

Aufklärung der Rolle von CeO₂-Nanopartikel-Auflösung bei der Aufnahme in die Pflanze mittels intelligenter Radiomarkierung

Schymura, S.; Fricke, T.; Hildebrand, H.; Franke, K.;

Originally published:

May 2017

Angewandte Chemie 129(2017), 7518-7522

DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201702421>

Perma-Link to Publication Repository of HZDR:

<https://www.hzdr.de/publications/Publ-25471>

Release of the secondary publication
on the basis of the German Copyright Law § 38 Section 4.

Aufklärung der Rolle von CeO₂-Nanopartikel-Auflösung bei der Aufnahme in die Pflanze mithilfe intelligenter Radiomarkierung

Stefan Schymura,* Thomas Fricke, Heike Hildebrand und Karsten Franke

Abstract: Die Identifizierung der Hauptaufnahmepfade von technischen Nanopartikeln in Pflanzen ist ein wichtiger Faktor bei der Einschätzung ihres Verbleibs in der Umwelt und der damit verbundenen Risiken. Durch den Einsatz unterschiedlicher Radiomarkierungsmethoden gelang es, eine hauptsächlich partikulär stattfindende Aufnahme von CeO₂-Nanopartikeln zu zeigen, im Unterschied zu einer Aufnahme in Form von ionischem Cer.

Infolge der zunehmenden Anwendung von Nanopartikeln (NPs) haben Bedenken bezüglich ihres Verbleibs in der Umwelt und der damit verbundenen Risiken Forschungsaktivitäten auf den Gebieten der Verbleibsanalyse, Toxikologie usw. ausgelöst. Ein spezielles Problem ist hierbei die Frage nach umweltbedingten Veränderungen der NPs und ihrem Einfluss auf den NP-Verbleib. Dies ist besonders für den möglichen Eintrag von NPs in die Nahrungskette durch Aufnahme in Pflanzen relevant, die in partikulärer Form oder durch die Aufnahme der gelösten Überreste der NPs geschehen kann.^[1] Hierbei besteht die Möglichkeit, dass die Pflanze die Auflösung selbst bewirkt, indem sie den pH-Wert und die Redox-Eigenschaften in der Rhizosphäre beeinflusst und Komplexbildner ausscheidet (organische Säuren, Phytosiderophore).^[2] Den Hauptaufnahmepfad zu finden, ist hierbei von besonderer Bedeutung, da NPs als „trojanische Pferde“ toxische Ionen in die Pflanze transportieren können.^[3] Ein Nanopartikel, für welches dies diskutiert wird, ist CeO₂.^[4] Ein vorhergesagter Hauptexpositionspfad von Pflanzen mit CeO₂-NPs ist deren Eintrag in die Rhizosphäre aufgrund der kommerziellen Nutzung von CeO₂ als Treibstoffzusatz durch Ablagerung von Autoabgasen auf dem Bodengrund und durch Straßenabfluss.^[5] NPs und mögliches gelöstes Cer können über gleiche Aufnahmepfade durch die Wurzel zum Zentralzylinder gelangen, um danach in die oberen Pflanzenteile verlagert zu werden. Diese wären der apoplastische Weg (zwischen den Zellen hindurch als Folge

von Verletzungen oder an Stellen, wo der Casparische Streifen noch nicht vollständig gebildet wurde, z. B. an den Wurzelspitzen) oder der symplastische Weg (durch die Zellen, z. B. durch Plasmodesmata). Die NPs werden allerdings durch Größenausschlusseffekte und Adsorption aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie gehindert.^[6] Ionische Spezies können sich potenziell freier bewegen und Ionenkanäle und Transportproteine nutzen, unterliegen aber dementsprechend der aktiven Kontrolle dieser Transportmöglichkeiten durch die Pflanzenzellen und Biomineralisation mit anschließender Fixierung. Bei jedem Schritt auf diesem Pfad kann es zur Auflösung der NPs durch Variationen des pH-Wertes und des Redox-Potentials sowie durch Komplexbildner kommen, was den weiteren Transport beeinflussen kann.^[7] Die biologischen Effekte von CeO₂ scheinen zum Großteil davon abzuhängen, welche Spezies relevant sind, wobei die Produktion oder das Abfangen von reaktiven Sauerstoffspezies durch den Redoxzyklus Ce³⁺ (löslich)/Ce⁴⁺ (unlöslich) als Hauptwirkungsweise gilt.^[8]

