

Einsatz von Nano Eisen bei der Sanierung von Grundwasserschäden

1 Zusammenfassung

Zur Sanierung von Umweltschäden wird die Anwendbarkeit einer Reihe von Nanomaterialien untersucht und erprobt. Erste Erfahrungen bestehen mit der Anwendung von Nano Eisen zur Sanierung von Grundwasserschäden. Der Einsatz von Nano Eisen im Untergrund (in situ) ist ein innovatives Sanierungsverfahren, das sich in Deutschland in der Entwicklung befindet und bisher nur in Einzelfällen angewendet wurde, weshalb der Erfahrungsstand noch relativ gering ist.

Das Verfahren wird bisher vor allem bei Grundwasserschäden mit chlorierten Kohlenwasserstoffen angewendet. Unter geeigneten Bedingungen kann es sich durch eine hohe Effektivität und eine kurze Sanierungsdauer auszeichnen.

Nach jetzigem Erkenntnisstand ist das Risiko für den Boden und das Grundwasser sowie für aquatische Organismen durch das eingebrachte Nano Eisen als gering einzuschätzen. Es bestehen jedoch Defizite bei der Erfassung des Verbleibs und der Ausbreitung von Nano Eisen im Grundwasser, da mit der verfügbaren Analytik nicht sicher zwischen technisch hergestelltem Nano Eisen und natürlichem Eisen in der Umwelt differenziert werden kann.

Für die Beurteilung der Nachhaltigkeit des In-situ-Verfahrens zur Grundwassersanierung existiert noch Forschungs- und Entwicklungsbedarf – sowohl hinsichtlich der Umweltverträglichkeit als auch in Bezug auf das Umweltentlastungspotenzial im Vergleich zu alternativen Verfahren.

2 Einleitung und Hintergrund

Die Nanotechnik gilt als eine der Schlüsseltechniken, deren Innovationsdynamik einen wesentlichen Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit und der Beschäftigung leisten kann. Unter Umwelt- und Gesundheitsschutzaspekten ist die Nanotechnik hochinteressant, weil sie Umweltentlastungs- und Ressourceneffizienzpotenziale erwarten lässt. Aber es besteht auch die Besorgnis, dass die Freisetzung von Nanomaterialien¹ zu schädlichen Umwelt- und Gesundheitswirkungen führen kann. Bei der Bewertung nanotechnischer Verfahren, Anwendungen, Produkte und deren Entsorgung muss dies berücksichtigt werden.

¹ Nanomaterialien bestehen aus abgrenzbaren strukturellen Bestandteilen in einer Größenordnung von 1 bis 100 Nanometern ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) in mindestens einer Dimension [siehe auch die Empfehlung der Kommission vom 18.10.2011 zur Definition von Nanomaterialien (2011/696/EU)]. Nanopartikel sind eine Teilmenge der Nanomaterialien und weisen alle drei Dimensionen o. g. Größenordnung auf. In der Umwelt kommen sowohl natürliche als auch anthropogene Nanomaterialien vor. In der Nanotechnik werden technisch erzeugte Nanomaterialien genutzt.

Das Umweltbundesamt begleitet die umweltrelevanten Entwicklungen der Nanotechnik und nimmt Einfluss auf ihre umwelt- und gesundheitsverträgliche Entwicklung, um die Innovationsdynamik in Richtung jener Techniken und Anwendungen zu lenken, die eine effiziente, aber auch umwelt- und gesundheitsverträgliche Nutzung von Ressourcen aufweisen.

Das Umweltbundesamt veröffentlicht Datenblätter für ausgewählte, umweltrelevante nanotechnische Produkte, in denen verfügbare Informationen über Chancen und Risiken ihrer Anwendung dargestellt werden.

Das vorliegende Hintergrundpapier stellt die aktuelle Situation zum Einsatz von Nanoeseisen² und Nanoeseisenprodukten bei der Sanierung von Grundwasserschäden dar und bildet die Grundlage für das UBA-Datenblatt „Einsatz von Nanoeseisen bei der Sanierung von Grundwasserschäden“.

3 Beschreibung des Einsatzgebietes

Derzeit wird die Anwendbarkeit einer Reihe verschiedenartiger Nanomaterialien wie Zeolithe³, Kohlenstoffnanoröhren (CNT)⁴, Dendrimere⁵, SAMMS⁶, Enzyme sowie von Nanopartikeln aus verschiedenen Edelmetallen, Metallen und Metalloxiden unter anderem zur Sanierung von Umweltschäden oder zur Abwasserreinigung untersucht.

Nanoeseisen und Nanoeseisenoxid sind für verschiedene technische Anwendungen von Interesse. Erste Berichte der Anwendung datieren aus dem Jahr 1997 (Wang, Zhang 1997). Weithin bekannt ist die medizinische Anwendung von Nanoeseisenoxid zur Krebserkennung und gezielten Behandlung (Wärmetherapie). Bei der Verarbeitung von Kunststoffen kann der Zusatz von oxidischen Nanopartikeln als Erwärmungshilfe dienen und auf diese Weise die Produktivität der Kunststoffherstellung erhöhen. In Farben dienen sie der Stabilisierung und Pigmentierung. Beschichtetes oder oberflächenbehandeltes Nanoeseisen⁷ wird auch zur Sanierung von Grundwasserschäden und belasteten Böden angewendet.

Erste Erfahrungen lassen erwarten, dass Umweltschäden durch die Anwendung von Nanotechniken besser, schneller und kostengünstiger saniert werden können.

3.1 Sanierungserfordernis

Grundwasserschäden entstehen zum Beispiel durch unsachgemäßen Umgang mit umweltgefährdenden Stoffen, durch Havarien oder durch unsachgemäße Lagerung, Behandlung oder Ablagerung von Abfällen. Zur Grundwassersanierung wurde in der Vergangenheit überwiegend das so genannte Pump-and-Treat-Verfahren angewendet. Dabei wird das verunreinigte Grundwasser über speziell dafür errichtete Sanierungsbrunnen

² Synonyme für Nanoeseisen: nullwertiges Nanoeseisen [nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI), nanoskaliges nullwertiges Eisen]

³ Zeolithe sind kristalline Alumosilikate, die sich aus den Grundbausteinen SiO₄-Tetraeder und AlO₄-Tetraeder zusammensetzen.

⁴ Kohlenstoffnanoröhren (englisch: carbon nanotubes, CNT) sind molekulare Nanoröhren aus Kohlenstoff.

⁵ Dendrimere: chemische Verbindungen, deren Verzweigungsstruktur einem Baum ähnelt.

⁶ SAMMS = Self-Assembled Monolayers on Mesoporous Supports

⁷ als Nanoeseisen werden im Weiteren Nanopartikel bezeichnet, bei denen nullwertiges Eisen als Elektronendonator für den Dekontaminationsprozess fungiert

gefördert und in einer am Standort (on site) installierten Anlage beispielsweise mit Aktivkohle gereinigt.

Wegen der oftmals langen Sanierungszeiten und den damit verbundenen hohen Betriebskosten hydraulischer Sanierungsverfahren, bei denen die Sanierungszielwerte häufig nicht erreicht werden konnten, wurden alternative, innovative Verfahren entwickelt. In Deutschland kommen diese bereits seit den 1990er Jahren direkt im Untergrund (in situ) zum Einsatz. Dazu zählen reaktive Reinigungswände (permeable reaktive Barrieren), die von kontaminiertem Grundwasser durchströmt werden und in denen z. B. metallisches granulares Eisen als umweltverträgliches, kostengünstiges Reduktionsmittel verwendet wird.

Bei der In-situ-Anwendung von Nanoeseisen handelt es sich um eine innovative, noch nicht etablierte Methode zur Grundwassersanierung. Dabei wird speziell behandeltes, hochreaktives Nanoeseisen in die gesättigte Bodenzone injiziert, wo es mit den Schadstoffen reagiert. Unter geeigneten Randbedingungen kann die Grundwassersanierung mit Nanoeseisen – insbesondere im Vergleich zum Pump-and-Treat-Verfahren – in wesentlich kürzerer Zeit eine deutlich höhere Effektivität aufweisen⁸.

3.2 Behandelbare Schadstoffe

Partikel, bei denen nullwertiges, nanoskaliges Eisen als Elektronendonator für den Dekontaminationsprozess fungiert, werden im Weiteren zusammenfassend als Nanoeseisen bezeichnet. Mit Nanoeseisen lässt sich ein breites Spektrum von organischen Substanzen behandeln (Zhang 2003; Müller et al. 2006):

- halogenierte Methane (Tetrachlormethan, Trichlormethan, Bromchlormethan); nicht jedoch Di- und Chlormethan;
- chlorierte Ethene (Tetra- und Trichlorethen, 1,1-Dichlorethen, cis und trans 1,2-Dichlorethen, Chlorethen);
- chlorierte Ethane [Hexa- und Pentachlorethan (PCE), 1,1,1,2- und 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,1,2- und 1,1,1-Trichlorethan (TCE), 1,1-Dichlorethan (DCE)], nicht jedoch 1,2-Dichlorethan;
- weitere polychlorierte Kohlenwasserstoffe (wie polychlorierte Biphenyle und polyhalogenierte Dibenzodioxine);
- Chlorbenzene (Hexa-, Penta-, Tetra-, Tri- und Dichlorbenzen, Chlorbenzen);
- einige halogenierte Herbizide und Pestizide (wie DDT, Lindan);
- Pentachlorphenol;
- Nitrotoluene [z. B. Trinitrotoluen (TNT)];
- Methyl-tertiär-butylether (MTBE).

Aromatische Ringsysteme werden durch Reaktion mit Nanoeseisen nicht abgebaut, da das Reduktionsvermögen dafür nicht ausreichend ist (Parbs, Birke 2005). Daher müssen bei der

⁸ Bei In-situ-Sanierungsverfahren braucht das kontaminierte Grundwasser nicht gefördert und oberirdisch behandelt zu werden; ebenso muss kein verunreinigter Boden ausgehoben und gereinigt werden.

Behandlung chlorierter aromatischer Verbindungen die als Endprodukte entstehenden dechlorierten Aromaten gegebenenfalls in weitere Sanierungsmaßnahmen eingebunden werden (Müller et al. 2006).

Anorganische Ionen und Metalle werden bei Redoxreaktionen mit Nanoeisen in die elementare oder eine unlösliche Form überführt und fallen aus:

- metallische und nichtmetallische Anionen [wie Dichromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), Arsenat (AsO_4^{3-}), Perchlorat (ClO_4^-), Nitrat (NO_3^-), Selenat (SeO_4^{2-}), Molybdat (MoO_4^{2-})];
- metallische Kationen (z. B. Kadmium, Kobalt, Zinn, Nickel, Blei, Kupfer).

Vorwiegend wird Nanoeisen zur Sanierung von Grundwasserschäden durch leicht- und schwerflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe⁹ angewendet. Allerdings ist es in jedem Einzelfall erforderlich, die Eignung des Verfahrens nachzuweisen.

