

Nanomaterialien in der Boden- und Grundwassersanierung: Status quo – quo vadis?

Hans-Peter Koschitzky, Norbert Klaas, Jürgen Braun
Universität Stuttgart, VEGAS, Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung,
Pfaffenwaldring 61, 70569 Stuttgart, koschitzky@iws.uni-stuttgart.de

Inhalt

1	Hintergrund	1
2	Einsatz von Nanopartikel im Bereich der Altlastensanierung	2
3	Bisherige Anwendung der Nano-Sanierungstechnologie in Europa	3
4	Reaktion der EU auf die Situation	3
4.1	Technical content/scope:	3
4.2	The research objectives are as follows:.....	3
4.3	Expected Impact:.....	4
4.4	Ergebnis der Ausschreibung im 7. Rahmenprogramm der EU.....	4
5	Status quo - Kenntnisstand / Stand des Wissen	4
5.1	Nullwertige Eisen Nanopartikel – „Nano Zero Valent Iron, nZVI“	4
5.2	Nicht-Eisen- und Composite-Nanopartikel „Non-ZVI-and Composite-nP“	5
6	Quo vadis - das EU-Projekt NanoRem	5
	Literaturhinweise	8

1 Hintergrund

Die Europäische Umweltagentur (EEA) stellte in einem Bericht 2007 fest, dass in Europa an fast drei Millionen Standorten "potenziell umweltbelastende Tätigkeiten" stattgefunden haben. Die Zahl der Brachflächen in der EU, die von Altlasten (Boden- und Grundwasserkontaminationen) betroffen sind, wird auf mehr als eine Million geschätzt (EEA 2007, Oliver et al. 2005). Durch die Verschlechterung der Bodenqualität, auch aufgrund von Verunreinigungen (Altlasten), würden in den Mitgliedstaaten Kosten von insgesamt schätzungsweise 38 Milliarden Euro pro Jahr entstehen (DNR & EEB 2011). Hinzu kommt das Problem des „Flächenverbrauchs“: aktuell beträgt die Neuinanspruchnahme von natürlichen Flächen in der EU ca. 1000 km² pro Jahr. Die „Roadmap“ zum Erreichen eines ressourcenschonenden Europas (EC 2011) schlägt vor, dass es bis zum Jahr 2050 keinen netto Land-Verbrauch mehr geben sollte. Dieses Ziel kann nur mit einem effektiven Brachflächenrecycling / Brachflächenressourcenmanagement von ehemals genutzten Flächen, einschließlich der Sanierung von Altlasten, erreicht werden. Hierzu sind sehr große Anstrengungen erforderlich.

Eine Schätzung des weltweiten Sanierungsmarkts geht für 2011 von einem Finanzvolumen von 40 Milliarden € aus. Der weltweite Markt für Anwendungen von Nanotechnologien im Umweltbereich wurde auf etwa 4,7 Mrd. €/Jahr (JRC Ispra 2007) prognostiziert und zwar für vier Bereiche: „Sanierung / Reinigung“, „Schutz / Sicherung / Konservierung“, „Wartung / Unterhalt“ und „Verbesserung / Erweiterung“. Für den Bereich der „Sanierung“ wurde das größte Wachstumspotential für die Nanotechnologie prognostiziert.

2 Einsatz von Nanopartikel im Bereich der Altlastensanierung

Nanotechnologien im Bereich der Sanierung von kontaminierten Standorten können in erster Linie zur Behandlung von Böden in der gesättigten Zone, d.h. in Grundwasserleitern in situ eingesetzt werden. Für die Behandlung der ungesättigten Zone (Böden) sind sie aus verschiedenen Gründen sehr schlecht geeignet. Zum einen kann die Ausbreitung im Untergrund nicht gesteuert werden (Versickerung), zum anderen werden die meisten Nanopartikel (NP) in Gegenwart von Luft (Sauerstoff) rasch inaktiviert (nullwertige Metalle werden z.B. spontan oxidiert) oder ineffizient.

Die Einsatzmöglichkeiten der Nanotechnologie müssen schrittweise durch gezielte Forschungs- und Entwicklungsprojekte erweitert und ausgebaut werden im Hinblick auf die behandelbaren (sanierbaren) Schadstoffe und die „Wirkungsgeschwindigkeit“ mit denen diese abgebaut oder stabilisiert werden können (Müller und Nowack 2010).

