

Utvärdering och optimering av filtreringstekniker i reningsverk för att separera skadliga nanopartiklar

För Åforsk
Ref 12-170

Jonas Hedberg, Christian Baresel, Uwe Fortkamp (IVL)
Gunilla Herting, Inger Odnevall Wallinder
(Yt- och Korrosionsvetenskap, KTH)
B2146
Oktober 2013

Rapporten godkänd:
2013-11-27

Björne Olsson
Enhetschef

<p>Organisation IVL Svenska Miljöinstitutet AB</p>	<p>Rapportsammanfattning</p>
<p>Adress Box 21060 100 31 Stockholm</p>	<p>Projekttitel Slutrapport anslag från ÅForsk</p> <p>Anslagsgivare för projektet ÅForsk</p>
<p>Telefonnr 08-598 563 00</p>	
<p>Rapportförfattare Jonas Hedberg, Christian Baresel, Uwe Fortkamp, Gunilla Herting, Inger Odnevall Wallinder (KTH)</p>	
<p>Rapporttitel och undertitel Utvärdering och optimering av filtreringstekniker i reningsverk för att separera skadliga nanopartiklar</p>	
<p>Sammanfattning Resultaten i denna rapport visar att silver i form av avsiktligt tillsatta nanopartiklar i det inkommande spillvattnet till reningsverket (Stockholm innerstads avloppsvatten) till en betydande del (80-100%) hamnar i slammet vid en vattenreningsprocess. Fokus bör ligga på spridningen av silver i slam och de kemiska förekomstformerna för vidare studier av de risker som en ökad användning av silver i konsumentprodukter, medför.</p>	
<p>Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren Silvernanopartiklar, vattenrening, rötning, membrandestillering, slam</p>	
<p>Bibliografiska uppgifter IVL rapport B2146, Rapport för Åforsk, ref 12-170</p>	
<p>Rapporten beställs via Hemsida: www.ivl.se, e-post: publicationservice@ivl.se, fax 08-598 563 90, eller via IVL, Box 21060, 100 31 Stockholm</p>	

Sammanfattning

Silvernanopartiklar används i en ökande utsträckning, främst p.g.a. deras anti-bakteriella egenskaper vilket utnyttjas i produkter som kläder och beläggningar för att till exempel motverka svettluft. Framtida scenarier för emissioner av silvernanopartiklar har pekat på risker för vattenlevande organismer efter det att silverpartiklarna släppts ut i avloppsvatten och passerat genom vattenreningsverk och därefter spridits till vattenrecipienter. Därför är det viktigt att förstå hur partiklarnas egenskaper förändras i en kommunal vattenreningsprocess och hur dessa partiklar binds till organiskt material och andra partiklar i avloppsvattnet. Detta ger information huruvida silvernanopartiklarna hamnar i slammet eller i det utgående vattnet samt i vilken omfattning. Denna kunskap kan sedan användas för att kunna uppskatta risker med eventuella ökade halter silvernanopartiklar i dessa strömmar. En annan viktig aspekt är design av filtreringstekniker för nanopartiklar. I detta projekt behandlas dessa frågeställningar genom experiment i ett pilotvattenreningsverk som är en kopia av ett standardiserat kommunalt avloppsvattenreningsverk (ARV). Det nya i denna studie är att undersökningarna genomförts under helt realistiska förhållanden i en komplett vattenreningsprocess, vilken inkluderar samtliga reningssteg. Dessutom följs växelverkan av silverpartiklar/silverkomplex genom alla steg i reningen, även i den efterföljande rötningen.

Resultaten i denna rapport visar att silver i form av avsiktligt tillsatta nanopartiklar i det inkommande spillvattnet till reningsverket (Stockholm innerstads avloppsvatten) till en betydande del (80-100%) hamnar i slammet vid en vattenreningsprocess.

Silvernanopartiklarnas beteende är likartat med silverjoner i detta avseende.

Mikroskopimätningar visar att det är rimligt att anta att silvernanopartiklarna till viss del fastnar på material i slammet. Liknande resultat erhöles för både tillsatta silvernanopartiklar och tillsatta silverjoner, med den lilla skillnaden att silverjonerna sedimenterade något snabbare än silvernanopartiklarna.

Vid rötning av slam innehållande silvernanopartiklar/silverjoner, följt av centrifugering för avvattning, visar det sig att majoriteten av silvret (>95%) fortfarande är bundet till slammet. Efter att silvernanopartiklar passerat vattenreningsverket uppför de sig alltså inte som singulära nanopartiklar dispergerade i lösning. De adsorberas till slammet där de troligtvis löses upp till stor del och transformeras till silversulfid.

Resultaten visar att fokus bör ligga på spridningen av silver i slam och de kemiska förekomstformerna för vidare studier av de risker som en ökad användning av silver i konsumentprodukter, medför.

Innehållsförteckning

1	Inledning.....	3
1.1	Bakgrund.....	3
1.1	Syfte.....	4
2	Material och metod.....	5
2.1	Experimentell uppställning vid Hammarby Sjöstadsverk.....	5
2.1.1	Provtagning och spikning av partiklar.....	5
2.1.2	Rötning.....	6
2.2	Membrandestillering.....	8
2.3	Studerade nanopartiklar.....	8
2.4	Karaktärisering av nanopartiklar.....	9
2.4.1	Partikelstorleksfördelning.....	9
2.4.2	Mikroskopi.....	9
2.5	Detektion av silverhalt.....	9
2.5.1	Atomabsorptionsspektroskopi.....	9
3	Resultat och diskussion.....	10
3.1	Karaktärisering av silvernanopartiklar före exponering i pilotvattenreningsverk.....	10
3.1.1	Partikelstorleksfördelning.....	10
3.2	Mätning av silverkoncentration i olika reningssteg vid spikning av silvernanopartiklar.....	10
3.2.1	Massbalans.....	14
3.3	Mikroskopi på exponerat slam.....	15
4	Rötning av slam innehållande silver.....	16
4.1	Membrandestillering som metod för att ta bort nanopartiklar ur vatten.....	17
5	Slutsatser och summering.....	19
6	Referenser.....	21

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Användningen av nanopartiklar ökar inom en rad områden. Ett av dem är konsumentprodukter, där silvernanoartiklar utgör en av de vanligast använda partiklarna (Piccinno 2012). Silvernanoartiklarnas anti-bakteriella egenskaper utnyttjas i produkter såsom kläder och beläggningar för att till exempel motverka svettlukt. Framtida scenarier för emissioner av silvernanoartiklar har pekat på risker för vattenlevande organismer efter det att silverpartiklarna frisätts i avloppsvattnet, passerat genom vattenreningsverket och därefter spridits till vattenrecipienter (Gottschalk 2011). Samtidigt beskriver en del studier att inga högre risker finns i dagsläget (Li 2013; Lombi 2013). Det har visats att halten silvernanoartiklar i ARVs i Tyskland är låg i spillvattnet, upp till 1.5 µg/L, och att ca. 95 % av dessa partiklar hamnar i slammet (Li 2013). Dessa ARVs inkluderar kapaciteter från 62,000-520,000 personekvivalenter, och alla hade biologisk rening med nitrifiering och denitrifiering. Liknande resultat, med majoriteten av silvret i slammet, har observerats med en sekvens-batch reaktor (SBR) (Doolette 2013).

Lombi et al. (Lombi 2013) tillsatte silvernanoartiklar till slam, rötade det och mätte sedan speciering för silver. Man kom fram till att silver till mycket stor utsträckning transformerades till silversulfid, en förening med mycket låg toxicitet, som även kvarstod 6 månader efter rötning. Andra studier har också visat att silvernanoartiklar till stor del bildar silversulfid och hamnar i slammet (Kaegi 2011), en process som även gäller för silverjoner (Shafer 1998). Eftersom det finns många olika typer av partiklar med olika ytmodifikationer så är det inte säkert om detta är det generella beteendet för nanopartiklar av silver (Kaegi 2011). Dessutom kan även små mängder nanopartiklar vara skadliga under vissa omständigheter, t.ex. om dessa föreligger som fria partiklar. Silvernanoartiklar är kända att adsorbera på mikroorganismer och även inhibera nitrifierande bakterier i aktiv slambehandling när halten silvernanoartiklar är tillräckligt hög (Choi 2008). Ingen studie finns från, eller simulerar, en svensk vattenreningsprocess, eller någon studie som i pilot-skala undersöker koncentrationen av silver i alla olika reningssteg.

