



Univerzita Palackého v Olomouci

**REAKTIVITA A MIGRAČNÍ VLASTNOSTI  
NANOČÁSTIC ŽELEZA V TECHNOLOGIÍCH ČIŠTĚNÍ  
PODZEMNÍCH VOD**

Mgr. Petra Skácelová

DISERTAČNÍ PRÁCE

Vedoucí: prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.

Konzultant: Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Olomouc 2021



## PROHLÁŠENÍ AUTORA

Prohlašuji, že jsem předkládanou dizertační práci na téma *Reaktivita a migrační vlastnosti nanočástic železa v technologiích čištění podzemních vod* vypracovala samostatně, pod vedením prof. RNDr. Radka Zbořila, Ph.D., za použití literárních zdrojů uvedených v seznamu literatury. Výsledková část disertační práce je vypracována na základě výsledků dosud nepublikovaných i těch publikovaných v odborných časopisech a v knize, které jsou dostupné jako přílohy. Nemám žádných námitek k využití této práce v rámci autorského zákona č. 121/2000 Sb.

V Olomouci dne 16. 7. 2021

.....  
Mgr. Petra Skácelová





## PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat svému školiteli prof. RNDr. Radku Zbořilovi, Ph.D. za odborné vedení disertační práce a cenné rady, které mi poskytl během mého doktorského studia. Dále bych ráda poděkovala Mgr. Janu Filipovi, Ph.D. za konzultace a pomoc se sepisováním textů. Velice děkuji všem pracovníkům Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů za spolupráci během celého studia a za provedená mikroskopická a hmotnostně-spektrometrická měření, jmenovitě Mgr. Josefu Kašíkovi, Ph.D. za řadu provedených analýz a jejich vyhodnocení (rentgenová difrakce a Mössbauerova spektroskopie) a Ing. Janě Oborné, Ph.D. a Mgr. Ivu Medříkovi za vydatnou pomoc při práci v laboratoři. Poděkování patří také zástupcům sanačních firem Mgr. Vojtěchu Stejskalovi (AQUATEST a.s.), Ing. Ondřeji Lhotskému (Dekonta a.s.), Ing. Petru Lacinovi a RNDr. Otakaru Pazdírkovi (GEOtest, a.s.) a v neposlední řadě Ing. Janu Slunskému (NANO IRON, s.r.o.) za možnost kombinovaného studia a podporu při psaní této práce. Finanční podpory se mi dostalo z interního studentského grantu Univerzity Palackého v Olomouci (IGA PrF 2016\_010, 2017\_007 a 2018\_015), a také z grantu Technologické agentury ČR „Centrum kompetence“ (TE01020218). Velký dík patří mé rodině, za to, že při mně celou dobu stála a dodávala mi sílu a motivaci ke studiu.



## **Bibliografická identifikace:**

Jméno a příjmení autora: Petra Skácelová

Název práce: Reaktivita a migrační vlastnosti nanočástic železa v technologiích čištění podzemních vod

Typ práce: Disertační

Pracoviště: Katedra fyzikální chemie

Vedoucí práce: prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.

Rok obhajoby práce: 2021

Klíčová slova: nanočástice kovového železa, čištění podzemních vod, sledování nanočástic, analytické metody, zvodně, aplikace, migrace, transformace

Počet stran: 103

Počet příloh: 3

Jazyk: čeština

### **Abstrakt:**

Cílem této práce byl výzkum osudu nanočástic kovového železa po jejich aplikaci při sanaci podzemních vod a posouzení analytických metod vhodných pro sledování nZVI. Nanočástice byly injektovány do zvodně na třech lokalitách v České republice. Disertační práce shrnuje výsledky těchto sanačních prací, tj. transformaci, migraci a životnost nanočástic, jakož i jejich působení na mikroorganismy a celkové vyhodnocení účinnosti zásaku. Přímé a nepřímé analytické techniky, vhodné pro sledování nZVI, byly nejprve testovány v laboratoři, a poté byla porovnána vhodnost jejich aplikace v terénu. Mimo jiné je také věnována pozornost výhodám a nevýhodám analytických přístupů, použitelných pro sledování nanočástic, a jsou uvedeny podrobnosti o jejich praktické implementaci se zvláštním důrazem na postup odběru a přípravy vzorků.



**Bibliographical identification:**

Author: Petra Skácelová

Title: Reactivity and migration properties of zero-valent iron nanoparticles in groundwater treatment technologies

Type: Dissertation

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.

Published: 2021

Keywords: zero-valent iron nanoparticles, groundwater treatment, monitoring of nanoparticles, analytical methods, aquifer, application, migration, transformation

Pages: 103

Annexes: 3

Language: Czech

Abstract:

The aim of this work was the investigation of the fate of nZVI after its application in groundwater remediation and appraisal of the analytical methods suitable for nZVI tracing. Nanoparticles were injected into the aquifer in three localities in the Czech Republic. Results of these remediation events are shown, including nZVI transformation, migration, and longevity as well as the evaluation of remediation efficiency. The direct and indirect analytical techniques were tested in the laboratory and subsequently used in the field and their applicability was compared. The advantages and disadvantages of these approaches are discussed and details of their practical implementation are provided, with special emphasis on the sampling procedure and sample preparation.



## OBSAH

1.	SEZNAM ZKRATEK .....	2
2.	ÚVOD.....	4
3.	TEORETICKÁ ČÁST.....	6
3.1.	Příprava a použití částic nZVI.....	6
3.2.	Aplikace částic nZVI ve světě a v ČR.....	11
3.3.	Sledování migrace a transformace částic nZVI pomocí nepřímých metod.....	20
3.3.1.	Měření fyzikálně-chemických parametrů .....	20
3.3.2.	Vývoj vodíku.....	21
3.3.3.	Sledování vývoje odbourání kontaminace pomocí částic nZVI.....	22
3.3.4.	Vliv částic nZVI na mikroorganismy v podzemní vodě .....	22
3.3.5.	Koncentrace rozpuštěného a celkového železa.....	24
3.3.6.	Magnetická susceptibilita a konduktivita.....	24
3.4.	Sledování migrace a transformace částic nZVI pomocí přímých metod.....	26
3.4.1.	Hmotnostní spektrometrie s indukčně-vázaným plazmatem .....	26
3.4.2.	Rentgenové difrakční metody.....	27
3.4.3.	Mössbauerova spektroskopie .....	28
3.4.4.	Elektronová mikroskopie.....	29
4.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	31
4.1.	Metodologie.....	31
4.1.1.	Vsádkové testy a simulovaný zásak částic nZVI v umělé 3D zvodni.....	31
4.1.2.	Lokalita Spolchemie .....	34
4.1.3.	Lokalita Farmak.....	36
4.1.4.	Lokalita Zetor .....	38
4.2.	Seznam použitých analytických metod.....	40
4.2.1.	Seznam použitých nepřímých metod sledování částic nZVI.....	40
4.2.2.	Seznam použitých přímých metod sledování částic nZVI.....	41
5.	VÝSLEDKOVÁ ČÁST.....	43
5.1.	Transformace částic nZVI během vsádkových testů .....	43
5.2.	Analýza částic nZVI při simulovaném zásaku v umělé 3D zvodni .....	47
5.3.	Migrace a transformace částic nZVI na lokalitě Spolchemie.....	49
5.4.	Migrace a transformace částic nZVI na lokalitě Farmak.....	63
5.5.	Migrace a transformace částic nZVI na lokalitě Zetor .....	71
6.	ZÁVĚR .....	74
7.	SUMMARY .....	76
8.	SEZNAM LITERATURY .....	78
9.	PŘÍLOHY .....	104

## 1. SEZNAM ZKRATEK

AAS – atomová absorpční spektrometrie (atomic absorption spectrometry)

CFU – kolonii tvořící jednotky (colony-forming unit)

CHC – chlorované uhlovodíky

CLD – chlordecon

DCE – dichloreteny

DDT – 1,1,1-trichlor-2,2-bisethan

DO – rozpuštěný kyslík (dissolved oxygen)

EDS – energiově disperzní spektroskopie (energy-dispersive spectroscopy)

FFF – frakcionace tokem v poli (field-flow fractionation)

GC-MS – plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií (gass chromatography mass spectrometry)

GR – bez českého překladu, minerál (green rust)

HCA – hexachloreten

HCB – hexachlorbenzen

HCBD – hexachlorbutadien

HCH – hexachlorocyklohexany

ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (inductively coupled plasma mass spectrometry)

ICP-OES – optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)

MIP – bez českého překladu, metoda průzkumu kontaminace (membrane interface probe)

ORP – oxidačně-redukční neboli readox potenciál (oxidation-reduction potential)

PCA – analýza hlavních komponent (principle component analysis) nebo pentachloreten



PCB – polychlorované bifenyly

PCE – tetrachloreten

PE – polyethylen

PeCB – pentachlorbenzen

PLFA – analýza fosfolipidových mastných kyselin (phospholipid fatty acids)

PRB – propustná reaktivní bariéra (permeable reactive barrier)

qPCR – kvantitativní polymerázová řetězová reakce (real-time polymerase chain reaction)

SEM – skenovací/řádkovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy)

spICP-MS – bez českého překladu (single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry)

SI – mezinárodní systém jednotek (Le Système International d'Unités)

SSA – specifická plocha povrchu (specific surface area)

TCA – trichloreten

TCE – trichloreten

TeCA – tetrachloreteny

TEM – transmisní elektronová mikroskopie (transmission electron microscopy)

VC – vinylchlorid

VT-XRD – vysokoteplotní rentgenová difrakce (variable temperature X-ray diffraction)

XRD – rentgenová difrakce (X-ray diffraction)

XRF – rentgenová fluorescence (X-ray fluorescence)

mZVI – mikročástice kovového železa (micro zero-valent iron)

nZVI – nanočástice kovového železa (nano zero-valent iron)

ZVI – kovové železo (zero-valent iron)

## 2. ÚVOD

Nanočástice kovového železa, obdobně jako jiné syntetické nanočástice, patří mezi materiály, jejichž potenciál byl objeven a rozvíjen teprve v posledních dvou dekadách. Jedná se tedy o materiál s krátkou historií, ale jeho studiu byl již věnován velký prostor a v akademické oblasti je stále považován za atraktivní předmět výzkumu. Každý rok jsou v odborných periodikách publikovány desítky článků, zabývajících se syntézou, charakterizací, toxicitou a potenciálním využitím různých variant tohoto nanomateriálu. I přesto si nanočástice kovového železa teprve hledají uplatnění v praxi, přičemž hlavními překážkami jsou nízké povědomí o jejich existenci a malé nebo žádné zkušenosti s jejich aplikací. Dalšími faktory, negativně ovlivňujícími přijetí nanočástic podnikatelským sektorem i společnostmi, jsou obavy z jejich potenciální škodlivosti a vysoká cena nanočástic (ve srovnání s konvenčními materiály). Všechny výše uvedené aspekty, potvrzují, že další výzkum těchto nových materiálů je nezbytný, a to především z pohledu jejich komerční aplikace a souvisejícího působení na člověka a na životní prostředí.

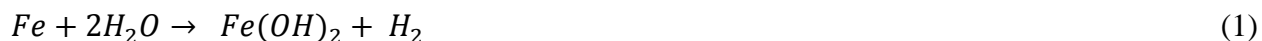
Pravděpodobně nejvyšší potenciál pro uplatnění v praxi mají nanočástice kovového železa v oblasti dekontaminace podzemních vod a půd. V posledních desetiletích byly použity v řadě pilotních i plnoprovozních sanací, především ve Spojených státech amerických a v Evropě. Kromě několika odborných článků, spojených s čistě výzkumnými aplikacemi nanočástic kovového železa do kontaminované zvodně, však chybí relevantní informace o migraci a transformaci nanočástic v životním prostředí. Firmy, realizující dekontaminaci pomocí tohoto materiálu, sice provádí kompletní vyhodnocení sanace, ale smyslem těchto reportů je prokázat zadavateli (státní správě, vlastníkovu pozemku) účinnost sanačních prací. Proto monitoring lokality obnáší především sledování cílových kontaminantů, nikoliv nanočástic.

Tato disertační práce si klade za cíl ukázat teoretické i praktické možnosti sledování nanočástic kovového železa poté, co byly aplikovány do podzemní vody a/nebo půdy. Text je členěn na teoretickou a experimentální část. První dvě kapitoly teoretické části se zabývají základními vlastnostmi kovového železa a jeho uplatněním v sanační praxi, druhé dvě kapitoly předkládají souhrn analytických přístupů, použitelných pro sledování nanočástic v životním prostředí. V první kapitole experimentální části je pak popsána metodika provedených laboratorních testů a pilotních sanací na lokalitách, rozmístění aplikačních a monitorovacích vrtů a odběr vzorků. Také je v ní podán souhrn použitých analytických metod a podmínek měření. Druhá kapitola

experimentální části předkládá a diskutuje získané poznatky o transformaci a migraci nanočástic při laboratorních testech a na lokalitách. Část výsledků, představených na následujících stranách, byla publikována jako součást prvoautorského článku a kapitoly v knize, nikdy však nebyla shrnuta v takto ucelené podobě a vyhodnocena v souvislostech. Některé analýzy byly provedeny v laboratořích sanačních firem nebo projektových partnerů, tato skutečnost je uvedena v metodologii a v seznamu použitých metod. Stejně tak jsou vždy řádně uvedeny citace a připojeno autorství obrázků a schémat.

### 3. TEORETICKÁ ČÁST

Železo je čtvrtým nejrozšířenějším prvkem zemské kůry, tvoří 4,2 % jejího celkového složení.<sup>1</sup> Jedná se o přechodný kov z 8. skupiny a 4. periody, který v atomovém jádru obsahuje nejčastěji 56 nukleonů a jehož elektronová konfigurace v základním stavu je [Ar] 3d<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup>. Kromě obvyklých oxidačních čísel II a III se může vyskytovat v oxidačním stavu Fe<sup>0</sup>, tj. v podobě kovového železa (ZVI).<sup>2,3</sup> Nanočástice kovového železa (nZVI) představují účinné redukční činidlo (redoxní potenciál E<sup>0</sup> redukční poloreakce Fe<sup>2+</sup> na Fe<sup>0</sup> = -0,44 V) .<sup>4</sup> Kinetika redoxních dějů je odlišná v případě nanočástic železa a makroskopického železa, ačkoliv obě formy této látky mají stejné chemické složení (Fe<sup>0</sup>). U obou těchto forem dochází v anaerobním prostředí za laboratorní teploty k reakci s vodou:<sup>5,6</sup>



Rychlost této reakce je dána mj. velikostí specifické plochy povrchu (SSA), která je pro nanočástice asi 1000x větší, než pro mikročástice.<sup>7</sup> Tímto lze vysvětlit rozdíl v experimentálně určených rozsazích anaerobní reakce Fe<sup>0</sup> s vodou, které jsou pro nZVI asi 145 mmol.kg<sup>-1</sup>.den<sup>-1</sup> a pro mikročástice kovového železa (mZVI) méně než 0,2 mmol.kg<sup>-1</sup>.den<sup>-1</sup>. Z těchto údajů lze vypočítat předpokládanou životnost materiálů ve vodě, která je pro nZVI asi 120 dnů a pro mZVI až 250 let.<sup>8</sup>

#### 3.1. Příprava a použití částic nZVI

Pro syntézu částic nZVI lze použít několik různých přístupů, obecně rozlišujeme tři syntetické strategie: i) top-down, ii) bottom-up, a iii) solid-state reaction.<sup>9</sup>

- i) První metoda (z anglického top-down, tj. shora-dolů) spočívá v „rozbíjení“ (mletí/drcení/mělnění) makroskopického železa až do mikroskopické (mZVI), a následně nanoskopické (nZVI) podoby.<sup>10,11</sup> Na první pohled se tento způsob jeví jako jednoduchý a snadno rozšiřitelný z laboratoře do průmyslu, jeho reálné provedení však skrývá řadu nevýhod.<sup>12-14</sup> Jednou je časová náročnost top-down procesu, který obvykle trvá hodiny i dny. Další nevýhodou jsou pak energetické a konstrukční nároky, kladené na použitá zařízení – ta totiž musí být řešena tak, aby bylo dosaženo co nejmenších výsledných částic a s ohledem na vysokou reaktivitu

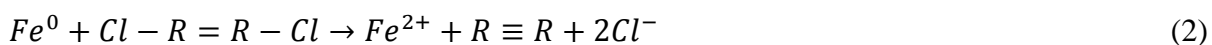
- částic nZVI, které při přechodu ze submikronových do nanorozměrů získávají pyroforické vlastnosti.<sup>15,16</sup> Z těchto důvodů není top-down syntéza v praxi uplatňována, s výjimkou experimentálních šarží, připravených v rámci projektu NanoRem (více informací o projektu viz kapitola 3.2).<sup>12,13,17</sup>
- ii) Druhý přístup (z anglického bottom-up, tj. zespona vzhůru) v sobě zahrnuje veškeré formy chemické syntézy v roztoku, v případě částic nZVI redukcí rozpustných solí železa (např.  $\text{FeCl}_3$ ) vhodným redukčním činidlem (nejčastěji  $\text{NaBH}_4$ ), a následné vysrážení vznikajícího  $\text{Fe}^0$  do podoby nanočástic.<sup>18</sup> Výhodami této metody jsou její rychlost, snadná proveditelnost a kontrola velikosti vznikajících částic nZVI. Proto se borohydridová syntéza stala nejčastějším způsobem přípravy částic nZVI v laboratorních podmínkách.<sup>19–21</sup> I tato metoda má své stinné stránky — těmi nejproblematictějšími jsou vysoké výrobní náklady (přes 200,- USD/kg<sup>18</sup>) a toxicita použitého borohydridu i jeho reziduí ve vznikající suspenzi.<sup>22,23</sup> Z tohoto důvodu byla navržena různá alternativní redukční činidla (tzv. green-synthesis).<sup>24–29</sup> V USA byly částice nZVI, připravené borohydridovou syntézou, použity v mnoha pilotních i plnoprovozních aplikacích (Tabulka 2 v kapitole 3.2), v Evropě se však do komerční sféry nerozšířily (Tabulka 3 v kapitole 3.2).
- iii) Třetí typ syntézy (z anglického solid-state, tj. v pevné fázi) spočívá v termické redukcí nanočástic oxidů železa pod vhodnou atmosférou, nejčastěji vodíkem.<sup>30–33</sup> Také tuto technologii lze snadno rozšířit z laboratorních podmínek do průmyslu,<sup>34</sup> na rozdíl od top-down metody je rychlejší, energeticky méně náročná a technicky snadněji řešitelná.<sup>18</sup> První na trhu dostupné částice nZVI, připravované solid-state syntézou, byl materiál s komerčním názvem RNIP od japonské společnosti Toda Kogyo Corp.<sup>35,36</sup> V současnosti se tento produkt nevyrábí a je nahrazen výrobkem NANOFER od české firmy NANO IRON, s.r.o.<sup>37</sup> Oba tyto materiály byly použity při pilotních i plnoprovozních aplikacích v USA, Evropě i Asii (Tabulka 2, Tabulka 3 a Tabulka 4 kapitole 3.2).

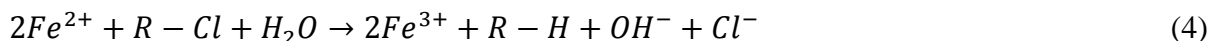
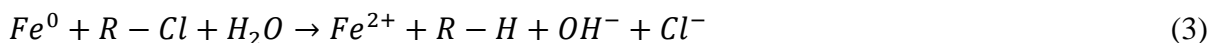
Kromě již zmíněné reakce s vodou<sup>5</sup> podléhá  $\text{Fe}^0$  také vzdušné oxidaci, tj. korozi způsobené reakcí s kyslíkem. Rychlost oxidace je opět diametrálně odlišná pro makro-/mikroskopické částice železa a pro částice nZVI.<sup>38</sup> Zatímco částice mZVI korodují pomaleji o několik řádů (10

– 1000 x)<sup>8</sup>, částice nZVI vykazují pyroforické vlastnosti, tj. podléhají samovznícení na vzduchu.<sup>39</sup> Pyroforický prášek nZVI proto musí být uchováván a zpracováván pod inertní atmosférou<sup>33</sup>, a to až do chvíle, kdy je dispergován (smísen) s vodou.<sup>34</sup> Takto připravená disperze je ovšem vysoce reaktivní (vhodná k okamžité aplikaci do podzemních vod) a nanočástice s časem agregují a oxidují.<sup>40–42</sup> Rychlost těchto degradačních dějů je ovlivněna koncentrací suspenze,<sup>43,44</sup> pH,<sup>44,45</sup> teplotou<sup>44</sup> a přítomností dalších látek, jako jsou anorganické ionty<sup>43–47</sup> nebo organická hmota.<sup>48–50</sup> Jednou z možností, jak prodloužit životnost nZVI suspenze, je přidávek stabilizačního činidla, nejčastěji polymeru, např. polysorbátu (Tween 80),<sup>34,51</sup> axilátu (PAA),<sup>51–53</sup> karboxymethylcelulózy (CMC),<sup>53,54</sup> polysacharidu (škrob)<sup>51,52</sup> nebo tenzidu (MSJ).<sup>53</sup> Dalším způsobem stabilizace pyroforických částic nZVI je řízená oxidace jejich práškové formy, vedoucí k vytvoření tenké slupky oxidů na povrchu nanočástic. Takto vzniklé částice nZVI jsou na vzduchu stabilní, a přitom si zachovávají vysokou reaktivitu, kterou lze snadno obnovit jejich disperzací a „aktivací“ takto získané suspenze.<sup>37,55–57</sup>

Redukční vlastnosti částic nZVI lze obecně využít v reakcích s látkami, jejichž redox potenciál  $E_h$  je vyšší než  $-0,44$  V.<sup>4</sup> Tato definice zahrnuje širokou skupinu sloučenin, z nichž některé patří do kategorie akutně a/nebo chronicky toxických a/nebo bioakumulativních.<sup>58</sup> Reakce takovýchto kontaminantů/polutantů s částicemi nZVI ve vodě a půdě za účelem jejich destrukce (chemické přeměny) a/nebo imobilizace spadá do oblasti čištění vod a půd.<sup>59,60</sup> V tomto oboru mají částice nZVI nejčastější využití, ačkoliv potenciál pro aplikaci částic nZVI lze nalézt i v oblastech katalýzy<sup>39</sup> nebo energetického průmyslu.<sup>61,62</sup> Z povrchových, podzemních a odpadních vod nebo půd může být za pomoci částic nZVI odstraněna řada znečišťujících látek.<sup>63</sup> Podle mechanismu působení s částicemi nZVI rozlišujeme kontaminanty i) redukovatelné<sup>64,65</sup> a/nebo ii) sorbovatelné<sup>66,67</sup>:

- i) Redukce sloučenin (např. chlorovaných látek, R-Cl) při reakci s částicemi nZVI může probíhat několika možnými způsoby; mezi dosud navržené dehalogenační reakční mechanismy patří přímá výměna elektronů ( $\beta$ -eliminace, reakce (2)),<sup>68</sup> redukce prostřednictvím vody (hydrogenolýza, reakce (3))<sup>69</sup> a redukce s pomocí  $Fe^{2+}$ ,<sup>70</sup> které vzniká reakcí (1) (hydrogenolýza, reakce (4)):





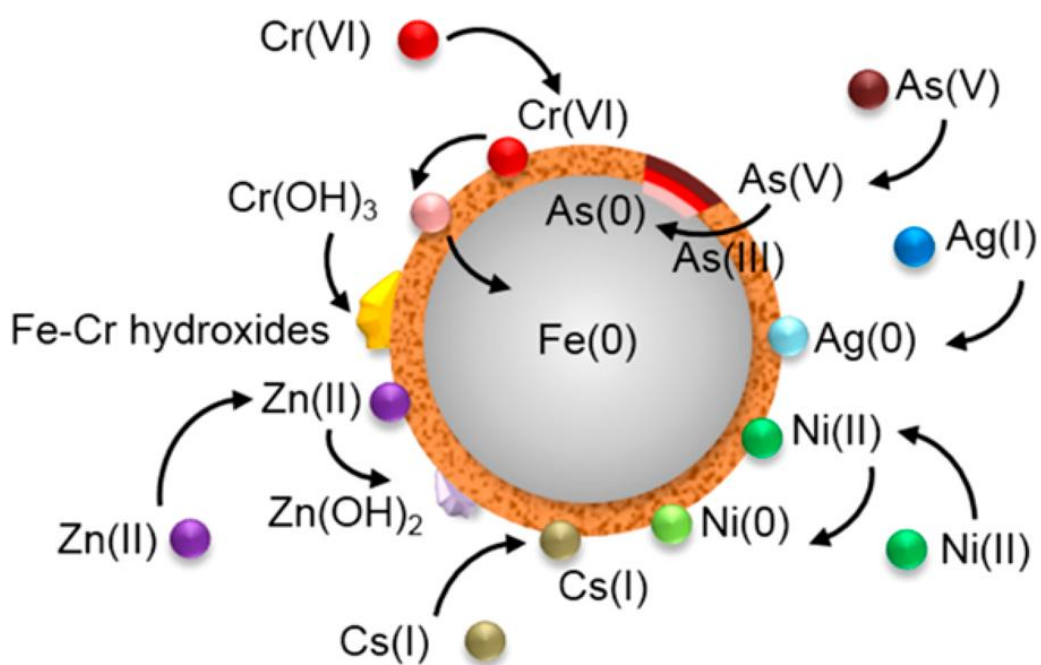
Mezi látky redukovatelné pomocí částic nZVI patří chlorované uhlovodíky (CHC, reduktivní dechlorace), anionty a kationty některých kovů.<sup>4</sup> Souhrn typických kontaminantů, redukovatelných pomocí částic nZVI, podává Tabulka 1.

**Tabulka 1: Kontaminanty reagující s částicemi nZVI**

název kontaminantu	vzorec nebo zkratka	reference
tetrachlormetan	CCl <sub>4</sub>	71–75
chloroform	CH <sub>3</sub> Cl	71,73–75
hexachloretan	HCA	76
pentachloretan	PCA	76
tetrachloretany	1,1,2,2-TeCA, 1,1,1,2-TeCA	76
1,1,1-trichloretan	TCA	76–78
tetrachloreten	PCE	79–82
trichloreten	TCE	22,36,89–91,81–88
dichloreteny	<i>cis</i> -1,2-DCE, <i>trans</i> -1,2-DCE, 1,1-DCE	81,82
vinylchlorid	VC	82,92
hexachlorocyklohexany, hexachlorbenzen, hexachlorbutadien, pentachlorbenzen, chlordecon	HCH, HCB, HCBd, PeCB, CLD	93–96
polychlorované bifenyly	PCB	97–100
1,1,1-trichlor-2,2-bisethan	DDT	101–103
arseničnany	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	66,104,113–115,105–112
chromany a dichromany	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	66,67,116–119
dusičnany	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	120–122
rtuť	Hg <sup>2+</sup>	112,113
měď	Cu <sup>2+</sup>	55,91,117,118,123
nikl	Ni <sup>2+</sup>	66,118
kadmium	Cd <sup>2+</sup>	118,124,125

- ii) K sorpci látek (např. kovů) na povrchu částic nZVI dochází v důsledku strukturní transformace částic nZVI na oxidy a oxyhydroxidy železa, která je způsobena působením vody a v ní rozpuštěného, nebo atmosférického, kyslíku.<sup>126</sup> Mechanismy

sorpce kovů na povrchu nanočástice názorně ukazuje schéma (Obrázek 1), převzaté od *Ling et al.*<sup>66</sup>



Obrázek 1: Schéma ukazující reakce a následnou sorpci kovů na povrchu částice nZVI (převzato z 66)



### 3.2. Aplikace částic nZVI ve světě a v ČR

Dosud nejrozšířenější použití mají částice nZVI v oblasti reduktivních technologií pro *in-situ* sanaci podzemních vod. Jedná se o metodu, při níž je redukční činidlo vpraveno pomocí permanentních vrtů nebo metodou direct-push (tzv. na ztracený hrot) do kontaminované zvodně, kde následně dochází k jeho reakci s polutanty. Cílem *in-situ* sanace je redukce škodlivých látek přímo v podzemí, bez nutnosti energeticky i časově náročného čerpání vody na povrch.<sup>59</sup> Částice nZVI se ukázaly pro tyto účely vhodnými nejen díky vysoké reaktivitě s řadou redukovatelných a/nebo sorbovatelných látek, ale také pro své malé rozměry, umožňující snadné vpravení částic nZVI do horninového prostředí. Pro srovnání – injektáž mikročástic kovového železa probíhá obvykle metodami „soil mixing“ nebo hydraulicko/pneumatickým štěpením (73 % aplikací), zásak nanočástic kovového železa se většinou provádí tlakově nebo gravitačně (78 % aplikací).<sup>127</sup> Bylo by však chybou opomenout skutečnost, že právě částice mZVI, coby vývojový předchůdce částic nZVI, byly dříve objeveným redukčním materiálem, vhodným k sanaci podzemních vod.<sup>69,70</sup> První zmínky o použití částic mZVI v sanační praxi pocházejí z 90. let 20. století.<sup>128,129</sup> Warner *et al.* popisují pilotní konstrukci propustné reaktivní bariéry (PRB), kterou provedli vědci z University of Waterloo v roce 1991, a komerční PRB z let 1994 a 1995. Poslední z těchto bariér byla sledována po dobu deseti let a sloužila k odstranění TCE, DCE a Freonu 113 z kontaminované podzemní vody, protékající skrz PRB rychlostí necelých 6 m/den.<sup>130</sup> Během několika dalších let následovalo minimálně 19 pilotních a 20 plnoprovozních aplikací částic mZVI v podobě PRB, podrobně popsanych v dokumentu U.S. EPA z roku 2002. V této zprávě je také konstrukce PRB doporučena jako standardní remediační metoda.<sup>131</sup> Autory první publikace, dokumentující použití nanočástic namísto mikročástic v roce 2001, jsou Daniel W. Elliott a Wei-Xian Zhang. Tyto výzkumníky z Lehigh University v Bethlehemu v Pensylvánii lze považovat za průkopníky technologie sanace na principu nZVI. Každý z nich publikoval v letech 2001 – 2020 několik desítek prací, zabývajících se výzkumem částic nZVI v laboratorních podmínkách i aplikací tohoto materiálu do podzemních vod. Jejich práce podnítily zájem o použití částic nZVI, který se v USA brzy rozšířil i mezi sanační geology, konzultanty a ostatní specialisty, a který vedl k velkému množství remediačních zásahů pomocí částic nZVI. Jejich souhrn podává Tabulka 2, převzatá ze stránek U.S.EPA (<https://clu-in.org/download/remed/nano-site-list.pdf>)<sup>132</sup> a od Mueller *et al.*<sup>133</sup> Bohužel jen některé z těchto aplikací byly podrobněji popsány ve vědeckých člancích, později publikovaných v některém z

odborných periodik (viz přiřazené reference). *Comba et al.* uvádí, že v letech 2000 – 2010 bylo jen v USA provedeno 112 pilotních a/nebo plnoprovozních remediací pomocí ZVI (aplikace částic mZVI do PRB nejsou započítány).<sup>127</sup> Zatímco v USA zažívalo použití částic nZVI v dekontaminačních technologiích boom, v Evropě byla první pilotní aplikace realizována až v roce 2004, a to na území ČR. Pilotní zkoušku provedla americká firma Golder Associates ve spolupráci s českou sanační společností AQUATEST, a.s.<sup>133</sup> V té době také začíná spolupráce AQUATESTu s Technickou univerzitou v Liberci, Univerzitou Palackého v Olomouci, Masarykovou univerzitou v Brně a Ústavem fyziky materiálů AV ČR v Brně, která se dále rozvíjí v rámci projektu “Výzkum výroby a použití nanočástic na bázi nulamocného železa pro sanace kontaminovaných podzemních vod”.<sup>134</sup> Na prvních aplikacích částic nZVI v EU mimo území ČR se opět podílí firma Golder Associates, tentokrát spolu s německými subjekty Alenco GmbH a Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.<sup>135,136</sup> Tyto pilotní testy probíhají v letech 2005 a 2006 v Německu. Brzy následuje plnoprovozní aplikace v německém Bornheimu.<sup>135</sup> V EU se částice nZVI dostávají do širšího povědomí vědecké komunity díky projektu NanoRem (Taking Nanotechnological Remediation Processes from Lab Scale to End User Applications for the Restoration of a Clean Environment),<sup>137</sup> který v letech 2013 – 2017 spojil celkem 31 evropských partnerů ze soukromého i veřejného sektoru.<sup>138</sup> Také v ČR pokračuje výzkum částic nZVI na akademické půdě, podpořený spoluprací se soukromými subjekty. K naprosto unikátnímu spojení 5 firem a 3 výzkumných organizací došlo v rámci projektu Nanobiowat (Ekologicky šetrné nanotechnologie a biotechnologie pro čištění vod a půd), který probíhal v letech 2012 – 2019.<sup>139</sup> Pilotní i plnoprovozní aplikace částic nZVI pro čištění podzemních vod, provedené v EU (nejen) v rámci výše zmíněných projektů, shrnuje Tabulka 3. V posledních letech zažívají částice nZVI zvýšený zájem také v asijských zemích.<sup>140</sup> I zde si tento materiál nachází cestu z laboratoří do praxe, první pilotní aplikace provedené v Asii uvádí Tabulka 4.

**Tabulka 2: Přehled lokalit s použitím částic nZVI v USA**

rok	název lokality	stát, země	typ nZVI (modifikátor)	typ aplikace	množství ZVI	aplikační metoda	cílové kontaminanty	reference
1998	Middlesex	New Jersey, USA	neuvedeno	pilotní	408 kg	neuvedeno	TCE	141
2000	Trenton	New Jersey, USA	bimetalické borohydridové nZVI s palladiem	pilotní	1.7 kg	gravitačně přes permanentní vrty	TCE	142
2002	Research Triangle Park	North Carolina, USA	bimetalické borohydridové nZVI s palladiem	pilotní	11 kg	tlakovou injektáží přes permanentní vrty	PCE, TCE, DCE, VC	143
2002/2006	Cape Canaveral Air Force Station, Launch Complex 34	Florida, USA	EZVI	pilotní/ plnoprovozní	431 kg/ neuvedeno	tlakovou, pneumatickou, pulzní a drop tip injektáží přes permanentní vrty	TCE	144
2004	Rochester	New York, USA	borohydridové nZVI	pilotní	100 kg	gravitačně přes permanentní vrty	DCM, 1,2-DCP, 1,2-DCA	60
2004	Picatinny Arsenal Superfund Site	New Jersey, USA	imobilizované nZVI (ferragel)	pilotní	54 kg	přes permanentní vrty	PCM, TCE	145
2004	Jacksonville	Florida, USA	bimetalické borohydridové nZVI s palladiem (polymer)	plnoprovozní	136 kg	vysokotlakou pneumatickou injektáží	TCE	146
2005 - 2006	Lakehurst	New Jersey, USA	bimetalické borohydridové nZVI s palladiem (polymer)	plnoprovozní	136 kg	direct-push injektáží	PCE, TCE, TCA, cis-1,2-DCE, VC	147
2005	Patrick AFB	Florida, USA	EZVI	plnoprovozní	neuvedeno	vysokotlakou pneumatickou injektáží	TCE	148

rok	název lokality	stát, země	typ nZVI (modifikátor)	typ aplikace	množství ZVI	aplikační metoda	cílové kontaminanty	reference
2005	Passaic	New Jersey, USA	neuvedeno	pilotní	neuvedeno	pomocí pneumatického a hydraulického štěpení	TCE	149
2005	Winslow Township	New Jersey, USA	borohydridové nZVI	pilotní	150 kg	gravitačně přes permanentní vrty	PCE, TCE, DCE	nedostupné
2006/2008/2010	Phoenix Goodyear Airport - North	Arizona, USA	PolyMetallix™	pilotní	celkem asi 700 g	gravitačně a pomocí pakrů přes permanentní vrty	TCE, PCE, chloristany	150,151
2006	Parris Island	South Carolina, USA	RNIP (kukuřičný olej)	pilotní	275 kg	pomocí pneumatického štěpení a direct-push injektáže	PCE, TCE, DCE, VC	152,153
2006	Nease Chemical Salem	Ohio, USA	bimetalické borohydridové nZVI s palladiem (sója)	pilotní	100 kg	neuvedeno	PCE, TCE, DCE, VC	154
2006	Prudhoe Bay Unit	Alaska, USA	bimetalické borohydridové nZVI	pilotní	neuvedeno	tlakovou injektáží přes permanentní vrty	TCA, Pb	155
2006	Alabama Site	Alabama, USA	bimetalické borohydridové nZVI s palladiem (CMC)	pilotní	114 g	gravitačně přes permanentní vrty	PCE, TCE, PCB	156
2006	Valcartier Garrison	Quebec, Canada	bimetalické borohydridové nZVI s palladiem (sója)	pilotní	4550 kg	pomocí pakrů přes permanentní vrty	TCE, DCE, VC	157
2006	Ford Aerospace Site Palo Alto	California, USA	borohydridové nZVI a bimetalické borohydridové nZVI s palladiem (CMC)	pilotní	248 g	recirkulační test v jednom vrtu	PCE, TCE, Freon	158

rok	název lokality	stát, země	typ nZVI (modifikátor)	typ aplikace	množství ZVI	aplikační metoda	cílové kontaminanty	reference
2007	Sheffield	Alabama, USA	bimetalické borohydridové nZVI s palladiem (CMC)	pilotní	256 g	gravitačně přes permanentní vrty	PCB, PCE, TCE, DCE, VC	159
2008/2009	Vandenberg Air Force Base Santa Maria	California, USA	BOS100® (aktivní uhlí impregnované nZVI)	pilotní	minimálně 330 kg BOS100®	direct-push injektáží	TCE, DCE	160
2009	OU-2B Installation Restoration Site 4, Alameda Point	California, USA	Z-Loy™ (bimetalické částice s palladiem a propylen glykolem)	pilotní	5000 litrů disperze Z-Loy™	pomocí pneumatického štěpení a direct- push injektáže	TCE	161
2009 - 2010	Penn-Michigan Manufacturing Site, West Lafayette	Ohio, USA	Iron-Osorb™ (hybridní nanočástice nZVI+SiO <sub>2</sub> s laurethsulfátem sodným)	pilotní	celkem 96 kg	direct-push injektáží	TCE	162
2010	Hill Air Force Base	Utah, USA	bimetalické borohydridové nZVI s palladiem (CMC)	pilotní	5 kg	recirkulační test v jednom vrtu	TCE	nedostupné
2010/2014	Sarnia	Ontario, Kanada	borohydridové nZVI (CMC)/borohydridové sulfidované nZVI (CMC)	pilotní	750 g/50 g	gravitačně přes permanentní vrty	PCE, TCE	163–165
2011	London	Ontario, Kanada	borohydridové nZVI (CMC)	pilotní	142 g	gravitačně přes permanentní vrty	TCE	166
2011	Parris Island	South Carolina, USA	NANOFER	pilotní	152 kg	direct-push injektáží	TCE, <i>cis</i> -1,2-DCE, VC	167

**Tabulka 3: Přehled lokalit s použitím částic nZVI v Evropě**

rok	název lokality	stát, země	typ nZVI (modifikátor)	typ aplikace	množství ZVI	aplikační metoda	cílové kontaminanty	reference
2004/2009	Spolchemie	Česká republika	borohydridové nZVI/NANOFER	pilotní	20 kg	gravitačně přes permanentní vrty	chlorované etheny	133
2005	Schönebeck	Německo	RNIP	pilotní	70 kg	tlakovou injektáží přes permanentní vrty	VC	133
2005/2006	Kuřívody	Česká republika	borohydridové nZVI/RNIP	pilotní	50 kg	gravitačně přes permanentní vrty	chlorované etheny	133
2005	Pieštany	Česká republika	borohydridové nZVI	pilotní	20 kg	gravitačně přes permanentní vrty	chlorované etheny	133
2005	Biella	Itálie	Neuvedeno	pilotní	10 kg	gravitačně přes permanentní vrty	TCE, DCE	168
2006	Thuringia	Německo	Neuvedeno	pilotní	120 kg	neuvedeno	chlorované etany, Cr(VI), Ni, dusičnany	133
2006	Asperg	Německo	RNIP	pilotní	44 kg	sleeve-pipe injektáží	chlorované etheny	133
2006	Gaggenau	Německo	RNIP	pilotní	47 kg	sleeve-pipe injektáží	PCE	133
2006	Permon	Česká republika	RNIP	pilotní	7 kg	gravitačně přes permanentní vrty	Cr(VI)	133
2007	Hannover	Německo	Neuvedeno	pilotní	1 kg	gravitačně přes permanentní vrty	CHC	169
2007 - 2008	Hluk	Česká republika	RNIP/NANOFER	pilotní	celkem 150 kg	gravitačně přes permanentní vrty	chlorované etheny	133
2007 - 2009	Rožmitál	Česká republika	RNIP/NANOFER	pilotní	celkem 150 kg	gravitačně přes permanentní vrty	PCB	170
2007	Bornheim-Roisdorf	Německo	RNIP (mZVI)	plnoprovozní	1000 (2000) kg	sleeve-pipe injektáží	PCE	133

rok	název lokality	stát, země	typ nZVI (modifikátor)	typ aplikace	množství ZVI	aplikační metoda	cílové kontaminanty	reference
2008	Uherský Brod	Česká republika	NANOFER	pilotní	50 kg	gravitačně přes permanentní vrty	chlorované etheny	133
2008 - 2009	Hořice	Česká republika	RNIP+DC/NANOFER 25S/ NANOFER STAR (+ el. proud)	pilotní/ plnoprovozní	49/2450 kg	direct-push injektáží	PCE, TCE, DCE	171-173
2009 - 2010	Písečná	Česká republika	RNIP/NANOFER 25S a NANOFER STAR (+ el. proud)	pilotní/ plnoprovozní	300/2660 kg	tlakovou injektáží přes permanentní vrty	chlorované etheny	173-175
2010	Blehovsko	Česká republika	NANOFER 25S a NANOFER STAR (+ el. proud)	pilotní/ plnoprovozní	10/540 kg	neuveďeno	PCE	173,176
neuveďeno	Bordeaux	Francie	NANOFER STAR DC (+ el. proud)	pilotní	80 kg	neuveďeno	neuveďeno	173
2017	Aargau	Švýcarsko	NANOFER STAR DC (+ el. proud)	pilotní	250 kg	pomocí pakrů přes permanentní vrty	PCE, TCE	140,173
2011/ 2012 - 2017	KARA Trutnov	Česká republika	NANOFER 25S	pilotní/ plnoprovozní	200/20 000 kg	gravitačně přes permanentní vrty	chlorované etheny, Cr(VI)	nedostupné
2011 - 2012	Barreiro	Španělsko	NANOFER 25S	pilotní	neuveďeno	direct-push injektáží	těžké kovy, dusík v různých formách	177
2012	Kortan, Hrádek nad Nisou	Česká republika	NANOFER 25 (syrovátka)	pilotní	120 kg	tlakovou injektáží přes permanentní vrty	Cr(VI)	178,179
neuveďeno	neuveďeno	Česká republika	NANOFER 25S, NANOFER STAR (syrovátka)	pilotní	40 kg	direct-push injektáží	Cr(VI), TCE, cis-1,2-DCE	180
2012	Braunschweig	Německo	FerMEG	plnoprovozní	280 kg	tlakovou injektáží přes permanentní vrty	PCE	16
2012 - 2013	MARS Svratka	Česká republika	NANOFER STAR DC (+ el. proud)	plnoprovozní	2000 kg	tlakovou injektáží přes permanentní vrty	chlorované etheny	173,181

rok	název lokality	stát, země	typ nZVI (modifikátor)	typ aplikace	množství ZVI	aplikační metoda	cílové kontaminanty	reference
2014 - 2016	Hruševo	Slovinsko	NANOFER 25, NANOFER STAR, borohydridové nZVI	pilotní	od 0,5 do 5 g/l v dynamickém operačním módu	čištění odpadních vod z provozované ČOV	těžké kovy, dusík v různých formách, bakterie	182
2014/1015	Spolchemie	Česká republika	NANOFER 25S/NANOFER STAR	pilotní	200/300 kg	direct-push injektáží	PCE	137,140,183 –185
2015	neuveдено	Česká republika	NANOFER STAR (uhlík, CMC, MSJ)	pilotní	celkem 30 kg	gravitačně přes permanentní vrty	PCE, TCE	186
2015	Azkoitia	Španělsko	NANOFER 25S (kompost)	pilotní	2 kg	smíchání s kontaminovanou půdou a kompostem	těžké kovy	187
2015/2016	Solvay	Švýcarsko	FerMEG12/ NANOFER STAR	pilotní	100/500 kg	pomocí pakrů přes permanentní vrty	PCE, TCE, HCA	137,185,188
2015	Balassagyarmat	Maďarsko	Carbo-Iron®	pilotní	177 kg	direct-push injektáží	PCE, TCE, DCE	137,189
2015	Neot Hovav	Izrael	Carbo-Iron®	pilotní	5 kg	pomocí pakrů přes permanentní vrty	TCE, cis-1,2-DCE, toluen	137,190
2016	Nitrastur	Španělsko	NANOFER STAR	pilotní	250 kg	pomocí pakrů přes permanentní vrty	těžké kovy	137,191
2016/2018	Farmak	Česká republika	NANOFER 25/NANOFER 25DS	pilotní	150/150 kg	direct-push injektáží	TCE	185,192
2018	Zetor	Česká republika	NANOFER STAR/NANOFER 25DS	pilotní/ plnoprovozní	15/90 kg	pomocí pakrů přes permanentní vrty	Cr(VI)	193,194
201	„CR1“	Česká republika	NANOFER 25DS (mZVI, písek, syrovátka)	pilotní	5550 kg štěpící suspenze	pomocí hydraulického/pneumatického štěpení a direct-push injektáže	PCE	195



rok	název lokality	stát, země	typ nZVI (modifikátor)	typ aplikace	množství ZVI	aplikační metoda	cílové kontaminanty	reference
2019	Mieres	Španělsko	NANOFER 25S	pilotní	4 kg	smíchání s kontaminovanou půdou	těžké kovy	196

**Tabulka 4: Přehled lokalit s použitím částic nZVI v Asii**

rok	název lokality	stát, země	typ nZVI (modifikátor)	typ aplikace	množství ZVI	aplikační metoda	cílové kontaminanty	reference
neuveдено	Kaohsiung	Taiwan	bimetalické borohydridové nZVI s palladiem	pilotní	60 kg	gravitačně přes permanentní vrty	VC	92
2012	Wonju	Jižní Korea	NANOFER 25S	pilotní	30 kg	pomocí pakrů přes permanentní vrty	TCE	197
2012	Jiangxi	Čína	borohydridové nZVI	pilotní	asi 0,462 g/L v kontinuálním operačním módu (po dobu 120 dní)	reaktory s nZVI připojené k provozované ČOV	těžké kovy	198
2017	neuveдено	Čína	NANOFER STAR (aktivní uhlí)	pilotní	300 kg	pomocí pakrů přes permanentní vrty	PCE, TCE, 1,1-DCE, PCA, TCA, DCA, chloroform	199

### 3.3. Sledování migrace a transformace částic nZVI pomocí nepřímých metod

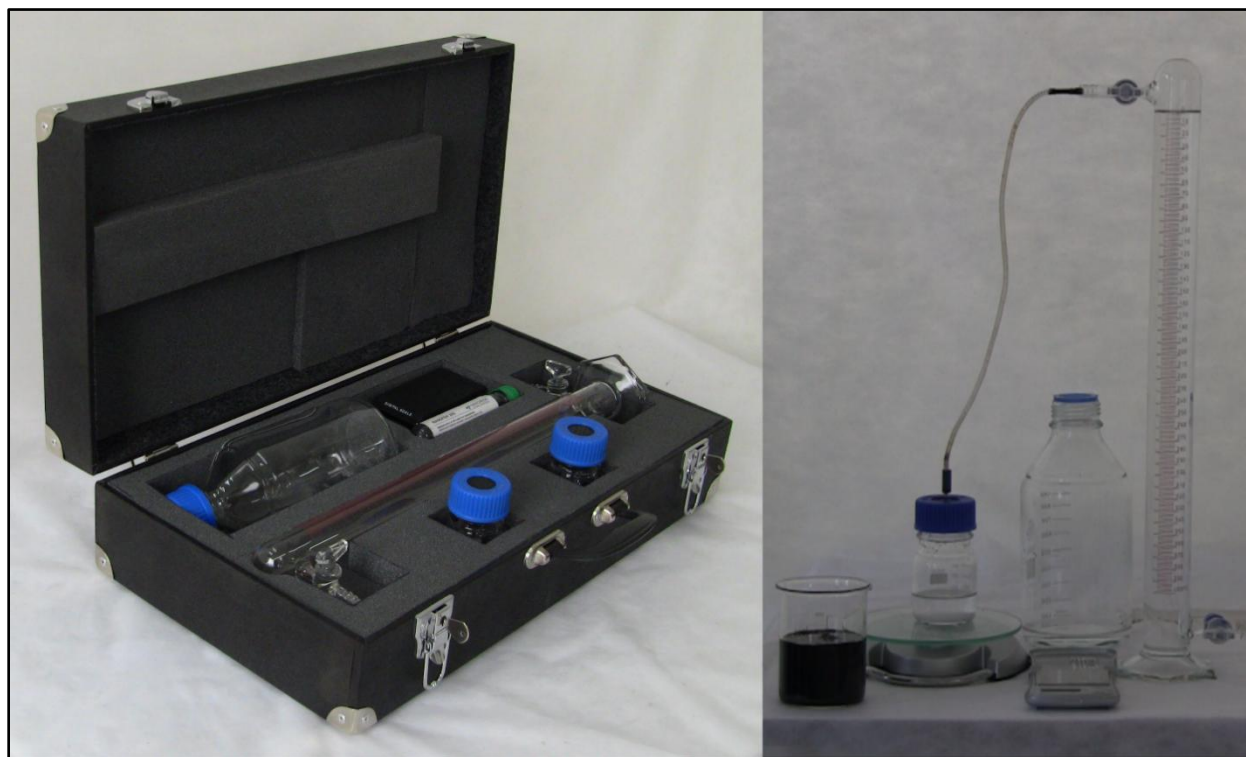
Nepřímé techniky sledování částic nZVI neslouží k jasné identifikaci nanočástic, ale ukazují důsledky jejich působení v podzemní vodě a půdě. Pro svou jednoduchost a levnější provedení (v porovnání s přímou charakterizací nZVI) jsou na lokalitách v praxi hojně využívány a staly se standardní součástí metodologie pro vyhodnocení vlivu částic nZVI na sanovanou zvodně.<sup>200</sup>

#### 3.3.1. Měření fyzikálně-chemických parametrů

Prakticky každý sanační technolog je vybaven některým typem multimetru pro měření základních fyzikálně-chemických parametrů vody, jako jsou pH, polní redoxní potenciál (ORP), konduktivita a koncentrace rozpuštěného kyslíku (DO).<sup>126</sup> Všechny tyto parametry mohou být více či méně ovlivněny přítomností částic nZVI ve sledované zvodni. Míra ovlivnění závisí na rozsahu reakce částic nZVI s podzemní vodou a na pufrací kapacitě zvodně.<sup>68</sup> Pro měření pH se používá skleněná iontově-selektivní elektroda a argentchloridová referenční elektroda, ORP je měřen platinovou elektrodou a argentchloridovou referenční elektrodou, konduktivita pomocí soustavy dvou platinových nebo uhlíkových elektrod a ke stanovení DO lze využít membránovou platinovou elektrodu a referenční argentchloridovou elektrodu. Měření se provádí v dynamickém módu, tj. v průtočné cele, do níž je z vrtu čerpána podzemní voda až do ustálení hodnot fyzikálně-chemických parametrů, teprve poté je odečtena hodnota veličiny z multimetru.<sup>58</sup> Změna pH podzemní vody vychází z její reakce s částicemi nZVI (reakce (1) v kapitole 3), při níž vznikají  $\text{OH}^-$  ionty, způsobující nárůst pH. V blízkosti aplikace částic nZVI může být zaznamenána změna pH o 1 až 3 jednotky.<sup>92,142,143,146,165</sup> Hodnota polního ORP naopak klesá vlivem ustavení redukčního prostředí, podle původní hladiny ORP se jeho hodnota po aplikaci částic nZVI může ustálit na -200 až -500 mV.<sup>142,146,147,159,165</sup> Také DO je silně ovlivněn zásakem částic nZVI, jeho úbytek je rapidní, ale dochází k němu pouze v bezprostředním okolí nanočástic.<sup>142,146,147,159,165</sup> Změny fyzikálně-chemických parametrů jsou vysoce citlivým indikátorem přítomnosti čerstvých částic nZVI, jsou však krátkodobé a souvisí pouze s reakcí částic nZVI s podzemní vodou – přítomnost zoxidovaných (“zreagovaných”) částic nZVI tudíž nelze tímto měřením odhalit.<sup>200</sup> Dalším problémem je skutečnost, že transport podzemní vody, ovlivněné reakcí s částicemi nZVI, je v půdě a v horninovém prostředí jednodušší, než migrace částic nZVI jako takových. Významná změna fyzikálně-chemických parametrů tedy není důkazem přítomnosti nanočástic v místě měření.<sup>68</sup>

### 3.3.2. Vývoj vodíku

Vedle vzniku  $\text{OH}^-$  iontů doprovází anaerobní reakci částic nZVI s vodou také vývoj  $\text{H}_2$  (reakce (1) v kapitole 3). Zvýšené koncentrace vodíku jsou tedy nepřímým důkazem přítomnosti částic nZVI v blízkosti monitorovacího vrtu, zvláště proto, že přírodní procesy generující zvýšené množství  $\text{H}_2$  jsou většinou zanedbatelné.<sup>200</sup> Ačkoliv přímé měření rozpuštěného vodíku v podzemní vodě se obvykle neprovádí, přítomnost  $\text{H}_2$  má vliv na hodnotu ORP.<sup>201</sup> Měření vývoje vodíku lze využít také při kontrole kvality použitých částic nZVI. Tato metoda využívá předpoklad, že  $\text{H}_2$  je v kyselém prostředí generován pouze reakcí  $\text{Fe}^0$ , oxidy obsažené v částici nZVI objem vyvinutého plynu zvýšit nemohou.<sup>6</sup> Vzniku vodíku lze rychle dosáhnout např. přidávkem zředěné kyseliny chlorovodíkové, dusičné nebo sírové, koncentrované kyseliny chlorovodíkové nebo roztoků solí těchto kyselin s kationty slabých zásad. Metoda založená na měření objemu takto vygenerovaného vodíku byla úspěšně implementována do komerční sféry (Obrázek 2).<sup>202</sup>



Obrázek 2: Zařízení pro měření vodíku vyvinutého při reakci částic nZVI s kyselinou; přístroj je ukázán v rozloženém stavu (vlevo) a složený k použití (vpravo)<sup>202</sup>

### 3.3.3. Sledování vývoje odbourání kontaminace pomocí částic nZVI

Dalším užitečným nástrojem, umožňujícím nepřímo sledovat účinky aplikace částic nZVI do kontaminované zvodně, je měření vývoje koncentrace cílových polutantů a jejich předpokládaných degradačních produktů. Tento přístup nejenže odhalí přítomnost částic nZVI v blízkosti monitorovaných vrtů, ale pomůže také vyhodnotit dopad a účinnost sanace.<sup>200</sup> Jsou-li pozorovanými kontaminanty toxické kovy, probíhá analýza odebraných vzorků v laboratoři pomocí spektroskopických nebo spektrofotometrických metod,<sup>178–180</sup> Pokud je sledován vývoj kontaminace chlorovanými uhlovodíky, může být monitoring prováděn přímo na lokalitě pomocí tzv. MIP<sup>140</sup> a/nebo v laboratoři s použitím plynového chromatografu (GC-MS).<sup>203</sup> Vyhodnocení zásaku částic nZVI prostřednictvím monitoringu znečišťujících látek v sobě skrývá řadu problémů. Jedná se především o abiotické i biotické reakční mechanismy vedoucí k transformaci kontaminace, které jsou často složité a komplexní, což znemožňuje jasnou interpretaci těchto dějů jako přímého důsledku aplikace částic nZVI.<sup>200</sup> Kromě působení částic nZVI mohou k odstranění polutantů přispět také změny horninového prostředí, způsobené použitou injektážní technikou, a/nebo zásak velkého množství vody, která je nedílnou součástí suspenze nZVI.<sup>68</sup>

### 3.3.4. Vliv částic nZVI na mikroorganismy v podzemní vodě

Vedle sledování působení částic nZVI při reakcích s podzemní vodou a půdou a cílovou kontaminací je dalším vhodným nástrojem pro hodnocení aplikace částic nZVI výzkum jejich vlivu na mikrobiální osídlení zvodně.<sup>140</sup> To může existovat i přes přítomnost znečišťujících látek, neboť některé mikroorganismy v podzemní vodě a v půdě jsou schopné se toxickým podmínkám přizpůsobit, a dokonce z nich profitovat, pokud dokáží využít polutanty k přeměně ve svých metabolických procesech. Takovéto procesy jsou známy pod pojmem biotická degradace (např. dehalogenace chlorovaných uhlovodíků).<sup>59</sup> Ačkoliv částice nZVI v první řadě způsobují oxidativní stres vedoucí až k zániku buňky,<sup>204</sup> v dlouhodobém působení může aplikace nanočástic do zvodně změnit geochemické podmínky a zmírnit působení kontaminantů, takže ve výsledku přispěje k rozšíření bioty.<sup>205</sup> Této skutečnosti je často využíváno v praxi při kombinování abiotických a biotických procesů, např. pomocí sekvenční aplikace částic nZVI a vhodného organického substrátu, který podpoří množení a růst mikroorganismů v kontaminované zvodni.<sup>178–180</sup> Vliv částic nZVI na mikrobiologickou populaci lze zkoumat různými způsoby, ale všechny jsou založeny na kvantifikaci bioty před aplikací částic nZVI a

srovnání s počty mikroorganismů bezprostředně, resp. dlouhodobě po zásaku. Nejjednodušší metodou je zjištění počtu kolonií kultivovatelných organismů (CFU), které je založeno na předpokladu, že z každé buňky vždy vzniká jedna kolonie.<sup>206</sup> Základním nedostatkem tohoto postupu je fakt, že lze kultivovat pouze 0,1 – 2 % mikroorganismů. Jednou ze skupin buněk, které jsou kultivovatelné na citrátovém agaru, jsou ty, které patří bakteriím oxidujícím a redukujícím železo. Jejich počty mohou být aplikací částic nZVI ovlivněny, a to jak negativně, tak i pozitivně.<sup>140</sup> Další metody, fluorescenční mikroskopie a průtoková cytometrie, nacházejí použití především při zkoumání částic nZVI v laboratorních podmínkách. Umožňují spočítat celkové množství buněk, určit, které z nich jsou životaschopné, a dokonce rozlišit, kterému kmenu náleží.<sup>206,207</sup> Pro kvantifikaci mikroorganismů ve vzorcích reálných podzemních vod a půd je vhodnější tzv. analýza fosfolipidových mastných kyselin (PLFA). Jedná se o nepřímou techniku, založenou na měření koncentrace fosfolipidových mastných kyselin, které jsou nedílnou složkou buněčných membrán, a které lze ve vzorku analyzovat např. pomocí GC-MS.<sup>208</sup> Na základě poměrů jednotlivých mastných kyselin je možné určit typ mikroorganismu, ze kterého pocházejí, a jeho množství ve vzorku. Výhodou této metody může být její schopnost kvantifikovat pouze přežívající buňky – buněčná smrt totiž vede k rozpadu membrán, a následně i fosfolipidových mastných kyselin.<sup>140</sup> Nejvýznamnější mikrobiologickou technikou, používanou pro zkoumání vlivu částic nZVI na bakteriální populace v podzemní vodě a půdě, je v současnosti kvantitativní polymerázová řetězová reakce (qPCR).<sup>206</sup> Tato reakce podává informaci o kvantitě a typu tzv. DNA primerů, které jsou specifické pro určité cílové geny. Přehled základních cílových genů shrnuje Tabulka 5, převzatá od *Dolinová et al.*:<sup>209</sup>

**Tabulka 5: Přehled používaných cílových genů při qPCR a příklady k nim náležejících bakteriálních kmenů**

pceA	<i>Dehalospirillum, Desulfitobacterium, Dehalobacter, Desulfitobacterium, Sulfurospirillum, Dehalococcoides, Desulfomonile, Desulphuromonas, Shimwellia</i>
tceA	<i>Dehalobacter, Dehalococcoides, Desulfitobacterium, Desulphuromonas, Geobacter, Sulfurospirillum, mikroorganismy z kultur ANAS a KB-1, Desulfomonile</i>
vcrA	<i>Dehalobacter Dehalococcoides, Desulfitobacterium, Desulphuromonas, Geobacter, Sulfurospirillum, mikroorganismy z kultur ANAS a KB-1, Desulfomonile</i>
bvcA	<i>Dehalobacter, Dehalococcoides, Desulfitobacterium, Desulphuromonas, Geobacter, Sulfurospirillum, mikroorganismy z kultur ANAS a KB-1, Desulfomonile</i>
etnC	VC-asimilující bakterie
etnE	VC-asimilující bakterie
SDIMO	různé bakterie

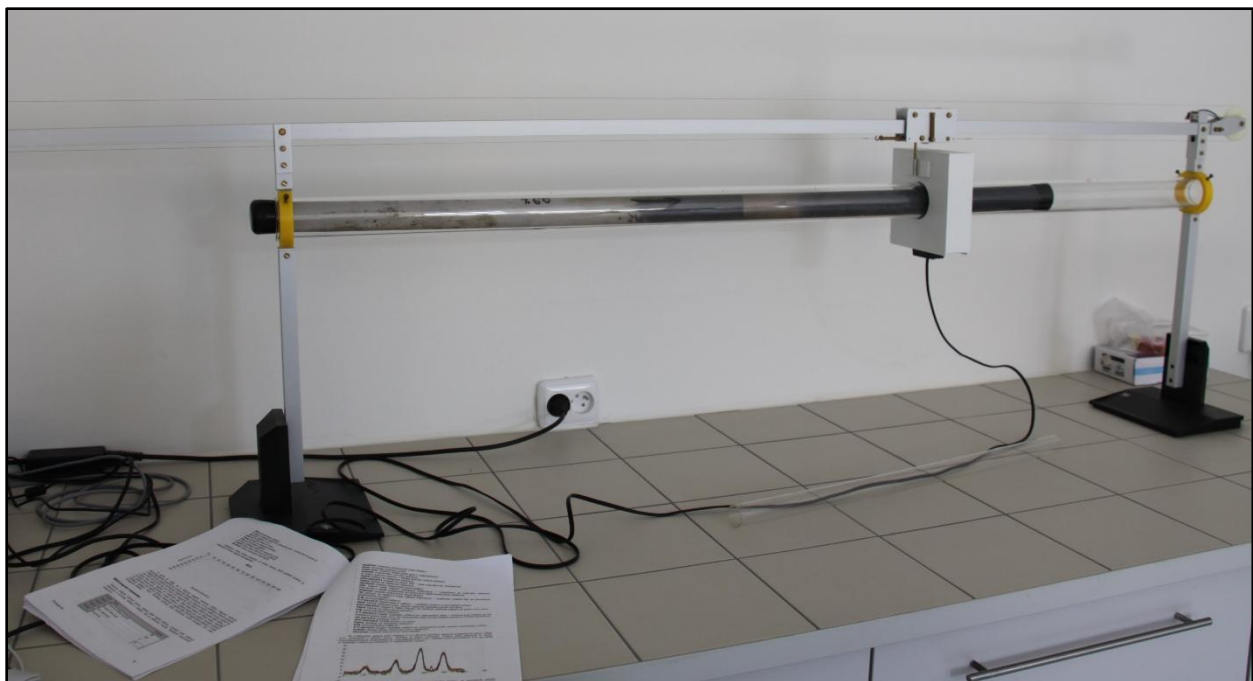
### 3.3.5. Koncentrace rozpuštěného a celkového železa

Jak již bylo řečeno, částice nZVI se i v anaerobních podmínkách zvodně rozpouští za vzniku  $\text{Fe}^{2+}$ , které může být dále oxidováno na nerozpustné sloučeniny  $\text{Fe}^{3+}$ .<sup>15</sup> Důsledkem tohoto procesu jsou zvýšené lokální koncentrace celkového, resp. rozpuštěného železa v blízkosti aplikačních vrtů. Měření koncentrace rozpuštěného a/nebo celkového železa v podzemní vodě a půdě může probíhat přímo na lokalitě (např. jednoduchou kolorimetrickou metodou)<sup>200</sup> nebo v laboratoři po kyselém rozkladu odebraných vzorků (pomocí atomové absorpční spektrometrie, tj. AAS, nebo jiných sofistikovaných spektrometrických metod, např. optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, tj. ICP-OES, nebo hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, tj. ICP-MS).<sup>210</sup> Pro separaci rozpuštěného  $\text{Fe}^{2+}$  se obvykle používá 0,2 $\mu\text{m}$  PES stříkačkový mikrofiltr, přes který je vzorek zfiltrován.<sup>68</sup> Částice nZVI se ve zvodni vyskytují ve formě agregátů, a tak je možno tímto postupem odstranit většinu nanočástic. Nelze však tvrdit, že je takto odseparováno veškeré nerozpuštěné železo.<sup>200</sup> Analýza rozpuštěného a/nebo celkového železa je vhodná pro lokality s nízkými pozadovými koncentracemi Fe, ve zvodních se zvýšeným obsahem železa nelze rozeznat  $\text{Fe}^{2+}$  uvolňované rozpouštěním částic nZVI.<sup>192</sup>

### 3.3.6. Magnetická susceptibilita a konduktivita

Magnetické a elektrické chování částic nZVI se významně liší od vlastností jiných, běžně se vyskytujících, hornin a minerálů. Měření magnetické susceptibility půdy uvnitř a/nebo v okolí vrtu je tak vhodným způsobem detekce aplikovaných nanočástic.<sup>200</sup> V praxi nejčastěji používanou geofyzikální metodou je záznam elektrické konduktivity horninového prostředí, prováděný při karotážních měřeních.<sup>211</sup> Elektrická konduktivita charakterizuje velikost polarizace náboje, ke které dochází na rozhraní materiálů (např. voda-půda) především při použití nízkých frekvencí vysílaného signálu.<sup>212</sup> Běžně používanou finální jednotkou (vycházející ze vzorce pro tzv. komplexní konduktivitu) této veličiny jsou miliradiány (mrad). Zatímco pro většinu přírodních prostředí činí elektrická konduktivita 10 – 20 mrad, pro částice nZVI může její hodnota přesáhnout 100 mrad.<sup>213</sup> Na základě údajů o pozadových hodnotách a při znalosti odezvy signálu v laboratorních podmínkách lze vytvořit zjednodušenou kalibraci, umožňující přibližnou kvantifikaci částic nZVI v okolí karotážního vrtu.<sup>214</sup> Měření komplexní konduktivity zvodně na lokalitě Spolchemie bylo využito při vyhodnocení zásaku oxidů železa

v rámci projektu NanoRem.<sup>215,216</sup> Na téže lokalitě byl také testován systém on-line záznamu hodnot magnetické susceptibility prostředí před a po aplikaci suspenze nZVI.<sup>183,217</sup> Magnetická susceptibilita je další (bezrozměrnou) veličinou, která se významně liší pro částice nZVI (přes 100 miliontin jednotek) a pro běžné horninové prostředí (0 – 10 miliontin jednotek).<sup>218</sup> Její měření je založeno na soustavě dvou cívek, přičemž vnější (primární) cívka indukuje elektromagnetické pole, které je modulováno okolním prostředím, a následně přijímáno vnitřní (sekundární) cívkou. Vlastnosti tohoto elektromagnetického pole odráží vlastností okolí, v tomto případě horninového prostředí v bezprostředním okolí vrtu.<sup>217</sup> Horizontální a vertikální dosah přístroje k měření magnetické susceptibility závisí na vzájemném umístění obou cívek.<sup>218</sup> Kromě *in-situ* měření bývá toto zařízení používáno i v laboratoři, kde je realizováno v podobě pohybuující se soustavy cívek, do nichž lze vložit zkoumané vrtné jádro, odebrané na lokalitě, nebo modelovou kolonu, skrz kterou protéká zkoumaná suspenze nZVI (Obrázek 3).<sup>140,219,220</sup>



**Obrázek 3: Laboratorní přístroj pro měření magnetické susceptibility vyvinutý Ing. Petrem Parmou (TU Liberec) a instalovaný v prostorách společnosti Dekonta, a.s.**

### 3.4. Sledování migrace a transformace částic nZVI pomocí přímých metod

Mezi přímé techniky analýzy řadíme takové, které umožňují identifikaci částic nZVI. To znamená, že jsou schopny spolehlivě rozeznat aplikované nanočástice od okolního prostředí, případně od jiných přírodních koloidů. Teprve pokud jsou tyto analytické metody schopny, je možné provádět monitoring šíření a osudu nanočástic v podzemní vodě a půdě.<sup>221</sup> Vzhledem k instrumentální náročnosti níže popsaných technik, nejsou tyto přístroje přenosné, a nelze je tedy použít přímo na lokalitě.

#### 3.4.1. Hmotnostní spektrometrie s indukčně-vázaným plazmatem

Stejně jako ostatní metody, popsané dále v této kapitole, vyžaduje hmotnostně-spektrometrická analýza složité a finančně nákladné instrumentální vybavení a klade vysoké profesionální nároky jak na operátora přístroje, tak na interpretaci dat.<sup>222</sup> S ohledem na anorganickou povahu analyzovaného materiálu je indukčně-vázané plazma (ICP-MS) nejvhodnější ionizační technikou (tj. způsob generování iontů) pro vzorky vod a půd. Z prvků, obsažených ve vzorku, jsou v plazmatu vytvořeny nabitě částice, které vstupují do hmotnostního analyzátoru. Ten má za úkol rozdělit ionty např. pomocí vnějšího elektromagnetického pole (kvadrupólový analyzátor nebo iontová past) nebo na základě doby průletu, která je funkcí jejich hmotnosti (průletový analyzátor).<sup>223</sup> Hmotnostní spektra prvků (na rozdíl od organických sloučenin) jsou jednoduchá a jednoznačná, při současném dosažení velice nízkých limitů detekce. ICP-MS ve standardním provedení umožňuje kvalitativní i kvantitativní prvkovou analýzu, ale nedovoluje odlišit nanočástice od ostatních složek o stejném prvkovém složení, nebo nulamocné železo od jeho sloučenin.<sup>224</sup> V případě monitoringu částic nZVI ve zvodni se nabízejí tři možná řešení tohoto problému. Prvním je kombinace ICP-MS s vhodnou separační technikou, např. frakcionací tokem v poli (FFF). FFF nejprve rozdělí vzorek na jednotlivé velikostní frakce, ICP-MS následně poskytne jejich prvkové složení.<sup>225</sup> Druhou možností je použití spICP-MS. Tato technika je schopna určit velikost částice i její prvkové složení v rámci jedné analýzy. Použití spICP-MS pro identifikaci syntetických nanočástic v přírodní matrici navrhuji už *von der Kammer et al.*<sup>226</sup> Monitoring nanočástic TiO<sub>2</sub> a CeO<sub>2</sub> v životním prostředí pomocí tohoto přístupu úspěšně demonstrovali *Gondikas et al.* a *Praetorius et al.*<sup>227,228</sup> To, že je tato metoda použitelná i v případě částic nZVI, dokládá práce *Vidmar et al.*, v níž byly pomocí spICP-MS analyzovány ve vzorcích odpadní vody nejen nanočástice kovového železa, ale i jejich

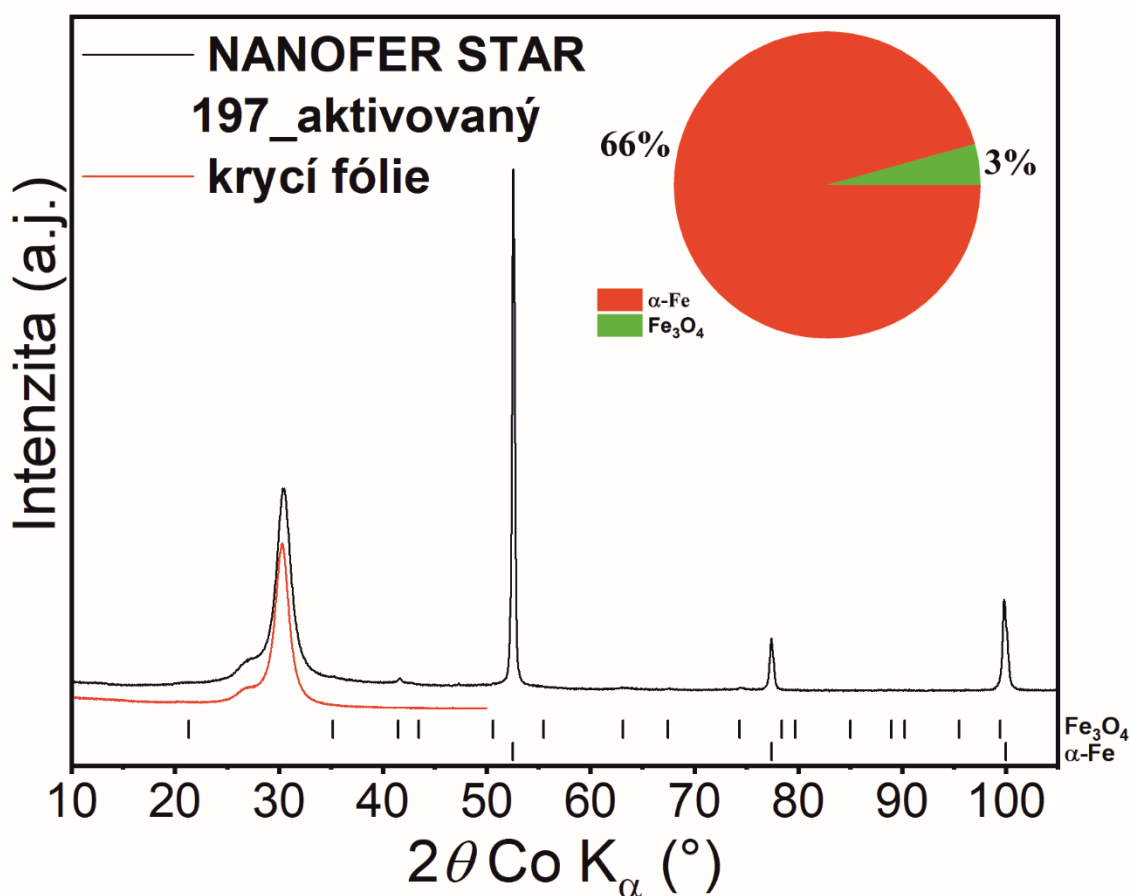


transformační produkty spolu s adsorbovaným Cd.<sup>125</sup> Třetím možným přístupem je identifikace částic nZVI pomocí jejich unikátního prvkového profilu. Tato myšlenka byla navržena v rámci projektu NanoRem<sup>229</sup>, experimentálně ověřena ve článku<sup>185</sup> a podrobněji bude diskutována v kapitolách 4.1.1 až 4.1.3.

