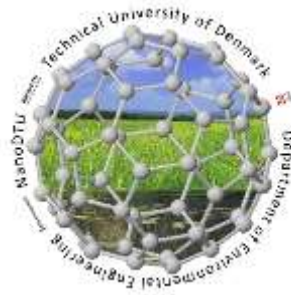


# Nanopartikler i dansk spildevand

- findes de? – og er de et problem?



**Anders Baun**

Professor i risikovurdering af nanomaterialer

# Nanopartikler i dansk spildevand

- findes de? – og er de et problem?

JAJ!

Tjaaaa...



**Anders Baun**

Professor i risikovurdering af nanomaterialer

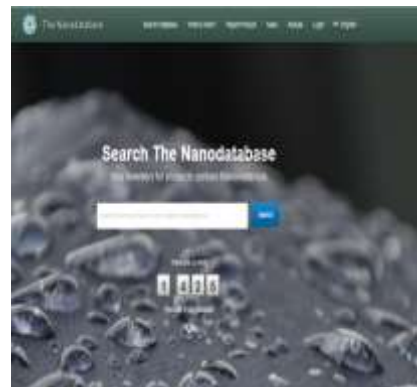
## Kommissionens anbefalede definition af naomaterialer

- A natural, incidental or **manufactured** material containing **particles**, in an unbound state or as an aggregate or as an agglomerate and where, for **50 % or more of the particles** in the number size distribution, one or more external dimensions is in the size range **1 nm - 100 nm**.



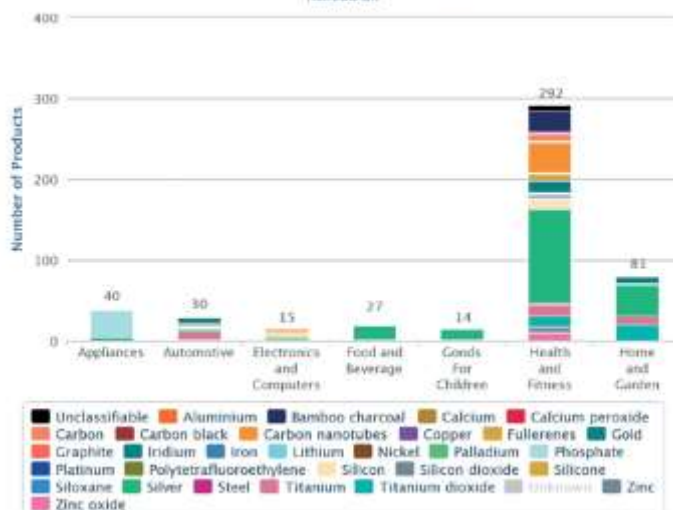
## Findes det ? (ja) Nanoprodukt databasen (nanodb.dk)

- Uvist hvad der findes på det markedet
- Ny produkt database med 1425 produkter
- Baseret på påstande om "nano"
- DTU Miljø vedligeholder databasen

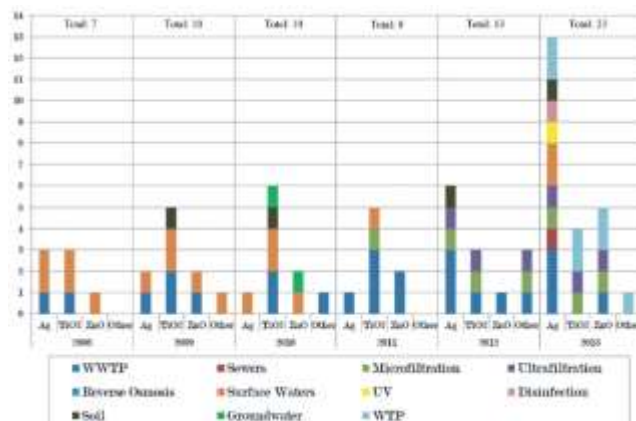


# Produktkategorier og nanomaterialer

Material vs. Product Category  
nanodb.dk



# Hvad findes den videnskabelige litteratur? – antal artikler siden 2008



Kirkegaard et al. (2015). Environmental Sci Nano, doi: 10.1039/c4en00192c

## Leaching of TiO<sub>2</sub> from Facade Paint

- Newly painted model facade and a real façade
- Traced leached nanoparticles from paint on house facades into receiving water bodies
- Leaching from a newly painted model facade resulted in a Ti concentration of 600 µg l<sup>-1</sup> in receiving water bodies
- 90% of the leached Ti NPs 20 to 300 nm
- + 2yrs: Painted real facade only leached 10 µg l<sup>-1</sup> Ti



