtschaft zu reduzieren, wird als hoch eingeschätzt (Walsh 2007).

Bei all den potenziellen Vorteilen der Anwendung von NP in der Landwirtschaft darf jedoch nicht vergessen werden, dass damit eine neue Belastungsquelle in die Umwelt gelangt, für die auf Grund ihrer einzigartigen Eigenschaften noch keine Vorgehensweise für eine adäquate Risikobeurteilung definiert wurde.

### Emission von synthetischen Nanopartikeln

Zur Beurteilung des Umwelt-Risikos von NP in kommerziellen Produkten muss deren Mobilität, Bioverfügbarkeit und Toxizität verstanden werden. Damit NP zu einem Risiko werden, muss sowohl ein Expositions-, wie auch ein Schadenspotenzial vorliegen. Die bisherige Forschung über NP fokussierte v.a. auf deren toxische Effekte, aber weniger auf einer exakten Expositionscharakterisierung, insbesondere in der Umwelt.

Die Freisetzung von NP kann sowohl über Punktquellen wie Produktionsanlagen, Deponien oder Kläranlagen, wie auch über diffuse Quellen wie das Ausbringen von Pflanzenschutzmitteln, Dünger, Verwitterung oder Abrieb von NP-enthaltenden Produkten erfolgen (Tab. 1). Die

Emission durch Betriebsunfälle oder bei Transport ist ebenfalls denkbar.

Der Eintrag von NP kann direkt in die Atmosphäre, das Wasser oder den Boden erfolgen. In der Regel verteilen sich NP danach mehr oder weniger schnell in den Kompartimenten Wasser, Sediment oder Boden (Abb. 1) (Nowack und Bucheli 2007). NP können beim Eintrag in verschiedener Form, der sogenannten «Speziierung», vorliegen (z.B. frei, aggregiert, in Matrix eingebettet oder chemisch funktionalisiert; Abb. 1). In der Umwelt kann sich diese Speziierung, je nach Medium, verändern. Die Stabilität von NP ist u.a. abhängig von deren Vermögen in der wässrigen Phase zu suspendieren, bzw. von deren Tendenz mit anderen Partikeln oder Oberflächen zu interagieren und zu aggregieren. Dabei spielt die Oberflächenladung eine wichtige Rolle. Diese wird beeinflusst durch die chemische Zusammensetzung des NPs und die Ionenstärke des Mediums. Umweltfaktoren wie Licht, Oxidantien oder Mikroorganismen können NP chemisch oder biologisch verändern. NP können durch natürliche, organische Substanzen wie Humin- oder Fulvinsäuren ummantelt und dadurch in Lösung gehalten werden. Insgesamt gibt es also eine Vielzahl von Prozessen, die zu verstehen sind, um das Verhalten und den Verbleib und somit das Risiko für die Umwelt evaluieren zu können.

Eintragungsmengen von synthetischen NP in Böden der Schweiz hat Würth (2007) geschätzt. Als wichtigste Quellen und Typen von NP nennt sie Katalysatoren (Elemente der Platingruppe: Pt, Pd, Rh), Verbrennungshilfen (CeO, Fe, Cu, Sr, Pt), Dieselfilterbeschichtungen (Pt, Pd, V, W), Reifen (Carbon Black, nZnO, nSiO<sub>2</sub>), Beschichtungen

**Tab. 1. Quellen von Nanopartikeln. Der gegenwärtig noch weitgehend hypothetische Eintrag über die Landwirtschaft wäre insofern speziell, als dass er als einer der wenigen anthropogenen Herkünfte diffus erfolgen würde**

		Punktquellen	Diffuse Quellen
Natürlich		Waldbrände, Vulkanausbrüche	Verwitterung, Aerosolbildung, biologisch
Anthropogen	Gewollt/Bewusst	Altlastensanierung	LW-Applikationen (z.B. Dünger, Pflanzenschutzmittel)
	Ungewollt/Unbewusst	Abwasser, Deponien, Betriebsunfälle	Abrieb, Verwitterung, Abgase

<sup>a</sup>Noch nicht eindeutig nachgewiesen, ob Dünger mit Nanopartikeln auf dem Markt erhältlich sind.