### 3.4.2. Rentgenové difrakční metody

Princip rentgenové difrakce (XRD) spočívá v rozptylu, a následně interferenci rentgenového záření na mřížce (krystalické struktuře) zkoumaného krystalického vzorku. Vzorek může být v podobě monokrystalu nebo prášku (prášková XRD).<sup>230</sup> Tato technika je vhodná pro kvalitativní a kvantitativní analýzu krystalických pevných fází, jako jsou různé materiály na bázi železa:  $\alpha$ -nebo  $\gamma$ -Fe<sup>14,31,32,34,231–233</sup> (krystalické nulamocné železo a austenit), magnetit, hematit, maghemit, wüstit, lepidokrocit, goethit, ferihydrit,<sup>5,14,31,32,34,115,234,235</sup> nebo další železné krystalické fáze (siderit, pyrit, green rust, apod.).<sup>235–238</sup> Dokáže také z rozšíření difrakčních linií určit velikost zkoumaných částic a odhalit případné defekty v jejich struktuře.<sup>230,232</sup> Na záznamu však nejsou viditelné amorfní částice, tj. například amorfní oxyhydroxidy železa<sup>31,32,237,239</sup> nebo fáze se špatně vyvinutou krystalickou strukturou, např. některé částice nZVI připravené borohydridovou nebo „green“ syntézou.<sup>25,26,29,239–241</sup> Z tohoto důvodu je vhodné kombinovat XRD s některou z komplementárních technik (např. Mössbauerovou spektroskopií), protože XRD nedokáže část složek vzorku zobrazit. Dalším omezením této techniky jsou poměrně vysoké nároky na přípravu a stabilizaci nestálých vzorků.<sup>37</sup> Pro dosažení maximální čistoty je vhodné nejdříve vyseparovat ze vzorku zkoumané krystalické fáze, v případě částic nZVI a jiných magnetických částic lze použít separaci pomocí magnetu. Probíhá-li analýza za standardních laboratorních podmínek, hrozí degradace částic nZVI v důsledku přítomnosti vzdušného kyslíku přímo v průběhu měření, jednotlivé XRD skeny (tj. záznamy získané postupně v různém čase) potom mohou dávat rozdílné výsledky.<sup>140</sup> Snímání XRD skenů naštěstí probíhá rychle, při vhodné úpravě vzorku a jeho překrytí fólií se tedy lze tomuto problému úspěšně vyhnout.<sup>5,37</sup> V případě on-line sledování transformace fází je naopak přeměny částic nZVI využito záměrně, tato modifikace XRD analýzy se nazývá VT-XRD a po připojení reakční komory nabízí také možnost řízených změn tlaku a složení okolní atmosféry a teploty.<sup>5,37,55</sup> Z důvodu vysokých experimentálních nároků, zmíněných už v kapitole 3.4.1, není XRD běžně využíváno při hodnocení sanačních zásahů na lokalitách.<sup>68,200</sup> Výjimkou byl pilotní zásah RNIP nanočástic

emulgovaných v kukuřičném oleji na lokalitě Parris Island (viz Tabulka 2). Vědecká studie, zabývající se tímto sanačním zásahem, detailně popisuje použití XRD pro analýzu sedimentů, odebraných z monitorovacích i aplikačních vrtů před a po aplikaci částic nZVI. Za hlavní produkty transformace RNIP nanočástic označuje magnetit, lepidokrocit a goethit.<sup>153</sup> V laboratorních studiích, zabývajících se částicemi nZVI, se naopak XRD používá standardně. Obvykle slouží k charakterizaci krystalické struktury připravených částic nZVI a vyhodnocení jejich transformace v průběhu experimentů.<sup>140</sup> Typický XRD záznam komerčních nanočástic NANO FER STAR je ukázán níže (Obrázek 4).



Obrázek 4: Typický XRD záznam částic komerčního nZVI, NANO FER STAR (výrobce NANO IRON, s.r.o.); α-Fe = nulamocné železo, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = magnetit

### 3.4.3. Mössbauerova spektroskopie

Tato méně známá spektroskopická metoda funguje na principu tzv. Mössbauerova jevu.<sup>242</sup> Její výhodou je selektivita pro atomy <sup>57</sup>Fe v případě, že je jako zdroj γ-záření použit <sup>57</sup>Co v Rh

matrici. Nejen, že je schopna tyto atomy rozeznat a kvantifikovat, ale podle pozice (izomerní posun) a tvaru spektra (kvadrupólové a magnetické štěpení) lze z hyperjemných parametrů určit také jejich oxidační stav. V Mössbauerově spektru jsou navíc viditelné krystalické i amorfní fáze. Pro zlepšení rozlišení jednotlivých fází se používá měření za nízkých teplot nebo ve vnějším magnetickém poli.<sup>243</sup> Zatímco subspektrum náležející  $\alpha$ -Fe má podobu sextetu,<sup>5,34,104,106,244,245</sup> Fe(II) a Fe(III) v magnetitu se mohou projevit jako dva vzájemně posunuté sextety,<sup>34,234,244,245</sup> Fe(II) a Fe(III) v hydroxidech a v green rust (GR) jako dublety s různými izomerními posuny,<sup>5,232,244,246</sup> Fe(II) ve wüstitu nebo Fe(III) v lepidokrocitu jako dublety,<sup>106,245</sup> opět s odlišnými hyperjemnými parametry oproti ostatním dříve jmenovaným fázím, apod. S přihlédnutím ke složitosti Mössbauerovy spektroskopie vyžaduje interpretace takto naměřeným dat vysokou odbornost a zkušenosti, a proto Mössbauerovým spektroskopem disponuje v ČR jen velmi málo laboratoří.<sup>247</sup> Díky selektivitě pro železo je Mössbauerova spektroskopie obzvláště vhodná pro studium částic nZVI, stejně jako XRD se ovšem používá primárně v laboratorních podmínkách. Tato technika také vyžaduje náročnější přípravu vzorku (je vhodné magnetické zakoncentrování železných fází) a stabilní podmínky v průběhu měření. Na rozdíl od XRD trvá záznam spektra pomocí Mössbauerovy spektroskopie několik hodin až dní, takže hrozí degradace vzorku v průběhu měření. Často se proto používá analýza pod inertní atmosférou nebo za snížené teploty (tj. až 4 K).<sup>5,31</sup>

#### **3.4.4. Elektronová mikroskopie**

Mikroskopické techniky, které na rozdíl od optické mikroskopie využívají k zobrazení materiálů namísto elektromagnetického záření svazek elektronů, se souhrnně označují jako elektronová mikroskopie. Nejčastěji používanými typy této metody jsou tzv. skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a transmisní elektronová mikroskopie (TEM). SEM a TEM se vzájemně doplňují, neboť první z nich zpracovává signál elektronů sekundárních nebo odražených od vzorku, a tak zobrazuje 3D obraz zkoumaného povrchu, a druhá zachycuje elektrony, procházející ultra tenkým řezem a poskytuje jeho kontrastní snímek. Zatímco v SEM se obraz tvoří postupně, tj. skenováním povrchu svazkem fokusovaných elektronů, v TEM vzniká snímek ve všech místech zároveň, „prosvícením“ vzorku širokým proudem elektronů. Oba zmíněné typy elektronové mikroskopie vyžadují vysoce sofistikovanou technologii, zahrnující nejen výkonný zdroj elektrického napětí pro generaci elektronů z katodového hrotu, ale také silnou vakuovou

vývěvu, zajišťující v celém systému vakuum minimálně  $10^{-3}$  Pa.<sup>248</sup> Zároveň musí být zařízení připojeno ke kvalitní počítačové jednotce, která slouží ke zpracování výsledného obrazu. Elektronový mikroskop je rozměrný přístroj, jehož cena se pohybuje v řádu desítek milionů CZK.<sup>249</sup> Nepatří proto ke standardnímu vybavení každé laboratoře a řada technologů i vědců v této oblasti využívá zakázková měření.<sup>200</sup> Pro studium morfologie a transformace částic nZVI jsou však SEM a TEM velmi významné, neboť jejich běžné rozlišení je v jednotkách nm. Stejně jako v případě XRD a Mössbauerovy spektroskopie, neobejde se příprava vzorku pro SEM/TEM bez dostatečného zakoncentrování nanočástic, v ideálním případě úplného odstranění matrice. To lze opět provést magnetickou separací. Pro měření je potřeba nejdříve vzorek dokonale vysušit, což ovšem může vést k jeho degradaci. Řešením je manipulace se vzorkem pod inertní atmosférou a/nebo za snížené teploty (tzv. kryofixace).<sup>248</sup> Při spojení SEM/TEM s některou z technik elementární/strukturní analýzy (např. EDS nebo XRF) je možné studovat nejen velikost a morfologii vzorku, ale i jeho strukturní a prvkové složení ve vybraném místě.<sup>200</sup>

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1. Metodologie

#### 4.1.1. Vsádkové testy a simulovaný zásak částic nZVI v umělé 3D zvodni

##### *Chemikálie a přístrojové vybavení*

- kontaminovaná podzemní voda odebraná do PE vzorkovnic (1 l) nebo PE barelu (25 l); box s kontaminovanou půdou (5 kg); vrtné jádro se sedimentem obsahujícím „zreagované“ částice nZVI; 240 g/l suspenze nZVI (aktivovaný NANO FER STAR č. 197 a 586, NANO IRON, s.r.o., Židlochovice); destilovaná voda; kapalný dusík
- PE síto; PE odměrky a odměrné válce; PE vzorkovnice 500 a 1000 ml; skleněné kádinky 250 ml; tmavé skleněné vialky 20 ml; 0,2 $\mu$ m PES stříkačkové mikrofiltry
- váhy (Kern&Sohn GmbH, Německo); třepačka (PluNoTech, s.r.o., Liberec); umělá 3D zvodně ve VEGAS (Research Facility for Subsurface Remediation, Univerzita ve Stuttgartu, Německo)

##### *Pracovní postup*

Vsádkové testy s podzemní vodou z lokality Spolchemie byly prováděny v utěsněných, po okraj naplněných, 500ml PE vzorkovnicích, do kterých byla odebrána reálná podzemní voda ze zkoumané zvodně (bez filtrace po promíchání), a poté bylo přidáno požadované množství čerstvých nebo „zreagovaných“ částic nZVI (vždy ve formě vodné suspenze). Takto bylo vytvořeno celkem 8x4 reakčních směsí (vždy 2 opakování pro koncentrace částic nZVI 0,4; 0,8; 1,1 a 1,6 g/l). Polovina z nich byla třepána systémem „hlava-pata“ bez přístupu světla za pokojové teploty, polovina byla ponechána bez třepání a bez přístupu světla při 13°C. Celá sada experimentů byla doplněna 4x2 blanky, tj. směsí částic nZVI a kohoutkové a destilované vody.

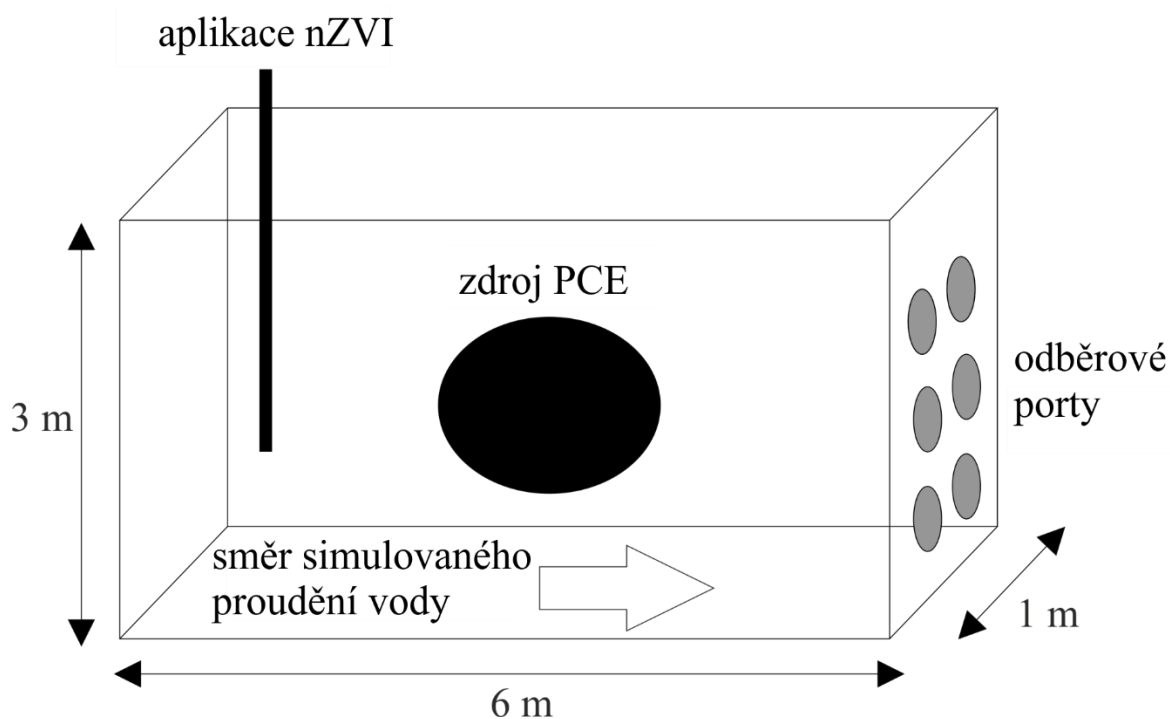
Vsádkové testy byly provedeny také se „zreagovanými“ částicemi nZVI, odebranými na lokalitě Spolchemie. Materiál pocházel z vrtných jader odebraných z vrtné, který byl vyhlouben společností Aquatest a.s. dne 22. září 2016. Vrtná jádra byla přepravena do prostor firmy Dekonta a.s. v Dřetovicích, kde byla studována vizuálně a pomocí měření magnetické susceptibility za účelem identifikace ložisek částic nZVI. Profil magnetické susceptibility a ložiska použita pro odběr vzorků jsou do detailu popsány v kapitole 5.3. Odebraný vlhký

sediment, obsahující „zreagované“ částice nZVI, byl podroben analýze celkového železa pomocí AAS. Skleněné kádinky byly naplněny 100 ml zásobního roztoku chromu (koncentrace Cr(VI) = 6 nebo 10 mg/l) a vlhkým sedimentem „zreagovaných“ částic nZVI nebo čerstvou aktivovanou suspenzí NANOFER STAR. Kádinky byly míchány magnetickým míchadlem po dobu 136 hodin. V pravidelných časových intervalech byly odebírány vzorky pro analýzu, z nichž byly magneticky odseparovány pevné částice, a které byly následně zfiltrány přes 0,2 $\mu$ m PES stříkačkový mikrofiltr. Takto odebrané vzorky (300  $\mu$ l) byly zředěny 2,5 ml vody a podrobeny analýze rozpuštěného Cr pomocí spektrofotometrie. Vzorky zásobního roztoku Cr(VI) a reakčních směsí, odebrané po ukončení reakce, byly analyzovány za účelem stanovení koncentrace rozpuštěného a celkového Cr a celkového Fe. Vlhký sediment „zreagovaných“ částic nZVI nebo čerstvá aktivovaná suspenze NANOFER STAR byly také smíchány s reálnou podzemní vodou, odebranou na lokalitě Farmak. V 20 ml tmavých vialkách bylo připraveno celkem 8x3 reakčních směsí, do kterých bylo přidáno vypočítané množství „zreagovaných“ částic nZVI (vždy 3 opakování pro koncentrace Fe = 0; 0,17; 0,35 a 0,87 g/l). Reakční směsi byly následně třepány 7 nebo 14 dní a poté analyzovány pomocí GC-MS (prováděno na Technické univerzitě v Liberci). U těchto vzorků byly také pravidelně měřeny fyzikálně-chemické parametry.

V případě lokality Zetor byla pro vsádkové testy použita podzemní voda (bez filtrace po promíchání) i kontaminovaná půda, která byla před použitím homogenizována a následně prosévána přes síto. V 500ml PE vzorkovnicích bylo vytvořeno celkem 4x3 reakčních směsí pro testování kontaminované vody (vždy 3 opakování pro koncentrace částic nZVI 0; 1; 5 a 10 g/l) a 4x2 reakčních směsí pro testování směsi kontaminované vody s půdou v poměru 2:1 (vždy 2 opakování pro koncentrace částic nZVI 0; 1; 5 a 10 g/l). Paralelně byla také testována vyluhovatelnost Cr z kontaminované půdy do destilované vody (2x2 směsi voda:zemina v poměru 2:1 a 10:1). Směsi byly umístěny na třepačku a třepány systémem „hlava-pata“. Ve vybraných směsích bylo měřeno pH. Po 0, 6, 24 a 48 hodinách byly z každé směsi odebírány homogenní vzorky (cca 10 ml), tyto byly zfiltrány přes 0,2 $\mu$ m PES stříkačkový mikrofiltr a podrobeny analýze celkového Cr na AAS.

Umělá 3D zvodeň ve VEGAS byla použita k ověření metodiky stopování částic nZVI pomocí ICP-MS. Odběr vzorků byl proveden za kontrolovaných laboratorních podmínek jako součást

migračního testu, při kterém bylo aplikováno 10 kg částic nZVI (NANOFER STAR ve formě aktivované vodné suspenze) do nádrže naplněné homogenním pískem o rozměrech 16 x 1 x 3 m (délka x šířka x výška).<sup>250</sup> Pro zvýšení jejich migračních schopností byly nanočástice suspendovány v roztoku karboxymethylcelulózy (CMC, konečná koncentrace CMC 5 g/l a koncentrace částic nZVI 10 g/l).<sup>251</sup> Před, během a po tomto migračním testu byly odebrány vzorky vody, písku, suspenze nZVI a směsi písku s částicemi nZVI z odběrových portů, které jsou zakresleny na schématu níže (Obrázek 5). Pevné vzorky byly okamžitě zamrazeny kapalným dusíkem, a následně ve zmrzlém stavu transportovány do ČR k analýze pomocí XRD. Kapalné vzorky byly uchovány při teplotě 4 °C, a také byly převezeny do ČR k analýze pomocí ICP-MS.



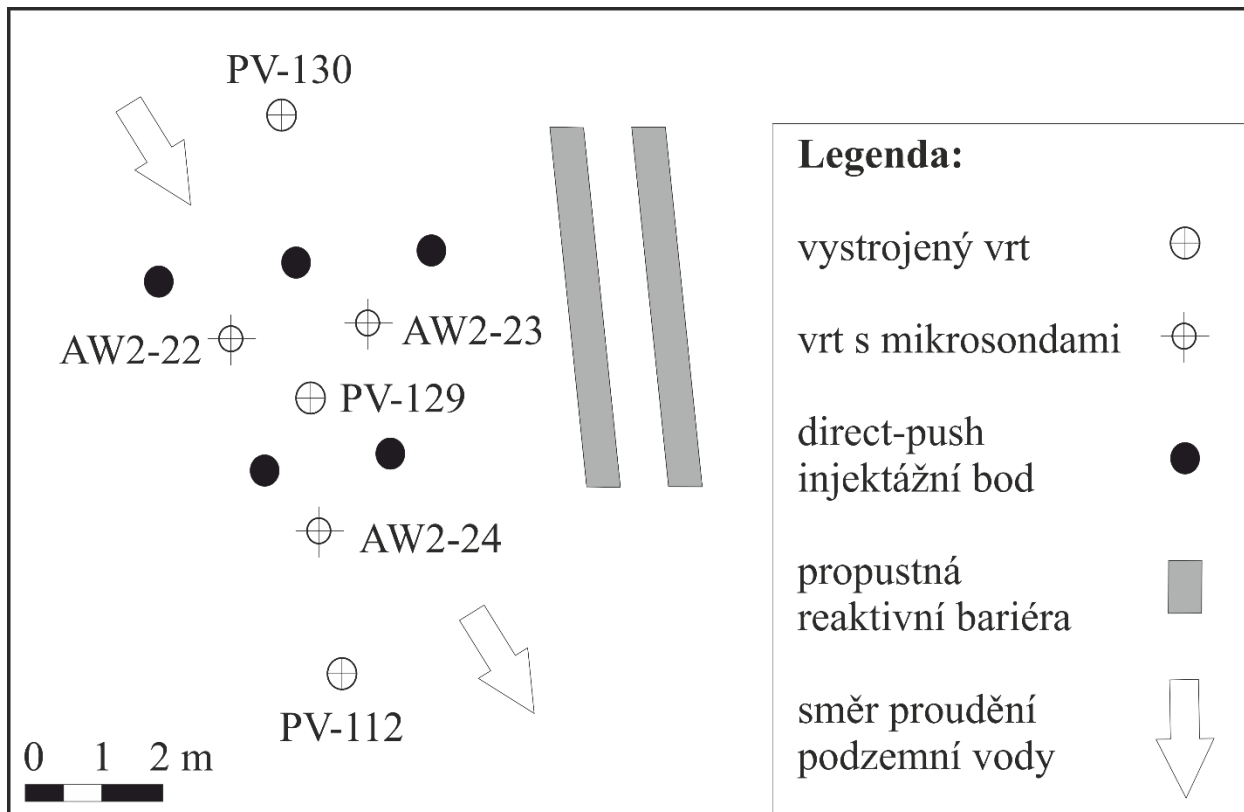
Obrázek 5: Schéma aplikace suspenze nZVI a vzorkování při simulovaném zásaku ve 3D zvodni

#### 4.1.2. Lokalita Spolchemie

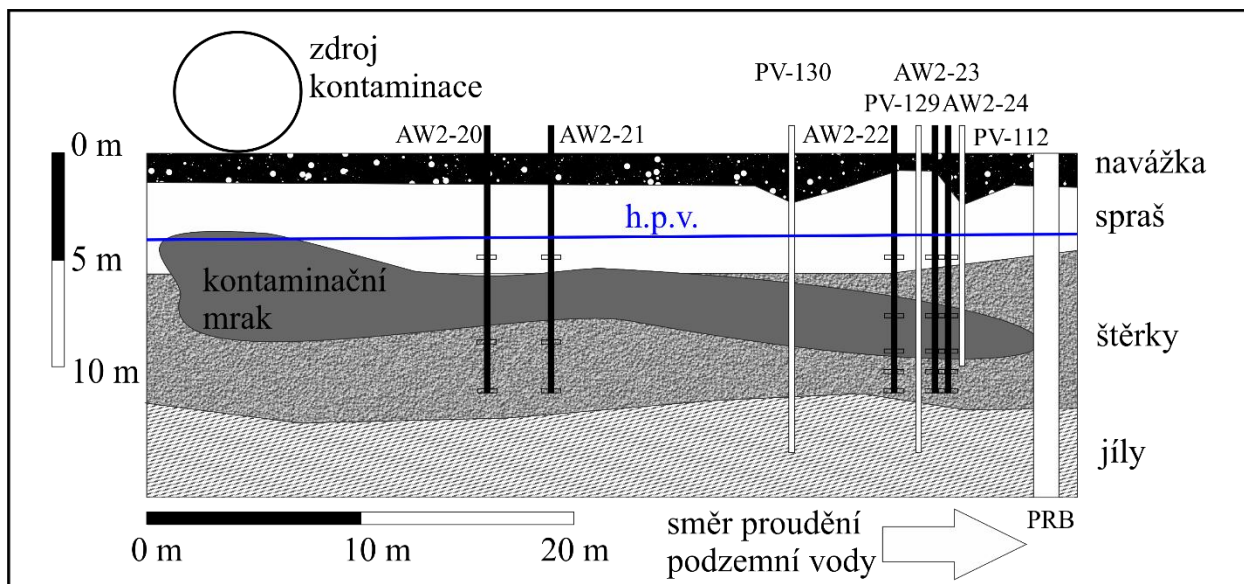
Chemická společnost Spolchemie je jedním z předních výrobců syntetických pryskyřic v České republice. Areál továrny se nachází v centru města Ústí nad Labem. Závod začal vyrábět v 50. letech 20. století pryskyřice a freony na bázi perchlormetanu (PCM) a tetrachloretenu (PCE). Jejich výroba, zpracování, skladování a distribuce vedly k rozsáhlé kontaminaci chlorovanými etheny a metany, která se v mnoha místech začala šířit dále z původních zdrojových oblastí. Zkoumaná pilotní lokalita je velká přibližně 10 x 20 m a nachází se v jihozápadním rohu továrny. Mapa (Obrázek 6) ukazuje rozmístění monitorovacích a aplikačních vrtů, hloubkový profil (Obrázek 7) znázorňuje geologii pilotní lokality. Koncentrace hlavního kontaminantu (tj. PCE) v podzemní vodě, byla stanovena až na 40 mg/l. Primárním vodním recipientem je pro tuto oblast řeka Bílina vzdálená asi 500 m. Geologický profil tvoří kvartérní písky a šterky o mocnosti přibližně 10 m, ukončené jílovitým podložím. Kvartérní písková a šterková terasa je jedinou hydrogeologickou jednotkou, v níž byla zjištěna kontaminace chlorovanými uhlovodíky. Hladina podzemní vody je lokalizována asi 4 m pod povrchem, takže neukončená zvodeň má mocnost 6-7 m. Rychlost proudění podzemní vody má jihovýchodní směr a činí přibližně 0,2 m/den. Pilotní lokalita je od zbytku areálu oddělena propustnou reaktivní bariérou, která uzavírá zdrojovou zónu DNAPL. Tato lokalita byla za posledních šest let dvakrát sanována firmou Aquatest, a.s., pomocí nZVI, aplikovaného metodou direct-push. První dekontaminační zásah byl proveden v listopadu 2014 a celkem bylo aplikováno 200 kg organicky stabilizovaných částic nZVI (NANOFER 25S, NANO IRON, s.r.o.). V říjnu 2015 zde bylo použito dalších 300 kg na vzduchu stabilního prášku nZVI (aktivovaný NANOFER STAR, NANO IRON, s.r.o.)<sup>183</sup> Obě aplikace předcházela alespoň dvě kola předsanačního monitoringu a následovalo alespoň 9 kol posanačního monitoringu (1x za měsíc). Vzorky byly odebírány ze tří permanentních vystrojených vrtů (PV-112, PV-129 a PV-130) a ze tří vrtů vybavených mikrosondami (AW2-22, AW2-23 a AW2-24), které umožňují odběr z různých hloubkových horizontů (6,5; 8; 9,5 a 11 m). V podzemní vodě byly sledovány fyzikálně-chemické parametry, vývoj kontaminace a koncentrace Fe. Zároveň byly odebírány vzorky sedimentu pro strukturní analýzu. Tyto vzorky byly konzervovány přidávkem 0,1 % HCl a v co nejkratší době z nich byla separována magnetická frakce, která byla až do doby analýzy uchovávána ve zmrazeném stavu. Na lokalitě bylo také odebráno vrtné jádro, viz kapitola 5.3. Pro účely analýzy ICP-MS byla vzorkována



podzemní voda a sediment (tyto vzorky byly konzervovány přidavkem 0,1 % HNO<sub>3</sub>). Pravidelně byl prováděn odběr podzemní vody pro analýzu PLFA.



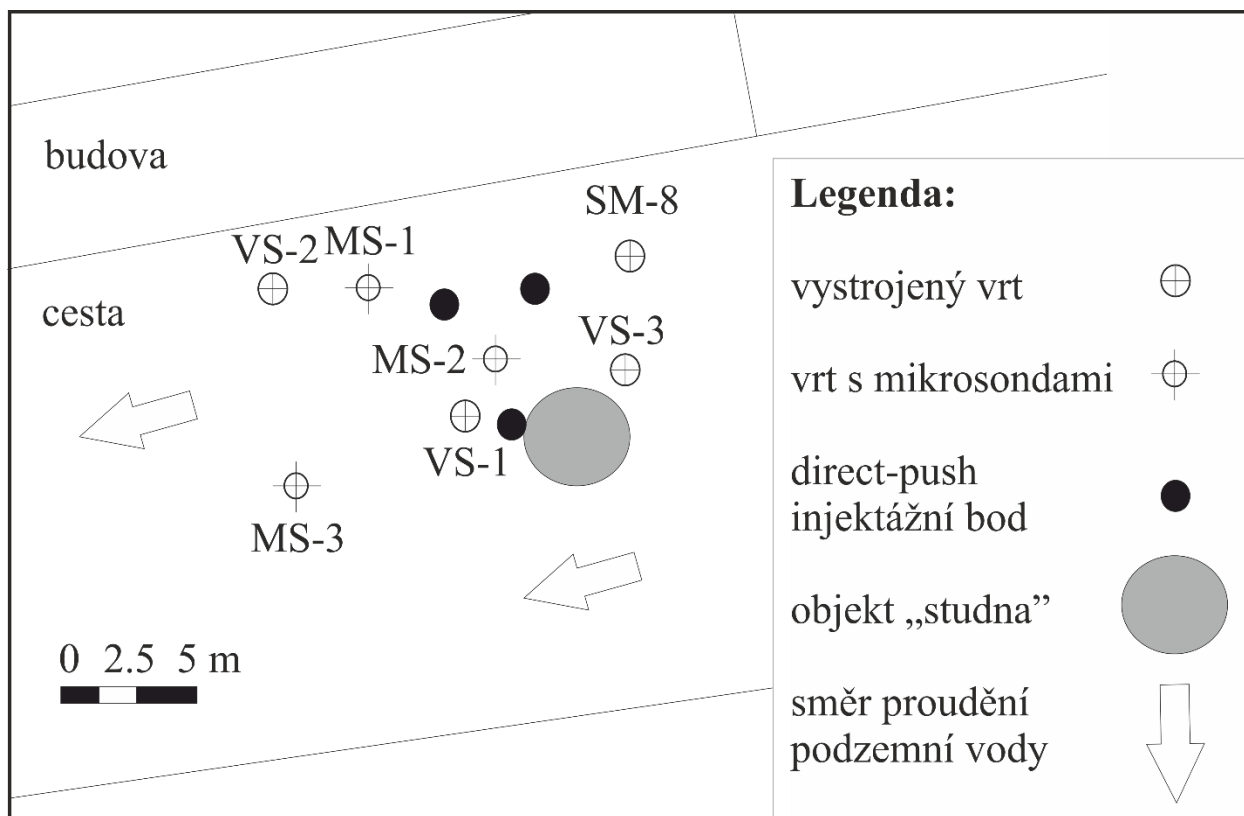
Obrázek 6: Mapa aplikačního a monitorovacího systému na lokalitě Spolchemie



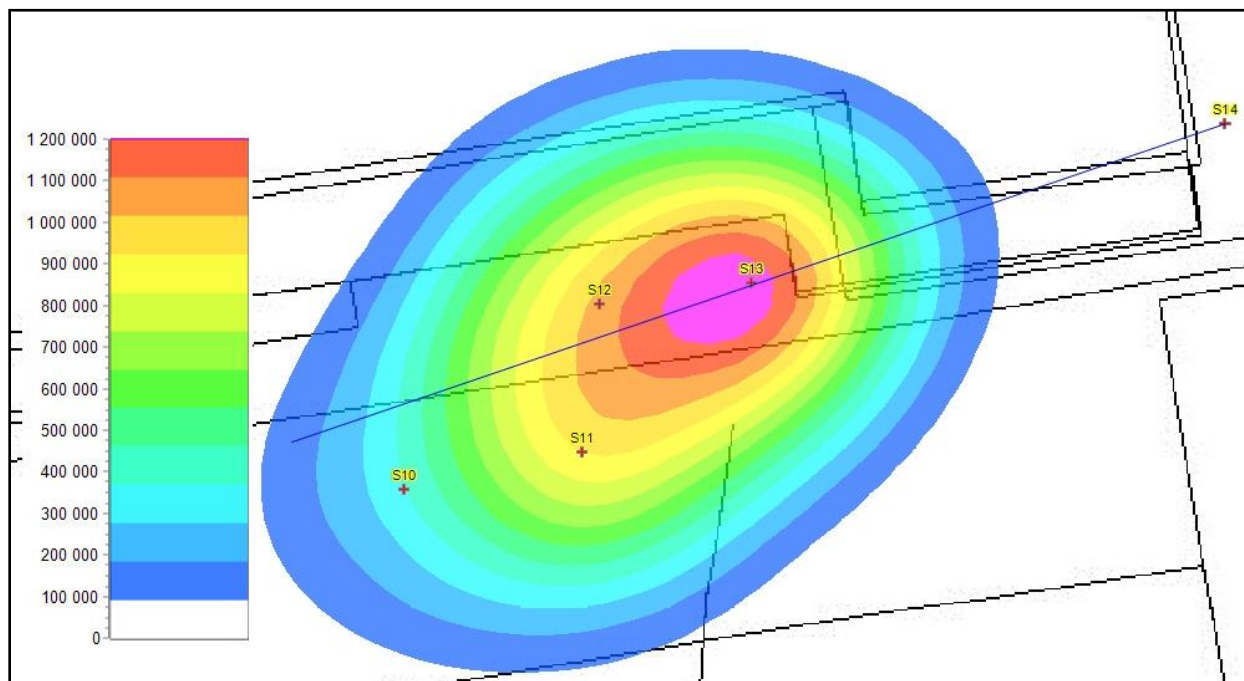
Obrázek 7: Hloubkový geologický profil lokality Spolchemie se zakreslením monitorovacího systému; h.p.v. = hladina podzemní vody, PRB = propustná reaktivní bariéra<sup>183</sup>

### 4.1.3. Lokalita Farmak

Druhá monitorovaná lokalita je situována v areálu chemické a farmaceutické společnosti Farmak, a.s., která se nachází v okrajové části Olomouce (Česká republika). Společnost se zaměřuje na výzkum, vývoj a výrobu aktivních farmaceutických přísad, především heterocyklických sloučenin. Studovaná pilotní lokalita se nachází ve středu průmyslového areálu, podél plně využívaného výrobního objektu, a rozprostírá se na ploše asi 20 x 20 m. Rozmístění monitorovacích a aplikačních vrtů a rozsah kontaminace jsou zaznačeny na mapkách (Obrázek 8 a Obrázek 9). Lokalita se vyznačuje především zvýšenou koncentrací trichloretylenu (TCE) v podzemní vodě (až stovky mg/l). Geologický profil v tomto místě je značně heterogenní. Pod úzkou vrstvou navážky (asi 1 m) se nachází štěrky a písky s podílem jílových frakcí (do cca 9 m pod povrchem) a následují jílovité písky (do 15 až 20 m pod povrchem). Podloží se nachází v hloubce okolo 20 m, hladina podzemních vod asi 4 m pod povrchem, takže mocnost zvodně je až 16 m. Proudění podzemní vody má jihozápadní směr a hodnota hydraulické konduktivity se pohybuje mezi  $2,2 \times 10^{-4}$  až  $1,4 \times 10^{-3}$  m/s. Recipient, řeka Morava, je vzdálen od lokality přibližně 600 m. V popsaném místě bylo v září 2016 metodou direct-push injektováno 150 kg nestabilizovaných částic nZVI v podobě suspenze o koncentraci 20 g/l (NANOFER 25, NANO IRON, s.r.o.). Aplikaci provedla firma Dekonta, a.s.<sup>252</sup> Zásaku částic nZVI předcházela dvě kola předsanačního monitoringu a následovalo 12 kol posanačního monitoringu (1x za měsíc). Vzorky byly odebírány ze čtyř permanentních vystrojených vrtů (VS-1, VS-2, VS-3 a VS-4) a ze tří vrtů vybavených mikrosondami (MS-1, MS-2 a MS-3), které umožňují odběr z různých hloubkových horizontů (5; 7,8; 11; 12,5 a 16,8 m). Odběr probíhal také z podzemního objektu „studna“, který byl aplikací nZVI silně ovlivněn. V podzemní vodě byly sledovány fyzikálně-chemické parametry, vývoj kontaminace a koncentrace Fe. Zároveň byly odebírány vzorky sedimentu pro strukturní analýzu. Tyto vzorky byly konzervovány přídatkem 0,1 % HCl a v co nejkratší době z nich byla separována magnetická frakce, která byla až do doby analýzy uchovávána ve zmrazeném stavu. Pro účely analýzy ICP-MS byla vzorkována podzemní voda a sediment (tyto vzorky byly konzervovány přídatkem 0,1 % HNO<sub>3</sub>). Pravidelně byl také prováděn odběr z pasivních vzorkovačů pro analýzu qPCR.



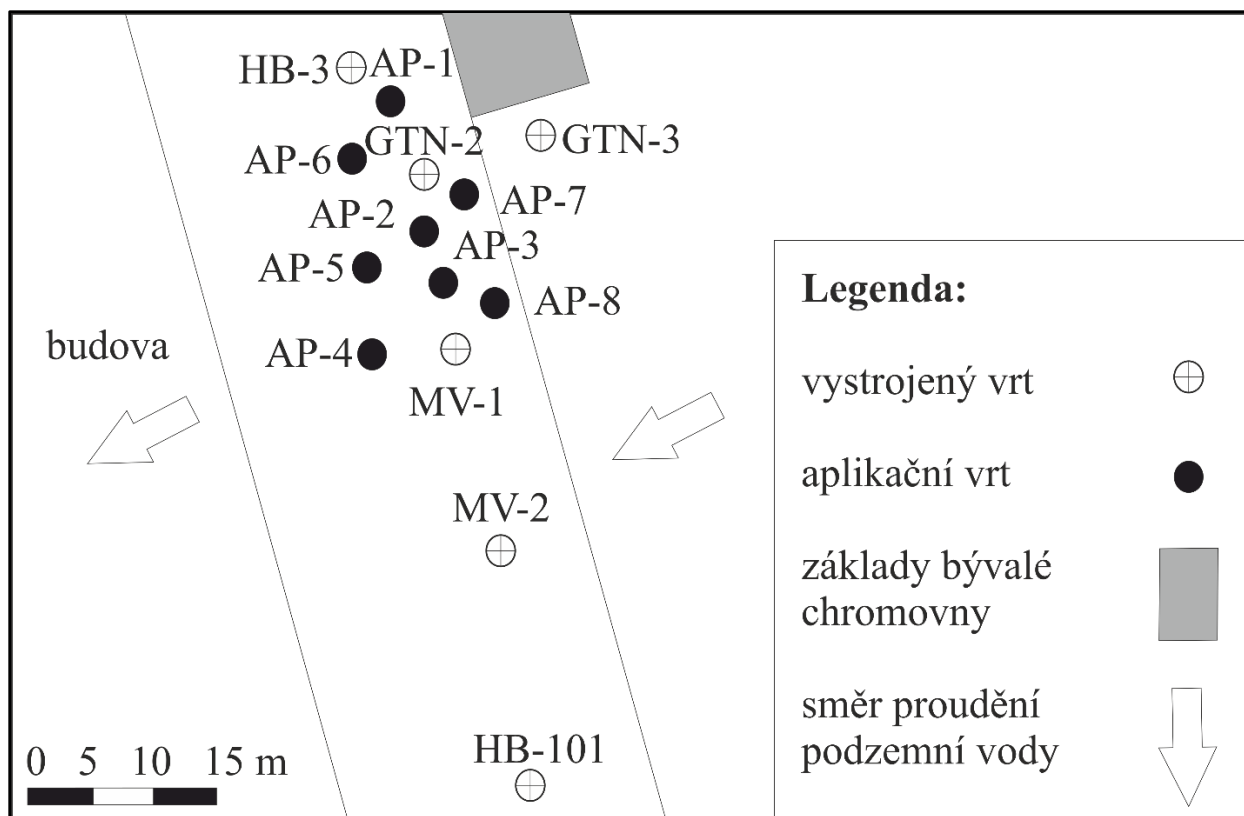
Obrázek 8: Mapa aplikačního a monitorovacího systému na lokalitě Farmak



Obrázek 9: Zachycení odezvy XSD (detektor pro analýzu halogenovaných organických látek) na lokalitě Farmak v hloubce 11 m pod povrchem; vlevo je znázorněna barevná škála odezvy XSD v  $\mu\text{V}$ , aplikační a monitorovací systém z Obrázku 3 se nachází v červeno-oranžovém ohnisku kontaminace. Převzato z 252.

#### 4.1.4. Lokalita Zetor

Lokalita Zetor je situována na území města Brna a od 60. let 20. století zde v rámci strojírenského podniku byla v činnosti chromovna, jejíž provoz byl ukončen v roce 2000. Hydrogeologické poměry kvartérních uloženin jsou v širším okolí předmětné lokality poměrně složité, což je dáno existencí několika hydrogeologických kolektorů. Kontaminovaná zvodně leží v kvartérních píscích a štěrcích s jílovitými příměsemi. Nepropustná jílová báze byla nalezena v hloubce cca 21 m a je ukončena granodioritovým skalním podložím. Hladina podzemní vody kolísá mezi 15 a 20 m pod úrovní terénu, takže kvartérní zvodnělá vrstva má mocnost až 5 m. V blízkosti lokality se nachází ochranné pásmo hlubinných podzemních vod, které je považováno za oblast s rizikem kontaminace hlubinné zvodně kvalitních neogenních vod, ve které chybí nadložní izolátor neogenních jílu zabezpečující přirozenou ochranu proti průniku kontaminace. Rychlost proudění podzemní vody byla určena na cca 3,5 m/den. Před aplikací částic nZVI nejdříve došlo k demolici objektu chromovny, a poté k řízené odtěžbě silně kontaminované půdy. Podzemní voda na lokalitě je charakterizována neutrálním až mírně zásaditým pH (7,0 – 7,5), vysokým ORP (250 – 350 mV) a koncentrací rozpuštěného kyslíku 1,5 – 3,9 mg/l. Koncentrace Cr(VI) se pohybují v rozmezí 5 – 600 mg/kg v půdě a 0,9 – 15 mg/l v podzemní vodě.<sup>194</sup> Rozmístění monitorovacích a aplikačních vrtů na lokalitě Zetor ukazuje mapa (Obrázek 10). Veškeré dekontaminační práce prováděla firma GEOTest, a.s. Také zde došlo k opakovanému zásaku částic nZVI. Pilotní aplikace proběhla v březnu 2018 a bylo při ní do podzemí pomocí pakrů skrz vystrojené aplikační vrty vpraveno 15 kg částic nZVI (aktivovaný NANOFER STAR, NANO IRON, s.r.o.). Fotografie níže (Obrázek 11) zachycuje tento remediační zásah. V průběhu jednoho týdne před aplikací proběhla 2 kola předsanačního monitoringu a v následujících dvou měsících 5 kol posanačního monitoringu. Plnoprovozní aplikace následovala v červnu 2018, kdy bylo do zvodně stejným způsobem zasáknuto celkem 90 kg nZVI (NANOFER 25DS, NANO IRON, s.r.o.). Tuto událost opět předcházela 2 kola předsanačního a následovala 3 kola posanačního monitoringu. Vzorkována byla podzemní voda v aplikačních i monitorovacích vrtech a sledovány byly fyzikálně-chemické parametry a vývoj kontaminace Cr(VI) a celkového Cr.<sup>253</sup> Ve vybraných vrtech byla spolu se standardním vzorkováním prováděna geofyzikální měření na principu *in-situ* sledování magnetické susceptibility v bezprostředním okolí vrtu.



Obrázek 10: Mapa aplikačního a monitorovacího systému na lokalitě Zetor



Obrázek 11: Fotografie z pilotní aplikace nZVI v březnu 2018 na lokalitě Zetor

## 4.2. Seznam použitých analytických metod

### 4.2.1. Seznam použitých nepřímých metod sledování částic nZVI

- Měření fyzikálně-chemických parametrů vody probíhalo pomocí multimetru pro měření pH a ORP (WTW s.r.o.). Přístroj byl pravidelně kalibrován za pomoci technických pufrů pH = 4,01 a 7,02 (WTW s.r.o.). Odečet hodnot byl prováděn v případě vsádkových testů po jejich ustálení v kontinuálně míchaném systému, v případě měření na lokalitě po jejich ustálení v průtočné cele. Spolu s pH a ORP byly zaznamenávány také konduktivita a teplota vody.
- Koncentrace celkového a rozpuštěného železa byly měřeny atomovým absorpčním spektrometrem ContrAA 300 (AnalytikJena AG, Německo). Analýze rozpuštěného železa předcházela filtrace kapalného vzorku pomocí 0,2 $\mu$ m PES stříkačkového mikrofiltru a ředění vzorku na koncentraci v požadovaném rozsahu. Pro stanovení celkového železa byl vzorek podroben úplnému kyselému rozkladu s 10% HCl (po dobu 5 min při 100 °C), poté filtrován přes 0,2 $\mu$ m PES stříkačkový mikrofiltr a ředěn na koncentraci v požadovaném rozsahu. Měření probíhalo při vlnové délce 248 nm. Pro sestrojení kalibrační přímky byly použity standardní roztoky Fe pro AAS (Merck KGaA, Německo).
- Změny v koncentraci kontaminantů při laboratorních experimentech byly zkoumány pomocí UV-VIS spektrofotometrie, AAS a GC-MS. Odbourání Cr(VI) při vsádkových testech bylo sledováno pomocí spektrofotometrie ve viditelné oblasti elektromagnetického spektra a AAS. Spektrofotometrie využívá vznik barevného komplexu, viz *Petala et al.* <sup>232</sup>. Komplexace Cr(VI) probíhá po přidavku 120  $\mu$ l 1,5-difenylylkarbazidu (25 mg v 10 ml acetonu) a 60  $\mu$ l kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny fosforečné (5%) a dochází k ní během asi pěti minut. Následně je zaznamenáno absorpční spektrum a hodnota absorpance v absorpčním maximu ( $\lambda = 541,5$  nm). Pro sestrojení kalibrační přímky byly použity standardní roztoky Cr(VI). Veškeré použité chemikálie dodala Sigma-Aldrich, USA. Analýza celkového chromu probíhala na přístroji ContrAA 300 (AnalytikJena AG, Německo), vzorky byly měřeny bez jakékoliv předchozí úpravy. Měření probíhalo při vlnové délce 357,9 nm. Pro sestrojení kalibrační přímky byly použity standardní roztoky Cr pro AAS (Merck KGaA, Německo). Degradace chlorovaných uhlovodíků při vsádkových testech byla testována pomocí plynového chromatografu Varian CP-3800 na Technické univerzitě v Liberci. Vývoj kontaminace na lokalitách byl vždy sledován

sanačními firmami, které prováděly aplikaci částic nZVI, a proto není součástí výsledkové části této práce.

- Kvalita suspenzí nZVI použitých na lokalitách byla kontrolována tzv. nZVI testerem (NANO IRON, s.r.o.), přístrojem založeným na principu měření objemu vodíku, který se vyvíjí při reakci Fe(0) s roztokem NaHSO<sub>4</sub> (viz kapitola 3.3.2).

- Měření magnetické susceptibility probíhalo jak *ex-situ* na vrtném jádru, tak *in-situ* přímo v monitorovacích vrtech. V obou případech se jednalo o přístroje vyvinuté na zakázku. Pro *ex-situ* test byl použit stolní detektor patřící firmě Dekonta, a.s., při *in-situ* monitoringu (karotáž ve vybraných vrtech) přenosný přístroj od firmy W & R - instruments, s.r.o. Jednalo se o sondu sestávající ze dvou cívek ve vzájemné vzdálenosti 25 cm, vysílající na frekvenci asi 2 kHz a s měřicím rozsahem 10<sup>-5</sup> až 0,5 jednotky. Karotáž na lokalitě prováděla sanační firma GEOTest, a.s. Podmínky karotážních měření byly následující: hloubkový měřicí interval 5 cm, rychlost měření 100 – 350 m za hodinu, laterální dosah 50 – 100 cm.

- Vliv aplikace částic nZVI na vodní mikroorganismy byl studován metodou PLFA na přístroji 456-GC, SCION SQmass detektor, Bruker, USA) podle Němeček *et al.*<sup>178</sup>. Analýzy byly provedeny v Mikrobiologickém ústavu AV ČR v Praze. Vliv aplikace částic nZVI na genové markery mikrobiologické populace, rostoucí na pasivních pískových vzorkovačích, byl sledován metodou qPCR na přístroji LightCycler® 480 (Roche, Švýcarsko) podle Dolinová *et al.*<sup>254</sup>. Analýzy byly provedeny na Technické univerzitě v Liberci.

#### 4.2.2. Seznam použitých přímých metod sledování částic nZVI

- Profil stopových prvků v částicích nZVI byl určen analýzami na přístrojích 7700x ICP-MS a 8800 Triple Quadrupole ICP-MS (oba od Agilent Technologies, USA). Měření předcházela úprava vzorků mikrovlnným rozkladem (v případě zásaku nZVI v umělé 3D zvodni) a úplným kyselým rozkladem s 50% HNO<sub>3</sub> po dobu 3 hodin při 90 °C (v případě vzorků z lokalit Spolchemie a Farmak). Celkem bylo sledováno 39 prvků v každém vzorku. Za účelem minimalizace spektrálních interferencí byly použity tři různé kolizní plyny a proměnné hodnoty hmotnostního posunu mezi dvěma kvadrupóly. Externí kalibrace byla provedena za použití komplexní směsi standardů ICP-MS (Merck KGaA, Německo). Ke všem kalibračním roztokům



byl přidán interní standard (0,025 mg/l In), po každých 10 měřeních byl kontrolován posun základní linie a získaná data byla korigována s ohledem na posun signálu blanku.

· Ke studiu transformace částic nZVI byly použity metody XRD a Mössbauerova spektroskopie. Vzorky odebraného sedimentu byly před měřením magneticky separovány, aby obsahovaly co nejvyšší podíl fází železa a co nejméně ostatního materiálu (především oxidu křemíku). Analýza pomocí XRD proběhla na přístroji X'Pert PRO MPD (PANalytical B.V., Nizozemsko), vybaveném Bragg-Brentanovou měřicí geometrií, zdrojem  $\text{CoK}\alpha$  rentgenového záření, polohově citlivým detektorem X'Celerator a programovatelnou clonou. Vzniklé záznamy byly vyhodnoceny v programu High Score Plus (pomocí PDF-4+ a ICSD databázi). Příprava vzorku probíhala tak, aby byl minimalizován jeho kontakt se vzduchem, během měření byl překryt polyimidovou folií Kapton®, transparentní pro rentgenovo záření. Mössbauerova spektroskopie proběhla na přístroji MS96 (RCPTM) s  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  zdrojem  $\gamma$ -záření a scintilačním  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$  detektorem. Izomerní posun byl kalibrován pomocí  $\alpha$ -Fe folie. Ke zpracování naměřených dat byl použit program MossWin. Před i během měření byly vzorky udržovány zmrazeny v kapalném dusíku a v kryostatu při 100 – 200 K.

· Transformační produkty částic nZVI byly zkoumány za použití elektronové mikroskopie. K zobrazení morfologie sedimentů a jejich prvkového složení posloužily SEM a EDS, přístroj SU 6600 (Hitachi, Japonsko). TEM a EDS byly provedeny na přístroji JEM-2100 (JEOL, Japonsko). Vzorky byly pro měření nanoseny na měděnou mřížku s uhlíkovou folií a usušeny na vzduchu.



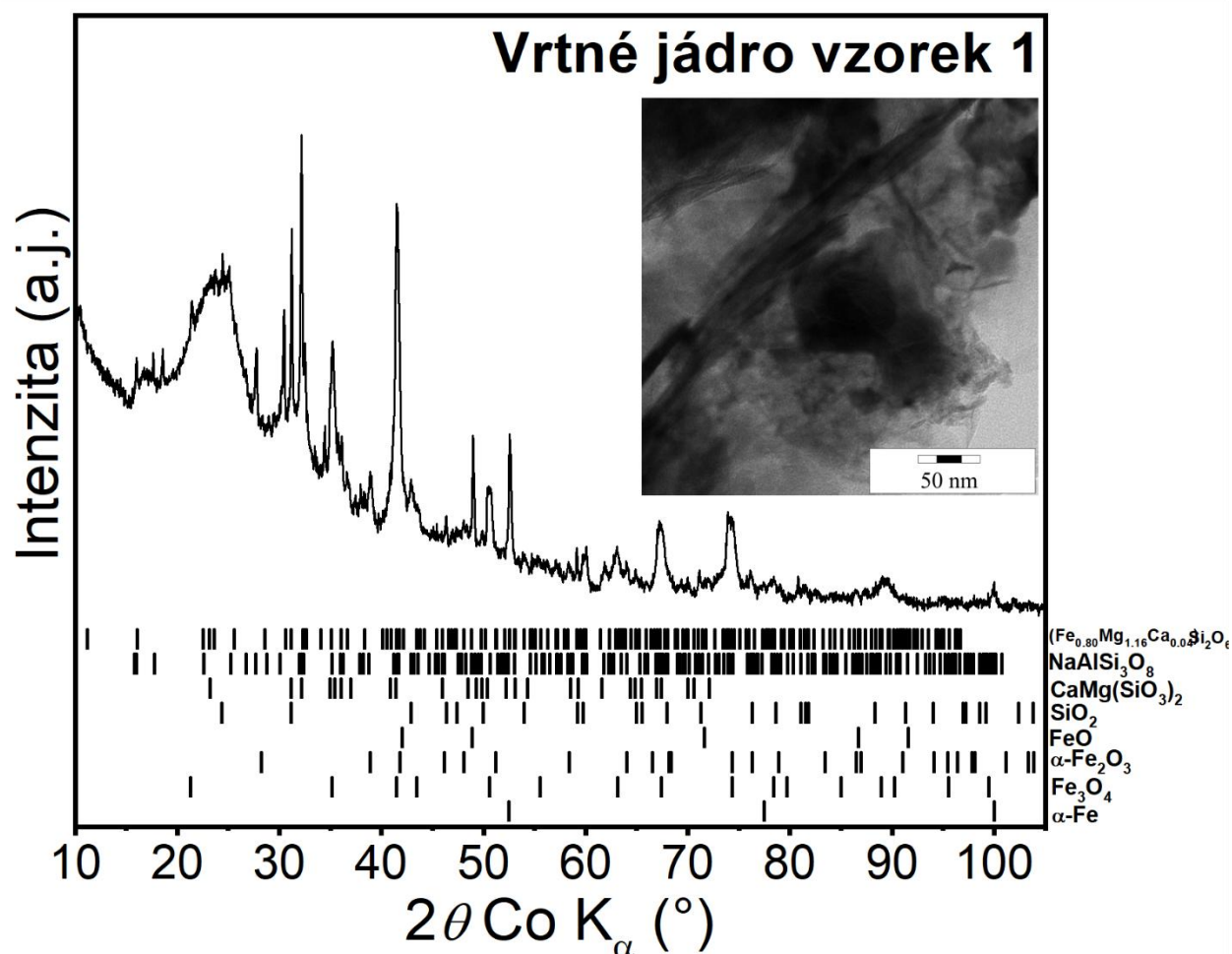
## 5. VÝSLEDKOVÁ ČÁST

### 5.1. Transformace částic nZVI během vsádkových testů

Pro vsádkový experiment stárnutí čerstvých částic nZVI v reálné kontaminované vodě za laboratorních podmínek byla použita voda, odebraná z vrtu PV-129 na lokalitě Spolchemie. Aktivovaná suspenze NANOFER STAR byla smíchána s touto vodou, v níž v době odběru (215 dní po zásaku částic nZVI) dominovala kontaminace 1,2-*cis*-DCE (přes 10 mg/l) nad kontaminací PCE (necelé 4 mg/l). V podzemní vodě byla zvýšená hladina rozp. Fe (přes 100 mg/l) a obvyklá konduktivita (2,7 mS/cm), pH 7,6 a ORP blízky 0. První polovina reakčních systémů byla třepána bez přístupu světla za pokojové teploty, druhá polovina reakčních systémů byla ponechána bez třepání a bez přístupu světla při 13 °C. Analýza všech experimentálních systémů pomocí XRD ukázala, že zatímco ve vzorcích sedimentu odebíraných na lokalitě převládá uhličitanový green rust (CO<sub>3</sub>-GR) jako hlavní produkt transformace částic nZVI, v experimentálně vytvořených podmínkách dominuje jiný produkt přeměny částic nZVI – chukanovit (Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Ten narozdíl od CO<sub>3</sub>-GR neobsahuje ve své struktuře Fe(III).<sup>255</sup> Důvodem jeho dominantního vzniku by mohla být zvýšená koncentrace železa v uzavřeném systému vsádkového testu (0,4 – 1,6 g/l), která způsobila lokální zakoncentrování Fe<sup>2+</sup>, k němuž v reálné zvodni nedochází. Chukanovit vzniká při vyšších koncentracích železa a uhličitanů (oboje > 0,5 g/l) přímým sloučením Fe<sup>2+</sup>, OH<sup>-</sup> a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.<sup>241</sup> CO<sub>3</sub>-GR převládá v podmínkách s nižší koncentrací železa (50 – 100 mg/l) a uhličitanů (100 – 200 mg/l).<sup>256</sup> V případě experimentů probíhajících za snížené teploty a bez třepání byl rozsah přeměny α-Fe na chukanovit nižší, než v případě vzorků třepaných za pokojové teploty. Při vsádkových experimentech byly navíc identifikovány další neželezné uhličitanové fáze – aragonit, kalcit a dolomit. Tyto minerály nebyly nalezeny v žádné z magnetických frakcí sedimentů, odebraných na lokalitě Spolchemie. Důvodem jejich vzniku může být výrazný lokální nárůst pH v bezprostředním okolí nanočástic, ke kterému na lokalitě nedocházelo, ale ve vsádkovém uspořádání ano. Za takových podmínek byl některými výzkumníky zaznamenán nárůst krystalů neželezných uhličitanových fází na povrchu elementárního železa, konkrétně se jednalo o kalcit<sup>257</sup> a aragonit<sup>258</sup>.

Ve vsádkových testech byl použit také sediment z lokality Spolchemie, z něhož byly magneticky odseparovány „zreagované“ částice nZVI (NANOFER STAR po 1 roce po aplikaci). Tento materiál byl nejdříve podroben materiálové charakterizaci, která prokázala přítomnost dosud

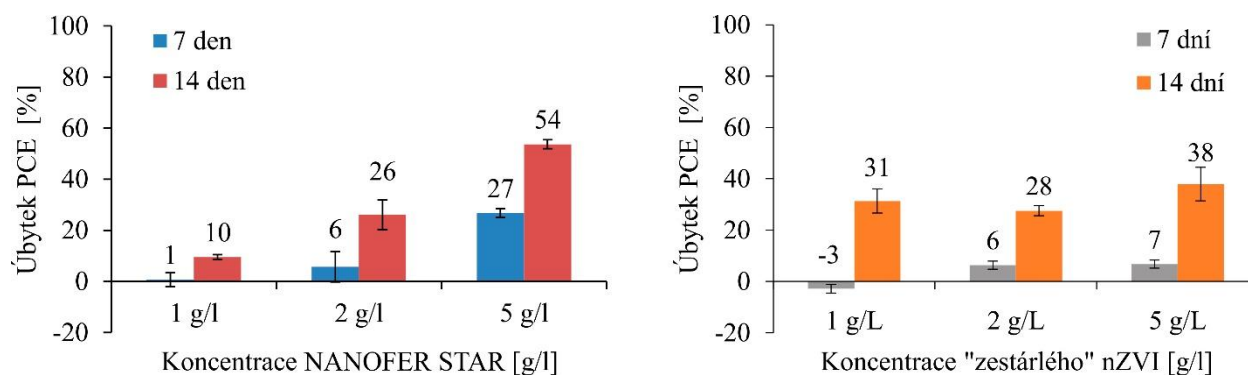
nezreagovaného  $\alpha$ -Fe. Obrázek 12 ukazuje mikroskopický snímek a XRD záznam použitého materiálu.



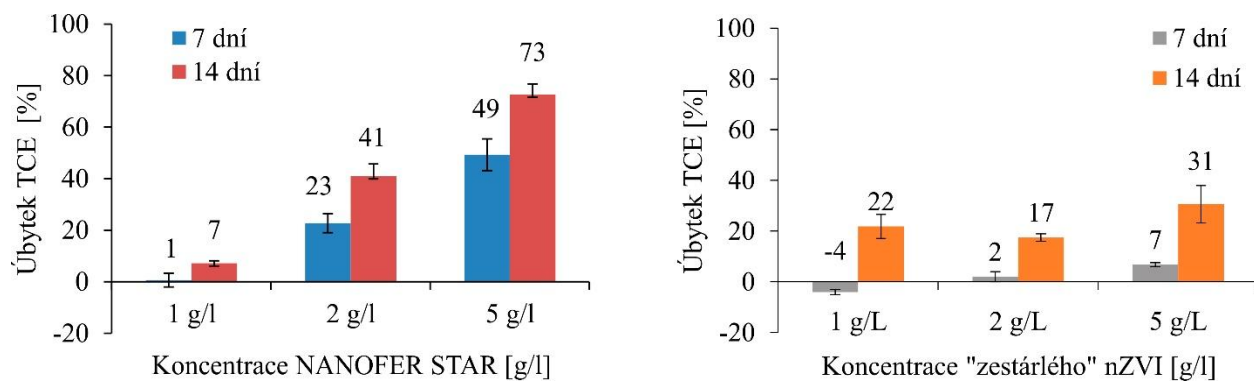
Obrázek 12: XRD záznam „zreagovaných“ částic nZVI použitých při vsádkových experimentech (NANOFER STAR aplikovaný na lokalitě Spolchemie a odebraný o rok později v sedimentu z vrtného jádra); identifikovány byly tyto fáze železa:  $\alpha$ -Fe = nulamocné železo,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  = magnetit,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  = hematit, FeO = wüstit; vpravo nahoře vložen TEM snímek „zreagovaných“ částic použitých při vsádkových experimentech, ukazující oxidované nanočástice obklopené degradačními produkty

Pak byla testována reaktivita tohoto vzorku vůči Cr(VI) a CHC (PCE, TCE a VC). Při počáteční koncentraci Cr(VI) = 6 mg/l odstranily „zreagované“ částice nZVI při dávce 0,2 g/l až 94 % chromu (po dobu 24 hod), množství aktivovaného NANOFER STAR, potřebného pro dosažení srovnatelné účinnosti (> 80 % za 24 hod), přesahuje 1 g/L. Tento závěr je ve shodě s většinou publikovaných prací, které uvádí 100% účinnost odstranění Cr(VI) z vody nebo půdy při dávce 1 g Fe/10 mg Cr<sup>67,116,259</sup> a přibližně 20% účinnost odstranění Cr(VI) z vody nebo půdy při dávce 50 – 100 mg Fe/10 mg Cr<sup>232,260</sup>. Účinnost odstranění Cr(VI) z vody nebo půdy pomocí částic

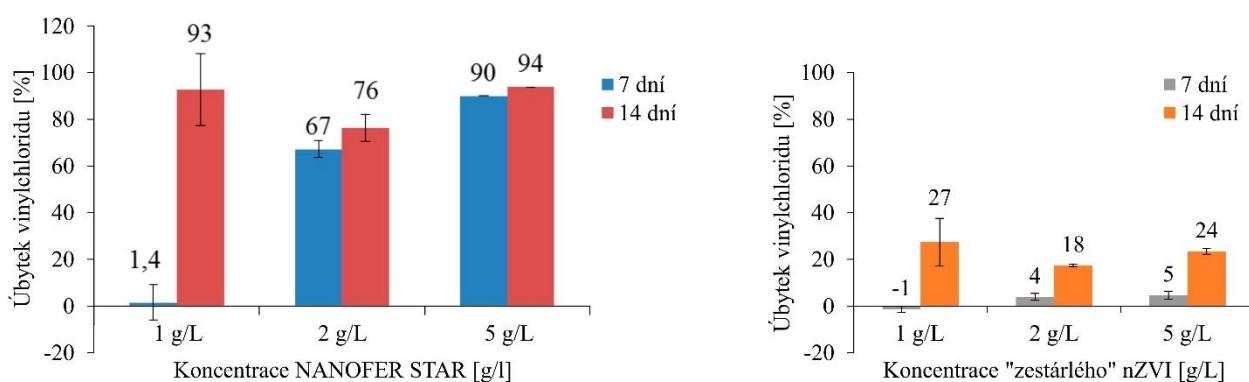
nZVI je také výrazně ovlivněna koncentrací chromu, neboť při obsahu Cr(VI) 100 mg/L již dochází k pasivaci povrchu nanočástic a nelze dosáhnout 100% účinnosti odstranění.<sup>67</sup> „Zreagované“ částice nZVI tedy vykazovaly lepší schopnost odstranění Cr(VI), než původní částice nZVI (100% účinnost byla dosažena již při dávce 200 mg Fe/10 mg Cr). To mohlo být způsobeno skutečností, že ve vzorku odebraném na lokalitě byly identifikovány transformační produkty částic nZVI, jež mají vynikající sorpční kapacitu (hematit, magnetit a wüstit), umožňující adsorpci kovu na povrch nanočástic.<sup>5</sup> Tuto teorii potvrzuje i fakt, že v testech odstranění CHC, kde hraje hlavní roli schopnost dechlorace kontaminantu, lze pozorovat opačný trend. Při stejné dávce Fe (5 g/l) dokázal čerstvý NANO FER STAR odstranit z reálné kontaminované vody v průměru 54 % PCE (Obrázek 13), 73 % TCE (Obrázek 14) a 94 % VC (Obrázek 15), zatímco „zreagované“ částice nZVI pouze 38 % PCE, 31% TCE a 24 % VC. Těmito testy bylo prokázáno, že i po roce od aplikace se ve zvodni nalézají nanočástice, které nepodlehly úplné degradaci/transformaci, a které obsahují významný podíl  $\alpha$ -Fe. Takto „zreagované“ částice nZVI vykazují vysokou sorpční kapacitu pro Cr(VI), ale nízké redukční schopnosti vůči CHC.



**Obrázek 13: Odbourání PCE z reálné kontaminované vody pomocí NANO FER STAR (vlevo) a "zreagovaných" částic nZVI (vpravo)**



**Obrázek 14:** Odbourání TCE z reálné kontaminované vody pomocí NANO FER STAR (vlevo) a "zreagovaných" částic nZVI (vpravo)

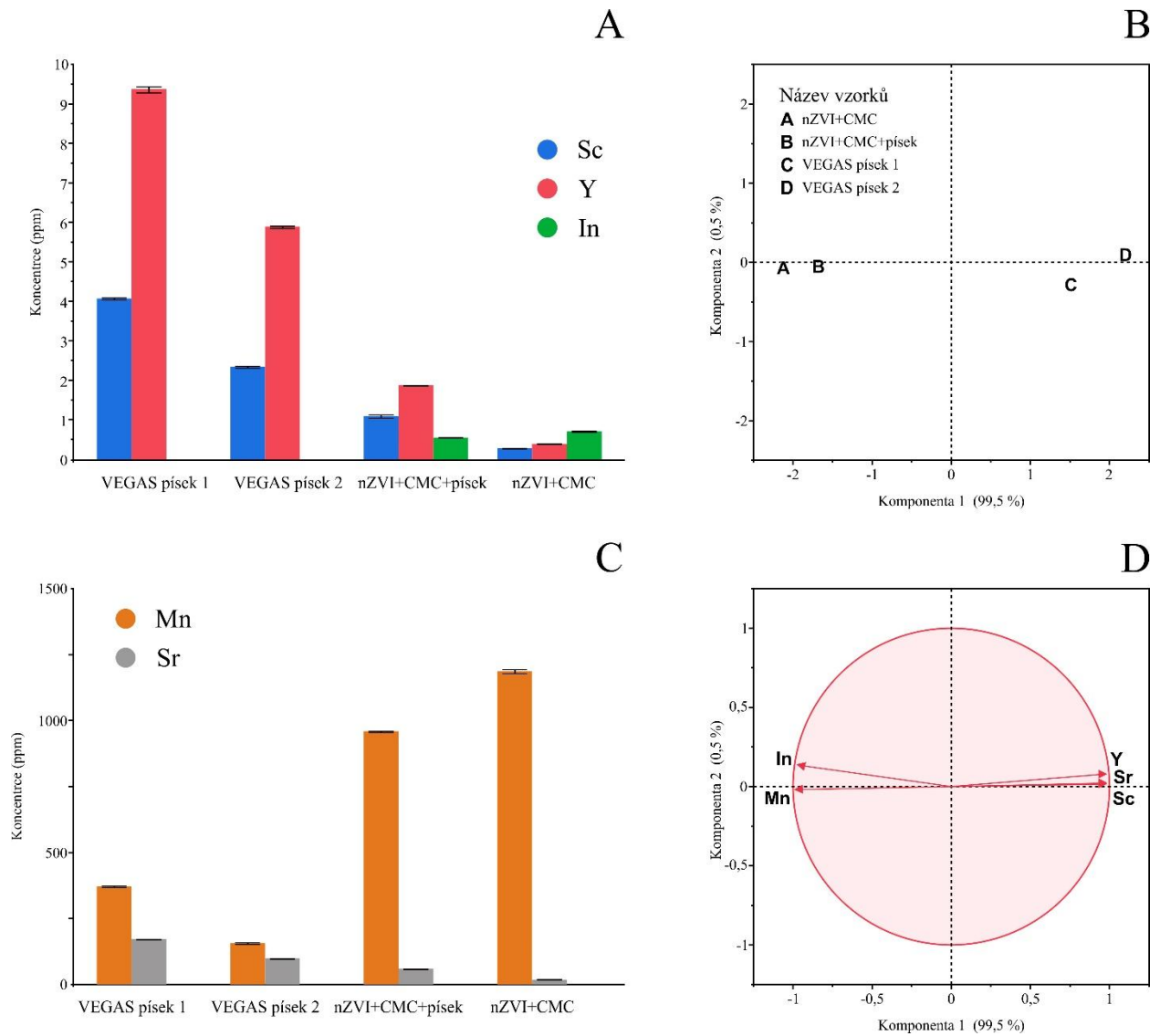


**Obrázek 15:** Odbourání VC z reálné kontaminované vody pomocí NANO FER STAR (vlevo) a "zreagovaných" částic nZVI (vpravo)

Experimenty ve vsádkovém uspořádání byly provedeny také s vodou z lokality Zetor. V tomto případě byla testována jak podzemní voda ( $\text{Cr(VI)} = 11 \text{ mg/l}$ ), tak půda ( $\text{Cr(VI)} = 30 \text{ mg/kg}$ ). Koncentrace 1 g/l částic nZVI (aktivovaný NANO FER STAR) použitá ve směsi se samotnou podzemní vodou byla dostatečná k odbourání  $> 99,9 \%$  celkového Cr. Při reakci částic nZVI se směsí vody a půdy v poměru 2 : 1 docházelo k postupnému vyluhování Cr z půdy a zvyšování koncentrace celkového Cr v systému (potvrzeno také v testech vyluhovatelnosti půdy). Účinnost odstranění chromu v tomto případě při koncentraci 1 g/l částic nZVI dosáhla pouze 98,5 %, pravděpodobně v důsledku překročení reakční kapacity částic nZVI. Tento výsledek je v naprosté shodě s tím, čeho dosáhli *Reginatto et al.*<sup>116</sup>, kteří uvádí 98% účinnost odstranění chromu z kontaminované zeminy při použití 1 g NANO FER na 11 mg Cr(VI).

## 5.2. Analýza částic nZVI při simulovaném zásaku v umělé 3D zvodni

Analýza částic nZVI (aktivovaný NANOFER STAR) v průběhu simulovaného zásaku v umělé 3D zvodni posloužila k ověření experimentálního přístupu a metodiky zpracování dat při sledování částic nZVI pomocí jejich ICP-MS prvkového profilu. Umělá 3D zvodně obsahuje, na rozdíl od reálných lokalit, zcela homogenní matici (jednodruhový písek s definovanou zrnitostí), metoda tedy byla testována pouze na několika stopových prvcích: Mn, Sc, Sr, In a Y. Změna koncentrace těchto prvků po injektáži částic nZVI je znázorněna na obrázku (Obrázek 16, části A a C). Zatímco u některých prvků došlo ke snížení jejich koncentrace (Sc, Sr, Y), množství dalších prvků se zvýšilo (Mn, In). Snížení koncentrace bylo důsledkem zředění půdy velkým objemem vody, injektované spolu s nZVI. Zvýšení koncentrace bylo způsobeno přítomností použitých částic nZVI. Tyto informace mohou být statisticky reprezentovány pomocí analýzy hlavních komponent (PCA) s použitím údajů o poměrech koncentrací jednotlivých prvků. Obrázek 16, část B, ukazuje změny v prvkovém profilu písku po aplikaci částic nZVI. Dva vzorky písku před zásakem (VEGAS písek 1 a VEGAS písek 2) jsou porovnány se vzorkem injektovaného materiálu (nZVI + CMC) a se vzorkem odebraným z umělé 3D zvodně po aplikaci částic nZVI (nZVI + CMC + písek). Prvkové profily písku před aplikací (C, D) se po injektáži částic nZVI (B) posunuly směrem k profilu aplikovaných částic nZVI (A). Obrázek 16, část D, ukazuje specifickou korelaci mezi všemi pěti prvky, přičemž prvky, jejichž koncentrace poklesla (Sc, Sr a Y), a prvky, jejichž koncentrace narostla (Mn a In), vytvořily dvě jasně oddělené skupiny. Tyto jednoduché grafy ukazují, jak PCA slouží k vizualizaci více proměnných (poměry koncentrací) a případů (prvků). Test v umělé 3D zvodni také prokázal, že za pomoci prvkových profilů lze správně popsat jednoduchý jev zředování a koncentrování prvků v matici. Ačkoli v tomto případě hlavní komponenta č. 1 vysvětluje 99,5 % rozptylu dat, tudíž použití vícerozměrné analýzy je zde nadbytečné, test posloužil k validaci metodologie ICP-MS prvkových profilů.

