

## Hoe worden nanodeeltjes verwijderd in de drinkwaterzuivering?

*Patrick Bäuerlein, Wolter Siegers, Roberta Hofman, Emile Cornelissen (KWR), Cheryl Bertelkamp (KWR/Waternet)*

**Recent onderzoek laat zien dat nanodeeltjes (goud en zilver) voorkomen in bronnen voor drinkwater. Daarom is onderzocht hoe effectief de Nederlandse drinkwaterzuiveringen zijn voor het verwijderen van deze deeltjes. Op laboratoriumschaal is de verwijderingscapaciteit van drie veel toegepaste processen (coagulatie-flocculatie-sedimentatie (CFS), actiefkoolfiltratie en snelfiltratie (zand)) bestudeerd. CFS kan ongeveer 60% van de nano-goudeeltjes verwijderen. Door een groot deel van het NOM (66%) vooraf te verwijderen, neemt de verwijdering toe met ongeveer 20%. Een hogere pH bleek ook gunstig. Beide filtratieprocessen (actieve kool en zand) kunnen nano-goud en nano-zilver verwijderen, maar de verwijderingsmechanismes zijn wel compleet verschillend.**

De aanwezigheid van nanodeeltjes in het milieu is niet nieuw. Natuurlijke nanodeeltjes (zoals bepaalde fullerenen) komen al langer voor. Er bestaan echter ook niet-natuurlijke nanodeeltjes die het resultaat zijn van onder andere consumentenproducten die nanodeeltjes bevatten (zoals autobanden, zonnebrandcrème, anti-zweetsokken, etc.). Deze nanodeeltjes komen in het milieu terecht via bijvoorbeeld de afvalwaterzuivering of door het afspoelen van regenwater op wegen. Hierdoor raken ook drinkwaterbronnen vervuild met deze deeltjes.

De aanwezigheid van nano-zilver- (nAg) en nano-ceriumdioxide- (nCeO<sub>2</sub>)-deeltjes is recentelijk aangetoond in de Maas en IJssel [1]. Gemeten concentraties liggen tussen 0,3 en 5,2 ng/L. Ook zijn nanotitaandioxide (nTiO<sub>2</sub>), -goud (nAu), -zilver (nAg) en fullerenen aangetoond in verschillende RWZI's [2]. Hoewel het nu nog om zeer lage concentraties gaat, is de verwachting dat deze in de toekomst zullen toenemen door een toename in het gebruik van producten waar deze deeltjes in verwerkt zitten. De aanwezigheid van deze deeltjes in drinkwaterbronnen leidt tot de vraag: kunnen bestaande drinkwaterzuiveringen deze deeltjes verwijderen en zo ja, welke processen zijn hiervoor het meest effectief?

KWR heeft samen met de Nederlandse drinkwaterbedrijven en later ook het Vlaamse De Watergroep in het kader van onderzoeksprogramma NanoNextNL onderzoek gedaan naar de verwijdering van nanodeeltjes (nAu, nAg en fullerenen) in drinkwaterzuiveringsprocessen [3].

Voorliggend artikel beschrijft de resultaten van een beknopte meetcampagne in het veld en de verwijdering van nAu en nAg in een drietal veel toegepaste zuiveringsprocessen, namelijk: coagulatie-flocculatie-sedimentatie, actiefkoolfiltratie en snelfiltratie (zand).

### **Meetcampagne**

Voor de meetcampagne is bij twee drinkwaterbedrijven gekeken naar de concentraties aan nano-goud en nano-zilver in de bron, na coagulatie en na snelfiltratie met zand. De eerste locatie was de voorzuivering van Waternet in Nieuwegein en de tweede locatie de voorzuivering van Dunea in Brakel/Bergambacht. De resultaten van de meetcampagne laten zien dat de concentraties in beide bronnen laag zijn (0,1 – 0,3 ng/L nAu en 0,6 – 0,9 ng/L nAg). De gemeten concentratie nano-zilverdeeltjes is vergelijkbaar met eerder gemeten concentraties [1]. Coagulatie en snelfiltratie lijken

op de onderzochte locaties bij te dragen aan de verwijdering, maar door de zeer lage concentraties is het niet mogelijk deze bijdragen te kwantificeren.