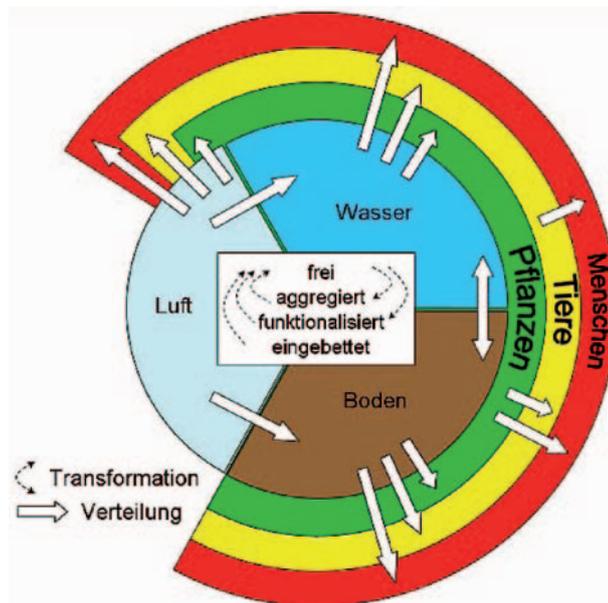
von Fahrzeugen (nSiO<sub>2</sub>, nAg, Keramik, Glass, Polymere), allg. Beschichtungen (nTiO<sub>2</sub>, nSiO<sub>2</sub>, nAg, nZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Keramik), Abdichtungen, Biozide, Dünger und NP zur Altlastensanierung angegeben. Bisher dominieren jedoch natürliche NP aus Reifenabrieb (1236-2562 t/Jahr) gefolgt von synthetischen NP aus allgemeinen Beschichtungen (36 und 97 t/Jahr). Generell ist von einer höheren Belastung des Bodens in dicht besiedelten urbanen Gegenden auszugehen. Die durchschnittliche gegenwärtige Belastung der Schweizer Böden wird aber als eher gering eingestuft (Würth 2007).

Für Pflanzenschutzmittel, Biozide und Dünger werden keine Mengenangaben gemacht. Potenzielle Einsatzmöglichkeiten für NP im Pflanzenschutz sind als Trägermaterial für Wirkstoffe oder als Redoxkatalysatoren. Auf diese Weise soll genauer gesteuert werden, wann und wie Pflanzenschutzmittel auf einem Feld eingesetzt werden. Ein Abbau von Wirkstoffen kann gezielt beschleunigt werden und somit kann der Einsatz in einem ganz begrenzten Zeitfenster erfolgen. Bei dieser Einsatzform können Aufwandmengen von toxischen Wirkstoffen stark reduziert werden. Die Abdrift in ungewünschte Umweltkompartimente kann ebenfalls stark begrenzt werden.

### Analytik von Nanopartikeln

Die Entwicklung von analytischen Methoden zur Quantifizierung von NP in Umweltproben steckt noch weitgehend in den Kinderschuhen (Nowack und Bucheli 2007). Abgesehen davon, dass wir gegenwärtig noch weit davon entfernt sind, NP in Umweltmedien wie Böden oder Sedimenten im relevanten Messbereich quantifizieren zu können, wird auch in Zukunft ein Hauptproblem vieler gängiger Analysemethoden bestehen: klassische Messgrößen wie Konzentrationen, bzw. Mengen sind im Zusammenhang mit NP wenig relevant. Umweltchemisch und auch ökotoxikologisch wichtiger sind aller Voraussicht nach Parameter wie Grössenverteilung, Partikelzahl und Oberfläche. Die meisten

**Abb. 1. Nanopartikel können aus Punkt- oder diffusen Quellen gewollt oder ungewollt in freier, aggregierter, funktionalisierter und/oder in Matrix eingebetteter Form in die Umwelt gelangen. Dort verteilen sie sich in ihren vielfältigen Formen in Luft, Wasser und Boden. Dabei unterliegen sie biotischen und abiotischen Transformationsprozessen, welche Einfluss auf ihre Speziierung und Verteilung haben. Eine Aufnahme in Pflanzen, Tiere und Menschen ist möglich, aber noch nicht in jedem Fall belegt.**



der heute für die Schadstoffanalytik eingesetzten analytischen Methoden und Instrumente sind diesbezüglich ungeeignet.