Die Nutzung der Radiomarkierung ermöglicht es nun, die Aufnahme von CeO₂ in Pflanzen direkt zu messen und dabei zwischen einem partikulären und einem ionischen Aufnahmepfad durch die Wahl der Radiomarkierungsmethode zu unterscheiden. Zwei Radiomarkierungsmethoden wurden entwickelt, die unterschiedliche Verteilungen des Radioisotops in den markierten Partikeln zur Folge haben. Anhand unterschiedlicher Aktivitätsfreisetzungskinetiken bei Auflösung kann zwischen einem hauptsächlich partikulären Aufnahmeweg und einem ionisch dominierten Aufnahmeweg unterschieden werden; dies alles unter Vermeidung eines großen Problems der Nanosicherheitsforschung durch Verwendung von relativ geringen – und deshalb realistischeren – Expositionskonzentrationen.^[9] Die beiden Radiomarkierungsmethoden sind die Eindiffusion von Radionukliden in die NPs und die Aktivierung der NPs durch Protonenbestrahlung mittels Zyklotron.^[10]

Die Eindiffusionsmethode besteht aus der tropfenweisen Zugabe einer ¹³⁹Ce-Radionuklid-Lösung zum trockenen CeO₂-Nanopulver mit anschließendem Tempern bei 300 °C über 5 h. Die gewählte Temperatur ist die Folge einer Optimierung der Radiomarkierungsausbeute (Abbildung 1).

Bei der Aktivierungsmethode wird das trockene CeO₂-Nanopulver mit 17.6-MeV-Protonen bestrahlt, um die Kernreaktion ¹⁴⁰Ce(p,2n)¹³⁹Pr auszulösen (IBA Cyclone 18/9 Zyklotron). Das produzierte ¹³⁹Pr klingt mit einer Halbwertszeit von 4.41 h ab, und es werden radiomarkierte [¹³⁹Ce]CeO₂-NPs erhalten. Die Protonenenergie wird durch ein geeignetes Target-Design eingestellt, sodass die optimale Nutzung des Reaktionsquerschnittes gewährleistet wird (siehe Hintergrundinformationen (SI)). Bei beiden Methoden bleiben die

[*] Dr. S. Schymura, Dr. H. Hildebrand, Dr. K. Franke
Institut für Ressourcenökologie
Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf
Permoser Straße 15, 04318 Leipzig (Deutschland)
E-Mail: s.schymura@hzdr.de

T. Fricke
Vita34 AG, Geschäftsbereich BioPlanta
Deutscher Platz 5A, 04103 Leipzig (Deutschland)
und
Universität Bonn, Institut für Nutzpflanzenwissenschaften und
Ressourcenschutz, Bereich Pflanzenernährung
Karlrobert-Kreiten-Straße 13, 53115 Bonn (Deutschland)

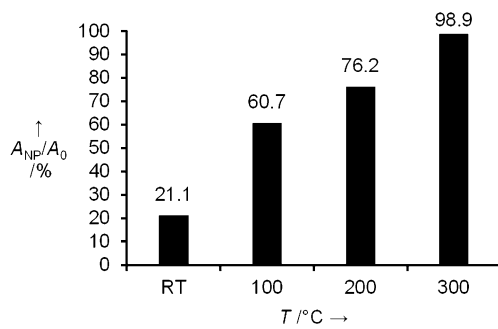


Abbildung 1. Radiomarkierungsausbeute A_{NP}/A_0 für 10 mg CeO_2 -NPs mit 900 kBq ^{139}Ce nach 5 h Tempern bei verschiedenen Temperaturen T .

Partikelgrößenverteilung und das Zeta-Potential erhalten (siehe SI für mehr Details), und eine Detektion im ngL^{-1} -Bereich ist möglich (Tabelle 1).

Tabelle 1: Charakterisierungsdaten der genutzten CeO_2 -NPs.

Partikel	Aktivitätskonzentration [MBq mg^{-1}]	Nachweisgrenze ^[a] [$ng L^{-1}$]	Zeta-Potential ^[b] [mV]	Partikelgröße ^[b] [nm]
CeO_2	–	–	40.0 ± 3.16	222
Eindiffusion $[^{139}Ce]CeO_2$	1.242	41	41.4 ± 0.93	223
Aktivierung $[^{139}Ce]CeO_2$	0.975	52	40.7 ± 0.49	224

[a] Wallac 1480 WIZARD 3'' Gamma Counter. [b] 1 $mg mL^{-1}$ in deionisiertem Wasser, gemessen mit dynamischer Lichtstreuung mittels Malvern Zetasizer Nano-ZS.