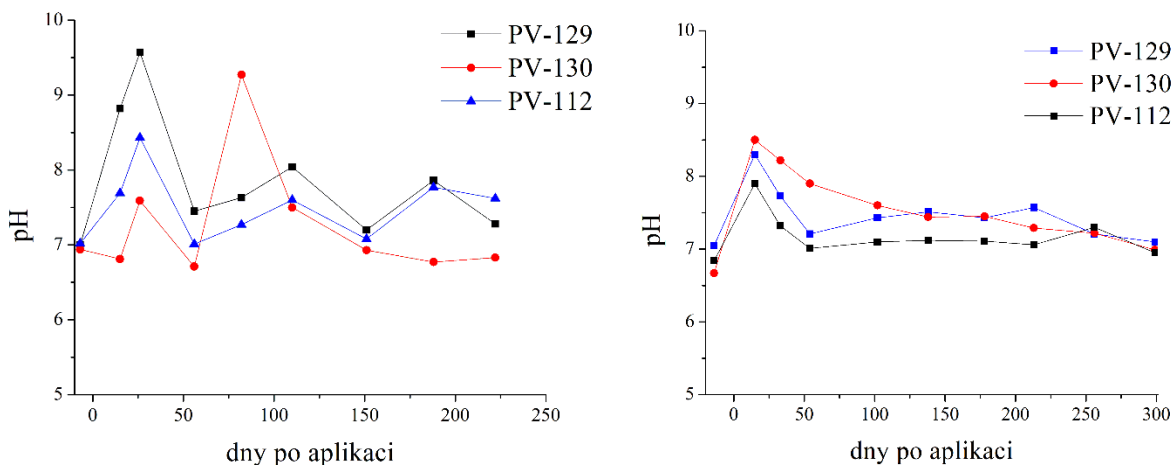


**Obrázek 16:** Grafy (A a C) ukazující koncentrace prvků ve vzorcích vody a sedimentu před a po aplikaci nanočástic; rozptylový graf skóre hlavních komponent (B) zobrazující prvkové profily nanočástic (nZVI+CMC) a vzorku po aplikaci nanočástic (nZVI+CMC+písek) v levé polovině a profily vzorků před aplikací nanočástic (VEGAS písek 1, VEGAS písek 2) v pravé polovině grafu; PCA arrow plot (D)

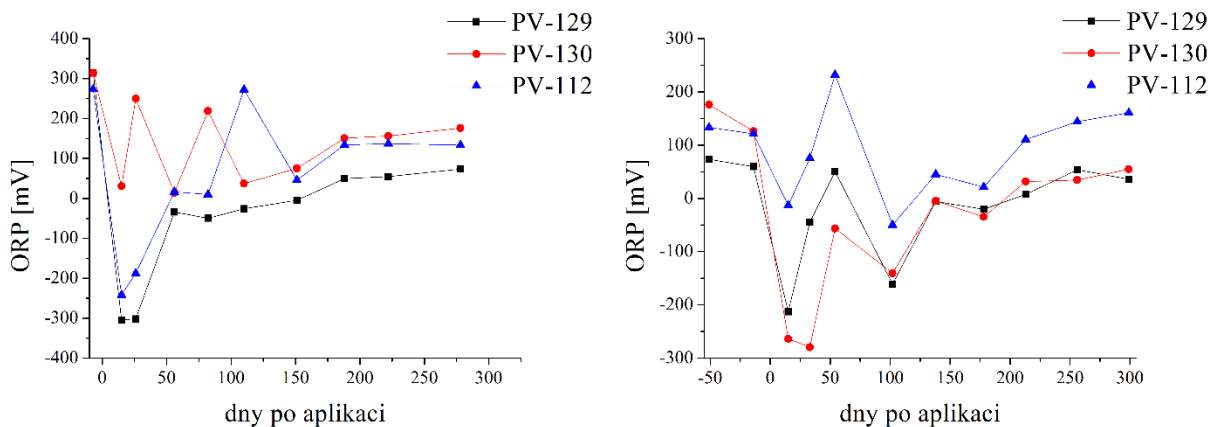
### 5.3. Migrace a transformace částic nZVI na lokalitě Spolchemie

Monitoring chování částic nZVI aplikovaného na lokalitě probíhal po dobu celkem dvou let, od srpna 2014 do srpna 2016. Během tohoto období bylo provedeno 23 kol monitoringu v pravidelných časových rozestupech (obvykle jeden měsíc, v blízkosti zásaku častěji), z toho 2 odběry proběhly před první aplikací částic nZVI, 10 mezi prvním a druhým zásakem a 11 následovalo po druhé aplikaci částic nZVI. V rámci odběrů byly vždy měřeny: hladina a fyzikálně-chemické parametry podzemní vody, koncentrace rozpuštěného a celkového železa a rozsah kontaminace. Vždy byly také odebrány vzorky sedimentu pro strukturní analýzu a ve většině případů byla provedena PLFA odebraných vzorků. S výjimkou posledních 5 vzorkovacích kol byly vždy současně odebrány vzorky pro úplný chemický rozbor vody.

Výsledky měření fyzikálně-chemických parametrů ve vystrojených vrtech jsou shrnuty v grafech níže (Obrázek 17 a Obrázek 18). Po první aplikaci částic nZVI byl v monitorovacích vrtech PV-129 (v bezprostřední blízkosti direct-push injektáže částic nZVI), PV-130 (cca 2 m proti směru proudění podzemní vody) a PV-112 (cca 3 m po směru proudění podzemní vody) zaznamenán prudký nárůst pH o 2 – 3 jednotky a pokles ORP o 600 mV. Tato změna nebyla trvalá, pH se vrátilo k původním hodnotám již po 2 měsících od aplikace, ORP se po 200 dnech od aplikace ustálil na 0 – 200 mV, což je o 100 až 300 mV méně, než byl původní redox potenciál podzemní vody na lokalitě. Jednalo se o změnu trvalého charakteru, neboť ORP se do původní hladiny nevrátil ani po roce od aplikace částic nZVI. Při druhém zásaku byl v monitorovacích vrtech PV-129 a PV-130 zaznamenán prudký nárůst pH o 2 jednotky a opět pokles ORP do záporných hodnot. V monitorovacím vrtu PV-112 se hodnota pH zvýšila o 1 jednotku a ORP klesl těsně pod nulovou hodnotu. Změna fyzikálně-chemických parametrů byla krátkodobá a 150 dní po aplikaci částic nZVI dosáhly oba popisované parametry (pH i ORP) předaplikačních hodnot. Z těchto výsledků lze usuzovat, že vrt PV-112 byl prvním zásakem ovlivněn více, než tomu bylo při druhém zásaku.



Obrázek 17: Vývoj pH ve vystrojených vrtech po 1. zásaku (vlevo) a po 2. zásaku (vpravo) na lokalitě Spolchemie



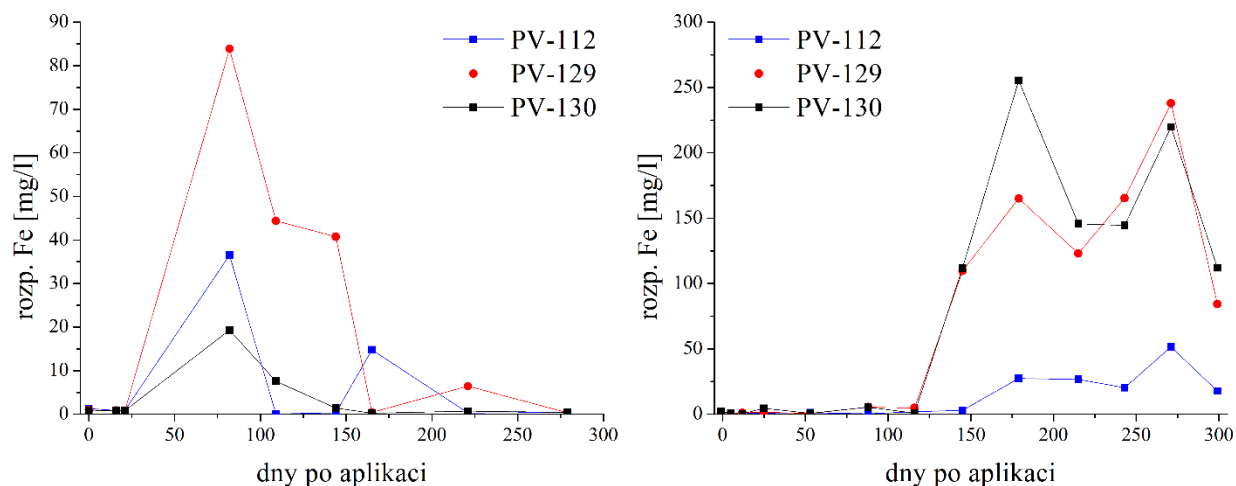
Obrázek 18: Vývoj ORP ve vystrojených vrtech po 1. zásaku (vlevo) a po 2. zásaku (vpravo) na lokalitě Spolchemie

Při obou aplikacích částic nZVI jako důkaz migračních schopností nanočástic posloužily stopovací test s LiCl (informace poskytnutá firmou AQUATEST, a.s.) a měření koncentrace celkového a rozpuštěného železa. Při obou aplikacích se ve vrtech PV-129 a PV-130 objevily zvýšené koncentrace lithia a celkového železa okamžitě po injektáži částic nZVI. Ve vrtu PV-112 nebylo zaznamenáno významné zvýšení koncentrace celkového železa, ale 60 dnů (první zásak), respektive 20 dnů (druhý zásak) po injektáži zde byla prokázána přítomnost lithia. Z tohoto zjištění je patrné, že částice nZVI ani v jednom případě nedosáhly monitorovacího vrtu ve vzdálenosti 3 m po směru proudění podzemní vody, avšak podzemní voda byla v tomto místě ovlivněna kapalinou pocházející ze zasakované suspenze. V monitorovacích vrtech vybavených mikrosondami (AW2-22, AW2-23 a AW2-24) vedla první aplikace částic nZVI k prudkému



nárůstu celkových koncentrací železa a lithia pouze v hloubkách 6,5 a 8 m pod povrchem. Druhá aplikace rozšířila skupinu vrtů se zvýšeným obsahem železa a lithia i o horizont 9 m pod povrchem. Tento výsledek ukazuje, že nZVI nedosáhlo nejhlubších monitorovacích horizontů (po prvním zásaku 9 a 11 m, po druhém zásaku 11 m).

Výsledky měření koncentrace rozpuštěného železa ve vystrojených vrtech (PV-129, PV-130 a PV-112) jsou zobrazeny v grafech (Obrázek 19). Tato měření ukazují, že reakce částic nZVI s kontaminanty a vodou byla doprovázena uvolňováním iontů Fe, které se v případě NANOFER 25S (první zásak) v podzemní vodě poprvé objevily už po 50 – 100 dnech, zatímco v případě NANOFER STAR (druhý zásak) až 150 – 200 dní po aplikaci částic nZVI. Toto pozorování je ve shodě s vlastnostmi těchto dvou typů nZVI. NANOFER 25S je připravován z pyroforického prášku bez vrstvy oxidů železa, NANOFER STAR je na vzduchu stabilní prášek nZVI s tenkou slupkou oxidů železa, které brání jeho rychlému rozpouštění v podzemní vodě.<sup>55</sup>

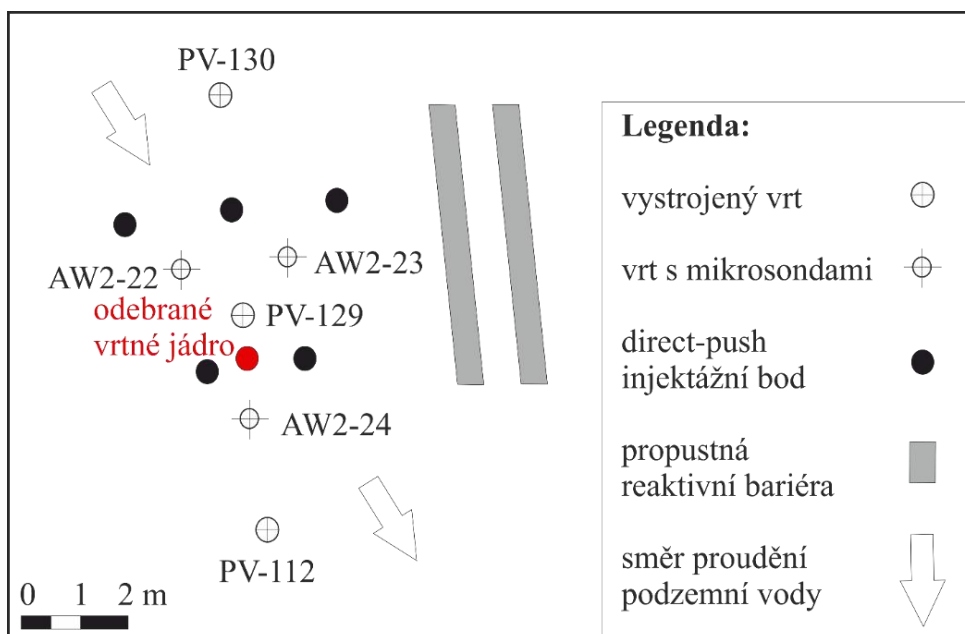


**Obrázek 19: Vývoj koncentrace rozpuštěného železa ve vystrojených vrtech po 1. zásaku (vlevo) a po 2. zásaku (vpravo) ) na lokalitě Spolchemie**

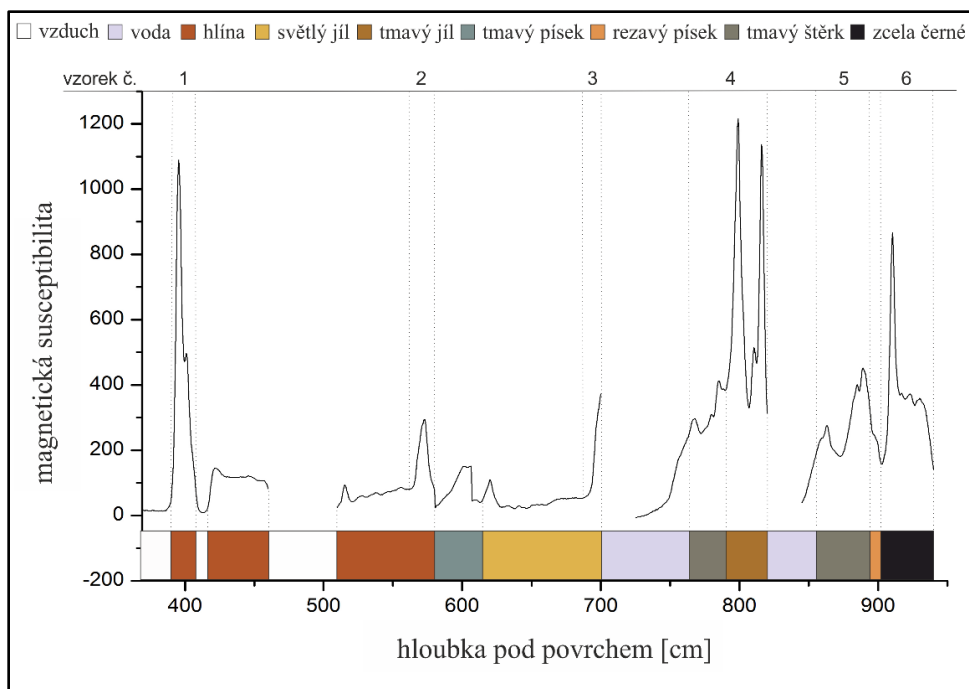
Vývoj odbourání kontaminace pomocí částic nZVI na lokalitě Spolchemie zde není uveden, protože nebyl předmětem této práce, avšak byl do detailu prostudován v rámci projektu NanoRem<sup>183</sup>.

V září 2016 bylo v blízkosti aplikačních bodů odebráno vrtné jádro za účelem potvrzení přítomnosti “zreagovaných” částic nZVI v půdě. Přesné místo odběru vrtného jádra je zakresleno v mapce lokality (Obrázek 20, 52 cm od vrtu PV-129 a 80 cm od vrtu AW2-24). Toto vrtné jádro

bylo podrobena analýze pomocí detektoru magnetické susceptibility a byla v něm potvrzena přítomnost frakcí s vysokou hodnotou magnetické susceptibility. Profil jádra ukazuje Obrázek 21. Z vysoce magnetických frakcí byly odebrány vzorky, které byly analyzovány pomocí XRD. Výsledky potvrdily přítomnost nezoxidovaných částic nZVI v půdě rok po jeho aplikaci ve formě suspenze NANOFER STAR. Tento výsledek je ve shodě s pozorováním *Ahn et al.*, kteří také našli malé množství nezreagovaného  $\alpha$ -Fe v podzemní vodě více než 100 dnů po aplikaci nZVI (NANOFER 25S, NANO IRON, s.r.o.).<sup>197</sup>

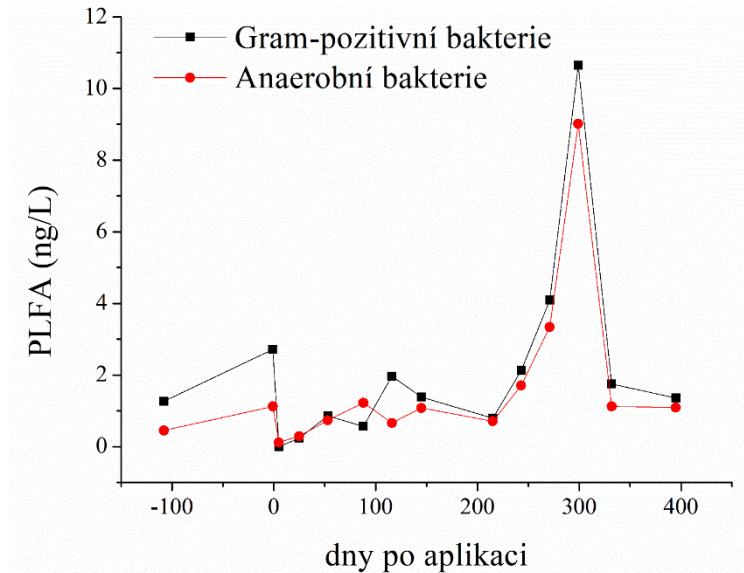


**Obrázek 20: Umístění odběru vrtného jádra na lokalitě Spolchemie**



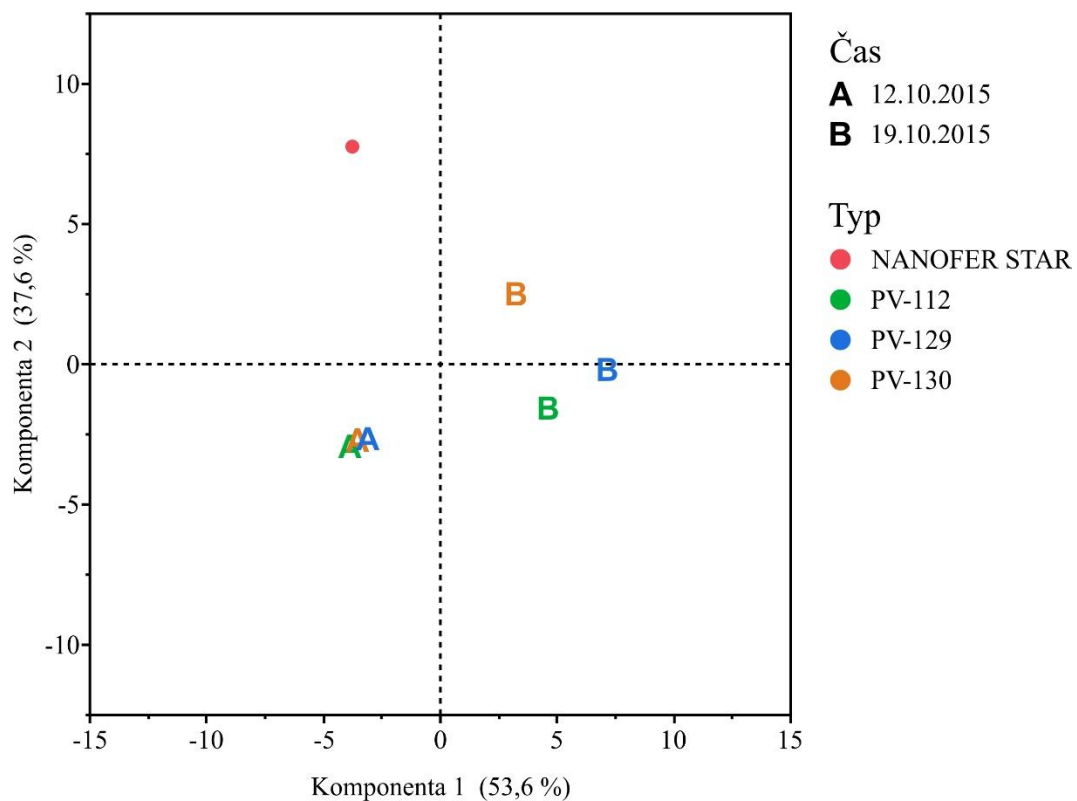
**Obrázek 21: Hloubkový profil vrtného jádra s popisem a se zakreslenou polohou odběru vzorků pro XRD ) na lokalitě Spolchemie**

Za účelem posouzení celkového dopadu aplikace částic nZVI na mikrobiální populaci v monitorovacích vrtech byla provedena analýza PLFA. Byl sledován vývoj počtů mikrobiálních buněk, patřících anaerobním bakteriím (celkové množství kyseliny cyklopropan-heptadekanové a kyseliny olejové ve vzorcích) a gram-pozitivním bakteriím (celkové množství kyseliny 12-methyltridekanové, 12-methyltetradekanové, 13-methyltetradekanové, 14-methylpentadekanové, 14-methylpalmitové a 15-methylpalmitové) v podzemní vodě. Množství bioty v čase je zaznamenáno v grafu (Obrázek 22). Okamžitě po aplikaci částic nZVI klesla celková biomasa téměř na nulu, s největší pravděpodobností v důsledku vypláchnutí a/nebo naředění podzemní vody velkým objemem injektované kapaliny. Ekosystém se však začal rychle zotavovat, takže o měsíc později se hladina PLFA znovu zvýšila a tři měsíce po injektáži se hodnoty PLFA přiblížily hodnotám před aplikací. Po 250 – 300 dnech byl zaznamenán významný nárůst počtů buněk. To bylo pravděpodobně způsobeno zvýšením teploty podzemní vody během letních měsíců a celkově příznivými podmínkami pro mikrobiální růst.

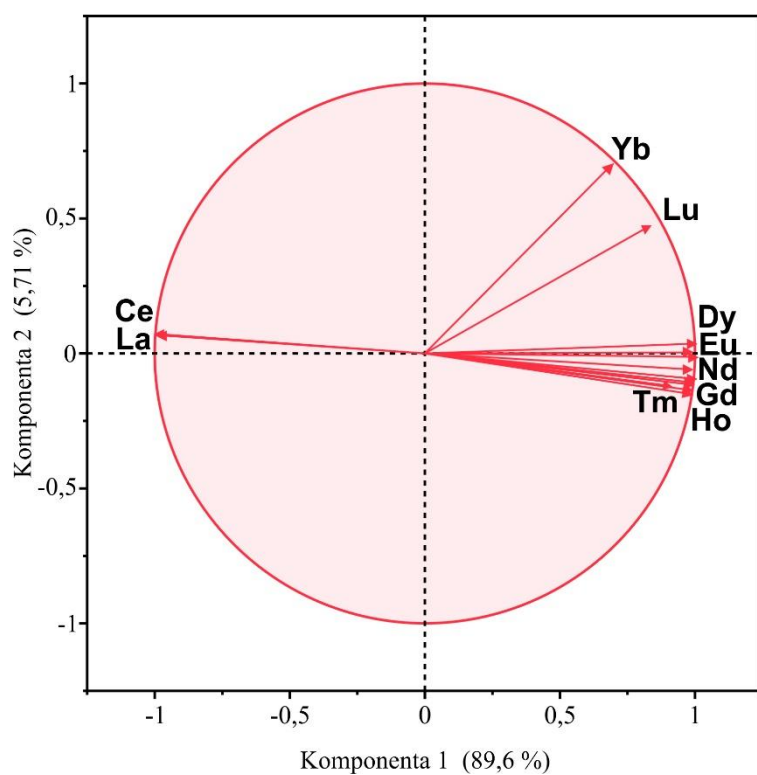
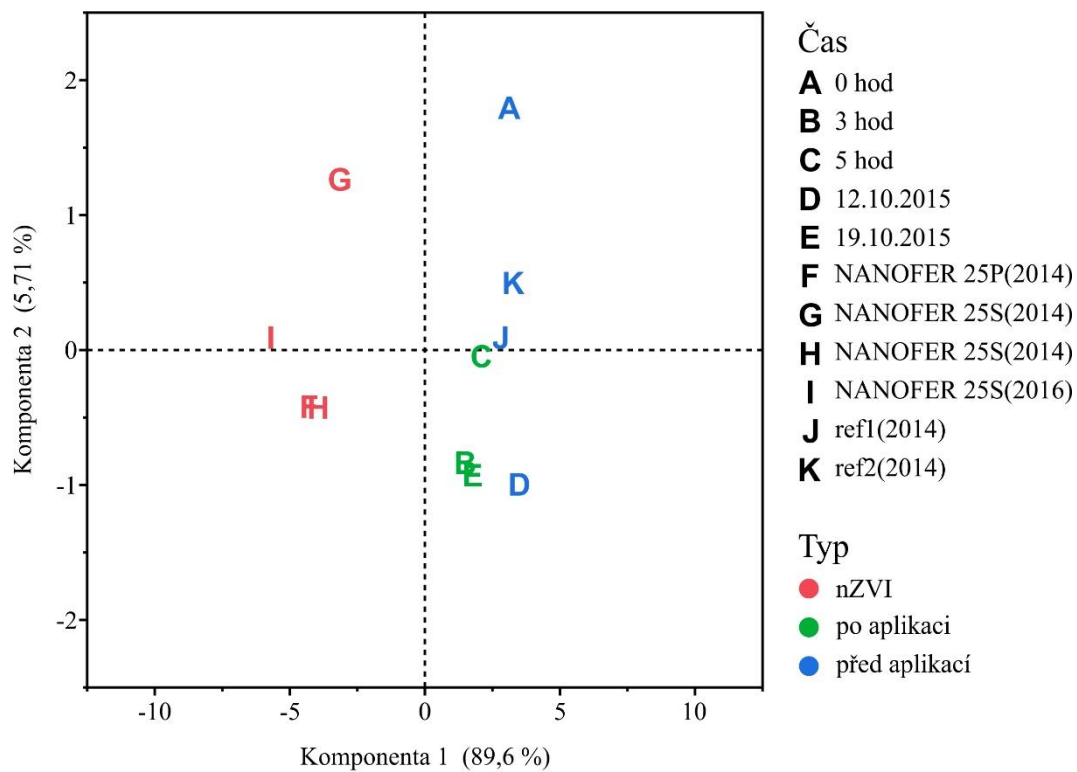


**Obrázek 22: Vývoj bioty v čase ve vystrojeném vrtu PV-130 ) na lokalitě Spolchemie**

Spolchemie byla první lokalitou, na níž byl použit nový přístup ke sledování částic nZVI pomocí jejich ICP-MS prvkových profilů. Tato metodika už byla v té době ověřena v umělé 3D zvodni (kapitola 4.1.1) a rozšířena na vzorky z vystrojených vrtů (PV-112, PV-129 a PV-130), které umožnily odběr směsi podzemní vody spolu se sedimentem. Při zařazení všech 39 sledovaných stopových prvků do analýzy PCA lze spolehlivě rozlišit profil ve vrtech před a po aplikaci částic nZVI (Obrázek 23). Tento posun vysvětlují hlavní komponenty 1 a 2 (celkem 91,2 % rozptylu), třetí hlavní komponenta přispívá k objasnění rozptylu jen málo (4,8 %). Prvkový profil vzorků ze všech tří vrtů se však nepadobá prvkovému profilu částic nZVI (NANOFER STAR). Zúžíme-li PCA pouze na lanthanoidy, zjistíme silnou korelaci mezi posunem profilu vzorků směrem k profilu částic nZVI a zjištěným obsahem lanthanu a ceru (Obrázek 24). Toto chování je přitom spojeno s 95,3 % vysvětleného rozptylu. Pro potvrzení souvislosti mezi La, Ce a částicemi nZVI byl sledován vývoj koncentrace Fe, La a Ce v podzemní vodě ve vrtu PV-129 v průběhu zásaku nanočástic, který potvrdil přítomnost zvýšené koncentrace La a Ce v podzemní vodě cca měsíc po aplikaci částic nZVI.



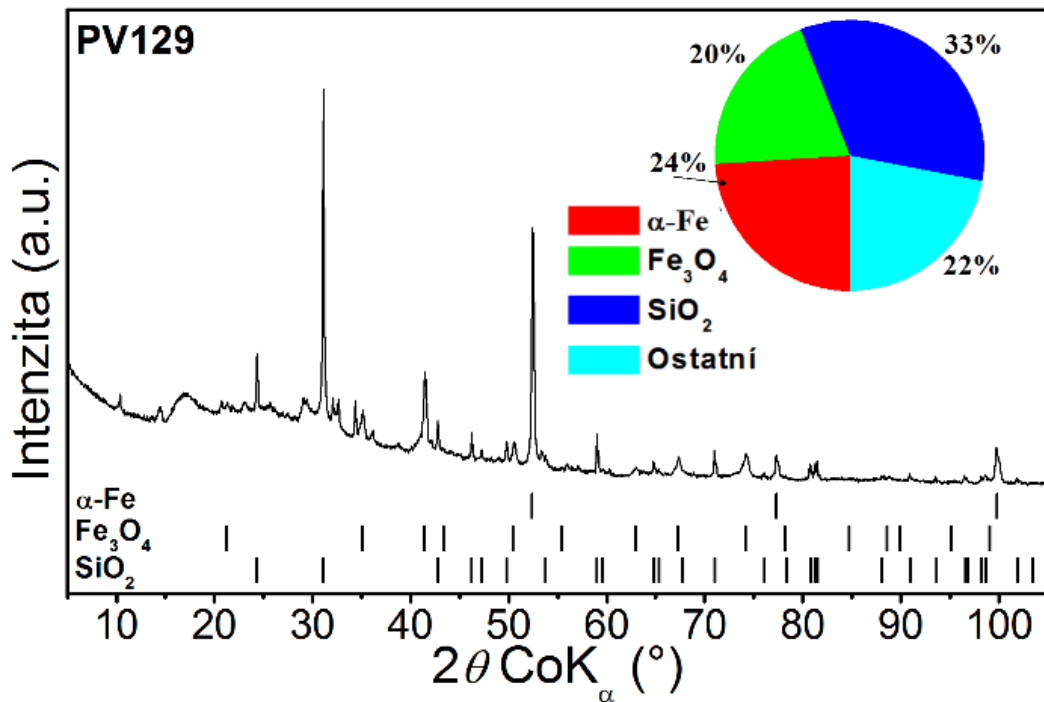
**Obrázek 23: Rozptylový graf skóre hlavních komponent s použitím všech 39 prvků (nahore), zobrazující prvkové profily vzorků před aplikací nanočástic v levém dolním kvadrantu (A), vzorků po aplikaci nanočástic v pravých kvadrantech (B) a nanočástic (červený bod) pro různé vystrojené body (různá barevnost)**



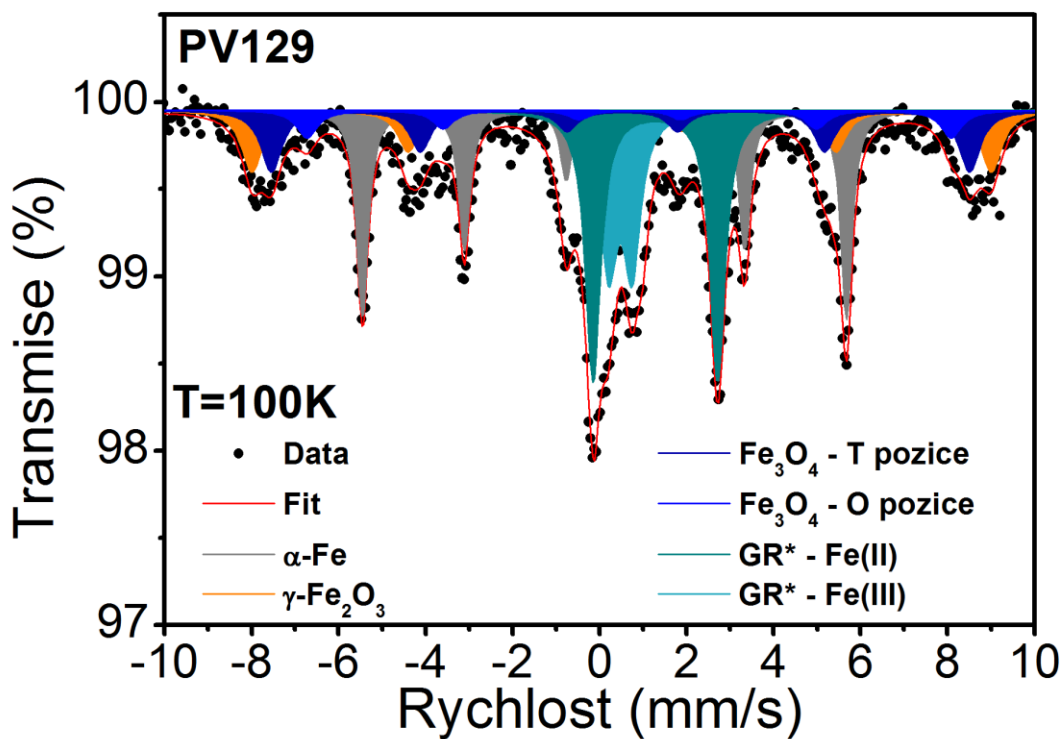
**Obrázek 24:** Rozptylový graf skóre hlavních komponent s použitím lanthanoidů (nahore), zobrazující prvkové profily vzorků před aplikací nanočástic vpravo (zeleně), vzorků po aplikaci nanočástic vlevo (červeně) a nanočástic (modře) pro veškeré vzorky odebrané z vystrojených vrtů; PCA arrow plot (dole)

Hlavními produkty transformace částic nZVI, odebraných v monitorovacích vrtech a podrobených XRD analýzám, byly precipitáty green rust (GR). GR patří do pyroauritové skupiny minerálů a jsou tvořeny oktaedrálními vrstvami směsného hydroxidu dvojmocného a trojmocného železa, střídajícími se s anionty (zde uhličitan) a molekulami vody. Jedná se o obvyklé produkty koroze železa, především za anaerobních podmínek. Měření XRD potvrdilo přítomnost CO<sub>3</sub>-GR ve všech vzorcích s výjimkou vzorků odebraných jeden rok po aplikaci částic nZVI, kde již nad dalšími pevnými fázemi silně převládal magnetit. Tyto výsledky jsou v dobré shodě s tím, co uvádí *Phillips et al.* a *Roh et al.*<sup>237,261</sup>. Zatímco CO<sub>3</sub>-GR byl jediný uhličitanový minerál nalezený ve vzorcích z lokality, při vsádkových experimentech vznikal také chukanovit (Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), viz kapitola b.5. *Refait et al.* prokázali koexistenci CO<sub>3</sub>-GR a chukanovitu při pokojové teplotě a zjistili, že poměr OH(-) a CO<sub>3</sub>(2-) ve vodě hraje klíčovou roli při tvorbě uhličitanů.<sup>262</sup> CO<sub>3</sub>-GR je nestabilní a i za anaerobních podmínek snadno degraduje za vzniku jiných běžných oxidů železa, zejména maghemitu (oxid trojmocného železa) nebo magnetitu (směsný oxid dvojmocného a trojmocného železa). To by mohlo být možné vysvětlení rostoucího množství magnetitu s časem.<sup>236</sup> Ve vzorcích bylo také detekováno zvýšené množství SiO<sub>2</sub>, které již nebylo možné dále magneticky odseparovat. Tento jev může být způsoben adsorpcí a polymerací křemíku na povrchu CO<sub>3</sub>-GR.<sup>235</sup> Kromě CO<sub>3</sub>-GR a magnetitu prokázala XRD analýza v některých vzorcích přítomnost hydroxidu železnatého Fe(OH)<sub>2</sub>. Tato sloučenina je obvyklým primárním produktem koroze částic nZVI. Fe(OH)<sub>2</sub> však patří mezi metastabilní fáze, takže během odběru vzorků a samotné analýzy podléhá snadné oxidaci přes CO<sub>3</sub>-GR až na magnetit.<sup>5</sup>

Výsledky Mössbauerovy spektroskopie jsou v dobré shodě se závěry XRD analýz (viz Obrázek 25 a Obrázek 26). MS potvrdila přítomnost dubletů Fe(II) a Fe(III) ve všech analyzovaných vzorcích, které mohou patřit jak CO<sub>3</sub>-GR, tak i oxyhydroxidům železa. Magnetit lze v Mössbauerově spektru identifikovat jako dvojice vzájemně posunutých sextetů.<sup>234</sup> Mezi oxidovanými fázemi bylo na základě intenzity odpovídajícího sextetu detekováno také velké množství nezoxidovaného nZVI ( $\alpha$ -Fe).<sup>263</sup> Kvalitativní analýza založená na Mössbauerově spektroskopii je pouze orientační, neboť CO<sub>3</sub>-GR tvoří obvykle silně defektní struktury.



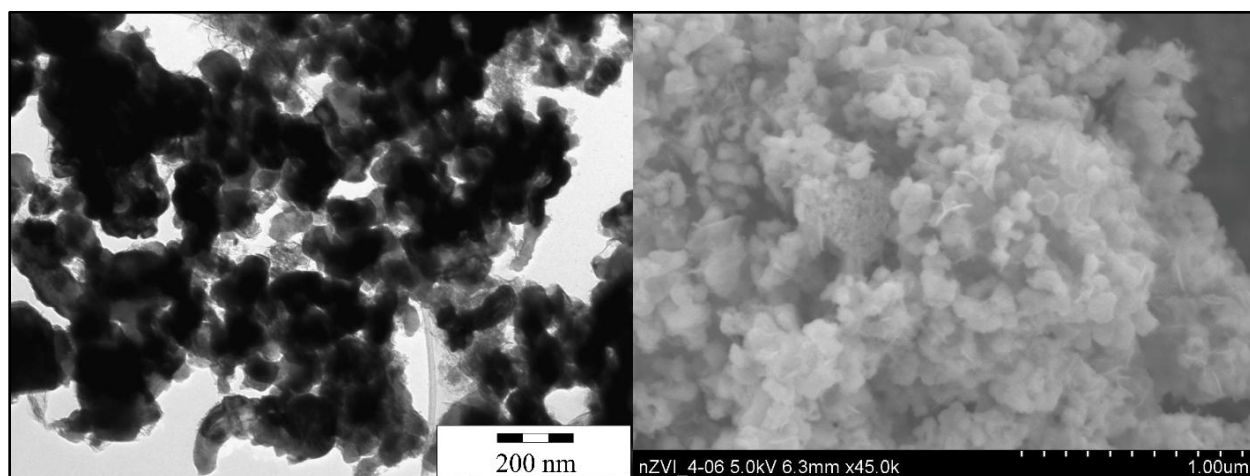
Obrázek 25: XRD záznam magnetického podílu vzorku sedimentu, odebraného z vrtu PV-129 více než 8 měsíců po prvním zásahu nZVI ( $\alpha$ -Fe = nulamocné železo, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = magnetit, SiO<sub>2</sub> = oxid křemičitý)



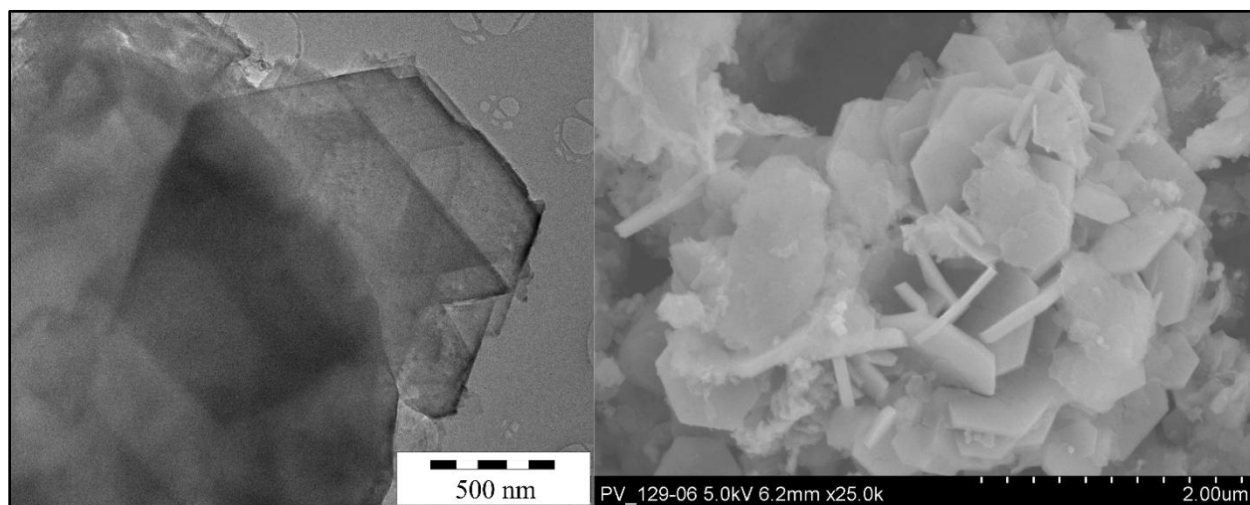
Obrázek 26: Mössbauerovo spektrum magnetického podílu vzorku sedimentu, odebraného z vrtu PV-129 více než 8 měsíců po prvním zásahu nZVI ( $\alpha$ -Fe = nulamocné železo,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = maghemit, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = magnetit, GR = green rust); měřeno při 100 K.



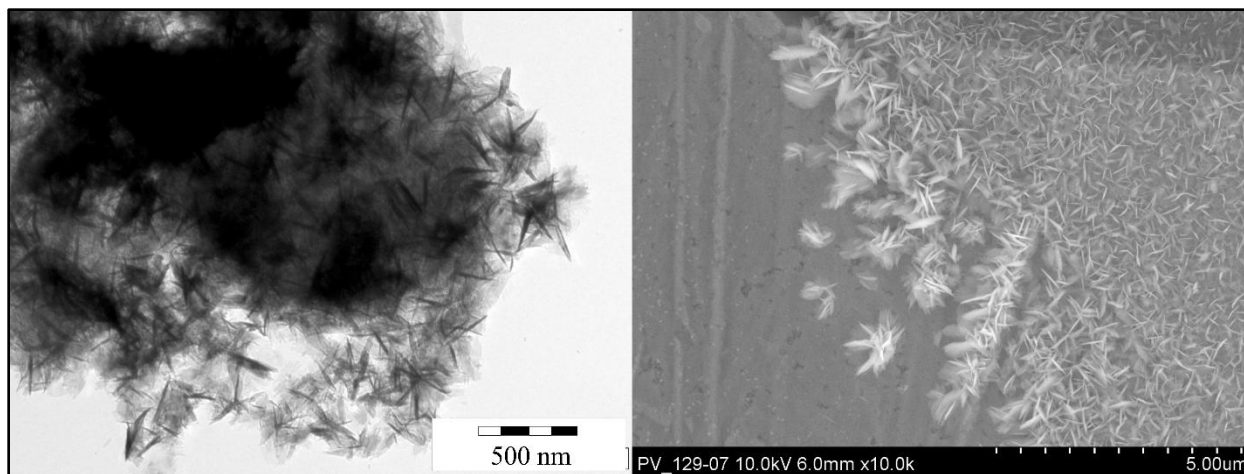
Struktura odebraných vzorků aplikovaných suspenzí nZVI a sedimentů, obsahujících jejich transformační produkty, byla zobrazena pomocí elektronové mikroskopie (Obrázek 27, Obrázek 28 a Obrázek 29). Fáze obsahující železo byly identifikovány metodou EDS. Zatímco oxyhydroxidy železa ( $\text{FeOOH}$ ), krystalizující v kosočtverečné soustavě, jsou spíše izometrické,  $\text{CO}_3\text{-GR}$  se formuje do šestiúhelníkových plochých krystalů.<sup>264–267</sup>



Obrázek 27: Snímek nanočástic železa v zasakované suspenzi nZVI pořízený TEM (vlevo) a SEM (vpravo)



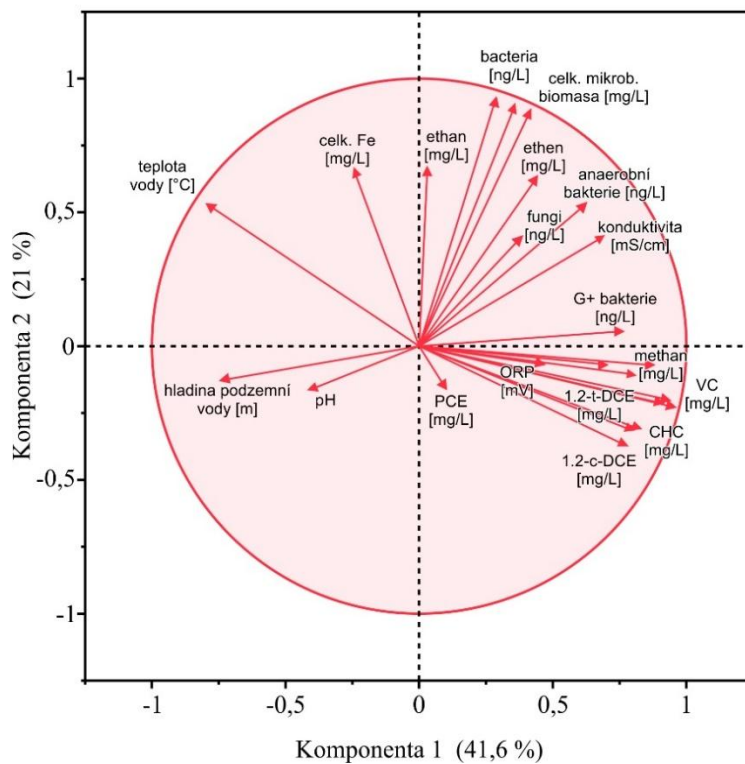
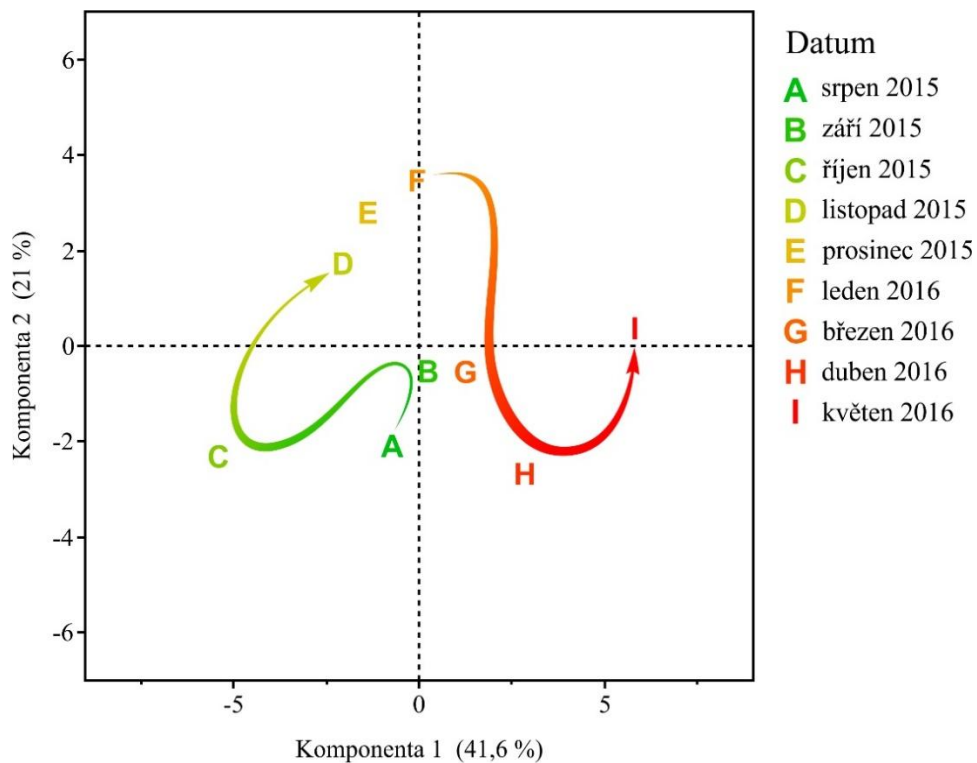
Obrázek 28: Snímek šestiúhelníkových krystalů GR pořízený TEM (vlevo) a SEM (vpravo)



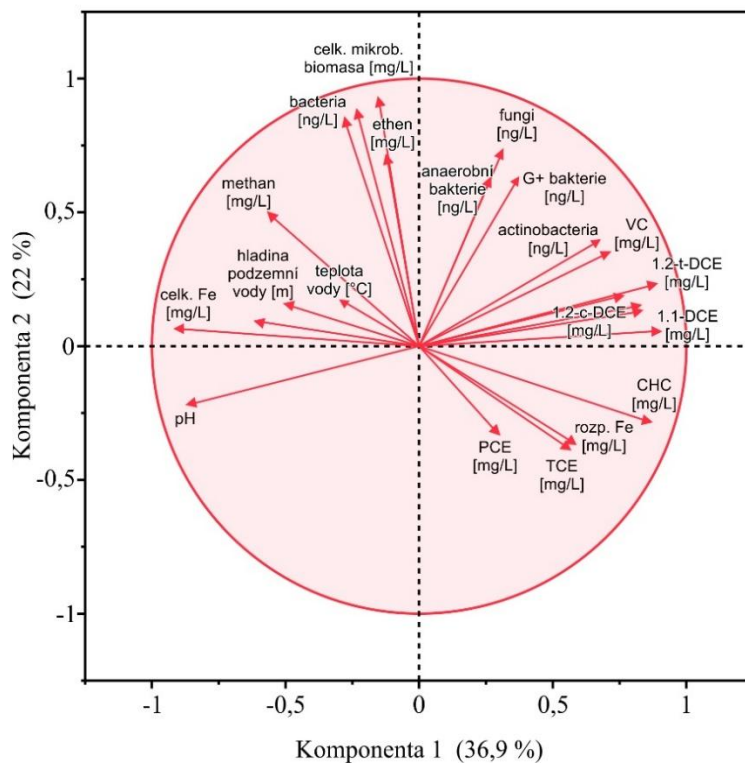
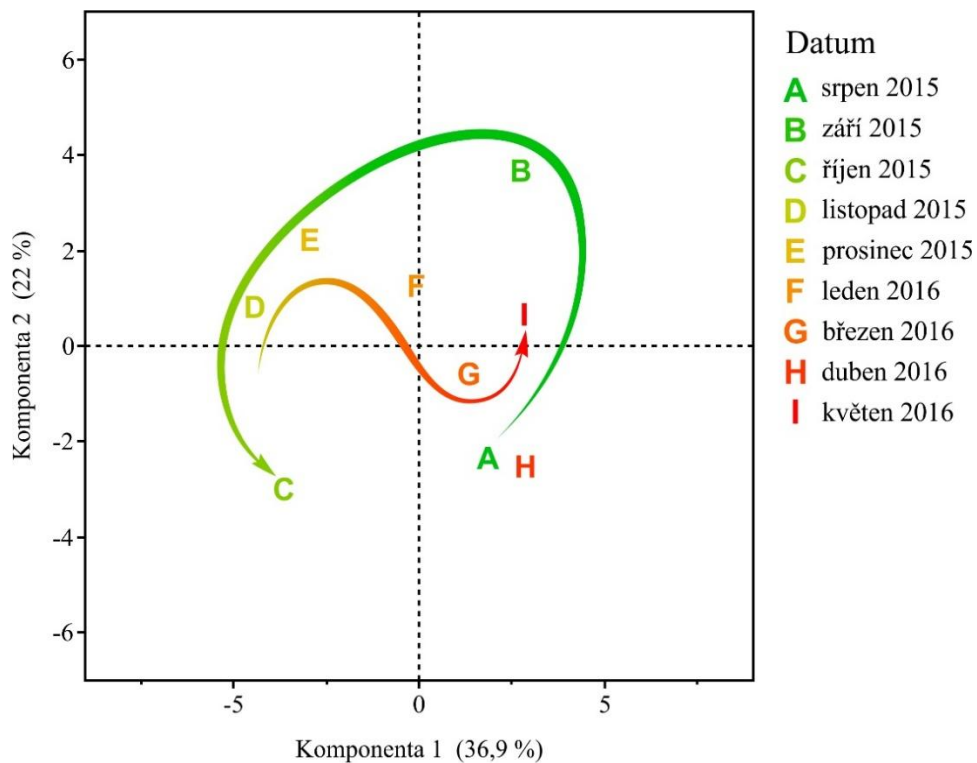
**Obrázek 29:** Snímek izometrických struktur oxyhydroxidů železa pořízený TEM (vlevo) a SEM (vpravo)

Všechny výše uvedené sledované parametry byly použity také v analýze PCA za účelem zhodnocení vlivu zásaku částic nZVI na lokalitu Spolchemie. Nejdříve byl zkoumán vrt PV-129, který byl s přihlédnutím ke všem použitým parametrům silně ovlivněn remediačním zásahem po dobu až 9 měsíců (

Obrázek 30). Hlavní komponenty 1 a 2 (vysvětlující celkem 62,6 % rozptylu) ukázaly, že sledované parametry podzemní vody a sedimentu lze rozdělit na ty, jejichž změny bezprostředně souvisejí s aplikací částic nZVI, a na ty, jejichž změny jsou dlouhodobě ovlivněny remediačním zásahem. Do první skupiny patří fyzikálně-chemické parametry vody a úroveň kontaminace (okamžitě silně ovlivněny injektáží suspenze nZVI), do druhé skupiny patří koncentrace degradačních produktů CHC, koncentrace celkového železa a mikrobiální populace (dlouhodobá odezva na remediační zásah). Také vrt PV-130, s ohledem na použité proměnné, silně reagoval na remediační zásah, během následujících 9 měsíců se však téměř vrátil do původního stavu (Obrázek 31). Podle hlavních komponent 1 a 2 (vysvětlujících celkem 58,9 % rozptylu dat) došlo v tomto vrtu okamžitě ke změnám v mikrobiální populaci. Vliv na fyzikálně-chemické parametry vody, koncentraci kontaminace a příslušných dehalogenačních produktů byl naopak pomalejší a dlouhodobější.



**Obrázek 30: Rozptylový graf skóre hlavních komponent (nahore), zobrazující změny v souhrnných vlastnostech vzorků, odebraných z vrtu PV-129 v průběhu remediačního zásahu (znázorněn je posun profilu vzorků v 2D-prostoru rozptylového grafu s časem); PCA arrow plot (dole)**

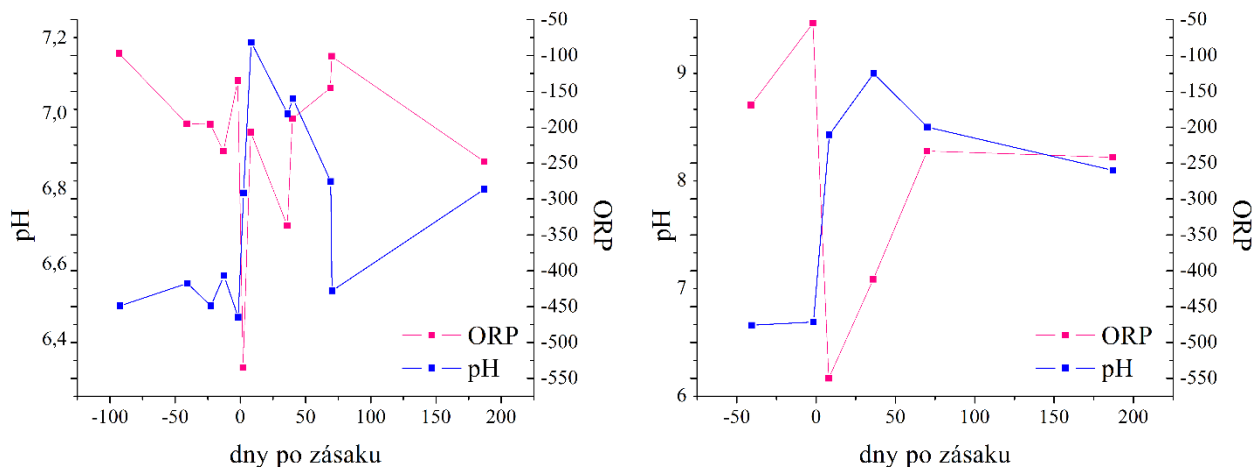


**Obrázek 31:** Rozptylový graf skóre hlavních komponent (nahore), zobrazující změny v souhrnných vlastnostech vzorků, odebraných z vrtu PV-130 v průběhu remediačního zásahu (znázorněn je posun profilu vzorků v 2D-prostoru rozptylového grafu s časem); PCA arrow plot (dole)

#### 5.4. Migrace a transformace částic nZVI na lokalitě Farmak

Lokalita Farmak byla sledována jeden rok, tj. od září 2016, kdy došlo k zásaku částic nZVI, do srpna 2017, kdy byl monitoring ukončen z důvodu pokračujících sanačních prací na lokalitě (recirkulace podzemní vody spolu s *ex-situ* aplikací syrovátky pro oživení mikrobiální komunity). Celkem bylo provedeno 9 vzorkovacích kol, při prvních 2 byla zaznamenána situace na lokalitě před aplikací částic nZVI, dalších 7 následovalo po ní. Rozestup mezi vzorkováním byl obvykle jeden měsíc, v blízkosti zásaku častěji. V rámci odběrů byly vždy měřeny: hladina a fyzikálně-chemické parametry podzemní vody, koncentrace rozpuštěného železa a rozsah kontaminace. Vždy byly také odebrány vzorky sedimentu pro strukturní analýzu. Pasivní pískové vzorkovače, umístěné v některých vrtech, byly pravidelně podrobeny reakci qPCR. Z každého monitorovacího vrtu byly několikrát odebrány vzorky pro úplný chemický rozbor vody.

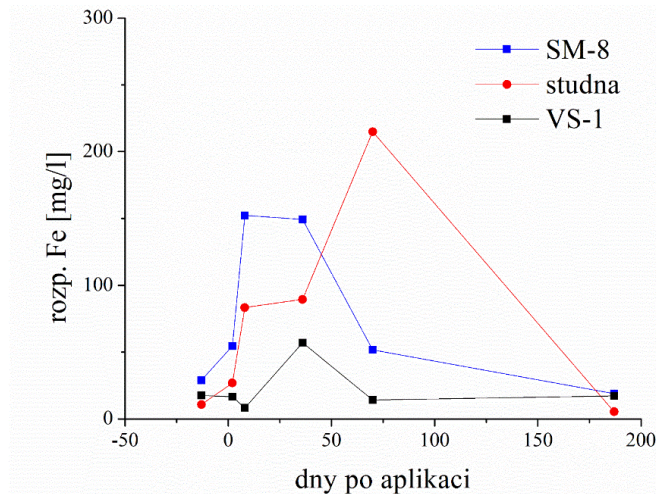
V bezprostřední blízkosti direct-push injektážních bodů se nacházel objekt „studna“, starý podzemní zásobník o průměru asi 3 m a hloubce 9 m. Ten se stal primárním recipientem zasáknutých nanočástic a zároveň nejvýrazněji zasaženým monitorovacím bodem. Okamžitě po zásaku byl v tomto objektu zaznamenán nárůst pH o 2,5 jednotky a pokles ORP o 500 mV (až k výsledným -550 mV). Tyto parametry se ani po 8 měsících od zásaku nevrátily k původním hodnotám. Dalším silně ovlivněným monitorovacím vrtem byl vrt SM-8 (ležící asi 4 m proti směru proudění podzemní vody), v němž byl zaznamenán prudký nárůst pH o 0,7 jednotky a pokles ORP o 500 mV (obdobně jako v případě objektu „studna“). Na rozdíl od podzemního zásobníku však nedošlo u vrtu SM-8 k dlouhodobému ovlivnění a po 2 měsících se v tomto bodě vrátily fyzikálně-chemické parametry k předaplikačním hodnotám. Vývoj fyzikálně-chemických parametrů v těchto dvou silně ovlivněných vrtech je zachycen v grafu (Obrázek 32). Veškeré ostatní monitorovací vrty nijak nereagovaly na zásak částic nZVI ve smyslu změn pH a ORP. Výjimkami jsou pouze vrty VS-1 (asi 2 m od aplikačního bodu ve směru proudění podzemní vody) a MS-2 (nejvýše položený horizont v hloubce 7,8 m, nacházející se uprostřed aplikačního polygonu, ve vzdálenosti asi 2,5 m od všech tří aplikačních bodů). V obou těchto vrtech byl zaznamenán mírný krátkodobý nárůst pH (o 0,5 jednotky) a pokles ORP (o 100 mV).



**Obrázek 32: Vývoj pH a ORP ve vrtu SM-8 (vlevo) a v objektu „studna“ (vpravo) na lokalitě Farmak**

Měření rozpuštěného železa poukázalo na vysokou heterogenitu podloží, která při direct-push injektáži umožnila tvorbu preferenčních migračních cest, spojujících aplikační bod(y) s objektem „studna“ a s monitorovacím vrtem SM-8. Částice nZVI s jistotou dosáhly podzemního objektu „studna“, na dně kterého se akumulovaly ve velkém množství. Došlo tak spíše k simulaci nepravděpodobných podmínek, v nichž jsou částice nZVI koncentrovány ve velkém uzavřeném tanku, bez možnosti dalšího šíření v prostředí. V objektu „studna“ prokázala analýza rozpuštěného železa postupné rozpouštění nanočástic, koncentrace rozp. Fe kulminovala 2 měsíce po aplikaci. Částice nZVI také migrovaly do monitorovacího vrtu SM-8, kde došlo k okamžitému zaznamenání vysokých koncentrací celkového železa a měsíc po aplikaci také k nárůstu rozp. Fe. Přítomnost malého množství železa se podařilo prokázat pouze v jediném z vystrojených vrtů (VS-1). Výsledky měření ve vystrojených vrtech (VS-1, VS-2, VS-3 a VS-4) byly ovlivněny vysokými pozad'ovými koncentracemi rozp. Fe, které v těchto vrtech dosahovaly stovek mg/l. Tyto výsledky jsou shrnuty v grafu níže (Obrázek 33). Jediným vrtem, vybaveným mikrosondami, který byl ovlivněn aplikací částic nZVI, se stal vrt MS-2 (pouze horizont 7,8 m pod povrchem). Zde byly bezprostředně po zásaku naměřeny mírně zvýšené koncentrace celkového i rozpuštěného železa. Z výsledků sledování přítomnosti částic nZVI v monitorovacích vrtech lze soudit, že při direct-push aplikaci částic nZVI vznikaly v heterogenní zvodni preferenční migrační cesty. Tento fenomén vysvětluje migraci částic nZVI do poměrně vzdáleného vrtu SM-8, a zároveň absenci částic nZVI v monitorovacích vrtech, umístěných v blízkosti aplikačního polygonu (MS-1, VS-3) a pouze mírné ovlivnění vrtů, umístěných uprostřed (MS-2) a bezprostředně vedle aplikačních bodů (VS-1).

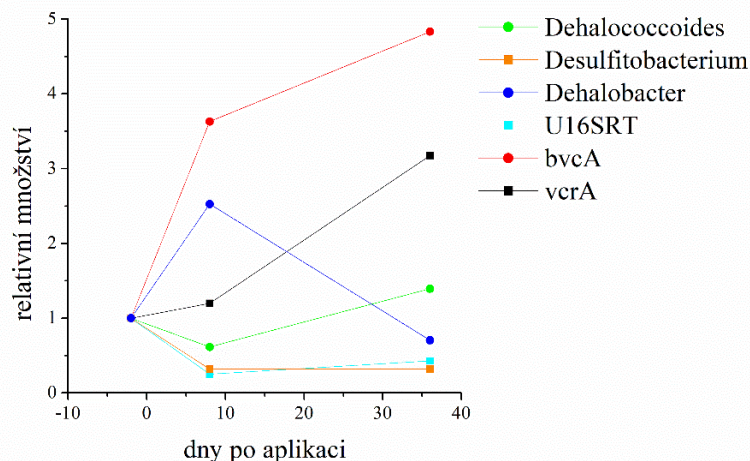




**Obrázek 33: Vývoj koncentrace rozpuštěného železa ve vystrojených vrtech a v objektu „studna“ na lokalitě Farmak**

Vliv částice nZVI na odstranění kontaminace na lokalitě Farmak není diskutován, neboť nebyl předmětem této práce, lze jej však nalézt v souhrnné podobě v příslušné závěrečné zprávě.<sup>252</sup>

Aplikace částic nZVI měla pozitivní vliv na růst dehalogenujících bakterií na pevném substrátu (pasivní vzorkovače naplněné pískem). Tento závěr přinesla qPCR analýza markerů jednotlivých mikroorganismů, rostoucích na pasivních vzorkovačích v monitorovacích vrtech „studna“, VS-1, VS-2, MS-1, MS-2 a MS-3. Metoda qPCR posloužila k určení relativního množství rodů *Dehalococcoides*, *Dehalobacter* a *Desulfitobacterium* a genů 16S rRNA (celková bakteriální biomasa), *vcrA* a *bvcA* (geny VC reductázy zodpovědné za úplnou dehalogenaci *cis*-DCE na ethen). Množství bioty v čase je zaznamenáno v grafu (Obrázek 34).



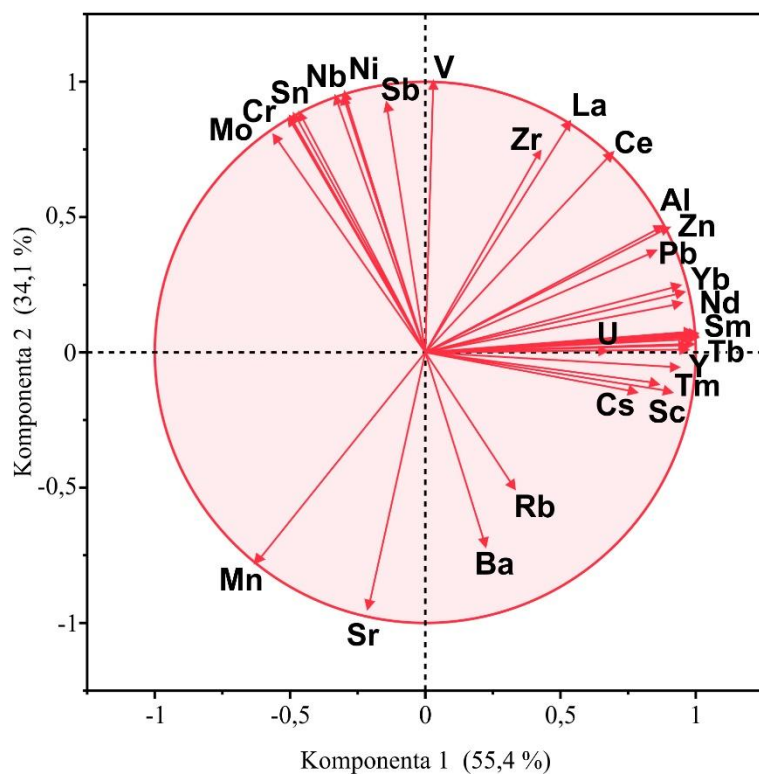
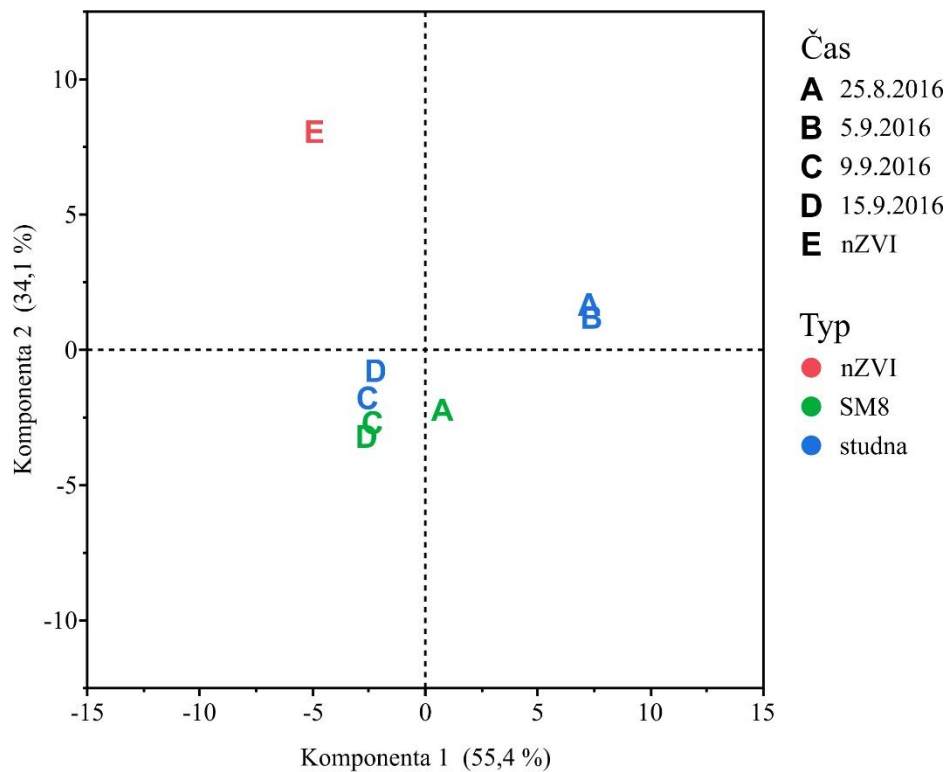
**Obrázek 34: Vývoj bioty v čase ve vrtu MS-1 na pasivním vzorkovači umístěném v hloubce 12,5 m na lokalitě Farmak**

Sledování částic nZVI pomocí ICP-MS probíhalo také na lokalitě Farmak. Tato metoda byla použita ve vrtech, vybavených mikrosondami (MS-1, MS-2 a MS-3), a ve vrtech s prokázanou přítomností částic nZVI (tj. SM-8 a „studna“). Ve všech sledovaných vrtech byl po injektáži částic nZVI pozorován významný posun ICP-MS prvkových profilů. Ve vrtech s mikrosondami však tento posun nijak nesouvisel s profilem nanočástic. Patrně byla tedy tato změna způsobena remediačním zásahem jako takovým, zředěním způsobeným injektáží velkého množství kapaliny a/nebo mísením podzemní vody vlivem vysokého tlaku při použití direct-push. V bodech SM-8 a „studna“ došlo po zásaku částic nZVI k nivelizaci do té doby rozdílných prvkových profilů. Lze tedy usuzovat, že tato změna mohla být zapříčiněna přítomností nanočástic. Posun prvkových profilů ve směru profilu částic nZVI byl opět nejlépe vystižen vývojem koncentrací lanthanu a ceru v podzemní vodě a v sedimentu (viz Obrázek 35).

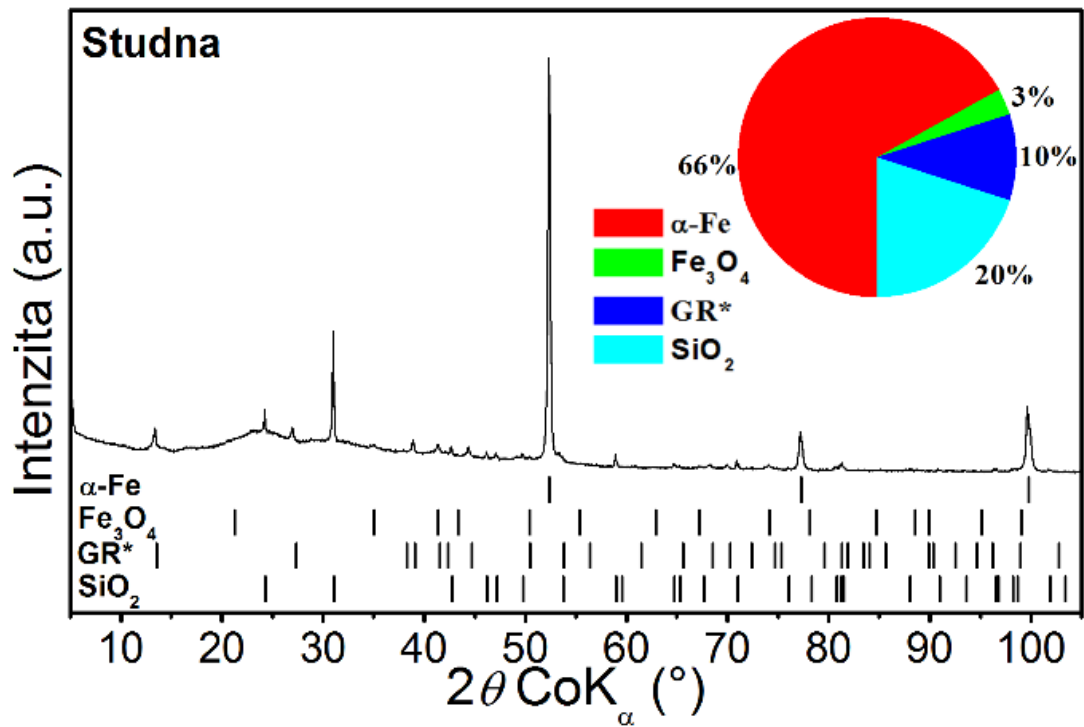
Stejně jako na lokalitě Spolchemie byly i v sedimentu z lokality Farmak nalezeny především produkty transformace částic nZVI uhličitanový green rust a oxidy železa. Možnost existence  $\text{CO}_3\text{-GR}$  v podzemní vodě lze potvrdit také teoreticky při použití Pourbaixova diagramu pro tuto krystalickou fázi.<sup>246</sup> Kyselá neutralizační kapacita ( $\text{KNK}_{4,5}$ ) se například ve vrtu SM-8 pohybuje kolem 7 mmol/l (s výjimkou odběru bezprostředně po zásaku, kdy vlivem vzniku velkého množství  $\text{OH}^-$  dočasně vystoupala až na 9 mmol/l). Z kombinace  $\text{KNK}_{4,5}$  a pH lze spočítat přibližnou koncentraci uhličitanů v podzemní vodě na 300 – 500 mg/l. Při těchto podmínkách vymezuje stabilitu  $\text{CO}_3\text{-GR}$  hodnota pH mezi 6,5 a 10,5 a hodnota ORP mezi -250 a -500 mV.