3.3 Herstellung und Eigenschaften der Produkte

Nanoeisen kann in sehr unterschiedlichen Formulierungen auftreten. Die Unterschiede ergeben sich vor allem durch den Herstellungsprozess und die Kombination mit anderen Materialien (Köber, Kopinke 2007). Beispielhaft seien genannt:

- nullwertiges Nanoeisen (nZVI);
- Nanopartikel mit einem Kern aus elementarem (nullwertigem) Eisen und einer Beschichtung aus Eisenoxiden (z. B. RNIPTM)¹⁰;
- bimetallische Nanopartikel (BNP): mit Katalysatoren (Platin, Palladium, Gold, Nickel) beschichtete Nanopartikel (z. B. NanoFeTM);
- mit Nanoeisen belegte Mikroaktivkohle (Carbo-Iron®);
- PolyMetallixTM -Partikel, die sich als Aggregate oder Komplexe von sphärisch angeordneten Eisenclustern beschreiben lassen. Partikel, die kleiner als 100 nm sind, zeigen knotenähnliche Cluster-Ketten.

Nanoeisenpartikel können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden (Müller et al. 2006; Köber, Kopinke 2007; ALENCO 2007; Müller, Nowack 2010), so z. B. durch

- mechanische Zerkleinerung von grobkörnigem Eisen oder Mikropartikeln;
- chemische Reduktion von gelösten Eisensalzen (z. B. Eisenchlorid) mit Natriumborhydrid in Wasser. Die so hergestellten amorphen Partikel werden als Fe/B bezeichnet. Ihre Größe beträgt 10 bis 100 nm (Durchschnittsgröße 50 ± 15 nm), die spezifische Oberfläche beträgt dann 15 bis 50 m²/g;
- Reduktion von Eisenoxid über hohe Temperaturen (350 bis 600°C) mit Wasserstoff: Es entstehen reaktive Nanoeisenpartikel (RNIPTM, Fa. TODA KOGYO) mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 70 nm und einer spezifischen Oberfläche von 30 m²/g, die als wässrige Suspension angeboten werden;

⁹ chlorierte Kohlenwasserstoffe sind häufig auftretende Grundwasserkontaminanten; die Stoffe sind zum Teil persistent, toxisch oder karzinogen.

¹⁰ RNIP: reactive nano scale iron particle

- einen mehrstufigen Reaktionsprozess (ausgehend von FeSO₄) mit gezielter Einstellung der Reaktionsbedingungen und einem spezifischen Aufbereitungsprozess;
- Erhitzen von Eisenpentacarbonyl auf 200 bis 250°C: Es entstehen Nano-eisen (Teilchengröße etwa 5 nm) und Kohlenmonoxid.

Thermisch hergestelltes, fein verteiltes nullwertiges Eisen reagiert an der Luft heftig mit Sauerstoff. Im Untergrund ist die Ausbreitung der Nano-eisenpartikel aufgrund ihrer Adsorption an die Aquifermatrix begrenzt. In der gesättigten Bodenzone beträgt die Reichweite von nicht oberflächenbehandeltem Nano-eisen wenige Millimeter bis zu mehreren Dezimetern. Ursache für eine schnelle Abnahme der Reaktivität ist die Oxidation des Nano-eisens. Darüber hinaus neigen nicht beschichtete Nano-eisenpartikel zur Agglomeration, was ihre Mobilität zusätzlich einschränkt.

Um den Transport des Nano-eisens zu den Schadstoffen im Untergrund zu ermöglichen, müssen die Partikel modifiziert werden:

- Zur Erreichung einer höheren Mobilität werden die Oberflächeneigenschaften des Nano-eisens durch Zusätze verändert (Schrick et al. 2004).
- Die Stabilität von Nano-eisen lässt sich durch Emulgierung oder durch Komplexbildung mit natürlichen organischen Substanzen erhöhen, sodass sich diese Komplexe über längere Distanzen fortbewegen können (Gilbert et al. 2007).
- Es werden wässrige Kolloidsuspensionen hergestellt, denen Stabilisatoren zugesetzt werden, um die Stabilität und Mobilität der Nano-eisenpartikel zu verbessern. Die Formulierung der Suspension und die Beimengung von Hilfsstoffen (z. B. Tensiden) verändern die Aggregations- und Transporteigenschaften und haben den größten Einfluss auf die Ausbreitung im Grundwasserleiter (De Boer et al. 2009).
- Nano-eisen wird durch Einmischung in ein Öl-Tensid-Gemisch hydrophobisiert (Emulsified Zero-Valent Iron, EZVI). Dieses kann speziell zur Sanierung von Schadstoffherden, die aus nicht wässrigen Phasen (NAPL) bestehen, genutzt werden, da sich die hydrophoben Tröpfchen besser als herkömmliches Nano-eisen mit der NAPL-Phase vermischen (Quinn et al. 2005). Die Formulierung der Suspension und die Beimengung von Hilfsstoffen (z. B. Tensiden) verändert die Aggregations- und Transporteigenschaften (De Boer et al. 2009).
- Eine Verbesserung der Mobilität im Untergrund lässt sich erwarten, wenn kolloidale (Mikro)Aktivkohle mit Nano-eisenpartikeln belegt wird (Carbo-Iron[®], enth. 20 Gew.-% nullwertiges Nano-eisen), wodurch sich die Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle mit der reduzierenden Wirkung von nullwertigem Eisen verbinden, denn Carbo-Iron[®] mischt sich gut mit NAPL-Phasen ¹¹ (MacKenzie et al. 2008). Es ist sowohl zur Quellensanierung als auch – aufgrund seiner relativ hohen Mobilität – zum Aufbau von In-situ-Sorptions-Reduktions-Barrieren im kontaminierten Grundwasserleiter geeignet.

Die Reaktivität des Nano-eisens lässt sich beispielsweise durch Oberflächenbehandlung oder Beschichtung (Coating) verbessern:

¹¹ NAPL: non aqueous phase liquid

- Nanoeisenpartikel werden mit Katalysatoren beschichtet (z. B. Palladium, Nickel, Platin, Silber, Kupfer), um die Reaktivität gegenüber chlorierten Schadstoffen zu erhöhen. Vermutlich unterstützt das zugesetzte, weniger reaktive Metall die Oxidation des Eisens und den Elektronentransfer oder sie katalysieren, wie im Fall von Palladium, die Chlorabspaltung und Reduktion (U.S. EPA 2008). Diese bimetallischen Nanopartikel (BNP) besitzen eine wesentlich höhere chemische Reaktivität als das reine Nanoeisen. Palladium-Eisen-BNP (99,9 % Eisen, < 0,1 % Palladium) sind kommerziell erhältlich und werden am häufigsten angewendet. BNP zeigten in Tests im Labormaßstab ein doppelt so hohes Abbauvermögen wie reine Nanoeisenpartikel (US EPA 2008).
- Nanoeisenpartikel werden mit Überzügen aus Polyelektrolyten¹² modifiziert (Saleh et al. 2007; Phenrat et al. 2011). Auch können sie z. B. mit Silikat oder Dextran beschichtet werden. Die beschichteten Nanopartikel haben eine negative Oberflächenladung, wodurch die Agglomeration der Partikel verzögert und damit ihre Reaktivität erhöht wird. Auch adsorbieren solche Nanoeisenpartikel besonders an den Grenzflächen zwischen den hydrophoben organischen Kontaminanten (NAPL) und dem Wasser.
- Ein Nanoeisenkern wird mit kolloidaler Aktivkohle oder mit eisen- und borhaltigen Oxiden (z. B. kristallinem Magnetit) ummantelt. Es entstehen reaktive Partikel mit einer Halbwertszeit von etwa 90 bis 100 Tagen bei einem Gleichgewichts-pH-Wert von 8,9 (Köber, Kopinke 2007).

3.4 Durchführung der In-situ-Grundwassersanierung

3.4.1 Rechtsrahmen und Voraussetzungen

Auf internationaler Ebene ist der Prozess einer Koordination rechtlich verbindlicher Regelungen in Bezug auf die Nanotechnik noch im Aufbau. Die ISO¹³ und die OECD¹⁴ sind die aktivsten Foren, um weltweit einheitliche Prüf-, Bewertungs- und Regulierungsprozesse voranzutreiben.

Die USA zeichnen sich durch eine sehr aktive und strategische Forschungsförderung im Rahmen der National Nanotechnology Initiative aus. Die Anpassung bestehender Regelungen und Prozesse sowie ein Regulierungsansatz der US EPA¹⁵ von 2011, nach dem Nanomaterialien als signifikant neue Verwendungen anzusehen sind, deren Herstellung, Import und Verarbeitung den Behörden angezeigt werden müssten, werden noch kontrovers diskutiert. Bisher enthält keines der relevanten Bundesgesetze nanospezifische Vorgaben (SRU 2011).

¹² Polyelektrolyte: wasserlösliche Verbindungen mit großer Kettenlänge ([Polymere](#)), die kationische oder anionische dissoziierbare Gruppen tragen (z. B. Olefin-Maleinsäure-Kopolymer)

¹³ ISO: Internationale Standardisierungs-Organisation

¹⁴ OECD: Organisation zur ökonomischen Zusammenarbeit und Entwicklung

¹⁵ US EPA: Environmental Protection Agency

Auf EU-Ebene ist die Anwendung von Nanoeisen bislang nicht reguliert. Eisen wurde gem. der REACH-Verordnung¹⁶ von diversen Unternehmen registriert. Die von der ECHA¹⁷ veröffentlichten Registrierungsinformationen enthalten keine spezifischen Angaben zu Nanoeisen. Die Genehmigung von Projekten liegt in der Verantwortung der nationalen Behörden auf lokaler oder Länderebene (ObservatoryNANO 2011).

In Großbritannien schlug die Royal Commission on Environmental Pollution u. a. ein verpflichtendes Melderegister für synthetische Nanomaterialien und gesetzliche Mitteilungspflichten bei Gefahrenverdacht vor (RCEP 2008). Die britische Regierung setzt hingegen auf ein freiwilliges Berichtssystem. In ihrer 2010 veröffentlichten Nanotechnologie-Strategie kündigte sie an, das Berichtssystem auf nanomaterialhaltige Produkte auszudehnen (HM Government 2010, in: SRU 2011).

Aufgrund der unterschiedlichen gesetzlichen Anforderungen an international operierende Unternehmen setzten viele Unternehmen auf freiwillige Verhaltensregeln, die die verschiedenen rechtlichen Anforderungen zusammenführen (Hessen Nanotech 2011).