Beide Methoden resultieren in $[^{139}Ce]CeO_2$ -NPs, die sich vor allem in einer speziellen Eigenschaft – der Aktivitätsfreisetzung bei Auflösung – unterscheiden. Kontrollierte Auflösungsversuche mit Salpetersäure bei pH 3 zeigen, dass die eindiffundierten NPs deutlich mehr Aktivität freisetzen als die aktivierten NPs (Abbildung 2). Hier befindet sich das Radioisotop vor allem an der Partikeloberfläche, während bei den aktivierten NPs mit einer Gleichverteilung des Radioisotops zu rechnen ist. Interessanterweise zeigt sich eine höhere initiale Auflösung, gefolgt von einer Stagnation

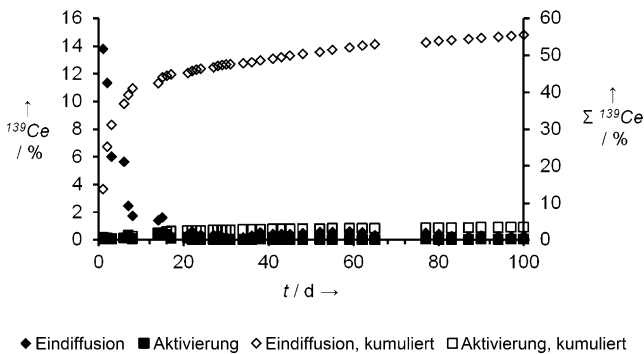


Abbildung 2. Freisetzung von ^{139}Ce aus $[^{139}Ce]CeO_2$ -NPs durch Auflösung bei pH 3.

des Auflösungsprozesses für beide Partikelarten, was auf einen Teil der CeO_2 -NPs schließen lässt, der relativ schnell aufgelöst wird. In den ersten 21 Tagen (21 d) ergibt sich die Freisetzungsrates zu $3.6\% d^{-1}$ bzw. $0.27\% d^{-1}$ für die eindiffundierten NPs und die aktivierten NPs. Während der Restzeit der Auflösungsversuche fallen diese Raten auf $0.17\% d^{-1}$ und $0.017\% d^{-1}$, was ein Oberfläche/Kern-Strukturmodell für CeO_2 -NPs stützt.^[11]

Nimmt man an, dass die Aktivitätsfreisetzungsrates der aktivierten NPs der realen Auflösungsrate entspricht, ergibt sich mit einer Kristallitgröße von 49 nm (dem zugehörigen JRC-Bericht entnommen^[12]), einem Atomlagen-Abstand von 250 pm und einer Dichte von $7.31 g cm^{-3}$, dass ungefähr zwei Atomlagen relativ leicht gelöst werden, gefolgt von nur geringfügiger weiterer Auflösung (Abbildung 3). Außerdem

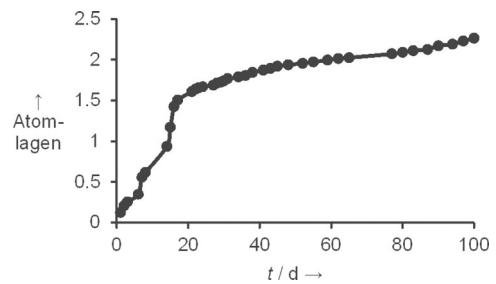


Abbildung 3. Lösung von Atomlagen von aktivierten $[^{139}Ce]CeO_2$ -NPs bei pH 3.