Ein weiterer wichtiger Punkt sind die Herstellungsprozesse der Partikel insbesondere im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit. Die Herstellung ist teilweise schwer beherrsch- und steuerbar und erfordert spezielle Sicherheitsanforderungen, was sich in Zusatzkosten niederschlägt. Einige Herstellungsprozesse sind bisher erst im Labormaßstab umsetzbar und daher sehr teuer. Für den Einsatz als Sanierungsmethode werden größere Mengen von Partikel benötigt. Daher ist die Optimierung der Prozesse und die Übertragung auf die technische Produktion einhergehend mit einer kostengünstigen Herstellung eine wichtige Voraussetzung um die Nanotechnologie einsatz- und konkurrenzfähig zu machen.

„Druck“ auf die Entwicklung der NP wird auch durch die international stark zunehmende Diskussion über "nachhaltige Sanierung" oder „Nachhaltigkeit bei der Sanierung“ ausgeübt, die z.B. durch COMMON FORUM (<http://www.commonforum.eu>), NICOLE (Network for Industrially Contaminated Land in Europe, <http://www.nicole.org>), Surf-UK (Surf steht für Sustainable Remediation Forum), Surf-NL, US EPA, SURF-US) die Kriterien und Vorgehensweisen erarbeitet haben, um die Nachhaltigkeit von Sanierungsprojekte beurteilen und in Sanierungsentscheidungen mit einbinden zu können. D.h. „Nachhaltigkeitsfragen“ sind bereits bei der Entwicklung und auch beim späteren Einsatz von Nanopartikeln ebenfalls mit zu berücksichtigen.

In der Praxis wurde bisher die Mitte der 2000er Jahre gestellte optimistische Prognose für die Anwendung der Nanotechnologie (JRC Ispra 2007) für den Bereich der Sanierung nicht erreicht. Grund sind nach wie vor bestehende Wissenslücken beim Einsatz der Nanomaterialien speziell unter „Feldbedingungen“, die immer noch viel zu hohen Herstellungskosten der Nanomaterialien aber auch die verstärkt aufkommende Diskussionen und Bedenken hinsichtlich der Gefährdung von Mensch und Umwelt durch NP. Diese werden von einer Reihe von nationalen Risiko-Nutzen-Studien zu NP adressiert, die in Kanada, USA, Belgien, Großbritannien, Schweiz, Österreich und Deutschland erstellt wurden (Government of Québec 2006, Karn et al. 2009, OVAM 2006, Bardos 2011, Bundesamt für Umwelt 2010).

3 Bisherige Anwendung der Nano-Sanierungstechnologie in Europa

Bisher gibt es relativ wenige großtechnische Anwendungen von NP bei In-situ-Sanierungen. Bardos et al. (2011) identifizierten aus einer breiten Palette von Informationsquellen 58 Anwendungen von nullwertigem Nano-Eisen (nZVI) auf der Feldskala. Nur 17 von ihnen waren in Europa (Tschechien und Deutschland) obwohl die Nano-Forschung im Labormaßstab in der EU weit verbreitet ist. Die bisherigen In-situ-Anwendungen sind auch weitestgehend auf chlorierte Lösungsmittel beschränkt, für die es jedoch andere - auch innovative - Sanierungstechnologien gibt (s. z.B. ITVA Arbeitshilfe H1-13, 2011, TASK, TisS Leitfaden, 2012), die unter geeigneten Voraussetzungen effizient und zuverlässig eingesetzt werden können.

Die erwartete und prognostizierte Marktentwicklung im „Nanosanierungs-Bereich“ fand bis heute noch nicht statt. Es wird jedoch auf Grund der Erhebungen davon ausgegangen, dass ein bisher noch nicht ausgeschöpftes bzw. nicht realisiertes Potential für den Einsatz von Nanopartikel bei der In-situ-Sanierung und somit bei der Altlastenbearbeitung vorhanden ist und langfristig die Nanotechnologie auch in diesem Bereich einen ökonomischen Mehrwert generieren kann.