### Interaktionen von Nanopartikeln mit Schadstoffen

NP in der Umwelt dürfen nicht nur für sich, sondern müssen auch in ihrer Interaktion mit Schadstoffen betrachtet werden. NP können effiziente Adsorbentien einer Reihe von Verbindungen, wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, polychlorierten Biphenyle, Dioxine und Pflanzenschutzmittel sein. Oxidierte und hydroxylierte Kohlenstoff-Nanoröhren (KNR) sind z.B. gute Adsorber von Metallen. Verschiedene NP wurden zur Sanierung von belasteten Böden und Sedimenten vorgeschlagen oder bereits eingesetzt (einen Überblick gibt z.B. Würth 2007). Bei diesen Anwendungen ist das Risiko zu beachten, dass auch unerwünschte persistente und toxische Substanzen remobilisiert werden können. Die Remobilisierung und Neuverteilung von Schadstoffen durch die Gegenwart von NP muss äusserst aufmerksam untersucht werden, um nachteilige Folgen eines Einsatzes von NP für die Umwelt ausschliessen zu können. Erste Überlegungen zu dieser Problematik gehen dahin, dass die Zusammensetzung der Böden bekannt sein muss, bevor NP eingetragen werden dürfen.

### Aufnahme und Effekte in Kulturpflanzen

Für die Landwirtschaft ist es wichtig, das Risiko der NP auf Kulturpflanzen beurteilen zu können. Pflanzen können NP direkt über den Boden, das Wasser, aber auch über die Luft ausgesetzt sein. Jedoch steht nur wenig Information über die Interaktionen von NP mit Pflanzen zur Verfügung. Einerseits wird berichtet, dass gewisse Pflanzen abhängig vom Nährmedium selber metallische NP herstellen (Armendariz

*et al.* 2004) und TiO<sub>2</sub>-NP positive Effekte auf das Wachstum von Spinat zur Folge haben, wenn sie zu Spinatsamen zugegeben oder auf dessen Blätter gesprüht werden. Andererseits sind auch negative Wirkungen bekannt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NP können das Wurzelwachstum von Mais, Kohl, Gurke, Soja und Karotten reduzieren (Yang und Watts 2005). Einen drastischen Effekt zeigten Zink und ZnO-NP auf das Wurzelwachstum von Radieschen, Raps, Deutschem Weidelgras, Mais und Gurke, während KNR-, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, und Aluminium-NP weniger ausgeprägt wirkten (Lin und Xing 2007). Weitere negative Effekte waren eine verminderte Keimfähigkeit durch Zink beim Deutschen Weidelgras und von ZnO bei Mais (Lin und Xing 2007). Die beiden letztgenannten Untersuchungen wurden jedoch mit extrem hohen Konzentrationen von bis zu 2000 mg/L durchgeführt, die nicht als praxisrelevant angesehen werden. Über die Aufnahme von NP durch Pflanzen ist fast nichts bekannt. Denkbar wäre die Adsorption an die Zellwand, die Aufnahme in die Zellwand oder in die eigentlichen Zellen. NP könnten auch in das interzelluläre System (Apoplast) diffundieren. Aber auch die Aufnahme ins Xylem und die weitere Verteilung in der Pflanze ist nicht auszuschliessen. Tatsächlich wurde kürzlich gezeigt, dass die Aufnahme, Verlagerung und Anreicherung von Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)-NP in Kürbisgewächsen erfolgt (Zhu *et al.* 2008).

Es ist also wichtig, Fragen der Aufnahme, Verteilung und Akkumulation in verschiedenen Kulturpflanzen und entlang der gesamten Lebensmittelkette zu klären, um ein potenzielles Risiko für den Menschen und die Umwelt abschätzen zu können.