1.1 Syfte

Syftet med detta projekt är att utreda hur effektiva dagens reningstekniker är när det gäller att separera nanopartiklar, med fokus på silvernanopartiklar från konsumentprodukter. Särskilt intressant är koncentrationen av silver i den biologiska, aktiva slamprocessen, med avseende på t.ex. ackumulering av silver och eventuella negativa effekter på mikroorganismer. Ackumuleringsaspekten undersöks genom att tillsätta en bestämd mängd silvernanopartiklar till en experimentreningsanläggning och sedan studera hur mycket som stannar kvar i slamfasen och hur mycket som passerar genom reningsprocesserna ut till recipienten med det renade vattnet. Därutöver undersöks hur rötningsprocessen påverkas av silver/silvernanopartiklar i slammet. Membrandestillering testades som metod att ta bort nanopartiklar ur vatten, utöver den befintliga rening som finns i dagsläget.

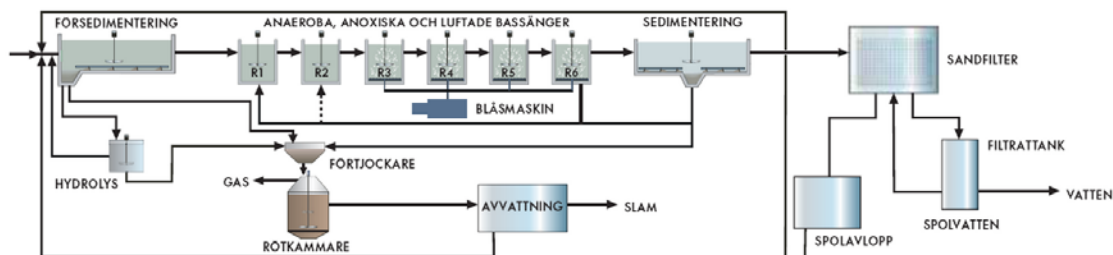
Sammantaget ger denna information underlag för att utvärdera om avancerade filtreringstekniker över huvud taget behövs eller om det är tillräckligt och möjligt att partiklarna sedimenteras bort innan filtreringssteget.

2 Material och metod

2.1 Experimentell uppställning vid Hammarby Sjöstadsverk

IVL driver tillsammans med KTH Hammarby Sjöstadsverk som bland annat innehåller en linje som direkt motsvarar reningsprocessen i ett kommunalt reningsverk, fast i mindre skala, se Figur 1. Det inkommande vattnet är detsamma som det vatten som inkommer till Henriksdals reningsverk i Stockholm, vilket har genomgått en grov separation med hjälp av galler innan det kommer till reningsprocessen.

I försedimenteringssteget tillsätts en fällningskemikalie (FeCl_3) för att påskynda sedimentering av partiklar. Efter detta steg passerar vattnet en aktiv slambehandling i sex olika bioreaktorer i vilka det finns aktiva mikroorganismer som bryter ner organiskt material, och oxiderar ammonium och nitrater. Flödet cirkuleras från den sista bioreaktorn till den första. I eftersedimenteringssteget fälls slam sedan ut, som återcirkuleras delvis till den första bioreaktorn. Det reade vattnet passerar ett sandfilter för att ta bort partiklar. Även här tillsätts FeCl_3 som fällningskemikalie. Sandfiltret bakspolas och vattnet återgår till det inkommande vattnet i början av reningsprocessen.

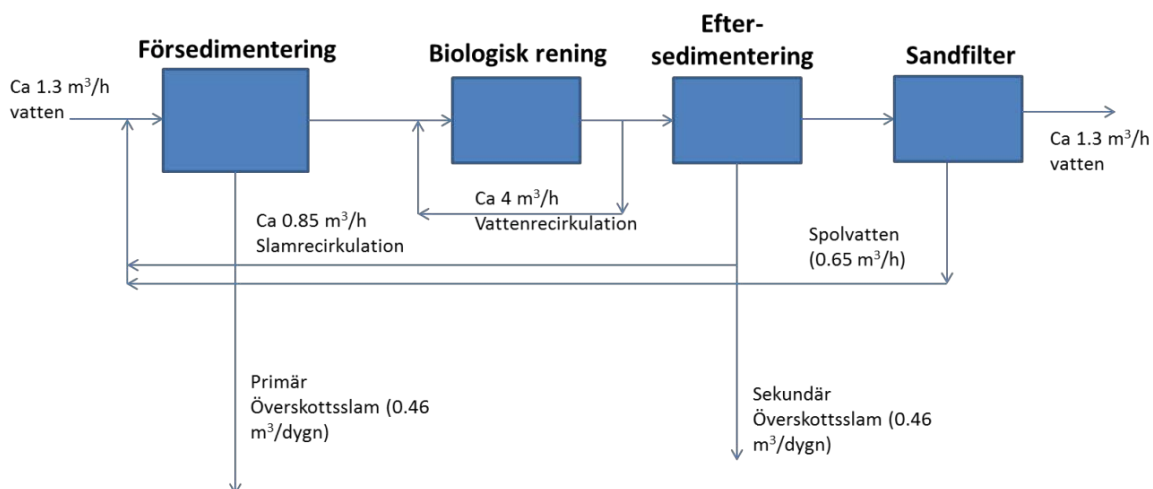


Figur 1. Översikt för kopian för ett ARV vid Hammarby Sjöstadsverk.

Borttagning av fosfor och kväve från det inkommande vattnet övervakas kontinuerligt för att säkerställa en acceptabel rening av det inkommande vattnet.

2.1.1 Provtagning och spikning av partiklar

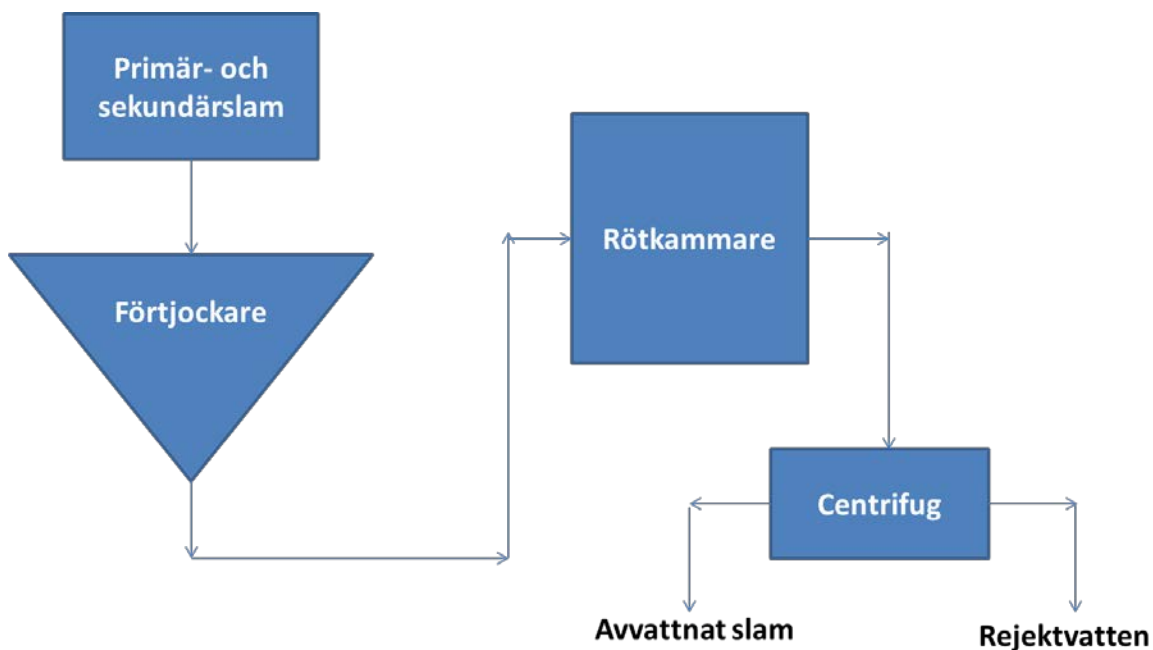
I mätningarna tillsattes (spikades) silvrenanopartiklar under 37 h från en lösning som innehöll 0.4 g/L silvrenanopartiklar till försedimenteringssteget. Vid tillsättningen bubbledes luft genom lösningen för att erhålla god omrörning. Under de första 48 h från det att spikningen startade genomfördes provtagning var sjätte timme, där varje prov omfattade ett summeringsprov av ca. 5 mL var tjugonde minut. Efter de första 48 timmarna togs prover med 12 timmars intervall.



