

## Einsatz von Nanoeisen bei der Sanierung von Grundwasserschäden

### 1 Beschreibung des Einsatzgebietes

#### Sanierungserfordernis

Zur Sanierung von Umweltschäden wird die Anwendbarkeit einer Reihe von Nanomaterialien<sup>1</sup> untersucht und erprobt. Erste Erfahrungen lassen erwarten, dass Umweltschäden dadurch besser, schneller und kostengünstiger saniert werden können. Der Einsatz von Nanoeisen bei der Sanierung von Grundwasserschäden ist ein innovatives Sanierungsverfahren. In Deutschland befindet es sich noch in der Entwicklung und wurde bisher nur in Einzelfällen angewendet, weshalb der Erfahrungsstand noch relativ gering ist.

Grundwasserschäden können beispielsweise durch unsachgemäßen Umgang mit umweltgefährdenden Stoffen, infolge von Havarien oder durch die unsachgemäße Behandlung oder Ablagerung von Abfällen entstehen. Zur Sanierung von Grundwasserschäden wurde in der Vergangenheit überwiegend das so genannte *Pump-and-Treat*-Verfahren angewendet. Dabei wird das verunreinigte Grundwasser über Sanierungsbrunnen gefördert und in einer am Standort (*on site*) befindlichen Anlage gereinigt.

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

Nanopartikel, bei denen nullwertiges Eisen als Elektronendonator für den Dekontaminationsprozess fungiert, werden im Weiteren zusammenfassend als Nanoeisen bezeichnet. Es kann in unterschiedlichen Formulierungen auftreten. Die Unterschiede ergeben sich vor allem durch den Herstellungsprozess und die Kombination mit anderen Materialien.

#### Wirkungsweise und behandelbare Schadstoffe

Elementares Eisen ist ein effektives Reduktionsmittel, das bei Reduktion des Reaktionspartners zu Fe(II) oxidiert. Dabei können Oxide (Magnetit, Hämatit), Hydroxide (Limonit, Goethit), Karbonate (wie Siderit), Sulfide (wie Pyrit) entstehen, die ausfallen.

---

<sup>1</sup> Nanomaterialien bestehen aus abgrenzbaren strukturellen Bestandteilen in einer Größenordnung von 1 - 100 Nanometern (1 nm = 10<sup>-9</sup> m) in mindestens einer Dimension. Nanopartikel sind eine Teilmenge der Nanomaterialien und weisen in allen drei Dimensionen o. g. Größenordnung auf (siehe auch die Empfehlung der Kommission (2011/696/EU) vom 18.10.2011 zur Definition von Nanomaterialien).

Aufgrund seiner geringen Größe und großen spezifischen Oberfläche ist Nanoeisen 10- bis 1000-fach reaktiver als granulares Eisen. Da Nanoeisenpartikel leicht agglomerieren und stark an die Bodenmatrix adsorbieren, besitzen sie eine sehr geringe Lebensdauer und eine begrenzte Reichweite. Um den Transport des Nanoeisens zu den Schadstoffen im Untergrund zu ermöglichen und die Sanierungseffektivität zu verbessern, muss es modifiziert werden. Das kann z. B. durch eine Oberflächenbehandlung oder Beschichtung der Partikel, durch eine Belegung kolloidaler (Mikro-)Aktivkohle mit Nanoeisenpartikeln, durch Emulgierung, durch Hydrophobisierung des Nanoeisens mittels Einmischung in ein Öl-Tensid-Gemisch oder durch Herstellung stabilisierter wässriger Suspensionen erzielt werden.

Mit Nanoeisen lässt sich ein breites Spektrum von Stoffen behandeln. Vorwiegend wird es bei Grundwasserschäden durch leicht- und schwerflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe angewendet. Diese Stoffe sind zum Teil persistent, toxisch oder karzinogen. Bei der Reaktion des Nanoeisens mit den chlorierten Kohlenwasserstoffen werden diese dechloriert.

### **Durchführung der In-situ-Grundwassersanierung**

#### **Rechtsrahmen und Voraussetzungen**

Auf internationaler Ebene ist der Prozess einer Koordination rechtlich verbindlicher Regelungen in Bezug auf die Nanotechnik noch im Aufbau. [ISO](#)<sup>2</sup> und [OECD](#)<sup>3</sup> stellen die aktivsten Foren dar, in denen weltweit einheitliche Prüf-, Bewertungs- und Regulierungsprozesse vorangetrieben werden. Die EU regelt die Anwendung von Nanoeisen bei der Grundwassersanierung bislang nicht.