### Aufnahme und Effekte in Nicht-Zielorganismen

Nach dem Ausbringen von NP-haltigen Produkten können NP

auch in Nicht-Zielorganismen aufgenommen werden. So zeigen verschiedene Studien, dass NP von Organismen aufgenommen werden und zu ungewünschten Effekten führen können. Bei Eukaryonten werden NP über Endo- und Phagozytose aufgenommen. Für einzellige Protozoen ist die Aufnahme und Lagerung von KNR in Mitochondrien beschrieben (Zhu *et al.* 2006c). Latex NP wurden durch Fischier von *Oryzias latipes* aufgenommen. Bei adulten Tieren akkumulierten NP in Kiemen und Eingeweiden, wurden aber auch im Gehirn, Hoden, Leber und Blut nachgewiesen (Kashiwada 2006). Auch anorganische NP können internalisiert werden. Nanopartikuläres ZnO wurde von Bakterien aufgenommen (Brayner *et al.* 2006).

Welche Effekte auf Organismen zu erwarten sind, ist bisher nur begrenzt untersucht worden. Ökotoxikologische Studien zeigen, dass NP bedingt durch ihre Chemie (z.B. Metall) oder ihre Oberflächeneigenschaften auf aquatische Einzeller (Bakterien, Protozoen) und Tiere (Daphnien, Fische) toxisch wirken können. KNR bewirkten eine Dosis-abhängige Wachstumshemmung bei Protozoen (Zhu *et al.* 2006c) und wirkten toxisch auf die Atmung von Regenbogenforellen (Smith *et al.* 2007). Copepoden zeigten eine erhöhte Mortalität bei ungereinigtem KNR, während gereinigte Materialien keinen Effekt ergaben (Zhu *et al.* 2006b). Mit Lipiden belegte KNR wurden von dem Wasserfloh *Daphnia magna* aufgenommen, welche ihrerseits durch die Verdauung der Lipide deren Löslichkeit veränderten und toxisch wirkten (Roberts *et al.* 2007).

Der Einfluss von Fullerenen wurde auf Bakterien (Lyon *et al.* 2005, 2006), *Daphnia* (Lovern und Klaper 2006) und Fische (Zhu *et al.* 2006a) untersucht. Die Partikel wirkten antibakte-

riell, hatten einen Einfluss auf die Mortalität der Daphnien und bewirkten oxidativen Stress in Fischen. Die Resultate waren aber nicht immer eindeutig und abhängig von experimentellen Bedingungen. Fullerene zeigten, basierend auf Bodenatmung, Enzymaktivität und Änderung der mikrobiellen Vergesellschaftung, wenig Einfluss auf die mikrobielle Bodenzusammensetzung und -funktion (Tong *et al.* 2007).

Die antibakterielle Wirkung von Silber-NP ist gut belegt. Diese wirken zellschädigend und führen zum Tod von Bakterien (Sondi und Salopek-Sondi 2004). Die Interaktion mit den Zellen ist grössenabhängig (Morones *et al.* 2005) und scheint auch von der Partikelform abhängig zu sein (Pal *et al.* 2007). Nano-Ag ist für *E. coli* signifikant toxischer als Ag<sup>+</sup> Ionen (Lok *et al.* 2006). Anorganisches nanopartikuläres TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> und ZnO wirkt ebenfalls toxisch auf Bakterien, wobei die Gegenwart von Licht die Toxizität signifikant erhöht (Adams *et al.* 2006). Während grosse TiO<sub>2</sub> Partikel keine negativen Effekte auf aquatische Organismen zu haben scheinen, ist dies bei Nano-TiO<sub>2</sub> klar der Fall (Lovern und Klaper 2006). NP, welche die Zellwände von Bakterien schädigen, wurden von diesen aufgenommen. Nicht schädigende NP wurden auch nicht aufgenommen (Stoimenov *et al.* 2002).