4 Reaktion der EU auf die Situation

Auf Grund dieser Situation wurde von der EU im 7. Rahmenprogramm im Juli 2011 eine Ausschreibung unter dem Thema: *Nanosciences, Nanotechnologies, Materials and new Production Technologies – NMP* veröffentlicht, die einen Unterpunkt NMP.2012.1.2-1 *Nanotechnology solutions for in-situ soil and groundwater remediation* enthielt mit folgendem Ausschreibungstext (Original in Englisch):

4.1 Technical content/scope:

The quality of soil and groundwater is an essential asset. Because of industrial and military activities or accidents, harmful substances are often present in soil and groundwater (pesticides, nitrates, mineral oils, heavy metals, chlorinated, aromatic or polycyclic aromatic hydrocarbons, phenols, cyanides, arsenic, H₂S, etc). Cleaning these substances ex-situ by mechanical removal of the contaminated material (e.g. pump and dump) or active in-situ methods (e.g. pump and treat) is often very costly. Passive in-situ remediation methods utilising nanoparticles, e.g. zero-valent materials (ZVM) which are introduced into the soil have been shown to be effective catalytic materials to transfer organic or inorganic contaminants into less harmful or harmless substances. Absorption of contaminants can also be considered. The topic aims to address the various problems which are still present preventing the widespread use of mobile nanoparticles for in-situ site remediation.

4.2 The research objectives are as follows:

- *Determination and optimisation of the mobility, reactivity (or absorbability) and functional life-time of nanoparticles in the soil using model soils;*
- *Determination of the reaction products of model reactions of mobile nanoparticles and assessing any possible unintended secondary effects on environment and ecosystem;*
- *New analytical methods for determining the fate of nanoparticles in the soil;*
- *Improving nanoparticles or associated carriers/coatings with respect to efficiency in treating various contaminants or groups of contaminants by modifying e.g. the size, surface chemistry, structure or formulations, as well as treatments schemes.*

The project work should include on-site validation of the results on a representative scale both in terms of the effectiveness of nano-remediation as well as the environmental fate of the utilised nanomaterials and associated by-products.

4.3 Expected Impact:

Current methods for contaminated soil and groundwater treatment are costly and time-consuming. Nanoparticle-based remediation has the potential to minimise the need for treatment and disposal of contaminated soil, by removing organic contaminants or transforming inorganic contaminants into harmless forms. In turn, this will reduce the overall costs and time of cleaning up large-scale contaminated sites. New knowledge will be generated on the long-term feasibility of nanoparticles-based remediation, e.g. for sites involving heavy metals and inorganic contaminants. Understanding the interaction of nanoparticles with their geological and biological surroundings will also contribute to improve current technologies for mining, oil and gas refining etc. After having more information about the potential hazards of mobile nanoparticles in soil and liquid media, further applications in waste water treatment may be feasible, for instance in removing valuable raw materials such as phosphates.

4.4 Ergebnis der Ausschreibung im 7. Rahmenprogramm der EU

Mehrere Konsortien haben in einem zweistufigen Prozess (Phase 1: Nov. 2011, Phase 2: April 2012) Anträge eingereicht. Das NanoRem Konsortium erhielt den Zuschlag. Es vereint 27 Partner aus 12 Ländern und ist in 11 Arbeitspaketen (WP) organisiert. Das Konsortium umfasst 18 der führenden Arbeitsgruppen auf dem Gebiet der Nano-Forschung in der EU, 8 Industriepartner und Dienstleister sowie eine Organisation mit politischen und regulatorischen Zielen. Die Projektlaufzeit beträgt 4 Jahre, Projektkosten ca. 14 Millionen Euro, Fördersumme der EU im 7RP, ca. 10,4 Mio. Euro. Die Koordination wird von VEGAS an der Universität Stuttgart wahrgenommen, NanoRem startet offiziell am 01. Februar 2013, das Kick-Off-Meeting in Stuttgart/Bad Boll fand Anfang April statt.

5 Status quo - Kenntnisstand / Stand des Wissen

5.1 Nullwertige Eisen Nanopartikel – „Nano Zero Valent Iron, nZVI“

nZVI-Partikel haben das Potenzial, bei der Sanierung von Grundwasserschäden bei einem breiten Spektrum von Schadstoffen erfolgreich angewandt werden zu können. nZVI Partikel zeigen eine sehr hohe Reaktivität die vom Grundsatz her eine effektive Umwandlung von potentiell ca. 70 Umweltschadstoffen ermöglicht. Diese umfassen polychlorierte Kohlenwasserstoffe, hochgiftige Substanzen wie As (III), As (V), Cu (II), Co (II), Cr (VI), Nitrit, Amoxicillin und Ampicillin, TNT, chemische Kampfstoffen (Zhang, 2009) und Cyanobakterien (Marsalek et al., 2012).