Reference: Kaegi et al. (2008)

## Release of Ag during Wash

- Amount and the form of Ag released during wash
- Nine fabrics with different ways of silver incorporation into or onto the fibers
- % of the total Ag emitted during one washing varied from < 1-45% by mass
- Majority of the particulate Ag released in the size fraction >450 nm
- Ag release decreased in the second wash

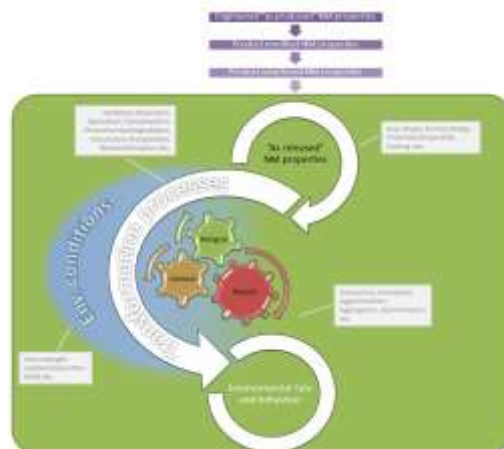


Reference: Geranio et al (2009)

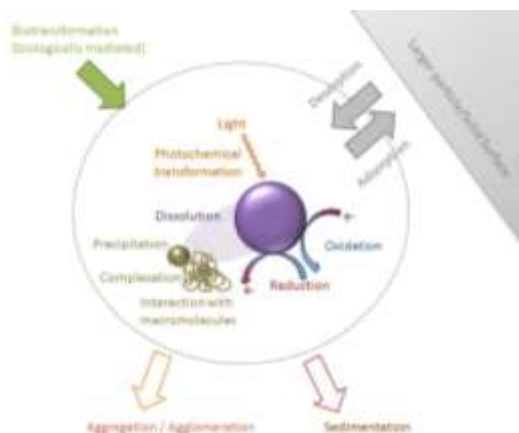
# Målinger af nanopartikler i spildevand

# Målinger af nanopartikler i spildevand – ”udfordringer”

- Baggrund!
- Detektion
- Omdannelser:
  - Primær NP →
  - NP i produkt →
  - NP efter brug →
  - NP i miljøet