Die Sanierung schädlicher Bodenveränderungen und Altlasten sowie durch schädliche Bodenveränderungen oder Altlasten verursachter Verunreinigungen von Gewässern wird in Deutschland durch das Bundes-Bodenschutzrecht geregelt (§ 4 BBodSchG¹⁸: Pflichten zur Gefahrenabwehr; Anhang 3 BBodSchV¹⁹: Anforderungen an die Sanierungsuntersuchung und den Sanierungsplan). Auf der Grundlage einer abschließenden Gefährdungsabschätzung entscheidet die zuständige Behörde, ob und wie eine Grundwasserverunreinigung zu sanieren ist. Die Sanierungsuntersuchung hat zum Ziel, das vorzugswürdige Maßnahmenkonzept abzuleiten. Dieses enthält auch Maßnahmen zur Sanierungskontrolle und, soweit erforderlich, Überwachungsmaßnahmen im Rahmen der Nachsorge. Die Sanierung erfolgt nach diesem einzelfallbezogenen Sanierungs- und Monitoringkonzept. Wenn nach Abschluss der Sanierung ein relevantes Schadstoffpotenzial (Restkontamination) im Untergrund verblieben ist, kann die Behörde Kontrollmaßnahmen anordnen.

Eine effiziente In-situ-Sanierung ist nicht nur von den Eigenschaften der Nanoeisenpartikel, sondern auch von weiteren Kriterien abhängig, so z. B. von der am Injektionsort vorhandenen Schadstoffmenge, der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Suspension oder den hydrogeologischen und hydrochemischen Standorteigenschaften. So ist Nanoeisen bei einem höheren pH-Wert und unter stark reduzierenden Bedingungen länger und stärker reaktiv. Nach ITVA²⁰ (2010) ist das Gesamtsystem Boden – Wasser – Schadstoff zu betrachten.

¹⁶ REACH: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien). REACH-Verordnung (EG) Nr. 1907/2006: EU-Chemikalienverordnung, die am 1. Juni 2007 in Kraft getreten ist.

¹⁷ ECHA: European Chemicals Agency

¹⁸ Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten vom 17. März 1998 (BGBl. I S. 502), zuletzt geändert durch Artikel 3 des Gesetzes vom 9. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3214)

¹⁹ Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 23. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3758).

²⁰ ITVA: Ingenieurtechnischer Verband für Altlastenmanagement und Flächenrecycling e. V.

Daher müssen für den erfolgreichen Einsatz eines In-situ-Grundwassersanierungsverfahrens verschiedene standortbezogene Voraussetzungen erfüllt und Parameter bekannt sein. Soll Nanoeisen zur Grundwassersanierung eingesetzt werden, sind das insbesondere

- geologische, hydrogeologische und hydrochemische Kenndaten;
- Ausdehnung und Lokalisierung der Schadstoffquellen und hoch belasteter Bereiche;
- Art, Konzentration, Masse und Verteilung der Schadstoffe als Grundlage zur Ermittlung der zu ihrer Reduktion erforderlichen Masse an Nanoeisen;
- Faktoren, die die Mobilität des Nanoeisens im Untergrund bestimmen, wie Zusammensetzung und Eigenschaften der Bodenmatrix, bevorzugte Fließpfade, hydraulische Eigenschaften des Aquifers (Fließgeschwindigkeit und Ionenstärke des Grundwassers);
- Milieubedingungen und Grundwasserbeschaffenheit (wie pH-Wert, Redoxpotenzial, Konzentration des gelösten Sauerstoffs, Nitrat-, Nitrit-, Karbonat-, Hydrogenkarbonat- und Sulfatkonzentration).

Für In-situ-Sanierungsverfahren sind nach ITVA (2010) spezifische Planungsgrundlagen zu beachten.

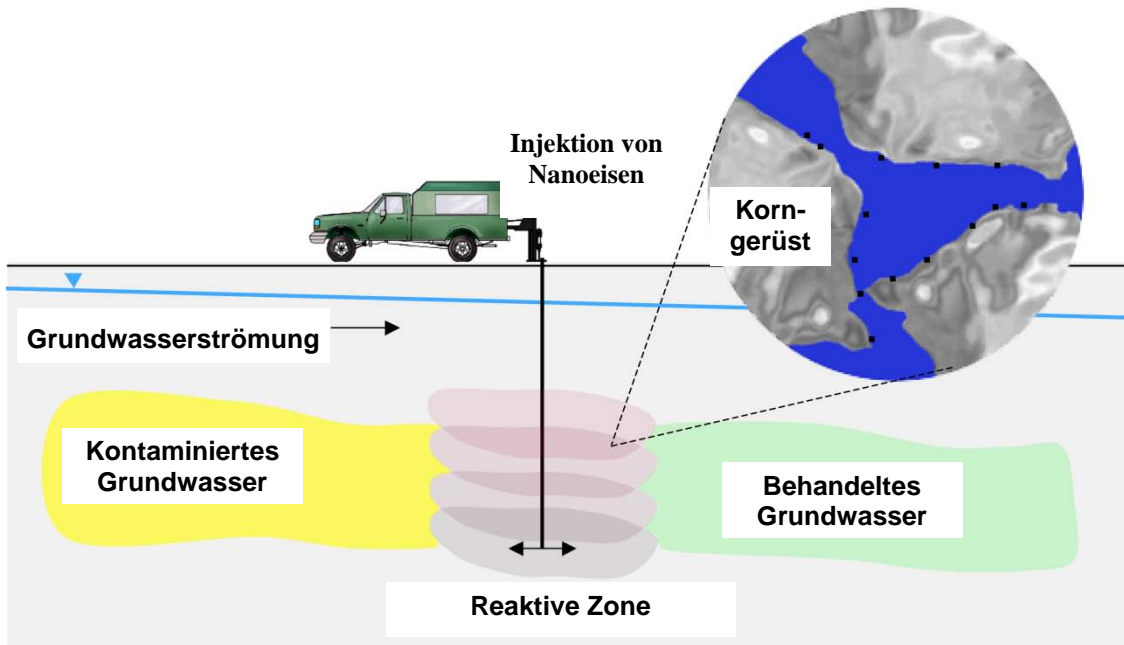
- Eine detaillierte Erkundung des Schadensherdes mit einem kleinskaligen Raster im Meterbereich ist unbedingt erforderlich.
- Laborversuche zur Ermittlung des Reduktionsmittelbedarfs, des Stoffumsatzes und der Abbauprodukte sowie zur Transportbestimmung (Reichweitenabschätzung) sind vorzunehmen.
- Auf der Grundlage der gewonnenen Daten ist ein Sanierungs- und Monitoringkonzept zu erstellen, das eine Langzeitprognose des Schadstoffabbaus sowie Nachsorgemaßnahmen enthält und von der zuständigen Behörde zu akzeptieren / genehmigen ist. Die Genehmigungsvoraussetzungen und die Art der erforderlichen Genehmigungen (z. B. wasserrechtliche Erlaubnis) sind im Einzelfall mit der zuständigen Behörde abzustimmen.
- Pilotinjektionen im Feld zur Bestimmung der Reichweiten und Infiltrationsparameter, des Stoffumsatzes im Feld, der Rekontaminationseffekte und der möglichen Freisetzung von Abbauprodukten oder anderen Stoffen. Weitere Feldversuche, z. B. auch Tracerversuche, sowie versuchsbegleitende Probennahmen und Analytik sind dringend angeraten.

Vor einer Anwendung von Nanoeisen müssen auch die Konzentration, der Wasseranteil und der kolloidale Zustand der Suspension im Feldversuch erprobt werden.

3.4.2 Einbringung in den Untergrund

Die Anwendung von Nanoeisen (elementarem Nanoeisen oder Aktivkohle-Nanoeisen-Composit-Partikeln) erfolgt in Form einer wässrigen Suspension mit Konzentrationen zwischen ca. 1 g/l und 30 g/l (Müller et al. 2006). Die Suspension wird mithilfe von Injektionspegeln über Packersysteme gezielt in den kontaminierten Bereich des Grundwasserleiters eingebracht. Ziel ist eine gleichmäßige Verteilung der Partikel im Grundwasser und eine "Vermischung" mit dem Schadstoff (ITVA 2010).

Abb. 1: Injektion von Nano-eisen zur Grundwassersanierung (nach Tratnyek, Johnson 2006)



aus Martens et al. 2010)

Wenn die Injektion mithilfe der auch zur Quellenerkundung geeigneten Direct-Push-Technik erfolgt, kann unmittelbar auf Erkundungsbefunde reagiert und auf eine große Zahl von Grundwassermessstellen zur Sanierungskontrolle verzichtet werden (Köber, Kopinke 2007).

Die Abstände zwischen den Injektionsstellen richten sich u. a. nach der Korngröße der Bodenmatrix und betragen zumeist einen bis wenige Meter. Eine effektive Sanierung ist meist nur mit mehreren Injektionen erreichbar (Gavaskar et al. 2005; Lorenz et al. 2008). Die Reaktionszeit beträgt mehrere Tage bis Wochen (max. etwa ein halbes Jahr). Zum Ausbreitungsradius der Nano-eisenpartikel gibt es in der Literatur keine gesicherten Angaben (mehrere Meter bis –zig Meter).

3.4.3 Chemische Reaktionen

Nano-eisen besitzt eine 10- bis 1000fach höhere Reaktivität als granulares Eisen. Die Partikeldurchmesser betragen 5 bis 100 nm (zum Vergleich: Feinporen < 200 nm, granulares Eisen 500.000 nm). Die höhere Reaktivität des Nano-eisens wird durch die große spezifische Oberfläche im Verhältnis zum Partikeldurchmesser hervorgerufen (Tabelle 1).

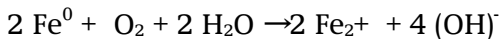
Tab 1: Partikeldurchmesser und spezifische Oberfläche von Nano-, Mikro- und Granulareisen (Müller et al. 2006)

	Nano-eisen ¹⁾	Mikro-eisen ¹⁾	Granulares Eisen ²⁾
Partikeldurchmesser (nm)	10 (5 ³⁾ -100	150.000	500.000
spezifische Oberfläche (m ² /g)	30 (10-50 ⁴⁾)	0,1 - 1	0,04

Quellen: 1) Nurmi et al. 2005 2) Huang et al. 2003 3) Müller, Nowack 2010 4) U.S. EPA 2008

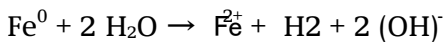
Elementares, nullwertiges Nano-eisen ist ein effektives Reduktionsmittel, das bei Reduktion des Reaktionspartners zu Fe(II) oxidiert. Es kann als Elektronendonator für Dekontaminationsprozesse (z. B. für die Dechlorierung von chlorierten Kohlenwasserstoffen)

fungieren. Im Grundwasser reagiert es mit gelöstem Sauerstoff (ggf. auch mit Sulfat und Nitrat) und Wasser unter Bildung von Eisen- (Fe^{2+}) und Hydroxidionen (OH^-) (Parbs, Birke 2005):

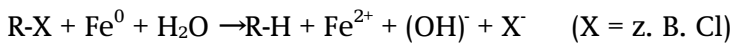


Im Einflussbereich der Injektionsstelle steigt in schwach gepufferten Systemen kurzzeitig der pH-Wert, das Redoxpotenzial nimmt deutlich ab. Der Anstieg des pH-Wertes führt zu einer Verschiebung des Karbonatgleichgewichts hin zum $(\text{CO}_3)^{2-}$ und fördert die Fällung von Karbonaten (im Wesentlichen CaCO_3 und FeCO_3). Dadurch verringert sich die Grundwasserhärte unter neutralen bis basischen Bedingungen. Neben Eisenkarbonaten können Eisenoxide, Eisenhydroxide oder Eisensulfide entstehen, die gleichfalls ausfallen.