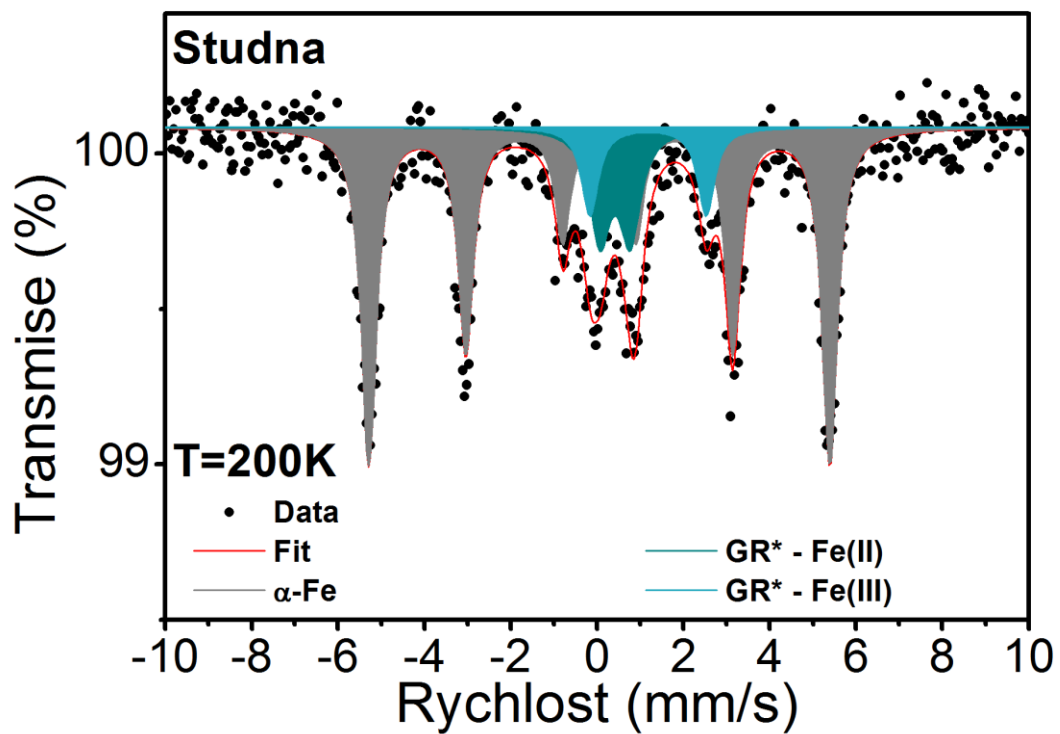
Obě tyto podmínky byly splněny po dobu několika měsíců po aplikaci nZVI, ve vzorcích tedy bylo možné očekávat přítomnost  $\text{CO}_3\text{-GR}$ . Při navrácení pH k hodnotě 6,5 – 7 a ustálení ORP nad -200 mV lze spíše očekávat přítomnost oxyhydroxidů  $\text{FeOOH}$ . XRD i Mössbauerova spektroskopie potvrdily přítomnost  $\text{CO}_3\text{-GR}$  ve vzorcích sedimentu jeden a dva měsíce po zásaku částic nZVI a přítomnost magnetitu půl roku poté (viz Obrázek 36 a Obrázek 37). Tento výsledek naznačuje přeměnu  $\text{CO}_3\text{-GR}$  na magnetit v podzemní vodě za anaerobních podmínek.<sup>236</sup> Obdobné výsledky byly získány i při studiu magnetické frakce sedimentu pod elektronovým mikroskopem (TEM i SEM). Obě metody v kombinaci s EDS odhalily přítomnost více či méně zoxidovaných nanočástic ve vzorcích sedimentu z vrtů SM-8 a VS-1 a z objektu „studna“ (Obrázek 38).



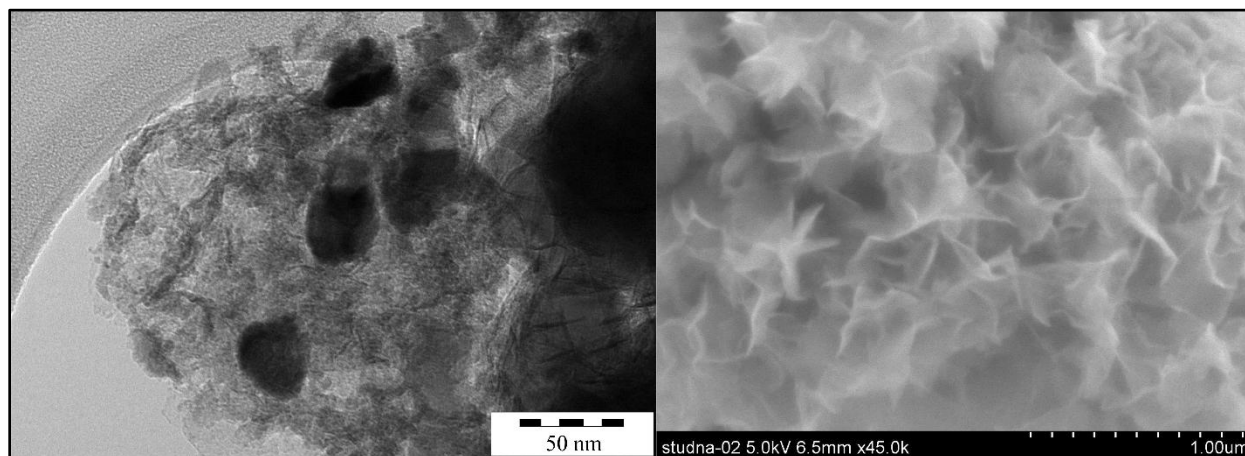
Obrázek 35: Rozptylový graf skóre hlavních komponent (nahore) s použitím lanthanoidů, zobrazující prvkové profily vzorků z objektu „studna“ (červeně) a z vrtu SM-8 (modře) a jejich posun po aplikaci ve směru profilu nanočástic (zeleně); PCA arrow plot (dole)



Obrázek 36: XRD záznam magnetického podílu vzorku sedimentu, odebraného z objektu „studna“ týden po zásahu částic nZVI ( $\alpha\text{-Fe}$  = nulamocné železo,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  = magnetit, GR = green rust,  $\text{SiO}_2$  = oxid křemičitý)



Obrázek 37: Mössbauerovo spektrum magnetického podílu vzorku sedimentu odebraného z objektu „studna“ bezprostředně po zásahu částic nZVI ( $\alpha$ -Fe = nulamocné železo, GR = green rust); měřeno při 200 K.



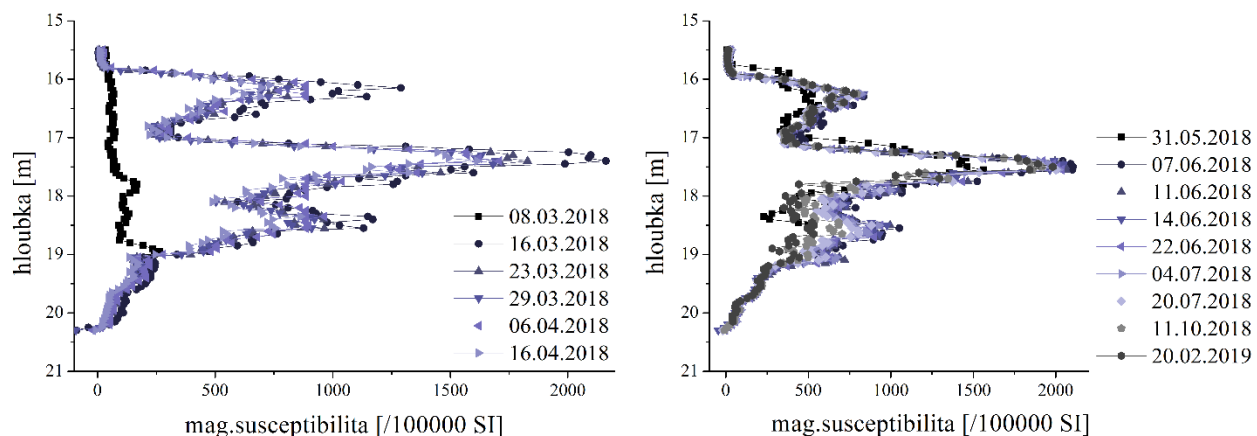
Obrázek 38: Snímky nanočástic obklopených degradačními produkty pořízené TEM (vlevo) a SEM (vpravo)

## 5.5. Migrace a transformace částic nZVI na lokalitě Zetor

Výsledky pilotního i plnoprovozního zásaku částic nZVI na lokalitě Zetor jsou podrobně popsány ve článku od *Brumovský et al.*<sup>253</sup> V rámci této dizertační práce lokalita Zetor posloužila k validaci další inovativní metody sledování osudu částic nZVI po jejich aplikaci do kontaminované zvodně. Ve vybraných vrtech byla použita *in-situ* geofyzikální metoda, která umožnila vertikální zjištění hodnot magnetické susceptibility v bezprostředním okolí vrtů (více viz kapitola 3.3.6). Tato měření probíhala vždy jednou před aplikací částic nZVI (požadované hodnoty), a pak v pravidelných týdenních intervalech po dobu jednoho měsíce po aplikaci. Po druhém (plnoprovozním) zásaku částic nZVI proběhla ještě další tři dodatečná měření (2, 4 a 8 měsíců po aplikaci). Měřicí interval byl 5 cm (v hloubce mezi 15 až 22 m pod povrchem), rychlost měření 100 – 350 m za hodinu a metoda byla schopná zaznamenat hodnotu magnetické susceptibility až do vzdálenosti 100 cm od vrtu.

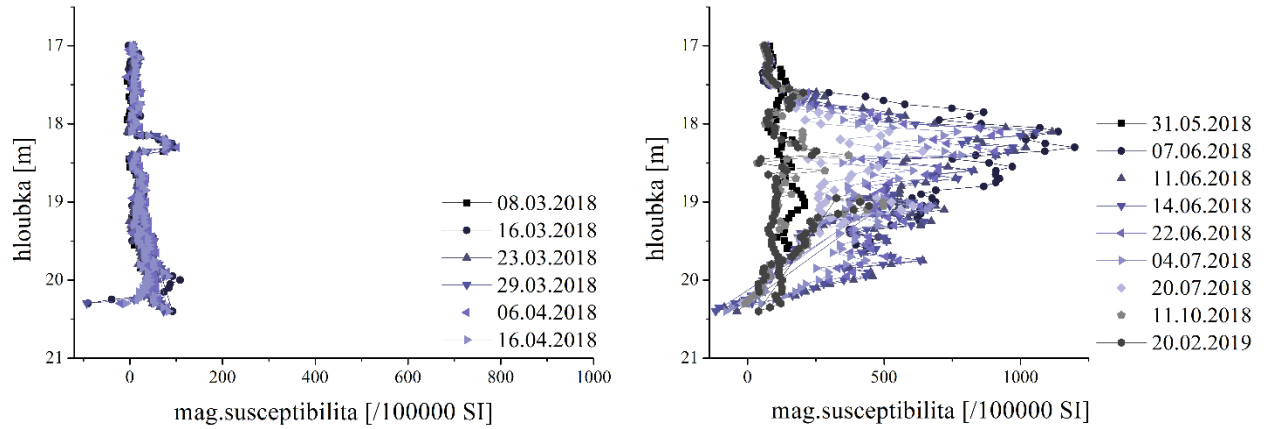
Aplikační vrt AP-1 byl použit k zásaku nanočástic jak při pilotní, tak i při plnoprovozní aplikaci. V březnu 2018 do něj bylo gravitačně vpraveno 5 kg NANOFER STAR (pilotní zásak). Geofyzikální měření zaznamenalo ve vrtu okamžitou odezvu v podobě zvýšených hodnot magnetické susceptibility z původních  $10^{-3}$  jednotek SI na hodnoty přesahující  $2 \cdot 10^{-2}$  jednotek (Obrázek 39). Takováto odezva nemohla být způsobena lokálními anomáliemi, je tedy nutné ji přičítat přítomnosti částic nZVI v aplikačním vrtu a jeho okolí. S každým dalším týdnem se odezva detektoru snižovala, avšak i po měsíci byly hodnoty magnetické susceptibility ve vrtu až  $1,5 \cdot 10^{-2}$ . Tento vývoj je možné vysvětlit pomalou oxidací částic nZVI na méně magnetické oxidy železa a/nebo jeho migrací z bezprostřední blízkosti vrtu. Také fyzikálně-chemické parametry podzemní vody ve vrtu AP-1 (Obrázek 41) během pilotního zásaku odpovídají přítomnosti velkého množství nZVI – pH vystoupalo z původních 7 na 10 a zůstalo po celý měsíc nad hodnotou 9, ORP klesl z původních 90 mV až na -400 mV a i po měsíci si udržovalo zápornou hodnotu. Plnoprovozní zásak, při němž bylo v červnu 2018 do vrtu AP-1 zapuštěno 10 kg sulfidovaného produktu NANOFER 25DS, tak probíhal v již silně redukčním prostředí. Hodnota magnetické susceptibility stoupla jen velmi málo (z předaplikačních  $1,5 \cdot 10^{-2}$  opět až na hodnoty přes  $2 \cdot 10^{-2}$  jednotek), i její pokles byl málo významný. Ani po 8 měsících od aplikace nedošlo ke snížení nejvyšších hodnot ve vrtu pod  $1,7 \cdot 10^{-2}$  SI. Vysvětlením může být „stabilizace“ částic nZVI v redukčních podmínkách, a důsledkem toho pouze malý rozsah přeměny Fe(0) na oxidy.

Zároveň neprobíhala migrace částic nZVI směrem od vrtu AP-1. Odpovídá tomu také hodnota pH, která dosáhla 9,5 a klesla pod 7,7 teprve půl roku po aplikaci. Taktéž ORP klesl pod -400 mV a v následujícím půlroce nedosáhlo ani -200 mV.

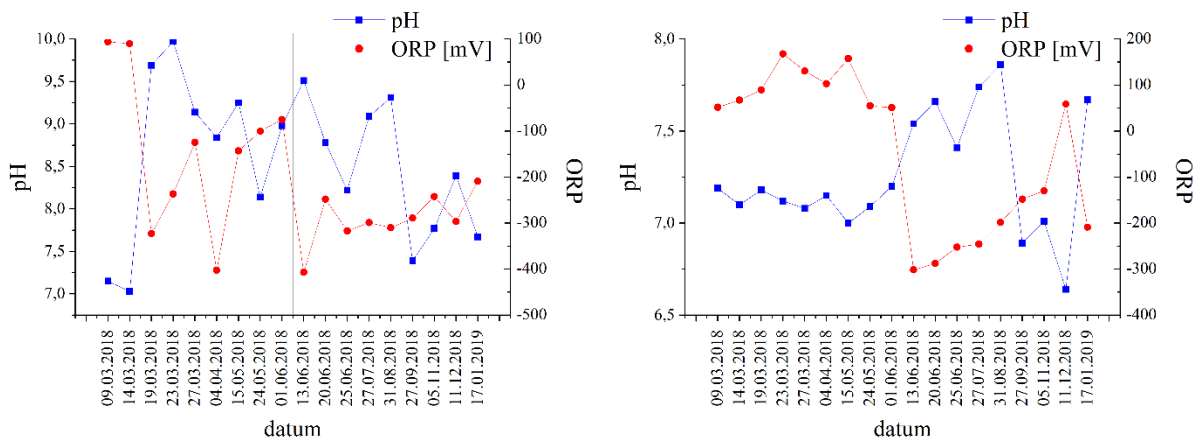


**Obrázek 39:** Vývoj magnetické susceptibilitě v čase v aplikačním vrtu AP-1 po pilotním zásaku částic nZVI (vlevo) a po plnoprovozním zásaku částic nZVI (vpravo); černá linie = pozad'ové hodnoty

Vrt HB-3 (asi 5 m severně od vrtu AP-1) nebyl při pilotním zásaku použit k aplikaci částic nZVI a neleží po směru proudění podzemní vody. Částice nZVI do něj tudíž nedoputovaly, což potvrzují jak měření magnetické susceptibilitě (Obrázek 40), tak stabilní pH a ORP (Obrázek 41). Při plnoprovozním zásaku již byly do vrtu HB-1 aplikovány sulfidované částice nZVI, které způsobily okamžitý nárůst magnetické susceptibilitě až na hodnoty přesahující  $10^{-2}$ . Na rozdíl od vrtu AP-1 však nebyla tato změna trvalá a 8 měsíců po zásaku lze pozorovat odezvu shodnou s předaplikační. Tento pokles magnetické susceptibilitě lze přičítat oxidaci částic nZVI na méně magnetické oxidy železa a/nebo jejich migraci z bezprostředního okolí vrtu. Příčinou byly pravděpodobně fyzikálně-chemické podmínky ve vrtu, které těsně před zásakem odpovídaly oxidačnímu prostředí (pH cca 7, kladný ORP). Ačkoliv došlo k jejich dočasné změně způsobené přítomností částic nZVI (nárůst pH nad 7,5 a pokles ORP pod -300 mV), oba parametry se během půl roku po zásaku vrátily k původním hodnotám.



**Obrázek 40: Vývoj magnetické susceptibilitě v čase ve vrtu HB-3 po pilotním zásaku částic nZVI (vlevo) a po plnoprovozním zásaku částic nZVI (vpravo); černá linie = pozad'ové hodnoty**



**Obrázek 41: Vývoj fyzikálně-chemických parametrů podzemní vody v čase v aplikačním vrtu AP-1 (vlevo) a ve vrtu HB-3 (vpravo); černé svislé čáry označují datum pilotního a plnoprovozního zásaku částic nZVI**

## 6. ZÁVĚR

Cílem této dizertační práce bylo ověřit možnosti sledování osudu (migrace a transformace) nanočástic kovového železa při jeho aplikaci do kontaminované zvodně. Nejprve byly jednotlivé metody a jejich použití popsány v teoretické části, v experimentální a ve výsledkové části následovalo představení praktických poznatků z laboratorních testů, z umělé zvodně a z reálných lokalit. Analytické techniky, vhodné pro výzkum chování nanočástic kovového železa v životním prostředí, lze rozdělit do dvou hlavních skupin. První zahrnuje nepřímé techniky, které jsou jednodušší, a tudíž často používané v praxi, avšak vypovídají pouze o reakcích a působení nanočástic kovového železa, aniž by přímo prokázaly jejich přítomnost ve vrtech, nebo upřesňovaly jejich stav. Do druhé skupiny patří instrumentálně náročnější, sanačními firmami málo používané metody, které jsou schopny přímo identifikovat a charakterizovat nanočástice kovového železa a jejich transformační produkty.

V rámci vsádkových testů bylo potvrzeno, že v laboratorních podmínkách vznikají jiné oxidační produkty nanočástic kovového železa, než na lokalitě. Tyto rozdíly poukázaly na to, že i přes snahu simulovat podmínky ve zvodni (stejně složení vody, teplota, apod.), je problematické dosáhnout stejných geochemických poměrů, jaké panují na lokalitě. Další vsádkové testy pak prokázaly reaktivitu „zreagovaných“ nanočástic kovového železa rok poté, co byly použity při sanaci kontaminované zvodně. Způsob odbourání polutantů je však pravděpodobně rozdílný oproti mechanismům působení čerstvých nanočástic. Při testu v umělé 3D zvodni byl validován nově navržený přístup ke sledování nanočástic kovového železa pomocí jejich ICP-MS prvkového profilu, tato metodika byla dále rozvíjena při pilotních sanacích.

Monitoring osudu nanočástic kovového železa na lokalitách nejenže umožnil určit jejich transformační produkty a sledovat migraci v podzemní vodě a půdě, ale také pomohl zhodnotit vhodnost použití navržených analytických technik. Měření fyzikálně-chemických parametrů je rychlým a citlivým nástrojem pro okamžité zhodnocení injektáže a dosahu působení zasáknutých nanočástic kovového železa. Ve spojení s analýzou rozpuštěného železa a koncentrace kontaminantů umožňuje určit efekt aplikace nanočástic kovového železa a přibližně odhadnout dobu aktivity nanočástic ve zvodni. Tyto metody v praxi potvrdily významný vliv geologického profilu zvodně. Zatímco na lokalitě Spolchemie bylo šíření nanočástic v dobře propustných štěrcích spíše homogenní (rovnoměrně ve všech směrech od aplikačního polygonu přibližně do



vzdálenosti 2 m), na lokalitě Farmak docházelo vlivem heterogenity prostředí k tvorbě preferenčních cest a nerovnoměrné distribuci nanočástic kovového železa.

Na lokalitách Spolchemie a Farmak bylo působení nanočástic kovového železa dlouhodobé, podmínky zvodně byly změněny po dobů půl až jednoho roku po zásaku. Komplementární technikou k výše uvedeným analýzám je měření magnetické susceptibility, které je schopno velmi přesně zaznamenat šíření a stabilitu nanočástic v bezprostředním okolí vrtů. Na lokalitě Zetor pomohla karotáž v aplikačních a monitorovacích vrtech prokázat životnost nanočástic kovového železa (v řádu měsíců), která se liší v případě různých geochemických podmínek. Zatímco oxidační prostředí podporuje rychlou degradaci nanočástic, vytvoření redukčních podmínek před aplikací nanočástic kovového železa může pomoci zvýšit dobu jejich působení v kontaminované zvodni.

Mikrobiologické metody ukazují vliv sanačního zásahu na biotu v podzemní vodě a půdě. V případě lokalit Spolchemie a Farmak došlo po prvotní redukci bakteriální populace k jejímu postupnému nárůstu, aplikace nanočástic kovového železa tedy neměla významně negativní vliv na mikroorganismy. Přímé způsoby sledování nanočástic kovového železa doplnily výše uvedené poznatky z lokalit. ICP-MS dokázala sledovat nanočástice kovového železa v různých vrtech v různém čase pomocí jejich charakteristického prvkového profilu. XRD a Mössbauerova spektroskopie identifikovaly nanočástice a jejich transformační produkty v monitorovacích vrtech. Mikroskopické techniky ve spojení s prvkovou analýzou upřesnily morfologii a složení těchto fází. Kompletní výsledky analýz z lokalit lze vyhodnotit také pomocí pokročilých statistických metod, např. PCA může pomoci dát do souvislostí jednotlivé sledované parametry a zobrazit jejich vývoj v čase.

## 7. SUMMARY

The aim of this work was to demonstrate the possibilities how to monitor the zero-valent iron nanoparticles fate (migration and transformation) during their application in a contaminated aquifer. First, the individual methods and their usage are described in the theoretical part; subsequently the practical results from laboratory tests, artificial 3D-aquifer and from the real sites are presented in the experimental and results sections. Analytical techniques suitable for research of the zero-valent iron nanoparticles behaviour in the environment can be divided into two main groups. The first one involves indirect techniques that are simpler and therefore often used in practice, but only show the reactions and effects of zero-valent iron nanoparticles, without direct demonstration of their presence in wells or its further description. The second group includes instrumentally demanding direct methods, rarely employed by remediation companies. These techniques are able to identify and characterize zero-valent iron nanoparticles and their transformation products unequivocally.

In the laboratory batch test, zero-valent iron nanoparticles oxidation products – different from those formed at the site – were confirmed. These differences indicated that despite to the effort to simulate the conditions in the aquifer (the same water composition, temperature, etc.), it is problematic to achieve the identical geochemical conditions that prevail on the locality. Other laboratory experiments demonstrated the reactivity of the "aged" zero-valent iron nanoparticles a year after they were used for remediation of the contaminated aquifer. However, the degradation mechanisms of pollutants are probably diverse from those of fresh nanoparticles. During the test in an artificial 3D-aquifer, the newly proposed approach using ICP-MS elemental profile of nanoparticles was validated for monitoring of zero-valent iron nanoparticles. This methodology was further developed in the pilot remediations.

Monitoring the fate of nanoparticles at localities not only enabled identification of their transformation products and determination of their migration in groundwater and soil, but also helped to evaluate the suitability of the proposed analytical techniques. The measurement of physical-chemical parameters is a fast and sensitive tool for immediate assessment of the injection technique and the range of action of the injected nanoparticles. In combination with the analysis of concentration of contaminants, their degradation products and dissolved iron, it allows to examine the effect of application of zero-valent iron nanoparticles and approximately

estimate the longevity of nanoparticles in the aquifer. These methods in practice confirmed the significant influence of the geological profile of the aquifer on mobility of zero-valent iron nanoparticles. While the distribution of nanoparticles in well-permeable gravels was rather homogeneous at Spolchemie site (equally in all directions from the application polygon to a distance of approximately 2 m), there was the formation of preferential pathways and uneven distribution of zero-valent iron nanoparticles due to the heterogeneity of the environment in the Farmak locality.

On both the sites (Spolchemie and Farmak), the long-term effect of zero-valent iron nanoparticles was proven – the conditions in the aquifer were changed for half to one year after the injection. A complementary technique to the above-described analyses is the measurement of magnetic susceptibility, which enables very accurate recording of the spreading and lifetime of nanoparticles in the immediate vicinity of wells. At the Zetor site, logging in application as well as in monitoring wells helped to prove the longevity of zero-valent iron nanoparticles (in the order of months), which varies for the various geochemical conditions. While the oxidising environment promotes the rapid nanoparticles degradation, creation of the reduction conditions prior to the application of zero-valent iron nanoparticles can help increase its durability and effectivity in a contaminated aquifer.

Microbiological methods show the effect of remediation on the groundwater and soil biota. In the case of Spolchemie and Farmak localities, after the initial reduction the bacterial population gradually increased, so the application of zero-valent iron nanoparticles did not have a significant negative effect on growth of microorganisms. Direct methods of nanoparticles monitoring complemented the above findings from the sites. ICP-MS was able to monitor zero-valent iron nanoparticles in different wells at different times using their characteristic elemental profile. XRD and Mössbauer spectroscopy identified nanoparticles and their transformation products in the monitoring wells. Microscopic techniques in combination with elemental analysis specified the morphology and composition of these phases. Complete results of analyses from the localities can also be evaluated using advanced statistical methods. E.g., PCA can help to show relationships of the monitored parameters and display their evolution over time.

## 8. SEZNAM LITERATURY

1. Luhr, J. F. *Země*. (Knižní klub, 2004).
2. Kameníček, J., Šindelář, Z., Pastorek, R. & Kašpárek, F. *Anorganická chemie*. (Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, 2009).
3. Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. *Chemie prvků*. (Informatorium, 1993).
4. Atkins, P. & De Paula, J. *Fyzikální chemie*. (VŠCHT Praha, 2013).
5. Filip, J. *et al.* Anaerobic Reaction of Nanoscale Zerovalent Iron with Water: Mechanism and Kinetics. *J. Phys. Chem. C* **118**, 13817 (2014).
6. Reardon, E. J. Anaerobic Corrosion of Granular Iron: Measurement and Interpretation of Hydrogen Evolution Rates. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2936 (1995).
7. Summer, D., Schöftner, P., Watzinger, A. & Reichenauer, T. G. Inhibition and stimulation of two perchloroethene degrading bacterial cultures by nano- and micro-scaled zero-valent iron particles. *Sci. Total Environ.* **722**, 137802 (2020).
8. Velimirovic, M. *et al.* Corrosion rate estimations of microscale zerovalent iron particles via direct hydrogen production measurements. *J. Hazard. Mater.* **270**, 18 (2014).
9. Mu, Y., Jia, F., Ai, Z. & Zhang, L. Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron. *Environ. Sci. Nano* **4**, 27 (2017).
10. Li, S., Yan, W. & Zhang, W. X. Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZEVI) with precision milling. *Green Chem.* **11**, 1618 (2009).
11. Li, X., Elliott, D. W. & Zhang, W. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **31**, 111 (2006).
12. Ribas, D., Cernik, M., Martí, V. & Benito, J. A. Improvements in nanoscale zero-valent iron production by milling through the addition of alumina. *J. Nanoparticle Res.* **18**, 181 (2016).

13. Černík, M., Slunský, J. & Thümmeler, S. *WP2: Design, Improvement and Optimized Production of Nanoparticles - Zero-Valent Iron Nanoparticles - nZVI, DL2.1 Large Scale Production of nZVI*.  
[http://www.nanorem.eu/stream.aspx?p=/App\\_Data/docs/user14Gallery/1\\_Toolbox/6\\_DLs/NanoRem\\_TB\\_DL\\_2-1\\_production\\_nZVI.pdf](http://www.nanorem.eu/stream.aspx?p=/App_Data/docs/user14Gallery/1_Toolbox/6_DLs/NanoRem_TB_DL_2-1_production_nZVI.pdf) (2015).
14. Cullen, L. G., Tilston, E. L., Mitchell, G. R., Collins, C. D. & Shaw, L. J. 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**, 1675 (2011).
15. Crane, R. A. & Scott, T. B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *J. Hazard. Mater.* **211–212**, 112 (2012).
16. Köber, R. *et al.* Nanoscale zero-valent iron flakes for groundwater treatment. *Environ. Earth Sci.* **72**, 1 (2014).
17. Ribas, D. *et al.* High reactive nano zero-valent iron produced via wet milling through abrasion by alumina. *Chem. Eng. J.* **366**, 235 (2019).
18. Mackenzie, K. & Georgi, A. NZVI Synthesis and Characterization: From Fundamental Science to Field Scale Engineering Applications. in *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration* (eds. Phenrat, T. & Lowry, G. V.) 45 (Springer, 2019). doi:10.1007/978-3-319-95340-3\_2.
19. Stefaniuk, M., Oleszczuk, P. & Ok, Y. S. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chem. Eng. J.* **287**, 618 (2016).
20. Eljamal, R., Eljamal, O., Khalil, A. & Matsunaga, N. Effects of sodium borohydride as a reductant on the synthesis of Nano-scale zero-valent iron. in *Proceedings of International Exchange and Innovation Conference on Engineering & Sciences (IEICES)* 39 (2017).
21. Eljamal, R., Eljamal, O., Khalil, A. M. E., Saha, B. B. & Matsunaga, N. Improvement of the chemical synthesis efficiency of nano-scale zero-valent iron particles. *J. Environ. Chem. Eng.* **6**, 4727 (2018).
22. Liu, Y., Majetich, S. A., Tilton, R. D., Sholl, D. S. & Lowry, G. V. TCE Dechlorination

- Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1338 (2005).
23. Ponder, S. M. *et al.* Surface Chemistry and Electrochemistry of Supported Zerovalent Iron Nanoparticles in the Remediation of Aqueous Metal Contaminants. *Chem. Mater.* **13**, 479 (2001).
  24. Smuleac, V., Varma, R., Sikdar, S. & Bhattacharyya, D. Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics. *J. Memb. Sci.* **379**, 131 (2011).
  25. Wang, T., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M. & Naidu, R. Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. *Sci. Total Environ.* **466–467**, 210 (2014).
  26. Wang, T., Lin, J., Chen, Z., Megharaj, M. & Naidu, R. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. *J. Clean. Prod.* **83**, 413 (2014).
  27. Machado, S. *et al.* Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Sci. Total Environ.* **445–446**, 1 (2013).
  28. Herlekar, M., Barve, S. & Kumar, R. Plant-Mediated Green Synthesis of Iron Nanoparticles. *J. Nanoparticles* **2014**, 1 (2014).
  29. Huang, L., Weng, X., Chen, Z., Megharaj, M. & Naidu, R. Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: Comparative study of the reactivity. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **130**, 295 (2014).
  30. Jozwiak, W., Kaczmarek, E., Maniecki, T., Ignaczak, W. & Maniukiewicz, W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Appl. Catal. A-general* **326**, 17 (2007).
  31. Filip, J. *et al.* Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 4367 (2007).
  32. Filip, J., Soukupova, J., Medrik, I., Schneeweiss, O. & Zboril, R. Solid-State Synthesis

- and Surface Stabilization of Zero-Valent Iron. *Solid-State Synth. Surf. Stab. Zero- Val. Iron Nanoparticles* **4**, 2 (2009).
33. Filip, J., Soukupová, J., Kašlík, J., Slunský, J. & Zbořil, R. Nano Zerovalent Iron (nZVI) Particles for Groundwater and Soil Treatment: Monitoring and Control of Their Solid State Synthesis, Stability, and Activity. in *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment* (eds. Litter, M. I., Quici, N. & Meichtry, M.) (Jenny Stanford Publishing, 2018).
  34. Soukupova, J. *et al.* Highly concentrated, reactive and stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles: Direct surface and site application. *Chem. Eng. J.* **262**, 813 (2015).
  35. Nurmi, J. T. *et al.* Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1221 (2005).
  36. Liu, Y. & Lowry, G. V. Effect of particle age (Fe<sub>0</sub> content) and solution pH on NZVI reactivity: H<sub>2</sub> evolution and TCE dechlorination. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 6085 (2006).
  37. Kašlík, J. Vysokoteplotní procesy v pevné fázi vedoucí k přípravě nanočástic nulamocného železa s kontrolovanými vlastnostmi. (Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, 2018).
  38. Ma, J., He, D., Collins, R. N., He, C. & Waite, T. D. The tortoise versus the hare - Possible advantages of microparticulate zerovalent iron (mZVI) over nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic degradation of contaminants. *Water Res.* **105**, 331 (2016).
  39. Pasinszki, T. & Krebsz, M. Synthesis and application of zero-valent iron nanoparticles in water treatment, environmental remediation, catalysis, and their biological effects. *Nanomaterials* **10**, 917 (2020).
  40. Greenlee, L. F., Torrey, J. D., Amaro, R. L. & Shaw, J. M. Kinetics of Zero Valent Iron Nanoparticle Oxidation in Oxygenated Water. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 12913 (2012).
  41. Yang, G. C. C., Tu, H.-C. & Hung, C.-H. Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment. *Sep. Purif. Technol.* **58**, 166 (2007).

42. Adeleye, A. S., Keller, A. A., Miller, R. J. & Lenihan, H. S. Persistence of commercial nanoscaled zero-valent iron (nZVI) and by-products. *J. Nanoparticle Res.* **15(1)**, 1418 (2013).
43. Paar, H., Ruhl, A. S. & Jekel, M. Influences of nanoscale zero valent iron loadings and bicarbonate and calcium concentrations on hydrogen evolution in anaerobic column experiments. *Water Res.* **68**, 731 (2015).
44. Ibrahim, H. M., Awad, M., Al-Farraj, A. S. & Al-Turki, A. M. Stability and Dynamic Aggregation of Bare and Stabilized Zero-Valent Iron Nanoparticles under Variable Solution Chemistry. *Nanomaterials* **10**, 192 (2020).
45. Kim, D.-G., Hwang, Y.-H., Shin, H.-S. & Ko, S.-O. Kinetics of nitrate adsorption and reduction by nano-scale zero valent iron (NZVI): Effect of ionic strength and initial pH. *KSCE J. Civ. Eng.* **20**, 175 (2016).
46. Saleh, N. *et al.* Ionic Strength and Composition Affect the Mobility of Surface-Modified Fe<sub>0</sub> Nanoparticles in Water-Saturated Sand Columns. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 3349 (2008).
47. Pullin, H., Crane, R. A., Morgan, D. J. & Scott, T. B. The effect of common groundwater anions on the aqueous corrosion of zero-valent iron nanoparticles and associated removal of aqueous copper and zinc. *J. Environ. Chem. Eng.* **5**, 1166 (2017).
48. Kim, C. *et al.* Reciprocal influences of dissolved organic matter and nanosized zero-valent iron in aqueous media. *Chemosphere* **193**, 936 (2018).
49. Li, Z., Lowry, G. V, Fan, J., Liu, F. & Chen, J. High molecular weight components of natural organic matter preferentially adsorb onto nanoscale zero valent iron and magnetite. *Sci. Total Environ.* **628–629**, 177 (2018).
50. Tratnyek, P. G., Scherer, M. M., Deng, B. & Hu, S. Effects of Natural Organic Matter, Anthropogenic Surfactants, and Model Quinones on the Reduction of Contaminants by Zero-Valent Iron. *Water Res.* **35**, 4435 (2001).
51. Dong, H. *et al.* Interaction between Cu<sup>2+</sup> and different types of surface-modified nanoscale zero-valent iron during their transport in porous media. *J. Environ. Sci.* **32**, 180



- (2015).
52. Dong, H. *et al.* Chromate removal by surface-modified nanoscale zero-valent iron: Effect of different surface coatings and water chemistry. *J. Colloid Interface Sci.* **471**, 7 (2016).
  53. Nosek, J., Pešková, K. & Masopustová, Z. Comparison of Migration and Reactivation Properties of New Types of Iron Nanoparticles. in *NANOCON 2014- Conference Proceedings, 6th International Conference* (NANOCON, 2014).
  54. Phenrat, T. *et al.* Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *J. Nanoparticle Res.* **10**, 795 (2008).
  55. Kašlík, J. *et al.* Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal. *Chem. Eng. J.* **354**, 335 (2018).
  56. Pešková, K. *et al.* Oxidic Shield and Its Influence on the Reactivity and Migration of Airstable Iron Nanoparticles. in *NANOCON 2015- Conference Proceedings, 7th International Conference* (NANOCON, 2015).
  57. Ribas, D., Cernik, M., Benito, J., Filip, J. & Martí, V. Activation process of air stable nanoscale zero-valent iron particles. *Chem. Eng. J.* **320**, 290 (2017).
  58. Pitter, P. *Hydrochemie*. (VŠCHT Praha, 2009).
  59. Černík Miroslav a kol. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. (VŠCHT Praha, 2010).
  60. Macé, C. *et al.* Nanotechnology and groundwater remediation: A step forward in technology understanding. *Remediat. J.* **16**, 23 (2006).
  61. Amen, T. W. M., Eljamal, O., Khalil, A. M. E. & Matsunaga, N. Evaluation of sulfate-containing sludge stabilization and the alleviation of methanogenesis inhibition at mesophilic temperature. *J. Water Process Eng.* **25**, 212 (2018).
  62. Zhang, Y. *et al.* Enhanced mesophilic anaerobic digestion of waste sludge with the iron nanoparticles addition and kinetic analysis. *Sci. Total Environ.* **683**, 124 (2019).
  63. Phenrat, T., Skácelová, P., Petala, E., Velosa, A. & Filip, J. Nanoscale Zero-Valent Iron

- Particles for Water Treatment: From Basic Principles to Field-Scale Applications. in *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment* (eds. Filip, J., Cajthaml, T., Najmanová, P., Černík, M. & Zbořil, R.) 19 (Springer International Publishing, 2020). doi:10.1007/978-3-030-29840-1.
64. Eljamal, R., Eljamal, O., Maamoun, I., Yilmaz, G. & Sugihara, Y. Enhancing the characteristics and reactivity of nZVI: Polymers effect and mechanisms. *J. Mol. Liq.* **315**, 113714 (2020).
  65. Tosco, T., Petrangeli Papini, M., Cruz Viggi, C. & Sethi, R. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: A review. *J. Clean. Prod.* **77**, 10 (2014).
  66. Ling, L., Huang, X., Li, M. & Zhang, W. Mapping the Reactions in a Single Zero-Valent Iron Nanoparticle. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 14293 (2017).
  67. Huang, X., Ling, L. & Zhang, W. Nanoencapsulation of hexavalent chromium with nanoscale zero-valent iron: High resolution chemical mapping of the passivation layer. *J. Environ. Sci.* **67**, 4 (2018).
  68. O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H. & Kocur, C. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Adv. Water Resour.* **51**, 104 (2013).
  69. Gillham, R. W. & O'Hannesin, S. F. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. *Groundwater* **32**, 958 (1994).
  70. Matheson, L. J. & Tratnyek, P. G. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 2045 (1994).
  71. Wang, X., Chen, C., Chang, Y. & Liu, H. Dechlorination of chlorinated methanes by Pd/Fe bimetallic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **161**, 815 (2009).
  72. Chen, L.-H., Huang, C.-C. & Lien, H.-L. Bimetallic iron-aluminum particles for dechlorination of carbon tetrachloride. *Chemosphere* **73**, 692 (2008).
  73. Feng, J., Zhu, B.-W. & Lim, T.-T. Reduction of chlorinated methanes with nano-scale Fe particles: effects of amphiphiles on the dechlorination reaction and two-parameter

- regression for kinetic prediction. *Chemosphere* **73**, 1817 (2008).
74. Feng, J. & Lim, T.-T. Pathways and kinetics of carbon tetrachloride and chloroform reductions by nano-scale Fe and Fe/Ni particles: comparison with commercial micro-scale Fe and Zn. *Chemosphere* **59**, 1267 (2005).
  75. Song, H. & Carraway, E. R. Reduction of Chlorinated Methanes by Nano-Sized Zero-Valent Iron. Kinetics, Pathways, and Effect of Reaction Conditions. *Environ. Eng. Sci.* **23**, 272 (2006).
  76. Lien, H.-L. & Zhang, W. Hydrodechlorination of Chlorinated Ethanes by Nanoscale Pd/Fe Bimetallic Particles. *J. Environ. Eng.* **131**, 15 (2005).
  77. Bae, S. & Lee, W. Inhibition of nZVI reactivity by magnetite during the reductive degradation of 1,1,1-TCA in nZVI/magnetite suspension. *Appl. Catal. B Environ.* **96**, 10 (2010).
  78. Velimirovic, M. *et al.* Field assessment of guar gum stabilized microscale zerovalent iron particles for in-situ remediation of 1,1,1-trichloroethane. *J. Contam. Hydrol.* **164**, 88 (2014).
  79. Chen, S.-S., Huang, Y.-C. & Kuo, T.-Y. The Remediation of Perchloroethylene Contaminated Groundwater by Nanoscale Iron Reactive Barrier Integrated with Surfactant and Electrokinetics. *Groundw. Monit. Remediat.* **30**, 90 (2010).
  80. Taghavy, A., Costanza, J., Pennell, K. D. & Abriola, L. M. Effectiveness of nanoscale zero-valent iron for treatment of a PCE-DNAPL source zone. *J. Contam. Hydrol.* **118**, 128 (2010).
  81. Arnold, W. A. & Roberts, A. L. Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1794 (2000).
  82. Lien, H.-L. & Zhang, W. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **191**, 97 (2001).
  83. Honetschlägerová, L., Škarohlíd, R., Martinec, M., Šír, M. & Luciano, V. Interactions of

- nanoscale zero valent iron and iron reducing bacteria in remediation of trichloroethene. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **127**, 241 (2018).
84. Phenrat, T., Liu, Y., Tilton, R. D. & Lowry, G. V. Adsorbed Polyelectrolyte Coatings Decrease Fe<sup>0</sup> Nanoparticle Reactivity with TCE in Water: Conceptual Model and Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 1507 (2009).
  85. Li, S. *et al.* Establishing the trichloroethene dechlorination rates of palladium-based catalysts and iron-based reductants. *Appl. Catal. B Environ.* **125**, 95 (2012).
  86. Chen, J.-L., Al-Abed, S. R., Ryan, J. A. & Li, Z. Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* **83**, 243 (2001).
  87. Liu, Y., Phenrat, T. & Lowry, G. V. Effect of TCE Concentration and Dissolved Groundwater Solutes on NZVI-Promoted TCE Dechlorination and H<sub>2</sub> Evolution. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 7881 (2007).
  88. Shin, M.-C., Choi, H.-D., Kim, D.-H. & Baek, K. Effect of surfactant on reductive dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron. *Desalination* **223**, 299 (2008).
  89. Kim, H., Hong, H.-J., Jung, J., Kim, S.-H. & Yang, J.-W. Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead. *J. Hazard. Mater.* **176**, 1038 (2010).
  90. Chen, W. F., Pan, L., Chen, L. F., Wang, Q. & Yan, C. C. Dechlorination of hexachlorobenzene by nano zero-valent iron/activated carbon composite: Iron loading, kinetics and pathway. *RSC Adv.* **4**, 46689 (2014).
  91. Eglal, M. M. & Ramamurthy, A. S. Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and trichloroethylene from water by Nanofer ZVI. *J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* **50**, 901 (2015).
  92. Wei, Y.-T. T. *et al.* Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: A field case study. *Water Res.* **44**, 131 (2010).
  93. Elliott, D. W., Lien, H.-L. & Zhang, W. Zerovalent Iron Nanoparticles for Treatment of

- Ground Water Contaminated by Hexachlorocyclohexanes. *J. Environ. Qual.* **37**, 2192 (2008).
94. Lacinová, L., Černík, M. & Šourková, H. Degradation of chlorinated cyclohexanes (lindane) by zero-valent iron nanoparticles (NZVI). in *NANOCON 2013 - Conference Proceedings, 5th International Conference* 453 (2013).
  95. Šimkovič, K., Derco, J. & Valičková, M. Removal of selected pesticides by nano zero-valent iron. *Acta Chim. Slovaca* **8**, 152 (2015).
  96. Mouvet, C., Dictor, M.-C., Bristeau, S., Breeze, D. & Mercier, A. Remediation by chemical reduction in laboratory mesocosms of three chlordecone-contaminated tropical soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **24**, 25500 (2017).
  97. Ševců, A. *et al.* Zero-valent iron particles for PCB degradation and an evaluation of their effects on bacteria, plants, and soil organisms. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **24**, 21191 (2017).
  98. Lowry, G. V & Johnson, K. M. Congener-Specific Dechlorination of Dissolved PCBs by Microscale and Nanoscale Zerovalent Iron in a Water/Methanol Solution. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 5208 (2004).
  99. Horváthová, H. & Dercová, Katarína Lászlóvá, K. Bioremediation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Combination of Biotechnology and Nanotechnology. in *Sanační technologie XX* (Ekomonitor, 2017).
  100. Horváthová, H., Lászlóvá, K. & Dercová, K. Bioremediation vs. Nanoremediation: Degradation of Polychlorinated Biphenyls (PCBS) Using Integrated Remediation Approaches. *Water, Air, Soil Pollut.* **230**, 204 (2019).
  101. Tian, H., Li, J., Mu, Z., Li, L. & Hao, Z. Effect of pH on DDT degradation in aqueous solution using bimetallic Ni/Fe nanoparticles. *Sep. Purif. Technol.* **66**, 84 (2009).
  102. El-Temsah, Y. S. & Joner, E. J. Effects of nano-sized zero-valent iron (nZVI) on DDT degradation in soil and its toxicity to collembola and ostracods. *Chemosphere* **92**, 131 (2013).
  103. El-Temsah, Y. S., Sevcu, A., Bobcikova, K., Cernik, M. & Joner, E. J. DDT degradation

- efficiency and ecotoxicological effects of two types of nano-sized zero-valent iron (nZVI) in water and soil. *Chemosphere* **144**, 2221 (2016).
104. Tuček, J. *et al.* Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core-Shell Superstructure – Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 3027 (2017).
  105. Morgada, M. E. *et al.* Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: Effect of UV light and humic acids. *Catal. Today* **143**, 261 (2009).
  106. Kanel, S. R., Grenèche, J.-M. & Choi, H. Arsenic(V) Removal from Groundwater Using Nano Scale Zero-Valent Iron as a Colloidal Reactive Barrier Material. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 2045 (2006).
  107. Tyrovola, K., Peroulaki, E. & Nikolaidis, N. Modeling of arsenic immobilization by zero valent iron. *Eur. J. Soil Biol.* **43**, 356 (2007).
  108. Zhu, H., Jia, Y., Wu, X. & Wang, H. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *J. Hazard. Mater.* **172**, 1591 (2009).
  109. Hokkanen, S., Repo, E., Lou, S. & Sillanpää, M. Removal of arsenic(V) by magnetic nanoparticle activated microfibrillated cellulose. *Chem. Eng. J.* **260**, 886 (2015).
  110. Ramos, M. A. V, Yan, W., Li, X., Koel, B. E. & Zhang, W. Simultaneous Oxidation and Reduction of Arsenic by Zero-Valent Iron Nanoparticles: Understanding the Significance of the Core–Shell Structure. *J. Phys. Chem. C* **113**, 14591 (2009).
  111. Vítková, M., Rákosová, S., Michálková, Z. & Komárek, M. Metal(loid)s behaviour in soils amended with nano zero-valent iron as a function of pH and time. *J. Environ. Manage.* **186**, 268 (2017).
  112. Chapman, E. E. V., Moore, C. & Campbell, L. M. Evaluation of a nanoscale zero-valent iron amendment as a potential tool to reduce mobility, toxicity, and bioaccumulation of arsenic and mercury from wetland sediments. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **27**, 18757 (2020).
  113. Gil-Díaz, M., Alonso, J., Rodríguez-Valdés, E., Gallego, J. R. & Lobo, M. C. Comparing different commercial zero valent iron nanoparticles to immobilize As and Hg in

- brownfield soil. *Sci. Total Environ.* **584–585**, 1324 (2017).
114. Vítková, M., Puschenreiter, M. & Komárek, M. Effect of nano zero-valent iron application on As, Cd, Pb, and Zn availability in the rhizosphere of metal(loid) contaminated soils. *Chemosphere* **200**, 217 (2018).
  115. Yan, W., Ramos, M. A. V., Koel, B. E. & Zhang, W. As(III) Sequestration by Iron Nanoparticles: Study of Solid-Phase Redox Transformations with X-ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **116**, 5303 (2012).
  116. Reginatto, C., Cecchin, I., Heineck, K. S., Reddy, K. R. & Thomé, A. Use of Nanoscale Zero-Valent Iron for Remediation of Clayey Soil Contaminated with Hexavalent Chromium: Batch and Column Tests. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **17**, 1001 (2020).
  117. Danila, V., Kumpiene, J., Kasiuliene, A. & Vasarevičius, S. Immobilisation of metal(loid)s in two contaminated soils using micro and nano zerovalent iron particles: Evaluating the long-term stability. *Chemosphere* **248**, 126054 (2020).
  118. Ma, B., Yu, W., Jefferson, W. A., Liu, H. & Qu, J. Modification of ultrafiltration membrane with nanoscale zerovalent iron layers for humic acid fouling reduction. *Water Res.* **71**, 140 (2015).
  119. Zhang, S.-H. *et al.* Mechanism investigation of anoxic Cr(VI) removal by nano zero-valent iron based on XPS analysis in time scale. *Chem. Eng. J.* **335**, 945 (2018).
  120. Zhang, J., Hao, Z., Zhang, Z., Yang, Y. & Xu, X. Kinetics of nitrate reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Process Saf. Environ. Prot.* **88**, 439 (2010).
  121. Chen, S. S., Hsu, H. Der & Li, C. W. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal. *J. Nanoparticle Res.* **6**, 639 (2004).
  122. An, Y. *et al.* Decreasing ammonium generation using hydrogenotrophic bacteria in the process of nitrate reduction by nanoscale zero-valent iron. *Sci. Total Environ.* **407**, 5465 (2009).
  123. Slovák, P. *et al.* Zero-Valent Iron Nanoparticles with Unique Spherical 3D Architectures Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 2748

- (2016).
124. Soto-Hidalgo, K. T. & Cabrera, C. R. Nanoscale Zero Valent Iron for Environmental Cadmium Metal Treatment. in *Green Chemistry* (eds. Saleh, H. E.-D. M. & Koller, M.) (IntechOpen, 2018). doi:10.5772/intechopen.72737.
  125. Vidmar, J., Oprčkal, P., Milačič, R., Mladenovič, A. & Ščančar, J. Investigation of the behaviour of zero-valent iron nanoparticles and their interactions with Cd<sup>2+</sup> in wastewater by single particle ICP-MS. *Sci. Total Environ.* **634**, 1259 (2018).
  126. Langmuir, D. *Aqueous Environmental Geochemistry*. (Prentice Hall, 1997).
  127. Comba, S., Di Molfetta, A. & Sethi, R. A Comparison Between Field Applications of Nano-, Micro-, and Millimetric Zero-Valent Iron for the Remediation of Contaminated Aquifers. *Water, Air, Soil Pollut.* **215**, 595 (2011).
  128. Chen, L., Liu, F., Liu, Y., Dong, H. & Colberg, P. J. S. Benzene and toluene biodegradation down gradient of a zero-valent iron permeable reactive barrier. *J. Hazard. Mater.* **188**, 110 (2011).
  129. Fu, F., Dionysiou, D. D. & Liu, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *J. Hazard. Mater.* **267**, 194 (2014).
  130. Warner, S. *et al.* The first commercial permeable reactive barrier composed of granular iron: Hydraulic and chemical performance at 10 years of operation. *IAHS-AISH Publ.* 32 (2005).
  131. U.S.EPA. *Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Permeable Reactive Barriers*. [https://hwbdocuments.env.nm.gov/Los Alamos National Labs/References/9780.PDF](https://hwbdocuments.env.nm.gov/Los%20Alamos%20National%20Labs/References/9780.PDF) (1999).
  132. U.S.EPA. U.S. EPA OSWER: Selected Sites Using or Testing Nanoparticles for Remediation. <https://clu-in.org/download/remed/nano-site-list.pdf> (2011).
  133. Mueller, N. C. *et al.* Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **19**, 550 (2012).
  134. TAČR. Výzkum výroby a použití nanočástic na bázi nulmocného železa pro sanace



- kontaminovaných podzemních vod. <https://starfos.tacr.cz/cs/project/KAN108040651> (2006).
135. Mueller, N. C. & Nowack, B. Nanoparticles for Remediation: Solving Big Problems with Little Particles. *Elements* **6**, 395 (2010).
  136. Houben, G. *et al.* Erste Erfahrungen zur Grundwassersanierung mit reaktiven Nanopartikeln in Labor und Gelände. in *In situ Sanierung* (DECHEMA, 2006).
  137. Bardos, P., Merly, C., Kvapil, P. & Koschitzky, H. P. Status of nanoremediation and its potential for future deployment: Risk-benefit and benchmarking appraisals. *Remediation* **28**, 43 (2018).
  138. r3 Environmental Technology Ltd. Nanotechnology for contaminated land Remediation. *NanoRem Web Site* <http://www.nanorem.eu/index.aspx> (2013).
  139. Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů. NANOBIOWAT: ekologicky šetrné nanotechnologie a biotechnologie pro čištění vod a půd. <http://www.nanobiowat.com/>.
  140. Filip, J., Cajthaml, T., Najmanová, P., Černík, M. & Zbořil, R. *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment*. (Springer, Cham, 2020). doi:<https://doi.org/10.1007/978-3-030-29840-1>.
  141. O'Dell, B. C., Horsnall, S. & Galloway, R. In Situ Treatment of Trichloroethylene (TCE)-Impacted Groundwater in Bedrock Using n-ZVI. in *Tenth (10th) International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium* (Battelle, 2009).
  142. Elliott, D. W. & Zhang, W. Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4922 (2001).
  143. Zhang, W. Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *J. Nanoparticle Res.* **5**, 323 (2003).
  144. Quinn, J. *et al.* Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1309 (2005).
  145. Roach, B. & Josephs, J. *Picatinny Task Order 17, Site 2, Nanoscale ZVI Pilot Study*

- Report*. (2005).
146. Henn, K. W. & Waddill, D. W. Utilization of nanoscale zero-valent iron for source remediation—A case study. *Remediat. J.* **16**, 57 (2006).
  147. Gavaskar, A., Tatar, L. & Condit, W. *Cost and Performance Report on Nanoscale Zero-Valent Iron Technologies for Source Remediation, Contract Report CR-05-007-ENV*. <https://clu-in.org/download/remed/cr-05-007-env.pdf> (2005).
  148. Geosyntec\_Consultants. *Emulsified Zero-Valent Iron (EZVI) Treatment of Chlorinated Solvents*. <https://clu-in.org/download/techfocus/reduction/patrick-air-force-base.pdf> (2009).
  149. Zhang, W. X., Durant, N. & Elliott, D. In-situ remediation using nanoscale zero-valent iron: fundamentals and field applications. in *Fifth (5th) International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* (Battelle, 2006).
  150. Chang, P. R. & Miremadi, M. *Draft Phase III Nano-Scale Zero-Valent Iron Pilot Test Report Former Unidynamics Facility hoenixX-Goodyear Airport-North Superfund Site Goodyear, Arizona*. <https://semspub.epa.gov/work/09/1142224.pdf> (2011).
  151. Chang, D. R., Pantaleoni, A. D. & Shenk, D. J. Jet-Assisted Injection of Nano-Scale, Zero-Valent Iron to Treat TCE in a Deep Alluvial Aquifer. in *Seventh (7th) International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* (Battelle, 2010).
  152. Su, C. *et al.* A two and half-year-performance evaluation of a field test on treatment of source zone tetrachloroethene and its chlorinated daughter products using emulsified zero valent iron nanoparticles. *Water Res.* **46**, 5071–5084 (2012).
  153. Su, C. *et al.* Travel distance and transformation of injected emulsified zerovalent iron nanoparticles in the subsurface during two and half years. *Water Res.* **47**, 4095 (2013).
  154. U.S.EPA. *Remediation Technology Demonstration Project Profiles, Use of Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) at Nease Chemical Superfund Site in Salem, Ohio*. [https://clu-in.org/products/demos/search/vendor\\_details.cfm?Project\\_ID=261](https://clu-in.org/products/demos/search/vendor_details.cfm?Project_ID=261) (2007).

155. Oasis\_Enviromental. *Bimetallic Nanoscale Particle Technology Test, Tuboscope Site Pilot Test Results Report*. (2008).
156. Zhao, D. & He, F. *Pilot Testing an Innovative Remediation Technology for In-situ Destruction of Chlorinated Organic Contaminants in Alabama Soils and Groundwater Using a New Class of Zero Valent Iron Nanoparticles, Annual Technical Report*. [https://water.usgs.gov/wrri/AnnualReports/2006/FY2006\\_AL\\_Annual\\_Report.pdf](https://water.usgs.gov/wrri/AnnualReports/2006/FY2006_AL_Annual_Report.pdf) (2006).
157. Hains, S. Implementation of nZVI Reactive Zone for the Treatment of TCE in a Deep Aquifer. in *Sixth (6th) International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* (Battelle, 2008).
158. Bennett, P., He, F., Zhao, D., Aiken, B. & Feldman, L. In situ testing of metallic iron nanoparticle mobility and reactivity in a shallow granular aquifer. *J. Contam. Hydrol.* **116**, 34 (2010).
159. He, F., Zhao, D. & Paul, C. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. *Water Res.* **44**, 2360 (2010).
160. Kavanaugh, M., Deeb, R. & Hawley, E. *Final Report-Vandenberg Air Force Base: Diagnostic Tools for Performance Evaluation of Innovative In- Situ Remediation Technologies at Chlorinated Solvent-Contaminated Sites*. [https://www.serdp-estcp.org/content/download/11292/140485/file/ER-200318-FR\\_Vandenberg\\_AFB.pdf](https://www.serdp-estcp.org/content/download/11292/140485/file/ER-200318-FR_Vandenberg_AFB.pdf) (2011).
161. Everds, P., Dudus, L. & O'Hare, M. *FINAL ZERO-VALENT IRON TREATABILITY STUDY REPORT*. [https://www.navfac.navy.mil/niris/SOUTHWEST/ALAMEDA\\_NAS/N00236\\_003594.PDF](https://www.navfac.navy.mil/niris/SOUTHWEST/ALAMEDA_NAS/N00236_003594.PDF) (2010).
162. Edmiston, P. L., Osborne, C., Reinbold, K. P., Pickett, D. C. & Underwood, L. A. Pilot scale testing composite swellable organosilica nanoscale zero-valent iron—Iron-Osorb®—for in situ remediation of trichloroethylene. *Remediat. J.* **22**, 105 (2011).
163. Kocur, C. M. D. *et al.* Contributions of Abiotic and Biotic Dechlorination Following

- Carboxymethyl Cellulose Stabilized Nanoscale Zero Valent Iron Injection. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 8648 (2015).
164. Nunez Garcia, A. *et al.* Fate and transport of sulfidated nano zerovalent iron (S-nZVI): A field study. *Water Res.* **170**, 115319 (2020).
165. Kocur, C. M. *et al.* Characterization of nZVI mobility in a field scale test. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 2862 (2014).
166. Chowdhury, A. I. A. A. *et al.* NZVI injection into variably saturated soils: Field and modeling study. *J. Contam. Hydrol.* **183**, 16 (2015).
167. Chiang, D. & Darrington, M. Pilot Study: Nanoscale ZVI to Enhance Reductive Dechlorination in a CVOC Hotspot. in *Ninth (9th) International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* (Battelle, 2014).
168. Karn, B., Kuiken, T. & Otto, M. Nanotechnology and in Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks. *Environ. Health Perspect.* **117**, 1813 (2009).
169. Houben, G. & Kringel, R. Remediation of contaminated groundwater with nanoparticles. in *In situ Sanierung* (DECHEMA, 2007).
170. Asenova, L. Využití nanoželeza pro řešení vod kontaminovaných PCB: Vyhodnocení opakované pilotní zkoušky na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem. (Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, 2011).
171. Černíková, M., Nosek, J. & Černík, M. Combination of nZVI and DC for the in-situ remediation of chlorinated ethenes: An environmental and economic case study. *Chemosphere* **245**, 125576 (2020).
172. Lacinová, L., Hrabal, J. & Černík, M. Případová studie aplikace nZVI v Hořicích v Podkrkonoší. in *NANOCON 2009 - Conference Proceedings, 1st International Conference* (NANOCON, 2009).
173. Stejskal, V. *et al.* Electro-Kinetically Enhanced NZVI: Experiences from France and Switzerland. in *Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources, 15th International Conference* (AquaConSoil, 2019).

174. Černík, M., Lacinová, L., Klimková, Š., Nosek, J. & Nešetřil, K. Field Comparison of Selected nZVI: Case Study of Písečná Site. in *Seventh (7th) International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* (Battelle, 2010).
175. Halamová, I., Kvapil, P. & Benešová, L. Použití nanoželeza k sanaci podzemních vod metodou in situ chemické redukce chlorovaných uhlovodíků na lokalitě skládka Písečná. *Vodn. hospodářství* **7**, (2011).
176. Zigo, M. Využití inovativních sanačních metod jako podpůrného sanačního zásahu na lokalitě bývalé Prádelny a čistírny oděvů Chrudim – Blehovsko. *Firemní časopis Vodní zdroje Ekomonitor*.
177. Gonçalves, J. The Soil and Groundwater Remediation with Zero Valent Iron Nanoparticles. *Procedia Eng.* **143**, 1268 (2016).
178. Němeček, J. *et al.* Combined abiotic and biotic in-situ reduction of hexavalent chromium in groundwater using nZVI and whey : A remedial pilot test. *J. Hazard. Mater.* **300**, 670 (2015).
179. Němeček, J., Lhotský, O. & Cajthaml, T. Nanoscale Zero-Valent Iron application for in-situ reduction of hexavalent chromium and its effects on indigenous microorganism populations. *Sci. Total Environ.* **485–486**, 739 (2014).
180. Němeček, J. *et al.* Combined nano-biotechnology for in-situ remediation of mixed contamination of groundwater by hexavalent chromium and chlorinated solvents. *Sci. Total Environ.* **563–564**, 822 (2016).
181. Hrabal, J. & Bartošová, D. Geochemical Reactive Barrier - a Promising Component of In-situ Remediation Technologies. in *INOVATIVNÍ SANAČNÍ TECHNOLOGIE VE VÝZKUMU A PRAXI VI* (Vodní zdroje Ekomonitor, 2013).
182. Oprčkal, P. *et al.* Critical evaluation of the use of different nanoscale zero-valent iron particles for the treatment of effluent water from a small biological wastewater treatment plant. *Chem. Eng. J.* **321**, 20 (2017).
183. Stejskal, V., Lederer, T., Kvapil, P., Slunský, J. & Skácelová, P. *NanoRem Pilot Site – Spolchemie I, Czech Republic: Nanoscale zero-valent iron remediation of chlorinated*

- hydrocarbons*. (2017).
184. Czinnerová, M. *et al.* Combining nanoscale zero-valent iron with electrokinetic treatment for remediation of chlorinated ethenes and promoting biodegradation: A long-term field study. *Water Res.* **175**, 115692 (2020).
  185. Skácelová, P., Lebed, P., Filip, J., Oughton, D. & Zbořil, R. Tracing of iron nanoparticles using an elemental signatures approach: laboratory and field-scale verification. *Environ. Sci. Nano* **7**, 623 (2020).
  186. Lacina, P., Steinová, J., Dvořák, V., Vodičková, E. & Polenkova, A. Aplikace různě modifikovaných forem nZVI při in-situ sanaci podzemních vod kontaminovaných chlorovanými etheny. in *Sanační technologie XIX* (Vodní zdroje Ekomonitor, 2016).
  187. Galdames, A. *et al.* Development of new remediation technologies for contaminated soils based on the application of zero-valent iron nanoparticles and bioremediation with compost. *Resour. Technol.* **3**, 166 (2017).
  188. Bitsch, R., Matz, P., Kvapil, P. & Klaas, N. *NanoRem Pilot Site – Solvay, Switzerland: Nanoscale zero-valent iron remediation of chlorinated solvents*. (2017).
  189. Laszlo, T. & Szabo, M. *NanoRem Pilot Site – Balassagyarmat, Hungary: In Situ Groundwater Remediation Using Carbo-Iron® Nanoparticles*. (2017).
  190. Cohen, M. & Weisbrod, N. *NanoRem Pilot Site – Neot Hovav, Israel: Transport of Iron Nanoparticles in Fractured Chalk*. (2017).
  191. Otaegi, N. & Cagigal, E. *NanoRem Pilot Site – Nitrastur, Spain: Remediation of Arsenic in Groundwater Using Nanoscale Zero-valent Iron*. (2017).
  192. Slunský, J., Lhotský, O., Wiener, A., Oborná, J. & Skácelová, P. Application of the novel sulfidated iron nanoparticles (S-nZVI) on a site heavily polluted by trichloroethene (TCE). in *Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources, 15th International Conference* (AquaConSoil, 2019).
  193. Brumovský, M. *et al.* Core–Shell Fe/FeS Nanoparticles with Controlled Shell Thickness for Enhanced Trichloroethylene Removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 35424 (2020).

194. Dvořák, V., Barson, P. & Lacina, P. *Závěrečná zpráva o sanačních pracích.* (2018).
195. Lhotský, O. The Effects of Hydraulic/ Pneumatic Fracturing Enhanced Remediation (FRAC IN) at a Site Contaminated by Chlorinated Ethenes. in *Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources, 15th International Conference* (AquaConSoil, 2019).
196. Gil-Díaz, M. *et al.* Nanoremediation and long-term monitoring of brownfield soil highly polluted with As and Hg. *Sci. Total Environ.* **675**, 165 (2019).
197. Ahn, J. Y., Kim, C., Kim, H. S., Hwang, K. Y. & Hwang, I. Effects of oxidants on in situ treatment of a DNAPL source by nanoscale zero-valent iron: A field study. *Water Res.* **107**, 57 (2016).
198. Li, S., Wang, W., Liang, F. & Zhang, W.-X. Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application. *J. Hazard. Mater.* **322**, 163 (2017).
199. Qian, L. *et al.* Field demonstration of enhanced removal of chlorinated solvents in groundwater using biochar-supported nanoscale zero-valent iron. *Sci. Total Environ.* **698**, 134215 (2020).
200. Shi, Z. *et al.* Methods for characterizing the fate and effects of nano zerovalent iron during groundwater remediation. *J. Contam. Hydrol.* **181**, 17 (2015).
201. Shi, Z., Nurmi, J. T. & Tratnyek, P. G. Effects of Nano Zero-Valent Iron on Oxidation–Reduction Potential. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 1586 (2011).
202. Slunský, J. nZVI TESTER: the measurement of nZVI content in a product. *NANO IRON web site* <https://nanoiron.cz/getattachment/cca5b4f9-8ed1-4b78-bcd9-f06d074cacc1/Zarizeni-1.aspx>.
203. Hunkeler, D., Aravena, R., Berry-Spark, K. & Cox, E. Assessment of degradation pathways in an aquifer with mixed chlorinated hydrocarbon contamination using stable isotope analysis. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 5975 (2005).
204. Semerád, J. *et al.* Oxidative stress in microbes after exposure to iron nanoparticles: analysis of aldehydes as oxidative damage products of lipids and proteins. *Environ. Sci.*

- Pollut. Res.* **26**, 33670 (2019).
205. Semerád, J. *et al.* Environmental fate of sulfidated nZVI particles: the interplay of nanoparticle corrosion and toxicity during aging. *Environ. Sci. Nano* **7**, 1794 (2020).
206. Nguyen, N. H. A. *et al.* Different effects of nano-scale and micro-scale zero-valent iron particles on planktonic microorganisms from natural reservoir water. *Environ. Sci. Nano* **5**, 1117 (2018).
207. Nguyen, N. H. A. *et al.* Biological effects of four iron-containing nanoremediation materials on the green alga *Chlamydomonas* sp. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **154**, 36 (2018).
208. Wu, S.-L. *et al.* Nano zero-valent iron aging interacts with soil microbial community: a microcosm study. *Environ. Sci. Nano.* **6**, 1189 (2019).
209. Dolinová, I. *et al.* Microbial degradation of chloroethenes: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **24**, 13262 (2017).
210. U.S.EPA. *METHOD 3005A: ACID DIGESTION OF WATERS FOR TOTAL RECOVERABLE OR DISSOLVED METALS FOR ANALYSIS BY FLAA OR ICP SPECTROSCOPY*. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3005a.pdf> (1992).
211. Iliceto, V. & Mareš, S. *Doporučení pro použití geofyzikálních metod ve fázi prevence a kontaminace podzemních vod*. (Univerzita Karlova v Praze, Nakladatelství Karolinum, 2000).
212. Kobr, M. Geophysical Well Logging. in *Encyclopedia of Solid Earth Geophysics* (ed. Gupta, H. K.) 401–411 (Springer Netherlands, 2011). doi:10.1007/978-90-481-8702-7\_173.
213. Slater, L. & Binley, A. Evaluation of permeable reactive barrier (PRB) integrity using electrical imaging methods. *Geophysics* **68**, 911 (2003).
214. Slater, L. D., Choi, J. & Wu, Y. Electrical properties of iron-sand columns: Implications for induced polarization investigation and performance monitoring of iron-wall barriers. *Geophysics* **70**, G87 (2005).



215. Flores Orozco, A. *et al.* Complex-conductivity monitoring to delineate aquifer pore clogging during nanoparticles injection. *Geophys. J. Int.* **218**, 1838 (2019).
216. Lederer, T., Stejskal, V., Kvapil, P., Meckenstock, R. U. & Krok, B. *NanoRem Pilot Site – Spolchemie II, Czech Republic: Remediation of BTEX compounds using Nano-Goethite.* (2017).
217. Oughton, D. *et al.* *Development and Application of Analytical Methods for Monitoring Nanoparticles in Remediation.* (2017).
218. Skácelová, P., Pazdírek, O., Řezanina, S. & Lacina, P. Introduction to a novel approach using geophysical method for in-situ investigation of the fate of iron nanoparticles (nZVI) used in nanoremediation. in *The 14th International Conference on Environmental Effects of Nanoparticles and Nanomaterials - ICEENN 2019* (ICEENN, 2019).
219. Wiener, A. Cascading Column System: Improved Susceptibility sensors - Poster. in *Nanoremediation for Soil and Groundwater Clean-up - Possibilities and Future Trends, Frankfurt am Main, Germany* (2016).
220. Vecchia, E. D., Luna, M. & Sethi, R. Transport in Porous Media of Highly Concentrated Iron Micro- and Nanoparticles in the Presence of Xanthan Gum. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 8942 (2009).
221. Howard, A. G. *et al.* On the challenge of quantifying man-made nanoparticles in the aquatic environment. *J. Environ. Monit.* **12**, 135 (2010).
222. Herbert, C. G. & Johnstone, R. A. W. *Mass Spectrometry Basics.* (CRC Press, 2002).
223. Hoffmann, E. de & Stroobant, V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications.* (John Wiley & Sons, 2013).
224. Mestek, O. *Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.* (VŠCHT Praha, Ústav analytické chemie, 2010).
225. Meermann, B. *et al.* Application of stable isotopes and AF4/ICP-SFMS for simultaneous tracing and quantification of iron oxide nanoparticles in a sediment–slurry matrix. *J. Anal. At. Spectrom.* **31**, 890 (2016).

226. von der Kammer, F. *et al.* Analysis of engineered nanomaterials in complex matrices (environment and biota): General considerations and conceptual case studies. *Environ. Toxicol. Chem.* **31**, 32 (2012).
227. Gondikas, A. P. *et al.* Release of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from sunscreens into surface waters: A one-year survey at the old danube recreational lake. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 5415 (2014).
228. Praetorius, A. *et al.* Single-particle multi-element fingerprinting (spMEF) using inductively-coupled plasma time-of-flight mass spectrometry (ICP-TOFMS) to identify engineered nanoparticles against the elevated natural background in soils. *Environ. Sci. Nano* **4**, 307 (2017).
229. Lebed, P. J., Jensen, K. & Oughton, D. Rare earth elements signatures as a nanoparticles tracing strategy in the environment. in *NanoRem 1* (2016).
230. Chiche, D., Digne, M., Revel, R., Chanéac, C. & Jolivet, J.-P. Accurate Determination of Oxide Nanoparticle Size and Shape Based on X-Ray Powder Pattern Simulation: Application to Boehmite AlOOH. *J. Phys. Chem. C* **112**, 8524 (2008).
231. Rónavári, A. *et al.* Impact of the morphology and reactivity of nanoscale zero-valent iron (NZVI) on dechlorinating bacteria. *Water Res.* **95**, 165 (2016).
232. Petala, E. *et al.* Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* **261**, 295 (2013).
233. Slovák, P. Příprava hybridních materiálů na bázi železa a/nebo uhlíku pro environmentální aplikace. (Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, 2018).
234. Doriguetto, A. C. *et al.* Characterization of a natural magnetite. *Phys Chem Miner.* **30**, 249 (2003).
235. Feng, X. *et al.* Effects of phosphate and silicate on the transformation of hydroxycarbonate green rust to ferric oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **171**, 1 (2015).