### Coagulatie-flocculatie-sedimentatie (CFS)

De verwijdering van nAu en nAg met behulp van coagulatie-flocculatie-sedimentatie (CFS) is onderzocht op laboratoriumschaal. Er zijn vier watertypes onderzocht: gedemineraliseerd water, Lekkanaalwater en Lekkanaalwater behandeld met een anionen- of een kationenwisselaar. De anionenwisselaar verwijdert een deel van het natuurlijk organisch materiaal (NOM) en de kationenwisselaar verwijdert kationen als calcium en magnesium. Door het op deze manier behandelde water te vergelijken met onbehandeld Lekkanaalwater kan worden vastgesteld wat het effect van deze anionen en kationen op de verwijdering van nano-goud- en nano-zilverdeeltjes is. Tabel 1 laat de waterkwaliteitsparameters zien van de vier onderzochte watertypes.

*Tabel 1. Waterkwaliteitsparameters van de vier onderzochte watertypes in het CFS-experiment. Experimenten uitgevoerd in gedemineraliseerd (demi) water of water uit het Lekkanaal*

Parameter	Demi-water	Lekkanaalwater onbehandeld	Lekkanaalwater na kationenwisselaar	Lekkanaalwater na anionenwisselaar
pH	7,31	7,99	8,22	7,53
Elektrische geleidbaarheid ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	0,76	434	446	492
Turbiditeit (FTU)	0,2	21,0	15,0	7,5
TOC (mg/L)	<0,20	3,5	3,4	1,2
Calcium (mg/L)	<1,0	61	1,5	58
Magnesium (mg/L)	<1,0	9,4	<1,0	8,9

Gedemineraliseerd (demi-) water wordt gekenmerkt door een lager elektrisch geleidend vermogen (EGV) en lagere troebelheid en concentraties totale organische stof (TOC), calcium- en magnesium-ionen dan de overige drie matrices (mengels) (tabel 1). Door behandeling van het Lekkanaalwater met een kationenwisselaar is de concentratie van  $\text{Ca}^{2+}$  en  $\text{Mg}^{2+}$  afgenomen met respectievelijk 98% en meer dan 89%. Behandeling van Lekkanaalwater met anionenwisselaar resulteert in een afname van de NOM-concentratie van 66%.

Tabel 2. Nano-goudverwijdering voor de vier watertypes met het CFS-proces

Vlokmiddel FeCl <sub>3</sub> (mg/L)	Verwijdering nAu [%]			
	demi-water	Lekkanaalwater	Lekkanaalwater lage NOM-concentratie	Lekkanaalwater lage Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup> -concentratie
0	0	0	0	0
0,5	2	3	25	0
1	0	46	65	11
1,5	0	58	75	5

De verwijdering van nAu in demi-water is bij alle doseringen nihil (<2%) (tabel 2). Het ontbreken van NOM en mogelijk Ca<sup>2+</sup> zorgt ervoor dat er in dit type water geen vlokken gevormd kunnen worden.

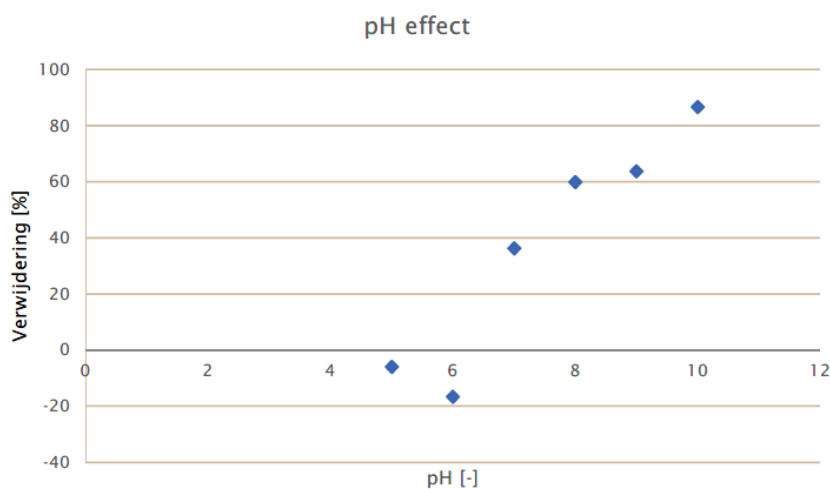
In het Lekkanaalwater is de verwijdering van nAu-deeltjes verwaarloosbaar voor een vlokmiddeldosering van 0,5 mg/L, maar wordt aanzienlijk hoger (40-60%) als 1 of 1,5 mg/L wordt gedoseerd. Dit kan worden verklaard doordat de negatief geladen nanodeeltjes door het positief geladen vlokmiddel (Fe<sup>3+</sup>) worden gedestabiliseerd. Ze klonteren dan samen of worden ingevangen in vlokken, waardoor ze uit het water verwijderd worden via sedimentatie. Boven een bepaalde concentratie vlokmiddel neemt de verwijdering van nanodeeltjes echter niet meer toe [4], [5].