Die NanoKommission der Bundesregierung legte im Jahr 2011 Vorschläge zur Regulierung des Umgangs mit Nanomaterialien vor. Diese sind allgemein gehalten und betreffen nicht speziell die umweltoffene Anwendung des Nanoeisens.

Die Sanierung schädlicher Bodenveränderungen und Altlasten sowie durch schädliche Bodenveränderungen oder Altlasten verursachter Verunreinigungen von Gewässern wird in Deutschland durch das Bundes-Bodenschutzgesetz<sup>4</sup> und die Bundes-Bodenschutzverordnung<sup>5</sup> geregelt. Die zuständige Behörde entscheidet, ob und wie eine solche Grundwasserverunreinigung zu sanieren ist.

Um über die Eignung eines In-situ-Verfahrens zur Grundwassersanierung entscheiden zu können, müssen standortbezogene Informationen und Parameter bekannt sein. Beim Einsatz von Nanoeisen sind das insbesondere:

geologische, hydrogeologische und hydrochemische Kenndaten,

Ausdehnung und Lokalisierung der Schadstoffquellen und hoch belasteter Bereiche,

---

<sup>2</sup> ISO: Internationale Standardisierungs-Organisation

<sup>3</sup> OECD: Organisation zur ökonomischen Zusammenarbeit und Entwicklung

<sup>4</sup> 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)

<sup>5</sup> 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).

Art, Konzentration, Masse und Verteilung der Schadstoffe als Grundlage zur Ermittlung der zu ihrer Reduktion erforderlichen Masse an Nanoeisen,

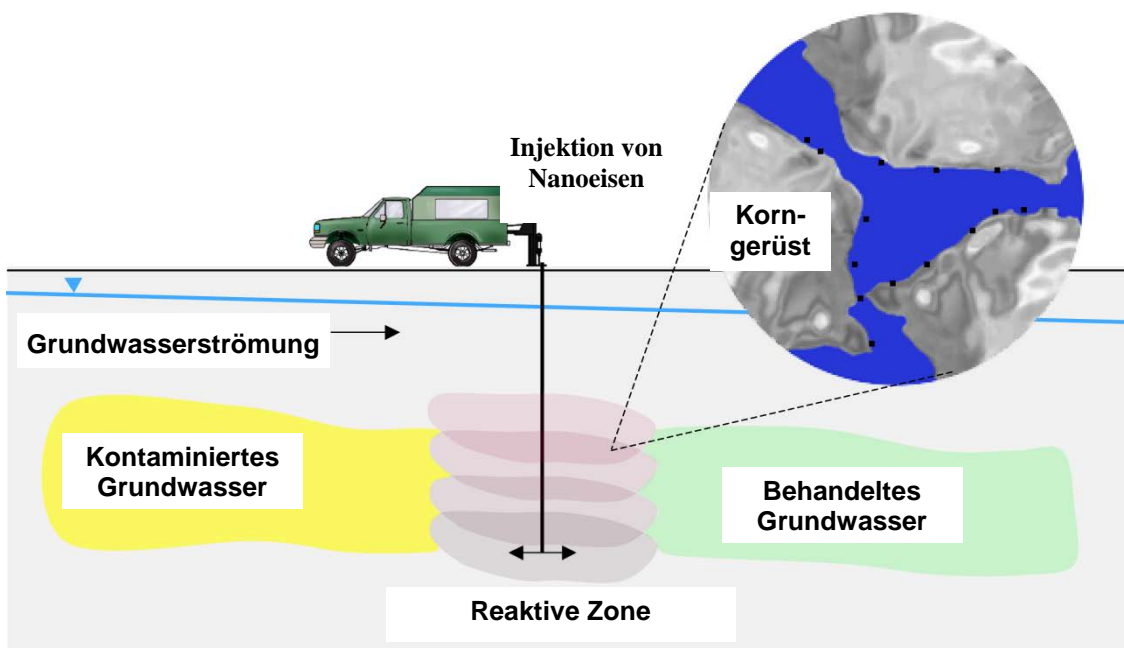
Faktoren, die die Mobilität des Nanoeisens im Untergrund bestimmen, wie Zusammensetzung und Eigenschaften der Bodenmatrix, hydraulische Eigenschaften des Aquifers,

Milieubedingungen und Grundwasserbeschaffenheit.