Die meisten Studien wurden in wässrigen Lösungen durchgeführt, um potenzielle Effekte auf aquatische Organismen zu bestimmen. Es ist jedoch zu erwarten, dass NP vor allem in Böden und Sedimenten ihre Senken haben. Aggregierte oder adsorbierte NP sind zwar weniger mobil, deren Aufnahme, z.B. durch Sediment oder Boden umsetzende Lebewesen aber immer noch möglich. Die Möglichkeit zur Bioakkumulation von NP in der Nahrungskette wurde zwar

in der Literatur erwähnt, bis anhin aber nicht mit Daten belegt.

Desweiteren ist es von grosser Wichtigkeit, die chronischen Effekte von niedrigen Konzentrationen auf Organismen in der Umwelt zu studieren, da in vielen Fällen mit geringer Exposition in der Umwelt zu rechnen ist, viele NP aber einen eher persistenten Charakter aufweisen. Dieses Vorgehen ist bereits für Pharmaka europaweit festgehalten. Insgesamt liegt also eine Vielzahl von Einzeluntersuchungen zur Ökotoxikologie der NP vor, eine systematische standardisierte Vorgehensweise in der Bestimmung potenzieller Gefahren für die Umwelt jedoch fehlt.

### NP-formulierte Pflanzenschutzmittel und Umwelt

Für Pestizid-Formulierungen mit NP liegen keine in Fachzeitschriften publizierten ökotoxikologischen Studien vor. Von in hohle Silizium-NP eingebettetem Avermectin (Li *et al.* 2007) und Validamycin (Liu *et al.* 2006) sind einzig Daten zur Freisetzungskinetik veröffentlicht. Diese geschieht in der Regel gegenüber der direkten Applikation diffusionsbedingt verzögert, zudem ist die Photolyserate reduziert. Die Erhöhung von UV-Lichtbestrahlung, pH und/oder Temperatur führten zu einem schnelleren Photoabbau (Li *et al.* 2007). Auch das Herbizid 2,4-D wurde in NP bestehend aus Zn-Al-Hydroxiden eingebettet, woraus es zunächst rasch, dann aber langsamer wieder freigesetzt wurde (Bin Hussein *et al.* 2005). Formulierungen von Alachlor, Metolachlor, Trifluralin und Norflurazon mit Organo-Tonmineralien führten in Feldversuchen zu verminderten Abschwemmungen und Photostabilisierung (El-Nahal *et al.* 2001). Frühere Versuche mit verschiedenen, wenig wasserlöslichen Pestiziden und NP aus Poly-Epsilon-Caprolacton schienen wenig befriedigende Resul-

tate bezüglich der Stabilität der Komplexe in wässrigen Lösungen zu geben (Boehm *et al.* 2000). Durch neue Applikationsformen mit synthetischen Nanomaterialien können nicht nur Aufwandsmengen verringert, sondern auch die Anzahl Applikationen verringert werden, so dass der Einsatz von Pflanzenschutzmitteln effizienter und zeitsparender verläuft.

### Handlungsbedarf und Empfehlungen

Die Ausführungen haben deutlich gemacht, dass für die Landwirtschaft die Erarbeitung wissenschaftlicher Grundlagen im Bereich der synthetischen Nanopartikel von fundamentaler Bedeutung ist, um das langfristige Risiko für Umwelt und Mensch bewerten zu können.

Dabei müssen unter anderem folgende Fragen beantwortet werden:

- Von welchen Nanopartikeln ist ein Eintrag in Agrarökosysteme zu erwarten?
- Wie sieht die Aufnahme, Verteilung und Akkumulation in Nutzpflanzen aus?
- Wie verteilen sich NP in der Lebensmittelkette?
- Wie können NP in verschiedenen Umweltkompartimenten quantifiziert werden und wie verteilen sich die NP im Boden und den Gewässern?
- Wie können Effekte auf landwirtschaftliche Ökosysteme bestimmt werden?

Die Gesellschaft ist generell und im Besonderen im Rahmen der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln und Dünger auf neue Forschungsergebnisse angewiesen, die eine Abschätzung potenzieller Folgen eines Einsatzes von NP für die Gesundheit und die Umwelt ermöglichen.