Sobald Sauerstoff, Sulfat und Nitrat aufgebraucht sind, entstehen bei der Reaktion des Nanoeisens mit dem Wasser Eisenionen (Fe^{2+}), Wasserstoff (H_2) und Hydroxidionen (OH^-):



Infolge dessen bilden sich anaerobe Verhältnisse heraus, unter denen das restliche Nanoeisen mit den Schadstoffen reagieren kann:



Als Endstufe des Abbaus chlorierter Kohlenwasserstoffe bilden sich Kohlendioxid (CO_2), Wasser (H_2O) und lösliche Chlorsalze.

Bei der Reaktion des Nanoeisens mit Metallionen bilden sich unlösliche Salze, z. B. Karbonate oder Sulfide, die ausfallen oder an neugebildete Eisen(hydr)oxide sorbieren. Chrom(VI) als Chromat (CrO_4)²⁻ wird über die Reaktion mit Nanoeisen zu Chrom(III) reduziert, das anschließend als Chromit ausfällt (ITVA 2010). Arsen(III)- und Arsen(V)-Ionen adsorbieren spontan an den bei der Korrosion des nullwertigen Eisens gebildeten Eisenoxiden /-hydroxiden und werden durch nachfolgende Korrosionsschichten eingeschlossen (Kanel et al. 2005).

Die sich im Untergrund einstellenden reduzierenden Verhältnisse können anaerobe mikrobielle Abbauprozesse (reduktive Dechlorierung) fördern: Der aus der Eisen- H_2O -Reduktion entstandene Wasserstoff kann LCKW²¹-verwertenden Mikroorganismen als Elektronendonator zur Verfügung stehen. Durch die Verringerung der Schadstoffkonzentration in den Hochlastbereichen kann sich die biologische Aktivität noch erhöhen (Alvarado et al. 2010).

Bei drei dokumentierten Fällen wurden in den ersten Wochen nach der Injektion der Suspension Schadstoffreduktionsraten bis über 90 % ermittelt. Die Sanierungsdauer betrug 30 bis 111 Tage (Lorenz et al. 2008). In Feldversuchen betragen realistische Abbauraten innerhalb eines Jahres zwischen 60 und 80 %. Eine Schadstoffverminderung bis zu 99 % konnte in einigen Projekten und in Batchversuchen erreicht werden (Müller, Nowack 2010).

3.4.4 Sanierungskontrolle und Überwachung

Der Sanierungsverlauf wird an repräsentativen Grundwassermessstellen (Monitoringbrunnen) kontrolliert. Dazu wurde eine Messtechnik entwickelt, die es erlaubt, die Injektion der Nanoeisensuspensionen kontinuierlich zu überwachen und so die Eisenausbreitung zeitlich zu verfolgen (De Boer et al. 2009).

²¹ LCKW: leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe – Derivate von Methan, Ethan und Ethen

- Der Abbau der chlorierten Kohlenwasserstoffe wird nachgewiesen, indem Art und Menge der Abbauprodukte sowie andere Parameter überwacht werden:
- Abbauparameter (wie Trichlorethylen, cis- und trans-1,2-Dichlorethylen, Vinylchlorid, Chlorid, Ethen, Methan, gelöster organisch gebundener Kohlenstoff);
- Veränderungen der hydrochemischen Parameter wie Nitrat, Sulfat, Sauerstoff, Eisen_{gesamt}, Eisen(II), Mangan;
- physikalische Feldparameter wie Redoxpotenzial, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit.

Wenn nach der Grundwassersanierung eine relevante Restkontamination im Untergrund verblieben ist und es beispielsweise zu Reboundeffekten²² kommen kann, sollte die Dauerhaftigkeit des Sanierungserfolgs überwacht werden.

Bislang wurden weder eine Schadstoffmobilisierung noch eine Anreicherung chlorierter Abbauprodukte oder eine Ausbreitung in andere Umweltmedien nachgewiesen.

3.5 Besonderheiten und Limitierung des Verfahrens

Der Ausbreitungsradius der Nanoeisensuspension hängt insbesondere von der Konzentration des Nanoeisens, der hydraulischen Durchlässigkeit des Untergrundes (Korngrößenverteilung des Aquifers, bestehende Fließwege), der Fließgeschwindigkeit des Grundwassers, dem Injektionsdruck sowie der Injektionsrate und -dauer ab (Müller et al. 2006, De Boer et al. 2007).

Die Effizienz des Verfahrens ist limitiert durch

- eine unzureichende Kenntnis der Aquiferbeschaffenheit, der bevorzugten Fließwege und des Schadensherdes;
- eine ungleichmäßige Verteilung des Nanoeisens im Grundwasser durch Agglomeration der Nanopartikel oder -kolloide sowie ihre starke Adsorption an die Bodenmatrix;
- die Schadstoffkonzentration in der gesättigten Bodenzone;
- die Reaktion des Nanoeisens auch mit Wasserinhaltsstoffen wie Nitrat, Sulfat oder Sauerstoff;
- standortspezifische Nebenreaktionen (wie das Absinken des Redoxpotenzials und eine Verringerung der Grundwasserhärte unter pH-neutralen oder basischen Bedingungen).

Ein unerwünschter Effekt entsteht, wenn agglomerierte Nanopartikel die Poren der Bodenmatrix verstopfen und dadurch ein Durchströmen des kontaminierten Grundwassers verhindern.

3.6 Stand der Verfahrensanwendung

Eine „Auswertung internationaler Fachliteratur zu In-situ-Anwendungen in der gesättigten Zone bei der Altlastenbearbeitung“ der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) (Lorenz et al. 2008) befasste sich mit Sanierungsfällen, bei denen physikalische, chemische und biologische In-situ-Verfahren zum Einsatz kamen. In 7 % der 94 ausgewerteten

²² Reboundeffekt: Wiederanstieg der Schadstoffkonzentration nach Unterbrechung oder Abschluss einer Dekontaminationsmaßnahme aufgrund von Desorptionsprozessen

Sanierungsprojekte wurde Nanoeisen angewendet. Besonders in Nordamerika ist die Entwicklung der Nanoeisentechnologie bereits in vollem Gange (siehe Anhang, Anwendungsbeispiele): In den USA wurde bei 10 % aller Boden- und Grundwassersanierungen Nanoeisen eingesetzt, während in Europa dies nur in wenigen Fällen geschah (ObservatoryNANO 2011).

In Deutschland befindet sich das Verfahren noch in der Entwicklung, weshalb der Erfahrungsstand gering ist. Eine Erhebung des Altlastenausschusses (ALA) der LABO über durchgeführte und laufende In-situ-Sanierungsmaßnahmen im gesättigten Bereich und über MNA-Konzepte²³ wurde fortgeschrieben (ALA 2009). Der unveröffentlichte Bericht enthält Angaben zu 269 In-situ-Fällen (+88 % im Vgl. zur Erhebung von 2007)²⁴. Die Fälle mit Nanoeisen (4 Fälle, +33 % im Vgl. zur Erhebung von 2007) betreffen ein aufgegebenes Vorhaben, Vorstudien zur Prüfung der Anwendbarkeit des Verfahrens, eine abgeschlossene Anwendung zur Optimierung einer Pump-and-Treat-Grundwassersanierung sowie eine weitere abgeschlossene Anwendung.

Nach einer Länderumfrage des ALA zur In-situ-Anwendung von Nanoeisen im Zusammenhang mit Altlastensanierungen (UBA 2010) gab es in fünf Bundesländern keine diesbezüglichen Erfahrungen. In einem Bundesland fand ein Laborversuch mit negativem Ergebnis statt (anstelle eines relevanten Schadstoffabbaus erfolgte ein Übergang der LCKW in die Gasphase). In einem anderen Bundesland wurden mehrere Versuche im Technikumsmaßstab durchgeführt. In einem Bundesland fand eine Testinjektion statt, ein Bundesland unternahm einen Pilotversuch zur Sanierung von Kontaminationen im Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Bodenzone und ein Bundesland benannte eine großtechnische Anwendung, die 2006 erfolgte (siehe Anhang, Anwendungsbeispiele).

3.7 Kosten

Die Kosten einer LCKW-Grundwassersanierung mit Nanoeisen hängen stark von den Randbedingungen des Einzelfalles ab (Rissing 2007):

- Ausmaß und Tiefenlage des Schadensherdes;
- Schadstoffmasse;
- Inhomogenität und Durchlässigkeit der zu behandelnden Matrix;
- Sanierungsziel;
- Umfang der Auflagen für Sicherung und Überwachung;
- Wassereinleitungsmöglichkeiten;
- Umfang der Abwasser-/Abluftbehandlung;
- Nachsorgekosten.

²³ MNA: Monitored Natural Attenuation (Überwachung der natürlichen Schadstoffminderung)

²⁴ Der Einsatz chemischer Verfahren und Verfahrenskombinationen nahm am stärksten zu (45 Fälle, + 221 %).

Unter der Voraussetzung, dass die Eignung des Verfahrens im konkreten Fall nachgewiesen wurde, kann sich im Vergleich mit anderen Grundwassersanierungsverfahren (insbesondere mit On-Site-Verfahren) der Einsatz von Nanoeseisen als deutlich kostengünstiger erweisen²⁵.

4 Umweltverhalten und Umweltwirkungen

4.1 Verhalten in Boden und Grundwasser

Im Unterschied zum geschlossenen Einsatz von Nanopartikeln, wie in technischen Filtersystemen zur Abwasserbehandlung, wird Nanoeseisen zur Grundwassersanierung direkt (umweltoffen) in den Grundwasserleiter eingebracht.

Aufgrund seiner schlechten Dispergierbarkeit, rascher Agglomeration/Aggregation sowie Wechselwirkungen mit der Matrix des Untergrundes wird die Beweglichkeit von unbehandeltem Nanoeseisen generell als gering eingeschätzt (Phenrat et al. 2007). Zur Verbesserung der Sanierungseffektivität wurden Methoden entwickelt, die die Beweglichkeit und Stabilität der Partikel verbessern und ihre Reaktivität erhöhen (s. Abschn. 3.3).²⁶ Dass sich die Nanoeseisenpartikel mit dem Grundwasser über ihren begrenzten Einsatzort hinaus weiter ausbreiten, wird als eher unwahrscheinlich angesehen.