236. Taylor, R. M. Formation and properties of Fe(II)Fe(III) hydroxy-carbonate and its possible significance in soil formation. *Clay Miner.* **15**, 369 (1980).
237. Roh, Y., Lee, S. Y. & Elless, M. P. Characterization of corrosion products in the permeable reactive barriers. *Environ. Geol.* **40**, 184 (2000).
238. Antony, H., Legrand, L. & Chaussé, A. Carbonate and sulphate green rusts-Mechanisms of oxidation and reduction. *Electrochim. Acta* **53**, 7146 (2008).
239. Liu, Y., Choi, H., Dionysiou, D. & Lowry, G. V. Trichloroethene Hydrodechlorination in Water by Highly Disordered Monometallic Nanoiron. *Chem. Mater.* **17**, 5315 (2005).
240. Kumpiene, J. *et al.* Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. *Environ. Pollut.* **144**, 62 (2006).
241. Chen, R., Chen, J., Hong, M. & Zhang, W. Formation of chukanovite in simulated groundwater containing. *Environ. Technol.* **37**, 2786 (2016).
242. Marszalek, M. Chapter 12 - Mössbauer Spectroscopy: Basic Principles and Practical Guide to Exotic Mössbauer Isotopes. in *Micro and Nano Technologies* (eds. Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A. K. & Mishra, R. K. B. T.-S. M. for N. C.) 321–367 (Elsevier, 2017). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00012-1>.
243. Fultz, B. Mössbauer Spectrometry. in *Characterization of Materials* (ed. Kaufmann, E.) (John Wiley, 2011).
244. Klimkova, S. *et al.* Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching. *Chemosphere* **82**, 1178 (2011).
245. Jarošová, B. *et al.* Can zero-valent iron nanoparticles remove waterborne estrogens? *J. Environ. Manage.* **150**, 387 (2015).
246. Drissi, S. H. & Abdelmoula, M. The Preparation and Thermodynamic Properties of Fe(II)-Fe(III) Hydroxide-Carbonate (Green Rust 1); Pourbaix Diagram of Iron in Aqueous Media. **37**, 2025 (1995).
247. Hradilová, V. Špičkové olomoucké centrum vyvíjí vlastní spektrometry. *Právo* (2013).
248. Laborda, F. *et al.* Detection, characterization and quantification of inorganic engineered

- nanomaterials: A review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples. *Anal. Chim. Acta* **904**, 10 (2016).
249. Mezníková, L. Dny elektronové mikroskopie. *Oddělení spolupráce a rozvoje | Magistrát města Brna* <https://dem.brno.cz/> (2020).
250. Koschitzky, H. P. & Barczewski, B. VEGAS: A research facility for subsurface remediation at the University of Stuttgart and a research framework. in *Contaminated soil '98: proceedings of the Sixth International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, 17-21 May 1998, Edinburgh, UK*. 1298 (T. Telford, 1998).
251. Miyajima, K., Braun, J., Kvapil, P. & Slunský, J. *Migration and Reaction of NANOFER STAR in the Large Scale VEGAS Flume*. (2016).
252. Lhotský, O. & Koppová, H. *Projekt pilotní zkoušky aplikace částic nulamocného železa v areálu společnosti FARMAK, a.s.* (2016).
253. Brumovský, M. *et al.* Sulfidated nano-scale zerovalent iron is able to effectively reduce in situ hexavalent chromium in a contaminated aquifer. *J. Hazard. Mater.* **405**, 124665 (2021).
254. Dolinová, I. *et al.* Dynamics of organohalide-respiring bacteria and their genes following in-situ chemical oxidation of chlorinated ethenes and biostimulation. *Chemosphere* **157**, 276 (2016).
255. Lee, S. & Xu, H. The crystal structure and Gibbs free energy of formation of chukanovite as an oxidation product of carbon steel in human liver. *Chem. Geol.* **488**, 180 (2018).
256. Koo, T. & Kim, J. Controls on the Formation and Stability of Siderite (FeCO<sub>3</sub>) and Chukanovite (Fe<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>) in Reducing Environment. *Minerals* **10**, 156 (2020).
257. Morrison, S. J., Metzler, D. R. & Dwyer, B. P. Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: reaction progress modeling. *J. Contam. Hydrol.* **56**, 99 (2002).
258. Lo, I. M. C., Lam, C. S. C. & Lai, K. C. K. Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr(VI) removal. *Water Res.* **40**, 595 (2006).

259. Rahmani, A. R., Samadi, M. T. & Noroozi, R. Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorption onto synthetic nano size zerovalent iron (nZVI). *World Acad. Sci. Eng. Technol.* **74**, 80 (2011).
260. Wu, Y., Zhang, J., Tong, Y. & Xu, X. Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-stabilized Fe<sup>0</sup> nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **172**, 1640 (2009).
261. Phillips, D. H., Watson, D. B., Roh, Y. & Gu, B. Mineralogical characteristics and transformations during long-term operation of a zerovalent iron reactive barrier. *J. Environ. Qual.* **32**, 2033 (2000).
262. Refait, P. *et al.* Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions. *Electrochim. Acta* **79**, 210 (2012).
263. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides. The Iron Oxides* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003). doi:10.1002/3527602097.
264. Phillips, D., Gu, B., Watson, D. & Roh, Y. Impact of sample preparation on mineralogical analysis of zero-valent iron reactive barrier materials. *J. Environ. Qual.* **32**, 1299 (2003).
265. O'Loughlin, E. J., Gorski, C. A. & Scherer, M. M. Effects of Phosphate on Secondary Mineral Formation During the Bioreduction of Akaganeite ( $\beta$ -FeOOH): Green Rust Versus Framboidal Magnetite. *Curr. Inorg. Chem.* **5**, 214 (2015).
266. Li, F., Chen, J., Liu, C., Dong, J. & Liu, T. Effect of iron oxides and carboxylic acids on photochemical degradation of bisphenol A. *Biol. Fertil. Soils* **42**, 409 (2006).
267. Li, S., Cai, J., Mei, Y., Ren, Y. & Qin, G. Thermal Oxidation Preparation of Doped Hematite Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting. *Int. J. Photoenergy* **2014**, 6 (2014).

## 9. PŘÍLOHY

Skácelová, P., Lebed, P., Filip, J., Oughton, D. & Zbořil, R. Tracing of iron nanoparticles using an elemental signatures approach: laboratory and field-scale verification. *Environ. Sci. Nano* **7**, 623 (2020).

Skácelová, P. & Filip, J. *Tool IV: Monitoring of nZVI Migration and Fate in the Groundwater Conditions*. v *Nanoscale Zero-Valent Iron Particles for Water Treatment: From Basic Principles to Field-Scale Applications* (eds. Filip, J., Cajthaml, T., Najmanová, P., Černík, M. & Zbořil, R.) 19 (Springer International Publishing, 2020). doi:10.1007/978-3-030-29840-1.

Phenrat, T., Skácelová, P., Petala, E., Velosa, A. & Filip, J. *Nanoscale Zero-Valent Iron Particles for Water Treatment: From Basic Principles to Field-Scale Applications*. v *Nanoscale Zero-Valent Iron Particles for Water Treatment: From Basic Principles to Field-Scale Applications* (eds. Filip, J., Cajthaml, T., Najmanová, P., Černík, M. & Zbořil, R.) 19 (Springer International Publishing, 2020). doi:10.1007/978-3-030-29840-1.

PAPER



Cite this: *Environ. Sci.: Nano*, 2020, 7, 623

## Tracing of iron nanoparticles using an elemental signatures approach: laboratory and field-scale verification†

Petra Skácelová, <sup>a</sup> Pablo Lebed,<sup>b</sup> Jan Filip, <sup>\*a</sup>  
Deborah Oughton <sup>b</sup> and Radek Zbořil <sup>a</sup>

Nano-scale zero-valent iron (nZVI) is highly-attractive material that is widely studied and used for pollution abatement, and thus it is one of the most abundant types of engineered nanoparticles introduced into the environment. Nevertheless, there is still a lack of information about the extent of nZVI migration and fate in real groundwater conditions and associated environmental impact and risks related to its introduction into the groundwater/soil. The present paper proposes a new analytical approach based on a multi-elemental signatures (ICP-MS analyses of trace elements in particular nZVI type and soil/groundwater samples) enabling easy tracing of nZVI and their transformation products, as well as their distinguishing from background colloids. A multi-elemental signatures approach was verified under laboratory conditions (in a large-scale sand-filled tank) and subsequently verified at three contaminated sites remediated with nZVI. Multivariate data analysis on 39 elements, such as principle component analysis (PCA), demonstrates that the method can be used to observe changes in signatures over time and it enabled us to confirm the presence of nZVI in monitoring wells. PCA analysis indicated that lanthanides are particularly suitable for tracing nZVI particles.

Received 15th July 2019,  
Accepted 3rd January 2020

DOI: 10.1039/c9en00799g

rs.li/es-nano

### Environmental significance

Remediation techniques based on zero-valent iron nanoparticles have been attracting the interest of both scientists as well as practitioners. However, little is known about the fate and distribution of nZVI in the aquifer. Despite promising technical results, concerns about environmental side-effects can impact the acceptability of nanoremediation by public and regulatory bodies. Therefore, selective and robust techniques for nZVI tracing within the environment can support evaluation of their environmental impact. The application of ICP-MS multi-elemental signatures, enables the signatures of nanoparticles to be distinguished from those of the soil background. Tests at remediation sites, with the support of multivariate statistics, such as principle component analysis (PCA), demonstrates that the method can be used to observe changes in signatures over time. The method should support technical evaluation of the efficiency of nZVI application as well as to (dis)prove any impact on the environment.

### Introduction

Nano-scale zero-valent iron (nZVI) has a great potential within water and soil remediation<sup>1–4</sup> and is one of the most abundant types of engineered nanoparticles (ENPs) deliberately released to the environment.<sup>5</sup> The past two decades have seen a number of pilot tests as well as full-scale remediation applications, however there has also been

increased concern about the possible side effects of zero-valent iron (ZVI).<sup>6,7</sup> Compared to micro-scale ZVI (mZVI), nZVI is highly mobile and more reactive than its micron-sized counterparts due to its nano-dimension and high surface area-to-volume ratio. The combination of its reductive properties and capacity for sorption of degradation/reduction products have made nZVI an attractive choice in the treatment of polluted groundwater/soil; and the usefulness of remediation techniques based on nZVI has been supported by a number of the successful pilot- and full-scale applications mainly in the USA and Europe.<sup>5,8</sup>

In order to evaluate the transport behaviour and fate of nZVI in the environment and to optimize the remediation technology performance, there is a need for precise and reliable monitoring data. Such data are also necessary to evaluate the potential for negative environmental impact and risk-assessment.<sup>9</sup> Although some studies concluded that nZVI in low concentrations would not be harmful to bacteria and

<sup>a</sup> Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacký University Olomouc, Šlechtitelů 27, Olomouc, Czech Republic. E-mail: jan.filip@upol.cz; Tel: +420 585 634 959

<sup>b</sup> Faculty of Environmental Sciences and Natural Resource Management, Norwegian University of Life Sciences, NO-1432 Ås, Norway

† Electronic supplementary information (ESI) available: Basic reactions of nZVI with water, additional figures (large-scale sand-filled tank experiment, changes in level of iron in groundwater taken from the monitoring wells at the three localities) and tables (measurement parameters for the individual elements and their concentrations) as mentioned in the text. See DOI: 10.1039/c9en00799g

aqueous organisms,<sup>10–12</sup> others showed that nZVI could represent a potential risk as they can cause oxidative stress and cell membrane disruption.<sup>13–15</sup> A recent review concluded that there is still a lack of information about the broader ecological impacts of nanoparticles, particularly considering the more extensive use of nZVI in the near future.<sup>16</sup>

Identification and characterisation of nanoparticles is a challenging task in any natural media, and especially so for nZVI due to the ubiquitous presence of natural Fe and colloids.<sup>17</sup> Current methods for on-site evaluation of nZVI migration and remediation efficiency are indirect and based on the measurement of water chemistry parameters. For example, the pH, ORP, total Fe and dissolved Fe<sup>2+</sup> or H<sub>2</sub> evolution can be measured within a system of monitoring wells following an injection of nZVI into the subsurface. Alternatively, the presence of an artificially added tracer or a decrease in the concentration of target contaminants can be also used as a marker of nZVI migration. However, all the above mentioned monitoring methods only evaluate the impact of the remediation process and do not directly determine the presence of nZVI particles (and their reaction products) in the treated aquifer.<sup>18</sup> Alternative analytical methods such as microscopic (SEM, TEM) and spectroscopic techniques (AAS, ICP-MS, Mössbauer spectroscopy, XRD) or a combination of spectroscopy and separation methods (FFF-ICP-MS, single particle ICP-MS) could provide more direct evidence of nZVI in collected samples.<sup>19–21</sup>

The majority of techniques described in the literature as applicable for the analysis of ENPs in complex matrix suffer from an inability to distinguish ENPs from naturally occurring colloids in the environmental background. A number of ENPs labelling techniques have been proposed,<sup>22</sup> including radiolabelling,<sup>23,24</sup> isotope labelling<sup>25,26</sup> and fluorescence labelling,<sup>27</sup> however all pose some risk of physical/chemical modification of the ENPs and are limited mostly to (eco)toxicological studies under well-defined experimental conditions.<sup>22</sup> Moreover, only a subsample of nanoparticles from total amount of injected nZVI can be labelled and this does not necessarily represent the general behaviour of nZVI in the subsurface. Alternative techniques make use of the ratios of elements naturally present in ENPs as a non-invasive tracing approach. Gondikas *et al.*<sup>28</sup> and Praetorius *et al.*<sup>29</sup> developed a method based on single particle ICP-MS, originally proposed by von der Kammer *et al.*<sup>20</sup> The method has been applied to distinguish between artificially introduced and naturally occurring NPs, initially to trace TiO<sub>2</sub> nanoparticles in natural lake samples<sup>28</sup> and in the latter case for soil samples artificially spiked by CeO<sub>2</sub> nanoparticles.<sup>29</sup> Building on this approach, Vidmar *et al.*<sup>30</sup> demonstrated that single particle ICP-MS could be used to determine nZVI in Milli-Q water as well as in the effluent water from a small biological wastewater treatment plant. Their study introduced a new analytical methodology, that addressed the sedimentation/aggregation and oxidation of commercial nZVI in comparison to Cd<sup>2+</sup> removal efficiency in

three different types of water.<sup>30</sup> Other research teams have developed and tested detection of ENPs using their stable isotopic ratios<sup>31,32</sup> within an ecotoxicological study. However, a signatures-based analysis utilising the properties of existing nZVI could be both more representative and reliable than labelling techniques since it can be used to study the overall behaviour of the bulk material, and without risk of modification of the chemical properties of the nanoparticles.

In the present study, we combine detailed elemental analysis with a multivariate analysis using principal component analysis (PCA) in order to track nZVI during and after remediation. Instead of a simple measurement of total iron, 39 trace elements contained in nZVI and/or background soils were measured in samples of the groundwater + sediment mixture (the full list is detailed in Table S1 in ESI†). The main objective was to develop a robust analytical method for nZVI tracing that is independent of a) nZVI aggregation, surface oxidation and structural transformation after its introduction into the environment and b) background characteristics, *i.e.* soil and water chemistry and hydrogeological parameters, as well as highly variable geological environment with elevated concentration of Fe. Our hypothesis was that the combination of elemental signature measurement and multivariate analysis by means of PCA would provide a powerful tool for differentiation between natural and artificially introduced ENPs. The method was first tested during a large-scale tank test, and then applied at three different field sites where nZVI particles had been applied for full-scale remediation. To the best of our knowledge, this is the first time that such an analytical approach has been applied for monitoring of nZVI during field-scale remediation activity.

## Materials and methods

### Iron particles

Three different types of commercial iron particles were used during the study; two types of nano-scale ZVI (NANOFER 25P and NANOFER STAR from NANOIRON, Židlochovice, Czech Republic) and one type of micro-scale ZVI (Ferox Flow from Hepure, Flemington, US). Both types of the nZVI particles have been previously characterized in detail by Soukupova *et al.*<sup>33</sup> and Kašlík *et al.*<sup>34</sup> Pyrophoric nZVI nanoparticles (NANOFER 25P) and air-stable nZVI nanoparticles (NANOFER STAR) showed size distribution of 30–80 nm for both types, and surface area of 27 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and 13 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectively.<sup>33,34</sup> Micro-scale ZVI particles consisted of 100–150 μm large particles with a BET surface area of 0.97 ± 0.01 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (information provided by the producer).

### Large-scale laboratory test in a sand-filled tank

The proposed methodology of nZVI tracing was first tested under controlled laboratory conditions at the VEGAS tank facility (Research Facility for Subsurface Remediation, University of Stuttgart, Germany). Briefly, pore-water was sampled before, during and after a migration test in which



10 kg of nZVI (NANO FER STAR) was injected into a  $16 \times 1 \times 3$  m ( $l \times w \times h$ ) sand-filled tank.<sup>35,36</sup> To enhance nZVI migration ability, nanoparticles were suspended in carboxymethyl cellulose solution (CMC; final CMC concentration equal to  $5 \text{ g L}^{-1}$  and nZVI concentration equal to  $10 \text{ g L}^{-1}$ ). After the application, samples of the sand matrix, nZVI suspension and sand/nZVI mixtures were collected and stored in a cooling room at  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  prior to their handling and analysis. The sampling procedure is documented in Fig. S1 (ESI<sup>†</sup>).

### Field tests

The field samples of groundwater + sediment mixtures were taken during the period from 2014 to 2016 at the following three sites remediated by nZVI and nZVI + mZVI mixture. An overview of the field sites is provided in Table 1. Fig. 1 shows maps of the sites with the location of injection points and monitoring wells.

The first site “Spolchemie 1” is situated in the southwestern part of a chemical factory in Ústí nad Labem, the Czech Republic. The water table is 4 m below ground level (bgl) at this location and the groundwater stream flows into the river Bilina with a velocity of  $\sim 0.2$  m per day. The aquifer consists of quaternary sand and gravel with a thickness of about 10 m. Groundwater and soil are characterized by a high concentration of chlorinated hydrocarbons (CHCs), primarily perchloroethylene (PCE), reaching up to  $40 \text{ mg L}^{-1}$ . The site has been remediated twice using nZVI in last five years. The first injection of 200 kg of surface stabilized nZVI (NANO FER 25S which is produced by dispersion of NANO FER 25P with an organic stabilizer; suspension concentration  $2.2 \text{ g L}^{-1}$ ) was performed in November 2014. In October 2015 a further 300 kg of activated nZVI with an oxidic layer (NANO FER STAR, suspension concentration  $5 \text{ g L}^{-1}$ ) without surface stabilization was applied at the same location.<sup>37</sup>

The second site “Solvay” is situated in the area of a former mercury cell chlor-alkali plant in Bad Zurzach, Switzerland. The site is contaminated predominantly by CHC that strongly affects its primary groundwater receptor – the river Rhine – which is approx. 200 m downstream. The geological profile is characterized by 16.5 m of alluvial sand and gravel with the groundwater level about 13 m bgl. The locality was treated using a water-suspended mixture of NANO FER STAR and micron-sized ZVI (nZVI + mZVI) in October 2016.

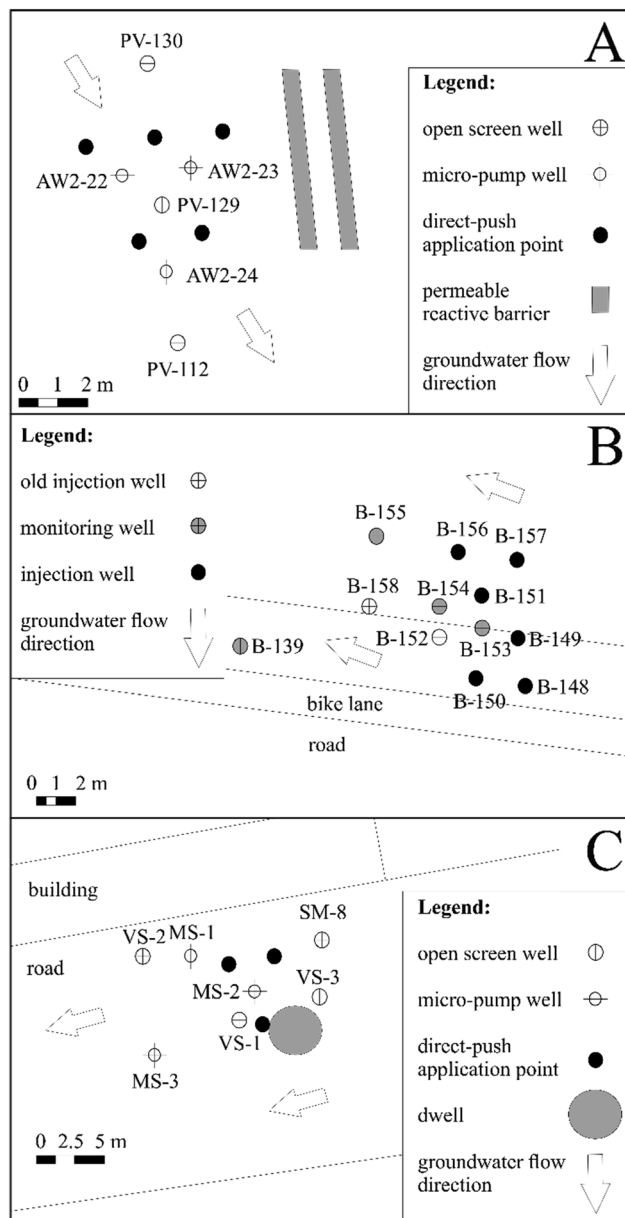
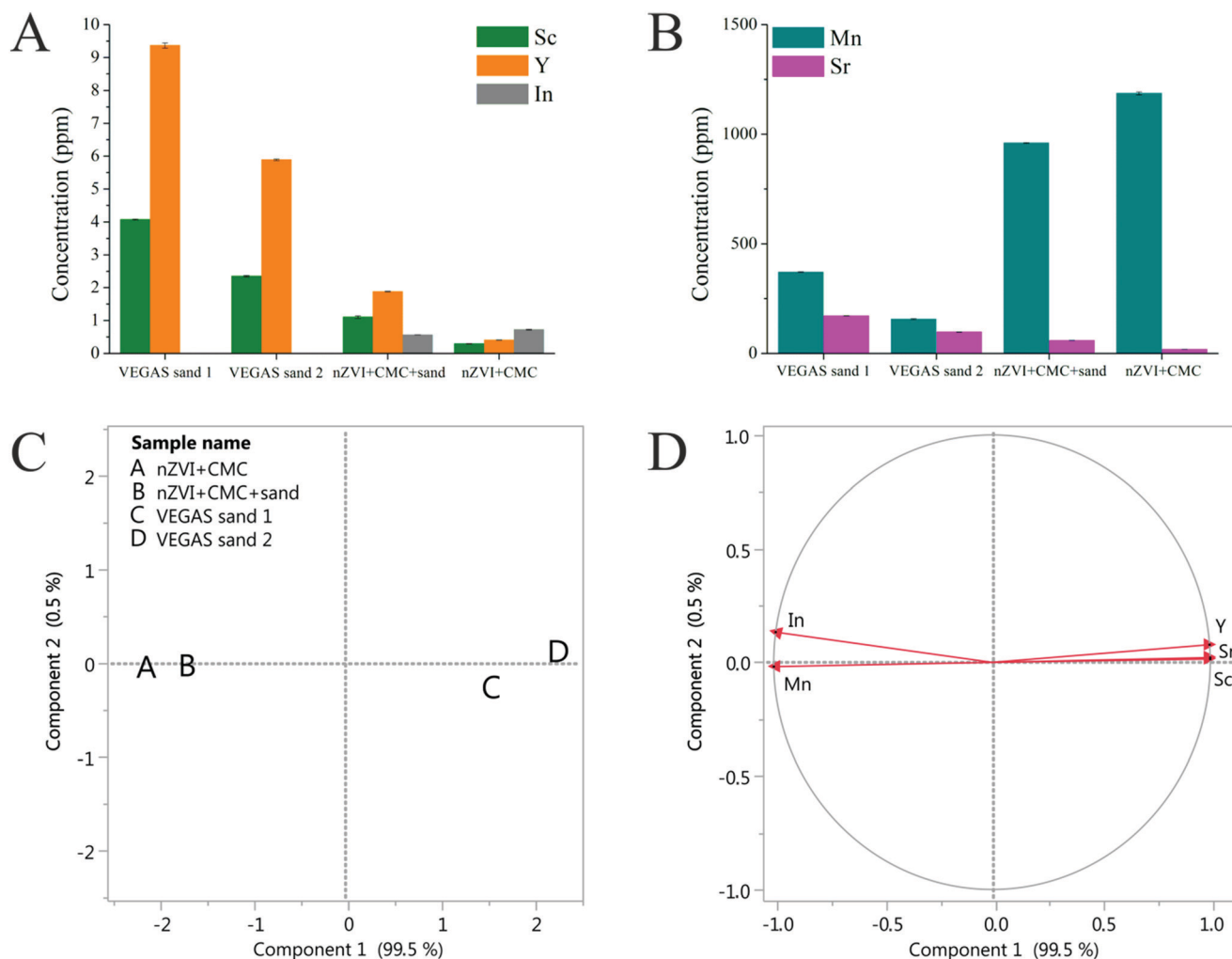


Fig. 1 Locations of the monitoring and application wells at (A) Spolchemie 1, (B) Solvay and (C) Farmak treated sites.

The third site “Farmak” is situated in the chemical factory in Olomouc, the Czech Republic, where 150 kg of non-stabilized nZVI (NANO FER 25 which is produced by dispersion of NANO FER 25P without stabilization; suspension

Table 1 List of remediated sites used for sampling in this study

	Site		
	Spolchemie 1	Solvay	Farmak
Contaminant	CHCs (particularly PCE)	CHCs (particularly PCE, TCE, and HCA)	CHCs (particularly TCE)
Remediation year	2014/2015	2016	2016
ENPs used	NANO FER 25S/NANO FER STAR	NANO FER STAR + ZVI (nZVI + mZVI)	NANO FER 25
Injected ENPs mass	200 kg/300 kg	500 kg	150 kg
Concentration of injected suspension	$2.2 \text{ g L}^{-1}/5 \text{ g L}^{-1}$	$10 \text{ g L}^{-1}$	$20 \text{ g L}^{-1}$



**Fig. 2** A and B – bar graphs showing changes in elemental concentration within the samples; C – PCA scatter plot displaying elemental signatures of ENPs (nZVI + CMC) and sample after the injection (nZVI + CMC + sand) in left quadrants far from elemental signatures of VEGAS matrix (sand) in right quadrants; D – PCA arrow plot.

concentration  $20 \text{ g L}^{-1}$ ) was applied in September 2016. The locality is polluted by CHCs, mainly trichloroethene (TCE), in concentrations of up to hundreds of  $\text{mg L}^{-1}$ . The sediment (with thickness exceeding 20 m) is formed by quaternary sand and gravel with clay fractions.

### Sampling procedures and sample treatment

The samples collected from the tank experiment in VEGAS were preserved by the addition of 0.1% nitric acid and transported/stored in a cool box. Subsequently, they were dried at  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  and digested in an MLS 1200 Mega microwave (Milestone, Shelton, US). The microwave digestion was performed following the method ISO 11466:1995 “Soil quality—Extraction of trace elements soluble in *aqua regia*”. Concentration levels of five selected elements (Sc, Sr, Y, Mn, In) were measured using a 7700x ICP-MS (Agilent Technologies, Santa Clara, US). These particular elements were chosen on the basis that they are abundant trace

elements in nZVI particles (Mn, In) or in the VEGAS sand matrix (Sc, Sr, Y).

Groundwater containing suspended particulate matter was sampled from the saturated zone of monitoring wells at the field sites using automatic or manual peristaltic pumps (from the bottom of the wells, depth 5–15 m bgl), immediately preserved with 0.1% nitric acid (Spolchemie 1 site, Solvay site) or 0.1% hydrochloric acid (Farmak site) and stored in 1 L polyethylene bottles at  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Samples of the ENPs suspensions applied at the sites were handled and stored in the same way. Sample digestion was carried out according to a standard procedure:<sup>38</sup> the samples (*i.e.*, non-filtered samples of water with suspended particulate matter) were homogenized and a 1 mL fraction was digested employing an acid digestion. The sample fraction was mixed with 1 mL of ultrapure  $\text{HNO}_3$  and 100  $\mu\text{L}$  of internal standard solution ( $2.5 \text{ mg L}^{-1}$  In) and placed into the oven for 3 hours at  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Subsequently, the mixture was diluted to 10 mL and analysed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

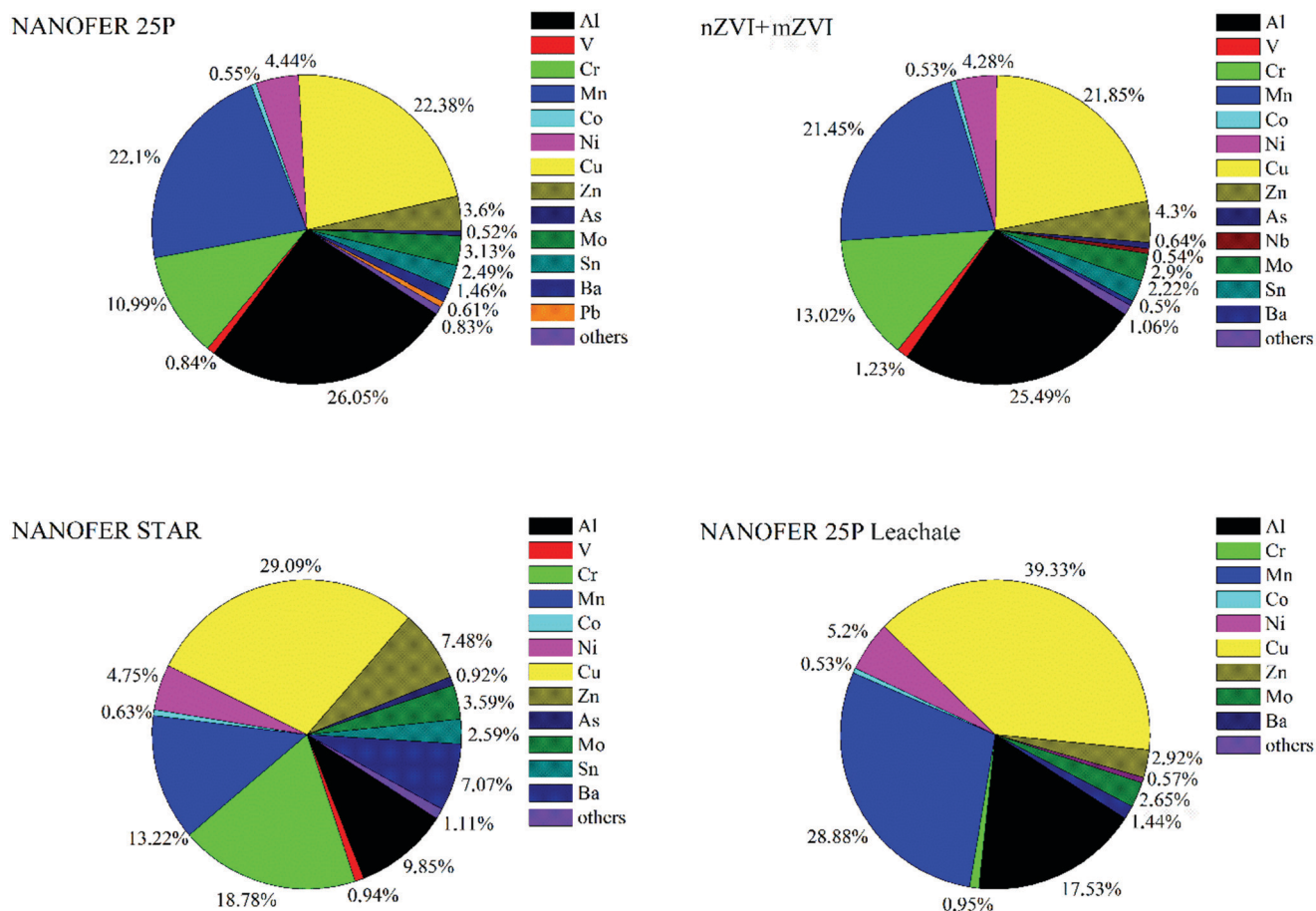


Fig. 3 Multi-elemental signatures of nZVI after dissolution and multi-elemental signature of nZVI leachate (bottom-right pie graph). All the materials were used at the studied field sites.

The volume of all the collected samples was from 0.5 to 1 L; all the ICP-MS measurements were performed in triplicates.

Further laboratory experiments were carried out on NANOFER 25P particles (*i.e.*, powder precursor of NANOFER 25S and NANOFER 25 suspensions) to evaluate possible changes in ENPs signatures during leaching (partial dissolution of nanoparticles). The particles were shaken with deionised water for 7 days under ambient conditions and the obtained leachate was filtrated through a 0.22  $\mu\text{m}$  PES syringe filter (Lubitech Technologies, Shanghai, China). Since at given concentrations the nanoparticles will be highly aggregated in deionised water, the 0.22  $\mu\text{m}$  cut-off is sufficient to be representative of dissolved elements. Then, 1 mL of leachate was mixed with 1 mL of ultrapure  $\text{HNO}_3$  and 10  $\mu\text{L}$  in the internal standard solution. All the chemicals used during sample preparation and analysis were ICP-MS grade quality.

#### ICP-MS measurement

ICP-MS trace analysis of all field samples was carried out using an 8800 Triple Quadrupole ICP-MS (Agilent Technologies, Santa Clara, US). The ICP-MS method enabled the consequent evaluation of concentrations of a total

number of 39 elements in each sample. In order to minimize spectral interferences, three different collision gases (helium, oxygen and ammonia) and variable mass shift values between the two quadrupoles were used. For all the three gas modes, the following parameters of the plasma were set: RF power 1.6 kW, RF voltage 1.8 V and carrier gas flow rate 1.05  $\text{L min}^{-1}$ .

External calibration was performed using a complex mixture of ICP-MS standards (Merck Darmstadt, Germany), diluted in 10% solution of  $\text{HNO}_3$ . To control for sample matrix and instrumental drift an internal standard (0.025  $\text{mg L}^{-1}$  of In) was added to all the calibration solutions as well as to all samples measured. Moreover, the baseline drift was checked after every 10 measurements and the data obtained were corrected with respect to the shift of the blank signal. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were calculated according to the equation:<sup>39</sup>

$$\text{LOD/LOQ} = F \times \frac{\text{S.D.}}{b}, \quad (1)$$

where  $F$  is a factor of 3.3 or 10 for LOD and LOQ, respectively; S.D. is the standard deviation of the blanks and  $b$  is the slope of the regression line. Measurement characteristics for each element of interest are summarized in Table S1.†

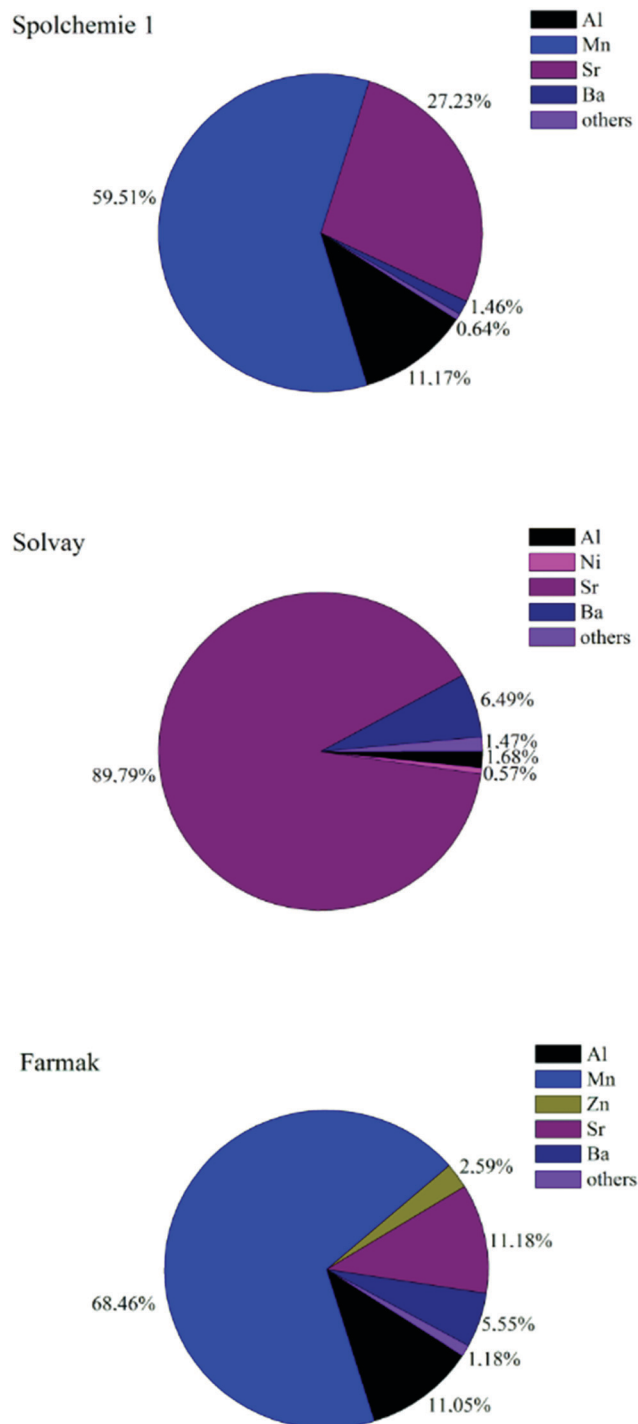


Fig. 4 Multi-elemental signatures of backgrounds (note, for particular elements, the same colors as in Fig. 3 are used).

### Statistical analysis

Statistical analysis was performed by applying JMP software (SAS Campus Drive, Cary, US). The multivariate data analysis, namely principal component analysis, was accomplished in order to investigate trends and changes within the monitoring wells (or sampling ports of the tank experiment) before and after the application of ENPs at the studied sites.

Firstly, ratios of the measured trace elements concentrations in the samples of groundwater + sediment mixtures (elemental signatures) were established based on the equation:

$$\text{Elemental Ratio [\%]} = 100 \times \frac{c_e [\mu\text{g L}^{-1}]}{\sum_{e=1}^{39} c_e [\mu\text{g L}^{-1}]}, \quad (2)$$

where  $c_e$  is concentration of the particular element in the sample and  $\sum_{e=1}^{39} c_e$  is sum of concentrations of all 39 measured trace elements.

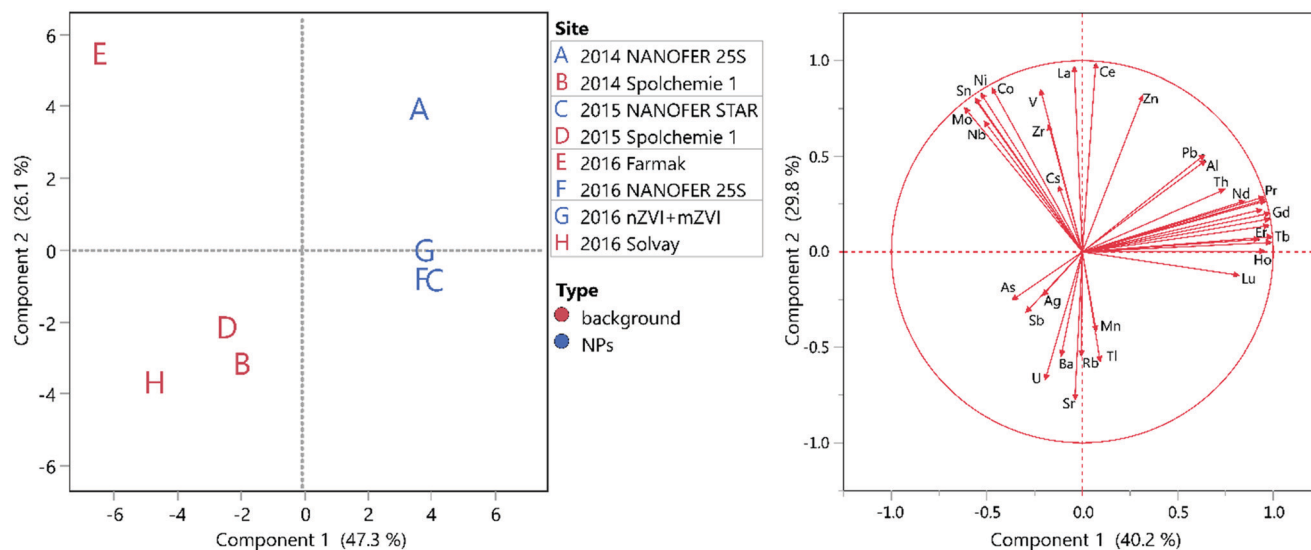
Subsequently, the matrix containing these ratios (variables) depending on sample origin and dating (observations) was created and principle components (PCs) were generated. The PCA quality evaluation was based on eigenvalues and scree plot. For data context and dependence assessment, the 2D/3D scatter plots, as well as matrix characteristics, were analysed.

## Results and discussion

### The elemental changes in a sand-filled tank

The experimental approach and data analysis methodology were first tested under controlled and well-defined conditions in a sand-filled tank. Since the tank contained a much more homogeneous matrix than that at the field sites, the method was tested with only a few selected elements: Mn, Sc, Sr, In and Y. The change in concentration of these elements following nZVI injection is shown in Fig. 2, parts A and B. Two main trends could be observed: concentrations of some elements decreased (Sc, Sr, Y) and some elements increased (Mn, In) in the treated sand. The first change was a consequence of soil dilution caused by the volume of water injected and the second change was due to the presence of the nanomaterial used. This information could be better represented by applying PCA using proportional concentration data (ESI,† Table S2) of the same elements as described by the eqn (2). Fig. 2C shows changes in the elemental signature of the VEGAS matrix after nZVI injection. Two samples of the matrix (VEGAS sand 1 and VEGAS sand 2) are compared with the sample of the injected material (nZVI + CMC) and with the sample collected from the tank (nZVI + CMC + sand). As expected, the signatures of sand before treatment (C, D) shifted towards the signature of injected nanoparticles (A) after treatment (B). Fig. 2D shows the specific correlation between the five elements, wherein the decreasing elements Sc, Sr and Y and increasing elements Mn and In formed two clear and opposing groups. These simple graphs demonstrate how PCA acts as a visual aid to interpret multiple responses (multiple elements) and also to test whether the approach could correctly describe a simple phenomenon such as that tested. Although in this case, the variance accumulated by component 1 (99.5%) made the use of a multivariate analysis approach unnecessary, it is presented as a methodology validation.





**Fig. 5** PCA scatter plot (left) showing the significant differences between multi-elemental signatures of ENPs and backgrounds. The axes correspond to the main PCA components (as explained using corresponding variables factor map at right part: the longer is the line in the direction of the principal component, the more significant is the contribution of the particular element). The background samples taken on the remediated sites and corresponding ENPs applied immediately afterwards are assembled into pairs in the grey boxes in the legend (A + B, C + D, E + F, G + H). If signatures of the ENP and those of the related background are situated in different quadrants of the PCA plot, it proves their dissimilarity (they can be distinguished by PCA analysis).

### Elemental signatures of ZVI-materials

The basic requirement needed to be met when tracing ENPs in the environment is an elemental signature different to that of the background matrix. The ICP-MS analysis of the different ZVI-materials applied at the sites, and the resultant trace-elemental ratios (elemental signatures) for these materials are shown in Fig. 3. For each sample, the sum of concentrations of 39 analyzed elements was calculated. Based on this value, relative percentages of particulate trace elements were established. In the pie graphs, only the elements accounting for  $\geq 5\%$  are listed (the rest of the 39 elements accounting for  $< 5\%$  are included as “others”).

The elemental signature of NANO FER STAR (produced in 2015) differs from the other iron-based materials – NANO FER 25P and nZVI + mZVI mixture (prepared in 2016) – that show very similar trace-element signatures. The dominant trace elements in all kinds of nZVI were found to be copper and chromium together with manganese and aluminium (albeit in varying ratios).

Comparison of the signatures of pristine nZVI particle against leachates (*i.e.*, after 7 days of nZVI corrosion in deionized water) showed contrasting behaviour of some elements. Relative concentrations of V, Cr, As, Mo, Sn and Pb were lower in leachates compared to pristine particles, while Al, Mn, Cu and Ba were higher in leachates. This indicate preferential dissolution of Al, Mn, Cu and Ba from the nanoparticle surface during nZVI corrosion (see Fig. 3 and Table S3 in ESI†) and conversely increasing concentration of some other elements (mainly V, Cr, As, Mo, Sn and Pb) in the remaining solid particles. Therefore, such gradual changes in nanoparticle trace-element chemistry has to be taken into

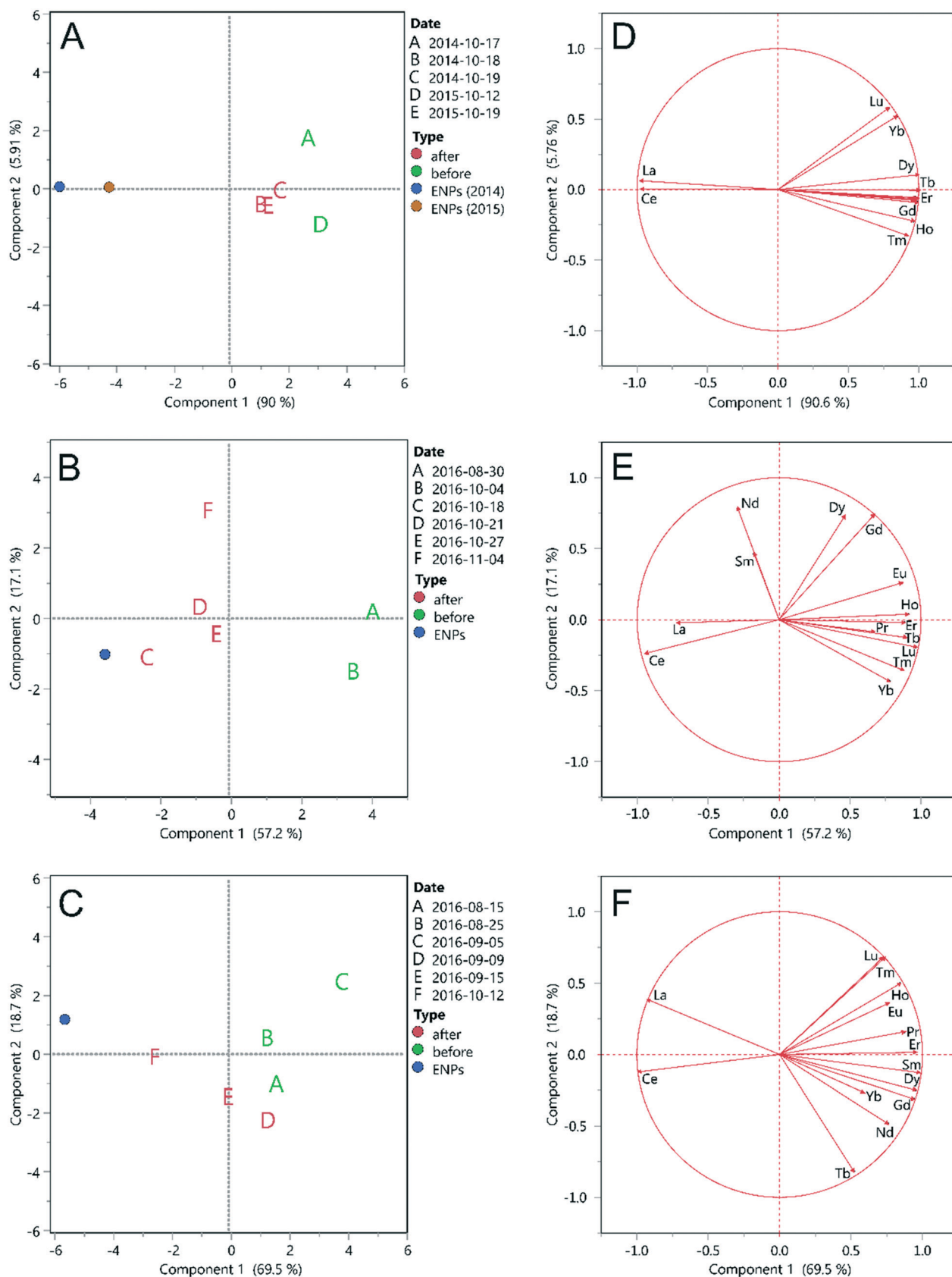
account during long-term monitoring on nZVI migration, even though that the nanoparticle oxidation and dissolution is typically slow in groundwater.<sup>40,41</sup> Nevertheless, the proposed method could be used also for monitoring of partially corroded nZVI particles (*i.e.*, with volume-dominant unchanged iron core) with some limitation.

### Elemental signatures of the background at the field sites

The elemental signatures of groundwater collected from the monitoring wells prior to nanoparticle application (background) showed a clear difference from those of nZVI, with a small number of trace elements prevailing over others. Unsurprisingly, Al, Mn, Sr and Ba dominate in all the background samples and vary in their respective ratios (Fig. 4). These elements are typical for groundwater and natural sediments, Al originating from aluminium silicates and Mn, Sr, Ba arising most probably from sedimentary oxides and carbonates.<sup>42</sup> For each sample, the sum of concentrations of 39 analysed elements was calculated and, based on this value, the relative percentage of each trace element was established. In the pie graphs, only the elements accounting for  $\geq 5\%$  are shown (the remaining elements are included as “others” but they still play an important role in PCA, see below).

### Distinguishing of ENPs from the background

Differentiation of groundwater containing ENPs from the background of environmentally indigenous colloids requires a significantly different signature between the two materials, and the larger the difference, the larger the distance within the 2D/3D data space generated using PCA. As shown in Fig. 5, PCA of the elemental signatures of groundwater +



**Fig. 6** Left part (A–C): changes within the wells demonstrated by PCA; the axes correspond to the main PCA components (as explained using corresponding variables factor maps at right part – D–F). The signatures are ordered chronologically in alphabetical order and coloured according to the type of sample (before/after the nZVI application vs. nZVI signature); the scatter plots belong to the wells PV-129 (A, Spolchemie 1, both injections), B-158 (B, Solvay) and MS-2 (C, Farmak).

sediment mixtures taken at sites before remediation event are clearly distinct from those of nZVI. The signatures of various commercially available nZVI (A, C, F, G in Fig. 5) were mutually comparable but far from background signatures (B, D, E, H in the same Fig. 5).

### Tracing of ENPs using lanthanides

Although lanthanides represented a relatively low fraction of the total elemental concentration in used nZVI particles, PCA analysis indicated that they proved to be particularly suitable for tracing nZVI. For validation of the methodology, the monitoring wells situated close to the nZVI injection points (horizontal distance up to 3 m; Fig. 1) were chosen for sampling. We could expect that these wells would be significantly influenced by the nZVI injection, and results could be compared to the changes in total and dissolved Fe concentration immediately after the nZVI injection (Fig. S2 in ESI†). A summary of results obtained at the three different sites is given in Fig. 6. The PCA matrix was created whereby the data from samples collected before/after the nZVI application as particular observations and the element ratios (signatures) represent the matrix variables. For all sites, a combination of the first three PCs (Component 1, 2 and 3) explains more than 85% of data variance in case of all the sites. Therefore, 3D scatter plots were investigated and 2D scatter plots are presented in order to simplify the visualisation of the PCA results. A significant shift of observations in the direction of nZVI signature confirms the presence and traceability of nZVI within the sampled wells.

Despite the complexity of groundwater chemistry changes caused by the nZVI injection (the higher extent of data set variability is beneficial for the PCs generation since the more variable the data set, the stronger the statistics), the transformation of sample signatures in the direction of nZVI signature is dominated by the changes in lanthanum and cerium concentrations. For all the monitoring wells used in Fig. 6, a rapid increase in the La/Ce level was registered. As a result, the La and Ce percentage contribute strongly to the component 1, which represents more than 90% of the clarified variance for monitoring well PV-129 (site Spolchemie 1, data combined from two injection events). Therefore, lanthanide signatures could be used more effectively for nZVI tracking in groundwater compared to signatures based on 39 elements (see the previous section).

### Changes in multi-elemental signatures during site remediation

PCA using all 39 measured elemental ratios without further selection illustrates the complexity of a remediation event. This statistical analysis was performed for all the monitoring wells sampled (including the close-in wells presented in Fig. 6) at three remediated sites. A significant change in multi-elemental signatures after the nZVI application was observed within the wells close to injection points as well as within the remote wells (more than 10 m downstream;

Fig. 1). However, the transformation of signatures was not in the direction of injected nZVI signatures. This suggests that: a) nZVI did not reach the studied well in a pristine form; and/or b) that there are other predominant changes in groundwater chemistry due to the remediation (*e.g.* groundwater dilution and perturbation caused by the direct-push injection of nZVI suspension). This highlights the value of a multi-elemental signatures approach rather than analyses of Fe alone, or one or two elemental ratios.

## Conclusion

The detailed monitoring of changes in elemental signatures of groundwater + sediment samples collected from monitoring wells before, during and after application of iron-based nanomaterials could represent an innovative and efficient tool for nZVI tracing. The distinct elemental signatures (mainly in terms of lanthanides) of the ENPs as compared to the background mean that the presence of the ENPs can be determined by using elemental signatures of groundwater + sediment mixtures at the remediation sites. The signatures approach was verified at three various field remediation sites proving its robustness and versatility. When employing PCA for data interpretation, investigation of 2D/3D scatter plots can provide essential information about the impact of remediation event. Furthermore, we were able to distinguish between the changes corresponding to a presence of nZVI and effects caused by the application of the remediation material in general.

The methodology proposed for iron-based nanoparticles can be transferred to other industrial nanomaterials, on the assumption that the synthetic materials bear characteristic elemental signatures influenced by precursors as well as their production process. Migration of nanoparticles is different in various (hydro)geological environments and it is beneficial to have a broader analytical tool-box enabling tracing of nZVI for the purposes of remediation consultants. Moreover, being able to document the absence, or below detection limit presence of ENPs in remote monitoring wells, can support both environmental and human risk assessment of the remediation process.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

The authors acknowledge support from the EU-project NANOREM (Taking Nanotechnological Remediation Processes from Lab Scale to End User Applications for the Restoration of a Clean Environment, NMP.2012.1.2-1 FP7 – Grant Agreement No. 309517), the Technology Agency of the Czech Republic “Competence Centres” (TE01020218), the Operational Programme Research, Development and Education – European Regional Development Fund (Project No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000754) of the Ministry of

Education, Youth and Sports of the Czech Republic, and the Internal Student Grant of Palacký University in Olomouc, Czech Republic (Project No. IGA\_PrF\_2019\_026).

## References

- 1 J. Tuček, R. Prucek, J. Kolařík, G. Zoppellaro, M. Petr, J. Filip, V. K. Sharma and R. Zbořil, Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core-Shell Superstructure: Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**, 3027–3038.
- 2 E. Petala, M. Baikousi, M. A. Karakassides, G. Zoppellaro, J. Filip, J. Tuček, K. C. Vasilopoulos, J. Pechoušek and R. Zbořil, Synthesis, physical properties and application of the zero-valent iron/titanium dioxide heterocomposite having high activity for the sustainable photocatalytic removal of hexavalent chromium in water, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 10637–10646.
- 3 S. Klimkova, M. Cernik, L. Lacinova, J. Filip, D. Jancik and R. Zboril, Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching, *Chemosphere*, 2011, **82**, 1178–1184.
- 4 B. Jarošová, J. Filip, K. Hilscherová, J. Tuček, Z. Šimek, J. P. Giesy, R. Zbořil and L. Bláha, Can zero-valent iron nanoparticles remove waterborne estrogens?, *J. Environ. Manage.*, 2015, **150**, 387–392.
- 5 P. Bardos, C. Merly, P. Kvapil and H. P. Koschitzky, Status of nanoremediation and its potential for future deployment: Risk-benefit and benchmarking appraisals, *Remediation*, 2018, **28**, 43–56.
- 6 F. Fu, D. D. Dionysiou and H. Liu, The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review, *J. Hazard. Mater.*, 2014, **267**, 194–205.
- 7 A. S. Adeleye, A. A. Keller, R. J. Miller and H. S. Lenihan, Persistence of commercial nanoscaled zero-valent iron (nZVI) and by-products, *J. Nanopart. Res.*, 2013, **15**, 1418.
- 8 N. C. Mueller, J. Braun, J. Bruns, M. Černík, P. Rissing, D. Rickerby and B. Nowack, Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2012, **19**, 550–558.
- 9 J. M. Pettibone and S. M. Louie, Research highlights: improved understanding of ecological impacts resulting from nanomaterial-based in situ remediation, *Environ. Sci.: Nano*, 2016, **3**, 236–239.
- 10 L. G. Cullen, E. L. Tilston, G. R. Mitchell, C. D. Collins and L. J. Shaw, 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*, 2011, **82**, 1675–1682.
- 11 J. Němeček, P. Pokorný, L. Lacinová, M. Černík, Z. Masopustová, O. Lhotský, A. Filipová and T. Cajthaml, Combined abiotic and biotic in-situ reduction of hexavalent chromium in groundwater using nZVI and whey: A remedial pilot test, *J. Hazard. Mater.*, 2015, **300**, 670–679.
- 12 Y. Xie, H. Dong, G. Zeng, L. Tang, Z. Jiang, C. Zhang, J. Deng, L. Zhang and Y. Zhang, The interactions between nanoscale zero-valent iron and microbes in the subsurface environment: A review, *J. Hazard. Mater.*, 2017, **321**, 390–407.
- 13 M. Bhuvaneshwari, D. Kumar, R. Roy, S. Chakraborty, A. Parashar, A. Mukherjee, N. Chandrasekaran and A. Mukherjee, Toxicity, accumulation, and trophic transfer of chemically and biologically synthesized nano zero valent iron in a two species freshwater food chain, *Aquat. Toxicol.*, 2017, **183**, 63–75.
- 14 Y. S. El-Temsah and E. J. Joner, Ecotoxicological effects on earthworms of fresh and aged nano-sized zero-valent iron (nZVI) in soil, *Chemosphere*, 2012, **89**, 76–82.
- 15 Y. S. El-Temsah, A. Sevcu, K. Bobcikova, M. Cernik and E. J. Joner, DDT degradation efficiency and ecotoxicological effects of two types of nano-sized zero-valent iron (nZVI) in water and soil, *Chemosphere*, 2016, **144**, 2221–2228.
- 16 E. Lefevre, N. Bossa, M. R. Wiesner and C. K. Gunsch, A review of the environmental implications of in situ remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): Behavior, transport and impacts on microbial communities, *Sci. Total Environ.*, 2016, **565**, 889–901.
- 17 L. Chekli, G. Brunetti, E. R. Marzouk, A. Maoz-Shen, E. Smith, R. Naidu, H. K. Shon, E. Lombi and E. Donner, Evaluating the mobility of polymer-stabilised zero-valent iron nanoparticles and their potential to co-transport contaminants in intact soil cores, *Environ. Pollut.*, 2016, **216**, 636–645.
- 18 Z. Shi, D. Fan, R. L. Johnson, P. G. Tratnyek, J. T. Nurmi, Y. Wu and K. H. Williams, Methods for characterizing the fate and effects of nano zerovalent iron during groundwater remediation, *J. Contam. Hydrol.*, 2015, **181**, 17–35.
- 19 F. Laborda, E. Bolea, G. Cepriá, M. T. Gómez, M. S. Jiménez, J. Pérez-Arantegui and J. R. Castillo, Detection, characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: A review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples, *Anal. Chim. Acta*, 2016, **904**, 10–32.
- 20 F. von der Kammer, P. L. Ferguson, P. A. Holden, A. Masion, K. R. Rogers, S. J. Klaine, A. A. Koelmans, N. Horne and J. M. Unrine, Analysis of engineered nanomaterials in complex matrices (environment and biota): General considerations and conceptual case studies, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2012, **31**, 32–49.
- 21 A. G. Howard, On the challenge of quantifying man-made nanoparticles in the aquatic environment, *J. Environ. Monit.*, 2010, **12**, 135–142.
- 22 H. Zänker and A. Schierz, Engineered Nanoparticles and Their Identification Among Natural Nanoparticles, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 2012, **5**, 107–132.
- 23 D. H. Oughton, T. Hertel-Aas, E. Pellicer, E. Mendoza and E. J. Joner, Neutron activation of engineered nanoparticles as a tool for tracing their environmental fate and uptake in organisms, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2008, **27**, 1883–1887.
- 24 B. Huang, L. Xiao, L.-Y. Yang, R. Ji and A.-J. Miao, Facile synthesis of <sup>55</sup>Fe-labeled well-dispersible hematite



- nanoparticles for bioaccumulation studies in nanotoxicology, *Environ. Pollut.*, 2016, **213**, 801–808.
- 25 B. Gulson and H. Wong, Stable Isotopic Tracing—A Way Forward for Nanotechnology, *Environ. Health Perspect.*, 2006, **114**, 1486–1488.
- 26 B. Meermann, K. Wichmann, F. Lauer, F. Vanhaecke and T. A. Ternes, Application of stable isotopes and AF4/ICP-SFMS for simultaneous tracing and quantification of iron oxide nanoparticles in a sediment–slurry matrix, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 890–901.
- 27 C. Kirchner, T. Liedl, S. Kudera, T. Pellegrino, A. Muñoz Javier, H. E. Gaub, S. Stölzle, N. Fertig and W. J. Parak, Cytotoxicity of Colloidal CdSe and CdSe/ZnS Nanoparticles, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 331–338.
- 28 A. P. Gondikas, F. von der Kammer, R. B. Reed, S. Wagner, J. F. Ranville and T. Hofmann, Release of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles from Sunscreens into Surface Waters: A One-Year Survey at the Old Danube Recreational Lake, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**, 5415–5422.
- 29 A. Praetorius, A. Gundlach-Graham, E. Goldberg, W. Fabienke, J. Navratilova, A. Gondikas, R. Kaegi, D. Günther, T. Hofmann and F. von der Kammer, Single-particle multi-element fingerprinting (spMEF) using inductively-coupled plasma time-of-flight mass spectrometry (ICP-TOFMS) to identify engineered nanoparticles against the elevated natural background in soils, *Environ. Sci.: Nano*, 2017, **4**, 307–314.
- 30 J. Vidmar, P. Oprčkal, R. Milačič, A. Mladenovič and J. Ščančar, Investigation of the behaviour of zero-valent iron nanoparticles and their interactions with Cd<sup>2+</sup> in wastewater by single particle ICP-MS, *Sci. Total Environ.*, 2018, **634**, 1259–1268.
- 31 A. Laycock, B. Stolpe, I. Römer, A. Dybowska, E. Valsami-Jones, J. R. Lead and M. Rehkämper, Synthesis and characterization of isotopically labeled silver nanoparticles for tracing studies, *Environ. Sci.: Nano*, 2014, **1**, 271–283.
- 32 A. Laycock, B. Coles, K. Kreissig and M. Rehkämper, High precision <sup>142</sup>Ce/<sup>140</sup>Ce stable isotope measurements of purified materials with a focus on CeO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 297–302.
- 33 J. Soukupova, R. Zboril, I. Medrik, J. Filip, K. Safarova, R. Ledl, M. Mashlan, J. Nosek and M. Cernik, Highly concentrated, reactive and stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles: Direct surface modification and site application, *Chem. Eng. J.*, 2015, **262**, 813–822.
- 34 J. Kašlík, J. Kolařík, J. Filip, I. Medřík, O. Tomanec, M. Petr, O. Malina, R. Zbořil and P. G. Tratnyek, Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal, *Chem. Eng. J.*, 2018, **354**, 335–345.
- 35 H. P. Koschitzky and B. Barczewski, in *Contaminated soil '98: proceedings of the Sixth International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, 17–21 May 1998*, ed. T. Telford, Edinburgh, UK, 1998, p. 1298.
- 36 K. Miyajima, J. Braun, P. Kvapil and J. Slunský, *Migration and Reaction of NANO FER STAR in the Large Scale VEGAS Flume*, Frankfurt am Main, 2016.
- 37 V. Stejskal, T. Lederer, P. Kvapil, J. Slunský and P. Skácelová, *NanoRem Pilot Site – Spolchemie I, Czech Republic, Nanoscale zero-valent iron remediation of chlorinated hydrocarbons*, Frankfurt am Main, 2016.
- 38 P. Gaines, Acid Digestions of Inorganic Samples, <https://www.inorganicventures.com/trace-analysis-guide>, (accessed 25 January 2017).
- 39 A. Shrivastava and V. B. Gupta, Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods, *Chron. Young Sci.*, 2011, **2**, 21–25.
- 40 J. Němeček, P. Pokorný, O. Lhotský, V. Knytl, P. Najmanová, J. Steinová, M. Černík, A. Filipová, J. Filip and T. Cajthaml, Combined Nano-Biotechnology for In-Situ Remediation of Mixed Contamination of Groundwater by Hexavalent Chromium and Chlorinated Solvents, *Sci. Total Environ.*, 2016, **563–564**, 822–834.
- 41 J. Filip, F. Karlický, Z. Marušák, M. Černík, M. Otyepka and R. Zbořil, Anaerobic Reaction of Nanoscale Zerovalent Iron with Water: Mechanism and Kinetics, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 13817–13825.
- 42 D. Langmuir, *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1st edn., 1997.

# Chapter 33

## *Tool IV: Monitoring of nZVI Migration and Fate in the Groundwater Conditions*



Petra Skácelová and Jan Filip

**Abstract** An analytical toolbox suitable for monitoring of fate and transformation of nZVI after its application into the groundwater is suggested in the following chapter. The methods are assorted into two main groups classified as “indirect” and “direct”. Each technique is described in detail and discussed with respect to its employment for tracing iron nanoparticles.

**Keywords** nZVI · In-situ remediation · Monitoring · Fate · Transformation · Analytical toolbox

### 33.1 Introduction

When industrial nanoparticles are injected into the environment, including nanoscale zero-valent iron (nZVI) particles used for groundwater remediation, their fast and precise tracking in the groundwater flowing through porous media is vital for two different reasons. Firstly, despite the unquestionable benefits of nanoremediation, complete risk assessment is required, as it is in the case of other remediation techniques (Shi et al. 2015). While considering the pros and cons of nZVI usage, the following aspects should be taken into account: the influence of nanoparticles (NPs) on the environment and indigenous biota; the scope of the impact; the potential risk of NPs spreading into drinking water sources. Secondly, the

---

P. Skácelová

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacký University Olomouc, Olomouc, Czech Republic

NANO IRON, s.r.o., Židlochovice, Czech Republic

J. Filip (✉)

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacký University Olomouc, Olomouc, Czech Republic

e-mail: [jan.filip@upol.cz](mailto:jan.filip@upol.cz)

© Springer Nature Switzerland AG 2020

J. Filip et al. (eds.), *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment*, Applied Environmental Science and Engineering for a Sustainable Future, [https://doi.org/10.1007/978-3-030-29840-1\\_33](https://doi.org/10.1007/978-3-030-29840-1_33)

633

information about nZVI behavior, migration, and fate below the ground serves as a tool for the evaluation of their remediation efficiency.

Nanoscale zero-valent iron is a progressive material for in situ remediation of contaminated sites. Besides testing the reactivity of iron nanoparticles with a broad range of diverse contaminants, e.g., Cr(VI), chlorinated ethenes, lindane, heavy metals, it is equally important to find out how far the nanoparticles are able to migrate to ensure contact with the contaminant in the subsurface. Migration of zero-valent iron in groundwater is a task that is investigated from different points of view. The experimental equipment is usually arranged as a one-dimensional assignment (laboratory column) in various setups with different ways of detecting migrating substances (see Chap. 30)

The two- and three-dimensional experimental equipment (VEGAS research facility, University of Stuttgart), preferably with large-scale dimension, enables to conduct a detailed study of the migration of nZVI particles in a homogeneous artificial aquifer under conditions simulating real situations. The experimental setup at VEGAS has a scale from  $1 \times 0.12 \times 0.7$  m to  $8 \times 1 \times 3$  m (L  $\times$  W  $\times$  H) (Pešková et al. 2016) enabling the visualization of nZVI migration by injecting the nanoparticles into the source zone of contamination (direct-push), as well as comparing the migration properties of different nZVI particles. Moreover, such a large-scale 3D experiment allows a calculation of the spread efficiency of the particles in the subsurface and, in particular, the quantification of the whole remedial action.

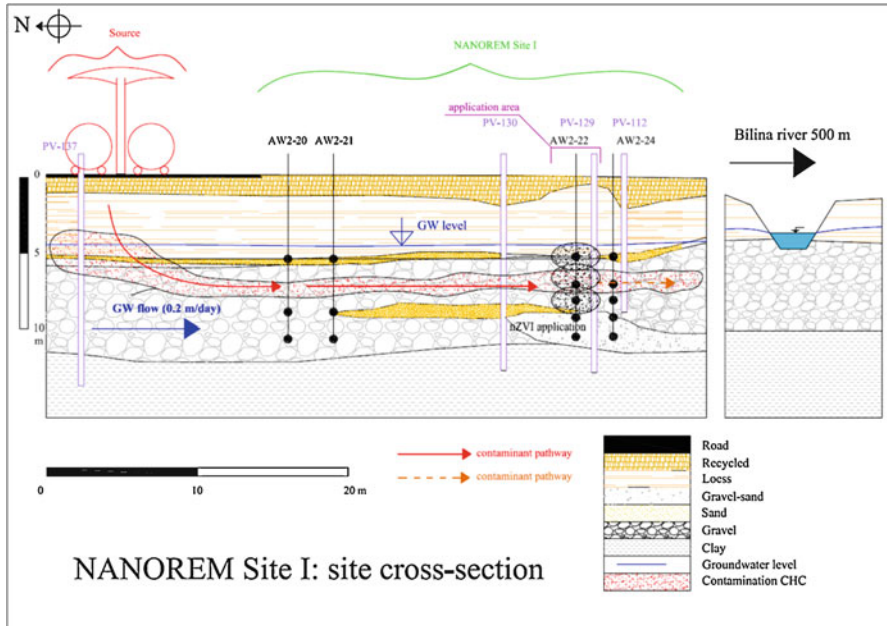
The basic steps in all studies focused on the evaluation of fate and migration of nZVI during groundwater remediation include detailed field research and proper design of the monitoring system. In order to explore hydrological and geological profile of the remediated site, it is necessary to create a sufficient number of monitoring wells of the appropriate depth and position. Another crucial step of nZVI tracing is groundwater/soil/sediment sampling itself. A detailed sampling plan has to be proposed in advance, considering the main targets and outputs of nZVI tracing analysis (Laborda et al. 2016).

Distinguishing between injected nZVI particles (including their transformation products) and naturally occurring iron-bearing colloids represents perhaps the most complex problem in the whole process described (Černík 2010).

In the next paragraphs, we focus on technical solutions for reliable and practically usable tracing of nZVI particles in the environment during/after the nanoremediation action. Different methods and approaches are discussed and experience of their on-site application is presented.

## 33.2 Sampling Procedure

In order to precisely track the injected nZVI particles at the remediated site, a complex system of monitoring wells is needed. The specific number and position of the wells depends on a particular (hydro)geological profile, groundwater flow direction and velocity as well as general site situation. Nevertheless, special attention should always be paid to designing and constructing the monitoring system.



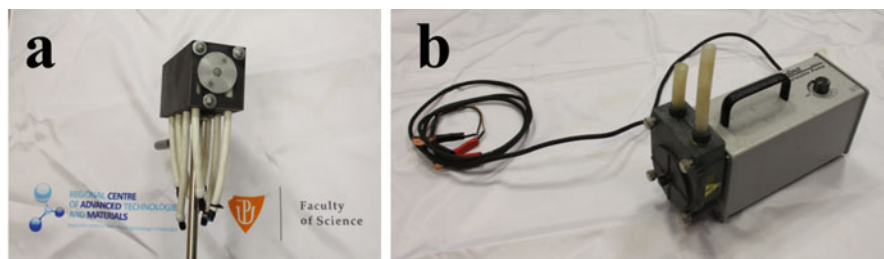
**Fig. 33.1** Example of treated site (Spolchemie Site I, Czech Republic) with an array of application and monitoring wells (both open-screen wells and wells equipped with micropumping and magnetic susceptibility measurement)

There are two different types of monitoring wells that can be prepared for the purpose of groundwater/sediment sampling (see Fig. 33.1). The open-screen wells enable the sampling of large volumes of groundwater and sediment samples but the setback is the impossibility of differentiating (sampling) various groundwater levels. In a simplified way, a mixture of groundwater from all the horizons situated above the well bottom is sampled from the open-screen well. Conversely, the second type of monitoring wells, equipped with micropumps, enables the sampling of groundwater from various horizons below the ground level. Unfortunately, this type of wells is not suitable for sediment sampling and does not make pumping of larger volume of groundwater possible.

Although the particulate monitoring plan must be established in accordance with the application arrangement and temporal order of remediation, there are a few general rules that should be followed, e.g., (a) more than one sampling event before nZVI injection is necessary to create the baseline of the studied characteristics, (b) sampling period should be constant over long-term monitoring but the period of sampling should be shortened right after the nZVI injection.

Sampling in a dynamic mode is usually performed using peristaltic or submersible automatic pumps (Fig. 33.2). After a specific volume of groundwater is pumped from the well, different physicochemical parameters such as pH, oxidation-reduction potential (ORP), conductivity, dissolved oxygen, and temperature can be measured on site. The samplers designed for sampling in static mode are typically mechanical and simple in terms of construction and use (Fig. 33.3). Static sampling of

groundwater/sediment is sufficient for identification of nZVI particles at laboratories (i.e., using combination of microscopic, diffraction, and/or spectroscopic techniques) and observation of their structural transformation (see Sect. 33.3).



**Fig. 33.2** Peristaltic pumps for dynamic sampling: (a) manual 4-head peristaltic pump connectable to a micropump system and (b) automatic battery-powered peristaltic pump



**Fig. 33.3** Stainless steel bailer for sampling of groundwater and sediment in (a) a static mode and (b) its usage on site

### 33.3 Methods for Nzvi Tracing

Methods suitable for nZVI fate and migration monitoring can be divided into two main groups. *Indirect methods*, such as pH, ORP,  $H_2$ , and dissolved Fe or tracer concentration measurement, provide a fast and reliable insight into the current situation at the site and enable to monitor rapid changes in groundwater chemistry. However, they are lacking in the ability to reliably distinguish between the changes caused by injected nZVI and the natural fluctuations of the measured parameters or divergences caused by other factors. By contrast, *direct methods*, such as spectroscopic, diffraction, and microscopic techniques, serve for a confident identification of nZVI within the subsurface. These methods are usually more demanding and costly.

#### 33.3.1 Indirect Methods

##### 33.3.1.1 pH

Concentration of  $OH^-$  ions in groundwater is influenced by nZVI due to its reaction with water. Therefore, a rapid increase in pH can be observed in the area of direct contact of nZVI with groundwater. Depending on the buffering capacity of a particular aquifer, the pH values can raise by 1–3 units in the vicinity of nZVI injection. Moreover, pH tends to drop down slowly to the original values when all the active nZVI particles are fully oxidized or their surface is passivated. pH should be measured in a dynamic sampling mode, requiring pumping of elevated amount of groundwater prior to the measurement.

##### 33.3.1.2 ORP

Similarly to pH, decrease in redox potential, as a response to the reducing conditions caused by nZVI introduction, is typically fast. Immediately after the nZVI application, ORP can decrease by 100–400 mV, even in the distant monitoring wells. Nevertheless, ORP tends to increase back to the original value after partial nZVI consumption. Similarly to the case of pH, ORP measurements require dynamic sampling and the values should not be taken into account before their complete stabilization.