Derzeit auf dem Markt verfügbare nZVI Produkte, die in einer ausreichenden Menge zur Verfügung stehen (für eine In-situ-Sanierung) werden vor allem durch Reduktion von Oxiden bei hoher Temperatur in einer Wasserstoff-Atmosphäre erzeugt. Dieses Herstellungsverfahren ist aufwändig und teuer. Die Herstellung von nZVI könnte durch Mahlen von metallischen (Mikro-) Partikeln zu Nanopartikel durch den Einsatz von Mühlen mit geeigneten Mahlkörpern erreicht werden.

Die derzeit verfügbaren Nanopartikel sind jedoch nicht besonders stabil (Liu et al., 2005) und oxidieren ziemlich schnell, was sich auf Lagerfähigkeit, den sicheren Transport und die Lebensdauer negativ auswirkt. nZVI Partikel neigen zur Agglomeration und zur Anlagerung an festen Oberflächen. Dies behindert die Ausbreitung in Grundwasserleitern (Saleh et al, 2005; Saleh et al, 2007; Schrick et al, 2004, Zhang, 2003, de Boer, 2013). Um die Agglomeration und Sorption im Aquifer zu verhindern und damit eine Verbesserung des Ausbreitungsverhaltens zu erzielen, wurden von zahlreichen Forschern verschiedene Oberflächenmodifizierungen zwar im Labor untersucht, der entscheidende Schritt ist jedoch die Entwicklung und Umsetzung einer großtechnischen Produktion von luftstabilem nZVI Pulver

welches in einer neu zu entwickelnden Suspension in einen kontaminierten Aquifer injiziert werden kann und entsprechende Reichweiten und Reaktionsraten erreicht. Dabei müssen ungiftige und umweltfreundliche organischen Stabilisatoren zur Anwendung kommen.

nZVI-Partikel bieten potentiell ein weites Feld für neue Anwendungen von der In-situ-Altlasten-Sanierung bis hin zur die Behandlung von Abfällen und Industrieabwasser, oder in der Trinkwasseraufbereitung wenn Schadstoffe enthalten sind, die schwierig oder teuer zu entfernen sind (Chrom, Arsen, Cyanobakterien, Pharmazeutika, etc.).

5.2 Nicht-Eisen- und Composite-Nanopartikel „Non-ZVI-and Composite-nP“

Das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten von nZVI (Fe-Null-Nanopartikeln) kann durch sogenannten „Nicht-Eisen- und Composite-Partikel“ erweitert werden. Ihre Wirkung basiert auf der Kombination von Reduktions- und Oxidations- und/oder Sorptionsprozessen. Dadurch wird die Palette der behandelbaren Kontaminanten erweitert. Zu diesen Partikeln zählt z.B. ein auf Eisen basierendes kolloidales Composite-Produkt: "Carbo-Iron" (Bley et al., 2012). Es verbindet Oberflächeneigenschaften von Kohlenstoff (hohe Mobilität, geringe Agglomeration und kontrollierbare Ablagerung) mit der Reaktivität der nZVI. Es zeigt bisher ein vielversprechendes Potential sowohl für die Schadensquellen- als auch für die Schadstofffahnenanierung (Mackenzie et al., 2007, 2008, 2012). Durch die Unterstützung des mikrobiellen Abbaus von Schadstoffen durch diese Partikel wird deren Wirksamkeit zusätzlich erhöht. Die Entwicklung der Produktionstechnologie für die kostengünstige und zuverlässige Herstellung großer Mengen von „Carbo-Iron“ ist derzeit eine der Herausforderungen.