Figur 2. Schematisk översikt över flödena i pilotvattenreningsanläggningen för rening av kommunalt avloppsvatten på Hammarby Sjöstadsverk.

2.1.2 Rötning

I Figur 3 finns en översikt över hur röttningsprocessen sker i allmänhet för kommunal vattenrening.



Figur 3. Översikt över behandling av slam i vattenreningsverk.

I dessa försök användes slam som tagits ut under försök med spikat inflöde med silver, som beskrevs i föregående avsnitt. Därefter blandades primär- och sekundärslam ihop i ett 1:1 förhållande, och till denna blandning tillsattes sedan en inoculum som hämtades från rötat slam på Henriksdal, för att kunna starta den anaeroba rötningen. Inoculum innehöll 6.5% torrsubstans (TS) och 0.7% volatil substans (VS). För slammet från Sjöstadsverket

som exponerats för silver/silvernanopartiklar och blandades med inoculum var siffrorna 1.1% TS och 0.3% VS. TS och VS bestämdes genom en standardmetod.(APHA 1998)

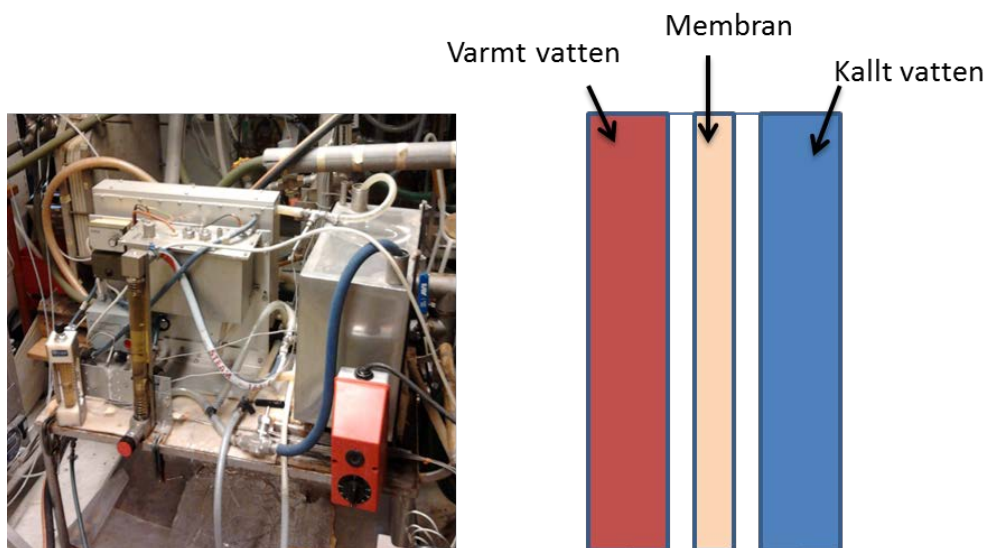
För att simulera anaerob rötning av slam används en Bioprocess Control AMPTS, se Figur 4. Detta är ett test i labb-skala som ofta används för att utvärdera hur ett slam uppför sig under rötning och hur mycket organiskt material som brutits ned. Metoden som används kallas Biokemisk metanpotential (BMP).

Slammet fördelades i 400 mL i olika flaskor i ett vattenbad där temperaturen kontrollerades till 37 °C. Innan rötningen startades flödades kvävgas in i flaskan under 5 minuter för att skapa en syrefri miljö. Den producerade gasen leddes ut ur flaskorna och bubblades genom flaskor med basisk lösning för absorbera sura gaser såsom koldioxid. Därefter leddes gasen till Bioprocess Control där mängden producerad metan mättes. Slammet rötades under 19 dagar. Metanproduktionen var praktiskt taget noll i slutet av denna period vilket indikerar att rötningen är komplett. Sedan centrifugerades det (3000 rpm, 15 min) och på så sätt separerades vatten- och slamfas.



Figur 4. Bild över Bioprocess Control och utrustningen som användes för rötning (Shi 2012).

2.2 Membrandestillering



Figur 5. Vänster: Bild över MD-uppställningen. Höger: Schematisk bild över hur MD sker med en kanal med varmt vatten som avskiljs från en kanal med kallt vatten separerat med ett membran.

I Figur 5 finns en bild över membrandestillering (MD)-uppställningen (Xzero AB), samt en schematisk bild över hur filtreringen sker. Denna metod testas även i fullskala vid Hammarby Sjöstadsverk.

Vattnet värmdes upp till ca 60 °C och leddes nära ett membran. Membranet är hydrofobt och utrustat med mycket små hål, vilket gör att i princip endast vattenmolekyler kommer igenom filtret genom avdunstning, och drivs av temperaturskillnaden mellan den varma och kalla kanalen (Alkhudhiri 2012).

En lösning med 10 mg/L silver i form av silvernanopartiklar (AgPure) filtrerades under knappt tre timmar med MD. Silverkoncentrationen mättes både i koncentrat och i destillat.

2.3 Studerade nanopartiklar

De nanopartiklar som studerats är en kommersiell produkt (RAS Chemicals GmbH, Tyskland) som används för att ge olika typer av produkter, till exempel kläder, antibakteriella egenskaper. Två olika, oladdade polymerer är adsorberade på ytan för att stabilisera partiklarna i lösning. Partiklarna är av OECD-standard. Lösningen som mottogs från RAS Chemicals innehöll 8 viktprocent silver, vilket verifierades med atomabsorptionspektroskopi (se nedan för detaljer).

2.4 Karaktärisering av nanopartiklar

2.4.1 Partikelstorleksfördelning

Nanopartiklarnas partikelstorleksfördelning mättes med hjälp av ”photon cross correlation spectroscopy”, PCCS (Nanophox, Sympatec, Tyskland). Tre prover mättes vid 25°C. Standardiserade latexprover (20 nm partikelstorlek) användes som kvalitetstest för att säkerställa precisionen i mätningen.

2.4.2 Mikroskopi

För att studera aggregering och eventuell förekomst av silvernanopartiklar i slam användes ESEM (Environmental scanning electron microscopy). En FEI-XL 30 series instrument användes, och silverhalten bestämdes med EDS (electron dispersive spectroscopy). ESEM-bilderna genererades med hjälp av elektroner som spreds tillbaka från provet (”backscattered electrons”).

2.5 Detektion av silverhalt

2.5.1 Atomabsorptionsspektroskopi

Bestämning av silverhalten gjordes med atomabsorptionsspektroskopi (AAS), där ett Perkin Elmer AAnalyst 800 instrument med grafitugn användes. Kalibreringsstandarder på 7,5, 15, 30, och 45 µg/L (ppb) preparerades utifrån en standard på 1 g/L (Perkin Elmer).