### Einbringung in die gesättigte Bodenzone

Die Anwendung von speziell behandeltem, hochreaktivem Nanoeisen in Form einer wässrigen Suspension bietet die Möglichkeit einer gezielten Injektion in den Untergrund. Die Suspension sollte so in den Grundwasserleiter eingebracht werden, dass sich das Nanoeisen im kontaminierten Grundwasser optimal verteilt und mit den Schadstoffen reagiert (Abbildung 1). Die Abstände zwischen den Injektionspegeln richten sich u. a. nach der Korngröße der Bodenmatrix und betragen zumeist einen bis wenige Meter.

Abbildung 1: Injektion von Nanoeisen zur Grundwassersanierung (nach Tratnyek, Johnson 2006;



aus Martens et al. 2010)

Die Wirksamkeit des Verfahrens ist von weiteren Kriterien abhängig (z. B. von den Eigenschaften der Nanoeisenpartikel, von der am Injektionsort vorhandenen Schadstoffmenge, der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Suspension sowie den hydrogeologischen und hydrochemischen Standorteigenschaften).

Eine Mobilisierung der Schadstoffe und eine Verlagerung in andere Medien nach der Injektion wurden bislang nicht beobachtet, auch gab es keine Anzeichen für eine Anreicherung von chlorierten Abbauprodukten infolge eines unvollständigen Abbaus von chlorierten Kohlenwasserstoffen. Unter geeigneten Randbedingungen kann die Grundwassersanierung mit Nanoeisen im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren in wesentlich kürzerer Zeit einen deutlich höhere Effektivität aufweisen und sich positiv auf die Sanierungskosten auswirken.

## Sanierungskontrolle und Überwachung

Der Sanierungsverlauf wird an repräsentativen Grundwassermessstellen (Monitoringbrunnen) kontrolliert. Mittels eines Monitorings verschiedener Parameter kann der Abbau der Schadstoffe nachgewiesen werden. Dazu gehört insbesondere die Veränderung von Art und Menge der Abbauprodukte. Wenn nach der Sanierung eine relevante Restkontamination im Untergrund verblieben ist, sollte die Dauerhaftigkeit des Sanierungserfolgs überwacht werden.

## 2 Umweltverhalten und Umweltwirkungen

### Verhalten in Boden und Grundwasser

Die Beweglichkeit von unbehandeltem Nanoeisen in der gesättigten Bodenzone wird wegen seiner schlechten Dispergierbarkeit, raschen Agglomeration / Aggregation sowie Adsorption an die Bodenmatrix in der Literatur als gering eingeschätzt. Nanoeisen, das zur Verbesserung der Sanierungseffektivität modifiziert wurde, weist eine höhere Stabilität und größere Beweglichkeit auf.

Wenn behandeltes Nanoeisen mit dem Grundwasser, den Schadstoffen und weiteren Inhaltsstoffen reagiert, verliert es nach einigen Wochen seine Reaktivität. Es wird oxidiert und fällt als Eisenhydroxid (Rost) und Eisenoxid aus. Eisen ist in den meisten Böden (in Form von Hydroxiden, Oxiden und Sulfiden) sowie im Grundwasser natürlich vorhanden. Die Eisenkonzentration der Suspension führt nur lokal zu einer Erhöhung des natürlichen Eisengehaltes. Insofern sehen wir den Eintrag von Nanoeisen als unproblematisch an. Ein unerwünschter Effekt entsteht allerdings, wenn agglomerierte Nanopartikel die Poren der Bodenmatrix verstopfen und dadurch ein Durchströmen des kontaminierten Grundwassers verhindern.

Ob durch den Einsatz von Nanoeisen bei der In-situ-Sanierung tatsächlich Umweltrisiken entstehen, lässt sich nur vorläufig beurteilen. Derzeit gibt es noch keine validierten Analysenverfahren, um Nanoeisen separat von natürlich vorkommendem Eisen nachzuweisen. Deshalb können das Verhalten und der Verbleib des technisch hergestellten Nanoeisens in der Umwelt nicht sicher überwacht werden.