Das Risiko für den Boden und das Grundwasser wird als gering eingeschätzt (Lorenz et al. 2008), da das reaktive nullwertige Nanoeseisen relativ schnell zu ungefährlichem Fe(II) oxidiert wird. Unter Standardumweltbedingungen oxidiert Eisen(II) im Grundwasser spontan in Eisen(III) und fällt als Eisenhydroxid (Rost) und Eisenoxid aus. Eisen kommt natürlicherweise in der Umwelt vor. Während der geogene Gesamteisengehalt in Böden in der Größenordnung von 5 bis 50 g/kg liegt (überwiegend in Form von Hydroxiden, Oxiden und Sulfiden), liegen in Lockergesteinsaquiferen die natürlichen Eisenkonzentrationen des Grundwassers zumeist zwischen 0,1 und 10 mg/l. Die Eisenkonzentration der Suspension führt nur lokal und geringfügig zu einer Erhöhung des natürlichen Eisengehaltes.

Ob durch den Einsatz von Nanoeseisen bei der In-situ-Sanierung tatsächlich Umweltrisiken entstehen, lässt sich nur vorläufig bewerten. Derzeit gibt es noch keine validierten Verfahren zum separaten Nachweis von technisch hergestelltem Nanoeseisen, weshalb sein Verhalten und der Verbleib in der Umwelt nicht sicher überwacht werden können. Auch sind Einflussparameter und Zeiträume für die biotische und abiotische Transformation des reaktiven Nanoeseisens nach der Injektion noch nicht bekannt, vor allem bei oberflächenmodifiziertem Nanoeseisen.

²⁵ aktuelle Zahlenangaben sind nicht verfügbar

²⁶ Das BMBF fördert derzeit im Rahmen seines Schwerpunktes "NanoNature: Nanotechnologien für den Umweltschutz - Nutzen und Auswirkungen" innerhalb des Rahmenprogramms "Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft" (WING) das Verbundprojekt NAPASAN (Nanopartikel zur Grundwassersanierung) (BMBF 2011). Ziel des Projektes ist es, Herstellungsprozesse von Nanopartikeln (Eisen und Nichteisenmetallen) unter Berücksichtigung von abzureinigenden Schadstoffen und ökonomischen Gesichtspunkten weiter zu entwickeln. Unter anderem sollen Nanoeseisenpartikel so modifiziert werden, dass ihr Transport in der gesättigten Bodenzone ermöglicht und ein Kontakt mit den Schadstoffen und damit deren Abbau gewährleistet wird. Des Weiteren werden eine Injektionstechnologie, Nachweismethoden für Nanopartikel im Untergrund sowie Modelle zur Prognose ihrer Ausbreitung entwickelt.

4.2 Ökotoxikologie

Die von der European Chemicals Agency (ECHA) veröffentlichten Daten aus dem Registrierungsdossier für Eisen beziehen sich lediglich auf die Wirkungen von Eisen (ohne die Nanoform) und von Eisensalzen (Einstufung als gering toxisch).

Derzeit liegt nur eine eingeschränkte Anzahl von Studien über die ökologischen Wirkungen von Nanoeisen und Nanoeisenoxid vor. Bisher wurden vor allem schädigende Effekte auf Mikroorganismen untersucht. Diese Laborexperimente wurden zumeist mit Belastungskonzentrationen in Größenordnungen von mg/l bzw. mg/kg durchgeführt und stellen somit vermutlich keine realitätsnahen Expositionsszenarien mit Nanoeisen und Nanoeisenoxid dar.

So kann Nanoeisen bei Bakterien (*Escherichia coli*) konzentrationsabhängig zytotoxische Effekte hervorrufen, die auf oxidativen Stress und/oder eine Störung der Elektronen- bzw. Iontentransportketten zurückgeführt werden (Auffan et al. 2008). Ebenso fanden sich toxische Wirkungen von Nanoeisen auf *E.coli* unter anaeroben Bedingungen (Li et al. 2010). Den deutlich geringeren Effekt unter aeroben Bedingungen führen die Autoren auf eine vollständigere Oxidation des Nanoeisens zurück. Beschichtetes Nanoeisen zeigte in dieser Studie eine ebenfalls stark reduzierte Toxizität, die sich vermutlich auf die geringere Anhaftung und damit Verfügbarkeit der Partikel zurückführen lässt.

Darüber hinaus wurde der Einfluss von Nanoeisen auf die Populationsdichte, Zusammensetzung oder biochemische Aktivitäten mikrobieller Gemeinschaften untersucht (Kirschling et al. 2010; Cullen et al. 2011). Hinweise auf Störungen der mikrobiellen Gemeinschaft wurden nicht gefunden.

Im Biolumineszenztest mit dem marinen Bakterium *Photobacterium phosphoreum* führte die Exposition gegenüber Nanoeisenoxid nicht zur Hemmung der Biolumineszenz (Barrena et al. 2009). Die Exposition einer anaeroben mikrobiellen Gemeinschaft gegenüber Nanoeisenoxidpartikeln zeigte im Vergleich zu einer Kontrolle keine Abnahme der Biogasproduktion.

Bei Versuchen an Embryonen und ausgewachsenen Fischen des japanischen Reiskarpfing (*Oryzias latipes*) führte Nanoeisen zu Störungen desjenigen Abwehrsystems, das dem Abbau von oxidativem Stress dient. An Kiemen und Darm wurden histopathologische Änderungen beobachtet (Li et al. 2009). Darüber hinaus wurde in einer weiteren Studie gezeigt, dass Nanoeisen auf die Spermien von Muscheln tödlich wirken kann. Dieser toxische Effekt erhöhte sich bei Stabilisierung des Nanoeisens durch eine Polyacryl-Beschichtung (Kadar et al. 2011).

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich Nanoeisen nach seiner Einbringung in das kontaminierte Grundwasser bis in oberirdische Gewässer ausbreitet und aquatische Organismen wie Wirbellose oder Fische in wirkungsrelevanten Konzentrationen exponiert sein könnten, wird trotz der spärlichen Datenlage als gering eingestuft. Aufgrund der kurzen Lebensdauer von Nanoeisen ist das Risiko einer Beeinflussung von Oberflächengewässern über den Grundwasserpfad und damit eine potenzielle Schädigung von dort lebenden Wasserorganismen als gering einzuschätzen.

In dem sehr unwahrscheinlichen Fall einer Exposition über den Wirkungspfad Grundwasser – oberirdische Gewässer müssten auch Sedimentorganismen in die ökotoxikologische Bewertung von Nanoeisen einbezogen werden. Solange keine ökotoxikologischen Daten zur potenziellen

Wirkung von Nanoeisen auf diese Organismen vorliegen, sollte von einer In-situ-Sanierung von belasteten Sedimenten mit Nanoeisen abgesehen werden.

Die Bewertung der Relevanz ökotoxikologischer Befunde ist schwierig, da sich die in den Studien untersuchten Expositionskonzentrationen nur schwer in Relation zu den am Sanierungsort injizierten Mengen an Nanoeisen setzen lassen. Aufgrund der geringen Erfahrung mit Nanoeisen ist nicht zu prognostizieren, ob eine relevante Exposition der Organismen stattfindet. Darüber hinaus sind die eingesetzten Stabilisatoren von Bedeutung, die das Verhalten des Nanoeisens stark beeinflussen können (Baumann et al. 2010, Barrena et al. 2009).

Zu Langzeiteffekten in der Umwelt bestehen bislang Wissensdefizite. Auf Grundlage der verfügbaren Studien wird die akute ökologische Gefährdung als gering eingeschätzt. Die ökotoxikologische Relevanz von Nanoeisen und Nanoeisenoxiden ist dem zu erwartenden Nutzen für die Umwelt durch die Sanierung von Grundwasserschäden gegenüberzustellen und abzuwägen.

5 Gesundheitliche Aspekte

Während Aufnahme und Resorption von Eisen bekannt sind, liegen spezielle Untersuchungen zu Nanoeisen- und Nanoeisenoxidpartikeln nicht vor (SRU 2011).

Der Einfluss von Partikelform und -größe auf die Toxizität von Nanoeisenoxidpartikeln ist weniger bedeutsam als die chemische Zusammensetzung der Partikel in der Hülle (z. B. Eisenoxid) und dem Kern (z. B. elementares Eisen). Die Beschichtung von Nanoeisenoxidpartikeln, z. B. mit Silikat oder Dextran, kann deren geringe akute bzw. subakute Toxizität weiter mindern.

Nach einer Inhalation sowie Instillation ist das Zielorgan für Schadwirkungen vor allem die Lunge. Zudem treten systemische Effekte auf. Bemerkenswert ist, dass bereits die kurzzeitige inhalative Aufnahme von moderaten Partikelkonzentrationen zu Effekten in der Lunge führen kann.

Da die Partikel im Untergrund zur Agglomeration neigen und das nullwertige Nanoeisen relativ schnell zu ungefährlichem Fe(II) oxidiert wird, ist daraus keine besondere Gefährdung abzuleiten (Tratnyek, Johnson 2006; Lorenz et al. 2008).

Die wässrige Nanoeisensuspension kann aufgrund ihrer basischen Eigenschaften (pH 11) Augen und Haut reizen. Auch wegen der hohen Reaktivität von Nanoeisen sind beim Materialtransport und bei der Handhabung die jeweils aktuellen Sicherheitsdatenblätter sowie weitere besondere Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei ordnungsgemäßem Umgang mit der Nanoeisensuspension vor und bei ihrem Einbringen in den Grundwasserleiter, bei einer fachgerechten, dem Grundwasserschaden angemessenen Dosierung sowie aufgrund der Eigenschaften des Nanoeisens ist das Risiko einer unmittelbaren Exposition des Menschen sehr gering. Das gilt auch für den theoretisch möglichen Fall einer Ausbreitung von (technisch mobilisierten) Partikeln im Grundwasserleiter oder eines Transfers in benachbarte Aquifere.

6 Nutzen- und Risikobetrachtung

Die von der European Chemicals Agency (ECHA) veröffentlichten Daten aus dem Registrierungsossier für Eisen beziehen sich lediglich auf die Wirkungen von Eisen (ohne die Nanoform) und Eisensalzen (Einstufung als gering toxisch).