### Aktuelle Arbeiten an der ART

Im Gegensatz zu den synthetischen NP sind Daten zum Umweltverhalten und entsprechende Analysemethoden für einige natürlich vorkommende NP bereits bekannt. Dieses Wissen über natürliche NPs kann zu einem besseren Verständnis des Umweltverhaltens von synthetischen NP des selben Types beitragen und allenfalls Voraussagen zu deren Umweltverhalten ermöglichen. Natürliche Kohlenstoff-Nanopartikel (Russ) kommen in Böden und Sedimenten überall vor und wirken dort als starke Sorbentien für organische Schadstoffe. Schadstoffe wie Pestizide haben z.B. eine hohe Bindungsaffinität an Russ (Sobek *et al.* 2009). Dies ist von Bedeutung für deren Mobilität und Bioverfügbarkeit in der Umwelt. Zur Quantifizierung von natürlichen Russ-NP wurden analytische Verfahren entwickelt, die auch für industriell hergestellte Kohlenstoff-Nanopartikel verwendet werden können (Sobek und Bucheli 2009).

Kohlenstoff-Nanopartikel spielen in der Umwelt eine aus ökotoxikologischer Sicht zwiespältige Rolle. Einerseits können sie bei Aufnahme direkt toxisch wirken, andererseits reduzieren sie durch Adsorption die bioverfügbaren Konzentrationen von manchen organischen Schadstoffen (Knauer *et al.* 2007). Interaktionen zwischen Organismen, Nanopartikeln und Schadstoffen werden systematisch untersucht.

Aufgrund ihrer Kompetenzen kann die ART insbesondere in den Bereichen des Nachweises von Nanopartikeln in der Umwelt sowie der Aufnahme und Wirkung von Nanopartikeln auf Organismen und Kulturpflanzen einen wichtigen Beitrag zu den Fragen der Risiken von Nanopartikeln leisten.

### Literatur

■ Adams L. K., Lyon D. Y. & Alvarez P. J. J., 2006. Comparative ecotoxicity of nanoscale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO water suspensions. *Water Research* **40**, 3527-3532.

■ Armendariz V., Herrera I., Peralta-Videa J. R., Jose-Yacaman M., Troiani H., Santiago P. & Gardea-Torresdey J. L., 2004. Size controlled gold nanoparticle formation by *Avena sativa* biomass: use of plants in nanobiotechnology. *Journal of Nanoparticle Research* **6**, 377-382.

■ Bin Hussein M. Z., Yahaya A. H., Zainal Z. & Kian L. H., 2005. Nano-composite-based controlled release formulation of an herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetate encapsulated in zinc-aluminium-layered double hydroxide. *Science And Technology of Advanced Materials* **6**, 956-962.

■ Boehm A. L. L., Zerrouk R. & Fessi H., 2000. Poly epsilon-caprolactone nanoparticles containing a poorly soluble pesticide: formulation and stability study. *Journal of Microencapsulation* **17**, 195-205.

■ Brayner R., Ferrari-Iliou R., Brivois N., Djediat S., Benedetti M. F., & Fievet F., 2006. Toxicological impact studies based on *Escherichia coli* bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium. *Nano Letters* **6**, 866-870.

■ El-Nahal Y., Undabeytia T., Polubsova T., Mishael Y. G., Nir

S. & Rubin B., 2001. Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation. *Applied Clay Science* **18**, 309-326.

■ Kashiwada S. 2006. Distribution of nanoparticles in the see-through medaka (*Oryzias latipes*). *Environmental Health Perspectives* **114**, 1697-1702.

■ Knauer K., Sobek A. & Bucheli T. D., 2007. Reduced toxicity of diuron to the freshwater green alga *Pseudokirchneriella subcapitata* in the presence of black carbon. *Aquatic Toxicology* **83**, 143-148.

■ Li Z. Z., Chen J. F., Liu F., Liu A. Q., Wang Q., Sun H. Y. & Wen, L. X., 2007. Study of UV-shielding properties of novel porous hollow silica nanoparticle carriers for avermectin. *Pest Management Science* **63**, 241-246.

