

# **Influence of colloids and natural nanoparticles on trace element speciation in stream water and soil**

**Elisabeth Neubauer**

## **Abstract**

Natural organic matter (NOM) and nanoparticulate iron (oxy)hydroxides are common constituents in stream water and soil. They exhibit different affinities for trace elements, and both occur in the nanoparticulate size range, which impedes their separation and characterization. The knowledge of trace element associations with chemically heterogeneous nanoparticles is important for interpreting their mobility and bioavailability. The use of high resolution sizing techniques such as asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation (FlowFFF) may improve the characterization of such associations. The objective of this PhD thesis was to develop a FlowFFF method for the simultaneous quantification of nanoparticle-associated trace elements and the determination of molecular masses of these particles. This method was applied to soil extracts and stream water samples from different European catchments. The main findings may be summarized as follows:

- In FlowFFF analysis, ionic strength of the mobile phase and sample loading have a strong influence on the retention and recovery of natural nanoparticles. This also applies to retention of polystyrene sulfonate molecular mass standards and therefore it may be necessary to calibrate the channel under higher ionic strength than used for the actual sample runs.
- In podzol extracts, Fe speciation with regards to complexation with NOM and formation of iron (oxy)hydroxides depends strongly on the final pH of the extract and on the composition of the soil horizon.
- The composition of natural nanoparticles in stream water is highly variable on a temporal and spatial level. Factors influencing colloid composition with respect to NOM and iron (oxy)hydroxides comprise (i) groundwater level fluctuations, which affect the release of Fe and NOM from the riparian zones into the stream water, (ii) the chemical composition of the hydraulically active layers in the soil profile, and (iii) the flow from acidic first order streams to more basic higher order streams.

- Trace element speciation in soil and stream water samples depends on the colloid composition. Pb and As are complexed with NOM, and are partly associated with iron (oxy)hydroxides. The speciation of other elements, such as Cu, Ni, Y, rare earth elements and U, is controlled by the complexation with NOM.
- The association of As with NOM contributes significantly to As transport in stream water.

The results of this PhD thesis highlight the strong impact of NOM and iron (oxy)hydroxides on Fe and As speciation in rivers and helps improving our understanding of riverine transport and mobility of trace elements.

## **Kurzfassung**

Natürliches organisches Material (NOM) und nanopartikuläre Eisenoxidhydrate sind als natürlich vorkommende Nanopartikel häufig Bestandteile von Böden und Flusswasser. Sie weisen unterschiedliche Affinitäten in Bezug auf die Bindung von Spurenelementen auf. Ihre ähnliche Größenverteilung erschwert jedoch ihre Separierung und Charakterisierung. Es ist notwendig, die Assoziierung von Spurenelementen mit diesen chemisch heterogenen natürlichen Nanopartikeln zu erforschen, um ihre Mobilität und Bioverfügbarkeit zu beurteilen. Die Anwendung von hochauflösenden Größenseparierungsmethoden wie der asymmetrischen Fluss Feld-Fluss Fraktionierung (FFF) kann die Charakterisierung solcher Proben verbessern.

Das Ziel der vorliegenden Dissertation war die Optimierung einer FFF-Methode für die Quantifizierung von kolloidgebundenen Spurenelementen und die Bestimmung von Molekularmassen von natürlichen Nanopartikeln in Bodenextrakten und im Flusswasser aus unterschiedlichen europäischen Einzugsgebieten. Die wichtigsten Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- In der FFF-Analyse wirken sich die Ionenstärke des Laufmittels und die injizierte Probenmenge stark auf die Wiederfindung und Retention der natürlichen Nanopartikeln aus. Insbesondere wird auch die Retention von Polystyrolsulfonat-Molekülmassenstandards beeinflusst. Daher ist es notwendig, die Ionenstärke für die Kalibrierung des Kanals im Vergleich zu den tatsächlichen Probenläufen zu erhöhen.
- In Podsol-Extrakten wird die Eisenspezifizierung in Bezug auf die Komplexbildung mit NOM und Fällung von Eisenoxidhydraten stark vom finalen pH Wert des Extrakts und von der Zusammensetzung des Bodenhorizonts bestimmt.
- Im Flusswasser ist die Zusammensetzung der natürlichen Nanopartikel in Bezug auf NOM und Eisenoxidhydrate zeitlich und räumlich sehr variabel. Die folgenden Faktoren steuern diese Variabilität: (i) Schwankungen des Grundwasserspiegels, welche die Freisetzung von Fe und NOM aus den flussnahen Bodenzonen in das Flusswasser bestimmen (ii) die chemische Zusammensetzung der hydraulisch aktiven Bodenschichten und (iii) der Transport in einem Einzugsgebiet vom Oberlauf eines Flusses mit niedrigem pH Wert zum Unterlauf mit höherem pH Wert.

- Die Spurenelementspeziierung hängt von der Zusammensetzung der natürlichen Nanopartikel ab. In Bodenextrakten und Flusswasserproben sind Pb und As zum Teil mit Eisenoxidhydraten assoziiert, wohingegen die Speziierung von anderen Elementen (Cu, Ni, Y, U und Seltenerdmetalle) weitgehend von NOM kontrolliert wird.
- Die Assoziierung von As mit NOM trägt wesentlich zum As Transport in Flüssen bei.

Die Ergebnisse dieser Dissertation zeigen den großen Einfluss von NOM und Eisenoxidhydraten auf die Speziierung von Fe und As in Flüssen. Diese Erkenntnisse sind grundlegend für das Verständnis von Transport und Mobilität dieser Elemente in Flüssen.