Die NanoKommission der Bundesregierung hat in ihren Berichten (BMU 2008, 2011) Vorschläge zur Bewertung von Nanoprodukten gemacht. Auch wenn hier nicht konkret Nanoeisen angesprochen wird, werden Kriterien genannt, die zur Bewertung herangezogen werden können. Der Bericht von 2008 enthält als „Entlastungskriterien“: „gute Löslichkeit (in Wasser...), wenn dadurch die Nanoeigenschaften verloren gehen“, „schnelle Abbaubarkeit ... in nicht toxische Abbauprodukte“ und „Agglomerationsverhalten: Bildung großer, stabiler Agglomerate“. Als „Besorgniskriterien“ werden genannt: „Gezielte Freisetzung (z. B. Grundwassersanierung...)“ aber auch die „Persistenz der Nanoeigenschaften“ sowie „hohe Mobilität in der Umwelt (Ferntransport), Persistenz in Wasser, Löslichkeit in Wasser“. Der Bericht von 2011 geht nicht über diesen Konkretisierungsgrad hinaus, betont aber erneut die Bedeutung der Expositionswahrscheinlichkeit für die Risikobewertung.

Nanoeisen kann in der gesättigten Bodenzone sowohl zur Sanierung von Schadstoffquellen als auch von Schadstofffahnen (in denen die Stoffe gelöst vorliegen) eingesetzt werden. Unter der Voraussetzung, dass im konkreten Schadensfall die In-situ-Anwendung von Nanoeisen zur Grundwassersanierung geeignet ist, können sich Sanierungserfolge bereits nach einigen Wochen einstellen. Im Vergleich zu herkömmlichen Sanierungsverfahren wie Pump-and-Treat oder zu anderen In-situ-Verfahren wie permeablen reaktiven Wänden dürfte sich das positiv auf die Sanierungskosten auswirken.

Das gilt auch für den Fall einer Kombination mit einem etablierten Verfahren (z. B. differenziert nach Schadstoffquelle und -fahne): Eine Injektion von Nanoeisen in die Schadstoffquelle kann deren Lebensdauer reduzieren und ggf. die Sanierungsdauer verkürzen. Der ITVA (2010) betrachtet Aussichten auf eine erfolgreiche Sanierung mithilfe von Nanoeisenpartikeln momentan jedoch sehr kritisch, da bei der Injektion eine homogene Verteilung der Partikel noch nicht gewährleistet werden kann.

In Zukunft ist zu prüfen, wie das Umweltentlastungspotenzial dieses In-situ-Sanierungsverfahrens im Vergleich zu anderen (in situ und on site) Verfahren zu bewerten ist. Als Kriterien sind die Einsparung von Energie und Ressourcen (z. B. geringerer Materialeinsatz), die deutlich geringeren Abfallmengen (z. B. keine verbrauchte Aktivkohle), die Emissionsminderung umweltgefährdender Stoffe sowie ggf. die geringere Beeinträchtigung weiterer Schutzgüter, betroffener Dritter und zukünftiger Nutzungen einzubeziehen.

Die Wahrscheinlichkeit, dass der Einsatz von Nanoeisen bei der Grundwassersanierung mit unvermeidbaren negativen Auswirkungen auf die Umwelt verbunden ist, wird als gering eingeschätzt. Da aber über das langfristige Verhalten, Verbleib und Wirkung von Nanoeisen im Untergrund noch zu wenig bekannt ist, kann eine weitergehende Umweltrisikobewertung bislang nicht vorgenommen werden. Für eine abschließende Bewertung des Einsatzes von Nanoeisen bei der Grundwassersanierung sind daher weitere Erfahrungen sorgfältig auszuwerten.

Geeignete Standortbedingungen vorausgesetzt, ist es nach Auffassung des Umweltbundesamtes vertretbar, reaktive Nanoeisenpartikel in räumlich begrenzten Einsatzorten zur Sanierung von

Grundwasserschäden zu erproben. Eine sorgfältige Überwachung sollte die Sicherheit der Anwendung kontrollieren und dem Erkenntnisgewinn dienen.

7 Forschungs- und Entwicklungsbedarf

Hinsichtlich des Umweltverhaltens von Nanoeisen und Nanoeisen enthaltenden Produkten, ihrer Auswirkungen auf die Umwelt sowie hinsichtlich der Optimierung der Produkteigenschaften und des Produkteinsatzes besteht folgender Forschungs- und Entwicklungsbedarf:

- Entwicklung geeigneter Mess-, Prüf- und Analysemethoden für Expositionsmessungen von Nanoeisen in Wasser und Boden;
- Untersuchungen zum Langzeitverhalten des Nanoeisens, der Formulierungsmittel (wie Öle, Tenside) und des dotierten und beschichteten Nanoeisens im Untergrund im Hinblick auf Transport und Ausbreitung in porösen Medien und im Grundwasser sowie hinsichtlich ihrer Bindung an natürliches organisches Material und ihrer möglichen Remobilisierung;
- Bestimmung und Quantifizierung der standort- und partikelspezifischen Einflussfaktoren auf das Transportverhalten der Nanopartikel;
- Schaffung von Datengrundlagen für im Feldeinsatz erreichbare größere Ausbreitungsreichweiten und für länger andauernden Schadstoffabbau sowie von Prognosemodellen für die Anwendungsoptimierung;
- Entwicklung von Produkten auf der Basis von Nanoeisen (z. B. Kompositmaterialien) mit optimierten und kontrollierbaren Partikeleigenschaften (wie Reaktivität, Stabilität, Mobilität, Sedimentationsverhalten, Zusammenspiel von Sorption und Reaktion);
- Nachweis der langfristigen Wirksamkeit der In-situ-Sanierung;
- Durchführung von Kombinationstests mit unterschiedlichen Schadstoffen zur Untersuchung der Wirksamkeit der In-situ-Sanierung mit Nanoeisen;
- (Weiter-)Entwicklung von Testrichtlinien, die die Vergleichbarkeit von Untersuchungsergebnissen zur Wirkung von Nanoeisen auf Organismen und zum Verhalten von Nanoeisen in der Umwelt sicherstellt;
- Entwicklung aktuell nutzbarer Bewertungsstrategien im Hinblick auf einen vorsorgenden Umweltschutz (ggf. auch Gesundheitsschutz);
- Durchführung von Risiko-Nutzen-Analysen;
- ökobilanzielle Betrachtungen.

8 Fazit und Votum

Grundsätzlich sind neuartige Anwendungen dem Vorsorgeprinzip entsprechend intensiv in Einzelfallprüfungen zu untersuchen, bevor über ihre allgemeine Praxiseinführung entschieden wird. Nur eine umfassende Risikobewertung kann eine Besorgnis ausschließen oder wenigstens auf ein vertretbares Maß reduzieren.

Für das Umweltbundesamt ist die Umweltverträglichkeit von Nanomaterialien ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Diskussion der Chancen und Risiken dieser neuen Technologie. Dies gilt

besonders dann, wenn Nanomaterialien, wie bei der In-situ-Grundwasser-sanierung, gezielt in die Umwelt freigesetzt werden.

Zum Verhalten und zur Wirkung von Nanoeisen in der Umwelt gibt es erst wenig Erfahrung. Nach Auswertung der vorliegenden Informationen ergibt sich nach Ansicht des Umweltbundesamtes aus dem Einsatz von Nanoeisen zur Sanierung von Grundwasserschäden kein relevantes nanospezifisches Risiko. Relevante Schadwirkungen auf die belebte Umwelt sind durch den Einsatz von Nanoeisen nicht zu erwarten. Jedoch könnten Zubereitungen aus Nanoeisen gefährliche Stoffe als Mischungskomponenten enthalten.

Mit Bezug auf den aktuell begrenzten Wissensstand ist dafür Sorge zu tragen, dass sich Nanoeisen über seinen räumlich begrenzten Einsatzort bei Grundwassersanierungen hinaus nicht ausbreiten kann und insbesondere nicht in andere Aquifere gelangt. Das Umweltbundesamt empfiehlt die Entwicklung spezieller Mess- und Analytikmethoden, die eine bessere Risikoabschätzung und eine Überwachung des Verfahrens ermöglichen. Der Einsatz von Nanoeisen zur Grundwassersanierung ist durch ein Monitoring zu begleiten und die Dauerhaftigkeit des Sanierungserfolges ist sicherzustellen.

Darüber hinaus sollten In-situ-Sanierungsverfahren mit Nanoeisen hinsichtlich ihrer Effektivität als auch hinsichtlich ihres Umweltentlastungspotenzials mit etablierten Sanierungsverfahren verglichen werden. Dabei sind auch der verfahrensbedingte Einsatz von Energie und Rohstoffen, entstehende Abfallmengen, Emissionen umweltgefährdender Stoffe sowie mögliche Beeinträchtigungen weiterer Schutzgüter, betroffener Dritter und zukünftiger Nutzungen einzubeziehen. Das Umweltbundesamt wird die Entwicklung von Produkten, die Nanoeisen enthalten und zur Sanierung eingesetzt werden, weiter verfolgen.

Der Informationsaustausch zwischen Forschern, Produktentwicklern, Sanierern und Entscheidungsträgern sollte – auch im Interesse des Umweltschutzes – kontinuierlich weitergeführt werden.

Anhang

1 Anwendungsbeispiele

Die Zahl der Forschungsprojekte, in denen der Einsatz von Nanoeisenprodukten zur Grundwassersanierung getestet wird, steigt ständig. Die Anwendbarkeit des Verfahrens wird auf Standorten mit unterschiedlichen hydrogeologischen Bedingungen untersucht. So können Aussagen über die Machbarkeit der Sanierung unter verschiedenen Bedingungen getroffen werden. In den USA wird bei 10 Prozent aller Boden- und Grundwassersanierungen Nanoeisen eingesetzt, während in Europa dies nur in wenigen Fällen geschieht (ObservatoryNANO 2011).

Liste von Geländeversuchen mit Nanopartikeln in USA und Kanada:

<http://clu.in.org/products/nanozvi>

Karte von Geländeversuchen in den USA und Europa (bis 2008):

http://www.nanotechproject.org/inventories/remediation_map/

Praxisbeispiele in den USA

- Sanierung auf einem Industriegelände in Trenton, New Jersey, USA (Elliott, Zhang 2001): 1, 7 kg bimetallischer Nanopartikel (Fe-Pd; Partikelgröße 100 bis 200 nm) wurden an zwei Tagen in einen mit TCE (400 bis 800 µg/l) kontaminierten Untergrund injiziert (1. Tag: 890 Liter einer Suspension mit 1,5 g/l, d. h. 1,34 kg Nanopartikel; 2. Tag: 450 l einer Suspension mit 0,75 g/l, d. h. 0,34 kg Nanopartikel). Innerhalb von vier Wochen wurden 1,5 bis 96,5 % des TCE abgebaut, wobei die höchste Effizienz in unmittelbarer Nähe der Injektionsstelle erzielt wurde.
- Sanierung auf einem Gelände in Durham, North Carolina, USA (Zhang 2003): Hier wurden im Jahr 2002 insgesamt 6.056 l einer Suspension (1,9 g/l Nanoeisen in Trinkwasser, also 11,2 kg Nanoeisen) in einen mit flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (14.000 µg/l) kontaminierten Untergrund injiziert. Wenige Tage später waren 90 % der VOC abgebaut. Sechs Wochen später war die Konzentration der Abbauprodukte PCE, TCE und DCE unter die Standard-Qualität des Grundwassers gesunken. Die Einflussradius der Injektion betrug ungefähr 6 bis 10 m.
- Sanierung in Hamilton Township, New Jersey, USA (Varadhi et al. 2005): Zu Beginn der Sanierung wurden 1,6 g/l flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (VOC = TCE und Abbauprodukte) ermittelt. Es erfolgte eine zweimalige Injektion mit einem Nanoeisen-Wasser-Gemisch (NanoFe Plus™, bis zu 30 g/l). Nach der zweiten Injektion wurden die VOC auf 90 % reduziert.