■ Lin D. H. & Xing B. S., 2007. Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth. *Environmental Pollution* **150**, 243-250.

■ Liu F., Wen L. X., Li Z. Z., Yu W., Sun H. Y. & Chen J. F., 2006. Porous hollow silica nanoparticles as controlled delivery system for water-soluble pesticide. *Materials Research Bulletin* **41**, 2268-2275.

■ Lok C. N., Ho C. M., Chen R., He Q. Y., Yu W. Y., Sun H. Z., Tam P. K. H., Chiu J. F. & Che C. M., 2006.

Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles. *Journal of Proteome Research* **5**, 916-924.

■ Lovren S. B. & Klaper R., 2006. *Daphnia magna* mortality when exposed to titanium dioxide and fullerene (C-60) nanoparticles. *Environmental Toxicology and Chemistry* **25**, 1132-1137.

■ Lyon D. Y., Fortner J. D., Sayes C. M., Colvin V. L. & Hughes J. B., 2005. Bacterial cell association and antimicrobial activity of a C-60 water suspension. *Environmental Toxicology and Chemistry* **24**, 2757-2762.

■ Lyon D. Y., Adams L. K., Falkner J. C. & Alvarez P. J. J., 2006. Antibacterial activity of fullerene water suspensions: Effects of preparation method and particle size. *Environmental Science & Technology* **40**, 4360-4366.

■ Morones J. R., Elechiguerra J. L., Camacho A., Holt K., Kouri J. B., Ramirez J. T. & Yacaman, M. J., 2005. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology* **16**, 2346-2353.

■ Nowack B. & Bucheli T. D., 2007. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution* **150**, 5-22.

■ Pal S., Tak Y. K. & Song J. M., 2007. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Applied and Environmental Microbiology* **73**, 1712-1720.

■ Roberts A. P., Mount A. S., Seda B., Souther J., Qiao R., Lin S. J., Ke P. C., Rao A. M. & Klaine S. J., 2007. In vivo biomodification of lipid-coated carbon nanotubes by *Daphnia magna*. *Environmental Science & Technology* **41**, 3025-3029.

■ Smith C. J., Shaw B. J. & Handy R. D., 2007. Toxicity of single walled carbon nanotubes to rainbow trout, (*Oncorhynchus mykiss*): Respiratory toxicity, organ pathologies, and other physiological effects. *Aquatic Toxicology* **82**, 94-109.

■ Sobek A. & Bucheli T. D., 2009. Testing the resistance of single-

and multiwalled carbon nanotubes to chemothermal oxidation used to isolate soots from real samples. *Environmental Pollution* **157**, 1065-1071.

■ Sobek A., Stamm N. & Bucheli T. D., 2009. Sorption of phenyl urea herbicides to black carbon. *Environmental Science & Technology* submitted.

■ Sondi I. & Salopek-Sondi B., 2004. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science* **275**, 177-182.

■ STOA., 2007. The role of nanotechnology in chemical substitution. Scientific Technology Options Assessment. European Parliament. pp. 91. [http://www.europarl.europa.eu/stoa/publications/studies/stoa181\\_en.pdf](http://www.europarl.europa.eu/stoa/publications/studies/stoa181_en.pdf).

■ Stoimenov P. K., Klinger R. L., Marchin G. L. & Klabunde K. J., 2002. Metal oxide nanoparticles as

bactericidal agents. *Langmuir* **18**, 6679-6686.

■ Studer C., 2006. Nanomaterialien: Eine neue Herausforderung für den Umweltschutz. Nanoconvention 23. Juni 2006.

■ Tong Z. H., Bischoff M., Nies L., Applegate B. & Turco R. F., 2007. Impact of fullerene (C-60) on a soil microbial community. *Environmental Science & Technology* **41**, 2985-2991.

■ Welsh B., 2007. Environmentally beneficial nanotechnologies. Barriers and opportunities. Oakdene Hollins Ltd. <http://www.oakdenehollins.co.uk>.

■ Würth B., 2007. Emissions of engineered and unintentionally produced nanoparticles to the soil. Diploma Thesis. Department of Environmental Sciences, ETH Zürich.