För att möjliggöra analys av silverhalten med AAS måste proverna först uppslutas så att allt organiskt material och partiklar löses upp. Inom ett par dagar efter provtagning surgjordes proverna med salpetersyra (65 %) till pH<2. Därefter uppslötts proverna för att möjliggöra analys av den totala silverhalten. Uppslutning genomfördes med hjälp av en Metrohm 705 UV digester där proverna hettades upp till 90°C under en timme. Till de prover som saknade stora mängder organiskt material (inkommande vatten, utgående vatten, efter försedimentering, och efter eftersedimentering) användes 2.5 mL prov tillsammans med 2.5 mL H₂O₂, 5 mL ultrarent vatten (MilliQ), och 100 µL 30 % HCl. För matriser med stora mängder organiskt material (från den biologiska reningen, R6), utfördes uppslutningen stegvis, där utgångspunkten var två mL prov, annars lika som ovan nämnda procedur, till vilka 1 mL H₂O₂ tillsattes efter uppslutning under en timme tills dess att en klar, och luktfri lösning erhöles. En mätning på samma lösning utan nanopartiklar (blank) subtraherades från varje prov. Dessa lösningar provtogs precis innan mätningarna på de spikade lösningarna började.

För att säkerställa att metoden för silveranalys fungerade korrekt mättes prover med en känd mängd silvernanopartiklar (30 µg/L) för varje typ av lösning. Dessa resulterade i acceptabla uppmätta värden som låg inom 85-100% av den tillsatta halten silver.

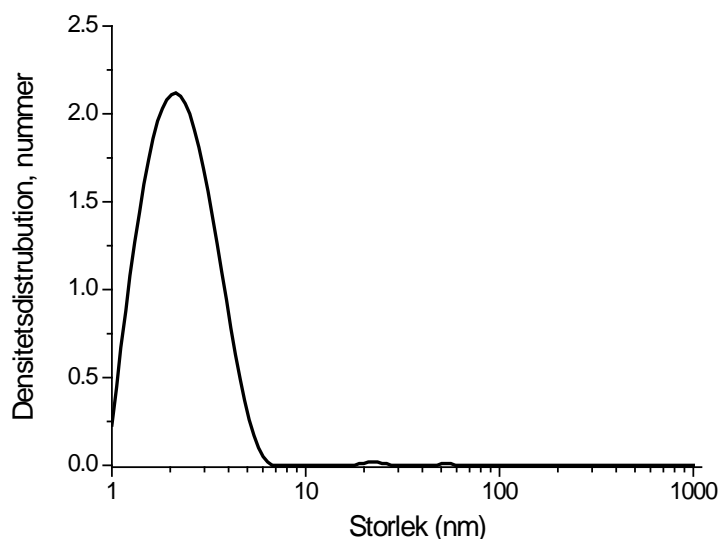
Den koncentration av silver som var möjlig att detektera i dessa lösningar bestämdes till 8 µg/L, baserat på variationen i blankvärden för de olika lösningarna genom att multiplicera standardavvikelsen av blankerna med tre.

3 Resultat och diskussion

3.1 Karakterisering av silvernanopartiklar före exponering i pilotvattenreningsverk

3.1.1 Partikelstorleksfördelning

Storleken på silvernanopartiklar i lösning bestämdes med hjälp av en ljusspridningsteknik, ”photon cross correlation spectroscopy” (PCCS). Resultatet visade att majoriteten av partiklarna var mindre än 10 nm, med de flesta av en storlek på runt 2.5 nm (Figur 6). Dessa resultat är i linje med vad tillverkaren anger för dessa partiklar.

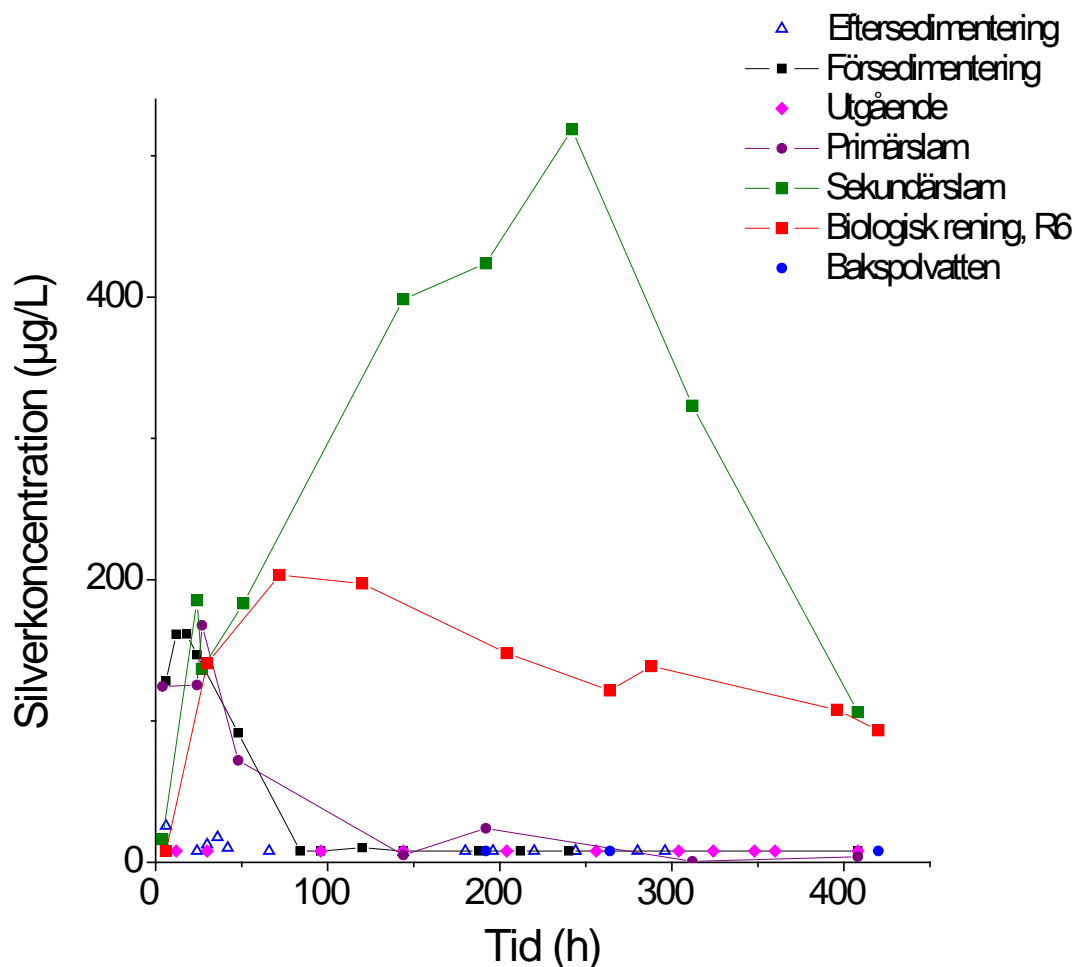


Figur 6. Storleksfördelning (antal) för silvernanopartiklarna baserat på antal partiklar i lösning.

3.2 Mätning av silverkoncentration i olika reningssteg vid spikning av silvernanopartiklar

I Figur 7 nedan redovisas silverkoncentrationen i de olika reningsstegen, där 0.4 g/L silvernanopartiklar tillsattes under de första 37 h, vilket motsvarar en total koncentration av 185 µg/L silver i det inkommande vattnet, nivåer avsevärt högre än bakgrundshalten (<5 µg/L).

Resultaten visar att silverhalten går upp i försedimenteringssteget i början av spikningsfasen för att nå ett värde runt 160 µg/L efter ca 24 h. Därefter går koncentrationen av silvernanopartiklar ned. Samtidigt ökar koncentrationen av silver i slammet från försedimenteringen, där slam kontinuerligt tas ut..