kann mit dieser Kinetik abgeschätzt werden, dass sich im Falle der eindiffundierten NPs 47% des Radiomarkers in der ersten Atomlage befinden. Natürlich kann eine solche Quantifizierung nur als Veranschaulichung dienen. Die polydisperse Realität der CeO_2 -NPs macht eine derart punktgenaue Berechnung unmöglich. Eine alternative Interpretation wäre, dass es die Fraktion der kleinsten NPs ist, die so leicht aufgelöst wird und die 47% des eindiffundierten Radioisotops enthält und die folglich ungefähr die Hälfte der Oberfläche der Probe ausmacht. Auf jeden Fall zeigt sich hier die Wichtigkeit von Transformationseffekten, da eine Änderung von weniger als 1% der Probe einer Änderung der gesamten bzw. der halben Probenoberfläche entspricht. Unabhängig von Fragen der Interpretation ergibt sich, dass eine Auflösung von 1% der CeO_2 -NPs in einer 70-fach höheren Aktivitätsfreisetzung der eindiffundierten NPs gegenüber den aktivierten NPs resultiert. Dies ermöglicht die Nutzung der so markierten NPs, um Auflösungseffekte bei der Aufnahme von Cer aus CeO_2 -NPs in die Pflanze zu untersuchen. Sollte Auflösung eine große Rolle beim Aufnahme- und Translokationsprozess spielen, sollte sich dies in unterschiedlichen Aktivitätsaufnahme-rates für die verschiedenen markierten NPs widerspiegeln.

In 24–96-stündigen Expositionsexperimenten mit CeO_2 -NPs in Leitungswasser mit $5 mg L^{-1}$ Fulvinsäurezusatz konnten jedoch keine signifikanten Unterschiede bei der Aufnahme in Weidelgras (Abbildung 4) und Sonnenblume festgestellt werden, weder für die Aufnahme in die Wurzel noch für die Translokation in den Spross. Während sich eine lineare Abhängigkeit der Wurzel- von der Expositionskon-

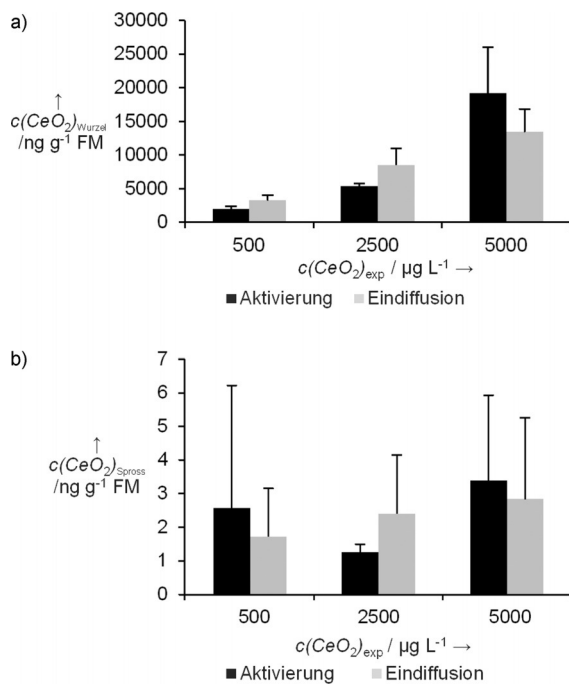


Abbildung 4. CeO_2 -NP-Konzentration in den a) Wurzeln und b) Sprossen von Weidelgras (pro g Frischmasse (FM)) nach 24 h Exposition in Abhängigkeit von der Expositionskonzentration und der Radiomarkierungsmethode.

zentration zeigt, sind die Sprosskonzentrationen für alle getesteten Expositionskonzentrationen gleich, was auf eine Sättigung des Verlagerungsmechanismus schon bei geringen Konzentrationen um $500 \mu\text{g L}^{-1}$ schließen lässt. Zum Vergleich: Der Median der Expositionskonzentrationen von jüngsten hydroponischen Studien zur Pflanzenaufnahme von CeO_2 in der Literatur beträgt $500000 \mu\text{g L}^{-1}$ (siehe SI für Details).

Die Unabhängigkeit der CeO_2 -NP-Aufnahme von der Radiomarkierungsmethode lässt drei Interpretationen zu:

- 1) Die NPs wurden komplett aufgelöst, und das resultierende ionische Cer wurde in gleichem Maße von den Pflanzen aufgenommen.
- 2) Keine Auflösung fand statt, und die Aufnahme erfolgt in Form von partikulärem CeO_2 .
- 3) Auflösung findet statt, aber nur mit solch geringer Rate, dass die nachfolgende Aufnahme von sowohl ionischem Cer als auch von partikulärem CeO_2 nicht zu signifikanten Unterschieden in der Aktivitätsaufnahme führt.