Voor Lekkanaalwater met een lage NOM-concentratie is de verwijdering van nano-goudeeltjes hoger dan in het onbehandelde Lekkanaalwater. Dit is te verklaren doordat zowel nAu als NOM negatief geladen zijn en ze elkaar dus kunnen beconcurreren bij interactie met het vlokmiddel.

Voor Lekwater met een lage concentratie Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>-ionen is de verwijdering van nano-goud verwaarloosbaar tot klein en is er geen duidelijke relatie gevonden tussen de vlokmiddeldosering en de verwijdering van nAu-deeltjes. Dit resultaat impliceert dat er naast NOM, ook Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> nodig is voor de vlokvorming in het coagulatieproces (voor mogelijke brugvorming).

### pH-effect

In onbehandeld Lekkanaalwater met 1 mg/L FeCl<sub>3</sub> is het effect van de pH op de verwijdering van nano-goudeeltjes bestudeerd. Afbeelding 1 laat de verwijdering als functie van de pH zien.



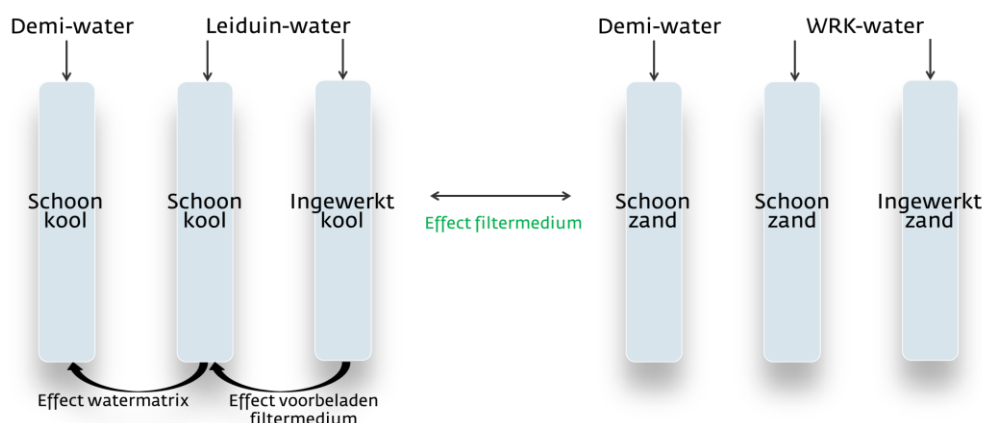
Afbeelding 1. Effect pH op verwijdering van nano-goudeeltjes in het CFS-proces

Bij een pH 5-6 is er nagenoeg geen verwijdering waar te nemen. Voor een pH tussen 7 en 10 bestaat er echter een duidelijke trend waarbij de verwijdering van nAu deeltjes toeneemt bij hogere pH-waarden. Een mogelijke verklaring is dat er bij een hogere pH meer ijzerhydroxiden aanwezig zijn in het water. Hierdoor zou de uitvloeking dan sneller kunnen verlopen, waarbij nAu-deeltjes eerder worden ingevangen en beter verwijderd.

### Filtratie met zand en granulaire actieve kool

Zowel filtratie over granulaire actiefkool- als snelfiltratie zijn gesimuleerd in laboratoriumschaalkolommen. Hierbij is onderzocht wat het effect is van (1) de waterkwaliteit en (2) de biomassa op het filtermateriaal op de verwijdering van negatief geladen nAu- en nAg-deeltjes met een diameter van ongeveer 50 nm.

Het actiefkoolfiltratieproces werd gesimuleerd met actieve kool en voedingswater verkregen uit de full-scale actiefkoolfilters op Leiduin (Waternet). Het snelfiltratie (zand)-proces werd gesimuleerd met zand en voedingswater verkregen uit de full-scale zandfilters op de WRK te Nieuwegein (Waternet). Een vergelijking van een kolom met schoon zand en een met ingewerkt zand (beide gevoed met WRK-water) laat het effect van de biomassa op het filtermateriaal op de verwijdering van nano-goudeeltjes zien. Hetzelfde geldt voor het actiefkoolfiltratie-experiment. In afbeelding 2 zijn de experimentele condities schematisch weergegeven.