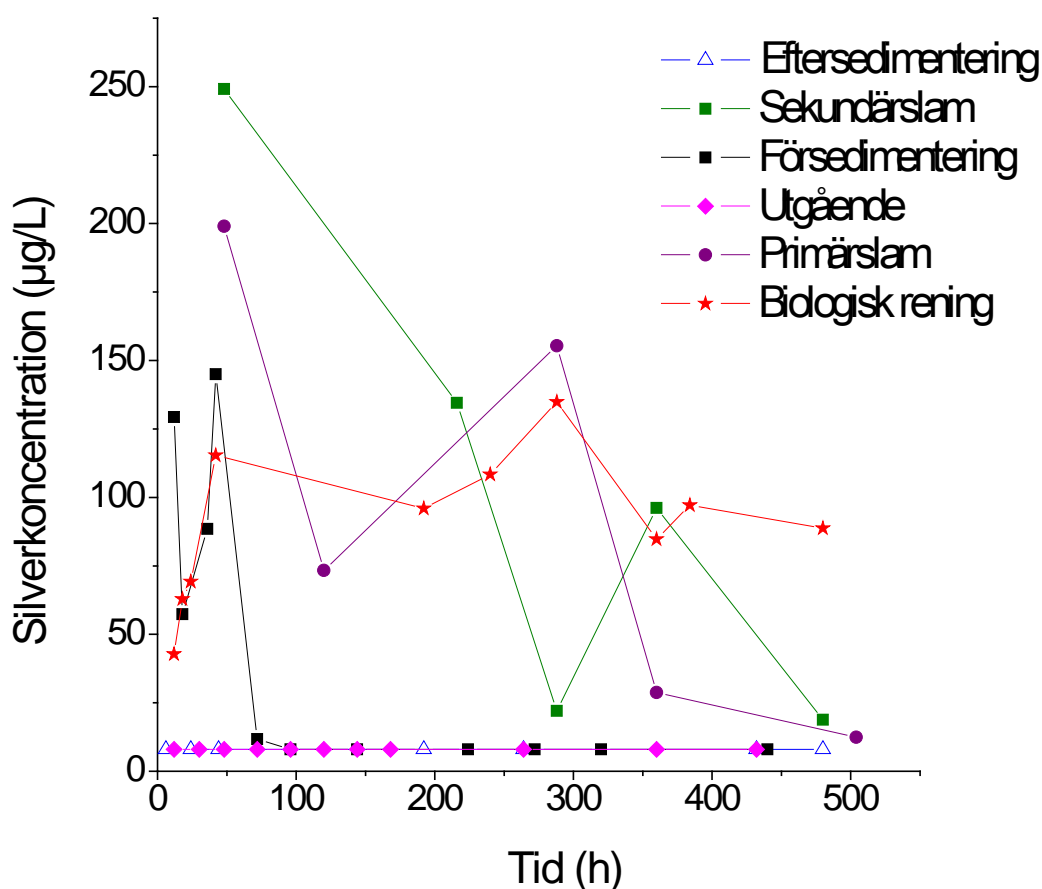
Figur 7. Förändring i silverkoncentration i de olika reningsstegen efter spikning av silvernanopartiklar till ingående vatten. Uppmätta värden under detektionsgräns ($8 \mu\text{g Ag/L}$) presenteras som detta värde vilket troligtvis är en överskattning av den verkliga koncentrationen.

I regel är försedimenteringen designad för att sedimentera partiklar som är $>1 \mu\text{m}$ (Brar 2010). Nanopartiklarna, som initialt är $<10 \text{ nm}$ (Figur 6), måste därför ha bildat agglomererat, alternativt fastnat på större partiklar eller organiskt material, eftersom en större grad av sedimentering erhålls jämfört med om partiklarna varit kvar som enskilda partiklar. Sedimenteringshastigheten för nanopartiklar ($<100 \text{ nm}$) är mycket långsam (Brar 2010).

I R6, som är den sista av de sex bioreaktorerna, ökade silverkoncentrationen då den minskade i försedimenteringssteget. Detta är helt i linje med att partiklar går vidare till den biologiska reningen efter försedimenteringen. Efter några dagar gick silverkoncentrationen

ned även i R6, vilket korrelerar med en överföring av silver till överskottsslammet. Efter att halten av silver i överskottsslammet ökat i cirka 8 dagar började också denna att minska.

Sandfiltreringen visade ingen större kapacitet att separera silvernanoartiklarna eftersom den uppmätta silverkoncentration inte var signifikant högre efter eftersedimenteringen än i det utgående vattnet. Koncentrationen i bakspolvattnet mycket låg (under detektionsgräns, $<8 \mu\text{g/L}$). Tiden för bakspolning, vilket sker med 24 h intervall, korrelerade inte med ökade silverkoncentrationer i försedimenteringen.

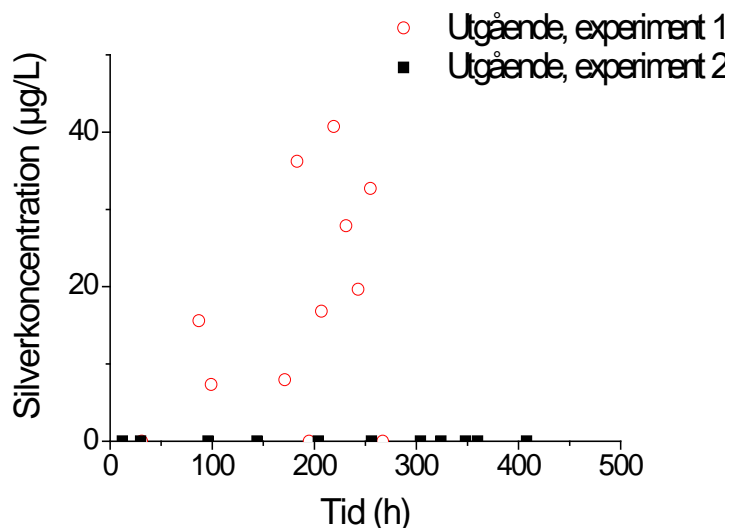


Figur 8. Förändring i silverkoncentration i de olika reningsstegen efter spikning av silvernitratt till ingående vatten. Uppmätta värden under detektionsgräns ($8 \mu\text{g Ag/L}$) presenteras som detta värde vilket troligtvis är en överskattning av den verkliga koncentrationen.

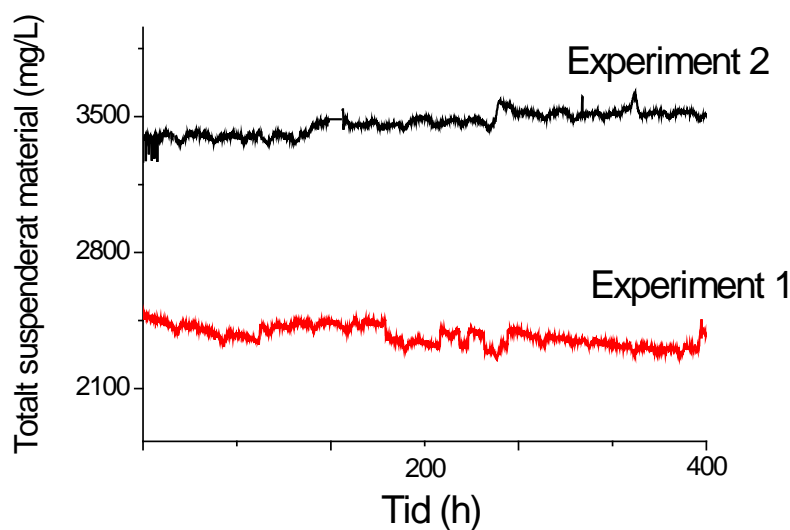
I Figur 8 visas resultaten från motsvarande mätningar med silverjoner (tillsatta som löst silvernitratt). Liknande resultat som för silvernanoartiklarna erhöles. Huvuddelen av det tillsatta silvret gick vidare till bioreaktorerna, och koncentrationen på det utgående vattnet var under detektionsgränsen för silver ($<8 \mu\text{g/L}$). Det verkar dock som om sedimenteringen i det sekundära slammet går något snabbare för tillsatta silverjoner jämfört

med silvernanopartiklarna. Det faktum att silverkoncentrationerna i slammet (Figur 7 och 8) varierade ganska kraftigt beror troligtvis på att mätningarna i slammet gjordes punktvis och då är det inte förvånande att silverkoncentrationerna varierar en del jämfört med mätningarna i vattenfaserna, vilka utfördes som 3- eller 12 h medelvärde från provtagning var 20:e minut.