##### 33.3.1.3 Magnetic Susceptibility

Magnetic susceptibility probes proved to be suitable for indirect nZVI tracing at a larger scale (Shi et al. 2015). Measurements can be performed by gradually measuring a single borehole (Fig. 33.4) or by placing the field probes into the ground (Fig. 33.5). The subsurface sensors allow monitoring the changes in magnetic properties in the vicinity of the susceptibility probe in a continuous mode. This





**Fig. 33.4** Magnetic susceptibility measurement on the boreholes drilled on Spolchemie Site I



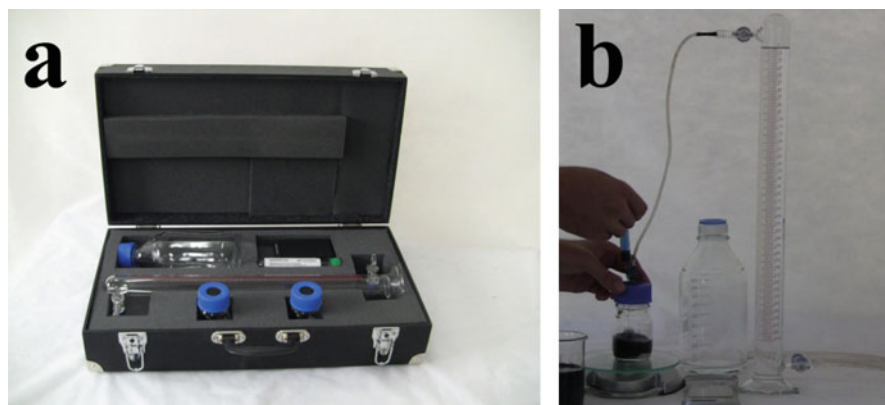
**Fig. 33.5** Susceptibility measurement employing underground probes at (a) the Spolchemie Site I and (b) Spolchemie Site II

monitoring system can also bring unique information about distribution of the injected liquids on the basis of measuring the temperature. A disadvantage of the susceptibility method is its inclination to the falsely positive signals caused by pieces of magnetically susceptible rocks, e.g., basalts, and magnetite-containing rocks. A complex in situ system of susceptibility probes was developed at University Stuttgart (Wiener et al. 2016) and tested at Spolchemie sites (see Fig. 33.5 and Chap. 5).

#### 33.3.1.4 X-Ray Fluorescence

X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) belongs to the elemental analysis methods. It is based on the interaction of X-rays with the solid material and detection of secondary X-rays, which is characteristic for each particular element. XRF can serve for qualitative as well as quantitative analysis of majority of chemical elements and can be designed not only for laboratory usage (e.g., desktop instruments) but also for on-site analysis (e.g., portable spectrometers, see Fig. 33.6).

**Fig. 33.6** Portable XRF analyzer used for investigation of the boreholes drilled on Spolchemie Site I



**Fig. 33.7** nZVI tester can be transported either (a) disassembled in a case or (b) assembled and used for indirect measurement of  $\text{Fe}^0$  content in the sample

### 33.3.1.5 Hydrogen Evolution

Hydrogen gas measurement can be used for in situ detection of nZVI reaction directly within the monitoring wells as well as for characterization of nZVI slurry or nZVI transformation products after their acid digestion (Filip et al. 2018). Sophisticated portable gas detectors can serve for in situ  $\text{H}_2$  concentration measurements. Evaluation of  $\text{H}_2$  content in the wells is an easy and fast method but the drawback is the low sensitivity and the fact that it can be influenced by microbial activity resulting in hydrogen production. On the other hand, simple gas volumetric apparatus (nZVI tester developed by NANO IRON s.r.o., Czech Republic) enables volumetric measurements of the gas evolved from the reaction of nZVI with acids (Fig. 33.7).



### 33.3.1.6 Fe Concentration

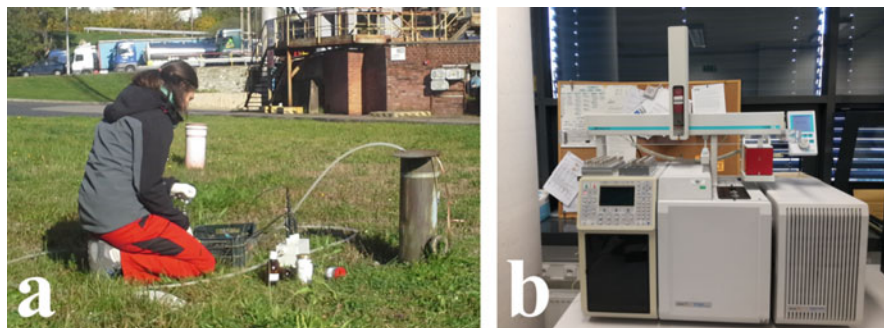
Determination of concentration of total and dissolved iron in groundwater (or in sediment collected from the bottom of monitoring/injection wells) is probably the most straightforward method for tracing the nZVI distribution in the aquifer. It can immediately show the elevated amount of nanoparticles under the assumption that the background Fe concentration is low. On-site Fe determination can be performed by portable spectrophotometer for measurement absorbance of  $\text{Fe}^0$  and  $\text{Fe}^{2+}$  in groundwater after complexation reaction with ferrozine and phenanthroline, respectively. If higher precision and more reliable results are needed, iron content can be measured using atomic absorption spectrometry (AAS) or inductively coupled plasma (ICP) spectroscopic techniques in laboratories. In this case, additional steps as sample conservation, transport, and pretreatment are required. The samples are usually processed according to a standard EPA method 3005. Prior to the determination of dissolved Fe, nZVI and its transformation products can be removed magnetically and the sample is then filtered through 0.2  $\mu\text{m}$  syringe filter.

### 33.3.1.7 Tracer Concentration

Another way to elucidate the impact of nZVI application is the use of a conservative tracer. An inert substance (usually lithium iodide, bromide ions, or contrast dye, e.g., fluorescein) is added to the nZVI suspension prior to its injection and the concentration of this element in groundwater is subsequently determined. An ideal tracer is highly soluble in the water and does not undergo substantial transformation or sorption to the soil and rocks. Due to the fact that this substance is dissolved in a liquid part of nZVI suspension, its migration does not exactly follow the migration of nanoparticles, but it rather reflects movement of the injected fluid and displays changes in the flow of groundwater within the aquifer.

### 33.3.1.8 Concentration of Contaminants and Their Degradation Products

The position of reactive nanoparticles within the aquifer can also be deduced indirectly from measuring the levels of target contaminants and/or their degradation products. It is possible to monitor the total concentration of the target contaminant as well as its speciation (e.g., oxidation states of metals). In the case of chlorinated hydrocarbons (CHCs), particular pollutants as well as their sum can be measured. Concentration of volatile organic compounds (VOCs, common pollutants treated by nZVI) can be determined directly at the site using membrane interface probe—MIP (find more in Chap. 31). Nevertheless, much more common protocol involves groundwater sampling and its subsequent analysis in a laboratory employing gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS, Fig. 33.8). Therefore, special



**Fig. 33.8** (a) Sampling of groundwater containing CHCs at Spolchemie Site I, Czech Republic, and (b) subsequent analyzing by HS-GC-MS

attention should be paid to the sampling procedure and subsequent handling of the sample. Groundwater samples containing volatile compounds, including CHCs and their degradation products, must be treated with particular care. The best practice of VOCs-containing samples processing encompasses, besides other things, transport in glass vials and direct introduction of the headspace (HS) into the gas chromatograph.

### 33.3.2 Direct Methods

Unlike all the previously discussed (*indirect*) methods, the analytical characterization of the collected samples presented below cannot be performed directly at the site because it requires usage of sophisticated analytical devices (microscopes, diffractometers, and/or spectroscopes).

#### 33.3.2.1 ICP-MS-Based Techniques

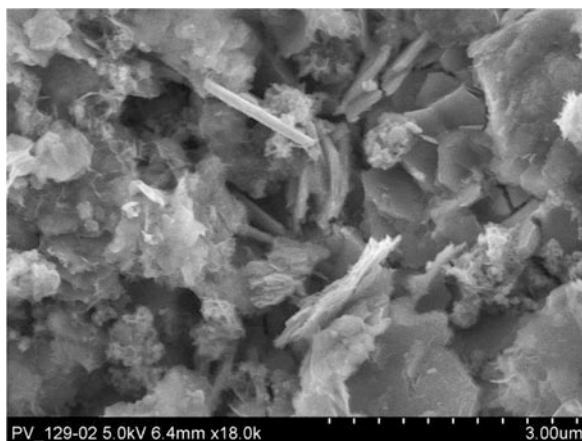
Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) seems to be a promising direct method for nZVI tracing, as it is able to distinguish between industrial nanoparticles and naturally occurring colloids and/or minerals. There are three suggested approaches to differentiating the injected particles from those of natural origin. Field-flow fractionation belongs to the standard separation techniques and if coupled with ICP-MS (FFF-ICP-MS), this technique sorts nanoparticles into size fractions and analyzes their chemical composition subsequently. Single-particle ICP-MS (sp-ICP-MS) enables to perform both of the above-mentioned steps (size separation and chemical analysis) at once. The instrument collects MS-signal for each single particle and the signal intensity correlates with the size and mass fraction of analyzed nanoparticles. Another option to recognize the injected nZVI particles is to utilize their “trace-element

fingerprint”, i.e., identification of a characteristic chemical profile based on the content of the selected elements and their mutual ratios.

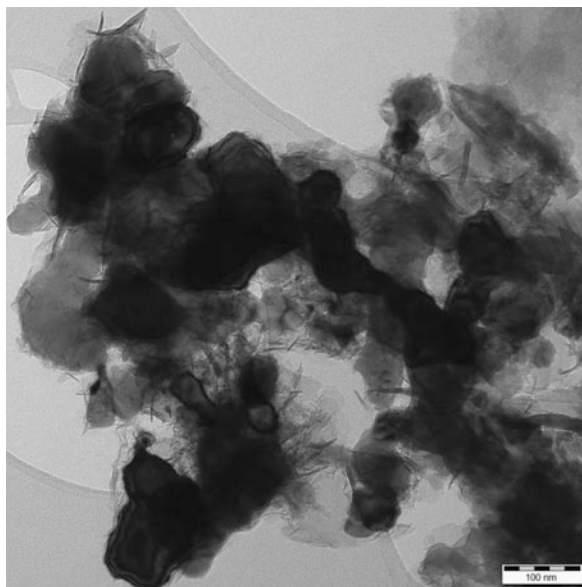
### 33.3.2.2 Electron Microscopy

The advanced microscopic techniques, such as field emission gun scanning electron microscopy (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM), enable the visualization of nZVI particles and their transformation products directly after their separation from sediment (see Figs. 33.9 and 33.10). For SEM/TEM as well as for

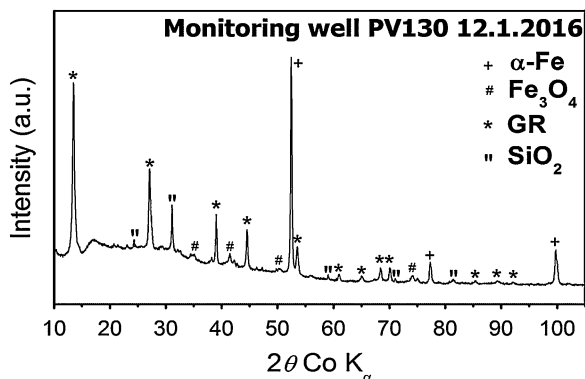
**Fig. 33.9** FE-SEM micrograph of the sediment sample showing nZVI transformation products



**Fig. 33.10** TEM micrograph of the sediment sample displaying nZVI particles surrounded by their transformation products



**Fig. 33.11** Typical XRD pattern of a sediment sample containing nZVI particles (and their reaction products) showing all the identified crystalline phases (GR—green rust)



the other methods mentioned hereafter, nanoparticles must be isolated from the sample in order to avoid analysis of ballast material. Magnetic separation proved to be simple and suitable for samples of groundwater-sediment mixture containing nZVI and its transformation products. This additional step in the sample preparation procedure allows easy identification of nanoparticles and their particle-size and morphology characterization. Additional instrumental tools coupled with microscope (e.g., energy-dispersive spectroscopy, EDS) can serve for chemical analysis of the solid sample. Further investigation can be performed employing other sophisticated extensions such as high-resolution techniques (HR-TEM, HR-SEM).

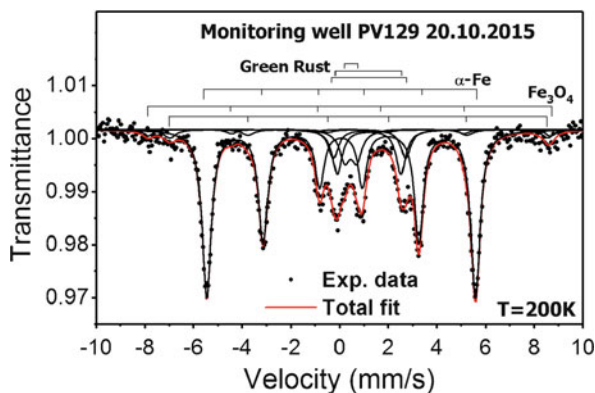
### 33.3.2.3 X-Ray Powder Diffraction

X-ray powder diffraction (XRD) measurements are crucial in terms of qualitative and quantitative analysis of (nano)crystalline solid samples. XRD is suitable for fast identification and structural characterization of nZVI particles and their transformation products (Fig. 33.11) that can be easily distinguished from an amorphous matrix. They also enable to estimate a mean size of particles according to the width of diffraction peaks. Moreover, for reliable data collection, it is necessary to avoid sample oxidation/transformation during the XRD measurement by, e.g., fast collection of successive scans, protecting the sample with transparent foil, or measurements in special chambers with protective inert atmosphere. For the subsequent phase analysis utilizing full-profile fitting (i.e., Rietveld refinement), either the first fast scan or a sum of all recorded scans (i.e., if no phase change took place in the course of successive XRD measurements) is processed.

### 33.3.2.4 Mössbauer Spectroscopy

Mössbauer spectroscopy on isotope  $^{57}\text{Fe}$  is based on a Mössbauer effect and uses gamma radiation to identify valence state and speciation of Fe atoms and quantify each form of Fe in particular sample. Due to its high selectivity, this analytical

**Fig. 33.12** Typical Mössbauer spectrum of the sample containing  $\text{Fe}^0$  (sextet assigned as  $\alpha\text{-Fe}$ ) and its transformation products magnetite (two sextets assigned to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and green rust (three doublets)



method has proved to be a useful tool for the characterisation of nZVI nanoparticles and it represents a unique technique for determination of the  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_{\text{tot}}$  ratio in the solid samples, including the identification of nZVI in complex environmental matrices (Fig. 33.12). The main disadvantage of Mössbauer spectroscopy lies in relatively long data-collection time—it usually takes 1 day to analyze fresh nZVI particles but it can take up to 1 week for environmental samples with a low Fe content. Therefore, gradual oxidation of  $\text{Fe}^0$  during the data collection becomes an imminent issue and the samples need to be analyzed in a protective atmosphere or deep-frozen. For these reasons, the Mössbauer spectrometer is not used directly on site, despite being compact and portable.

## References

- Černík M (2010) Chemicky podporované *in situ* sanační technologie, 1st edn. VŠCHT Praha, Prague
- Filip J, Soukupova J, Kaslik J, Slunsky J, Zboril R (2018) Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater and soil treatment: monitoring and control of their solid-state synthesis, stability, and activity. Iron nanomaterials for water and soil treatment. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd, Singapore
- Laborda F, Bolea E, Cepriá G, Gómez MT, Jiménez MS, Pérez-Arantegui J, Castillo JR (2016) Detection, characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: a review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples. *Anal Chim Acta* 904:10–32. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.11.008>
- Pešková K, Miyajima K, Braun J (2016) Study of the migration of nanoiron particles in the 2- and 3-D homogeneous artificial aquifer. In: NANOCON 2016 – 8th international conference on Nanomaterials – Research and Application, Brno, 2016. TANGER, spol. s.r.o., Ostrava, pp 240–245
- Shi Z, Fan D, Johnson RL, Tratnyek PG, Nurmi JT, Wu Y, Williams KH (2015) Methods for characterizing the fate and effects of nano zerovalent iron during groundwater remediation. *J Contam Hydrol* 181:17–35. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.03.004>
- Wiener A, Müller F, Klaas N, Braun J (2016) Cascading column system: improved susceptibility sensors. Paper presented at the NanoRem final conference, Frankfurt am Main

# Chapter 2

## Nanoscale Zero-Valent Iron Particles for Water Treatment: From Basic Principles to Field-Scale Applications



**Tanapon Phenrat, Petra Skácelová, Eleni Petala, Adriana Velosa, and Jan Filip**

**Abstract** Reductive technologies of groundwater and soil treatment, based on nanoscale zero-valent iron (nZVI) particles, have been recognized and generally accepted as modern remediation tools for elimination of broad range of both organic and inorganic environmental contaminants, mainly at sites where fast and efficient removal of persistent and emerging organic and inorganic pollutants is needed. In this chapter, we summarize the basic principles and chemical pathways of the nZVI interaction with water and contaminants, recent approaches to nZVI modifications enhancing their reactivity and longevity (including electrostatic and steric stabilization of nZVI, synthesis and applicability of bimetallic particles and nZVI-based nanocomposites, emulsification of nZVI particles, and combination of nZVI with electrokinetics), and present an overview on field-scale applications of nZVI for remediation purposes all over the world. The main aim is to demonstrate the diverse properties of nZVI particles and their possible limitations for water treatment.

**Keywords** Nanoparticles · Iron · nZVI · Groundwater · Surface and chemical modification · Nanocomposites · Reaction mechanisms · Field-scale applications

---

T. Phenrat

Department of Civil Engineering, Environmental Engineering Program, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

P. Skácelová

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacký University Olomouc, Olomouc, Czech Republic

NANO IRON, s.r.o, Židlochovice, Czech Republic

E. Petala · A. Velosa · J. Filip (✉)

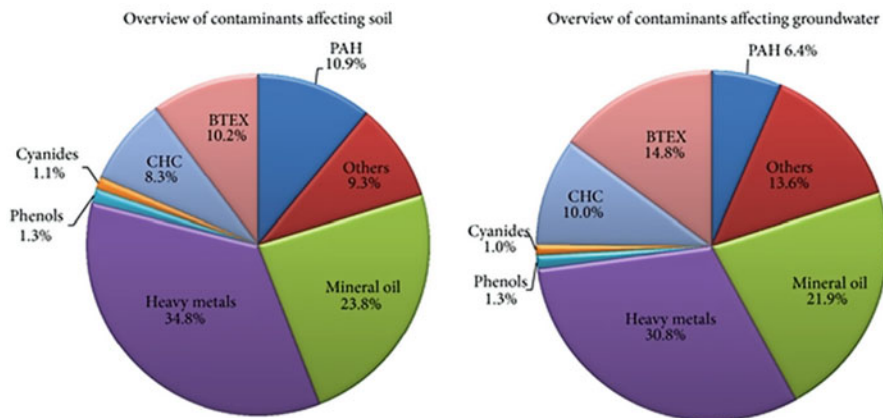
Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacký University Olomouc, Olomouc, Czech Republic

e-mail: [jan.filip@upol.cz](mailto:jan.filip@upol.cz)

© Springer Nature Switzerland AG 2020

J. Filip et al. (eds.), *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment*, Applied Environmental Science and Engineering for a Sustainable Future, [https://doi.org/10.1007/978-3-030-29840-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-29840-1_2)

19



**Fig. 2.1** Prevalence of soil and groundwater contaminants in Europe (adapted from Panagos et al. 2013 with permission)

## 2.1 Groundwater and Soil Contamination as a Worldwide Problem and Opportunity for Nanotechnologies

Groundwater and soil contamination caused by various toxic substances has posed a serious threat to human and ecological health while it has been of great concern to the general public worldwide for more than 40 years. In 2011, approximately 1.17 million potentially contaminated sites and 0.127 million contaminated sites were identified in the European Economic Area (European Environment Agency 2014). Figure 2.1 illustrates the statistics on the prevalence of soil and groundwater contaminants in Europe (Panagos et al. 2013). Over the last three decades, several European countries have introduced national policies and practices for the management of contaminated sites (Rodrigues et al. 2009). Although, in 2002, the EU Thematic Strategy for Soil Protection was proposed by the European Commission with the objective to protect soils across the EU, no specific regulations for soil protection at the EU level have been introduced so far. ‘While the Commission in May 2014 decided to withdraw the proposal for a Soil Framework Directive, the Seventh Environment Action Programme, which entered into force on 17 January 2014, recognizes that soil degradation is a serious challenge (European Commission 2019). However, remediation activities in European countries are still going on. By 2018, 58,340 sites had been remediated (European Environment Agency 2014). A substantial budget is used for contaminated site management. For example, annual national expenditures for managing contaminated sites are, on average, EUR 10.7 per capita (an average of 0.041% of the national gross domestic product—GDP). Out of this, 42% comes from public budgets and around 81% is used for remediation measures, while 15% is used for sites.

Similarly, in the US, soil and groundwater contamination is a serious issue. Infamous contamination cases, such as Times Beach, Love Canal, Woburn, and the Valley of Drums, as well as their health effects (US EPA 2000, 2018a; Swartjes



**Table 2.1** Prevalent contaminants of concern (COC) at National Priorities List (NPL) sites (adapted from Siegrist et al. 2011 with permission)

Contaminant of concern (COC)	Priority as a COC at US hazardous waste sites (ATSDR <sup>a</sup> ranking)	Prevalence at US NPL sites		US drinking water standard (µg/L)
		Number of NPL sites with COC present	Sites with COC present as a % of total NPL sites	
Arsenic	1	1149	68	10
Lead	2	1272	76	15
Mercury	3	714	49	2
Vinyl chloride	4	616	37	2
Polychlorinated biphenyls	5	500	31	0.5
Benzene	6	1000	59	5
Cadmium	7	1014	61	5
Polycyclic aromatic hydrocarbons	8	600	42	–
Benzo( <i>a</i> )pyrene	9	–	–	0.2
Chloroform	11	717	50	100
Trichloroethene	16	852	60	5
Chromium	18	1127	68	100
Tetrachloroethene	33	771	54	5
Pentachlorophenol	45	313	20	1
Carbon tetrachloride	47	425	26	5
Xylene (total)	58	840	51	10,000
Toluene	71	959	60	1000
Methylene chloride	80	882	56	5
1,1,1-trichloroethane	97	823	50	200
Ethylbenzene	99	829	49	700

<sup>a</sup>ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Registry

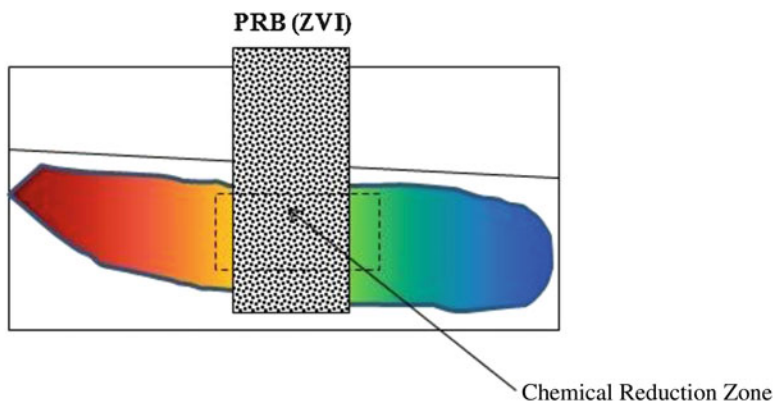
2011) generated environmental cleanup regulations, including the Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA) for abandoned sites and corrective action of the Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) for active sites and generated remediation engineering (Applegate and Laitos 2006; US EPA 2018a). Progressively, hundreds of thousands of sites with different degrees of contamination have been identified in the US. Table 2.1 summarizes prevalent contaminants of concern (COCs) at National Priorities List (NPL) sites. In 2018, the NPL featured 1566 contaminated sites. 381 of them have been sufficiently restored, posing a minimal risk, and proposed for site deletion (US EPA 2018b). Nevertheless, over the next decades, cleanup research and business will still be active in restoring the remainder as well as newly spilled sites. The US EPA



(2011) estimated that between the years 2004 and 2033 the cost for remediation may be as high as US\$209 billion, while the number of cleanup sites could be as high as 294,000.

For Asian countries, remediation is at an infant stage, although soil and groundwater contamination has long been threatening the quality of life. For example, in China, according to the Ministry of Land Resources, in 2007, over 10% of cultivated land was substantially contaminated with heavy metals from mining and metallic smelting (approx. two million ha), oil extraction and refining (approx. five million ha), solid-waste stockpiles (i.e., open dumps; approx. 50,000 h.), improper handling of industry gaseous emission, wastewater discharge, and processing residue (approx. ten million ha), and sewage irrigation (approx. 3.3 million ha) (Li et al. 2015). In 2014, the Chinese government published a national soil survey report showing that 16.1% of all soil and 19.4% of cultivated land was contaminated with both organic and inorganic chemical contaminants. The total area of contaminated soil was roughly 25 million ha, while 3.5 million ha of farmland was so contaminated that no agriculture should be allowed on it (The Economist 2017). Cadmium and arsenic were found in 40% of the affected land. China undertook 28, 40, and 32 remediation projects for the years 2013, 2014, and 2015, respectively. The government estimated that, with 3.33 million ha of contaminated farmland already identified, the total budget remediation could reach as much as US\$ 157,000 million (based on 2018 USD) (Gu and Stanway 2017).

Currently, more than 59 remediation technologies based on at least one of 14 different types of treatment processes are available in various stages of development and application (Van Deuren et al. 2002). Nevertheless, there is always enough room for nanotechnology to step in as an innovative in situ remediation technology. This gives birth to nanoscale zerovalent iron particle (nZVI), one of the nanotechnologies that is most frequently applied for groundwater and soil remediation. The primary utilization of ZVI is a passive remediation technology called permeable reactive barrier (Fig. 2.2). For this technique, bulk zerovalent iron (ZVI) in the form



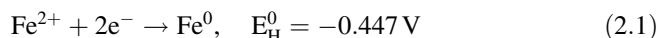
**Fig. 2.2** Permeable reactive barrier using bulk ZVI

**Table 2.2** Contaminants of concern amendable by ZVI and nZVI as well as their standard redox potentials ( $E^0$ ) in aqueous solution at 25 °C (Bard et al. 1985; O'Carroll et al. 2013)

Aqueous solution	Half reactions	$E^0$ (V)
Chromium (Cr)	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
Chromium (Cr)	$\text{CrO}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.36
Platinum (Pt)	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pt}$	1.19
Palladium (P)	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pd}$	0.92
Mercury (Hg)	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Hg}$	0.86
Silver (Ag)	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$	0.80
Arsenic ( $\text{As}^{\text{V}}$ )	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{HAsO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.56
Copper (Cu)	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	0.34
Uranium (U)	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.27
Arsenic ( $\text{As}^{\text{III}}$ )	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.24
Copper (Cu)	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^+$	0.16
Lead (Pb)	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}$	-0.13
Nickel (Ni)	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0.25
Cadmium (Cd)	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cd}$	-0.40
Iron (Fe)	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0.44
Zinc (Zn)	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$	-0.76
Barium (Ba)	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ba}$	-2.92
1,2-Dichloroethane	$\text{ClH}_2\text{C} - \text{CH}_2\text{Cl} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 + 2\text{Cl}^-$	0.74
Carbon tetrachloride (CT)	$\text{CCl}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{CHCl}_3 + \text{Cl}^-$	0.67
Tetrachloroethylene (PCE)	$\text{Cl}_2\text{C} = \text{CHCl} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}_2\text{C} = \text{CH}_2 + \text{Cl}^-$	0.57
Trichloroethylene (TCE)	$\text{Cl}_2\text{C} = \text{CHCl} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}_2\text{C} = \text{CH}_2 + \text{Cl}^-$	0.53
Vinyl chloride (VC)	$\text{ClHC} = \text{CH}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 + \text{Cl}^-$	0.45
1,1-Dichloroethane (1,1-DCE)	$\text{Cl}_2\text{C} = \text{CH}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{ClHC} = \text{CH}_2 + \text{Cl}^-$	0.42

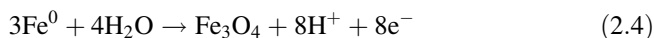
of iron filings has been used as a reducing agent to build permeable reactive barriers (PRB) since 1994 (Reynolds et al. 1990; Gillham and O'Hannesin 1994).

The fundamental chemistry of ZVI in an aqueous environment from a reaction viewpoint is summarized in Eqs. (2.1–2.3). For environmental remediation purposes,  $\text{Fe}^0$  can be oxidized by contaminants of concerns (COCs) (such as trichloroethene—TCE) in Eq. (2.1)) (as electron acceptors) as long as COCs have an  $E_{\text{H}}^0$  greater than  $-0.447$  V (see Table 2.2 for more examples of COCs treatable by ZVI and nZVI). As a result of the electron transfer, in most cases, ZVI transforms such COCs to more environmentally benign by-products or immobilized state. This transformation involves reductive dechlorination of chlorinated organics (trichloroethylene [TCE], tetrachloroethylene [PCE], and vinyl chloride [VC]) and immobilization of metals. In the meantime,  $\text{Fe}^0$  can also react with water (or  $\text{H}^+$ ) to produce  $\text{H}_2$  gas (Eq. 2.3), which is a competing reaction to the reductive treatment and is strongly controlled by the availability of  $\text{H}^+$  (i.e., pH).





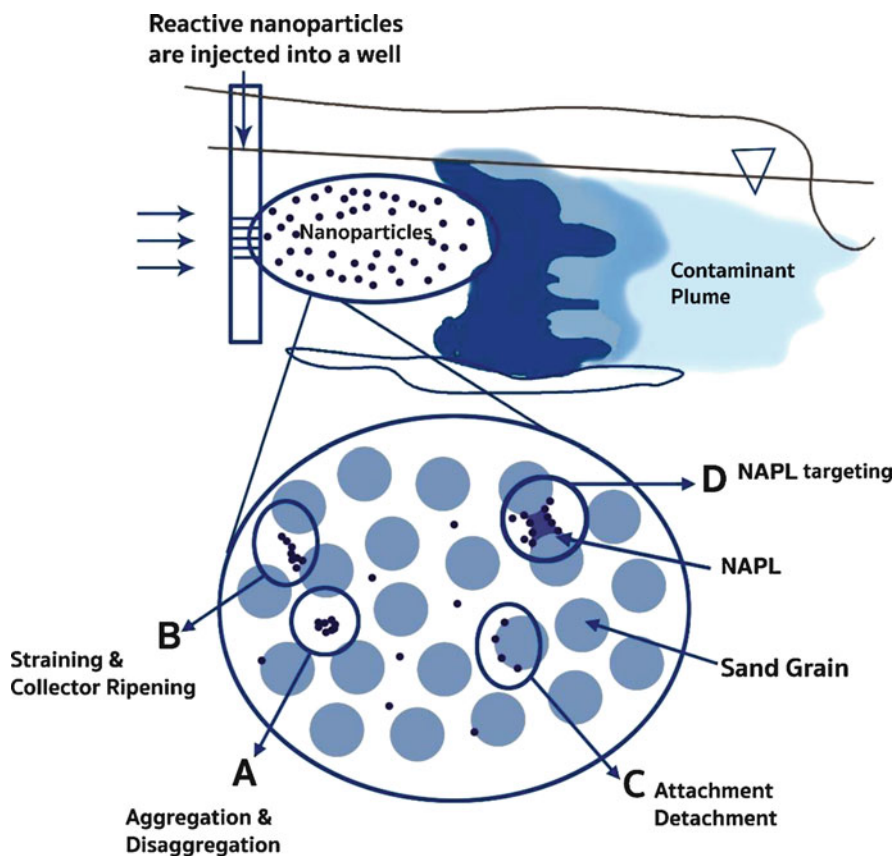
Although the oxidation of  $\text{Fe}^0$  to  $\text{Fe}^{2+}$  (Eq. 2.1) is usually assumed, in environmentally relevant applications (i.e., groundwater at a natural pH), the transformation of  $\text{Fe}^0$  core to the iron oxide shell, such as magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Eq. 2.4) and maghemite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), is often observed (Liu et al. 2005; Reinsch et al. 2010).



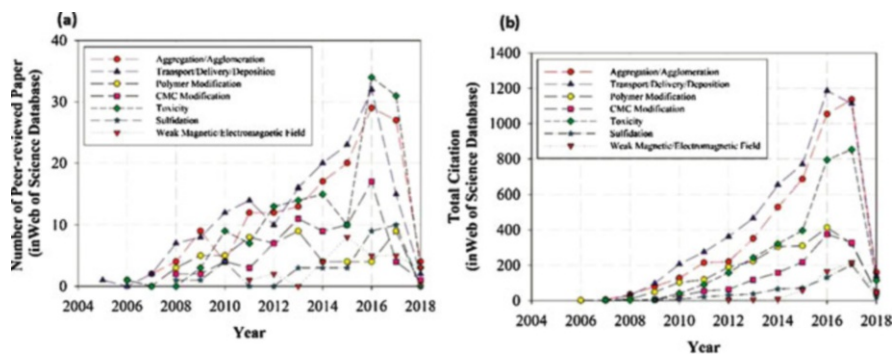
PRB is an established and effective technique to intercept contaminant plume; however, it is a passive technique meaning that the site owner has to maintain the PRB as long as the contaminant source exists and keeps generating toxic plume, which can last decades or even a century. This situation called for an active technique which can actively manage the source zone and expedite site closure. As shown in Fig. 2.3, the nanoscale conceptually allows ZVI to become an active technique that can be intentionally delivered to attack the source zone, thus speeding up the remediation.

The small size of nZVI not only offers the potential for injection into the subsurface for in situ remediation (Elliott and Zhang 2001; Schrick et al. 2004) but also results in an increasing fraction of atoms at the surface, excess surface energy, and high surface area (Wang and Zhang 1997). These properties lead to higher contaminant degradation/immobilization rates per mass of the remediation agents compared to bulk materials. Moreover, polymeric surface modification and supporting materials can be used to modify nZVI in order to enhance dispersion stability as well as to selectively target some specific COCs such as dense non-aqueous phase liquid (chlorinated organics). NZVI-focused research has progressed, over the past two decades, from laboratory development to field scale applications. This historical perspective has recently been reviewed by Phenrat and Lowry (2019). They divide the nZVI research and development into eight major topics, including (1) nZVI synthesis and reactivity, (2) aggregation/agglomeration, (3) transport/delivery/deposition, (4) polymer modification, (5) CMC modification, (6) toxicity, (7) sulfidation, and (8) weak magnetic/electromagnetic field, all of which are essential vehicles for effective in situ subsurface remediation. Figure 2.4 shows statistical results of peer-reviewed journal papers and the total citations of each major field. Noticeably, the number of peer-reviewed papers and citations in this field has increased quadratically so far. In 2017 alone, there were 262 peer-reviewed journal papers and 8094 citations in the nZVI field of study. Obviously, nanotechnology for subsurface remediation has been an active field of study for two decades and will continue to be active as long as contamination exists.

This chapter aims to summarize the recent development of nZVI technology including chemical pathways of pollutants treated by nZVI, modification and enhancement of nZVI, and pilot applications of nZVI as published in the scientific literature before 2018. For more details on nZVI research and development see the recently published book dealing with this topic Phenrat and Lowry (2019).



**Fig. 2.3** Idealized conceptual mode of delivering nZVI for in situ non-aqueous phase liquid (DAPL) source-zone remediation. Particle mobility and contaminant targetability are needed for effective remediation (adapted from Phenrat and Lowry 2019 with permission)



**Fig. 2.4** (a) Total number of peer-reviewed papers and (b) total citations per year for each major field of nZVI research based on the Web of Science Database from 2001 to 2018 (February)

## 2.2 Chemical Pathways of Pollutants Removal by Zerovalent Iron

Under anaerobic conditions,  $\text{Fe}^0$  can be oxidized by  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{H}^+$  yielding  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2$ , both of which are also potential reducing agents for contaminants. There are two main dehalogenation reactions by which the organic compounds can be reduced by ZVI: hydrogenolysis (replacement of a halogen atom by a hydrogen) and reductive elimination, in which two halide ions are released. In both reactions, there is a net transfer of two electrons and they can be mediated either by atomic hydrogen transfer or by direct electron transfer.

The mechanism and reactivity of chlorinated compounds reduction by ZVI is somewhat controversial and still not very well understood. While some papers show an increased reactivity with an increasing number of halogen atoms in the organic compounds, others show the opposite trend. It seems that these conflicting data result from differences in the materials—ZVI produced by borohydride reduction versus ZVI produced by hydrogen reduction from iron minerals—as well as from differences in the experimental conditions (Elsner and Hofstetter 2011).

Wang and Farrell (2003), for example, observed that TCE reduction occurred almost exclusively by atomic hydrogen transfer at low pH values and by atomic hydrogen transfer and direct electron transfer at neutral pH values, while PCE reacted mainly via direct electron transfer at both low and neutral pH values. However, in acid conditions and micromolar concentrations, TCE reaction rates were faster than those of PCE due to faster reduction of TCE by atomic hydrogen transfer, while in neutral environment and millimolar concentrations, PCE reaction rates were faster than those of TCE. This variation of relative reaction rates was explained by a lower contribution of the atomic hydrogen reaction mechanism with increasing pH values and pollutant concentrations.

In the case of chlorinated methanes, the degradation pathways by reaction with zerovalent iron may differ from the chlorinated ethenes. Song and Carraway (2006), for example, observed that  $\text{CCl}_4$  (CT),  $\text{CHCl}_3$ , and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  degradation rates were not affected by changing the hydrogen concentration in water or reaction atmosphere. So, in contrast to TCE degradation by nano ZVI synthesized by borohydride (Liu et al. 2005), no catalytic hydrogenation was found to be the degradation route for any of these compounds. Actually,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  is the main degradation product during  $\text{CCl}_4$  reduction by ZVI and it is considered as the final product since no degradation was observed by ZVI reaction. However,  $\text{CH}_4$  is also produced but in very low amounts and is claimed to be generated directly through  $\text{CCl}_4$  via a concerted elimination steps mechanism mediated by carbon radicals and carbanions.

Li and Farrell (2001) published an electrochemical investigation of the rate limiting mechanisms for TCE and  $\text{CCl}_4$  reduction and concluded that rates of CT reduction were limited by the rate of outer-sphere electron transfer, while rates of TCE reduction were not limited by rates of electron transfer. Reduction via an outer-sphere mechanism requires only physical adsorption of CT on or near the ZVI surface. Then the production of chlorinated byproducts from chloroalkanes would

be explained by a stepwise dechlorination process in which a brief interaction of this compound with the ZVI surface would promote an electron transfer one at a time. On the other hand, the TCE reduction mechanism starts with a chemisorption step that controls the overall rate of reaction before the electron transfer.

The degradation of chlorinated ethanes has been observed to be dependent on the number of chlorine atoms as well as on their position in the molecule. Song and Carraway (2005) studied the degradation of a series of chlorinated ethanes and observed that the reactivity increased by increasing chlorination. They also reported that among tri and tetrasubstituted compounds, the reactivity was higher for compounds with chlorine atoms more localized in only one carbon, e.g., 1,1,1-TCA > 1,1,2-TCA. The proposed explanation for this difference in the reactivity is the shifting of the mechanism, in which the 1,1,1-TCA reacts by a concerted pathway involving  $\alpha$ -elimination and hydrogenolysis, while 1,1,2-TCA reduction would proceed by  $\beta$ -elimination.

With the aim of increasing the reactivity; mobility; and transport in subsurface, along with the inhibition of ZVI passivation, many research groups have been studying the effect of adding metal catalysts (Schrack et al. 2004); coating nanoparticles with polymers/surfactants (Wang et al. 2010); supporting nanoparticles on different substrates (Jia et al. 2011); and applying ZVI in water-in-oil emulsions (Berge and Ramsburg 2009).

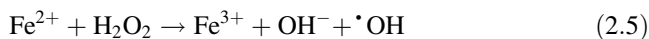
Schrack et al. (2004), using Fe<sup>0</sup>/Ni bimetallic nanoparticles, observed a TCE degradation rate constant that was 50 times faster than pure ZVI, indicating that the bimetallic nanoparticles were more efficient in degrading TCE when compared to the monometallic iron nanoparticles.

The introduction of a second catalytic metal could also prevent toxic byproduct formation by dehalogenating TCE via hydrogen reduction rather than via electron transfer and even enables the reduction of persistent compounds like monochlorophenols, which cannot be reduced by ZVI itself (Morales et al. 2002). On the other hand, the presence of different metals increases water promoted corrosion of iron, which can result in lower reactivity and lifetime. Yan et al. (2010) observed that Pd-doped ZVI nanoparticles immersed in water for 24 h did not exhibit any metallic iron component in the XPS spectrum, while the Fe<sup>0</sup> peak, although with decreased intensity, remained observable for pure ZVI nanoparticles kept on the same conditions. Besides, in a reactivity TCE reduction study with Pd-ZVI nanoparticles, the apparent reaction rate constant decreased from 5.7 1/h for the fresh particles to 0.96 1/h upon 24 h aging.

In bimetallic systems, the atomic hydrogen adsorbed on the reductant surface ( $H_{\text{ads}}$ ) is postulated to be responsible for bimetal reactivity and the generation of  $H_{\text{ads}}$  species has been proposed by different ways. It could be produced by the dissociative chemisorption of H<sub>2</sub>, itself generated by water reduction, or as an intermediate to H<sub>2</sub> generation. It is also suggested that absorbed atomic hydrogen ( $H_{\text{abs}}$ ) within the metal additive lattice, instead of surface-adsorbed atomic hydrogen ( $H_{\text{ads}}$ ), would represent the reactive entity in iron-based bimetallic systems (Cook 2009).

ZVI can also be used for oxidative degradation of organic compounds, either providing Fe<sup>2+</sup> to Fenton process (Eq. 2.5) or by reacting with oxygen itself through

a superoxide radical ( $O_2^{\cdot-}$ ) intermediate leading to the production of hydrogen peroxide in situ (Eq. 2.6).



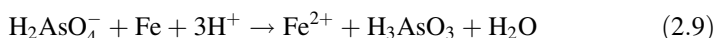
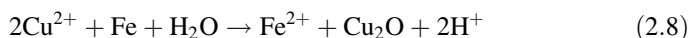
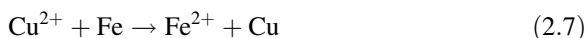
It is expected that during the oxidative process the compounds are not only dehalogenated but mineralized as well. The degradation process at this time is claimed to be promoted by hydroxyl radical ( $\cdot OH$ ), which is a non-specific and powerful oxidant ( $E^0 = 2.73$  V).

Keenan and Sedlak (2008) evaluated the effect of different ligands (oxalate, nitrilotriacetic acid (NTA), or ethylenediaminetetracetic acid (EDTA) on nZVI/ $H_2O/O_2$  system and observed that all of them promoted an increase in the oxidant yield by limiting iron precipitation and accelerating the rates of key reactions like ferrous iron oxidation by oxygen and hydrogen peroxide.

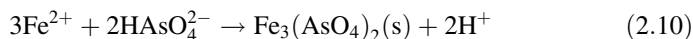
On the other hand, Correia de Velosa and Pupo Nogueira (2013) also evaluated the effect of some ligands (EDTA, glycine, citrate, oxalate and DTPA) on 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degradation by nZVI/ $H_2O/O_2$  and reported that the only effective ligands on the catalysis of 2,4-D oxidation were EDTA and DTPA. They also postulate that the catalysis process is run by the ligand-Fe(II) species at pH values lower than 5 and by Fe(II) species at pH higher than this.

Presenting a standard potential of  $-440$  mV, ZVI is considered a potential reductant agent for any other metal holding reduction potentials more positive than it. This property makes ZVI an interesting material for removal of heavy metals like Ni(II), Cu(II), Cr(VI), Pb(II), e.g., from groundwater or wastewater matrices.

The main mechanisms by which heavy metals are removed from solution in the ZVI/ $H_2O$  system are reduction, adsorption, and precipitation/co-precipitation, according to the metal. For example, the reduction of Cu(II) (Eqs. 2.7 and 2.8) or As(V) (Eq. 2.9) by ZVI is more thermodynamically favorable than precipitation and sorption, as well as it is less affected by pH change and the presence of ligands (Li et al. 2017).

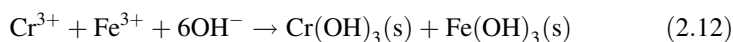
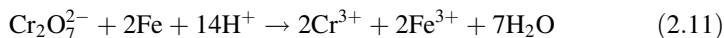


On the other hand, if the metal/metalloid is present like an oxyanion, such as  $AsO_4^{3-}$  or  $SeO_4^{2-}$ , then the precipitation by  $Fe^{2+}$  (Eq. 2.10) becomes important. This can be even the main cause of As removal, for example.





It is postulated that the Cr(VI) removal by ZVI occurs via immediate adsorption on the surface of the materials followed by electron transfer (reduction) through the oxidation of Fe<sup>0</sup> to Fe<sup>3+</sup> (Eq. 2.11). The just generated ions (Fe<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup>) are then removed from the solution by precipitation of mixed hydroxides (Eq. 2.12) (Fu et al. 2014).



Ling et al. (2017) followed the removal of several metals (Ag(I), Ni(II), Cr(VI), As(V), Cs(I) and Zn(II)) by nZVI via high-sensitivity X-ray energy-dispersive spectroscopy-scanning transmission electron microscopy (XEDS-STEM). Since the studied metals presented very different electrochemical and coordination properties, they were used like probes, in order to understand the reactive pathways. Some of their conclusions are the following: strong oxidizing agents like Cr (VI) react by diffusion and encapsulation in the core of nZVI, while metal cations with a reduction potential close to or more negative than that of ZVI, such as Cs (I) and Zn(II), are removed by sorption or surface-complex formation.

From the application point of view, it is important to evaluate the effect of common ions on metal/metalloid removal by ZVI. Smedley and Kinniburgh (2002), for example, reported that high concentrations of phosphate in groundwater can inhibit As(V) removal by sorption since phosphate competes for sites on hydrous ferric oxides. The presence of Ca<sup>2+</sup> or humic acid alone did not affect the Cr (VI) removal by ZVI in batch studies; however, the presence of bicarbonate ions increased it (Liu et al. 2009b).

The presence of nitrate, an oxidant usually reduced by ZVI, on Pb<sup>2+</sup> solutions influences drastically its removal. At a low concentration of nitrate, the removal of Pb<sup>2+</sup> by precipitation is increased by the pH increase promoted by nitrate reduction. However, in excess of nitrate (in relation to ZVI), the ferrite particles responsible for adsorption of Pb<sup>2+</sup> are dissolved by the nitrate driven oxidation of Fe<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> cations are remobilized to solution (Su et al. 2014).

Actually, nitrate can impact the performance of ZVI-driven reductions by two main ways: since it can also be reduced by ZVI, it competes with the target compounds for the reactive sites on iron particles and it works like a passivating agent, which leads to the generation of an Fe(III) (oxyhydr)oxide shell that inhibits the reactivity and decreases the lifetime of ZVI. Liu et al. (2007), for example, reported that an increase in the nitrate concentration led to the inhibition of TCE reduction up to seven-fold when the nitrate concentration reached 5 mM.

Other anions, like silicate or bicarbonate, also inhibit the degradation processes. Although these anions cannot be reduced by ZVI, they can complex to iron surface generating compounds like FeH<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>, FeH<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>, and ≡FeHSiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> or FeCO<sub>3</sub>, decreasing the access of target compound to iron surface by forming a film or protective layer. On the other hand, chlorine and sulfate ions play corrosive roles in attacking and breaking the iron oxide layers and exposing the bare metal to the target compounds. Then, these anions usually increase the reactivity of ZVI system (Sun et al. 2016).



## 2.3 Modification of nZVI Particles and Enhancement of Their Reactivity

In spite of their high surface activity and remarkable environmental uptake capacity, most synthetic ZVI nanoparticles display some significant disadvantages from the technological/chemical engineering and cost/benefit perspectives. Therefore, drawbacks such as the strong tendency towards aggregation, fast oxidation, and rapid sedimentation can eliminate their long-term reactivity and decrease their maximum capacity.

Generally, it has been reported that the limited mobility of nZVI particles in saturated porous media is attributed to two reasons; firstly, nZVI can be filtered from the solution by attaching to aquifer materials and secondly, agglomeration and aggregation remarkably immobilize the particles (Phenrat et al. 2007). Agglomeration and aggregation phenomena decrease the specific surface area, and in turn, affects the reactivity and mobility in the subsurface and porous media, such as sand and soil (Ponder et al. 2000; Sun et al. 2007). The strong tendency towards nZVI aggregation is to a large extent attributed to their unstable colloidal nature and long-ranged attractive magnetic interactions between the particles (Phenrat et al. 2009).

Gravitational sedimentation of nZVI particles is a result of the aggregation effect and can be a good indicator of the colloidal stability of the particles. When nanoparticles are dispersed in a media, they can remain stable for very long time under some conditions. These conditions demand that the diffusion flux of nanoparticles overcomes the sedimentation flux. The diffusion flux of nanoparticles, that opposes gravity, is inversely proportional to the particle size, while the sedimentation flux is proportional to the square of the particle radius (Phenrat et al. 2008). When nanoparticles start to aggregate to bigger clusters in the range of micrometers, they settle as a result of the fact that the sedimentation flux turns to be bigger than the diffusion flux. Thus, their delivery and mobility is limited.

The effects of the fast oxidation of nZVI particles include a gradual loss of reactivity and permeability (Keum and Li 2004). While metallic iron exists in an aqueous environment, dissolved oxygen (DO) and water initialize its oxidation-dissolution. The whole reaction involves the formation of soluble ionic products or insoluble oxides/hydroxides. In other words, in aqueous environment, the nZVI oxidation creates species such as soluble  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{H}_2$  and various precipitates, e.g.,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , and green rusts (Crane and Scott 2012). In this manner, when the precipitates are formed as a layer on the surface of nZVI and reach a critical thickness, the reactivity of nZVI is inhibited. In this point, the reactivity is eliminated while the surface of metallic iron is blocked to interact with any media or with the pollutants. These factors concerning the oxidation of the particles can be critical for the overall efficacy of this material since nZVI can react, be oxidized, consumed, or blocked before it reaches the target and remediates a desired site.

For all the above-mentioned reasons, the modification and/or stabilization of the nZVI nanoparticles, which can lead to steady or even enhanced remediation ability

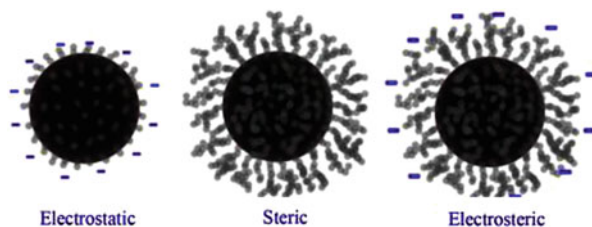
and improved mobility, is deemed necessary. In the past few years, different approaches and a large number of research works have led to a new field of modification of nZVI particles. Therefore, new various methods have been developed in order to synthesize more active (Wu and Ritchie 2006), stable (Sun et al. 2007; Siskova et al. 2012), and mobile nZVI particles (Tiraferri et al. 2008; Kim et al. 2009) to simplify the synthetic procedure; reduce the cost; and finally enhance the efficacy (Zhang et al. 2012; Alessi and Li 2001), availability, and applicability to large-scale (Chen et al. 2012) and delivery capabilities (Kanel and Choi 2007).

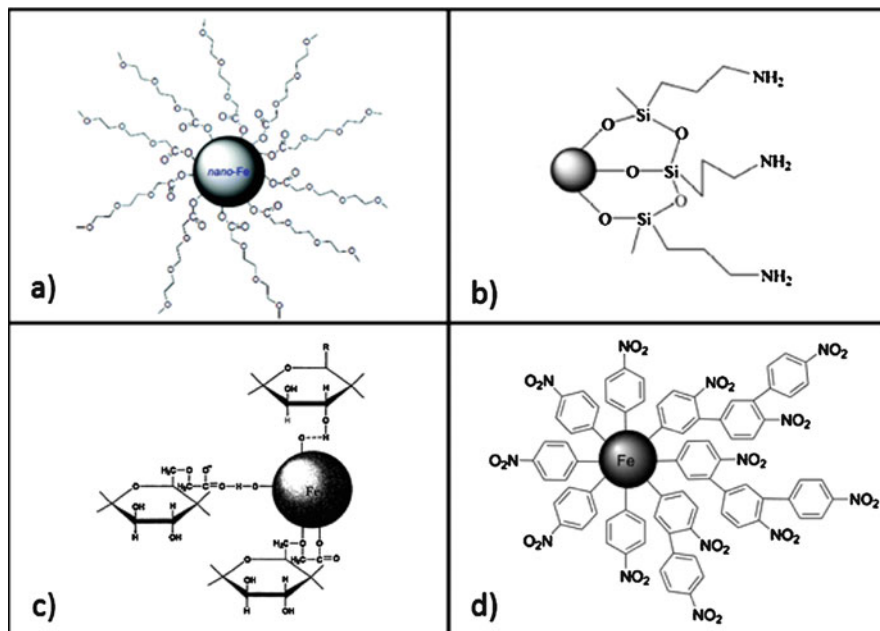
Surface modification by electrostatic and steric stabilization, such as coating with polyelectrolytes or nonionic surfactants (Alessi and Li 2001), dispersing the particles in oil–water emulsions (Quinn et al. 2005), use of a support material for their synthesis (Wu et al. 2012; Ponder et al. 2001) and bimetallic particles with iron and a second less reactive metal, are strategies that have been investigated thoroughly. These methods have proved that it is possible to overcome the magnetic attraction between the iron nanoparticles, change the surface or interfacial properties, increase mobility and stability, minimize aggregation, and significantly increase the reactivity.

### 2.3.1 *Electrostatic and Steric Stabilization*

Surface modification by electrostatic and steric stabilization can provide conditions that overcome the magnetic attraction between the iron nanoparticles and change the surface or interfacial properties (Fig. 2.5), thus enhancing the colloidal stability and mobility. By electrostatic stabilization the surface charge is changed and repulsive forces overcome the affinity of aggregation. On the other hand, steric stabilization is typically attained by the adsorption of long-chain hydrophilic polymers whose long loops and tails extend out into the solution (e.g., surfactants) (Tiraferri et al. 2008). Combined electro-steric stabilization is also promising in terms of the use of ionic polymeric molecules that provide good dispersion and high efficacy (Sun et al. 2007). Such ionic polyelectrolytes have been applied successfully in the past (see Fig. 2.6) including polyaspartate (PAP), carboxymethyl cellulose (CMC), and polystyrene sulfonate (PSS). The modified nZVI particles in these cases have exhibited mobility in porous media due to slow desorption of polymeric surface modifiers. Every time, according to the contaminant that is targeted, the election and usage of

**Fig. 2.5** Schematic representation of electrostatic, steric and electrosteric stabilization of nanoparticles (adapted from Tang and Lo 2013 with permission)





**Fig. 2.6** Examples of nZVI surface modified by different surfactants (a) methoxyethoxyethoxyacetic acid (MEEA) (adapted from Kharisov et al. 2012 with permission), (b) 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) (adapted from Liu et al. 2009a with permission), (c) carboxymethyl cellulose (CMC) (adapted from Zhao and He 2011 with permission), (d) aromatic diazonium salts (ADSs) (adapted from Gusel'nikova et al. 2015 with permission)

the appropriate surfactant can dramatically enhance the capacity and the colloidal stability. The higher efficiency is attributed not only to the lower extent of agglomeration of the iron particles, but also to the increased local concentration and sorption of the contaminant on the surface of iron (Alessi and Li 2001; Zhang et al. 2002). It has been reported that even the hydrodynamic diameter of the modified particles was increased after modification, their colloidal stability was enhanced, and the activation energy in the transformation of toxic compounds was decreased (Li et al. 2006; Saleh et al. 2005; Lien and Zhang 1999).

### 2.3.2 Bimetallic Particles

Bimetallic particles of iron with a second less reactive, i.e., usually noble, metal, e.g., Pd/Fe, Ni/Fe, Pt/Fe, Ag/Fe, Cu/Fe, have exhibited a significantly high efficacy for the degradation of many compounds (Chen et al. 2008). The incorporated metal, even in a small amount, can substantially enhance the overall nZVI reaction rate by acting as a catalyst for electron transfer and hydrogenation (Li et al. 2006). The additive metal lowers the activation energy of the reaction and increases the reaction

rate. Thus, bimetallic particles have been involved in applications where bare nZVI usually shows a slow reaction rate, e.g., aromatics and polychlorinated biphenyls (PCBs) (O'Carroll et al. 2013). The doped metals that are chosen in these systems have a much higher redox potential ( $E^0$ ) than iron. In that way a galvanic cell is formed, i.e., iron acts as an anode, and electron release reactions are accelerated, i.e., the reduction of pollutants is promoted in a higher rate (Elliott and Zhang 2001). Moreover, the additive metal can play an important role in prevention of the surface precipitation of iron oxide products, thus hindering the inhibition of the reactivity of iron. Thereby, iron particles can be more stable on air while those that have lost their surface activity by the degradation of toxic contaminants can be reactivated.

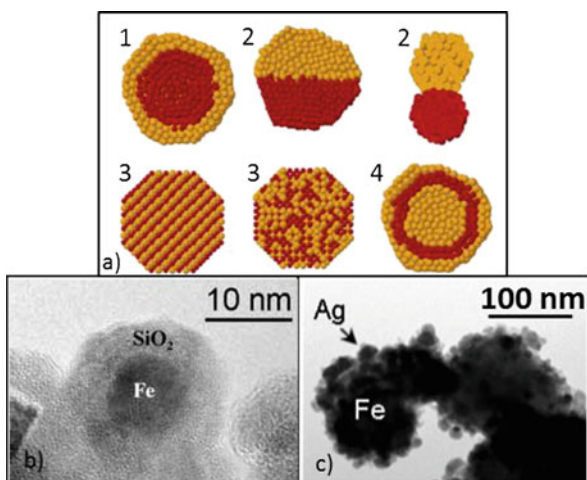
Bimetallic particles can be formed through different methods and different structures can be obtained as it is depicted in the Fig. 2.7. Among the most popular ways of synthesis are counted coating and growing of metal ions around nZVI particles by co-reduction, electrochemical synthesis and inverse micelles, independent nucleation and growth of two kinds of metal species, and the deposition of the noble metal onto the surface of nZVI particles (Liu et al. 2014; Ferrando et al. 2008).

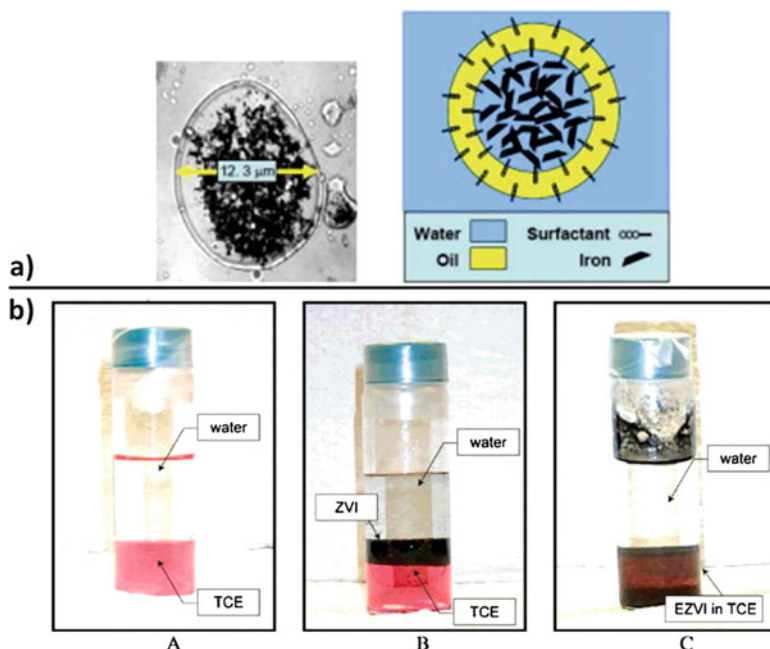
However, a critical point in their application is their potential structural change over the time and the potential environmental risk concerning the addition of one more metal in the aquifer horizon, especially in the case of Ni/Fe nanoparticles.

### 2.3.3 Emulsification

When there is a need of nZVI application to treatment of dense nonaqueous phase liquid (DNALP) source zones, the best way to be delivered is in emulsified oil–water suspensions (Fig. 2.8). Emulsified nano zerovalent iron (EnZVI) is a biodegradable emulsion, composed of a surfactant, biodegradable vegetable oil, water, and

**Fig. 2.7** (a) Schematic representation of bimetallic NPs with severe possible structures (1) core–shell segregated structures (2) heterostructure (3) intermetallic or alloyed structures and (4) multishell structures (adapted from Liu et al. 2014; Ferrando et al. 2008 with permission) and examples of dimetallic particles based on nZVI (b) Si/Fe (adapted from Fernández-Pacheco et al. 2006 with permission), (c) Ag/Fe (adapted from Marková et al. 2013 with permission)





**Fig. 2.8** (a) Magnified image and schematic illustration of EnZVI (Su et al. 2012) (b) Photos showing the dispersion of ZVI and EnZVI in a mixture of water and trichloroethylene, TCE, solution dyed with Sudan IV, (A) are shown the two distinct phases of water and TCE, (B) distinct phases of water and TCE while the ZVI that was added remains separated from the TCE phase, (C) distinct phases of water and TCE but EZVI is dispersed in the TCE phase (adapted from Quinn et al. 2005 with permission)

nanoscale or micro-scale zerovalent iron particles in an emulsion (Su et al. 2012; Yang and Chang 2011). In that case, nZVI dispersed in water is surrounded by a liquid oil membrane forming droplets; the droplets then shield nZVI from direct contact with the media into which it is applied to. EnZVI possesses hydrophobic properties, making it miscible with DNALP contaminants. In that context, when the oil emulsion droplet comes in contact with DNALP, DNALP can easily diffuse into the interior place of the droplet where it can interact with nZVI and be degraded. The degradation by-products subsequently diffuse from the droplet out to the aqueous phase (O'Hara et al. 2006). In these systems, vegetable oil and surfactants sequesters some of the organic contaminants and can further serve as electron donors facilitating the total degradation process (Su et al. 2012; Singh and Misra 2015). Application of EnZVI on a large scale has been reported in several real cleanup scenarios mainly focused on organochlorine contaminants. For example, volatile organic compounds, e.g., trichloroethylene (TCE) and tetrachloroethylene (PCE) (Lee et al. 2007), and pesticides, e.g., atrazine and cyanazine (Waria et al. 2009), have been successfully and efficiently removed from subsurface aqueous systems. Namely, in USA almost 10% of the applied nZVI processes is related to the EnZVI, while, in Europe, no such a field application has been reported so far (Mueller et al. 2012). Su et al. (2012)

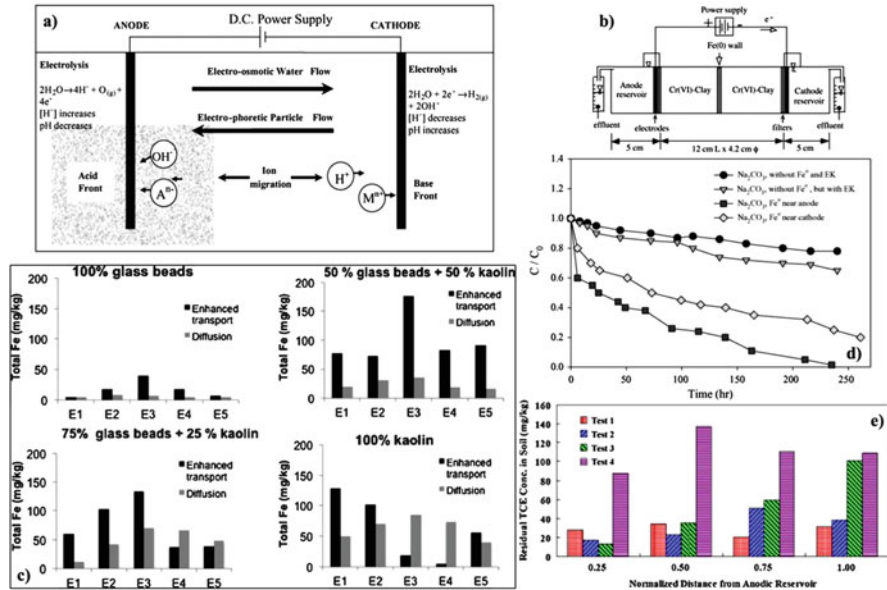
described the pneumatic and direct injection as two different delivery methods of EnZVI, providing promising results relating to the dechlorination and reductive dechlorination of chlorinated ethenes. Extensive tests by O'Hara et al. (2006) revealed the synergetic removal effect of EnZVI, while the combination of sequestration and abiotic degradation mechanisms driven by the oil emulsion and nZVI, respectively, was found. Moreover, there have been promising results relating to the stability and targetability of nZVI (Sheu et al. 2015). Dong et al. (2015) showed that nZVI in emulsion appears to form fewer aggregates in comparison with bare nZVI, while the oil concentration can be optimized, which leads to an efficient and long-term reactivity toward toxic compounds removal. Furthermore, in a pilot-scale study where a nZVI-emulsified colloidal substrate was used for PCE degradation, Sheu et al. (2016) not only observed the efficient dechlorination after 130 days of operation, but also noticed that the use of the nZVI-emulsified colloidal substrate increased the population of *Dehalococcoides* spp. (DHC) and *Desulfotobacterium* spp. (DSB). The increase of DHC and DSB population promotes the PCE dechlorination process (Grostern and Edwards 2006). It has to be noted that there are some challenges that have to be dealt with in relation to the injection of such particles to a subsurface, e.g., due to the viscosity of these emulsions (Bhattacharjee and Ghoshal 2016). The type of surfactant and the concentrations of all the components, e.g., oil, could be tuned in order to maintain the highest remediation performance. For instance, it was found that ionic surfactants are more preferable than nonionic surfactants since they can lead, to some extent, to the enhancement of the degradation ability of nZVI (Cook 2009).

### 2.3.4 Using ElectrokINETICS

Electrokinetic (EK) remediation technology has been applied successfully to many pilot-scale sites for soil and underwater treatment of various organic and inorganic contaminants (Virkytyte et al. 2002; Gomes et al. 2012). An electrokinetic system includes a pair of electrodes and direct-current power imbedded in the soil. A low intensity electric current passes between a cathode and an anode. In that way, different ions, charged particles, and water are moving towards the opposite charged electrode. Mechanisms such as electro-migration, electro-osmosis, electrophoresis, and electrolysis take place (Mulligan et al. 2001; Weng et al. 2006). The contaminants and their byproducts can be collected by electroplating or precipitation/co-precipitation at the electrodes by the generated  $H_2$  and  $OH^-$ . In Fig. 2.9a are depicted the electrokinetic phenomena that can occur involving the movement of electricity, charged particles and fluids.

The integration of both techniques, electrokinetics and nZVI, can couple the advantages and increase the benefits regarding water remediation. Among the overall reactions that occur during the application of the electrokinetics, electrolysis reaction of water causes the creation of  $H^+$  and  $OH^-$  ions, with the first one to be more mobile. The protons ( $H^+$ ) are very beneficial to the reaction with ferrous ions





**Fig. 2.9** (a) Basics of electrokinetic phenomena (adapted from Glendinning et al. (2007) with permission), (b) Model of the combination of nZVI and electrokinetics process setup (adapted from Weng et al. (2007) with permission), (c) Total iron distribution on the electrophoretic cell (adapted from Gomes et al. (2013) with permission) (d) The effect of electrokinetics on water chemistry (adapted from Chang and Cheng (2006) with permission) (e) The effect of electrokinetics on TCE removal (adapted from Yang and Chang (2011) with permission)

and in that way they eliminate formation of the iron oxide-passivation layer on nZVI surface, thus extending the operational life of nZVI (Chang and Cheng 2006). Moreover, electro-migration phenomena provide inhibition of sedimentation and aggregation of nZVI, i.e., their mobility and advection is increased (Černík et al. 2019). Subsequently, long-term and high reactivity of nZVI is guaranteed. In Fig. 2.9b is depicted a model example of the merge of the two techniques for hexavalent chromium (Cr(VI)) removal, where nZVI is positioned as a reactive wall and constant electric potential gradient was applied in order to move the electrolyte solution within the soil cell. Weng et al. (2007) showed the successful incorporation of nZVI and EK by presenting the synergetic effect of this combination in hexavalent chromium reduction. Chowdhury et al. (2012) investigated the impact of an external electric field on nZVI mobility in two different porous media. Due to the surface properties of nZVI, the nZVI injection into the media was preferably applied near the cathode. The obtained results revealed the potential of the minimization of nZVI oxidation and the enhancement of nZVI migration when electrokinetics was applied.

Moreover, electrokinetics offers the flexibility to involve any nZVI based material in such processes. For instance, Reddy et al. (2011) studied the transport and reactivity of aluminum lactate modified nZVI in dinitrotoluene contaminated soils under applied electric potential, showing the altered properties both in mobility and

reactivity terms. Yang and Chang (2011) analyzed the removal efficiency of emulsified nZVI combined with electrokinetic remediation technique, providing promising insights into the application of such integrated methods. Gomes et al. (2013) tested the transport properties of polymer coated nZVI when it is combined with EK, indicating that nZVI mobility in various porous media can be enhanced with the use of direct current.

### 2.3.5 nZVI Supported on Various Materials

Immobilization and stabilization of highly active nZVI can be achieved by synthetically entrapping them onto a matrix. Aggregation phenomena are reported to be considerably reduced when a matrix or the support material is used for the synthesis of nZVI. In this case, nZVI possesses a higher specific area, colloidal stability, homogeneous dispersion, and narrower size distribution (Ponder et al. 2000). Therefore, supported nZVI display higher activity compared with non-supported systems (Ponder et al. 2001). Additionally, a support material can serve as a “host” for the byproducts that are formed during the nZVI reaction with the pollutants, e.g., degraded pollutant/Fe(III) hydroxides precipitates. Thus, the surface of nZVI remains longer and highly active.

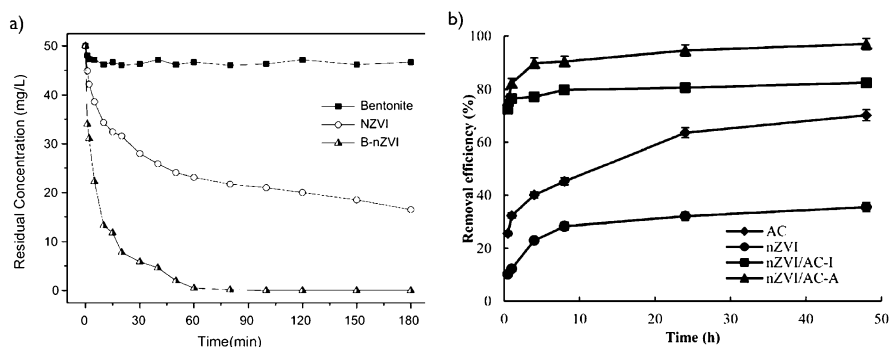
The synthesis and investigation of the stability and mobility of nZVI has been achieved with great results in the presence of various support materials such as clays (Zhang et al. 2012; Üzümlü et al. 2009; Wu et al. 2012; Olson et al. 2012), polymer resins (Ponder et al. 2000, 2001), amorphous silica and silica sand (Oh et al. 2007; Dorathi and Kandasamy 2012), exfoliated graphite (Zhang et al. 2006), water-soluble starch (He and Zhao 2005), cationic exchange membranes (Kim et al. 2008), cellulose acetate membranes (Meyer et al. 2004), alginate bead (Kim et al. 2010), activated carbon (Mackenzie et al. 2012), mesoporous silica (OMS) (Li et al. 2011), mesoporous silica microspheres (Qiu et al. 2011), nanostructured silica SBA-15 (Saad et al. 2010), zeolites (Zhang et al. 2002), chitosan (Geng et al. 2009; Liu et al. 2012), graphene, and ordered mesoporous carbon (Ling et al. 2012). In Table 2.3 are listed some of the support materials and their functions that have been used according the literature; in Fig. 2.10 are shown some results that compare the efficacy of bare nZVI with supported nZVI.

Besides the benefits that arise from limiting the aggregation of nZVI, synergetic effects can boost the total degradation ability of these materials even more (Table 2.4). When an appropriate support material is used, absorption; reduction; or photocatalytic properties can be added and multiply the effects. Thus, the use of a support material is a matter of high technological importance because it can extend the use and sustainability of nZVI. Moreover, the range of the targeted pollutants can be widened, involving nZVI in a larger variety of environmental scenarios.



**Table 2.3** Various nZVI support materials and their function (Zhou et al. 2016)

Modified material	Function
Silica	Protect the particles from intersystem dipolar interactions; provide numerous hydroxyl groups on the surface as active sites
Quercetin	Form complexes with some metal ions
Silver zeolite	High reactivity (e.g., antimicrobial activity) and good thermal stability; cation exchange and adsorption
Bifunctional polymer (outer PEO and inner PPO)	Outer hydrophilic region for colloidal stability and an inner hydrophobic region for solubilization of organic compounds
AMT-TMSPT	To form a stable complex with soft transition metal ions (e.g., Ag and Cd).
CTAB and CPC	Retain analytes by strong hydrophobic and electrostatic interactions
PV3A	Reduce particle size, $\zeta$ -potential, isoelectric point
Graphene	Have excellent mechanical, electrical, thermal, and optical properties and very high specific surface area; to form a strong $\pi$ - $\pi$ stacking interaction with the benzene ring
PDA	Offer biocompatibility, dispersibility in water, multifunctional groups (amino and catechol groups), and provide $\pi$ - $\pi$ stacking interaction to targets
PDMS	Full of functional groups such as hydrocarbyl, high biocompatibility, hydrophobic
PNIPAM	Thermosensitive, change the morphology by controlling temperature to accomplish the release of target compounds
MOFs	Possess extremely large surface area, low density, microporosity, easily designed or modified to have different pore sizes, and regarded as promising candidates for storage, separation, and catalysis
Chitosan	Hydrophilic, biocompatible, and biodegradable; full of amino groups, can form a chelate complexes with heavy metal ions
Clay	Large surface area, hydrophilic, widely available, inexpensive and safe



**Fig. 2.10** Enhanced removal ability of nZVI (a) towards Cr(VI), B-nZVI: nZVI supported on bentonite (adapted from Shi et al. 2011 with permission), (b) towards hexachlorobenzene (HCB), nZVI/AC: nZVI supported on activated carbon (I and A refer to different processes followed for loading of iron on activated carbon) (adapted from Chen et al. 2014 with permission)

**Table 2.4** Summary of examples of the nZVI modifications and their properties

Modified nZVI	Beneficial features/added properties
nZVI supported on mesoporous silica (Petala et al. 2013)	Elimination of agglomeration, high surface area and reactivity
nZVI supported on biochar (Dong et al. 2017)	Alleviation of passivation, biochar acts as a scavenger for byproducts such as Cr(III)/Fe(III) hydroxides, enhanced remediation ability
nZVI modified with sodium dodecyl sulfate (SDS, an anionic surfactant) (Huang et al. 2015)	High stabilization (less aggregation and sedimentation), higher remediation ability
nZVI/chitosan (Jin et al. 2016)	Avoidance of agglomeration and air-oxidation
nZVI/titanium oxide (Petala et al. 2016)	Synergetic photocatalytic and reductive properties
nZVI/activated carbon (Tseng et al. 2011)	Combination of physical adsorption capacity and dechlorination destructive capacities
nZVI/amphiphilic polysiloxane graft copolymers (Krajangpan et al. 2012)	Higher remediation ability, higher dispersibility, colloidal stability

## 2.4 Remediation Using nZVI

While nZVI has been widely used for site remediation in USA since the beginning of the new millennium, the number of full-scale remediations employing nZVI is lower in Europe (Mueller et al. 2012). Nevertheless, there is an increasing tendency to use nZVI as a novel *in situ* reduction technology and this material has become a well-known reagent for many environmental consultants. Although RNIP particles (Toda Kogyo Corp., Japan) have been applied to a few pilot-scale applications over the past 20 years, NANO FER nZVI (NANO IRON s.r.o., Czech Republic) is the only commercially produced nanoscale ZVI used for groundwater remediation in Europe nowadays. It has been used to treat over twenty sites, mainly in Belgium, France, Switzerland, Spain, Portugal, Italy, Denmark and the Czech Republic (Bardos et al. 2018).