## NP - omdannelsesprocesser

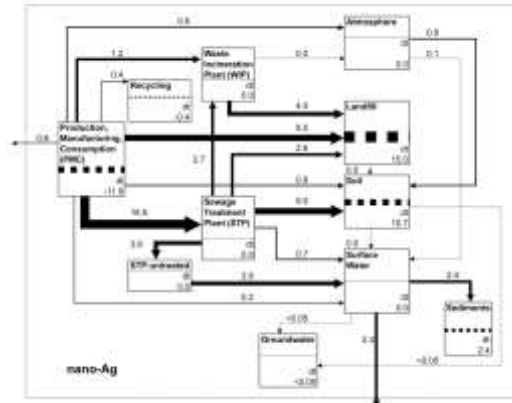


## Rensningsgrader rapporteret i litteraturen

Stage	Reference	Comments	Ag	TiO <sub>2</sub>	ZnO	Type of study
Sewers	[Kaegi <i>et al.</i> , 2013]	The Ag-NPs are observed to be stabilized by adsorption to sulfides and suspended solids.	0	—	—	Lab. +field
Wastewater treatment plants	[Kaegi <i>et al.</i> , 2013]	Overall, sedimentation, aggregation and adsorption are identified as the primary mechanisms for the removal of the NPs. The increased concentration of Total Suspended Solids (TSS) is observed to increase the removal of the NPs (M. A. Kiser <i>et al.</i> , 2010;	98.9-99.9	—	—	Lab. +field
	[Jeong <i>et al.</i> , 2012]		70-90	—	—	Lab.
	[L. Li <i>et al.</i> , 2013]		95	—	—	Lab.
	[Wang <i>et al.</i> , 2012]		39-59	65-90	—	Lab.
	[M. A. Kiser <i>et al.</i> , 2010]		84-92	—	—	Lab.
	[Wang <i>et al.</i> , 2012]. In addition, Li <i>et al.</i> (L. Li <i>et al.</i> , 2013) found the removal efficiencies of mechanical treatment and		—	23-88	—	Lab.
	[Mueller and Nowack, 2008]		81-92 <sup>a</sup>	81-87.6 <sup>a</sup>	—	Sim.
	(Gottschalk <i>et al.</i> , 2009)		-76 <sup>b</sup>	-76 <sup>b</sup>	-88 <sup>b</sup>	Sim.
[Gottschalk <i>et al.</i> , 2010]		—	-86.6 <sup>b</sup>	—	Sim.	
[Johnson <i>et al.</i> , 2011]		72%, respectively.	—	-89.5	—	Field
[Hou <i>et al.</i> , 2013]			—	—	-100	Lab.

## Så... Hvad er der så derude?

### ● Modeller...



## NanoDen projektet

2015

Modellerede miljø-koncentrationer

Nul-effekt nivåer

Risiko-vurdering



# Modellerede miljøkoncentrationer for EU

(mode-værdier samt 15 og 85% kvantiler i ng/L)



	TiO <sub>2</sub>	Ag	ZnO	CNT	Fullerener
Overfladevand	15 (12-57)	0.76 (0.59-2.16)	10 (8-55)	0.004 (0.004-0.02)	<0.0005 (<0.0005-0.2)
Renset spildevand	3'470 (2'500-10'800)	43 (33-111)	432 (340-1'420)	15 (11-32)	4 (4-26)

Gottschalk et al. (2009) *Environ. Sci. Technol.* 43: 9216-9222.

# Modellerede miljøkoncentrationer for EU

(mode-værdier samt 15 og 85% kvantiler i ng/L)



	TiO <sub>2</sub>	Ag	ZnO	CNT	Fullerenes
Surface water	15 (12-57)	0.76 (0.59-2.16)	10 (8-55)	0.004 (0.004-0.02)	<0.0005 (<0.0005-0.2)
Treated wastewater	3'470 (2'500-10'800)	43 (33-111)	432 (340-1'420)	15 (11-32)	4 (4-26)

Kiser et al. (2009): 5-15 µg/L Ti (<0.7 µm).

Gottschalk et al. (2009) *Environ. Sci. Technol.* 43: 9216-9222.

Mitrano et al. 2011: particulate nano-Ag (100-200ng/L)



## Modelleret årlig stigning I jord og sediment koncentrationer i EU

(mode-værdier samt 15 og 85% kvantiler i ng/L)



	TiO <sub>2</sub>	Ag	ZnO	CNT	Fullerenes
Jord	1.3 (1.0-4.45)	0.02 (0.02-0.06)	0.09 (0.08-0.66)	0.002 (0.001-0.003)	0.00006 (0.0006-0.006)
Jord med sp.vandsslam	89 (71-310)	1.6 (1.2-4)	3.2 (2.9-23)	0.07 (0.05-0.16)	0.002 (0.002-0.02)
Sedimenter	358 (273-1'409)	0.95 (0.97-8.6)	2.9 (2.6-51.7)	0.24 (0.21-1.3)	0.017 (0.006-0.53)

DTU Environment  
Department of Environmental Engineering

Gottschalk et al. (2009) *Environ. Sci. Technol.* 43: 9216-9222.