Experimenten med spikning av silvernanopartiklar till det inkommande vattnet utfördes två gånger. Mätningarna gav likande resultat med den skillnaden att halten silver i det utgående vattnet varierade, se Figur 9. Ett av experimenten visade betydligt högre silverhalter i det utgående vattnet jämfört med den andra studien. Detta kan bero på många olika orsaker. En viktig orsak kan vara skillnader i halten av totalt suspenderat material i den biologiska reningen, se Figur 10. Det experiment som resulterade i högre silverhalter i det utgående vattnet, innehöll betydligt mindre suspenderat material. Ju mer suspenderat material, desto större chans har silvernanopartiklarna att agglomerera och sedimenteras (Kiser 2010).



Figur 9. Silverkoncentrationen i utgående vatten, jämförelse mellan två olika experiment där silvernanopartiklar spikats till ingående vatten.

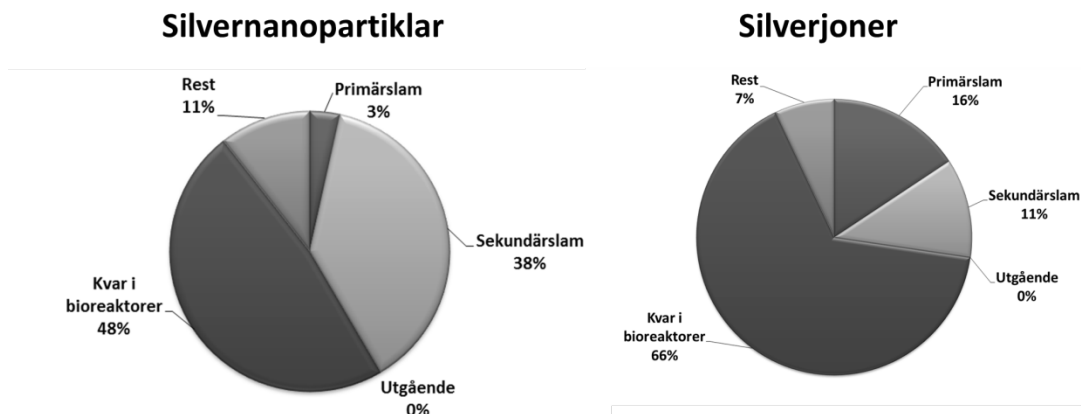


Figur 10. Totalt suspenderat material, jämförelse mellan två olika experiment där silvernanopartiklar spikats till ingående vatten.

Det är viktigt att poängtera att det är silverkoncentrationen som presenteras i Figur 7-9, vilket inte direkt motsvarar halten nanopartiklar eftersom partiklarna till viss del kommer att lösas upp och de frisatta silverjonerna kommer att komplexera med organiskt och oorganiskt material, till exempel svavel. (Levard 2012) Dessutom kommer nanopartiklarna att adsorbera på organiskt material och andra partiklar (Kaegi 2011). Andelen silver som förekommer som fria nanopartiklar utgör därför sannolikt bara en mindre del av den totala silverhalten.

3.2.1 Massbalans

Massbalansen kunde bestämmas genom att integrera silverhalten i slam, bioreaktorerna, och utgående vattnet (Figur 7, 8) över tid och sedan multiplicera med flödes hastigheten (se Figur 2). Resterande silvermängd registrerades som kvarvarande i systemet, antingen i bioreaktorerna eller som absorberat till väggar etc. (Rest), se Figur 11. Experimenten med silvernanopartiklar utfördes tre gånger och resultaten i en körning resulterade i betydligt högre procent silver i det utgående vattnet (ca 20 %), se Figur 11. Denna andel är högre än vad som redovisats i en tidigare studie, där mindre än 5 % av silvernanopartiklarna hamnade i det utgående vattnet (Kaegi 2011). I denna studie ingår fler olika reningssteg, vilket intuitivt talar för att en mindre mängd silvernanopartiklar skulle kunna hamna i det utgående vattnet under antagandet att varje steg har en viss sannolikhet att föra nanopartiklarna till slammet. Resultaten uppvisar dock inte denna trend. Som tidigare nämnts är variationer i halten suspenderat material en möjlig förklaring.



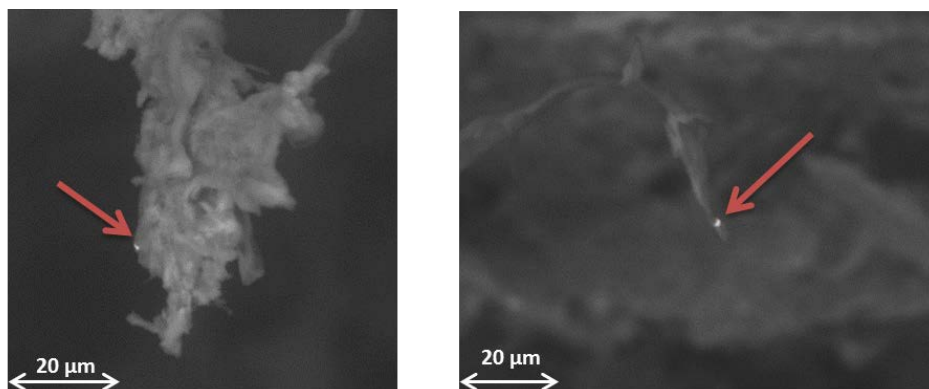
Figur 11. Massbalans för vart de spikade silvernanopartiklarna till vattenreningsprocessen tagit vägen efter 400 h exponering i Hammarby Sjöstadsvrks linje för kommunal vattenrening.

Jämfört med en annan studie är sedimenteringen i försedimenteringen i linje med vad som observerats i denna studie (Hou 2012). En rad olika faktorer, t.ex. partikelhalt och jonstyrka påverkar omfattningen av sedimenteringen. En skillnad från tidigare studier är att denna studie omfattar en realistisk process där vattnet hela tiden byts ut och slam återförs på nytt. I laboratorieförsök, vilka är mer statiska, är det möjligt att en ”mättnadsgrad” för silverpartiklarna lättare uppnås eftersom till exempel biomassan inte byts ut. Studierna har dessutom genomförts med partiklar vilka har olika funktionella grupper på ytan och under längre tider än vad som studerats i litteraturen (Hou 2012).

3.3 Mikroskopi på exponerat slam

För att undersöka om/hur silvernanopartiklarna binder till slammet, så utfördes ESEM-mätningar. För ett slamprov från Sjöstadsvrket med ca 200 µg/L silver (prover som erhöles efter spikningen av det inkommande vattnet med silvernanopartiklar) så detekterades inget silver under mikroskopimätningarna. Orsaken var troligtvis att instrumentet inte var känsligt nog för att detektera dessa små mängder silver. Slamprov preparerades då med högre tillsatt mängd silver, 2000 µg/L i form av silvernanopartiklar och inkuberades två dagar i laboratorium före analys. I detta fall kunde silverpartiklar/silverkluster detekteras på flera ställen, indikerade med röda pilar i Figur 12, som adsorberat till slammet. Viktsprocenten i dessa kluster låg på 3-4% silver, vilket är signifikant över bakgrundsnivån.