### Ökotoxikologie

Derzeit liegt nur eine eingeschränkte Anzahl von Studien vor, die die ökologischen Wirkungen von Nanoeisen und Nanoeisenoxid<sup>6</sup> prüfen. Bisher wurden vor allem schädigende Effekte auf Mikroorganismen untersucht. Bei dem Bakterium *Escherichia coli* kann Nanoeisen dosisabhängig zu zelltoxischen Effekten führen. Aktuelle Untersuchungen zum Einfluss von Nanoeisen auf die Populationsdichte, Zusammensetzung und biochemische Aktivitäten mikrobieller Gemeinschaften ergaben keine schädigenden Effekte. Auch wurde keine Hemmung der Biolumineszenz und Biogasproduktion von Bakterien durch Nanoeisenoxid nachgewiesen.

---

<sup>6</sup> Das Oxidationsprodukt bleibt in der Umwelt und wird daher in verschiedenen Studien auch auf seine Wirkung auf die Umweltflora und-fauna untersucht. Wie lange das oxidierte Nanoeisen in Nanoform bleibt ist nicht bekannt.

Bei Versuchen an Embryonen und ausgewachsenen Fischen des japanischen Reiskärpflings (*Oryzias latipes*) führte Nanoeisen zu Störungen desjenigen Abwehrsystems, das dem Abbau von oxidativem Stress dient. An Kiemen und Darm wurden histopathologische Änderungen beobachtet. Darüber hinaus zeigt eine weitere Studie, dass Nanoeisen auf die Spermien von Muscheln tödlich wirken kann. Dieser Effekt erhöhte sich bei Stabilisierung des Nanoeisens durch eine Polyacrylat-Beschichtung.

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, stufen wir trotz der spärlichen Datenlage als gering ein. Aufgrund der kurzen Lebensdauer von Nanoeisen schätzen wir das Risiko einer Beeinflussung von Oberflächengewässern über den Grundwasserpfad und damit eine potenzielle Schädigung von dort lebenden Wasserorganismen als gering ein.

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 Sedimentorganismen vorliegen, raten wir von einer In-situ-Sanierung belasteter Sedimente mit Nanoeisen ab.

Die Bewertung der Relevanz der ökotoxikologischen 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 Nanoeisenmaterialien ist nicht zu prognostizieren, ob eine relevante Exposition der Organismen stattfindet.

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

### **3 Gesundheitliche Aspekte**

Die Möglichkeit der Aufnahme von Nanoeisen- und Nanoeisenoxidpartikeln in den menschlichen Körper fand bisher wenig Aufmerksamkeit. 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 ist das Zielorgan für Schadwirkungen vor allem die Lunge. Bereits die kurzzeitige inhalative Aufnahme von moderaten Partikelkonzentrationen kann zu Effekten in der Lunge führen. Zudem treten Effekte auf, die für Entzündungsherde im Organismus sprechen.

Die wässrige Nanoeisensuspension kann aufgrund ihrer basischen Eigenschaften (pH-Wert = 11) Augen und Haut reizen. Darum und wegen der hohen Reaktivität des Nanoeisens 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 Dosierung sowie aufgrund der Eigenschaften des Nanoeisens ist das Risiko einer unmittelbaren Exposition des Menschen sehr gering.

## **4 Fazit**

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

Für das Umweltbundesamt ist die Umweltverträglichkeit von Nanomaterialien ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Abwägung der Chancen und Risiken dieser neuen Technik. Dies gilt besonders dann, wenn Nanomaterialien wie bei der In-situ-Grundwassersanierung gezielt in die Umwelt freigesetzt werden.

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. Mit Bezug auf den aktuell begrenzten Informationsstand ist dafür Sorge zu tragen, dass sich Nanoeisen und seine Folgeprodukte über seinen räumlich begrenzten Einsatzort bei Grundwassersanierungen hinaus nicht ausbreiten können und insbesondere nicht in andere Aquifere gelangen.

Wir empfehlen die Entwicklung spezieller Mess- und Analytikmethoden, die eine bessere Risikoschätzung 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 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.

Ausführlichere Informationen sowie weiterführende Literaturangaben finden sich im Positionspapier des Umweltbundesamtes „Einsatz von Nanoeisen bei der Sanierung von Grundwasserschäden“  
<http://www.umweltbundesamt.de/chemikalien/publikationen/nanoeisen/lang.pdf>

## IMPRESSUM

Herausgeber: Umweltbundesamt  
Postfach 14 06  
06813 Dessau-Roßlau  
Tel.: 0340/2103-0  
Telefax: 0340/2103 2285  
E-Mail: [info@umweltbundesamt.de](mailto: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–Überwachungsverfahren, Abwasserentsorgung)

Dessau-Roßlau, 14. November 2012