Die Verwendung alternativer Metall-Nanopartikel (z. B. Al, Mg und deren Legierungen) kann das Einsatzspektrum der Nanopartikel noch erweitern (Boronina und Klabunde, 1995; Arnold et al, 1999; Lien 2005). Da diese Materialien bisher noch nicht für In-situ-Sanierung in Betracht gezogen wurden, wird sich die Forschung auf ihre Stabilität, Reaktivität und Selektivität gegenüber verschiedenen Schadstoffklassen konzentrieren. Insbesondere die Verwendung von Al und Mg kann zum einen die Stöchiometrie verbessern und zum anderen wirkt sich die geringere Dichte u.U. positiv auf die Transportfähigkeit der Partikel aus. Als weiteres NP kommen Eisen (II, III)-oxid-Nanopartikel in Frage. Sie haben auch vielseitige Redox-Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten bei der Dehalogenierung und als reduktive / sorptive Verfahren zur Entfernung von Metallen / Metalloiden aus dem Wasser (Lee et al., 2012).

Die vorgenannten Herausforderungen und Möglichkeiten sind einige der Punkte und Ziele die sich das EU-Projekt NanoRem annimmt.

6 Quo vadis - das EU-Projekt NanoRem



NanoRem (*Taking Nanotechnological Remediation Processes from Lab Scale to End User Applications for the Restoration of a Clean Environment*), www.nanorem.eu, verfolgt einen ganzheitlichen Ansatz für die Entwicklung und die Anwendung von Nanopartikel

(NP) bei der In-situ-Sanierung. Der Einsatzschwerpunkt von Nanopartikel liegt hierbei verfahrensbedingt auf der Sanierung von Schadensherden in Grundwasserleitern.

Ziel von NanoRem ist es, das Potential der In-situ-Boden- und Grundwassersanierung unter Anwendung von NP nachzuweisen, die Anwendungsmöglichkeiten auszuweiten und die Anwendung der „Nanotechnologie“ zur Sanierung kontaminierter Standorte zu unterstützen. Dabei muss insbesondere auch die Umweltverträglichkeit nachgewiesen werden.

Die Marktpotentiale dieser Technologie in Europa sollen ermittelt, bisherige Anwendungshemmnisse identifiziert und beseitigt und damit die Voraussetzungen für den Markteintritt und eine verbreitete Anwendungen dieser Technologie in der EU geschaffen werden.

Die ambitionierten Ziele und Arbeiten von NanoRem lassen sich wie folgt umreißen:

- (1) Identifizierung der am besten geeigneten technologischen Ansätze, die eine deutliche Veränderung/Verbesserung bei der In-situ-Sanierung in der Praxis erzielen können. Dies umfasst die Weiterentwicklung und Optimierung potentieller Partikel insbesondere im Hinblick auf Fragestellungen zur Größe und Oberflächenbeschaffenheit der Partikel sowie der Zusammensetzung von Partikeln und Trägersuspension. Die Entwicklung umfasst auch kostengünstigere, großtechnische Herstellungsverfahren, um eine wirtschaftliche Produktion von größeren Mengen an NP zu ermöglichen wie sie für große Sanierungsprojekte benötigt werden. Dies ist ein wichtiger Schritt um die „Nanopartikel“ im Vergleich zu gängigen Sanierungsverfahren konkurrenzfähig zu machen.
- (2) Untersuchung der Mobilität, der Reaktivität, der Langzeitstabilität und des Migrationspotenzial von Nanopartikeln im Untergrund werden für Partikel mit einem hohen Vermarktungspotential durchgeführt. Dabei sollen insbesondere auch potentiell negative Auswirkungen der Partikel und/oder ihrer Abbauprodukte auf das Ökosystem und mögliche Akzeptoren bis hin zu Oberflächengewässern untersucht werden.
- (3) Entwicklung eines umfassenden „Werkzeugkastens“ für die Ausführung und die Überwachung von In-situ-Sanierungen mit NP im Feld. Dies umfasst Messmethoden und Messtechniken für den In-situ-Nachweis der Partikelverteilung und des Partikelabbaus, Entscheidungsunterstützungssysteme sowie numerische Modelle zur effizienten Sanierungsplanung und Überwachung.
- (4) Einsatz der Nanotechnologie auf verschiedenen Skalen (Labor, Technikum bei VEGAS bis hin zu Pilotsanierungen auf verschiedenen Standorten in der EU zur Validierung der F&E Ergebnisse hinsichtlich Einsatzmöglichkeiten, Ausbreitungsverhalten, Effektivität und Leistungsfähigkeit aber auch zu Fragen des Verbleibs der NP in der Umwelt. Alle Feldversuche werden durch ein Risikomanagementsystem begleitet, um die mögliche Mobilität über das Einsatzgebiete hinaus der NP qualitativ bewerten zu können: Fragen der Nachhaltigkeit im Vergleich mit anderen Sanierungsverfahren werden dabei auch behandelt.
- (5) Kommunikation mit allen beteiligten Akteuren (Stakeholder) einer Sanierung (Eigentümer / Pflichtiger, Planer, Gutachter, Behörde, ...) unterstützt die zielorientierte Forschung und stellt sicher, dass die entwickelten Verfahren langfristig auch wirtschaftlich vermarktet werden können. Aufgabe der Kommunikation ist hierbei auch insbesondere sicher zu stellen, dass Anforderungen der Behörden (Regulators) berücksichtigt und potentielle Vorbehalte der Öffentlichkeit diskutiert und ausgeräumt werden. Kommunikation umfasst auch die Verbreitung der gewonnen Informationen und des Wissens, um die Fortschritte und Entwicklungen zeitnah für Sanierungsprojekte nutzbar zu machen und die Anwendung von NP in der EU auszubauen.