Despite the great number of laboratory studies focused on pollutant removal by nZVI published in the form of scientific papers, the number of the articles documenting the full-scale or at least pilot-scale applications of nZVI is much smaller. Their summary is provided in Table 2.5. What can account for such a lack of literary sources could be the (hydro)geological as well as geochemical complexity of groundwater and soil on site (i.e., leading to much higher degree of uncertainty than in case of laboratory tests under the well-defined conditions) complicating interpretation of the observed results (Litter et al. 2018).

The first documented pilot application of nZVI (in form of Fe/Pd bimetallic nanoparticles) was performed by the pioneers of this technology, D. W. Elliott and W. Zhang, in 2001 (Elliott and Zhang 2001). In the area of an active industrial zone in Trenton, New Jersey, 1.7 kg of nZVI was fed by gravity through infiltration wells within 2 days. The concentration of PCE (target contaminant; initial concentration up to 800 µg/L) was reduced by 96% in 1 month after the application. Since that time, bimetallic or bare nZVI has been used in plenty of pilot tests in USA but only

some of them have been summarized with the results published in scientific journals (see Table 2.5). In most cases, nanoparticles were prepared directly on site using reduction of ferric salt by borohydride and only small amount of nZVI (less than 20 kg) was applied. The researchers focused not only on the remediation efficiency of nanoparticles (Glazier et al. 2003; Bennett et al. 2010; Chowdhury et al. 2015) but also on their migration ability and influence on microbial communities (Bennett et al. 2010; Kocur et al. 2014, 2015).

A pilot-scale application of nZVI in Marine Corps Depot former dry cleaners on Parris Island, South Carolina, was unique by its scale among other published pilot tests. Total amount of 275 kg of RNIP nZVI was emulsified with corn oil and surfactant in order to enhance its mobility in the subsurface. The emulsion was applied deploying two methods—pneumatic injection and direct injection. The authors described the effects of nZVI on CHCs levels in the first paper (Su et al. 2012), and transport and transformation of the nanoparticles in the second one (Su et al. 2013).

The use of nZVI for Cr(VI) reduction in a pilot in situ remediation was recently reported (Němeček et al. 2015). The polluted site is located in the northern part of the Czech Republic where potassium dichromate spread from the leather processing plant. Prior to the treatment of the site, the Cr(VI) concentration in the soil, accounting for up to 46 mg/kg, prevailed over those in the groundwater (3 mg/L). The contaminated aquifer is situated in the quaternary sands and gravels with clayey admixtures and the water table was found 4.5–5.5 m bgl (aquifer thickness about 5 m). The groundwater flows with a velocity 0.2–2 m per day and discharges into a river 500 m away. In August 2012, 120 kg of nZVI (NANOFER 25 from NANO IRON s.r.o., Czech Republic) was applied to the saturated contaminated zone through three injection wells situated perpendicularly to the groundwater flow with spacing of 2.8 m (i.e., configuration of the injected geochemical barrier). Another four monitoring wells (1 of them up-gradient and 3 down-gradient) has been drilled at the site and the evolution of selected physico-chemical parameters and changes in Cr(VI) contamination level were monitored before and after the nZVI. The nZVI application resulted in an immediate decrease in the redox potential down to  $-484$  mV (within 1 day), followed by a rapid decrease in the concentration of both Cr(VI) and total Cr. The rapid reductive effect of nZVI was observed at a distance of 7 m down-gradient.

A similar approach, which seems to be highly promising due to the partial regeneration of the applied nZVI through successive abiotic and biotic reduction steps, was applied by the same authors at another site in the Czech Republic (Němeček et al. 2016). In this case, the aquifer is located in quaternary sandy gravel with silty admixtures and overlaid by clay and clayey loam. It is approx. 4 m thick and drained by the groundwater flow equal to 1.5 m per day into a river at the distance of 430 m. The groundwater was contaminated with Cr(VI) (4–57 mg/L) and TCE/cis-DCE (400–6000 µg/L of sum of CHCs) as a consequence of the historical chromium coating industrial activities. Two types of nZVI particles (20 kg of NANOFER STAR followed by another 20 kg of NANOFER 25S, both from NANO IRON s.r.o., Czech Republic) were applied by direct push technology during

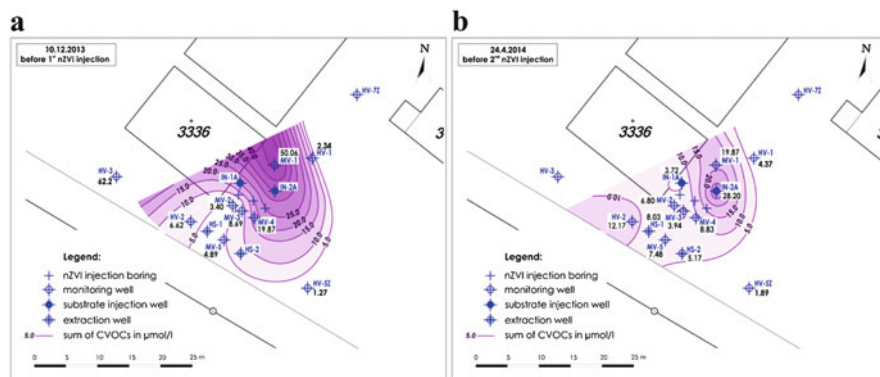
**Table 2.5** Summary of the pilot applications of nZVI as published in the scientific literature before 2018

Year of publication	Name of the site	State, province	Type of nZVI (additional substrate)	Amount of ZVI	Application method	Target contaminant	Aquifer description	Reference
2001	Trenton	New Jersey, USA	Borohydride-nZVI with palladium	1.7 kg	Fed by gravity through infiltration wells	TCE		Elliott and Zhang (2001)
2003	Research Triangle Park	North Carolina, USA	Borohydride-nZVI	11.2 kg	Pressure injection through permanent well	CHCs	Distinct, stacked, and repeating sedimentary packages consisting of sandstone grading and fining upward into siltstone	Glazier et al. (2003) and Zhang (2003)
2010	San Francisco Bay	California, USA	Borohydride-nZVI and borohydride-Fe/Pd (0.1 wt%) (CMC)	0.248 kg	Single well push-pull test	TCE	Holocene and Pleistocene alluvial sediments, predominantly silts and clays, and coarse-grained sediments	Bennett et al. (2010)
2010	Kaohsiung	Taiwan	Borohydride-Fe/Pd (1 wt%), Fe/Pd (1 wt%) from Lehigh nanotech, LLC	60 kg	Fed by gravity through infiltration wells	VC	Unconfined aquifer, composed of medium to coarse sand and few silt	Wei et al. (2010)
2012, 2013	Parris Island	South Carolina, USA	RNIP (corn oil)	275 kg	Pneumatic injection and direct-push	CHCs	Shallow, unconfined aquifer generally consisting of permeable, fine to medium, Pleistocene age sand	Su et al. (2012, 2013)
2014, 2015	Sarnia	Ontario, Canada	Borohydride-nZVI (CMC)	0.75 kg	Fed by gravity through infiltration wells	CHCs	Brown weathered clay, underlain by gray clay	Kocur et al. (2014, 2015)

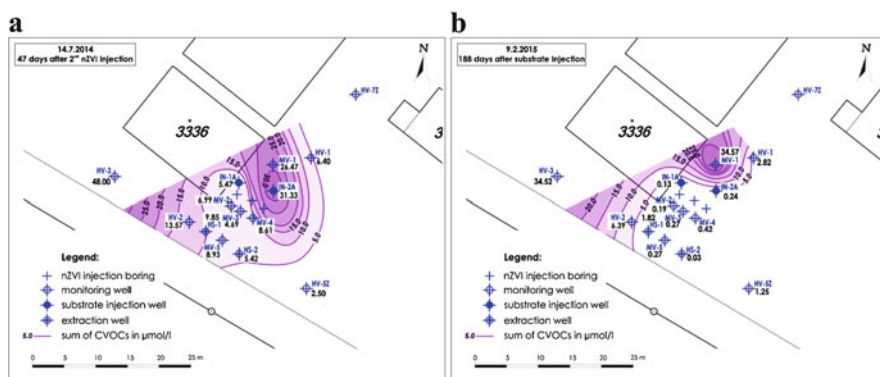
(continued)

Table 2.5 (continued)

Year of publication	Name of the site	State, province	Type of nZVI (additional substrate)	Amount of ZVI	Application method	Target contaminant	Aquifer description	Reference
2015	London	Ontario, Canada	Borohydride-nZVI (CMC)	0.142 kg	Fed by gravity through infiltration wells	TCE	Sand and gravel fill or brown reworked silty sand containing sand and silt	Chowdhury et al. (2015)
2014, 2015	Hrádek nad Nisou	Czech Republic	NANOFER 25 (whey)	120 kg	Pressure injection through permanent wells	Cr(VI)	Quaternary sands and gravels with clayey admixtures	Němček et al. (2014, 2015)
2016	—	Czech Republic	NANOFER 25S, NANOFER STAR (whey)	40 kg	Direct-push	Cr(VI), CHCs	Quaternary sandy gravels with silty admixture	Němček et al. (2016)
2016	Wonju	South Korea	NANOFER 25S	30 kg	Injection through a packer	TCE	Unconsolidated soil layer, weathered rock, and an intact Jurassic biotite granite bottom zone	Ahn et al. (2016)
2017	Hrušovo	Slovenia	NANOFER 25, NANOFER STAR, borohydride-nZVI	From 0.5 to 5 g/L in a dynamic operation mode	Treatment of effluent from an existing waste water treatment plant	Heavy metals, nitrogen in various forms, bacteria	—	Oprčkal et al. (2017)
2017	Jiangxi	China	Borohydride-nZVI	Approx. 0.462 g/L in a continuous operation mode (running for 120 days)	nZVI reactors connected to the existing waste water treatment plant	Heavy metals	—	Li et al. (2017)



**Fig. 2.11** Evolution of chlorinated VOCs (CHCs) concentration in the groundwater (a) before and (b) after the first nZVI application (adapted from Němeček et al. 2016 with permission)



**Fig. 2.12** Evolution of CVOCs (CHCs) concentration in the groundwater (a) before and (b) after the second nZVI application (adapted from Němeček et al. 2016 with permission)

the period of 4 months into the three boreholes situated perpendicularly to the groundwater flow. In the second step, the whey was applied a few months later using a circulation system resulting in 60 mg/L of TOC in the groundwater. The application of nZVI caused a decrease in the redox to below  $-400$  mV, subsequently stabilized at  $50$ – $100$  mV after the injection of whey. The evolution of chlorinated volatile organic compounds concentration during the pilot test is presented in Figs. 2.11 and 2.12.

Another pilot application of NANO FER particles was performed in South Korea (Ahn et al. 2016). nZVI was injected into the groundwater in order to treat TCE source in the aquifer of the Road Maintenance Office. Except the evaluation of the nZVI effectivity in the groundwater, the authors focused on the effect of nitrate and DO on TCE reduction and studied also reactive lifetime of injected nZVI particles. The application resulted in removal of  $>95\%$  of the total TCE in 60 days. The

undesirable reactions of nZVI with dissolved oxygen and nitrates were identified as contributing to Fe(0) consumption to a large extent. The reactive lifetime of the nanoparticles at the site was found to be at least 103 days but some residual Fe (0) was proved to be present on site even after 165 days.

Not only were pilot trials on the in situ groundwater remediation reported, but also the usage of nZVI for waste water treatment was documented. A Slovenian research team investigated the effects of different nZVI particles (NANOFER 25, NANOFER STAR and borohydride-nZVI) on metal, bacteria and content of nitrogen in a real effluent water from a small biological wastewater treatment plant (Oprčkal et al. 2017). This work showed that there can be a risk of releasing trace elements into the water if these are bound to nZVI particles. Therefore, careful optimization of the iron load, and of the mixing and settling times, is necessary for the efficient process optimization. Despite in-house nZVI being the most efficient at inactivating pathogenic bacteria, these nanoparticles are not appropriate for remediation since it was found that the high levels of B and Na, originating from the NaBH<sub>4</sub> used for their synthesis, contaminated the remediated water. The NANOFER 25 slurry most effectively removed potentially toxic elements and at optimal mixing and settling times (400 and 180 min, respectively) effectively disinfected effluent water at a low (0.5 g/L) iron load.

In another study, a full-scale application of nZVI for heavy metal removal from waste water of the Jiangxi Copper Company, China, has been reported (Li et al. 2017). The waste water was contaminated predominantly with Cu, Ni, Zn, Pb, As, Se and Sb. Borohydride-reduced nZVI was applied in 5 m × 5 m × 3 m separated modules connected to the existing waste water treatment plant. The performance of the technology over 120 days proved that nZVI acted as a highly efficient reagent (>99.5% removal of key metals with capacities of 245 mg and 226 mg of As and Cu per 1 g of nZVI, respectively) providing a low redox potential and subsequent separation of metals. The advantage of such a technology lies in the fact that nZVI keeps a low redox condition in the closed reactors, lowering the required nZVI demand over time (>12 months) with partial recycling of nZVI.

## References

- Ahn J-Y, Kim C, Kim H-S, Hwang K-Y, Hwang I (2016) Effects of oxidants on *in situ* treatment of a DNAPL source by nanoscale zero-valent iron: a field study. *Water Res* 107:57–65. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.10.037>
- Alessi DS, Li Z (2001) Synergistic effect of cationic surfactants on perchloroethylene degradation by zero-valent iron. *Environ Sci Technol* 35(18):3713–3717. <https://doi.org/10.1021/es010564i>
- Applegate JS, Laitos JG (2006) Environmental law: RCRA, CERCLA, and the management of hazardous waste. Foundation Press, New York
- Bard AJ, Parsons R, Jordan J (eds) (1985) Standard potentials in aqueous solution, 1st edn. CRC Press, New York
- Bardos P, Merly C, Kvapil P, Koschitzky H-P (2018) Status of nanoremediation and its potential for future deployment: risk-benefit and benchmarking appraisals. *Remediat J* 28(3):43–56. <https://doi.org/10.1002/rem.21559>

- Bennett P, He F, Zhao D, Aiken B, Feldman L (2010) In situ testing of metallic iron nanoparticle mobility and reactivity in a shallow granular aquifer. *J Contam Hydrol* 116(1–4):35–46. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.05.006>
- Berge ND, Ramsburg CA (2009) Oil-in-water emulsions for encapsulated delivery of reactive iron particles. *Environ Sci Technol* 43(13):5060–5066. <https://doi.org/10.1021/es900358p>
- Bhattacharjee S, Ghoshal S (2016) Phase transfer of palladized nanoscale zerovalent iron for environmental remediation of trichloroethene. *Environ Sci Technol* 50(16):8631–8639. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01646>
- Černík M, Nosek J, Filip J, Hrabal J, Elliott DW, Zbořil R (2019) Electric-field enhanced reactivity and migration of iron nanoparticles with implications for groundwater treatment technologies: proof of concept. *Water Res* 154:361–369. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.058>
- Chang J-H, Cheng S-F (2006) The remediation performance of a specific electrokinetics integrated with zero-valent metals for perchloroethylene contaminated soils. *J Hazard Mater* 131(1–3):153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.026>
- Chen L-H, Huang C-C, Lien H-L (2008) Bimetallic iron–aluminum particles for dechlorination of carbon tetrachloride. *Chemosphere* 73(5):692–697. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.005>
- Chen L, Jin S, Fallgren PH, Swoboda-Colberg NG, Liu F, Colberg PJS (2012) Electrochemical depassivation of zero-valent iron for trichloroethene reduction. *J Hazard Mater* 239–240:265–269. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.074>
- Chen W-F, Pan L, Chen L-F, Wang Q, Yan C-C (2014) Dechlorination of hexachlorobenzene by nano zero-valent iron/activated carbon composite: iron loading, kinetics and pathway. *RSC Adv* 4(87):46689–46696. <https://doi.org/10.1039/C4RA06760F>
- Chowdhury AIA, O’Carroll DM, Xu Y, Sleep BE (2012) Electrophoresis enhanced transport of nano-scale zero valent iron. *Adv Water Resour* 40:71–82. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.01.014>
- Chowdhury AIA, Krol MM, Kocur CM, Boparai HK, Weber KP, Sleep BE, O’Carroll DM (2015) nZVI injection into variably saturated soils: field and modeling study. *J Contam Hydrol* 183:16–28. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.10.003>
- Cook SM (2009) Assessing the use and application of zero-valent iron nanoparticle technology for remediation at contaminated sites. Report for the U.S. Environmental Protection Agency. Available via <https://clu-in.org/download/studentpapers/Zero-Valent-Iron-Cook.pdf>. Accessed 13 Jul 2019
- Correia de Velosa A, Pupo Nogueira RF (2013) 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degradation promoted by nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic suspensions. *J Environ Manag* 121:72–79. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.031>
- Crane RA, Scott TB (2012) Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *J Hazard Mater* 211–212:112–125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073>
- Dong J, Wen C, Liu D, Zhang W, Li J, Jiang H, Qin C, Hong M (2015) Study on degradation of nitrobenzene in groundwater using emulsified nano-zero-valent iron. *J Nanopart Res* 17:31. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2829-9>
- Dong H, Deng J, Xie Y, Zhang C, Jiang Z, Cheng Y, Hou K, Zeng G (2017) Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution. *J Hazard Mater* 332:79–86. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.002>
- Dorathi PJ, Kandasamy P (2012) Dechlorination of chlorophenols by zero valent iron impregnated silica. *J Environ Sci* 24(4):765–773. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60817-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60817-6)
- Elliott DW, Zhang W-X (2001) Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. *Environ Sci Technol* 35(24):4922–4926. <https://doi.org/10.1021/es0108584>
- Elsner M, Hofstetter TB (2011) Current perspectives on the mechanisms of chlorohydrocarbon degradation in subsurface environments: insight from kinetics, product formation, probe molecules, and isotope fractionation. In: Tratnyek PG, Grundl TJ, Haderlein SB (eds) *Aquatic redox*



- chemistry, ACS symposium series, vol 1071. American Chemical Society, Washington, DC, pp 407–439. <https://doi.org/10.1021/bk-2011-1071.ch019>
- European Commission (2019) Soil – Environment – European Commission. [http://ec.europa.eu/environment/soil/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/soil/index_en.htm). Accessed 13 July 2019
- European Environment Agency (2014) Progress in management of contaminated sites. European Environment Agency, Copenhagen
- Fernández-Pacheco R, Arruebo M, Marquina C, Ibarra R, Arbiol J, Santamaría J (2006) Highly magnetic silica-coated iron nanoparticles prepared by the arc-discharge method. *Nanotechnology* 17:1188–1192. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/5/004>
- Ferrando R, Jellinek J, Johnston RL (2008) Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem Rev* 108(3):845–910. <https://doi.org/10.1021/cr040090g>
- Fu F, Dionysiou D, Liu H (2014) The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *J Hazard Mater* 267:194–205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062>
- Geng B, Jin Z, Li T, Qi X (2009) Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe<sup>0</sup> nanoparticles. *Chemosphere* 75(6):825–830. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.009>
- Gillham RW, O'Hannesin SF (1994) Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Groundwater* 32(6):958–967. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1994.tb00935.x>
- Glazier R, Venkatakrishnan R, Gheorghiu F, Walata L, Nash R, Zhang W (2003) Nanotechnology takes root. *Civ Eng* 73(5):64–69. <https://cedb.asce.org/CEDBsearch/record.jsp?dockkey=0136224>
- Glendinning S, Lamont-Black J, Jones CJFP (2007) Treatment of sewage sludge using electrokinetic geosynthetics. *J Hazard Mater* 139(3):491–499. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.046>
- Gomes HI, Dias-Ferreira C, Ribeiro AB (2012) Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: enhancement techniques and integration with other remediation technologies. *Chemosphere* 87(10):1077–1090. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.037>
- Gomes HI, Dias-Ferreira C, Ribeiro AB, Pamukcu S (2013) Enhanced transport and transformation of zerovalent nanoiron in clay using direct electric current. *Water Air Soil Pollut* 224:1710. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1710-2>
- Grosterm A, Edwards EA (2006) Growth of *Dehalobacter* and *Dehalococcoides* spp. during degradation of chlorinated ethanes. *Appl Environ Microbiol* 72(1):428–436. <https://doi.org/10.1128/AEM.72.1.428-436.2006>
- Gu H, Stanway D (2017) China needs patience to fight costly war against soil pollution: government. Reuters
- Guselnikova OA, Galanov AI, Gutakovskii AK, Postnikov PS (2015) The convenient preparation of stable aryl-coated zerovalent iron nanoparticles. *Beilstein J Nanotechnol* 6:1192–1198. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.121>
- He F, Zhao D (2005) Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environ Sci Technol* 39(9):3314–3320. <https://doi.org/10.1021/es048743y>
- Huang D-L, Chen G-M, Zeng G-M, Xu P, Yan M, Lai C, Zhang C, Li N-J, Cheng M, He X-X, He Y (2015) Synthesis and application of modified zero-valent iron nanoparticles for removal of hexavalent chromium from wastewater. *Water Air Soil Pollut* 226:375. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2583-3>
- Jia H, Gu C, Boyd SA, Teppen BJ, Johnston CT, Song C, Li H (2011) Comparison of reactivity of nanoscaled zero-valent iron formed on clay surfaces. *Soil Sci Soc Am J* 75(2):357–364. <https://doi.org/10.2136/sssaj2010.0080nps>
- Jin X, Zhuang Z, Yu B, Chen Z, Chen Z (2016) Functional chitosan-stabilized nanoscale zero-valent iron used to remove acid fuchsine with the assistance of ultrasound. *Carbohydr Polym* 136:1085–1090. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.002>
- Kanel SR, Choi H (2007) Transport characteristics of surface-modified nanoscale zero-valent iron in porous media. *Water Sci Technol* 55(1–2):157–162. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.002>

- Keenan CR, Sedlak DL (2008) Ligand-enhanced reactive oxidant generation by nanoparticulate zero-valent iron and oxygen. *Environ Sci Technol* 42(18):6936–6941. <https://doi.org/10.1021/es801438f>
- Keum Y-S, Li QX (2004) Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron. *Chemosphere* 54(3):255–263. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.08.003>
- Kharisov BI, Rasika Dias HV, Kharisova OV, Jiménez-Pérez VM, Olvera Pérez B, Muñoz Flores B (2012) Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications. *RSC Adv* 2(25):9325–9358. <https://doi.org/10.1039/C2RA20812A>
- Kim H, Hong H-J, Lee Y-J, Shin H-J, Yang J-W (2008) Degradation of trichloroethylene by zero-valent iron immobilized in cationic exchange membrane. *Desalination* 223(1–3):212–220. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.03.015>
- Kim H-J, Phenrat T, Tilton RD, Lowry GV (2009) Fe<sup>0</sup> nanoparticles remain mobile in porous media after aging due to slow desorption of polymeric surface modifiers. *Environ Sci Technol* 43(10):3824–3830. <https://doi.org/10.1021/es802978s>
- Kim H, Hong H-J, Jung J, Kim S-H, Yang J-W (2010) Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead. *J Hazard Mater* 176(1–3):1038–1043. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.145>
- Kocur CM, Chowdhury AI, Sakulchaicharoen N, Boparai HK, Weber KP, Sharma P, Krol MM, Austrins L, Peace C, Sleep BE, O’Carroll DM (2014) Characterization of nZVI mobility in a field scale test. *Environ Sci Technol* 48(5):2862–2869. <https://doi.org/10.1021/es4044209>
- Kocur CMD, Lomheim L, Boparai HK, Chowdhury AIA, Weber KP, Austrins LM, Edwards EA, Sleep BE, O’Carroll DM (2015) Contributions of abiotic and biotic dechlorination following carboxymethyl cellulose stabilized nanoscale zero valent iron injection. *Environ Sci Technol* 49(14):8648–8656. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00719>
- Krajangpan S, Kalita H, Chisholm BJ, Bezbaruah AN (2012) Iron nanoparticles coated with amphiphilic polysiloxane graft copolymers: dispersibility and contaminant treatability. *Environ Sci Technol* 46(18):10130–10136. <https://doi.org/10.1021/es3000239>
- Lee Y-C, Kwon T-S, Yang J-S, Yang J-W (2007) Remediation of groundwater contaminated with DNAPLs by biodegradable oil emulsion. *J Hazard Mater* 140(1–2):340–345. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.036>
- Li T, Farrell J (2001) Electrochemical investigation of the rate-limiting mechanisms for trichloroethylene and carbon tetrachloride reduction at iron surfaces. *Environ Sci Technol* 35(17):3560–3565. <https://doi.org/10.1021/es0019878>
- Li X-Q, Elliott DW, Zhang W-X (2006) Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Crit Rev Solid State Mater Sci* 31(4):111–122. <https://doi.org/10.1080/10408430601057611>
- Li J, Li H, Zhu Y, Hao Y, Sun X, Wang L (2011) Dual roles of amphiphilic triblock copolymer P123 in synthesis of  $\alpha$ -Fe nanoparticle/ordered mesoporous silica composites. *Appl Surf Sci* 258(2):657–661. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.037>
- Li XN, Jiao WT, Xiao RB, Chen WP, Chang AC (2015) Soil pollution and site remediation policies in China: a review. *Environ Rev* 23(3):263–274. <https://doi.org/10.1139/er-2014-0073>
- Li S, Wang W, Liang F, W-x Z (2017) Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): theory and application. *J Hazard Mater* 322:163–171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.032>
- Lien H-L, Zhang W-X (1999) Transformation of chlorinated methanes by nanoscale iron particles. *J Environ Eng* 125(11):1042–1047. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1999\)125:11\(1042\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1999)125:11(1042))
- Ling X, Li J, Zhu W, Zhu Y, Sun X, Shen J, Han W, Wang L (2012) Synthesis of nanoscale zero-valent iron/ordered mesoporous carbon for adsorption and synergistic reduction of nitrobenzene. *Chemosphere* 87(6):655–660. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.002>
- Ling L, Huang X, Li M, Zhang W (2017) Mapping the reactions in a single zero-valent Iron nanoparticle. *Environ Sci Technol* 51(24):14293–14300. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02233>

- Litter MI, Quici N, Meichtry M (eds) (2018) Iron nanomaterials for water and soil treatment, 1st edn. Pan Stanford Publishing, Singapore
- Liu Y, Majetich SA, Tilton RD, Sholl DS, Lowry GV (2005) TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environ Sci Technol* 39 (5):1338–1345. <https://doi.org/10.1021/es049195r>
- Liu Y, Phenrat T, Lowry GV (2007) Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on NZVI-promoted TCE dechlorination and H<sub>2</sub> evolution. *Environ Sci Technol* 41:7881–7887. <https://doi.org/10.1021/es0711967>
- Liu Q, Bei Y, Zhou F (2009a) Removal of lead(II) from aqueous solution with amino-functionalized nanoscale zero-valent iron. *Cent Eur J Chem* 7(1):79–82. <https://doi.org/10.2478/s11532-008-0097-1>
- Liu T, Rao P, Lo IMC (2009b) Influences of humic acid, bicarbonate and calcium on Cr (VI) reductive removal by zero-valent iron. *Sci Total Environ* 407(10):3407–3414. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.043>
- Liu T, Wang Z-L, Zhao L, Yang X (2012) Enhanced chitosan/Fe<sup>0</sup>-nanoparticles beads for hexavalent chromium removal from wastewater. *Chem Eng J* 189–190:196–202. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.056>
- Liu W-J, Qian T-T, Jiang H (2014) Bimetallic Fe nanoparticles: recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of environmental pollutants. *Chem Eng J* 236:448–463. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.062>
- Mackenzie K, Bleyl S, Georgi A, Kopinke F-D (2012) Carbo-iron – an Fe/AC composite – as alternative to nano-iron for groundwater treatment. *Water Res* 46(12):3817–3826. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.04.013>
- Marková Z, Šišková KM, Filip J, Čuda J, Kolář M, Šafářová K, Medřík I, Zbořil R (2013) Air stable magnetic bimetallic Fe–Ag nanoparticles for advanced antimicrobial treatment and phosphorus removal. *Environ Sci Technol* 47(10):5285–5293. <https://doi.org/10.1021/es304693g>
- Meyer DE, Wood K, Bachas LG, Bhattacharyya D (2004) Degradation of chlorinated organics by membrane-immobilized nanosized metals. *Environ Prog* 23(3):232–242. <https://doi.org/10.1002/ep.10031>
- Morales J, Hutcheson R, Cheng IF (2002) Dechlorination of chlorinated phenols by catalyzed and uncatalyzed Fe(0) and Mg(0) particles. *J Hazard Mater* 90(1):97–108. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00336-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00336-3)
- Mueller NC, Braun J, Bruns J, Černík M, Rissing P, Rickerby D, Nowack B (2012) Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environ Sci Pollut Res* 19(2):550–558. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0576-3>
- Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF (2001) Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Eng Geol* 60(1–4):193–207. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(00\)00101-0](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(00)00101-0)
- Němeček J, Lhotský O, Cajthaml T (2014) Nanoscale zero-valent iron application for in situ reduction of hexavalent chromium and its effects on indigenous microorganism populations. *Sci Total Environ* 485–486:739–747. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.105>
- Němeček J, Pokorný P, Lacinová L, Černík M, Masopustová Z, Lhotský O, Filipová A, Cajthaml T (2015) Combined abiotic and biotic in-situ reduction of hexavalent chromium in groundwater using nZVI and whey: a remedial pilot test. *J Hazard Mater* 300:670–679. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.056>
- Němeček J, Pokorný P, Lhotský O, Knytl V, Najmanová P, Steinová J, Černík M, Filipová A, Filip J, Cajthaml T (2016) Combined nano-biotechnology for in-situ remediation of mixed contamination of groundwater by hexavalent chromium and chlorinated solvents. *Sci Total Environ* 563–564:822–834. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.019>
- O'Carroll D, Sleep B, Krol M, Boparai H, Kocur C (2013) Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Adv Water Resour* 51:104–122. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.02.005>

- Oh YJ, Song H, Shin WS, Choi SJ, Kim Y-H (2007) Effect of amorphous silica and silica sand on removal of chromium(VI) by zero-valent iron. *Chemosphere* 66(5):858–865. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.034>
- O'Hara S, Krug T, Quinn J, Clausen C, Geiger C (2006) Field and laboratory evaluation of the treatment of DNAPL source zones using emulsified zero-valent iron. *Remediat J* 16(2):35–56. <https://doi.org/10.1002/rem.20080>
- Olson MR, Sale TC, Shackelford CD, Bozzini C, Skeeane J (2012) Chlorinated solvent source-zone remediation via ZVI-clay soil mixing: 1-year results. *Groundwater Monit Remediat* 32(3):63–74. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2011.01391.x>
- Oprčkal P, Mladenović A, Vidmar J, Mauko Pranjčić A, Milačić R, Ščančar J (2017) Critical evaluation of the use of different nanoscale zero-valent iron particles for the treatment of effluent water from a small biological wastewater treatment plant. *Chem Eng J* 321:20–30. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.104>
- Panagos P, Van Liedekerke M, Yigini Y, Montanarella L (2013) Contaminated sites in Europe: review of the current situation based on data collected through a European network. *J Environ Public Health* 2013:158764. <https://doi.org/10.1155/2013/158764>
- Petala E, Dimos K, Douvalis A, Bakas T, Tucek J, Zbořil R, Karakassides MA (2013) Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution. *J Hazard Mater* 261:295–306. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.046>
- Petala E, Baikoussi M, Karakassides MA, Zoppellaro G, Filip J, Tuček J, Vasilopoulos KC, Pechoušek J, Zbořil R (2016) Synthesis, physical properties and application of the zero-valent iron/titanium dioxide heterocomposite having high activity for the sustainable photocatalytic removal of hexavalent chromium in water. *Phys Chem Chem Phys* 18(15):10637–10646. <https://doi.org/10.1039/C6CP01013J>
- Phenrat T, Lowry GV (eds) (2019) *Nanoscale zerovalent iron particles for environmental restoration: from fundamental science to field scale engineering applications*, 1st edn. Springer, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-95340-3>
- Phenrat T, Saleh N, Sirk K, Tilton RD, Lowry GV (2007) Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environ Sci Technol* 41(1):284–290. <https://doi.org/10.1021/es061349a>
- Phenrat T, Saleh N, Sirk K, Kim H-J, Tilton RD, Lowry GV (2008) Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *J Nanopart Res* 10(5):795–814. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9315-6>
- Phenrat T, Kim H-J, Fagerlund F, Illangasekare T, Tilton RD, Lowry GV (2009) Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe<sup>0</sup> nanoparticles in sand columns. *Environ Sci Technol* 43(13):5079–5085. <https://doi.org/10.1021/es900171v>
- Ponder SM, Darab JG, Mallouk TE (2000) Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environ Sci Technol* 34(12):2564–2569. <https://doi.org/10.1021/es9911420>
- Ponder SM, Darab JG, Bucher J, Caulder D, Craig I, Davis L, Edelstein N, Lukens W, Nitsche H, Rao L, Shuh DK, Mallouk TE (2001) Surface chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants. *Chem Mater* 13(2):479–486. <https://doi.org/10.1021/cm000288r>
- Qiu X, Fang Z, Liang B, Gu F, Xu Z (2011) Degradation of decabromodiphenyl ether by nano zero-valent iron immobilized in mesoporous silica microspheres. *J Hazard Mater* 193:70–81. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.024>
- Quinn J, Geiger C, Clausen C, Brooks K, Coon C, O'Hara S, Krug T, Major D, Yoon W-S, Gavaskar A, Holdsworth T (2005) Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron. *Environ Sci Technol* 39(5):1309–1318. <https://doi.org/10.1021/es0490018>

- Reddy KR, Darko-Kagya K, Cameselle C (2011) Electrokinetic-enhanced transport of lactate-modified nanoscale iron particles for degradation of dinitrotoluene in clayey soils. *Sep Purif Technol* 79(2):230–237. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.033>
- Reinsch BC, Forsberg B, Penn RL, Kim CS, Lowry GV (2010) Chemical transformations during aging of zerovalent iron nanoparticles in the presence of common groundwater dissolved constituents. *Environ Sci Technol* 44(9):3455–3461. <https://doi.org/10.1021/es902924h>
- Reynolds GW, Hoff JT, Gillham RW (1990) Sampling bias caused by materials used to monitor halocarbons in groundwater. *Environ Sci Technol* 24(1):135–142. <https://doi.org/10.1021/es00071a017>
- Rodrigues SM, Pereira ME, Ferreira da Silva E, Hursthouse AS, Duarte AC (2009) A review of regulatory decisions for environmental protection: part I — challenges in the implementation of national soil policies. *Environ Int* 35(1):202–213. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.08.007>
- Saad R, Thiboutot S, Ampleman G, Dashan W, Hawari J (2010) Degradation of trinitroglycerin (TNG) using zero-valent iron nanoparticles/nanosilica SBA-15 composite (ZVINS/SBA-15). *Chemosphere* 81(7):853–858. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.08.012>
- Saleh N, Phenrat T, Sirk K, Dufour B, Ok J, Sarbu T, Matyjaszewski K, Tilton RD, Lowry GV (2005) Adsorbed triblock copolymers deliver reactive iron nanoparticles to the oil/water interface. *Nano Lett* 5(12):2489–2494. <https://doi.org/10.1021/nl0518268>
- Schrick B, Hydutsky BW, Blough JL, Mallouk TE (2004) Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chem Mater* 16(11):2187–2193. <https://doi.org/10.1021/cm0218108>
- Sheu YT, Chen SC, Chien CC, Chen CC, Kao CM (2015) Application of a long-lasting colloidal substrate with pH and hydrogen sulfide control capabilities to remediate TCE-contaminated groundwater. *J Hazard Mater* 284:222–232. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.023>
- Sheu YT, Lien PJ, Chen KF, Ou JH, Kao CM (2016) Application of NZVI-contained emulsified substrate to bioremediate PCE-contaminated groundwater – a pilot-scale study. *Chem Eng J* 304:714–727. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.126>
- Shi L-N, Lin Y-M, Zhang X, Chen Z-L (2011) Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chem Eng J* 171(2):612–617. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.038>
- Siegrist RL, Crimi M, Simpkin TJ (eds) (2011) *In situ chemical oxidation for groundwater remediation, SERDP ESTCP environmental remediation technology, vol 3, 1st edn.* Springer, New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7826-4>
- Singh R, Misra V (2015) Stabilization of zero-valent iron nanoparticles: role of polymers and surfactants. In: Aliofkhaeai M (ed) *Handbook of nanoparticles.* Springer, pp 1–19. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-13188-7\\_44-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-13188-7_44-1)
- Siskova K, Tucek J, Machala L, Otyepkova E, Filip J, Safarova K, Pechousek J, Zboril R (2012) Air-stable nZVI formation mediated by glutamic acid: solid-state storable material exhibiting 2D chain morphology and high reactivity in aqueous environment. *J Nanopart Res* 14:805. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0805-9>
- Smedley PL, Kinniburgh DG (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochem* 17(5):517–568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Song H, Carraway ER (2005) Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zero-valent iron: kinetics, pathways, and effects of reaction conditions. *Environ Sci Technol* 39(16):6237–6245. <https://doi.org/10.1021/es048262e>
- Song H, Carraway ER (2006) Reduction of chlorinated methanes by nano-sized zero-valent iron. Kinetics, pathways, and effect of reaction conditions. *Environ Eng Sci* 23(2):272–284. <https://doi.org/10.1089/ees.2006.23.272>
- Su C, Puls RW, Krug TA, Watling MT, O'Hara SK, Quinn JW, Ruiz NE (2012) A two and half-year-performance evaluation of a field test on treatment of source zone tetrachloroethene and its chlorinated daughter products using emulsified zero valent iron nanoparticles. *Water Res* 46(16):5071–5084. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.051>

- Su C, Puls RW, Krug TA, Watling MT, O'Hara SK, Quinn JW, Ruiz NE (2013) Travel distance and transformation of injected emulsified zerovalent iron nanoparticles in the subsurface during two and half years. *Water Res* 47(12):4095–4106. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.12.042>
- Su Y, Adeleye AS, Zhou X, Dai C, Zhang W, Keller AA, Zhang Y (2014) Effects of nitrate on the treatment of lead contaminated groundwater by nanoscale zerovalent iron. *J Hazard Mater* 280:504–513. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.040>
- Sun Y-P, Li X-Q, Zhang W-X, Wang HP (2007) A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 308(1–3):60–66. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.05.029>
- Sun Y, Li J, Huang T, Guan X (2016) The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: a review. *Water Res* 100:277–295. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.031>
- Swartjes FA (ed) (2011) *Dealing with contaminated sites: from theory towards practical application*, 1st edn. Springer, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-9757-6>
- Tang SCN, Lo IMC (2013) Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications. *Water Res* 47(8):2613–2632. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.039>
- The Economist (2017) The most neglected threat to public health in China is toxic soil. The Economist Newspaper Limited
- Tiraferrri A, Chen KL, Sethi R, Elimelech M (2008) Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *J Colloid Interface Sci* 324(1–2):71–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.064>
- Tseng H-H, Su J-G, Liang C (2011) Synthesis of granular activated carbon/zero valent iron composites for simultaneous adsorption/dechlorination of trichloroethylene. *J Hazard Mater* 192(2):500–506. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.047>
- US EPA (2000) *Superfund: 20 years of protecting human health and the environment*. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC
- US EPA (2011) *Beneficial effects of the superfund program*. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington, DC
- US EPA (2018a) *Superfund: CERCLA Overview*. <https://www.epa.gov/superfund/superfund-cercla-overview>. Accessed 10 Dec 2018
- US EPA (2018b) *Superfund: National Priorities List (NPL)*. <https://www.epa.gov/superfund/superfund-national-priorities-list-npl>. Accessed 10 Dec 2018
- Üzüüm Ç, Shahwan T, Eroğlu AE, Hallam KR, Scott TB, Lieberwirth I (2009) Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  ions. *Appl Clay Sci* 43(2):172–181. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.030>
- Van Deuren J, Lloyd T, Chhetry S, Liou R, Peck J (2002) *Remediation technologies screening matrix and reference guide, version 4.0*. FRTR. [https://frtr.gov/matrix2/top\\_page.html](https://frtr.gov/matrix2/top_page.html). Accessed 10 Dec 2018
- Virkutyte J, Sillanpää M, Latostenmaa P (2002) Electrokinetic soil remediation — critical overview. *Sci Total Environ* 289(1–3):97–121. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01027-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01027-0)
- Wang J, Farrell J (2003) Investigating the role of atomic hydrogen on chloroethene reactions with iron using Tafel analysis and electrochemical impedance spectroscopy. *Environ Sci Technol* 37(17):3891–3896. <https://doi.org/10.1021/es0264605>
- Wang C-B, Zhang W-X (1997) Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ Sci Technol* 31(7):2154–2156. <https://doi.org/10.1021/es970039c>
- Wang W, Zhou M, Jin Z, Li T (2010) Reactivity characteristics of poly(methyl methacrylate) coated nanoscale iron particles for trichloroethylene remediation. *J Hazard Mater* 173(1–3):724–730. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.145>
- Waria M, Comfort SD, Onanong S, Satapanajaru T, Boparai H, Harris C, Snow D, Cassada DA (2009) Field-scale cleanup of atrazine and cyanazine contaminated soil with a combined



- chemical-biological approach. *J Environ Qual* 38(5):1803–1811. <https://doi.org/10.2134/jeq2008.0361>
- Wei Y-T, Wu S-C, Chou C-M, Che C-H, Tsai S-M, Lien H-L (2010) Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: a field case study. *Water Res* 44(1):131–140. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.012>
- Weng C-H, Lin TY, Chu S-H, Yuan C (2006) Laboratory-scale evaluation of Cr(VI) removal from clay by electrokinetics incorporated with Fe(O) barrier. *Pract Period Hazard Toxic Radioact Waste Manage* 10(3):171–178. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-025X\(2006\)10:3\(171\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-025X(2006)10:3(171))
- Weng C-H, Lin Y-T, Lin TY, Kao CM (2007) Enhancement of electrokinetic remediation of hyper-Cr(VI) contaminated clay by zero-valent iron. *J Hazard Mater* 149(2):292–302. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.076>
- Wu L, Ritchie SMC (2006) Removal of trichloroethylene from water by cellulose acetate supported bimetallic Ni/Fe nanoparticles. *Chemosphere* 63(2):285–292. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.021>
- Wu P, Li S, Ju L, Zhu N, Wu J, Li P, Dang Z (2012) Mechanism of the reduction of hexavalent chromium by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *J Hazard Mater* 219–220:283–288. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.008>
- Yan W, Herzing AA, Li X-Q, Kiely CJ, Zhang W-X (2010) Structural evolution of Pd-doped nanoscale zero-valent iron (nZVI) in aqueous media and implications for particle aging and reactivity. *Environ Sci Technol* 44(11):4288–4294. <https://doi.org/10.1021/es100051q>
- Yang GCC, Chang Y-I (2011) Integration of emulsified nanoiron injection with the electrokinetic process for remediation of trichloroethylene in saturated soil. *Sep Purif Technol* 79(2):278–284. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.03.004>
- Zhang W-X (2003) Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *J Nanopart Res* 5(3–4):323–332. <https://doi.org/10.1023/A:1025520116015>
- Zhang P, Tao X, Li Z, Bowman RS (2002) Enhanced perchloroethylene reduction in column systems using surfactant-modified zeolite/zero-valent iron pellets. *Environ Sci Technol* 36(16):3597–3603. <https://doi.org/10.1021/es015816u>
- Zhang H, Jin Z-H, Han L, Qin C-H (2006) Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate. *Trans Nonferrous Metals Soc China* 16:s345–s349. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60207-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60207-0)
- Zhang Y, Li Y, Li J, Sheng G, Zhang Y, Zheng X (2012) Enhanced Cr(VI) removal by using the mixture of pillared bentonite and zero-valent iron. *Chem Eng J* 185–186:243–249. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.095>
- Zhao D, He F (2011) Preparation and application of stabilized iron nanoparticles for dechlorination of chlorinated hydrocarbons in soils, sediments, and ground water. United States Patent
- Zhou Q, Li J, Wang M, Zhao D (2016) Iron-based magnetic nanomaterials and their environmental applications. *Crit Rev Environ Sci Technol* 46(8):783–826. <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1160815>



Univerzita Palackého v Olomouci

**REAKTIVITA A MIGRAČNÍ VLASTNOSTI  
NANOČÁSTIC ŽELEZA V TECHNOLOGIÍCH ČIŠTĚNÍ  
PODZEMNÍCH VOD**

Mgr. Petra Skácelová

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

Vedoucí: prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.

Konzultant: Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Olomouc 2021



Disertační práce byla vypracována v rámci doktorského studia fyzikální chemie na Katedře fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

Ph.D. student:                   Mgr. Petra Skácelová  
Katedra fyzikální chemie, PřF, UPOL

Vedoucí práce:               prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.  
Katedra fyzikální chemie, PřF, UPOL

Oponenti:                       prof. Ing. Ivo Šafařík, DrSc.  
BIOLOGICKÉ CENTRUM AV ČR, v. v. i.

prof. Ing. Daniela Plachá, Ph.D.  
Centrum energetických a environmentálních technologií, VŠB TUO

Místo a termín obhajoby:       Olomouc, 25. 10. 2021, 10:00 hod

Místo, kde se bude možné s disertační prací a posudky alespoň 14 dní před vykonáním

obhajoby seznámit:             portál UPOL

## OBSAH

1.	ÚVOD.....	4
2.	TEORETICKÁ ČÁST.....	5
2.1.	Aplikace částic nZVI ve světě a v ČR.....	6
2.2.	Sledování migrace a transformace částic nZVI pomocí nepřímých metod.....	7
2.3.	Sledování migrace a transformace částic nZVI pomocí přímých metod.....	7
3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	8
3.1.	Seznam použitých analytických metod.....	8
3.1.1.	Seznam použitých nepřímých metod sledování částic nZVI.....	8
3.1.2.	Seznam použitých přímých metod sledování částic nZVI.....	9
4.	VÝSLEDKOVÁ ČÁST.....	11
4.1.	Transformace částic nZVI během vsádkových testů.....	11
4.2.	Analýza částic nZVI při simulovaném zásaku v umělé 3D zvodni.....	14
4.3.	Migrace a transformace částic nZVI na lokalitě Spolchemie.....	16
4.4.	Migrace a transformace částic nZVI na lokalitě Farmak.....	21
4.5.	Migrace a transformace částic nZVI na lokalitě Zetor.....	25
5.	ZÁVĚR.....	28
6.	SUMMARY.....	30
7.	SEZNAM LITERATURY.....	32

## 1. ÚVOD

Nanočástice kovového železa, obdobně jako jiné syntetické nanočástice, patří mezi materiály, jejichž potenciál byl objeven a rozvíjen teprve v posledních dvou dekadách. Jedná se tedy o materiál s krátkou historií, ale jeho studiu byl již věnován velký prostor a v akademické oblasti je stále považován za atraktivní předmět výzkumu. Každý rok jsou v odborných periodikách publikovány články, zabývající se syntézou, charakterizací, toxicitou a potenciálním využitím různých variant tohoto nanomateriálu. I přesto si nanočástice kovového železa teprve hledají uplatnění v praxi, přičemž hlavními překážkami jsou nízké povědomí o jejich existenci a malé nebo žádné zkušenosti s jejich aplikací. Dalšími faktory, negativně ovlivňujícími přijetí nanočástic podnikatelským sektorem i společností, jsou obavy z jejich potenciální škodlivosti a z vysoké ceny (ve srovnání s konvenčními materiály). Všechny výše uvedené negativní aspekty, spojené s komercializací nanočástic, jsou důkazem toho, že další výzkum těchto nových materiálů je nezbytný, a to především z pohledu jejich aplikace a s ním spojeného působení na člověka a na životní prostředí.

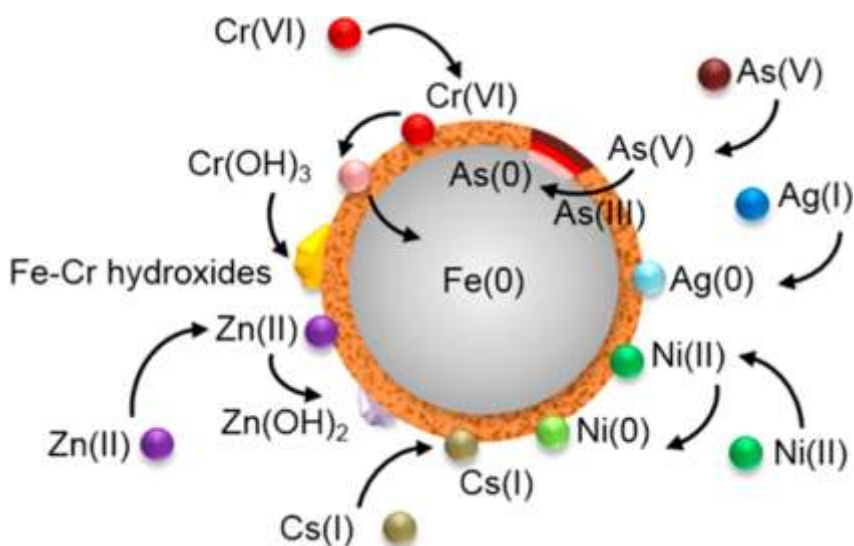
Pravděpodobně nejvyšší potenciál pro uplatnění v praxi mají nanočástice kovového železa v oblasti dekontaminace podzemních vod a půd. V posledních desetiletích byly použity v řadě pilotních i plnoprovozních sanací, především ve Spojených státech amerických a v Evropě. Kromě několika odborných článků, spojených s čistě výzkumnými aplikacemi nanočástic kovového železa do kontaminované zvodně, však chybí zprávy o migraci a transformaci nanočástic v životním prostředí.

Tato disertační práce si klade za cíl ukázat teoretické i praktické možnosti sledování nanočástic kovového železa poté, co byly aplikovány do podzemní vody a/nebo půdy. Text je členěn na teoretickou a experimentální část. První dvě kapitoly teoretické části se zabývají základními vlastnostmi kovového železa a jeho uplatněním v sanační praxi, druhé dvě kapitoly předkládají souhrn analytických přístupů, použitelných pro sledování nanočástic v životním prostředí. V první kapitole experimentální části je popsána metodika provedených laboratorních testů a pilotních sanací na lokalitách, rozmístění aplikačních a monitorovacích vrtů a odběr vzorků. Také je v ní podán souhrn použitých analytických metod a podmínek měření. Druhá kapitola experimentální části předkládá a diskutuje získané poznatky o transformaci a migraci nanočástic při laboratorních testech a na lokalitách.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

Železo je čtvrtým nejrozšířenějším prvkem zemské kůry, tvoří 4,2 % jejího celkového složení.<sup>1</sup> Jedná se o přechodný kov z 8. skupiny a 4. periody, který v atomovém jádru obsahuje nejčastěji 56 nukleonů a jehož elektronová konfigurace v základním stavu je  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ . Kromě obvyklých oxidačních čísel II a III (absence 2 nebo 3 elektronů) se může vyskytovat v oxidačním stavu  $\text{Fe}^0$ , tj. v podobě kovového železa (ZVI).<sup>2,3</sup> Nanočástice kovového železa (nZVI) vynikají redoxním chováním (redoxní potenciál  $E^0$  redukční poloreakce  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^0 = -0,44$  V), které z nich činí účinné redukční činidlo.<sup>4</sup> Toto chování je odlišné v případě železných nanočástic a makroskopického železa, ačkoliv obě formy této látky mají stejné chemické složení ( $\text{Fe}^0$ ).

Redukční vlastnosti částic nZVI lze obecně využít v reakcích s látkami, jejichž redox potenciál  $E_h$  je vyšší než  $-0,44$  V.<sup>4</sup> Tato definice zahrnuje širokou skupinu sloučenin, z nichž některé patří do kategorie znečišťujících, tj. akutně a/nebo chronicky toxických a/nebo bioakumulativních.<sup>5</sup> Reakce takovýchto kontaminantů/polutantů s částicemi nZVI ve vodě a půdě za účelem jejich destrukce (chemické přeměny) a/nebo imobilizace spadá do oblasti čištění vod a půd.<sup>6,7</sup> V tomto oboru mají částice nZVI nejčastější využití, ačkoliv potenciál pro aplikaci částic nZVI lze nalézt i v oblastech katalýzy<sup>8</sup> nebo energetického průmyslu.<sup>9,10</sup> Z povrchových, podzemních a odpadních vod nebo půd může být za pomoci částic nZVI odstraněna řada znečišťujících látek.<sup>11</sup>



Obrázek 1: Schéma ukazující reakce a následnou sorpci kovů na povrchu částice nZVI (převzato z<sup>12</sup>)

## 2.1. Aplikace částic nZVI ve světě a v ČR

Dosud nejrozšířenější použití mají částice nZVI v oblasti reduktivních technologií pro *in-situ* sanaci podzemních vod. Jedná se o metodu, při níž je redukční činidlo vpraveno pomocí permanentních vrtů nebo metodou direct-push (tzv. na ztracený hrot) do kontaminované zvodně, kde následně dochází k jeho reakci s polutanty. Cílem *in-situ* sanace je redukce škodlivých látek přímo v podzemí, bez nutnosti energeticky i časově náročného čerpání vody na povrch.<sup>6</sup> Částice nZVI se ukázaly pro tyto účely vhodnými nejen díky vysoké reaktivitě s řadou redukovatelných a/nebo sorbovatelných látek, ale také pro své malé rozměry, umožňující snadné vpravení částic nZVI do horninového prostředí. Pro srovnání – injektáž mikročástic kovového železa probíhá obvykle metodami „soil mixing“ nebo hydraulicko/pneumatickým štěpením (73 % aplikací), zásak nanočástic kovového železa se většinou provádí tlakově nebo gravitačně (78 % aplikací).<sup>13</sup> Bylo by však chybou opomenout skutečnost, že právě částice mZVI, coby vývojový předchůdce částic nZVI, byly dříve objeveným redukčním materiálem, vhodným k sanaci podzemních vod.<sup>14,15</sup> První zmínky o použití částic mZVI v sanační praxi pocházejí z 90. let 20. století.<sup>16,17</sup> Warner *et al.* popisují pilotní konstrukci propustné reaktivní bariéry (PRB), kterou provedli vědci z University of Waterloo v roce 1991, a komerční PRB z let 1994 a 1995. Poslední z těchto bariér byla sledována po dobu deseti let a sloužila k odstranění TCE, DCE a Freonu 113 z kontaminované podzemní vody, protékající skrz PRB rychlostí necelých 6 m/den.<sup>18</sup> Během několika dalších let následovalo minimálně 19 pilotních a 20 plnoprovozních aplikací částic mZVI v podobě PRB, podrobně popsanych v dokumentu U.S. EPA z roku 2002. V této zprávě je také konstrukce PRB doporučena jako standardní remediační metoda.<sup>19</sup> Autory první publikace, dokumentující použití nanočástic namísto mikročástic v roce 2001, jsou Daniel W. Elliott a Wei-Xian Zhang. Tyto výzkumníky z Lehigh University v Bethlehemu v Pensylvánii lze považovat za průkopníky technologie sanace na principu nZVI. Jejich práce podnítily zájem o použití částic nZVI, který se v USA brzy rozšířil i mezi sanační geology, konzultanty a ostatní specialisty, a který vedl k velkému množství remediačních zásahů pomocí částic nZVI. Bohužel jen některé z těchto aplikací byly podrobněji popsány ve vědeckých člancích, později publikovaných v některém z odborných periodik (viz přiřazené reference). Comba *et al.* uvádí, že v letech 2000 – 2010 bylo jen ve Spojených státech amerických provedeno 112 pilotních a/nebo plnoprovozních remediací pomocí ZVI (aplikace částic mZVI do PRB nejsou započítány).<sup>13</sup> Zatímco v USA zažívá použití částic nZVI v dekontaminačních technologiích boom, v Evropě je první pilotní aplikace

realizována až v roce 2004, a to na území ČR. Pilotní zkoušku provedla americká firma Golder Associates ve spolupráci s českou sanační společností AQUATEST, a.s.<sup>20</sup> V té době také začíná spolupráce AQUATESTu s Technickou univerzitou v Liberci, Univerzitou Palackého v Olomouci, Masarykovou univerzitou v Brně a Ústavem fyziky materiálů AV ČR v Brně, která se dále rozvíjí v rámci projektu “Výzkum výroby a použití nanočástic na bázi nulamocného železa pro sanace kontaminovaných podzemních vod”.<sup>21</sup> Na prvních aplikacích částic nZVI v EU mimo území ČR se opět podílí firma Golder Associates, tentokrát spolu s německými subjekty Alenco GmbH a Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.<sup>22,23</sup> Tyto pilotní testy probíhají v letech 2005 a 2006 v Německu. Brzy následuje plnoprovozní aplikace v německém Bornheimu.<sup>22</sup> V EU se částice nZVI dostávají do širšího povědomí vědecké komunity díky projektu NanoRem (Taking Nanotechnological Remediation Processes from Lab Scale to End User Applications for the Restoration of a Clean Environment),<sup>24</sup> který v letech 2013 – 2017 spojil celkem 31 evropských partnerů ze soukromého i veřejného sektoru.<sup>25</sup> Také v ČR pokračuje výzkum částic nZVI na akademické půdě, podpořený spoluprací se soukromými subjekty. K naprosto unikátnímu spojení 5 firem a 3 výzkumných organizací došlo v rámci projektu Nanobiowat (Ekologicky šetrné nanotechnologie a biotechnologie pro čištění vod a půd), který probíhal v letech 2012 – 2019.<sup>26</sup> V posledních letech zažívají částice nZVI zvýšený zájem v asijských zemích.<sup>27</sup>

## **2.2. Sledování migrace a transformace částic nZVI pomocí nepřímých metod**

Nepřímé techniky sledování částic nZVI neslouží k jasné identifikaci nanočástic, ale ukazují důsledky jejich působení v podzemní vodě a půdě. Pro svou jednoduchost a levnější provedení (v porovnání s přímou charakterizací nZVI) jsou na lokalitách v praxi hojně využívány a staly se standardní součástí metodologie pro vyhodnocení vlivu částic nZVI na sanovanou zvrstev.<sup>28</sup>

## **2.3. Sledování migrace a transformace částic nZVI pomocí přímých metod**

Mezi přímé techniky analýzy řadíme takové, které umožňují identifikaci částic nZVI. To znamená, že jsou schopny spolehlivě rozeznat aplikované nanočástice od okolního prostředí, případně od jiných přírodních koloidů. Teprve pokud jsou tyto analytické metody schopny, je možné provádět monitoring šíření a osudu nanočástic v podzemní vodě a půdě.<sup>29</sup> Vzhledem k instrumentální náročnosti níže popsaných technik, nejsou tyto přístroje přenosné, a nelze je tedy použít přímo na lokalitě.

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1. Seznam použitých analytických metod

##### 3.1.1. Seznam použitých nepřímých metod sledování částic nZVI

· Měření fyzikálně-chemických parametrů vody probíhalo pomocí multimetru pro měření pH a ORP (WTW s.r.o.). Přístroj byl pravidelně kalibrován za pomoci technických pufrů pH = 4,01 a 7,02 (WTW s.r.o.). Odečet hodnot byl prováděn v případě vsádkových testů po jejich ustálení v kontinuálně míchaném systému, v případě měření na lokalitě po jejich ustálení v průtočné cele. Spolu s pH a ORP byly zaznamenávány také konduktivita a teplota vody.

· Koncentrace celkového a rozpuštěného železa byly měřeny atomovým absorpčním spektrometrem ContrAA 300 (AnalytikJena AG, Německo). Analýze rozpuštěného železa předcházela filtrace kapalného vzorku pomocí 0,2 $\mu$ m PES stříkačkového mikrofiltru a ředění vzorku na koncentraci v požadovaném rozsahu. Pro stanovení celkového železa byl vzorek podroben úplnému kyselému rozkladu s 10% HCl (po dobu 5 min při 100 °C), poté filtrován přes 0,2 $\mu$ m PES stříkačkový mikrofiltr a ředěn na koncentraci v požadovaném rozsahu. Měření probíhalo při vlnové délce 248 nm. Pro sestrojení kalibrační přímky byly použity standardní roztoky Fe pro AAS (Merck KGaA, Německo).

· Změny v koncentraci kontaminantů při laboratorních experimentech byly zkoumány pomocí UV-VIS spektrofotometrie, AAS a GC-MS. Odbourání Cr(VI) při vsádkových testech bylo sledováno pomocí spektrofotometrie ve viditelné oblasti elektromagnetického spektra a AAS. Spektrofotometrie využívá vznik barevného komplexu, viz *Petala et al.*<sup>30</sup>. Komplexace Cr(VI) probíhá po přidavku 120  $\mu$ l 1,5-difenyلكarbazidu (25 mg v 10 ml acetonu) a 60  $\mu$ l kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny fosforečné (5%) a dochází k ní během asi pěti minut. Následně je zaznamenáno absorpční spektrum a hodnota absorbance v absorpčním maximu ( $A = 541,5$  nm). Pro sestrojení kalibrační přímky byly použity standardní roztoky Cr(VI). Veškeré použité chemikálie dodala Sigma-Aldrich, USA. Analýza celkového chromu probíhala na přístroji ContrAA 300 (AnalytikJena AG, Německo), vzorky byly měřeny bez jakékoliv předchozí úpravy. Měření probíhalo při vlnové délce 357.9 nm. Pro sestrojení kalibrační přímky byly použity standardní roztoky Cr pro AAS (Merck KGaA, Německo). Degradace chlorovaných uhlovodíků při vsádkových testech byla testována pomocí plynového chromatografu Varian CP-3800 na

Technické univerzitě v Liberci. Vývoj kontaminace na lokalitách byl vždy sledován sanačními firmami, které prováděly aplikaci částic nZVI, a proto není součástí výsledkové části této práce.

- Kvalita suspenzí nZVI použitých na lokalitách byla kontrolována tzv. nZVI testerem (NANO IRON, s.r.o.), přístrojem založeným na principu měření objemu vodíku, který se vyvíjí při reakci Fe(0) s roztokem NaHSO<sub>4</sub>.

- Měření magnetické susceptibility probíhalo jak *ex-situ* na vrtném jádru, tak *in-situ* přímo v monitorovacích vrtech. V obou případech se jednalo o přístroje vyvinuté na zakázku. Pro *ex-situ* test byl použit stolní detektor patřící firmě Dekonta, a.s., při *in-situ* monitoringu (karotáž ve vybraných vrtech) přenosný přístroj od firmy W & R - instruments, s.r.o. Jednalo se o sondu sestávající ze dvou cívek ve vzájemné vzdálenosti 25 cm, vysílající na frekvenci asi 2 kHz a s měřicím rozsahem 10<sup>-5</sup> až 0,5 jednotky. Karotáž na lokalitě prováděla sanační firma GEOTest, a.s. Podmínky karotážních měření byly následující: hloubkový měřicí interval 5 cm, rychlost měření 100 – 350 m za hodinu, laterální dosah 50 – 100 cm.

- Vliv aplikace částic nZVI na vodní mikroorganismy byl studován metodou PLFA na přístroji 456-GC, SCION SQmass detektor, Bruker, USA) podle Němeček *et al.* <sup>31</sup>. Analýzy byly provedeny v Mikrobiologickém ústavu AV ČR v Praze. Vliv aplikace částic nZVI na genové markery mikrobiologické populace, rostoucí na pasivních pískových vzorkovačích, byl sledován metodou qPCR na přístroji LightCycler® 480 (Roche, Švýcarsko) podle Dolinová *et al.* <sup>32</sup>. Analýzy byly provedeny na Technické univerzitě v Liberci.

### 3.1.2. Seznam použitých přímých metod sledování částic nZVI

- Profil stopových prvků v částicích nZVI byl určen analýzami na přístrojích 7700x ICP-MS a 8800 Triple Quadrupole ICP-MS (oba od Agilent Technologies, USA). Měření předcházela úprava vzorků mikrovlnným rozkladem (v případě zásaku nZVI v umělé 3D zvodni) a úplným kyselým rozkladem s 50% HNO<sub>3</sub> po dobu 3 hodin při 90 °C (v případě vzorků z lokalit Spolchemie a Farmak). Celkem bylo sledováno 39 prvků v každém vzorku. Za účelem minimalizace spektrálních interferencí byly použity tři různé kolizní plyny a proměnné hodnoty hmotnostního posunu mezi dvěma kvadrupóly. Externí kalibrace byla provedena za použití komplexní směsi standardů ICP-MS (Merck KGaA, Německo). Ke všem kalibračním roztokům byl přidán interní



standard (0,025 mg/l In), po každých 10 měřeních byl kontrolován posun základní linie a získaná data byla korigována s ohledem na posun signálu blanku.

· Ke studiu transformace částic nZVI byly použity metody XRD a Mössbauerova spektroskopie. Vzorky odebraného sedimentu byly před měřením magneticky separovány, aby obsahovaly co nejvyšší podíl fází železa a co nejméně ostatního materiálu (především oxidu křemíku). Analýza pomocí XRD proběhla na přístroji X'Pert PRO MPD (PANalytical B.V., Nizozemsko), vybaveném Bragg-Brentanovou měřicí geometrií, zdrojem  $\text{CoK}\alpha$  rentgenového záření, polohově citlivým detektorem X'Celerator a programovatelnou clonou. Vzniklé záznamy byly vyhodnoceny v programu High Score Plus (pomocí PDF-4+ a ICSD databází). Příprava vzorku probíhala tak, aby byl minimalizován jeho kontakt se vzduchem, během měření byl překryt polyimidovou folií Kapton®, transparentní pro rentgenovo záření. Mössbauerova spektroskopie proběhla na přístroji MS96 (RCPTM) s  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  zdrojem  $\gamma$ -záření a scintilačním  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$  detektorem. Izomerní posun byl kalibrován pomocí  $\alpha$ -Fe folie. Ke zpracování naměřených dat byl použit program MossWin. Před i během měření byly vzorky udržovány zmrazeny v kapalném dusíku a v kryostatu při 100 – 200 K.

· Transformační produkty částic nZVI byly zkoumány za použití elektronové mikroskopie. K zobrazení morfologie sedimentů a jejich prvkového složení posloužily SEM a EDS, přístroj SU 6600 (Hitachi, Japonsko). TEM a EDS byly provedeny na přístroji JEM-2100 (JEOL, Japonsko). Vzorky byly pro měření nanoseny na měděnou mřížku s uhlíkovou folií a usušeny na vzduchu.

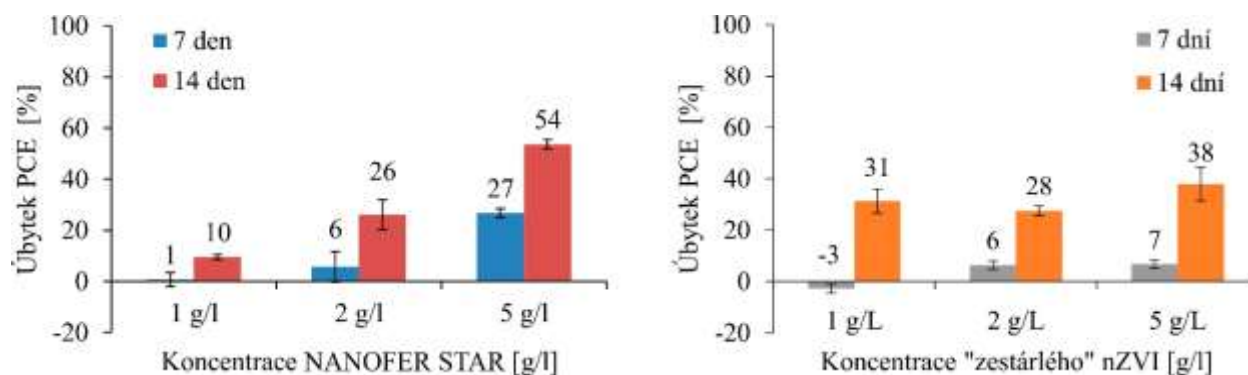
## 4. VÝSLEDKOVÁ ČÁST

### 4.1. Transformace částic nZVI během vsádkových testů

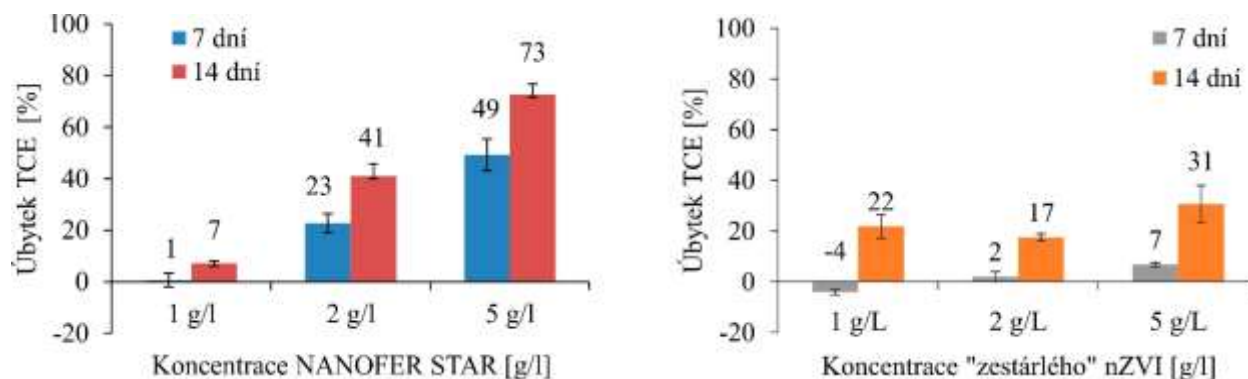
Pro vsádkový experiment stárnutí čerstvých částic nZVI v reálné kontaminované vodě za laboratorních podmínek byla použita voda, odebraná z vrtu PV-129 na lokalitě Spolchemie. Aktivovaná suspenze NANOFER STAR byla smíchána s touto vodou, v níž v době odběru dominovala kontaminace 1,2-*cis*-DCE nad kontaminací PCE. V podzemní vodě byla zvýšená hladina rozp. Fe (přes 100 mg/l) a obvyklá konduktivita (2,7 mS/cm), pH 7,6 a ORP blízky 0. První polovina reakčních systémů byla třepána bez přístupu světla za pokojové teploty, druhá polovina reakčních systémů byla ponechána bez třepání a bez přístupu světla při 13 °C. Analýza všech experimentálních systémů pomocí XRD ukázala, že zatímco ve vzorcích sedimentu odebíraných na lokalitě převládá uhličitanový green rust (CO<sub>3</sub>-GR) jako hlavní produkt transformace částic nZVI, v experimentálně vytvořených podmínkách dominuje jiný produkt přeměny částic nZVI – chukanovit (Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Důvodem jeho dominantního vzniku by mohla být zvýšená koncentrace železa v uzavřeném systému vsádkového testu (0,4 – 1,6 g/l), která způsobila lokální zakoncentrování Fe<sup>2+</sup>, k němuž v reálné zvodni nedochází. Chukanovit vzniká při vyšších koncentracích železa a uhličitanů (oboje > 0,5 g/l) přímým sloučením Fe<sup>2+</sup>, OH<sup>-</sup> a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.<sup>33</sup> CO<sub>3</sub>-GR převládá v podmínkách s nižší koncentrací železa (50 – 100 mg/l) a uhličitanů (100 – 200 mg/l).<sup>34</sup> V případě experimentů probíhajících za snížené teploty a bez třepání byl rozsah přeměny α-Fe na chukanovit nižší, než v případě vzorků třepaných za pokojové teploty. Při vsádkových experimentech byly navíc identifikovány další neželezné uhličitanové fáze – aragonit, kalcit a dolomit. Tyto minerály nebyly nalezeny v žádné z magnetických frakcí sedimentů, odebraných na lokalitě Spolchemie. Důvodem jejich vzniku může být výrazný lokální nárůst pH v bezprostředním okolí nanočástic, ke kterému na lokalitě nedocházelo, ale ve vsádkovém uspořádání ano. Za takových podmínek byl některými výzkumníky zaznamenán nárůst krystalů neželezných uhličitanových fází na povrchu elementárního železa, konkrétně se jednalo o kalcit<sup>35</sup> a aragonit<sup>36</sup>.