Praxisbeispiele in Europa

In der folgenden Tabelle wird ein Überblick über die Standorte in Europa gegeben, auf denen In-situ-Sanierungen mit Nanoeisen erfolgten (Müller, Nowack 2010).

Tab. 2: Überblick über Pilottests mit Nanoeisen in Europa (Müller, Nowack, 2010)

Ort	Zeit	Kontaminante	Menge Nanoeisen	Partikelart	Injektionstechnik	Medium	Quelle
Spolchemie, CZ	2004, 2009	Cl-Ethen	20 kg	Fe(B)	Infiltrationspumpe	Poröser Aquifer	a), b)
Kurivody, CZ	2005, 2006	Cl-Ethen	50 kg	Fe(B), RNIP	Infiltrationspumpe	geklüftetes Festgestein	a), b)
Piestany, CZ	2005	Cl-Ethen	20 kg	Fe(B)	Infiltrationspumpe	Hochpermeabler Aquifer	a)
Permon, CZ	2006	Cr(VI)	7 kg	RNIP	Infiltrationspumpe	geklüftetes Festgestein	a)
Rozmítal, CZ	2007 - 2009	PCB	150 kg	RNIP, NANO FER	Infiltrationspumpe	geklüftetes Festgestein	a)
Hluk, CZ	2007, 2008	Cl-Ethen	150 kg	RNIP, NANO FER	Infiltrationspumpe	PRB-Filter	a)
Uherský Brod, CZ	2008	Cl-Ethen	50 kg	NANO FER	Infiltrationspumpe	Poröser Aquifer	a)
Uzin, CZ	2009	Cl-Ethen	150 kg	NANO FER	Infiltrationsrohr	Niedrig permeabler Aquifer	a)
Brownfield, SK	k.A.	TCE, DCE	k.A.	k.A.	k.A.	Locker-gestein	e)
Biella, I	2005	TCE, DCE	10 kg	nZVI	Infiltration über Schwerkraft	Poröser Aquifer	b)
Thüringen, D	2006	CKW, Ni, Cr, NO ₃ ⁻	120 kg	nZVI	Infiltrationspumpe	Poröser Aquifer	b)
Hannover, D	2007	CKW, BTEX, MKW	1 kg	k.A.	Wässriger Schlamm	Chemische Speicherfabrik	c)
Schönebeck, D	2005	VC	70 kg	RNIP	Druckinfiltration	Poröser Aquifer	d)
Asperg, D.	2006	Cl-Ethen	44 kg	RNIP	Sleeve Pipe	geklüftetes Felsgestein	d)
Gaggenau, D.	2006	PCE	47 kg	RNIP	Sleeve Pipe	Poröser Aquifer	d)

k.A. keine Angaben verfügbar; a) Wassertest, Tschechische Republik, b) Golder Associates, Deutschland, c) Bundesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Deutschland (Houben, Kringel, 2010), d) Alenco GmbH, Deutschland, e) http://www.nanotechprojekt.org/inventories/innovation_map

Praxisbeispiele in Deutschland

- Geländeversuch zur Sanierung eines Grundwasserschadens in Hannover-Südstadt im Bereich einer LKW-führenden Schadstoffbahn, 2006 (Universität Hannover, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe) (Lenné 2006);
- Pilotversuch zum Einsatz von Nanoehsenpartikeln auf dem Standort eines ehemals metallverarbeitenden Betriebs in Thüringen (parallel zur laufenden Pump-and-Treat-Maßnahme zur Sanierung einer LKW-, Chromat- und Nickelkontamination, 2006 (Golder Associates 2007),
- Full-scale Anwendung mit Nanoehsen in Bornheim-Roisdorf (Nordrhein-Westfalen) (Alenco 2007 www.fe4u.de/full_scale.html; AAV 2007):
Bei dem Standort handelt es sich um eine ehemalige chemische Reinigung. Nach zehnjähriger Sanierung mittels Pump-and-Treat-Verfahrens sowie Bodenluftabsaugung waren noch immer etwa 13 mg/l PCE im Schadensherd vorhanden. Daraufhin wurden insgesamt 3.000 kg kolloidales Nanoehsen (90 g/l) der Fa. Toda Kogyo in eine Tiefe von 16 bis 21 m eingebracht. Die im Schadensherd vorhandenen Schadstoffe wurden um 90 % reduziert.

2 Quellen-und Literaturnachweis

- AAV (Altlastensanierungs- und Aufbereitungsverband Nordrhein-Westfalen) (2007):** In-situ-Sanierung eines Grundwasserschadens mit Nano-Eisenpartikeln. Jahresbericht, 42-47.
- ALA (Altlastenausschuss der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz) (2009):** Bundesweite Erhebung über durchgeführte und laufende In-situ-Sanierungsmaßnahmen im gesättigten Bereich und über MNA-Konzepte (aktualisierter unveröffentlichter Bericht, ALA November 2009).
- ALENCO Environmental Consult GmbH (2007):** In-situ-Eisen-Sanierungstechnologie. März 2007.
<http://www.fe4u.de/> (Zugriff 21.07.2011);
<http://www.fe4u.de/frameset.html?http%3A//www.fe4u.de/produkt.html>.
- Alvarado, J.S.; Candace R.; LaFreniere, L. (2010):** Degradation of carbon tetrachloride in the presence of zero-valent iron. *J. Environ. Monit.*, Nr. 12, 1524-1530.
- Amtsblatt der Europäischen Union (2011):** Empfehlung der Kommission vom 18. Oktober 2011 zur Definition von Nanomaterialien (2011/696/EU), I. 27/38-40
- Auffan, M.; Achouack, W.; ROSE, J.; Roncato, M.-A.; Chaneac, C.; Waite, D.T.; Masion, A.; Woicik, J.C.; Wiesner, M.R.; Bottero, J.-Y. (2008):** Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward *Escherichia coli*. *Environ.Sci.Technol.* 42.17, 6730-6735.
- Barrena, R.; Casals, E.; Colon, J.; Font, X.; Sanchez, A.; Puentes, V. (2009):** Evaluation of the ecotoxicity of model nanoparticles. *Chemosphere* 75 (7), 850-857.
- Baumann, J.; Bertrand, C.; Arndt, D.; Filser, J. (2010):** Ökotoxikologische Untersuchungen mit oxidischen Eisennanopartikeln: Toxizität, Kombinationseffekte und Bioakkumulation bei *Daphnia magna*. 4. Gemeinsame Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie und der Society of Environmental Toxicology and Chemistry Europe (German-Language Branch) e.V. (SETAC GLB), 6. – 9. September 2010, Dessau-Roßlau

- BMBF (2011):** NAPASAN - Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen. <http://www.napasan.de/> (Zugriff am 29.11.2011)
- BMU (2008):** Verantwortlicher Umgang mit Nanotechnologien. Bericht und Empfehlungen der NanoKommission der deutschen Bundesregierung 2008: www.bmu.de/nanokommission
- BMU (Hrsg.)(2011):** Verantwortlicher Umgang mit Nanotechnologien. Bericht und Empfehlungen der NanoKommission 2011: <http://www.bmu.de/chemikalien/nanotechnologie/nanodialog/doc/46552.php>
- Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung** vom 12.Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 23. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3758).
- Bundes-Bodenschutzgesetz** (Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten, Bundes-Bodenschutzgesetz) vom 17. März 1998 (BGBl. I S. 502), zuletzt geändert durch Artikel 3 des Gesetzes vom 9. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3214).
- Cullen, L.G.; Tilston, E.L.; Mitchell, G.R.; Collins, C.D.; Shaw, L.J. (2011):** Assessing the impact of nano- and micro-scale zerovalent iron particles on soil microbial activities: particle reactivity interferes with assay conditions and interpretation of genuine microbial effects. *Chemosphere* 82.11, 1675-1682.
- De Boer, C., Klaas, N. ; Braun, J. (2007):** Machbarkeitsstudie zum Einsatz von Eisenkolloiden zur Sanierung von CKW-Kontaminationen (Fahnensanierung). Teil 1. Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau VEGAS. Forschungsbericht FZKA –BWPLUS FKZ BWR 25001, 5/2007. <http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/203/?FIS=203&COMMAND=DisplayThema&OBJECT=124&RESTRICT=203>
- De Boer, C., Klaas, N. ; Braun, J. (2009):** Anwendung nanoskaliger Eisenkolloide zur In-situ-Sanierung anthropogener CKW-Kontaminationen im Untergrund. Wissenschaftlicher Bericht Nr. VEG 36, 2009/05. Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, 1/2009. Kurzfassung, http://www.iws.uni-stuttgart.de/publikationen/vegas/Abschlussbericht_NANO_BUT_Jan2009.pdf. (Zugriff am 17.08.2011)
- ECHA:** <http://www.echa.europa.eu/>
- Elliott, D.W.; and Zhang, W.X. (2001):** Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. *Environ.Sci.Technol.* 35(24), 4922-4926.
- Gavaskar, A., Tatar, L., Condit, W. (2005):** Cost and Performance Report Nanoscale Zero-valent Iron Technologies for Source Remediation. Naval Facilities Engineering Command, Port Hueme, USA
- Gilbert, B.; Lu, G.; Kim Cs. (2007):** Stable Cluster formation in aqueous suspensions of iron oxyhydroxide nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 2007; 313, 152-159
- Golder Associates (2007):** Pilotversuch zum Einsatz von Eisen-Nanopartikeln zur Sanierung von Grundwasser- und Bodenkontaminationen auf dem ehemaligen Betriebsgelände der (vertraulich) in (vertraulich). Bericht vom 30.07.2007. (Hinweis in Martens et al. (2010).
- Grieger, K.D.; Fjordbøege, A.; Hartmann, N.B.; Ericsson, E.; Bjerg, P.L.; Baun, A. (2010):** Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: risk mitigation or trade-off? *J. Contam. Hydrol.* 118.3-4, 165-183.
- Hessen-Nanotech (2011):** Aktionslinie des hessischen Ministeriums für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung: www.nano-sicherheit.de/dynasite.cfm?dssid=338 (Zugriff am 27.07.2011)
- HM Government (2010):** UK Nanotechnologies Strategy: Small Technologys, Great Opportunities. London: HM Government.