Die Ziele können auf nationaler Ebene allein nicht erreicht werden, daher wurde ein multi-nationales und interdisziplinäres Konsortium gebildet. 27 Partner aus 12 Ländern werden die verschiedenen Fragestellungen in 11 Arbeitspaketen bearbeiten. Im Konsortium arbeiten 18 der auf dem Gebiet der Nanoforschung führenden europäischen Institute, acht Industriepartner und Dienstleister (davon 7 KMU) und eine Strategie-/ Regulierungsorganisation zusammen. Die Struktur von NanoRem zeigt nachfolgende Abbildung.

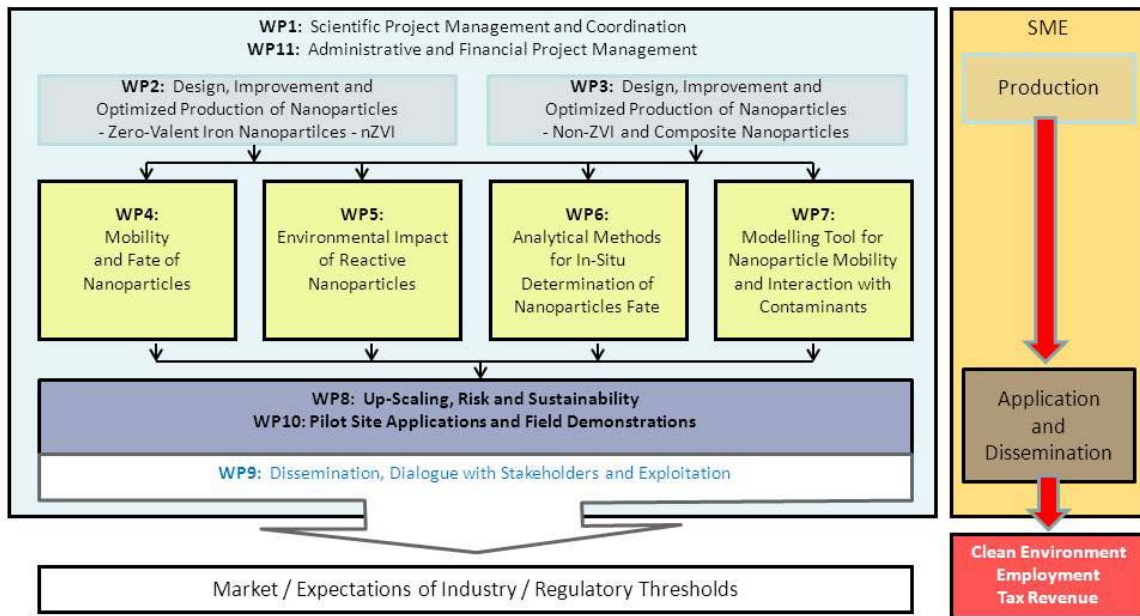


Abbildung: NanoRem's wissenschaftlicher und technischer Ansatz: Arbeitspakete von der Herstellung bis zur Verwertung (zur Verdeutlichung der Hauptprozesse wurde auf die Darstellung der Rückkopplungen zwischen Arbeitspaketen verzichtet)