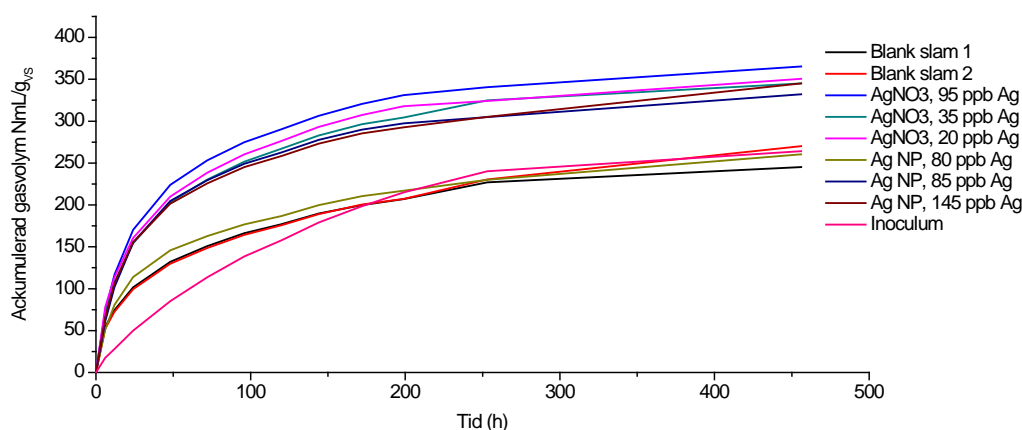
Dessa resultat visar att silvernanopartiklar har en förmåga att binda till material som finns i slam, något som visats tidigare (Doolette 2013). Dock är det inte klart om silvernanopartiklarna som genomgått hela vattenreningsprocessen finns som partiklar/kluster i slammet.



Figur 12. ESEM-bilder på slam spikat med 2000 µg/L silvernanopartiklar och sedan inkuberat i rumstemperatur under 2 dagar under linjär agitation. Röda pilar indikerar kluster som innehåller silver.

4 Rötning av slam innehållande silver

I Figur 13 visas metanproduktionen under rötning av olika slam som tagits ut under mätningarna med silvernanopartiklar spikade till inkommande vattnet vid Hammarby Sjöstadsvverk, som beskrevs i de föregående avsnitten. Resultaten visar inte på något direkt trend med avseende på silverinnehåll, eller tid efter spikning av silver i slammet som togs ut ur vattenreningsprocessen, se även Tabell 1. Under dessa koncentrationer på upp till 145 µg/L silver så har dessa halter silver/silvernanopartiklar ingen uppenbar påverkan på röttningsprocessen. Om så vore skulle man se en märkbart lägre biologisk aktivitet med en längre metanproduktion som följd. Litteraturen visar dock att krävs mycket höga koncentrationer (<40 mg/L) för att något sådant ska ske (Yang 2012). Mycket låga silverhalter uppmättes i rejektvattnet vilket indikerar att den största mängden silver är bundet till slammet även efter rötning och centrifugering, Tabell 1.



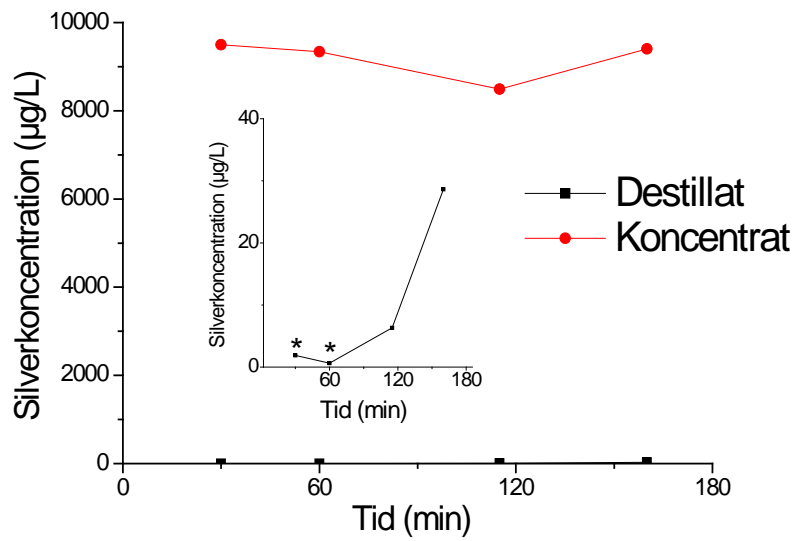
Figur 13. Metanproduktion under anaerob rötning slam som innehåller en varierande halt av silver.

Tabell 1. Silverkoncentrationer innan och efter rötning

Prov	Exponeringstid vattenrening (h)	Silverkoncentration slam innan rötning ($\mu\text{g/L}$)	Silverkoncentration i rejektivatten ($\mu\text{g/L}$)
Blank	-	<5	<5
Blank	-	<5	<5
AgNO ₃	24	95	<5
AgNO ₃	144	35	<5
AgNO ₃	216	20	<5
Ag NP	24	80	<5
Ag NP	96	145	<5
Ag NP	168	85	<5

4.1 Membrandestillering som metod för att ta bort nanopartiklar ur vatten

Membrandestillering (MD) som separationsmetod testades i preliminära försök där ultrarent vatten blandades med silvernanopartiklar av samma typ som användes vid försöken i Sjöstadsverket. Förändring i silverkoncentration efter membrandestillering av en lösning innehållande 10000 $\mu\text{g/L}$ silvernanopartiklar visas i Figur 14. Resultaten visar på en mycket liten del av silvernanopartiklarna som kommer igenom MD-processen. Det är dock oklart om detta är i form av silverjoner eller silvernanopartiklar. Koncentrationen efter 3 h destillering är i destillatet (den destillerade vätskan) ca 30 $\mu\text{g/L}$, och motsvarar ca 0.33 % av silverkoncentrationen i koncentratet. Eftersom endast ett experiment genomfördes, behövs fler tester göras innan man kan fastslå precis hur effektiv MD är för att avskilja nanopartiklar.



Figur 14. Silverkoncentration under membrandestillation, MD, av koncentrat och destillat. Den mindre grafen visar en förstoring av destillat-koncentrationen över tid.

5 Slutsatser och summering

Som ett led att förstå och studera silvernanopartiklarnas spridning från konsumentprodukter har silvernanopartiklarnas väg genom en kommunal reningsprocess studerats vid Hammarby Sjöstadsverk, en test- och demonstrationsanläggning i pilot-skala. Möjligheten att använda membrandestillering för att filtrera bort nanopartiklar har även undersökts. Sammantaget så ger detta projekt en ny och unik information om hur silver och silvernanopartiklar som frigörs från t.ex. konsumentprodukter och transporteras via dagvattennätet till vattenreningsverket växelverkar i vattenreningsprocessen och påverkar rötningsprocessen. En realistisk process i pilotskala har använts vilken simulerar ett typiskt svenskt vattenreningsverk.

Resultaten visar att silver i form av avsiktligt tillsatta nanopartiklar i det inkommande dagvattnet till reningsverket till en betydande del (80-100%) hamnar i slammet vid en vattenreningsprocess (Figur 10). Silvernanopartiklarna uppför sig likartat med silverjoner i detta avseende (Figurer 6,7,10). Mikroskopmätningar visar att det är rimligt att anta att silvernanopartiklarna till viss del fastnar på material i slammet, även om det krävdes höga koncentrationer av tillsatt silver för att detektera kluster av silver adsorberat till slam med hjälp av elektronmikroskopi. Liknande resultat erhöles för tillsatta silvernanopartiklar som för tillsatta silverjoner, förutom att silverjonerna sedimenterade något snabbare än silvernanopartiklarna. I reningsprocessen finns återkopplingsmekanismer där slam från eftersedimenteringen och bakspolvatten från sandfilter återförs till början av reningen. Uppmätta koncentrationer av silver i dessa media var dock så små vilket gör att dessa återkopplingsmekanismer inte spelar någon roll i detta fall.