Nano•DTU  
Center for Nanomaterials, Nanoparticles and Nanoparticle

## Begrænsninger af model-tilgangen (MFA)



- Beregningerne er på “generisk” niveau
- Der betragtes en “generel” nanopartikel (men dog kemisk specifik) og man ser bort fra fx.:
  - Partikel størrelse
  - Partikel form
  - Overflademodifikationer
- Mere viden på input-siden er nødvendig
  - Produktionsvolumener
  - Anvendelser
  - Omdannelser
  - Rensningsgrader

DTU Environment  
Department of Environmental Engineering

Nano•DTU  
Center for Nanomaterials, Nanoparticles and Nanoparticle

# Er nanopartikler i spildevand et problem?



## Hvad ved vi?

- Nogle nanopartikler er meget potente (= giftige)
  - Sølv
  - Kobber
  - Titaniumdioxid – når de bliver belyst
- Risiko for resistensdannelse
- Omdannelser kan ”redde festen”, men...

## Hvad ved vi om miljøgiftighed? Metaller

- Sølv-nanopartikler som eksempel:

### Velkendt problematisk metal i miljøet

- Ag** AgNP – meget giftige for fisk, dafnier, alger og bakterier  
LC<sub>50</sub>-værdier så lave som 1 ug/l
- Ag** Speciering og omdannelse i rensningsanlæg → mere viden...
- Ag** Partikel-effekter for AgNP i alger (men end Ag+ tox fundet)  
(Navarro et al., 2008)
- Ag** Risiko for resistensdannelse er højt på dagordenen
- Ag** Omdannelse og sorption flytter problemet

• Sølv NP i yngel af zebrafisk

"Ag<sup>+</sup> ions and stabilizing agents showed no significant defects in developing embryos. Transmission electron microscopy (TEM) of the embryos demonstrated that nanoparticles were distributed in the brain, heart, yolk and blood of embryos (...)

These results suggest that silver nanoparticles induce a dose-dependent toxicity in embryos, which hinders normal development."

Asharani et al 2008 *Nanotechnology* 19 255102



Kontrol

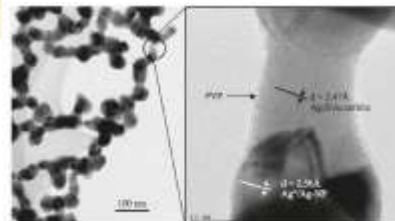
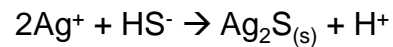
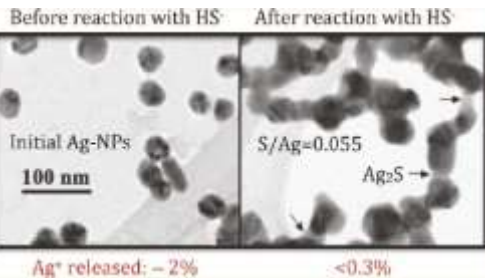
AgNO<sub>3</sub>

AgNP

DTU Environment  
Department of Environmental Engineering

Nano•DTU  
Center for Nanotoxicology at DTU

## Sølv nanopartikler omdannes under reducerede forhold



DTU Environment  
Department of Environmental Engineering

Levard et al. (2011). *ES&T*, 45, 5260-5266

Nano•DTU  
Center for Nanotoxicology at DTU

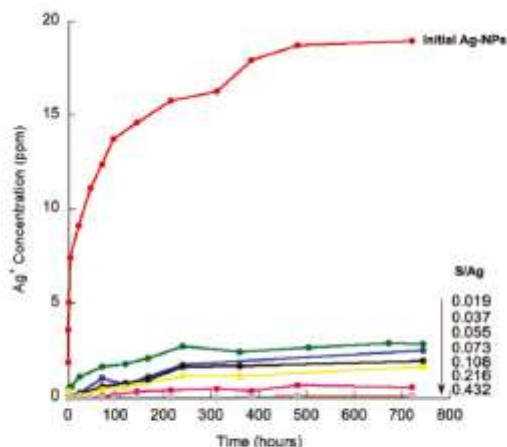


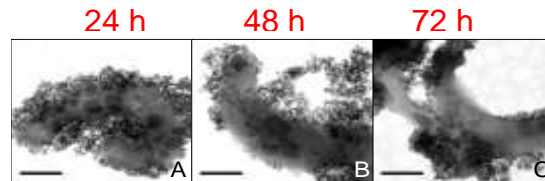
Figure 6. Dissolution rate measurements of Ag<sub>2</sub>NP<sub>s</sub> before and after reaction with increasing concentrations of aqueous Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Initial Ag-NPs concentration for dissolution rate measurements was 1000 ppm in 0.01 M NaNO<sub>3</sub>, pH = 7).