Zum Ausschluss einiger dieser Möglichkeiten wurden verschiedene Kontrollexperimente durchgeführt. Zum einen konnte in Inkubations- und Filtrationsexperimenten keine Auflösung der NPs im Versuchsmedium während der Versuchszeit festgestellt werden, was Interpretation (1) ausschließt. Zum anderen zeigen Expositionsexperimente mit äquivalenten Mengen von ionischem ^{139}Ce eine gegenüber partikulärem CeO_2 hundertfache Verlagerung in den Spross der Sonnenblume. Mit diesen Daten lässt sich ein Erwartungswert für die Aktivitätsaufnahme im Falle einer Auflösung von ein Promille als Grenzszenario berechnen. Mit

einem Transferfaktor für CeO_2 -NPs von 2 %, einer Auflösung von 1 %, einer 70-fachen Aktivitätsfreisetzung für die eindiffundierten Partikel und einer 100-fachen Verlagerung für ionisches Cer (das nach Auflösung in einer Konzentration von einem Tausendstel vorhanden ist) ergibt sich, im Falle einer Auflösung innerhalb des Mediums, tatsächlich eine 14 % geringere Aktivitätsaufnahme der Pflanzen für die eindiffundierten Partikel gegenüber den aktivierten Partikeln. Dieser Wert liegt innerhalb des experimentellen Fehlers. Das bedeutet, dass keine punktgenaue Unterscheidung der beiden Aufnahmerouten im Falle der Auflösung im Medium möglich ist. Dieses Szenario kann jedoch durch die Kontrollexperimente, die keinerlei Auflösung zeigen, ausgeschlossen werden.

Damit ist unser Experiment spezifisch dafür ausgelegt, die Rolle der Auflösung von CeO_2 -NPs in der Rhizosphäre, an der Wurzeloberfläche und in der Wurzelstruktur bei der Aufnahme und Verlagerung von Cer zu untersuchen. Das Grenzszenario der Auflösung von CeO_2 -NPs auf der Wurzeloberfläche und in der Wurzelstruktur sowie ausschließlich ionischer Aufnahme und Verlagerung würde in einer 70-fach höheren Aktivitätsaufnahme oder -verlagerung im Falle der eindiffundierten NPs gegenüber den aktivierten NPs führen. Da kein solcher Unterschied gemessen wurde und weil sich die Partikel während der Versuchszeit nicht im Pflanzmedium auflösen, kann sicher geschlossen werden, dass partikuläre Aufnahme und Verlagerung in die oberen Pflanzenteile der Hauptwirkungspfad für die Aufnahme von aus CeO_2 -NPs stammendem Cer in Pflanzen ist. Die Aufnahme von ionischem Cer kann jedoch möglicherweise in längerfristigen und höherkonzentrierten Expositionsexperimenten dominieren, wenn die CeO_2 -NPs stärker aufgelöst werden und die 100-fach höhere Aufnahme von ionischem Cer voll zum Zuge kommt. In der Natur, in der gelöstes Cer, zusätzlich zur Aufnahme in die Pflanze, die Rhizosphäre auch verlassen kann, sowie bei Beachtung der geringen und abflachenden Auflösungsrate, könnte es jedoch sein, dass die partikuläre Aufnahme der dominante Wirkungspfad für die Pflanzenaufnahme von NP-basiertem Cer ist. Als solche sollte sie durch Mechanismen kontrolliert werden, die die NPs in Lösung stabilisieren und die Affinitäten mit anderen Bodenbestandteilen beeinflussen, z.B. die Gegenwart von natürlicher organischer Materie, die als Tensid fungieren kann.^[13] Der partikelbasierte Wirkungspfad für anthropogenes Cer ist besonders interessant, wenn man bedenkt, dass der natürliche Cer-Hintergrund hauptsächlich in unlöslichen Mineralien gebunden ist und die Aufnahme von natürlichem Cer durch Pflanzen von gelösten Spezies dominiert wird.^[14] Obwohl die natürlichen Cer-Hintergrundkonzentrationen ähnlich/höher sind wie/als die in den Spross von Weidelgras verlagerten Konzentrationen, könnte so eine unterschiedliche Wirkweise präsent sein.

