

Boden- und Grundwassersanierung

– Was können Nanomaterialien leisten?

Nanopartikel eröffnen ein großes Potential zur ökologischen und ökonomischen In-situ-Sanierung kontaminierter Grundwasserleiter.

1. Hintergrund

Die Europäische Umweltagentur (EEA) stellte in einem Bericht 2007 fest, dass in Europa an fast drei Millionen Standorten "potenziell umweltbelastende Tätigkeiten" stattgefunden hatten. 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). Für deren Sanierung 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.

Eine Schätzung des weltweiten Sanierungsmarkts geht für 2011 von einem Finanzvolumen von 40 Milliarden Euro aus. Der weltweite Markt für Anwendungen von Nanotechnologien im Umweltbereich wurde auf etwa 4,7 Mrd. Euro/Jahr (JRC Ispra 2007) prognostiziert.

2. Einsatz von Nanopartikeln im Bereich der Altlastensanierung in Europa

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 Nanopartikel 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 Herstellung der Nanopartikel ist derzeit noch sehr kostenintensiv und die Herstellungsprozesse teilweise schwer beherrschbar und steuerbar. Teilweise sind Herstellungsprozesse erst im Labormaßstab umsetzbar, was zu den hohen Kosten führt. Da für den Einsatz als Sanierungsmethode größere Mengen von Partikeln benötigt werden, ist die Optimierung der Prozesse und die Übertragung auf die technische Produktion, einhergehend mit einer kostengünstigen Herstellung, eine wichtige Voraussetzung um die Nanotechnologie einsetz- und konkurrenzfähig zu machen und in den Markt einzuführen.

„Druck“ auf die Entwicklung der Nanopartikel wird auch durch die international stark zunehmende Diskussion über "nachhaltige Sanierung" oder „Nachhaltigkeit bei der Sanierung“ ausgeübt. 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 (Environmental Protection Agency) und

SURF-US haben Kriterien und Vorgehensweisen erarbeitet, um die Nachhaltigkeit von Sanierungsprojekten zu beurteilen und in Sanierungsentscheidungen mit einbinden zu können.

In Europa gibt es bislang relativ wenige großtechnische Anwendungen von Nanopartikeln bei In-situ-Sanierungen. Bardos et al. (2011) identifizierten weltweit 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 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.



Anwendungsbeispiel einer Sanierung mit Nanopartikeln in Kurivody. (Foto: Aquatest)

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 aufkommenden Diskussionen und Bedenken hinsichtlich der Gefährdung von Mensch und Umwelt durch Nanopartikel. Diese werden von einer Reihe von nationalen Risiko-Nutzen-Studien zu Nanopartikeln 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. Stand des Wissens

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

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 und Medikamente wie Amoxicillin und Ampicillin, weiterhin TNT, chemische Kampfstoffe (Zhang, 2009) und sogar Cyanobakterien (Marsalek et al., 2012).

Derzeit auf dem Markt verfügbare nZVI Produkte, die in einer ausreichenden Menge (für eine In-situ-Sanierung) zur Verfügung stehen, werden vor allem durch Reduktion von Oxiden bei hoher Temperatur in einer Wasserstoff-Atmosphäre erzeugt. Dieses Herstellungsverfahren ist aufwändig und teuer. Kostengünstiger kann die Herstellung von nZVI auch durch Mahlen von metallischen (Mikro-) Partikeln zu Nanopartikeln erreicht werden.

Die derzeit verfügbaren Nanopartikel sind nicht besonders stabil (Liu et al., 2005) und oxidierten ziemlich schnell, was sich auf Lagerfähigkeit, den sicheren Transport und die Lebens-

dauer 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, werden von zahlreichen Forschern verschiedene Oberflächenmodifizierungen im Labor untersucht.



Bei der UVR-FIA GmbH gemahltes Eisen (nZVI). (Foto: UVR-FIA)

Ein weiterer wichtiger 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. Auch hier müssen ungiftige und umweltfreundliche Stabilisatoren zur Anwendung kommen.

3.2 Nicht-Eisen- und Composite-Nanopartikel „Non-ZVI-and Composite-NP“

Das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten von nZVI kann durch sogenannte „Nicht-Eisen- und Composite-Partikel“ erweitert werden. Ihre Wirkung basiert auf der Kombination von Reduktions- oder 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).



Carbo-Iron: Kombination von Nano-Eisen- und Aktivkohlepartikel – eine Entwicklung des UFZ. (Foto: Künzelmann / Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung UFZ)

Carbo-Iron 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 Schadstoff-fahnensanierung (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, Birke et al, 2004). Da diese Materialien bisher noch nicht für In-situ-Sanierung in Betracht gezogen wurden, muss sich die Forschung auf ihre Stabilität, Reaktivität und Selektivität gegenüber verschiedenen Schadstoffklassen konzentrieren. Insbesondere Al und Mg bauen den Schadstoff stöchiometrisch besser ab als Fe und zum anderen wirkt sich die geringere Dichte u.U. positiv auf die Transportfähigkeit der Partikel aus. Weitere Nanopartikel, z.B. aus Eisen (II, III)-oxid, haben vielseitige Anwendungsmöglichkeiten bei der Dehalogenierung und als reduktive / sorptive Verfahren zur Entfernung von Metallen / Halbmetallen aus dem Wasser (Lee et al., 2012).