## Hvad ved vi om miljøgiftighed? Metal-oxider

- Ikke én gruppe – meget divers!!
- Ikke-coatede partikler → agglomeration!
- TiO<sub>2</sub>
  - Stor anvendelse – også i spildevandsrensning
  - Generelt lav giftighed – men store testtekniske problemer
  - Fotokatalytisk! → dannelsen af reaktivt ilt

## Titaniumdioxid opfører sig ikke pænt i standard test til bestemmelse af toksicitet



Eksempel på agglomerering i algetest

## Sammenfatning

- Menneskeskabte nanopartikler findes i dansk spildevand!
  - Men det er vanskeligt at måle koncentrationer/forekomsten
  - Modeller kan hjælpe os på vej til at finde størrelsesordener
  - Omdannelser → høje rensningsgrader → slam...
- Nogle nanopartikler er meget potente (= giftige)
  - Fx Sølv og Kobber – opløselighed og redox forhold spiller ind
  - Titaniumdioxid – når de bliver belyst
- Risiko for resistensdannelse
- Omdannelser kan reducere giftigheden, men...

## NanoDen projektet

2015

Modellerede miljø-  
koncentrationer

Nul-effekt  
nivauer

Risiko-  
vurdering

DTU Environment  
Department of Environmental Engineering

Nano•DTU  
Center for Nanotoxicology at DTU

## Tak til:

- Nanna Hartmann, DTU Miljø
- Steffen Foss Hansen, DTU Miljø
- Fadri Gottschalk, ETSS, Schweiz,  
[fadri.gottschalk@etss.ch](mailto:fadri.gottschalk@etss.ch)
- Bernd Nowack, EMPA, Schweiz

Miljøstyrelsen (projekterne NanoRiskCat og NanoDen)

DTU Environment  
Department of Environmental Engineering

Nano•DTU  
Center for Nanotoxicology at DTU

# Extra slides

# Nanodatabasen

	<p><b>Vector Pro X2</b> XTERRA WETSUITS Sportsprodukter, Sundhed og fitness</p>	<p>Silicium</p>	
	<p><b>Turtle Wax F21 Super Protectant Wax</b> Turtle Wax Inc. Udventig, Transportindustri</p>	<p>Ukendt</p>	
	<p><b>BMC Racing Fourstroke FS01</b> BMC Cycling Sportsprodukter, Sundhed og fitness</p>	<p>Kulstof-nanorør</p>	

DTU Environment  
Department of Environmental Engineering

Nano•DTU  
Center for Nanoscience and DTU



# Nano er smart – men er det problematisk? – for mennesker og miljøet



DTU Environment  
Department of Environmental Engineering

Mennesker og nanostrukturer	Mennesker og nanostrukturer	Mennesker og nanostrukturer
<p>Overflade og fast stof af carbon nanotubes, anorganiske nanotubes og andre nanostrukturer</p>	<p>Overflade og fast stof af flere nanotubes, anorganiske nanotubes og andre nanostrukturer</p>	
<p>Fakt 1000 med overfladeareal i samme materiale, eksempelvis relativt lavt stof af nanopartikel</p>	<p>Overfladeareal af et enkelt nanotube, anorganiske nanotubes og andre nanostrukturer</p>	
<p>Polymernanopartikel kan være farlige af kemisk natur i biologiske systemer</p>	<p>Carbonnanotube (Mandel i fast stof) i menneskelige og naturlige systemer</p>	
<p>Transmembran i celler</p>	<p>Luftbårne nanopartikler i miljøet</p>	



C<sub>60</sub>



Nano•DTU  
Center for Nanoscience og DTU