Zusätzlich hierzu kann die Radiomarkierung auch Aufschluss darüber geben, was mit den aufgenommenen und verlagerten CeO_2 -NPs passiert. Autoradiographische Aufnahmen von Blättern von Sonnenblumen, die eindiffundierten CeO_2 -NPs ausgesetzt waren, zeigen, abhängig von der Zeit der Ernte nach Exposition, Unterschiede in der Aktivitätsverteilung. Bei sofortiger Ernte nach der Exposition zeigt

sich eine Akkumulation der Aktivität in den Blattadern und an den Blatträndern, wo der transportierende Wasserstrom endet (Abbildung 5 a), ein Resultat, das für nichtlösliche NPs verallgemeinerbar sein könnte. In Unterschied dazu zeigen

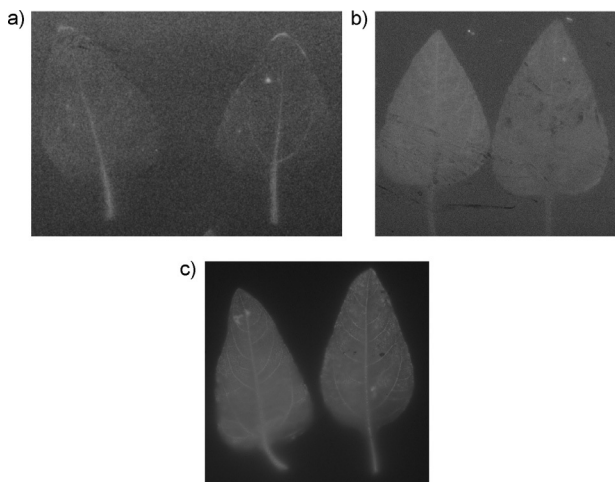


Abbildung 5. a, b) Autoradiographische Aufnahmen der von eindiffundierten ^{139}Ce - CeO_2 -NPs stammenden ^{139}Ce -Verteilung in Sonnenblumenblättern a) direkt nach und b) eine Woche nach 96-stündiger Exposition. c) Autoradiographische Aufnahme der von ionischem ^{139}Ce - $(\text{NO}_3)_3$ stammenden ^{139}Ce -Verteilung in Sonnenblumenblättern direkt nach 96 h Exposition.

Aufnahmen bei einer verzögerten Ernte von einer Woche nach Exposition eine Gleichverteilung der Aktivität in den Blättern (Abbildung 5 b), ein Bild, das dem eines rein ionischen Kontrollversuchs mit sofortiger Ernte gleicht (Abbildung 5 c). Dies ist ein Anzeichen für die Auflösung der CeO_2 -NPs im Apoplast nach einer Aufnahme und Verlagerung in hauptsächlich partikulärer Form, wahrscheinlich durch Variationen des pH-Werts und Interaktion mit Antioxidantien.^[15] Da keine signifikanten Unterschiede in der Konzentration zwischen den beiden Ernteschritten festgestellt wurden, scheint die sichtliche Cer-Umverteilung wirklich auf einer Auflösung in der Blattstruktur zurückzuführen sein und nicht auf der Verlagerung von zusätzlichem ionischem oder partikulärem Cer aus der Wurzel zu beruhen.

Experimentelles

Das CeO_2 -NP-Referenzmaterial JRCNM02102a (vormals NM-212) wurde vom JRC Nanomaterial Repository bezogen.

Markierung durch Eindiffusion wurde durch tropfenweises Versetzen mit einer Lösung von ^{139}Ce - CeCl_3 in 0,5 M HCl (PerkinElmer), gefolgt von einem 5 h Temperschnitt bei 300 °C, erreicht. Danach wurden die CeO_2 -NPs mit Wasser gewaschen.

Zur Aktivierung wurden die CeO_2 -NPs bei 250 °C unter Vakuum 3 h getrocknet und in die Target-Kapsel gefüllt. Danach wurden die NPs 60 h bei Protonenstrahlströmen von maximal 7,5 μA bestrahlt, was in einem Stromintegral von 450 μAh resultierte.

Auflösungsexperimente wurden mit 3-kDa-Zentrifugenfiltern durchgeführt. Die CeO_2 -NPs wurden mit der salpetersauren Lösung (pH 3) überdeckt, und das ionische Cer wurde durch Zentrifugation bei 14100 g über 60 min entfernt.

Aufnahmeeperimente wurden mit vorkultivierten Pflanzen *Lolium perenne* und *Helianthus annuus* in einem hydroponischen Ansatz unter Schütteln durchgeführt. Die Pflanzen wurden CeO_2 -NPs ausgesetzt, die in Leitungswasser in Konzentrationen von 500 bis 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$ mit 5 mg L^{-1} Fuvinsäurezusatz dispergiert waren. Aufnahmewerte sind das Mittel von $n = 4 \pm$ Standardabweichung.