4. Was können Nanomaterialien leisten – 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) vereint 27 Partner aus 12 Ländern. Das Konsortium umfasst 18 der führenden Arbeitsgruppen auf dem Gebiet der Nano-Forschung in der EU, acht Industriepartner und Dienstleister sowie eine Organisation mit politischen und regulato-

rischen Aufgaben. Die Projektlaufzeit beträgt vier Jahre, die Projektkosten belaufen sich auf ca. 14 Millionen Euro, die Fördersumme der EU im 7. RP beträgt ca. 10,4 Mio. Euro. Die Koordination wird von VEGAS an der Universität Stuttgart wahrgenommen.

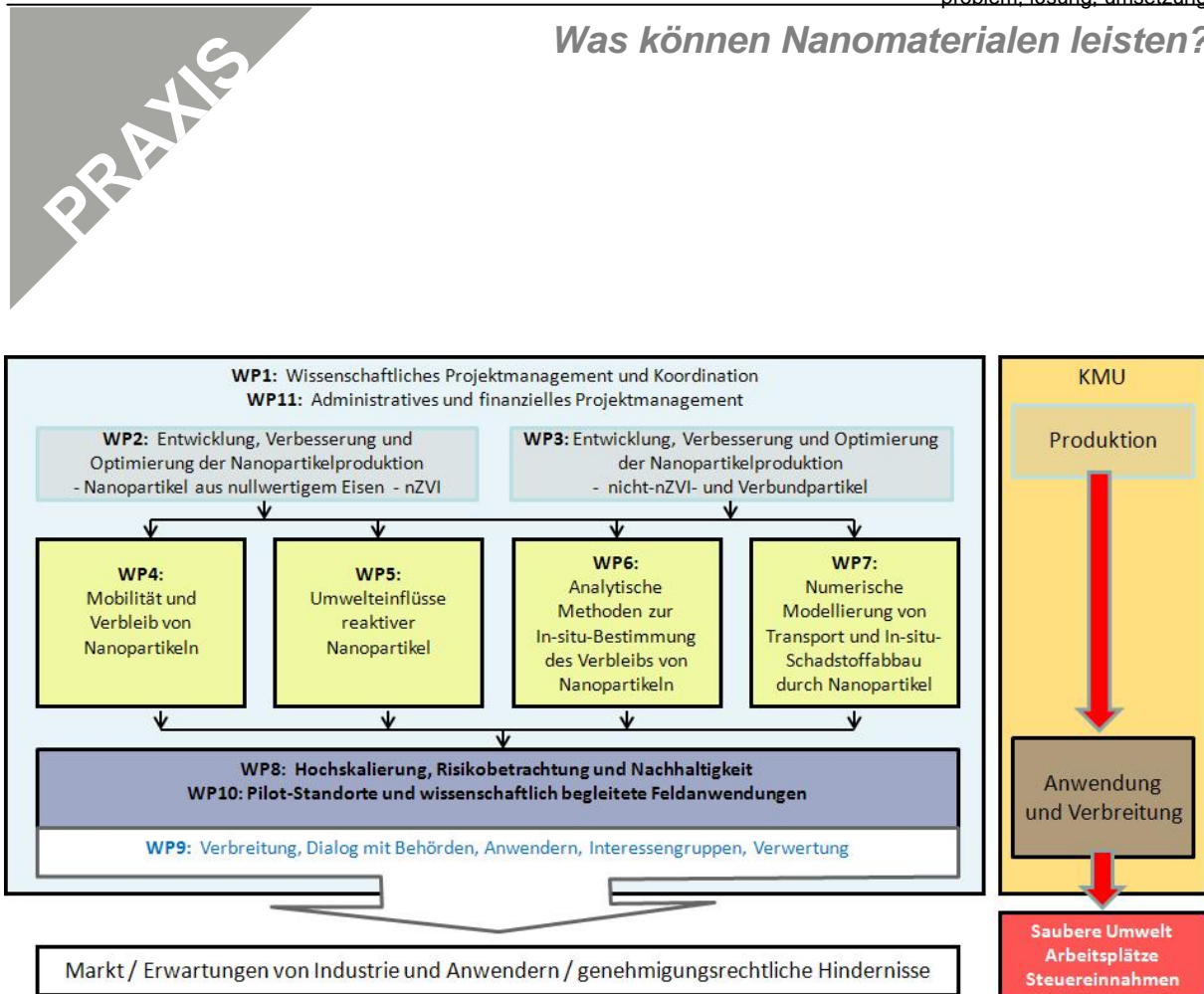
Die an NanoRem beteiligten Partner wollen praxistaugliche, effiziente, sichere und ökonomische Nanotechnologien für In-situ-Sanierungen entwickeln mit dem Ziel, einen kommerziellen Einsatz sowie eine Verbreiterung der Anwendung in Europa zu ermöglichen. Der Einsatzschwerpunkt von Nanopartikeln liegt hierbei verfahrensbedingt auf der Sanierung von Schadensherden in Grundwasserleitern.