- Huang, Y.H.; Zhang, T.C.; Shea, P.J.; Comfort, S.D. (2003):** Effects of oxide coating and selected cations on nitrate reduction by iron metal. *J Environ Qual.* 32, Nr. 4, 1306-15.
- ITVA (Ingenieurtechnischer Verband für Altlastenmanagement und Flächenrecycling e. V.) (2010):** Innovative In-situ-Sanierungsverfahren: Arbeitshilfe, 122 S. und Anhang.
- Kadar, E.; Tarran, G.A.; Jha, A.N.; Al-Subiai, S.N. (2011):** Stabilization of Engineered Zero-Valent Nanoiron with Na-Acrylic Copolymer Enhances Spermioxicity. *Environ. Sci. Technol.* (2011), 3245-3251.
- Kanel, S.R.; Bruce M.; Laurent C.; Choi, H. (2005):** Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 39, Nr. 5, 1291-1298.
- Kirschling, T.L.; Gregory, K.B.; Minkley, E.G.; Lowry, G.V.; Tilton, R.D. (2010):** Impact of nanoscale zero valent iron on geochemistry and microbial populations in trichloroethylene contaminated aquifer materials. *Environ. Sci. Technol.* 44.9, 3474-3480.
- Klaine, S.J.; Alvarez, P.J.; Batley, G.E.; Fernandes, T.F.; Handy, R.D.; Lyon, D.Y.; Mahendra, S.; McLaughlin, M.J.; Lead, J.R. (2008):** Critical Review Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27, Nr. 9, 1825-1851.
- Köber, R.; Kopinke, F.-D. (2007):** Sanieren mit Nano-eisen - Nullwertiges Eisen in Form kolloidaler Partikel zur Quellen- und Fahnen-sanierung im Grundwasser. *TerraTech* 6/2007, 17-20.
- Lenné, S. (2006):** Labor- und Geländeversuche zur Sanierung eines Grundwasserschadensfalles in Hannover-Südstadt mit reaktiven Nanopartikeln. Diplomarbeit (unveröffentlicht), Universität Hannover (Hinweis in Martens et al. (2010)).
- Li, H.; Zhou, Q.; Wu, Y.; Fu, J.; Wang, T.; Jiang, G. (2009):** Effects of waterborne nano-iron on medaka (*Oryzias latipes*): antioxidant enzymatic activity, lipid peroxidation and histopathology. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 72.3, 684-692.
- Li, Z.; Greden, K.; Alvarez, P.J.; Gregory, K.B.; Lowry, G.V. (2010):** Adsorbed polymer and NOM limits adhesion and toxicity of nanoscale zerovalent iron to *E. coli*. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3462-3467.
- Lorenz, D.; Gass, M.; Stupp, H.D. (2008):** Auswertung internationaler Fachliteratur zu in situ-Anwendungen in der gesättigten Zone bei der Altlastenbearbeitung. *LABO* 2008. http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LABO/B_1.07/index.jsp (Zugriff am 22.07.2011)
- Mackenzie, K.; Schierz, A.; Georgi, A.; Kopinke, F.-D. (2008):** Colloidal activated carbon and carbo-iron – novel materials for in-situ groundwater treatment. *Global NEST Journal*, 10 (1), 54-61. <http://www.ufz.de/index.php?de=7038> (Zugriff am 17.08.2011)
- Martens, S.; Eggers, B.; Evertz, T. (2010):** Untersuchung des Einsatzes von Nanomaterialien im Umweltschutz. *Umweltbundesamt Texte* 34/2010. http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/mysql_medien.php?anfrage=Kennnummer&Suchwort=3778 (Zugriff am 17.08.2011)
- Müller, C.; Löbel, E.; Rissing, P. (2006):** Sanierung mit Nano-Eisen – Stand der Technik. *altlasten Spektrum*, Nr. 2, 75-83.
- Müller, N.C.; Nowack, B. (2010):** **ObservatoryNANO focus report 2010:** Nano zero valent iron – The solution for water and soil remediation? *EMPA*, 2010, 1-32. http://www.observatorynano.eu/project/filesystem/files/nZVI_final_vsObservatory.pdf (Zugriff am 17.08.2011)

- Nurmi, J.T.; Tratnyek, P.G.; Sarathy, V.; Baer, D.R.; Amonette, J.E.; Pecher, K.; Wang, C. Linehan, J.C.; Matson, D.W.; Penn, R.L.; Driessen, M.D. (2005):** Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environ Sci Technol.* 39, Nr. 5, 1221-30.
- ObservatoryNANO (2011):** ObservatoryNANO Factsheets March 2011.
<http://www.observatorynano.eu/project/catalogue/F/> (Zugriff 22.07.2011)
- Parbs, A.; Birke, V. (2005):** Deliverable reference number: D 6-2 Title: State-of-the-art report and inventory on already demonstrated innovative remediation technologies. University of Lüneburg (ULB, formerly University of Applied Sciences NE- Lower Saxony, FHNON), EU: EURODEMO, 2005.
- Phenrat, T.; Saleh, N.; Sirk, K.; Tilton, R.; Lowry, G.V. (2007):** Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environ.Sci.Technol.* 41(1), 284-290.
- Phenrat, T.; Cihan, A.; Kim, H.-J.; Mital, M.; Illangasekare, T.; Lowry, G.V. (2010):** Transport and deposition of polymer-modified Fe⁰ nanoparticles in 2-D heterogeneous porous media: Effects of particle concentration, Fe⁰ content, and coatings. *Environ.Sci.Technol.* 44, 9086-9093.
- Phenrat, T.; Fagerlund, F.; Illangasekare, T.; Lowry, G.V.; Tilton, R.D. (2011):** Polymer-modified Fe⁰ nanoparticles target entrapped NAPL in two dimensional porous media: Effect of particle concentration, NAPL saturation, and injection strategy. *Environ.Sci.Technol.* 45, 6102-6109.
- Quinn, J.; Geiger, C.; Clausen, C.; Brooks, K.; Holdsworth, T. (2005):** Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron. *Environ.Sci.Technol.*, 39(5), 1309-1318.
- Rissing, Peter (2007):** Grundwassersanierung mittels Nano-Technologie – ein innovatives Sanierungsprojekt des AAV in NRW. Fachtagung Boden und Grundwasser, Altlastensanierungs- und Altlastenaufbereitungsverband NRW, Hattingen. http://www.aav-nrw.de/manuskripte/boden_grundwasser_manuskripte.aspx (Zugriff am 12.07.2011).
- RCEP (ROYAL COMMISSION ON ENVIRONMENTAL POLLUTION) (2008):** Novel Materials in the environment: The case of nanotechnology. Norwich: TSO. Report 27.
- Saleh, N.; Yuegiang, L.; Sirk, K.; Phenrat, T.; Dufour, B.; Matyjaszewski, K.; Tilton, R.D.; Lowry, G.V. (2007):** Surface modifications enhance nanoiron transport and NAPL targeting in saturated porous media. *Environ Eng Sci.* 24, Nr. 1, 45-57.
- Schrick, B.; Hydrutsky, B.W.; Blough, J.L.; Mallouk, T.E. (2004):** Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chem. Mater.*, 16, 2187-2193.
- Schulte-Ebbert, U.; Preuß, G.; Skark, C.; Kuhlmann, B.; Breuninger, U.; Remmler, F. (2009):** Umweltrisiken durch technische Nanomaterialien: Literaturstudie (i. A des LANUV NRW, März 2009): www.lanuv.nrw.de/gefahrstoffe/pdf/Abschlussbericht.pdf (Zugriff am 12.07.2011).
- SRU (SACHVERSTÄNDIGENRAT FÜR UMWELTFRAGEN) (2011):** Vorsorgestrategien für Nanomaterialien. Sondergutachten. Hausdruck. Berlin: SRU, 611 S.
- TODA America Inc:** RNIP Reactive Nanoscale Iron Particles for Rapid Remediation of Contaminated Groundwater and Soil. http://todaamerica.com/products/eco/rnip/rnip_01.html (Zugriff am 21.07.2011)
- Tratnyek, P.G.; Johnson, R.L. (2006):** Nanotechnologies for environmental cleanup. *nanotoday* 1, Nr. 2, 44-48.

- UBA (2010):** Einsatz von Nanopartikeln / Nanoeisen bei der Sanierung (unveröffentlichte Länderumfrage vom September 2009 i. A. des ALA, UBA Januar 2010)
- US EPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) (2008):** Nanotechnology for Site Remediation : Fact Sheet. EPA 542-F-08-009. www.epa.gov (Zugriff am 12.07.2011).
- Varadhi, S.N., Gill, H., Apoldo, L.J., Liao, K., Blackman, R.A., Wittman, W.K. (2005):** Full-scale nanoiron injection for treatment of groundwater contaminated with chlorinated hydrocarbons. *Presented at the Natural Gas Technologies 2005 Conference. Orlando, FL, February 2005.* <http://www.parsenviro.com/reference/Klockner-NGT-III-2005.pdf> (Zugriff am 17.08.2011)
- Wang, C.-B.; Zang, W.-X. (1997):** Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ.Sci.Technol.* 31, 2154-2156.
- Zhang, W.-X. (2003):** Review Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research* 5, 323-332. www.lehigh.edu/nano/WeiZhang2.pdf (Zugriff am 17.08.2011).

Das Datenblatt des Umweltbundesamtes „Einsatz von Nano Eisen bei der Sanierung von Grundwasserschäden“ finden Sie unter

<http://www.umweltbundesamt.de/chemikalien/publikationen/nano Eisen/kurz.pdf>

IMPRESSUM

Herausgeber: Umweltbundesamt

Postfach 14 06

06813 Dessau-Roßlau

Tel.: 0340/2103-0

Telefax: 0340/2103 2285

E-Mail: info@umweltbundesamt.de

Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Autoren: Das Datenblatt wurde vom Arbeitskreis „Nanotechnik“ des Umweltbundesamtes erstellt. Insbesondere haben daran mitgewirkt:

Petra Apel (II 1.2 -Toxikologie, Gesundheitsbezogene Umweltbeobachtung)

Dr. Heidi Becker (II 1.2-Toxikologie, Gesundheitsbezogene Umweltbeobachtung)

Dr. Wolfgang Dubbert (III 2.1 -Übergreifende Angelegenheiten, Chemische Industrie, Feuerungsanlagen)

Barbara Kabardin (II 2.6-Maßnahmen des Bodenschutzes)

Dr. Bettina Rechenberg (III 2-Nachhaltige Produktion, Ressourcenschonung und Stoffkreisläufe)

Dr. Katrin Schwirn (IV 2.2- Arzneimittel, Wasch- und ReinigungsmittelMaßnahmen)

Dr. Doris Völker (IV 2.2- Arzneimittel, Wasch- und ReinigungsmittelMaßnahmen)

Christine Winde (III 2.5-Kommunale Abfallwirtschaft, Gefährliche Abfälle, Anlaufstelle Basler Übereinkommen)

Dessau-Roßlau, 14. November 2012