Ve vsádkových testech byl použit také sediment z lokality Spolchemie, z něhož byly magneticky odseparovány „zreagované“ částice nZVI (NANOFER STAR po 1 roce po aplikaci). Pak byla testována reaktivita tohoto vzorku vůči Cr(VI) a CHC (PCE, TCE a VC). Při počáteční koncentraci Cr(VI) = 6 mg/l odstranily „zreagované“ částice nZVI při dávce 0,2 g/l až 94 %

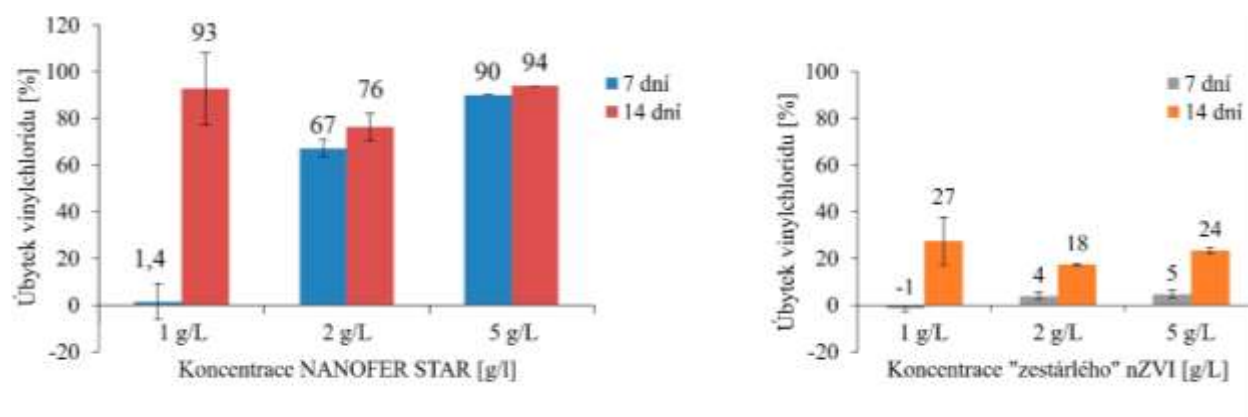
chromu (po dobu 24 hod), množství aktivovaného NANO FER STAR, potřebného pro dosažení srovnatelné účinnosti (> 80 % za 24 hod), přesahuje 1 g/L. Tento závěr je ve shodě s většinou publikovaných prací, které uvádí 100% účinnost odstranění Cr(VI) z vody nebo půdy při dávce 1 g Fe/10 mg Cr<sup>37-39</sup> a přibližně 20% účinnost odstranění Cr(VI) z vody nebo půdy při dávce 50 – 100 mg Fe/10 mg Cr<sup>30,40</sup>. Účinnost odstranění Cr(VI) z vody nebo půdy pomocí částic nZVI je také výrazně ovlivněna koncentrací chromu, neboť při obsahu Cr(VI) 100 mg/L již dochází k pasivaci povrchu nanočástic a nelze dosáhnout 100% účinnosti odstranění.<sup>37</sup> „Zreagované“ částice nZVI tedy vykazovaly lepší schopnost odstranění Cr(VI), než původní částice nZVI (100% účinnost byla dosažena již při dávce 200 mg Fe/10 mg Cr). To mohlo být způsobeno skutečností, že ve vzorku odebraném na lokalitě byly identifikovány transformační produkty částic nZVI, jež mají vynikající sorpční kapacitu (hematit, magnetit a wüstit), umožňující adsorpci kovu na povrch nanočástic.<sup>41</sup> Tuto teorii potvrzuje i fakt, že v testech odstranění CHC, kde hraje hlavní roli schopnost dechlorace kontaminantu, lze pozorovat opačný trend. Při stejné dávce Fe (5 g/l) dokázal čerstvý NANO FER STAR odstranit z reálné kontaminované vody v průměru 54 % PCE (Obrázek 2), 73 % TCE (Obrázek 3) a 94 % VC (Obrázek 4), zatímco „zreagované“ částice nZVI pouze 38 % PCE, 31% TCE a 24 % VC. Těmito testy bylo prokázáno, že i po roce od aplikace se ve zvodni nalézají nanočástice, které nepodlehly úplné degradaci/transformaci, a které obsahují významný podíl  $\alpha$ -Fe. Takto „zreagované“ částice nZVI vykazují vysokou sorpční kapacitu pro Cr(VI), ale nízké redukční schopnosti vůči CHC.



**Obrázek 2: Odbourání PCE z reálné kontaminované vody pomocí NANO FER STAR (vlevo) a "zreagovaných" částic nZVI (vpravo)**



Obrázek 3: Odbourání TCE z reálné kontaminované vody pomocí NANO FER STAR (vlevo) a "zreagovaných" částic nZVI (vpravo)

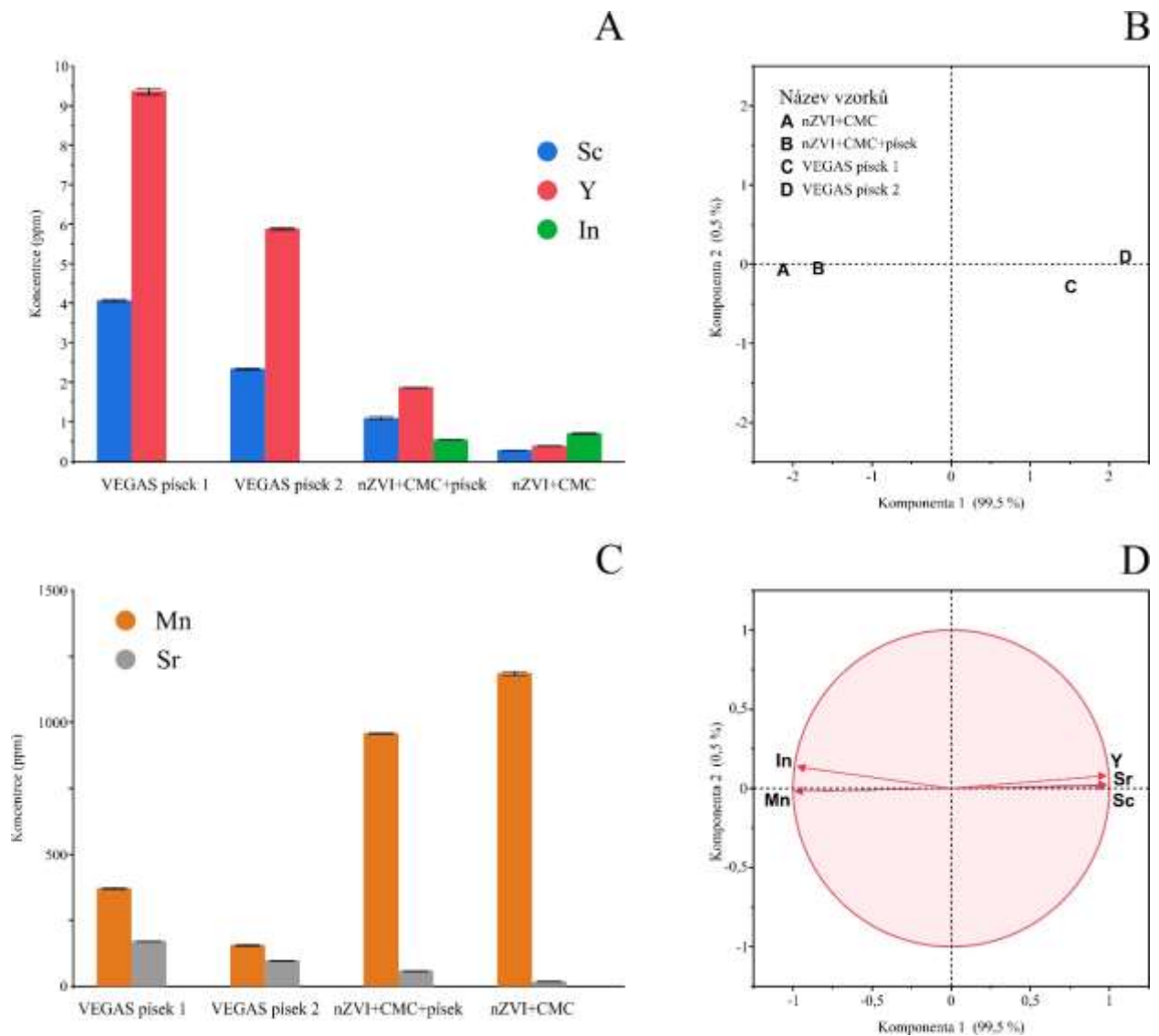


Obrázek 4: Odbourání VC z reálné kontaminované vody pomocí NANO FER STAR (vlevo) a "zreagovaných" částic nZVI (vpravo)

Experimenty ve vsádkovém uspořádání byly provedeny také s vodou z lokality Zetor. V tomto případě byla testována jak podzemní voda ( $\text{Cr(VI)} = 11 \text{ mg/l}$ ), tak půda ( $\text{Cr(VI)} = 30 \text{ mg/kg}$ ). Koncentrace 1 g/l částic nZVI (aktivovaný NANO FER STAR) použitá ve směsi se samotnou podzemní vodou byla dostatečná k odbourání  $> 99,9 \%$  celkového Cr. Při reakci částic nZVI se směsí vody a půdy v poměru 2 : 1 docházelo k postupnému vyluhování Cr z půdy a zvyšování koncentrace celkového Cr v systému (potvrzeno také v testech vyluhovatelnosti půdy). Účinnost odstranění chromu v tomto případě při koncentraci 1 g/l částic nZVI dosáhla pouze 98,5 %, pravděpodobně v důsledku překročení reakční kapacity částic nZVI. Tento výsledek je v naprosté shodě s tím, čeho dosáhli *Reginatto et al.*<sup>39</sup>, kteří uvádí 98% účinnost odstranění chromu z kontaminované zeminy při použití 1 g NANO FER na 11 mg Cr(VI).

#### 4.2. Analýza částic nZVI při simulovaném zásaku v umělé 3D zvodni

Analýza částic nZVI (aktivovaný NANOFER STAR) v průběhu simulovaného zásaku v umělé 3D zvodni posloužila k ověření experimentálního přístupu a metodiky zpracování dat při sledování částic nZVI pomocí jejich ICP-MS prvkového profilu. Umělá 3D zvodně obsahuje, na rozdíl od reálných lokalit, zcela homogenní matici (jednodruhový písek s definovanou zrnitostí), metoda tedy byla testována pouze na několika stopových prvcích: Mn, Sc, Sr, In a Y. Změna koncentrace těchto prvků po injektáži částic nZVI je znázorněna na obrázku (Obrázek 5, části A a C). Zatímco u některých prvků došlo ke snížení jejich koncentrace (Sc, Sr, Y), množství dalších prvků se zvýšilo (Mn, In). Snížení koncentrace bylo důsledkem zředění půdy velkým objemem vody, injektované spolu s nZVI. Zvýšení koncentrace bylo způsobeno přítomností použitých částic nZVI. Tyto informace mohou být statisticky reprezentovány pomocí analýzy hlavních komponent (PCA) s použitím údajů o poměrech koncentrací jednotlivých prvků. Obrázek 5, část B, ukazuje změny v prvkovém profilu písku po aplikaci částic nZVI. Dva vzorky písku před zásakem (VEGAS písek 1 a VEGAS písek 2) jsou porovnány se vzorkem injektovaného materiálu (nZVI + CMC) a se vzorkem odebraným z umělé 3D zvodně po aplikaci částic nZVI (nZVI + CMC + písek). Prvkové profily písku před aplikací (C, D) se po injektáži částic nZVI (B) posunuly směrem k profilu aplikovaných částic nZVI (A). Obrázek 5, část D, ukazuje specifickou korelaci mezi všemi pěti prvky, přičemž prvky, jejichž koncentrace poklesla (Sc, Sr a Y), a prvky, jejichž koncentrace narostla (Mn a In), vytvořily dvě jasně oddělené skupiny. Tyto jednoduché grafy ukazují, jak PCA slouží k vizualizaci více proměnných (poměry koncentrací) a případů (prvků). Test v umělé 3D zvodni také prokázal, že za pomoci prvkových profilů lze správně popsat jednoduchý jev zředování a koncentrování prvků v matici. Ačkoli v tomto případě hlavní komponenta č. 1 vysvětluje 99,5 % rozptylu dat, tudíž použití vícerozměrné analýzy je zde nadbytečné, test posloužil k validaci metodologie ICP-MS prvkových profilů.



Obrázek 5: Grafy (A a C) ukazující koncentrace prvků ve vzorcích vody a sedimentu před a po aplikaci nanočástic; rozptylový graf skóre hlavních komponent (B) zobrazující prvkové profily nanočástic (nZVI+CMC) a vzorku po aplikaci nanočástic (nZVI+CMC+písek) v levé polovině a profily vzorků před aplikací nanočástic (VEGAS písek 1, VEGAS písek 2) v pravé polovině grafu; PCA arrow plot (D)

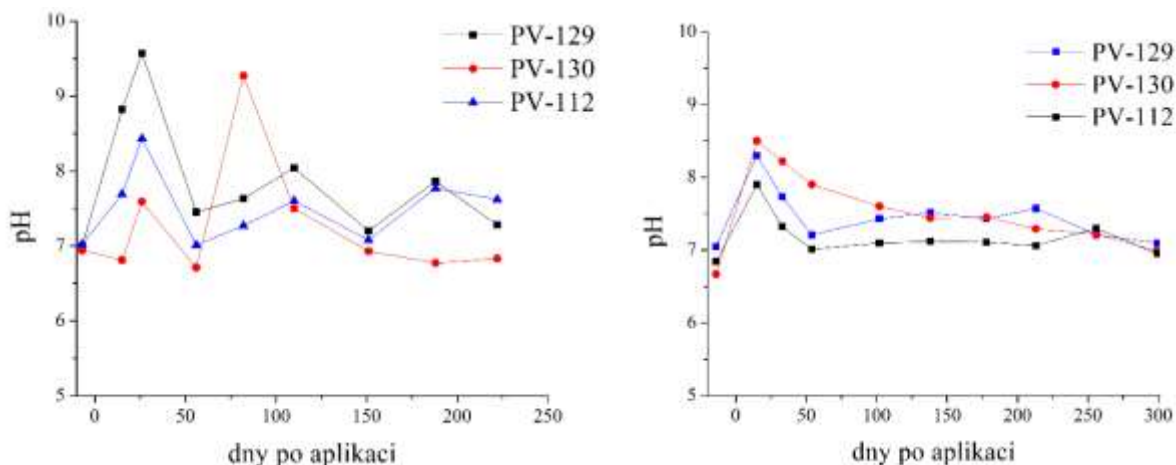
### 4.3. Migrace a transformace částic nZVI na lokalitě Spolchemie

Monitoring chování částic nZVI aplikovaného na lokalitě probíhal po dobu celkem dvou let, od srpna 2014 do srpna 2016. Během tohoto období bylo provedeno 23 kol monitoringu v pravidelných časových rozestupech (obvykle jeden měsíc, v blízkosti zásaku častěji), z toho 2 odběry proběhly před první aplikací částic nZVI, 10 mezi prvním a druhým zásakem a 11 následovalo po druhé aplikaci částic nZVI. V rámci odběrů byly vždy měřeny: hladina a fyzikálně-chemické parametry podzemní vody, koncentrace rozpuštěného a celkového železa a rozsah kontaminace. Vždy byly také odebrány vzorky sedimentu pro strukturní analýzu a ve většině případů byla provedena PLFA odebraných vzorků. S výjimkou posledních 5 vzorkovacích kol byly vždy současně odebrány vzorky pro úplný chemický rozbor vody.

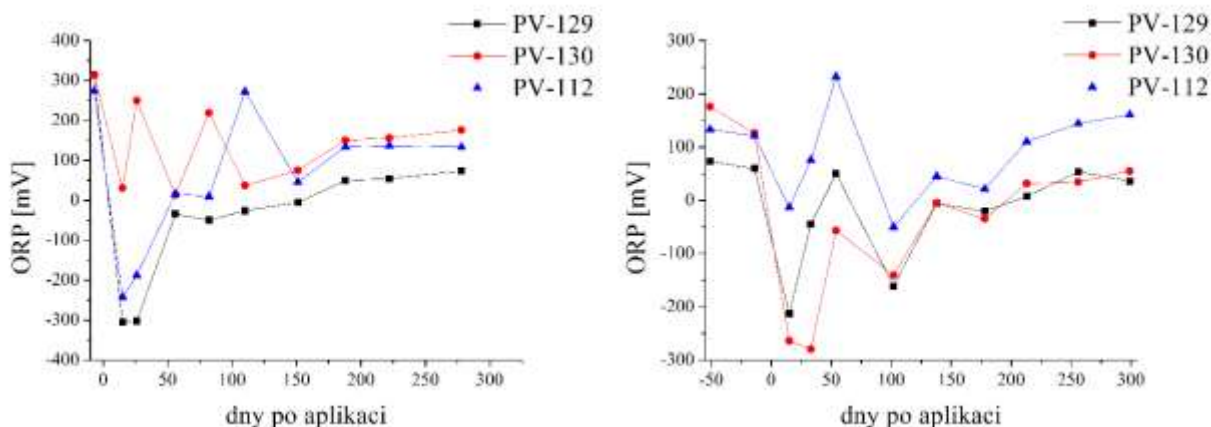
Výsledky měření fyzikálně-chemických parametrů ve vystrojených vrtech jsou shrnuty v grafech níže (Obrázek 6 a Obrázek 7). Po první aplikaci částic nZVI byl v monitorovacích vrtech PV-129 (v bezprostřední blízkosti direct-push injektáže částic nZVI), PV-130 (cca 2 m proti směru proudění podzemní vody) a PV-112 (cca 3 m po směru proudění podzemní vody) zaznamenán prudký nárůst pH o 2 – 3 jednotky a pokles ORP o 600 mV. Tato změna nebyla trvalá, pH se vrátilo k původním hodnotám již po 2 měsících od aplikace, ORP se po 200 dnech od aplikace ustálil na 0 – 200 mV, což je o 100 až 300 mV méně, než byl původní redox potenciál podzemní vody na lokalitě. Jednalo se o změnu trvalého charakteru, neboť ORP se do původní hladiny nevrátil ani po roce od aplikace částic nZVI. Při druhém zásaku byl v monitorovacích vrtech PV-129 a PV-130 zaznamenán prudký nárůst pH o 2 jednotky a opět pokles ORP do záporných hodnot. V monitorovacím vrtu PV-112 se hodnota pH zvýšila o 1 jednotku a ORP klesl těsně pod nulovou hodnotu. Změna fyzikálně-chemických parametrů byla krátkodobá a 150 dní po aplikaci částic nZVI dosáhly oba popisované parametry (pH i ORP) předaplikačních hodnot. Z těchto výsledků lze usuzovat, že vrt PV-112 byl prvním zásakem ovlivněn více, než tomu bylo při druhém zásaku.

Při obou aplikacích částic nZVI jako důkaz migračních schopností nanočástic posloužily stopovací test s LiCl (informace poskytnutá firmou AQUATEST, a.s.) a měření koncentrace celkového a rozpuštěného železa. Při obou aplikacích se ve vrtech PV-129 a PV-130 objevily zvýšené koncentrace lithia a celkového železa okamžitě po injektáži částic nZVI. Ve vrtu PV-112 nebylo zaznamenáno významné zvýšení koncentrace celkového železa, ale 60 dnů (první zásak), respektive 20 dnů (druhý zásak) po injektáži zde byla prokázána přítomnost lithia. Z tohoto zjištění

je patrné, že částice nZVI ani v jednom případě nedosáhly monitorovacího vrtnu ve vzdálenosti 3 m po směru proudění podzemní vody, avšak podzemní voda byla v tomto místě ovlivněna kapalinou pocházející ze zasakované suspenze.



Obrázek 6: Vývoj pH ve vystrojených vrtech po 1. zásaku (vlevo) a po 2. zásaku (vpravo)



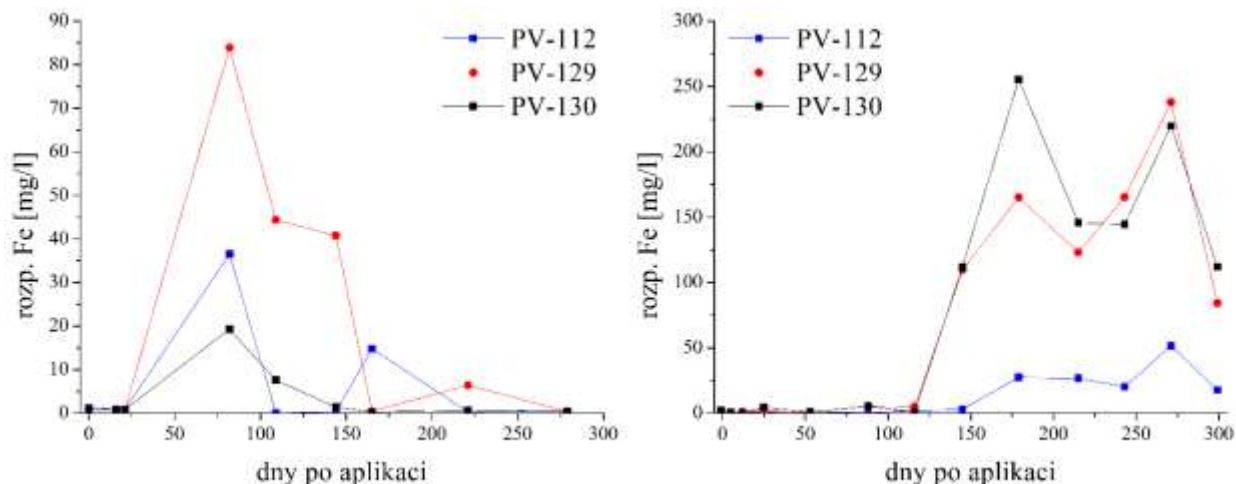
Obrázek 7: Vývoj ORP ve vystrojených vrtech po 1. zásaku (vlevo) a po 2. zásaku (vpravo)

V monitorovacích vrtech vybavených mikrosondami (AW2-22, AW2-23 a AW2-24) vedla první aplikace částic nZVI k prudkému nárůstu celkových koncentrací železa a lithia pouze v hloubkách 6,5 a 8 m pod povrchem. Druhá aplikace rozšířila skupinu vrtů se zvýšeným obsahem železa a lithia i o horizont 9 m pod povrchem. Tento výsledek ukazuje, že nZVI nedosáhlo nejhlubších monitorovacích horizontů (po prvním zásaku 9 a 11 m, po druhém zásaku 11 m).

Výsledky měření koncentrace rozpuštěného železa ve vystrojených vrtech (PV-129, PV-130 a PV-112) jsou zobrazeny v grafech (Obrázek 8). Tato měření ukazují, že reakce částic nZVI s



kontaminanty a vodou byla doprovázena uvolňováním iontů Fe, které se v případě NANOFER 25S (první zásak) v podzemní vodě poprvé objevily už po 50 – 100 dnech, zatímco v případě NANOFER STAR (druhý zásak) až 150 – 200 dní po aplikaci částic nZVI. Toto pozorování je ve shodě s vlastnostmi těchto dvou typů nZVI. NANOFER 25S je připravován z pyroforického prášku bez vrstvy oxidů železa, NANOFER STAR je na vzduchu stabilní prášek nZVI s tenkou slupkou oxidů železa, které brání jeho rychlému rozpouštění v podzemní vodě.<sup>42</sup>

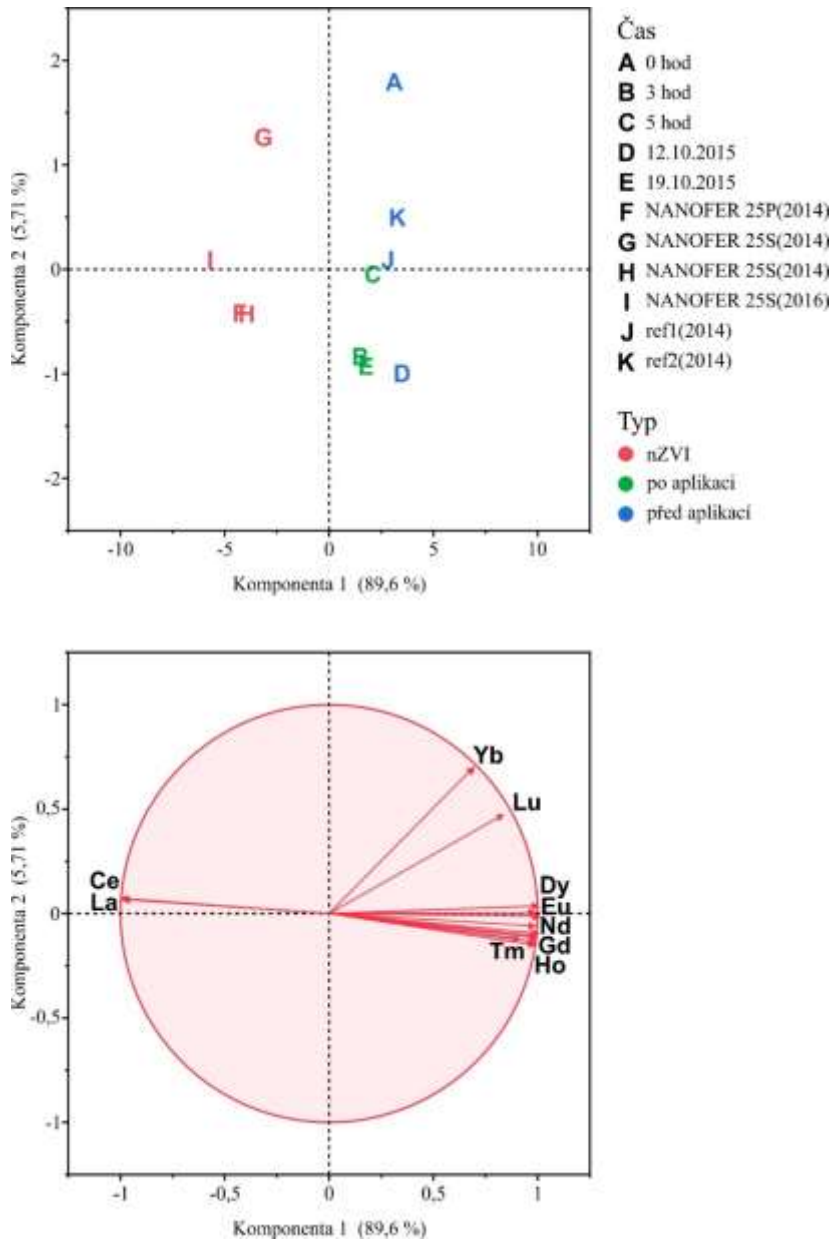


**Obrázek 8:** Vývoj koncentrace rozpuštěného železa ve vystrojených vrtech po 1. zásaku (vlevo) a po 2. zásaku (vpravo) na lokalitě Spolchemie

Za účelem posouzení celkového dopadu aplikace částic nZVI na mikrobiální populaci v monitorovacích vrtech byla provedena analýza PLFA. Byl sledován vývoj počtů mikrobiálních buněk, patřících anaerobním bakteriím a gram-pozitivním bakteriím v podzemní vodě. Okamžitě po aplikaci částic nZVI klesla celková biomasa téměř na nulu, s největší pravděpodobností v důsledku vypláchnutí a/nebo naředění podzemní vody velkým objemem injektované kapaliny. Ekosystém se však začal rychle zotavovat, takže o měsíc později se hladina PLFA znovu zvýšila a tři měsíce po injektáži se hodnoty PLFA přiblížily hodnotám před aplikací. Po 250 – 300 dnech byl zaznamenán významný nárůst počtů buněk. To bylo pravděpodobně způsobeno zvýšením teploty podzemní vody během letních měsíců a celkově příznivými podmínkami pro mikrobiální růst.

Spolchemie byla první lokalitou, na níž byl použit nový přístup ke sledování částic nZVI pomocí jejich ICP-MS prvkových profilů. Tato metodika už byla v té době ověřena v umělé 3D zvodni a rozšířena na vzorky z vystrojených vrtů (PV-112, PV-129 a PV-130), které umožnily odběr směsi

podzemní vody spolu se sedimentem. Zúžíme-li PCA pouze na lanthanoidy, zjistíme silnou korelaci mezi posunem profilu vzorků směrem k profilu částic nZVI a zjištěným obsahem lanthanu a ceru (Obrázek 9). Toto chování je přitom spojeno s 95,3 % vysvětleného rozptylu. Pro potvrzení souvislosti mezi La, Ce a částicemi nZVI byl sledován vývoj koncentrace Fe, La a Ce v podzemní vodě ve vrtu PV-129 v průběhu zásaku nanočástic, který potvrdil přítomnost zvýšené koncentrace La a Ce v podzemní vodě cca měsíc po aplikaci částic nZVI.



**Obrázek 9:** Rozptylový graf skóre hlavních komponent s použitím lanthanoidů (nahore), zobrazující prvkové profily vzorků před aplikací nanočástic vpravo (zeleně), vzorků po aplikaci nanočástic vlevo (červeně) a nanočástic (modře) pro veškeré vzorky odebrané z vystrojených vrtů; PCA arrow plot (dole)

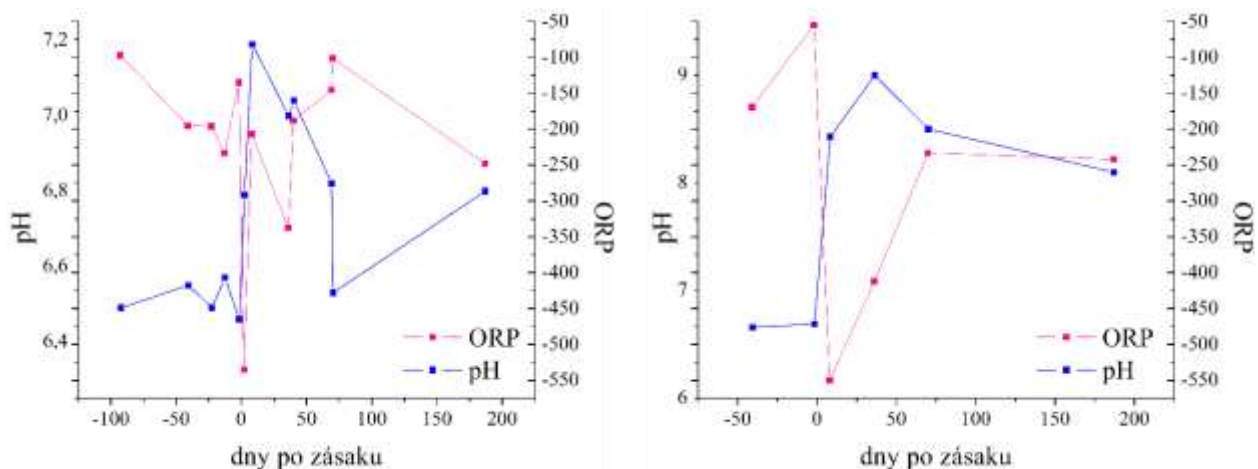
Hlavními produkty transformace částic nZVI, odebraných v monitorovacích vrtech a podrobených XRD analýzám, byly precipitáty green rust (GR). GR patří do pyroauritové skupiny minerálů a jsou tvořeny oktaedrálními vrstvami smíšeného hydroxidu dvojmocného a trojmocného železa, střídajícími se s anionty (zde uhličitany) a molekulami vody. Jedná se o obvyklé produkty koroze železa, především za anaerobních podmínek. Měření XRD potvrdilo přítomnost CO<sub>3</sub>-GR ve všech vzorcích s výjimkou vzorků odebraných jeden rok po aplikaci částic nZVI, kde již nad dalšími pevnými fázemi silně převládal magnetit. Tyto výsledky jsou v dobré shodě s tím, co uvádí *Phillips et al.* a *Roh et al.*<sup>43,44</sup>. Zatímco CO<sub>3</sub>-GR byl jediný uhličitánový minerál nalezený ve vzorcích z lokality, při vsádkových experimentech vznikal také chukanovit (Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). *Refait et al.* prokázali koexistenci CO<sub>3</sub>-GR a chukanovitu při pokojové teplotě a zjistili, že poměr OH(-) a CO<sub>3</sub>(2-) ve vodě hraje klíčovou roli při tvorbě uhličitánů.<sup>45</sup> CO<sub>3</sub>-GR je nestabilní a i za anaerobních podmínek snadno degraduje za vzniku jiných běžných oxidů železa, zejména maghemitu (oxid trojmocného železa) nebo magnetitu (směsný oxid dvojmocného a trojmocného železa). To by mohlo být možné vysvětlení rostoucího množství magnetitu s časem.<sup>46</sup> Ve vzorcích bylo také detekováno zvýšené množství SiO<sub>2</sub>, které již nebylo možné dále magneticky odseparovat. Tento jev může být způsoben adsorpcí a polymerací křemíku na povrchu CO<sub>3</sub>-GR.<sup>47</sup> Kromě CO<sub>3</sub>-GR a magnetitu prokázala XRD analýza v některých vzorcích přítomnost hydroxidu železnatého Fe(OH)<sub>2</sub>. Tato sloučenina je obvyklým primárním produktem koroze částic nZVI. Fe(OH)<sub>2</sub> však patří mezi metastabilní fáze, takže během odběru vzorků a samotné analýzy podléhá snadné oxidaci přes CO<sub>3</sub>-GR až na magnetit.<sup>41</sup>

Výsledky Mössbauerovy spektroskopie jsou v dobré shodě se závěry XRD analýz. MS potvrdila přítomnost dubletů Fe(II) a Fe(III) ve všech analyzovaných vzorcích, které mohou patřit jak CO<sub>3</sub>-GR, tak i oxyhydroxidům železa. Magnetit lze v Mössbauerově spektru identifikovat jako dvojice vzájemně posunutých sextetů.<sup>48</sup> Mezi oxidovanými fázemi bylo na základě intenzity odpovídajícího sextetu detekováno také velké množství nezoxidovaného nZVI ( $\alpha$ -Fe).<sup>49</sup> Kvalitativní analýza založená na Mössbauerově spektroskopii je pouze orientační, neboť CO<sub>3</sub>-GR tvoří obvykle silně defektní struktury. Struktura odebraných vzorků aplikovaných suspenzí nZVI a sedimentů, obsahujících jejich transformační produkty, byla zobrazena pomocí elektronové mikroskopie. Fáze obsahující železo byly identifikovány metodou EDS. Zatímco oxyhydroxidy železa (FeOOH), krystalizující v kosočtverečné soustavě, jsou spíše izometrické, CO<sub>3</sub>-GR se formuje do šestiúhelníkových plochých krystalů.<sup>50-53</sup>

#### 4.4. Migrace a transformace částic nZVI na lokalitě Farmak

Lokalita Farmak byla sledována jeden rok, tj. od září 2016, kdy došlo k zásaku částic nZVI, do srpna 2017, kdy byl monitoring ukončen z důvodu pokračujících sanačních prací na lokalitě (recirkulace podzemní vody spolu s *ex-situ* aplikací syrovátky pro oživení mikrobiální komunity). Celkem bylo provedeno 9 vzorkovacích kol, při prvních 2 byla zaznamenána situace na lokalitě před aplikací částic nZVI, dalších 7 následovalo po ní. Rozestup mezi vzorkováním byl obvykle jeden měsíc, v blízkosti zásaku častěji. V rámci odběrů byly vždy měřeny: hladina a fyzikálně-chemické parametry podzemní vody, koncentrace rozpuštěného železa a rozsah kontaminace. Vždy byly také odebrány vzorky sedimentu pro strukturní analýzu. Pasivní pískové vzorkovače, umístěné v některých vrtech, byly pravidelně podrobeny reakci qPCR. Z každého monitorovacího vrtu byly několikrát odebrány vzorky pro úplný chemický rozbor vody.

V bezprostřední blízkosti direct-push injektážních bodů se nacházel objekt „studna“, starý podzemní zásobník o průměru asi 3 m a hloubce 9 m. Ten se stal primárním recipientem zasáknutých nanočástic a zároveň nejvýrazněji zasaženým monitorovacím bodem. Okamžitě po zásaku byl v tomto objektu zaznamenán nárůst pH o 2,5 jednotky a pokles ORP o 500 mV (až k výsledným -550 mV). Tyto parametry se ani po 8 měsících od zásaku nevrátily k původním hodnotám. Dalším silně ovlivněným monitorovacím vrtem byl vrt SM-8 (ležící asi 4 m proti směru proudění podzemní vody), v němž byl zaznamenán prudký nárůst pH o 0,7 jednotky a pokles ORP o 500 mV (obdobně jako v případě objektu „studna“). Na rozdíl od podzemního zásobníku však nedošlo u vrtu SM-8 k dlouhodobému ovlivnění a po 2 měsících se v tomto bodě vrátily fyzikálně-chemické parametry k předaplikačním hodnotám. Vývoj fyzikálně-chemických parametrů v těchto dvou silně ovlivněných vrtech je zachycen v grafu (Obrázek 10). Veškeré ostatní monitorovací vrty nijak nereagovaly na zásak částic nZVI ve smyslu změn pH a ORP. Výjimkami jsou pouze vrty VS-1 (asi 2 m od aplikačního bodu ve směru proudění podzemní vody) a MS-2 (nejvýše položený horizont v hloubce 7,8 m, nacházející se uprostřed aplikačního polygonu, ve vzdálenosti asi 2,5 m od všech tří aplikačních bodů). V obou těchto vrtech byl zaznamenán mírný krátkodobý nárůst pH (o 0,5 jednotky) a pokles ORP (o 100 mV).



**Obrázek 10: Vývoj pH a ORP ve vrtu SM-8 (vlevo) a v objektu „studna“ (vpravo) na lokalitě Farmak**

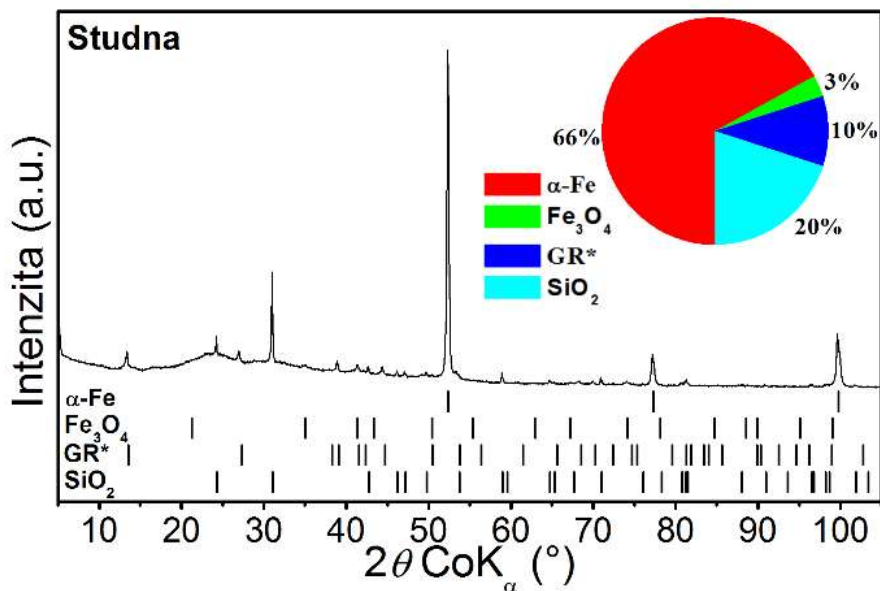
Měření rozpuštěného železa poukázalo na vysokou heterogenitu podloží, která při direct-push injektáži umožnila tvorbu preferenčních migračních cest, spojujících aplikační bod(y) s objektem „studna“ a s monitorovacím vrtem SM-8. Částice nZVI s jistotou dosáhly podzemního objektu „studna“, na dně kterého se akumulovaly ve velkém množství. Došlo tak spíše k simulaci nepravděpodobných podmínek, v nichž jsou částice nZVI koncentrovány ve velkém uzavřeném tanku, bez možnosti dalšího šíření v prostředí. V objektu „studna“ prokázala analýza rozpuštěného železa postupné rozpouštění nanočástic, koncentrace rozp. Fe kulminovala 2 měsíce po aplikaci. Částice nZVI také migrovaly do monitorovacího vrtu SM-8, kde došlo k okamžitému zaznamenání vysokých koncentrací celkového železa a měsíc po aplikaci také k nárůstu rozp. Fe. Přítomnost malého množství železa se podařilo prokázat pouze v jediném z vystrojených vrtů (VS-1). Výsledky měření ve vystrojených vrtech (VS-1, VS-2, VS-3 a VS-4) byly ovlivněny vysokými pozad'ovými koncentracemi rozp. Fe, které v těchto vrtech dosahovaly stovek mg/l. Jediným vrtem, vybaveným mikrosondami, který byl ovlivněn aplikací částic nZVI, se stal vrt MS-2 (pouze horizont 7,8 m pod povrchem). Zde byly bezprostředně po zásaku naměřeny mírně zvýšené koncentrace celkového i rozpuštěného železa. Z výsledků sledování přítomnosti částic nZVI v monitorovacích vrtech lze soudit, že při direct-push aplikaci částic nZVI vznikaly v heterogenní zvodni preferenční migrační cesty. Tento fenomén vysvětluje migraci částic nZVI do poměrně vzdáleného vrtu SM-8, a zároveň absenci částic nZVI v monitorovacích vrtech, umístěných v blízkosti aplikačního polygonu (MS-1, VS-3) a pouze mírné ovlivnění vrtů, umístěných uprostřed (MS-2) a bezprostředně vedle aplikačních bodů (VS-1).

Aplikace částic nZVI měla pozitivní vliv na růst dehalogenujících bakterií na pevném substrátu (pasivní vzorkovače naplněné pískem). Tento závěr přinesla qPCR analýza markerů jednotlivých mikroorganismů, rostoucích na pasivních vzorkovačích v monitorovacích vrtech „studna“, VS-1, VS-2, MS-1, MS-2 a MS-3. Metoda qPCR posloužila k určení relativního množství rodů *Dehalococcoides*, *Dehalobacter* a *Desulfitobacterium* a genů 16S rRNA (celková bakteriální biomasa), *vcrA* a *bvcA* (geny VC reduktázy zodpovědné za úplnou dehalogenaci *cis*-DCE na ethen).

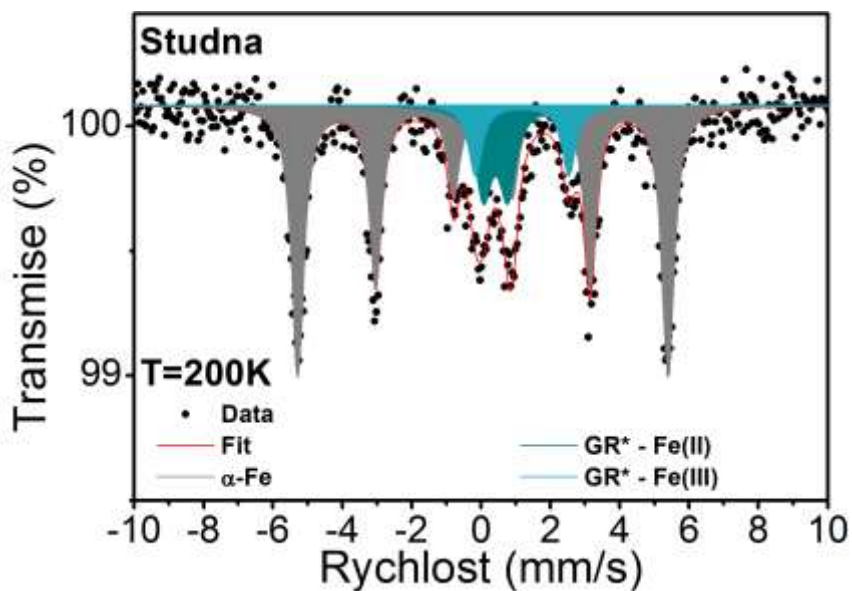
Sledování částic nZVI pomocí ICP-MS probíhalo také na lokalitě Farmak. Tato metoda byla použita ve vrtech, vybavených mikrosondami (MS-1, MS-2 a MS-3), a ve vrtech s prokázanou přítomností částic nZVI (tj. SM-8 a „studna“). Ve všech sledovaných vrtech byl po injektáži částic nZVI pozorován významný posun ICP-MS prvkových profilů. Ve vrtech s mikrosondami však tento posun nijak nesouvisel s profilem nanočástic. Patrně byla tedy tato změna způsobena remediačním zásahem jako takovým, zředěním způsobeným injektáží velkého množství kapaliny a/nebo mísením podzemní vody vlivem vysokého tlaku při použití direct-push. V bodech SM-8 a „studna“ došlo po zásaku částic nZVI k nivelizaci do té doby rozdílných prvkových profilů. Lze tedy usuzovat, že tato změna mohla být zapříčiněna přítomností nanočástic. Posun prvkových profilů ve směru profilu částic nZVI byl opět nejlépe vystižen vývojem koncentrací lanthanu a ceru v podzemní vodě a v sedimentu.

Stejně jako na lokalitě Spolchemie byly i v sedimentu z lokality Farmak nalezeny především produkty transformace částic nZVI uhličitanový green rust a oxidy železa. Možnost existence CO<sub>3</sub>-GR v podzemní vodě lze potvrdit také teoreticky při použití Pourbaixova diagramu pro tuto krystalickou fázi.<sup>54</sup> Kyselá neutralizační kapacita (KNK<sub>4,5</sub>) se například ve vrtu SM-8 pohybuje kolem 7 mmol/l (s výjimkou odběru bezprostředně po zásaku, kdy vlivem vzniku velkého množství OH<sup>-</sup> dočasně vystoupala až na 9 mmol/l). Z kombinace KNK<sub>4,5</sub> a pH lze spočítat přibližnou koncentraci uhličitanů v podzemní vodě na 300 – 500 mg/l. Při těchto podmínkách vymezuje stabilitu CO<sub>3</sub>-GR hodnota pH mezi 6,5 a 10,5 a hodnota ORP mezi -250 a -500 mV. Obě tyto podmínky byly splněny po dobu několika měsíců po aplikaci nZVI, ve vzorcích tedy bylo možné očekávat přítomnost CO<sub>3</sub>-GR. Při navrácení pH k hodnotě 6,5 – 7 a ustálení ORP nad -200 mV lze spíše očekávat přítomnost oxyhydroxidů FeOOH. XRD i Mössbauerova spektroskopie potvrdily přítomnost CO<sub>3</sub>-GR ve vzorcích sedimentu jeden a dva měsíce po zásaku částic nZVI

a přítomnost magnetitu půl roku poté (Obrázek 11 a Obrázek 12). Tento výsledek naznačuje přeměnu  $\text{CO}_3\text{-GR}$  na magnetit v podzemní vodě za anaerobních podmínek.<sup>46</sup> Obdobné výsledky byly získány i při studiu magnetické frakce sedimentu pod elektronovým mikroskopem (TEM i SEM). Obě metody v kombinaci s EDS odhalily přítomnost více či méně zoxidovaných nanočástic ve vzorcích sedimentu z vrtů SM-8 a VS-1 a z objektu „studna“.



Obrázek 11: XRD záznam magnetického podílu vzorku sedimentu, odebraného z objektu „studna“ týden po zásaku částic nZVI ( $\alpha\text{-Fe}$  = nulamocné železo,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  = magnetit, GR = green rust,  $\text{SiO}_2$  = oxid křemičitý)



Obrázek 12: Mössbauerovo spektrum magnetického podílu vzorku sedimentu, odebraného z objektu „studna“ bezprostředně po zásaku částic nZVI ( $\alpha\text{-Fe}$  = nulamocné železo, GR = green rust); měřeno při 200 K.

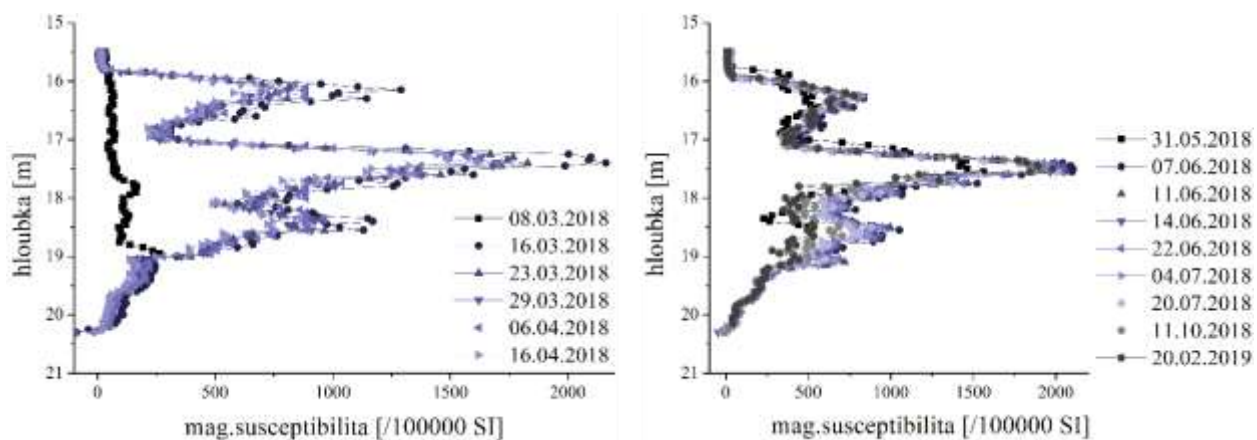
#### 4.5. Migrace a transformace částic nZVI na lokalitě Zetor

Výsledky pilotního i plnoprovozního zásaku částic nZVI na lokalitě Zetor jsou podrobně popsány ve článku od *Brumovský et al.*<sup>55</sup> V rámci této dizertační práce lokalita Zetor posloužila k validaci další inovativní metody sledování osudu částic nZVI po jejich aplikaci do kontaminované zvodně. Ve vybraných vrtech byla použita *in-situ* geofyzikální metoda, která umožnila vertikální zjištění hodnot magnetické susceptibility v bezprostředním okolí vrtů. Tato měření probíhala vždy jednou před aplikací částic nZVI (pozadové hodnoty), a pak v pravidelných týdenních intervalech po dobu jednoho měsíce po aplikaci. Po druhém (plnoprovozním) zásaku částic nZVI proběhla ještě další tři dodatečná měření (2, 4 a 8 měsíců po aplikaci). Měřicí interval byl 5 cm (v hloubce mezi 15 až 22 m pod povrchem), rychlost měření 100 – 350 m za hodinu a metoda byla schopná zaznamenat hodnotu magnetické susceptibility až do vzdálenosti 100 cm od vrtu.

Aplikační vrt AP-1 byl použit k zásaku nanočástic jak při pilotní, tak i při plnoprovozní aplikaci. V březnu 2018 do něj bylo gravitačně vpraveno 5 kg NANOFER STAR (pilotní zásak). Geofyzikální měření zaznamenalo ve vrtu okamžitou odezvu v podobě zvýšených hodnot magnetické susceptibility z původních  $10^{-3}$  jednotek SI na hodnoty přesahující  $2 \cdot 10^{-2}$  jednotek (Obrázek 13). Takováto odezva nemohla být způsobena lokálními anomáliemi, je tedy nutné ji přičítat přítomnosti částic nZVI v aplikačním vrtu a jeho okolí. S každým dalším týdnem se odezva detektoru snižovala, avšak i po měsíci byly hodnoty magnetické susceptibility ve vrtu až  $1,5 \cdot 10^{-2}$ . Tento vývoj je možné vysvětlit pomalou oxidací částic nZVI na méně magnetické oxidy železa a/nebo jeho migrací z bezprostřední blízkosti vrtu. Také fyzikálně-chemické parametry podzemní vody ve vrtu AP-1 (Obrázek 15) během pilotního zásaku odpovídají přítomnosti velkého množství nZVI – pH vystoupalo z původních 7 na 10 a zůstalo po celý měsíc nad hodnotou 9, ORP klesl z původních 90 mV až na -400 mV a i po měsíci si udržovalo zápornou hodnotu. Plnoprovozní zásak, při němž bylo v červnu 2018 do vrtu AP-1 zapuštěno 10 kg sulfidovaného produktu NANOFER 25DS, tak probíhal v již silně redukčním prostředí. Hodnota magnetické susceptibility stoupla jen velmi málo (z předaplikačních  $1,5 \cdot 10^{-2}$  opět až na hodnoty přes  $2 \cdot 10^{-2}$  jednotek), i její pokles byl málo významný. Ani po 8 měsících od aplikace nedošlo ke snížení nejvyšších hodnot ve vrtu pod  $1,7 \cdot 10^{-2}$  SI. Vysvětlením může být „stabilizace“ částic nZVI v redukčních podmínkách, a důsledkem toho pouze malý rozsah přeměny Fe(0) na oxidy. Zároveň neprobíhala migrace částic nZVI směrem od vrtu AP-1. Odpovídá tomu také hodnota pH, která dosáhla 9,5 a

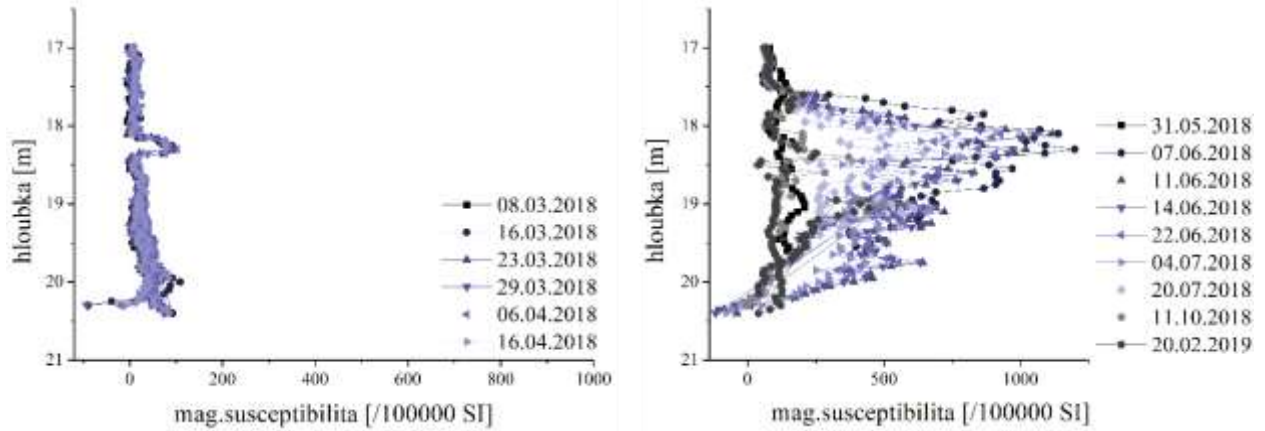


klesla pod 7,7 teprve půl roku po aplikaci. Taktéž ORP klesl pod -400 mV a v následujícím půlroce nedosáhlo ani -200 mV.

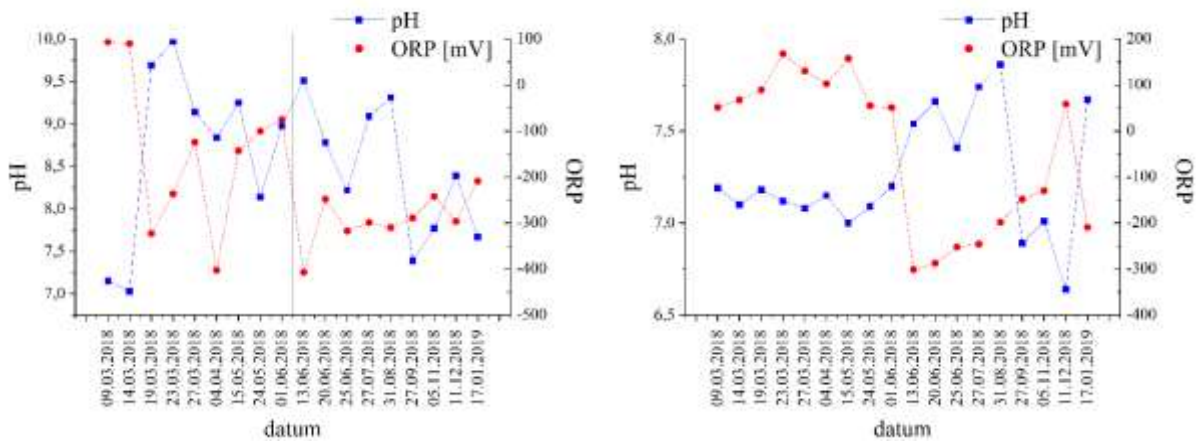


**Obrázek 13:** Vývoj magnetické susceptibility v čase v aplikačním vrtu AP-1 po pilotním zásaku částic nZVI (vlevo) a po plnoprovozním zásaku částic nZVI (vpravo); černá linie = pozad'ové hodnoty

Vrt HB-3 (asi 5 m severně od vrtu AP-1) nebyl při pilotním zásaku použit k aplikaci částic nZVI a neleží po směru proudění podzemní vody. Částice nZVI do něj tudíž nedoputovaly, což potvrzují jak měření magnetické susceptibility (Obrázek 14), tak stabilní pH a ORP (Obrázek 15). Při plnoprovozním zásaku již byly do vrtu HB-1 aplikovány sulfidované částice nZVI, které způsobily okamžitý nárůst magnetické susceptibility až na hodnoty přesahující  $10^{-2}$ . Na rozdíl od vrtu AP-1 však nebyla tato změna trvalá a 8 měsíců po zásaku lze pozorovat odezvu shodnou s předaplikační. Tento pokles magnetické susceptibility lze přičítat oxidaci částic nZVI na méně magnetické oxidy železa a/nebo jejich migraci z bezprostředního okolí vrtu. Příčinou byly pravděpodobně fyzikálně-chemické podmínky ve vrtu, které těsně před zásakem odpovídaly oxidačnímu prostředí (pH cca 7, kladný ORP). Ačkoliv došlo k jejich dočasné změně způsobené přítomností částic nZVI (nárůst pH nad 7,5 a pokles ORP pod -300 mV), oba parametry se během půl roku po zásaku vrátily k původním hodnotám.



Obrázek 14: Vývoj magnetické susceptibilitě v čase ve vrtu HB-3 po pilotním zásaku částic nZVI (vlevo) a po plnoprovozním zásaku částic nZVI (vpravo); černá linie = pozad'ové hodnoty



Obrázek 15: Vývoj fyzikálně-chemických parametrů podzemní vody v čase v aplikačním vrtu AP-1 (vlevo) a ve vrtu HB-3 (vpravo); černé svislé čáry označují datum pilotního a plnoprovozního zásaku částic nZVI

## 5. ZÁVĚR

Cílem této dizertační práce bylo ověřit možnosti sledování osudu (migrace a transformace) nanočástic kovového železa při jeho aplikaci do kontaminované zvodně. Nejprve byly jednotlivé metody a jejich použití popsány v teoretické části, v experimentální a ve výsledkové části následovalo představení praktických poznatků z laboratorních testů, z umělé zvodně a z reálných lokalit. Analytické techniky, vhodné pro výzkum chování nanočástic kovového železa v životním prostředí, lze rozdělit do dvou hlavních skupin. První zahrnuje nepřímé techniky, které jsou jednodušší, a tudíž často používané v praxi, avšak vypovídají pouze o reakcích a působení nanočástic kovového železa, aniž by přímo prokazovaly jejich přítomnost ve vrtech, nebo upřesňovaly jejich stav. Do druhé skupiny patří instrumentálně náročnější, sanačními firmami málo používané metody, které jsou schopny přímo identifikovat a charakterizovat nanočástice kovového železa a jejich transformační produkty.

V rámci vsádkových testů bylo potvrzeno, že v laboratorních podmínkách vznikají jiné oxidační produkty nanočástic kovového železa, než na lokalitě. Tyto rozdíly poukázaly na to, že i přes snahu simulovat podmínky ve zvodni (stejné složení vody, teplota, apod.), je problematické dosáhnout stejných geochemických poměrů, jaké panují na lokalitě. Další vsádkové testy pak prokázaly reaktivitu „zreagovaných“ nanočástic kovového železa rok poté, co byly použity při sanaci kontaminované zvodně. Způsob odbourání polutantů je však pravděpodobně rozdílný oproti mechanismům působení čerstvých nanočástic. Při testu v umělé 3D zvodni byl validován nově navržený přístup ke sledování nanočástic kovového železa pomocí jejich ICP-MS prvkového profilu, tato metodika byla dále rozvíjena při pilotních sanacích.

Monitoring osudu nanočástic kovového železa na lokalitách nejenže umožnil určit jejich transformační produkty a sledovat migraci v podzemní vodě a půdě, ale také pomohl zhodnotit vhodnost použití navržených analytických technik. Měření fyzikálně-chemických parametrů je rychlým a citlivým nástrojem pro okamžité zhodnocení injektáže a dosahu působení zasáknutých nanočástic kovového železa. Ve spojení s analýzou rozpuštěného železa a koncentrace kontaminantů umožňuje určit efekt aplikace nanočástic kovového železa a přibližně odhadnout dobu aktivity nanočástic ve zvodni. Tyto metody v praxi potvrdily významný vliv geologického profilu zvodně. Zatímco na lokalitě Spolchemie bylo šíření nanočástic v dobře propustných štěrcích spíše homogenní (rovnoměrně ve všech směrech od aplikačního polygonu přibližně do

vzdálenosti 2 m), na lokalitě Farmak docházelo vlivem heterogenity prostředí k tvorbě preferenčních cest a nerovnoměrné distribuci nanočástic kovového železa.

Na lokalitách Spolchemie a Farmak bylo působení nanočástic kovového železa dlouhodobé, podmínky zvodně byly změněny po dobů půl až jednoho roku po zásaku. Komplementární technikou k výše uvedeným analýzám je měření magnetické susceptibility, které je schopno velmi přesně zaznamenat šíření a stabilitu nanočástic v bezprostředním okolí vrtů. Na lokalitě Zetor pomohla karotáž v aplikačních a monitorovacích vrtech prokázat životnost nanočástic kovového železa (v řádu měsíců), která se liší v případě různých geochemických podmínek. Zatímco oxidační prostředí podporuje rychlou degradaci nanočástic, vytvoření redukčních podmínek před aplikací nanočástic kovového železa může pomoci zvýšit dobu jejich působení v kontaminované zvodni.

Mikrobiologické metody ukazují vliv sanačního zásahu na biotu v podzemní vodě a půdě. V případě lokalit Spolchemie a Farmak došlo po prvotní redukci bakteriální populace k jejímu postupnému nárůstu, aplikace nanočástic kovového železa tedy neměla významně negativní vliv na mikroorganismy. Přímé způsoby sledování nanočástic kovového železa doplnily výše uvedené poznatky z lokalit. ICP-MS dokázala sledovat nanočástice kovového železa v různých vrtech v různém čase pomocí jejich charakteristického prvkového profilu. XRD a Mössbauerova spektroskopie identifikovaly nanočástice a jejich transformační produkty v monitorovacích vrtech. Mikroskopické techniky ve spojení s prvkovou analýzou upřesnily morfologii a složení těchto fází. Kompletní výsledky analýz z lokalit lze vyhodnotit také pomocí pokročilých statistických metod, např. PCA může pomoci dát do souvislostí jednotlivé sledované parametry a zobrazit jejich vývoj v čase.

## 6. SUMMARY

The aim of this work was to demonstrate the possibilities how to monitor the zero-valent iron nanoparticles fate (migration and transformation) during their application in a contaminated aquifer. First, the individual methods and their usage are described in the theoretical part; subsequently the practical results from laboratory tests, artificial 3D-aquifer and from the real sites are presented in the experimental and results sections. Analytical techniques suitable for research of the zero-valent iron nanoparticles behaviour in the environment can be divided into two main groups. The first one involves indirect techniques that are simpler and therefore often used in practice, but only show the reactions and effects of zero-valent iron nanoparticles, without direct demonstration of their presence in wells or its further description. The second group includes instrumentally demanding direct methods, rarely employed by remediation companies. These techniques are able to identify and characterize zero-valent iron nanoparticles and their transformation products unequivocally.

In the laboratory batch test, zero-valent iron nanoparticles oxidation products – different from those formed at the site – were confirmed. These differences indicated that despite to the effort to simulate the conditions in the aquifer (the same water composition, temperature, etc.), it is problematic to achieve the identical geochemical conditions that prevail on the locality. Other laboratory experiments demonstrated the reactivity of the "aged" zero-valent iron nanoparticles a year after they were used for remediation of the contaminated aquifer. However, the degradation mechanisms of pollutants are probably diverse from those of fresh nanoparticles. During the test in an artificial 3D-aquifer, the newly proposed approach using ICP-MS elemental profile of nanoparticles was validated for monitoring of zero-valent iron nanoparticles. This methodology was further developed in the pilot remediations.

Monitoring the fate of nanoparticles at localities not only enabled identification of their transformation products and determination of their migration in groundwater and soil, but also helped to evaluate the suitability of the proposed analytical techniques. The measurement of physical-chemical parameters is a fast and sensitive tool for immediate assessment of the injection technique and the range of action of the injected nanoparticles. In combination with the analysis of concentration of contaminants and their degradation products and dissolved iron, it allows to examine the effect of application of zero-valent iron nanoparticles and approximately

estimate the longevity of nanoparticles in the aquifer. These methods in practice confirmed the significant influence of the geological profile of the aquifer on mobility of zero-valent iron nanoparticles. While the distribution of nanoparticles in well-permeable gravels was rather homogeneous at Spolchemie site (equally in all directions from the application polygon to a distance of approximately 2 m), there was the formation of preferential pathways and uneven distribution of zero-valent iron nanoparticles due to the heterogeneity of the environment in the Farmak locality.

On both the sites (Spolchemie and Farmak), the long-term effect of zero-valent iron nanoparticles was proven – the conditions in the aquifer were changed for half to one year after the injection. A complementary technique to the above-described analyses is the measurement of magnetic susceptibility, which enables very accurate recording of the spreading and lifetime of nanoparticles in the immediate vicinity of wells. At the Zetor site, logging in application as well as in monitoring wells helped to prove the longevity of zero-valent iron nanoparticles (in the order of months), which varies for the various geochemical conditions. While the oxidising environment promotes the rapid nanoparticles degradation, creation of the reduction conditions prior to the application of zero-valent iron nanoparticles can help increase its durability and effectivity in a contaminated aquifer.

Microbiological methods show the effect of remediation on the groundwater and soil biota. In the case of Spolchemie and Farmak localities, after the initial reduction the bacterial population gradually increased, so the application of zero-valent iron nanoparticles did not have a significant negative effect on growth of microorganisms. Direct methods of nanoparticles monitoring complemented the above findings from the sites. ICP-MS was able to monitor zero-valent iron nanoparticles in different wells at different times using their characteristic elemental profile. XRD and Mössbauer spectroscopy identified nanoparticles and their transformation products in the monitoring wells. Microscopic techniques in combination with elemental analysis specified the morphology and composition of these phases. Complete results of analyses from the localities can also be evaluated using advanced statistical methods. E.g., PCA can help to show relationships of the monitored parameters and display their evolution over time.

## 7. SEZNAM LITERATURY

1. Luhr, J. F. *Země*. (Knižní klub, 2004).
2. Kameníček, J., Šindelář, Z., Pastorek, R. & Kašpárek, F. *Anorganická chemie*. (Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, 2009).
3. Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. *Chemie prvků*. (Informatorium, 1993).
4. Atkins, P. & De Paula, J. *Fyzikální chemie*. (VŠCHT Praha, 2013).
5. Pitter, P. *Hydrochemie*. (VŠCHT Praha, 2009).
6. Černík Miroslav a kol. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. (VŠCHT Praha, 2010).
7. Macé, C. *et al.* Nanotechnology and groundwater remediation: A step forward in technology understanding. *Remediat. J.* **16**, 23 (2006).
8. Pasinszki, T. & Krebsz, M. Synthesis and application of zero-valent iron nanoparticles in water treatment, environmental remediation, catalysis, and their biological effects. *Nanomaterials* **10**, 917 (2020).
9. Amen, T. W. M., Eljamal, O., Khalil, A. M. E. & Matsunaga, N. Evaluation of sulfate-containing sludge stabilization and the alleviation of methanogenesis inhibition at mesophilic temperature. *J. Water Process Eng.* **25**, 212 (2018).
10. Zhang, Y. *et al.* Enhanced mesophilic anaerobic digestion of waste sludge with the iron nanoparticles addition and kinetic analysis. *Sci. Total Environ.* **683**, 124 (2019).
11. Phenrat, T., Skácelová, P., Petala, E., Velosa, A. & Filip, J. Nanoscale Zero-Valent Iron Particles for Water Treatment: From Basic Principles to Field-Scale Applications. in *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment* (eds. Filip, J., Cajthaml, T., Najmanová, P., Černík, M. & Zbořil, R.) 19 (Springer International Publishing, 2020). doi:10.1007/978-3-030-29840-1.
12. Ling, L., Huang, X., Li, M. & Zhang, W. Mapping the Reactions in a Single Zero-Valent Iron Nanoparticle. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 14293 (2017).
13. Comba, S., Di Molfetta, A. & Sethi, R. A Comparison Between Field Applications of Nano-, Micro-, and Millimetric Zero-Valent Iron for the Remediation of Contaminated Aquifers. *Water, Air, Soil Pollut.* **215**, 595 (2011).
14. Matheson, L. J. & Tratnyek, P. G. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 2045 (1994).
15. Gillham, R. W. & O'Hannesin, S. F. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. *Groundwater* **32**, 958 (1994).
16. Chen, L., Liu, F., Liu, Y., Dong, H. & Colberg, P. J. S. Benzene and toluene biodegradation down gradient of a zero-valent iron permeable reactive barrier. *J. Hazard. Mater.* **188**, 110 (2011).
17. Fu, F., Dionysiou, D. D. & Liu, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *J. Hazard. Mater.* **267**, 194 (2014).
18. Warner, S. *et al.* The first commercial permeable reactive barrier composed of granular iron: Hydraulic and chemical performance at 10 years of operation. *IAHS-AISH Publ.* 32 (2005).
19. U.S.EPA. *Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Permeable Reactive Barriers*. [https://hwbdocuments.env.nm.gov/Los Alamos National Labs/References/9780.PDF](https://hwbdocuments.env.nm.gov/Los%20Alamos%20National%20Labs/References/9780.PDF) (1999).
20. Mueller, N. C. *et al.* Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **19**, 550 (2012).

21. TAČR. Výzkum výroby a použití nanočástic na bázi nulmocného železa pro sanace kontaminovaných podzemních vod. <https://starfos.tacr.cz/cs/project/KAN108040651> (2006).
22. Mueller, N. C. & Nowack, B. Nanoparticles for Remediation: Solving Big Problems with Little Particles. *Elements* **6**, 395 (2010).
23. Houben, G. *et al.* Erste Erfahrungen zur Grundwassersanierung mit reaktiven Nanopartikeln in Labor und Gelände. in *In situ Sanierung* (DECHEMA, 2006).
24. Bardos, P., Merly, C., Kvapil, P. & Koschitzky, H. P. Status of nanoremediation and its potential for future deployment: Risk-benefit and benchmarking appraisals. *Remediation* **28**, 43 (2018).
25. r3 Environmental Technology Ltd. Nanotechnology for contaminated land Remediation. *NanoRem Web Site* <http://www.nanorem.eu/index.aspx> (2013).
26. Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů. NANOBIOWAT: ekologicky šetrné nanotechnologie a biotechnologie pro čištění vod a půd. <http://www.nanobiowat.com/>.
27. Filip, J., Cajthaml, T., Najmanová, P., Černík, M. & Zbořil, R. *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment*. (Springer, Cham, 2020). doi:<https://doi.org/10.1007/978-3-030-29840-1>.
28. Shi, Z. *et al.* Methods for characterizing the fate and effects of nano zerovalent iron during groundwater remediation. *J. Contam. Hydrol.* **181**, 17 (2015).
29. Howard, A. G. *et al.* On the challenge of quantifying man-made nanoparticles in the aquatic environment. *J. Environ. Monit.* **12**, 135 (2010).
30. Petala, E. *et al.* Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* **261**, 295 (2013).
31. Němeček, J. *et al.* Combined abiotic and biotic in-situ reduction of hexavalent chromium in groundwater using nZVI and whey : A remedial pilot test. *J. Hazard. Mater.* **300**, 670 (2015).
32. Dolinová, I. *et al.* Dynamics of organohalide-respiring bacteria and their genes following in-situ chemical oxidation of chlorinated ethenes and biostimulation. *Chemosphere* **157**, 276 (2016).
33. Chen, R., Chen, J., Hong, M. & Zhang, W. Formation of chukanovite in simulated groundwater containing. *Environ. Technol.* **37**, 2786 (2016).
34. Koo, T. & Kim, J. Controls on the Formation and Stability of Siderite (FeCO<sub>3</sub>) and Chukanovite (Fe<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>) in Reducing Environment. *Minerals* **10**, 156 (2020).
35. Morrison, S. J., Metzler, D. R. & Dwyer, B. P. Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: reaction progress modeling. *J. Contam. Hydrol.* **56**, 99 (2002).
36. Lo, I. M. C., Lam, C. S. C. & Lai, K. C. K. Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr(VI) removal. *Water Res.* **40**, 595 (2006).
37. Huang, X., Ling, L. & Zhang, W. Nanoencapsulation of hexavalent chromium with nanoscale zero-valent iron: High resolution chemical mapping of the passivation layer. *J. Environ. Sci.* **67**, 4 (2018).
38. Rahmani, A. R., Samadi, M. T. & Noroozi, R. Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorption onto synthetic nano size zerovalent iron (nZVI). *World Acad. Sci. Eng. Technol.* **74**, 80 (2011).
39. Reginatto, C., Cecchin, I., Heineck, K. S., Reddy, K. R. & Thomé, A. Use of Nanoscale Zero-Valent Iron for Remediation of Clayey Soil Contaminated with Hexavalent Chromium: Batch and Column Tests. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **17**, 1001 (2020).
40. Wu, Y., Zhang, J., Tong, Y. & Xu, X. Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-stabilized Fe<sub>0</sub> nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **172**, 1640 (2009).



41. Filip, J. *et al.* Anaerobic Reaction of Nanoscale Zerovalent Iron with Water: Mechanism and Kinetics. *J. Phys. Chem. C* **118**, 13817 (2014).
42. Kašlík, J. *et al.* Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal. *Chem. Eng. J.* **354**, 335 (2018).
43. Phillips, D. H., Watson, D. B., Roh, Y. & Gu, B. Mineralogical characteristics and transformations during long-term operation of a zerovalent iron reactive barrier. *J. Environ. Qual.* **32**, 2033 (2000).
44. Roh, Y., Lee, S. Y. & Elless, M. P. Characterization of corrosion products in the permeable reactive barriers. *Environ. Geol.* **40**, 184 (2000).
45. Refait, P. *et al.* Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions. *Electrochim. Acta* **79**, 210 (2012).
46. Taylor, R. M. Formation and properties of Fe(II)Fe(III) hydroxy-carbonate and its possible significance in soil formation. *Clay Miner.* **15**, 369 (1980).
47. Feng, X. *et al.* Effects of phosphate and silicate on the transformation of hydroxycarbonate green rust to ferric oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **171**, 1 (2015).
48. Doriguetto, A. C. *et al.* Characterization of a natural magnetite. *Phys Chem Miner.* **30**, 249 (2003).
49. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides. The Iron Oxides* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003). doi:10.1002/3527602097.
50. Phillips, D., Gu, B., Watson, D. & Roh, Y. Impact of sample preparation on mineralogical analysis of zero-valent iron reactive barrier materials. *J. Environ. Qual.* **32**, 1299 (2003).
51. O'Loughlin, E. J., Gorski, C. A. & Scherer, M. M. Effects of Phosphate on Secondary Mineral Formation During the Bioreduction of Akaganeite ( $\beta$ -FeOOH): Green Rust Versus Framboidal Magnetite. *Curr. Inorg. Chem.* **5**, 214 (2015).
52. Li, F., Chen, J., Liu, C., Dong, J. & Liu, T. Effect of iron oxides and carboxylic acids on photochemical degradation of bisphenol A. *Biol. Fertil. Soils* **42**, 409 (2006).
53. Li, S., Cai, J., Mei, Y., Ren, Y. & Qin, G. Thermal Oxidation Preparation of Doped Hematite Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting. *Int. J. Photoenergy* **2014**, 6 (2014).
54. Drissi, S. H. & Abdelmoula, M. The Preparation and Thermodynamic Properties of Fe(II)-Fe(III) Hydroxide-Carbonate (Green Rust 1); Pourbaix Diagram of Iron in Aqueous Media. **37**, 2025 (1995).
55. Brumovský, M. *et al.* Sulfidated nano-scale zerovalent iron is able to effectively reduce in situ hexavalent chromium in a contaminated aquifer. *J. Hazard. Mater.* **405**, 124665 (2021).