Der Ansatz von NanoRem erstreckt sich über vier Ebenen (s. Abbildung):

- I. Partikel-Produktion: WP2 und WP3
- II. Umsetzung, Nachweis und Unterstützung der Feldanwendungen: WP4 bis WP7
- III. Großversuche und Pilotstandorte: WP8 und WP10
- IV. Verbreitung, Kommunikation und Verwertung: WP9

An das Vorhaben werden insbesondere von Seiten der EU hohe Erwartungen geknüpft. Mittel- und langfristig wird der Erfolg des Vorhabens vor allem daran gemessen werden, ob die Ergebnisse von den beteiligten Industrie- und Dienstleistungspartnern unabhängig und erfolgreich vermarktet werden können.

Durch die Projektkonstellation kann jedoch erwartet werden, dass in den nächsten Jahren auf dem Gebiet der In-situ-Sanierung unter Einsatz von Nanopartikeln ein erheblicher Fortschritt erzielt und der „Altlastensanierungsbranche“ ein zusätzliches In-situ-Sanierungsverfahren zur Verfügung gestellt wird zur Lösung zahlreicher Problemfälle.

Literaturhinweise

- Arnold, W. A.; Ball, W. P.; Roberts, A. L. (1999): Polychlorinated ethanes reaction with zero-valent zinc: pathways and rate control, *J. Cont. Hydrol.* 40, 183-200.
- Bardos, P., Bone, B., Elliott, D., Hartog, N., Henstock, J. and Nathanail, P. (2011c) Risk/benefit approach to the application of iron nanoparticles for the remediation of contaminated sites in the environment - CB0440. Report for the Department of Environment, Food and Rural Affairs.
<http://randd.defra.gov.uk/Default.aspx?Menu=Menu&Module=More&Location=None&Completed=0&ProjectID=17502>
- Bleyl, S.; Kopinke, F.-D.; Mackenzie K. (2012): Carbo-Iron - Synthesis and stabilization of Fe(0)-doped colloidal activated carbon for *in-situ* groundwater treatment, *J. Chem. Eng.*, in press, DOI: 10.1016/j.cej.2012.03.021.
- Boronina, T.; Klabunde, K. J. (1995): Destruction of organohalides in water using metal particles. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1511-1517
- de Boer, C. (2013): Transport of nano sized zero valent iron colloids during injection into the subsurface; Promotionsschrift, Mitteilungsheft des Instituts für Wasserbau Nr. 215 Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 3/2013. ISBN: 978-3-942036-19-1
- Bundesamt fuer Umwelt (2010): Natuerliche Ressourcen in der Schweiz. *Umwelt. Nanotechnologie* 3/2010 pp20-30
- DNR - German League for Nature and Environment and EEB - European Environmental Bureau (2011): Soil: worth standing your ground for. Arguments for the Soil Framework Directive. EEB, Brussels. www.eeb.org/EEB/?LinkServID=1D2DA6F8-B28F-78BB-6E212DDC63EE80E7
- European Commission (2011): Roadmap to a Resource Efficient Europe. Brussels, 20.9.2011, COM(2011) 571 final.
http://ec.europa.eu/environment/resource_efficiency/pdf/com2011_571.pdf
- European Environment Agency. (2007): European Environment Agency (2007) Progress in management of contaminated sites (CSI 015) - Assessment published on line August 2007.
http://themes.eea.europa.eu/IMS/IMS/ISpecs/ISpecification20041007131746/IAssessment1152619898983/view_content
- Gouvernement Du Quebec (2006): Ethics and Nanotechnology: A Basis for Action, Position Statement at Commission de L'éthique de la Science et de la Technologie, National Library of Canada, Québec.
- ITVA H1-13 (2010): „Innovative In-situ-Sanierungsverfahren“, Ingenieurtechnischer Verband für Altlastenmanagement und Flächenrecycling e.V. (ITVA), www.itv-altlasten.de
- JRC (2007): Report from the Workshop on Nanotechnologies for Environmental Remediation. JRC Ispra 16-17 April 2007. David Rickerby and Mark Morrison.
www.nanowerk.com/nanotechnology/reports/reportpdf/report101.pdf
- JRC (2010): The European Environment State And Outlook 2010, Soil Contribution to SOER 2010, <http://eusoils.jrc.ec.europa.eu/SOER2010/Docs/Soil.pdf>
- Karn B, Kuiken T, Otto M (2009): Nanotechnology and *In-situ* Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks. *Environ. Health. Perspect.* 117: 1823-1831
- Lee K.Y., Bosch J., Meckenstock R.U. (2012): Use of metal-reducing bacteria for bioremediation of soil contaminated with mixed organic and inorganic pollutants. *Environ. Geochem. Health* 34, 135-142.