Weitere experimentelle Details finden sich in den Hintergrundinformationen.

Danksagung

Wir danken für die finanzielle Unterstützung des BMBF im Rahmen des NanoNature-Programmes (FKZ: 03X0144A).

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Cerdioxid · Nanopartikel · Pflanzenaufnahme · Radiochemie

- [1] R. Nair, S. H. Varghese, B. G. Nair, T. Maekawa, Y. Yoshida, D. S. Kumar, *Plant Sci.* **2010**, *179*, 154.
- [2] D. L. Jones, *Plant Soil* **1998**, *205*, 25; C. R. de Vos, H. J. Lubberding, H. F. Bienfait, *Plant Physiol.* **1986**, *81*, 842.
- [3] D. Benito-Alifonso, S. Tremel, B. Hou, H. Lockyear, J. Mantell, D. J. Fermin, P. Verkade, M. Berry, M. C. Galan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 810; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 829; R. Ortega et al., *Part. Fibre Toxicol.* **2014**, *11*, 14; E. J. Park, J. Yi, Y. Kim, K. Choi, K. Park, *Toxicol. In Vitro* **2010**, *24*, 872.
- [4] F. Schwabe, R. Schulin, P. Rupper, A. Rotzetter, W. Stark, B. Nowack, *J. Nanopart. Res.* **2014**, *16*, 2668; F. Schwabe, S. Tanner, R. Schulin, A. Rotzetter, W. Stark, A. von Quadt, B. Nowack, *Metallomics* **2015**, *7*, 466.
- [5] A. C. Johnson, B. Park, *Environ. Toxicol. Chem.* **2012**, *31*, 2582.
- [6] K. J. Dietz, S. Herth, *Trends Plant Sci.* **2011**, *16*, 582; X. Ma, J. Geisler-Lee, J. Geiser-Lee, Y. Deng, A. Kolmakov, *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 3053.
- [7] Y. Ma et al., *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 10667; S. J. Soenen, W. J. Parak, J. Rejman, B. Manshian, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2109.
- [8] G. Pulido-Reyes, I. Rodea-Palomares, S. Das, T. S. Sakthivel, F. Leganes, R. Rosal, S. Seal, F. Fernández-Piñas, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 15613; T. Xia, M. Kovoichich, M. Liong, L. Mädler, B. Gilbert, H. Shi, J. I. Yeh, J. I. Zink, A. E. Nel, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2121.
- [9] H. F. Krug, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12304; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12502.
- [10] H. Hildebrand, K. Franke, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1142; H. Hildebrand, S. Schymura, U. Holzwarth, N. Gibson, M. Dalmiglio, K. Franke, *J. Nanopart. Res.* **2015**, *17*, 278.
- [11] Z. Wu, L. Guo, H. Li, Q. Yang, Q. Li, H. Zhu, *Mater. Sci. Eng. A* **2000**, *286*, 179.
- [12] C. Singh, S. Friedrichs, G. Ceccone, N. Gibson, K. Alstrup Jensen, M. Levin, H. Goenaga Infante, D. Carlander, K. Rasmussen, Cerium Dioxide, NM-211, NM-212, NM-213. Characterisation and test item preparation, European Commission, Luxembourg, **2014**, S. 88.
- [13] O. Oriekhova, S. Stoll, *Chemosphere* **2016**, *144*, 131; F. Schwabe, R. Schulin, L. K. Limbach, W. Stark, D. Bürge, B. Nowack, *Chemosphere* **2013**, *91*, 512; L. Zhao, J. R. Peralta-Videa, A.

Varela-Ramirez, H. Castillo-Michel, C. Li, J. Zhang, R. J. Aguilera, A. A. Keller, J. L. Gardea-Torresdey, *J. Hazard. Mater.* **2012**, 225–226, 131.

[14] A. Kabata-Pendias, *Trace elements in soils and plants*, CRC, Boca Raton, **2011**, S. 505.

[15] F. Muhammad, A. Wang, W. Qi, S. Zhang, G. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 19424; P. Zhang, Y. Ma, Z. Zhang, X.

He, J. Zhang, Z. Guo, R. Tai, Y. Zhao, Z. Chai, *ACS Nano* **2012**, 6, 9943.