Mätningar av mängden silvernanopartiklar i verkliga vattenreningsverk har nyligen gjorts i Tyskland (Li 2013). Resultaten visar att halten silvernanopartiklar idag är relativt låg i det inkommande vattnet till vattenreningsverken, mellan 0.3-1-5 µg/L. Ca 95 % hamnade i slammet under behandlingen av vattnet, varför vattenreningsverken inte bedömdes vara någon viktig punktkälla för spridning av silvernanopartiklar till akvatiska miljöer (Li 2013). Studierna i denna rapport stödjer dessa resultat eftersom halten silver i det utgående vattnet efter spikning av silvernanopartiklar var mycket låg. Silvernanopartiklarna transformeras till största delen till silversulfid i vattenreningsverken (Kaegi 2011; Lombi 2013), en förening med i allmänhet mycket låg toxicitet. Dess vidare öden framför allt i slam och jord, och om den förekommer i nanopartikulär form bör belysas.

Vid rötning av slam innehållande silvernanopartiklar/silverjoner, följt av centrifugering för avvattning, visar det sig att majoriteten av silvret (>95%) fortfarande sitter bundet i slammet, se Tabell 1. Efter att silvernanopartiklarna passerat vattenreningsverket uppför de sig alltså inte som nanopartiklar dispergerade i lösning. De adsorberas till slam, löses delvis/helt upp och transformeras till silversulfid (Kaegi 2011; Lombi 2013). Liknande resultat har visats av Lombi et al. (2013) vilka rapporterar att silvernanopartiklarna som transformerats till silversulfid stannar i denna kemiska form även 6 månader efter rötning (Lombi 2013).

Resultaten från membrandestilleringen visar att denna teknik har potential att ta bort nanopartiklar från vatten. Mindre än ca 0.33% av det tillsatta silvret kom igenom membrandestilleringen. I fallet av silvernanoartiklar i ARV så verkar det däremot inte vara nödvändigt i dagsläget, eftersom den största andelen silver hamnar i slammet, alltså innan ett eventuellt MD-steg i vattenreningen. Denna teknik kan förslagsvis istället användas i industriella applikationer där nanopartiklar riskerar att spridas till vattnet och noggrann vattenrening krävs.

Många av de svenska vattenreningsverken planerar att byta till membranbioreaktorer (MBR) i sin reningsprocess. Det är i dagsläget oklart om det skulle påverka sedimentering av nanopartiklar till slam, men det är rimligt att anta att nanopartiklarnas sedimentering i alla fall inte skulle försämrats med MBR (Wang 2012). Detta beror på att MBR vanligtvis opererar med högre biomassa, vilket i allmänhet ökar sedimentering av nanopartiklarna (Wang 2012). När det gäller mer avancerad filtrering såsom mikrofiltrering (MF), eller nanofiltrering (NF), så skulle dessa metoder i allmänhet kunna separera nanopartiklar, även om de i fallet silvernanoartiklar i dagsläget inte är nödvändigt. Även MF kan alltså bidra, eftersom nanopartiklarna i lösning kan ha agglomererat så att de överstiger porstorleken i MF (Wu 2013). Mer kostnadseffektivt kan dock vara att t.ex. optimera användningen av flockulant för att ta bort oönskade nanopartiklar jämfört med MF och NF, vilka är mer kostsamma, om man kommer i ett läge där nanopartiklar måste separeras.

När det gäller sandfiltrering så går det inte att analysera dess effektivitet att separera nanopartiklar utifrån resultat i denna rapport eftersom mycket lite silver nådde detta reningssteg. Sandfiltrering utgör alltså inget kritiskt moment för separering av silvernanoartiklar i de undersökta förhållandena. I allmänhet har sandfilter begränsad kapacitet för att ta bort nanopartiklar (Li 2013). Om nanopartiklar når sandfiltreringssteget innebär detta att de kan komma igenom till viss del, men det beror av partiklarnas egenskaper, typ av vatten, biofilm på sanden, etc.(Li 2013)

Genererade resultat ger även upphov till nya frågor som bör beaktas i framtida studier: Var ligger mättnadsgraden i biosteget vid fortsatt spikning av nanopartiklar? Kan ackumulering av nanopartiklar ske i biosteget vid höga inkommande halter? Skulle en ackumulation störa reningsprocessen i ett längre perspektiv genom att silver är toxiskt för viktiga mikroorganismer i reningen? Troligtvis finns inte risker för akut toxicitet i bioreaktorerna eftersom mycket höga halter krävs för detta (ChoiHu 2008; Yang 2012) men kroniska effekter kan inte uteslutas.

6 Referenser

- Alkudhiri, A., N. Darwish, et al. (2012). "Membrane distillation: A comprehensive review." Desalination **287**(0): 2-18.
- APHA (1998). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 20th ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- Brar, S. K., M. Verma, et al. (2010). "Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts." Waste Management **30**(3): 504-520.
- Choi, O. and Z. Hu (2008). "Size Dependent and Reactive Oxygen Species Related Nanosilver Toxicity to Nitrifying Bacteria." Environmental Science & Technology **42**(12): 4583-4588.
- Doolette, C., M. McLaughlin, et al. (2013). "Transformation of PVP coated silver nanoparticles in a simulated wastewater treatment process and the effect on microbial communities." Chemistry Central Journal **7**(1): 1-18.
- Gottschalk, F. and B. Nowack (2011). "The release of engineered nanomaterials to the environment." Journal of Environmental Monitoring **13**(5): 1145-1155.
- Hou, L., K. Li, et al. (2012). "Removal of silver nanoparticles in simulated wastewater treatment processes and its impact on COD and NH4 reduction." Chemosphere **87**(3): 248-252.
- Kaegi, R., A. Voegelin, et al. (2011). "Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant." Environmental Science & Technology **45**(9): 3902-3908.
- Kiser, M. A., H. Ryu, et al. (2010). "Biosorption of nanoparticles to heterotrophic wastewater biomass." Water Research **44**(14): 4105-4114.
- Levard, C., E. M. Hotze, et al. (2012). "Environmental Transformations of Silver Nanoparticles: Impact on Stability and Toxicity." Environmental Science & Technology **46**(13): 6900-6914.
- Li, L., G. Hartmann, et al. (2013). "Quantification of Nanoscale Silver Particles Removal and Release from Municipal Wastewater Treatment Plants in Germany." Environmental Science & Technology **47**(13): 7317-7323.
- Li, Z., A. Aly Hassan, et al. (2013). "Transport of nanoparticles with dispersant through biofilm coated drinking water sand filters." Water Research(0).
- Lombi, E., E. Donner, et al. (2013). "Transformation of four silver/silver chloride nanoparticles during anaerobic treatment of wastewater and post-processing of sewage sludge." Environmental Pollution **176**(0): 193-197.
- Piccinno, F., F. Gottschalk, et al. (2012). "Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world." Journal of Nanoparticle Research **14**(9): 1-11.

- Shafer, M. M., J. T. Overdier, et al. (1998). "Removal, partitioning, and fate of silver and other metals in wastewater treatment plants and effluent-receiving streams." Environmental Toxicology and Chemistry **17**(4): 630-641.
- Shi, C. (2012). Potential biogas production from fish waste and sludge. Master Thesis, KTH Royal Institute of Technology.
- Wang, Y., P. Westerhoff, et al. (2012). "Fate and biological effects of silver, titanium dioxide, and C60 (fullerene) nanomaterials during simulated wastewater treatment processes." Journal of Hazardous Materials **201–202**(0): 16-22.
- Wu, N., Y. Wyart, et al. (2013). "An overview of solid/liquid separation methods and size fractionation techniques for engineered nanomaterials in aquatic environment." Environmental Technology.
- Yang, Y., Q. Chen, et al. (2012). "Potential nanosilver impact on anaerobic digestion at moderate silver concentrations." Water Research **46**(4): 1176-1184.