- Lien, H. L. (2005): Transformation of chlorinated methanes by zero-valent aluminium coupled with Pd/Al₂O₃: Environ. Technol. 26, 663-672.
- Liu, Y.; Majetich, S.A.; Tilton, R.D.; Sholl, D.S.; Lowry, G.V. (2005): TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties. Environ. Sci. Technol. 39, 1338 – 1345.
- Mackenzie K., Bleyl S., Georgi, A., Kopinke F.-D. (2012): Carbo-Iron – an Fe/AC composite – as an alternative to nano-iron for groundwater treatment. Water Res. in press.
- Mackenzie, K.; Hildebrand, H.; Kopinke, F.-D. (2007): Nano-catalysts and colloidal suspensions of Carbo-Iron for environmental application. NSTI-Nanotech 2007, www.nsti.org, ISBN 1420061836, Vol. 2, 639-642.
- Mackenzie, K.; Schierz, A.; Georgi, A.; Kopinke, F.-D. (2008): Colloidal activated carbon and carboCarbo-Iron Iron – Novel materials for *in-situ* groundwater treatment. Global NEST Journal (ISSN 1108-4006) 10(1), 54-61.
- Marsalek, B.; Jancula, D.; Marsalkova, E.; Mashlan, M.; Safarova, K.; Tucek, J.; Zboril, R. (2012): Multimodal Action and Selective Toxicity of Zerovalent Iron Nanoparticles against Cyanobacteria, Environ. Sci. Technol. 46, 2316-2323.
- Müller, N.C. and Nowack, B. (2010): Nano Zero Valent Iron – THE Solution for Water and Soil Remediation?, ObservatoryNANO Focus Report. Available at: www.observatorynano.eu/project/filesystem/files/nZVI_final_vsObservatory.pdf
- Oliver, L., Ferber, U., Grimski, D., Millar, K. and Grimski, D. (2005): The Scale and Nature of European Brownfields. CABERNET Project paper www.cabernet.org.uk/resourcefs/417.pdf
- OVAM (2006a): Injectie van (bi)metallisch nanoschaal ijzerpartikels in met chloorkoolwaterstoffen verontreinigde aquifers. Fase 1: Literatuurstudie stand van de techniek. [Online] Available at: www.ovam.be/jahia/Jahia/pid/5
- OVAM (2006b): Injectie van (bi)metallisch nanoschaal ijzerpartikels in met chloorkoolwaterstoffen verontreinigde aquifers. Fase 2: Labotesten. [Online] Available at: www.ovam.be/jahia/Jahia/pid/5
- Saleh, N.; Phenrat, T.; Sirk, K.; Dufour, B.; Ok, J.; Sarbu, T.; Matyjaszewski, K.; Tilton, R.D.; Lowry, G.V. (2005): Adsorbed Triblock Copolymer Deliver Reactive iron nanoparticles to the oil/water interface. Nano Lett. 5 (12), 2489 – 2494.
- Saleh, N., Sirk, K., Liu, Y., 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. Environmental Engineering Science 24, 45-57
- Schrack, B., Hydutsky, B.W., Blough, J.L., Mallouk, T.E., (2004): Delivery Vehicles for Zerovalent Metal Nanoparticles in Soil and Groundwater. Chemistry of Materials 16, 2187-2193.
- TASK Leipzig (2012): Leitfaden: Thermische In-situ-Sanierungsverfahren (TIsS) zur Entfernung von Schadensherden aus Boden und Grundwasser, TASK Leipzig, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ, www.task-leipzig.info
- Zhang, W. (2003): Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. J. Nanopart. Res. 5, 323 – 332.
- Zhang, X.; Lin, Y.; Chen, Z. (2009): 2,4,6-Trinitrotoluene reduction kinetics in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron. J. Hazard. Mater. 165, 923 - 927.