■ Yang L. & Watts D. J., 2005. Particle surface characteristics may play an important role in phytotoxicity of

alumina nanoparticles. *Toxicology Letters* **158**, 122-132.

■ Zhu H., Han J., Xiao J. Q. & Jin Y., 2008. Uptake, translocation, and accumulation of manufactured iron oxide nanoparticles by pumpkin plants. *Journal of Environmental Monitoring* **10**, 713-717.

■ Zhu S. Q., Oberdorster E. & Haasch M. L., 2006a. Toxicity of an engineered nanoparticle (fullerene, C-60) in two aquatic species, *Daphnia* and fathead minnow. *Marine Environmental Research* **62**, S5-S9.

■ Zhu Y., Ran T. C., Li Y. G., Guo J. X. & Li W. X., 2006b. Dependence of the cytotoxicity of multi-walled carbon nanotubes on the culture medium. *Nanotechnology* **17**, 4668-4674.

■ Zhu Y., Zhao Q. F., Li Y. G., Cai X. Q. & Li W., 2006c. The interaction and toxicity of multi-walled carbon nanotubes with *Styloynchia mytilus*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **6**, 1357-1364.

## RÉSUMÉ

### Nanomatériaux: besoins de recherche en agriculture

L'utilisation de nanoparticules (NP) synthétiques dans des produits phytosanitaires et engrais peut présenter des avantages pour l'environnement. D'une part, les NP peuvent être utilisées comme support de substances actives ; d'autre part, elles peuvent jouer le rôle de catalyseurs redox, ce qui permet de réduire la quantité de l'agent actif et donc, l'impact sur l'environnement. Cependant, il faut évaluer les risques potentiels des NP avant d'utiliser des nanomatériaux dans les produits phytosanitaires. Relevons à cet égard que les caractéristiques chimiques et physiques des NP synthétiques dépendent de la taille, de la forme et des propriétés de la surface. L'assimilation de NP dans les plantes cultivées et la distribution dans l'environnement n'étant que peu connues, il est impossible de formuler des pronostics d'ordre général. Il n'existe pratiquement pas de méthodes analytiques permettant de quantifier les NP dans les échantillons de l'environnement.

Il faut donc lancer des projets scientifiques visant à déterminer l'assimilation et la distribution de NP dans les plantes cultivées. C'est la seule manière permettant de constater s'il y a des résidus de NP et, le cas échéant, s'ils représentent un risque pour l'être humain. Il s'agit également de mieux comprendre les influences des NP sur l'environnement avant d'en permettre l'utilisation dans l'agriculture. Les autorités d'homologation et la recherche sont appelées à fournir des informations pour une utilisation sûre de la technologie, de sorte que celle-ci puisse contribuer à une agriculture productive et durable.

## SUMMARY

### Nano-materials – the need for research in agriculture

The use of synthetic nano-particles (NPs) in plant protection substances and fertilisers can bring with it advantages for the environment. On the one hand, NPs can be used as vehicles for active substances, and on the other they can act as reduction-oxidation catalysts. This enables the quantity of active substances to be reduced and thus decreases the burden on the environment. Before nano-materials can be used in such substances, however, the potential risks need to be studied. In this connection, it should be emphasised that the chemico-physical properties of synthetic NPs are dependent on their size, form or surface characteristics. Little is known as yet concerning the uptake of NPs in crops and their redistribution in the environment, and it is therefore not possible to make general predictions in this respect. To date there exist almost no analytical methods for quantifying NPs in environmental samples.

For these reasons scientific projects need to be set up to determine the uptake of NPs in plants and their subsequent redistribution. It is only through such projects that we shall find an answer to the question of whether residues of NPs remain and, if so, whether they represent a hazard for man. We also need to better understand how NPs affect the environment before their use in agriculture is authorised. The relevant authorities and research teams should provide information as to the safe use of nano-technology so that nano-particles can be used in agriculture in a productive and sustainable way.

**Key words:** nanoparticles, risk, sustainable use, future research needs