Weiterhin sollen die Marktpotentiale für Nano-Sanierungstechnologie in Europa ermittelt, bisherige Anwendungshemmnisse identifiziert und beseitigt und damit die Voraussetzungen für den Markteintritt und eine verbreitete Anwendung dieser Technologie in der EU geschaffen werden.

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

- I. Partikel-Produktion: WP2 und WP3
- II. Test der Partikel: WP4 und WP5 sowie Entwicklung von Tools zur Unterstützung der Feldanwendungen: WP6 und WP7
- III. Großversuche und Pilotstandorte: WP8 und WP10
- IV. Verbreitung, Kommunikation und Verwertung: WP9

Was können Nanomaterialen leisten?

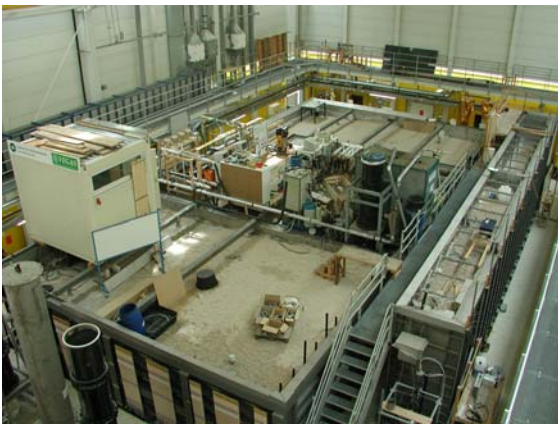


NanoRem's wissenschaftlicher und technischer Ansatz: Arbeitspakete von der Herstellung bis zur Verwertung (zur Verdeutlichung der Hauptprozesse wurde auf die Darstellung der Rückkopplungen zwischen Arbeitspaketen verzichtet)

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 zur Zusammensetzung von Partikeln und Trägersuspension. Die Entwicklung umfasst auch kostengünstigere, großtechnische Herstellungsverfahren, um eine wirtschaftliche Produktion von größeren Mengen an Nanopartikeln zu ermöglichen.
- (2) Untersuchungen der Mobilität, der Reaktivität, der Langzeitstabilität und des Migrationspotenzials 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 Nanopartikeln 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 Nanopartikel in der Umwelt. Fragen der Nachhaltigkeit im Vergleich mit anderen Sanierungsverfahren werden dabei ebenfalls untersucht.



Großskalige Experimente bei VEGAS: Mit Sand gefüllte Großcontainer (18 x 6 x 4.5m), in denen definierte Schadstoffquellen mit Hilfe von Nanopartikeln saniert werden.
(Foto: Koschitzky, VEGAS)

- (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 insbesondere sicherzustellen, dass Anforderungen der Behörden berücksichtigt und potentielle Vorbehalte der Öffentlichkeit diskutiert und ausgeräumt werden. Kommunikation umfasst auch die Verbreitung der gewonnenen Informationen und des Wissens, um die Fortschritte und Entwicklungen zeitnah für Sanierungsprojekte nutzbar zu machen und die Anwendung von Nanopartikeln in der EU auszubauen.

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>

V. Birke, J. Mattik, D. Runne (2004), Mechanochemical reductive dehalogenation of hazardous polyhalogenated contaminants, *Journal of Materials Science* 39 5111-5116.

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 Frame-*

work 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/Assessment1152619898983/view_content

Gouvernement Du Québec (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

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.; 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 Carbo-Iron – Novel materials for in-situ groundwater treatment. *Global NEST Journal (ISSN 1108-4006)* 10(1), 54-61.

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.

Marsalek, B.; Jancula, D.; Marsalkova, E.; Mashlan, M.; Safarova, K.; Tucek, J.; Zboril, R. (2012): Multimodal Action and Selective Toxicity of Zerovalent Iron Nanoparti-

cles against Cyano-bacteria, *Environ. Sci. Technol.* 46, 2316-2323.

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/resources/417.pdf

OVAM (2006a): Injectie van (bi)metallisch nanoschaal ijzerpartikels in met chloorkoolwater-stoffen 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 chloorkoolwater-stoffen 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 (TIS) zur Entfernung von Schadstoffen 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.

Ansprechpartner:

Hans-Peter Koschitzky

Norbert Klaas

Alexandra Gens

Jürgen Braun

Universität Stuttgart, VEGAS

koschitzky@iws.uni-stuttgart.de