Afbeelding 2. Schematische weergave experimentele opzet voor verwijdering van nano-goud en nano-zilver

Hoe efficiënt nanodeeltjes worden tegengehouden door een filtermateriaal kan worden uitgedrukt in de botsingsefficiëntie ( $\alpha_c$ ). De botsingsefficiëntie is een maat voor het aantal botsingen tussen een nanodeeltje en een korrel van het filtermateriaal dat daadwerkelijk resulteert in afzetting van de nanodeeltjes. Een hoge  $\alpha_c$  betekent een goede verwijdering en een lage  $\alpha_c$  betekent een slechte verwijdering van nanodeeltjes in het filter.

Voor elk van de in afbeelding 2 weergegeven experimentele condities is de botsingsefficiëntie  $\alpha_c$  bepaald. Deze waarden worden gepresenteerd in tabel 3. Bij de bepaling is uitgegaan van een deeltjesgrootte, waar 90% van alle deeltjesdiameters boven ligt ( $d_{10}$ ).

Tabel 3. Botsingsefficiëntie voor de verschillende experimentele condities

<b>Experimentele zandcondities</b>	<b>Nano-goud <math>\alpha, d_{10}</math></b>	<b>Nano-zilver <math>\alpha, d_{10}</math></b>
Schoon zand, demi-water	$\approx 0^1$	$\approx 0^1$
Schoon zand, WRK-water	0,14	0,16
Voorbeladen zand, WRK-water	0,36	0,32
Verse kool, demi-water	0,19	0,21
Verse kool, Leiduin-water	0,15	0,16
Voorbeladen kool, Leiduin-water	0,09	0,10

<sup>1</sup> Deze  $\alpha$ -waarde is niet berekend, maar gebaseerd op het feit dat er in het geval van schoon zand met demi-water geen verwijdering waar te nemen was.

De botsingsefficiëntie in het schone zand gevoed met demi-water is nihil (tabel 3). Met andere woorden: er vindt geen verwijdering plaats. De verwijdering wordt beter als het schone zand gevoed wordt met WRK-water in plaats van demi-water. De verwijdering neemt nog verder toe in het geval er geen schoon zand, maar ingewerkt zand wordt gebruikt. Er kan dus worden geconcludeerd dat zowel de watermatrix als de biomassa op het zand een positieve bijdrage leveren aan de verwijdering van nano-goud en nano-zilver. Het in de watermatrix aanwezige natuurlijk organisch materiaal (NOM) kan zowel de korrels van het filtermedium als de nanodeeltjes bedekken, waardoor er sorptie van nanodeeltjes aan het filtermedium kan plaatsvinden. Daarnaast kunnen nanodeeltjes mogelijk ingevangen worden in het NOM. Ook speelt de aanwezigheid van kationen ( $Ca^{2+}/Mg^{2+}$ ) wellicht een rol; zij kunnen immers bruggen vormen tussen het negatief geladen zand en negatief geladen nanodeeltje. Het blijkt geen verschil te maken of er nAu- of nAg-deeltjes worden gebruikt. Verder onderzoek is nodig om vast te kunnen stellen om welk verwijderingsmechanisme het hier gaat. De positieve bijdrage van de biomassa aan het filtermedium op de verwijdering van nanodeeltjes is eerder beschreven in een aantal studies [8], [9]. Deze studies verklaarden de verbeterde verwijdering door het ruwer worden van het oppervlak van de zandkorrel en een verbeterde filtratie door het kleiner worden van het porievolume ten gevolge van de aangroei van biomassa.

Voor actieve kool ontstaat een heel ander beeld. Hier is de botsingsefficiëntie in de verse kool gevoed met demi-water het hoogst (vergelijkbaar met die van schoonzandkolommen) en neemt af als Leiduin-water wordt gebruikt. De botsingsefficiëntie neemt echter nog verder af als er schone kool, ingewerkte kool (met biomassa) wordt gebruikt. In het geval van actiefkoolfiltratie leveren de watermatrix en de biomassa op de kool dus een negatieve bijdrage aan de verwijdering van nAu en nAg (de verwijdering wordt slechter). Indien de kolom wordt gevoed met Leiduin-water, kunnen wellicht andere (colloïdale) deeltjes en NOM de poriën van de kool blokkeren waardoor nano-goud- en nano-zilverdeeltjes minder goed afgevangen kunnen worden. Ook de biomassa blokkeert mogelijk een deel van de poriën die anders gebruikt zouden kunnen worden voor het afvangen van nanodeeltjes. Er is echter meer onderzoek nodig om vast te kunnen stellen welke mechanismen hier een rol spelen.

Hoewel de resultaten duidelijk laten zien wat het effect van de watermatrix/biomassa op het filtermedium is, kunnen de filtermedia niet één op één met elkaar vergeleken worden. Het colloïdale filtratiemodel is ontwikkeld voor ideaal bolvormige korrels. De kool in deze studie was echter 'hagelslagvormig'. Desalniettemin tonen de resultaten aan dat beide filtermaterialen in staat zijn nAu en nAg te verwijderen, hoewel de mechanismen compleet verschillend zijn. Wel blijkt dat bij actieve

kool de verwijdering van nanodeeltjes op den duur, als de kool beladen raakt, afneemt. Dit effect was bij zand niet te zien.

### Conclusie

Nano-goud en nano-zilver zijn aangetoond in bronnen voor drinkwater, maar wel in zeer lage concentraties (0,1 – 0,9 ng/L). CFS kan een aanzienlijk deel (60%) van de nano-goudeeltjes verwijderen. Het verwijderen van NOM resulteert in een verbeterde verwijdering van nano-goud, terwijl de aanwezigheid van Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> een vereiste lijkt te zijn voor de vlokvorming en dus de verwijdering van nano-goudeeltjes. Tevens is gebleken dat de verwijdering beter is bij een hogere pH. Bij de pH van drinkwater ligt de verwijdering tussen de 40 en 60 procent.

Tenslotte laten de filtratie-experimenten met kool en zand zien dat beide materialen in staat zijn nano-goud en nano-zilver te verwijderen, al geven ze wel verschillende resultaten voor de watermatrix en de voorbelading van zand of kool.

### Toekomstig onderzoek

Het huidige onderzoek heeft zich toegespitst op één type nano-goud- en -zilverdeeltjes (namelijk negatief geladen en bolvormig met een diameter van 50 nm). Er bestaan echter veel meer types nanodeeltjes die een andere lading, grootte, chemische samenstelling en/of vorm hebben. De resultaten van dit onderzoek kunnen ook inzicht bieden in het gedrag van nanoplasticdeeltjes.

In dit onderzoek zijn slechts drie zuiveringsprocessen onderzocht, terwijl er meer processen worden gebruikt in de Nederlandse drinkwaterzuiveringen. De meetcampagne was gelimiteerd tot een eenmalige analyse. Om een goed beeld te krijgen zouden hiervoor meerdere drinkwaterzuiveringen bemonsterd moeten worden en ook meerdere malen per jaar. Tevens bestaat er nog geen universele methode voor het analyseren van nanodeeltjes. Dit maakt het onderling vergelijken van resultaten in de literatuur lastiger.

### Referenties

1. Peters, R.J.B. et al. (2018). 'Detection of nanoparticles in Dutch surface waters'. *Science of the Total Environment* 621, pp. 210 – 218.
2. Bäuerlein, P. S. et al. (2017). 'Is there evidence for man-made nanoparticles in the Dutch environment?' *Science of the Total Environment*, 576, 273-283. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.206>
3. Bertelkamp, C., Bauerlein, P., Siegers, W. (2018). *Nanodeeltjes in de drinkwaterzuivering – Meetcampagne, coagulatie-flocculatie en filtratie met actief-kool en zand*. BTO 2018.02, KWR Watercycle Research Institute
4. Honda, R.J., Keene, V., Daniels, L., Walker, S.L. (2014). 'Removal of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles During Primary Water Treatment: Role of Coagulant Type, Dose, and Nanoparticle Concentration'. *Environmental Engineering Science*, 31(3), pp. 127 – 134.
5. Floris, R. (2017). *Removal of engineered nanoparticles in drinking water treatment processes*. PhD thesis, Universiteit Twente
6. Yao, K.M., Habbian, M.T., O'Melia, C.R. (1971). 'Water and waste water filtration: concepts and applications'. *Environ Sci Technol* 5, pp. 1105 – 1112.

7. Berkowitz, B., Dror, I., Yaron, B., (2014). *Contaminant Geochemistry Interactions and Transport in the Subsurface Environment*, Second Edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978 – 3 -642 – 54776 – 8.
8. He, J.Z., Li, C.C., Wang, D.J., Zhou, D.M. (2015). 'Biofilms and extracellular polymeric substances mediate the transport of graphene oxide nanoparticles in saturated porous media'. *Journal of Hazardous Materials*, 300, pp. 467 – 474.
9. Han, Y. et al. (2016). 'Transport, retention, and long-term release behavior of ZnO nanoparticle aggregates in saturated quartz sand: Role of solution pH and biofilm coating'. *Water Research*, 90, pp. 247 – 257.