

Bemonsterings- en voorbehandelingseffecten bij de kwantificering van zware metalen en zilvernano-deeltjes in oppervlaktewater

Rob Ritsema (Stichting Waterproef), Petra Krystek (TNO, Vrije Universiteit), Andreas Wimmer, Michael Schuster (Technische Universiteit München)

In het kader van risico-evaluatie is er behoefde aan het betrouwbaar vaststellen van concentraties aan o.a. elementen in oppervlaktewater. Naast de opgeloste elementconcentraties krijgt de aanwezigheid van zeer kleine partikels de zogenaamde nanodeeltjes ook steeds meer aandacht. Recentelijk werd een nieuwe en makkelijke voorbehandelingsmethode (“cloud point extractie”) voor het bepalen van zilvernano-deeltjes ontwikkeld en voor het eerst in een aantal watermonsters van een Nederlandse waterstroom toegepast; beginnende met het effluent van een waterzuiveringsinstallatie. Naast de bepaling van zilvernano-deeltjes zijn ook elementconcentraties met behulp van inductief gekoppeld plasma massa spectrometrie in dezelfde monsters, na diverse monstervoorbehandelingen vastgesteld.

De laatste jaren is er internationaal een toenemende interesse in het vóórkomen van nanodeeltjes (deeltjes met een grootte van 1-100 nanometer) in milieumatrices. Dit komt met name door een sterke toename in het gebruik van nanodeeltjes in consumentenproducten [1]. Zo worden er bijvoorbeeld vanwege de antibacteriële werking zilvernano-deeltjes toegevoegd aan sportkleding, desinfectiemiddelen en deodorant. Veel van de zilvernano-deeltjes komen uiteindelijk via de waterzuiveringsinstallaties terecht in het oppervlaktewater.

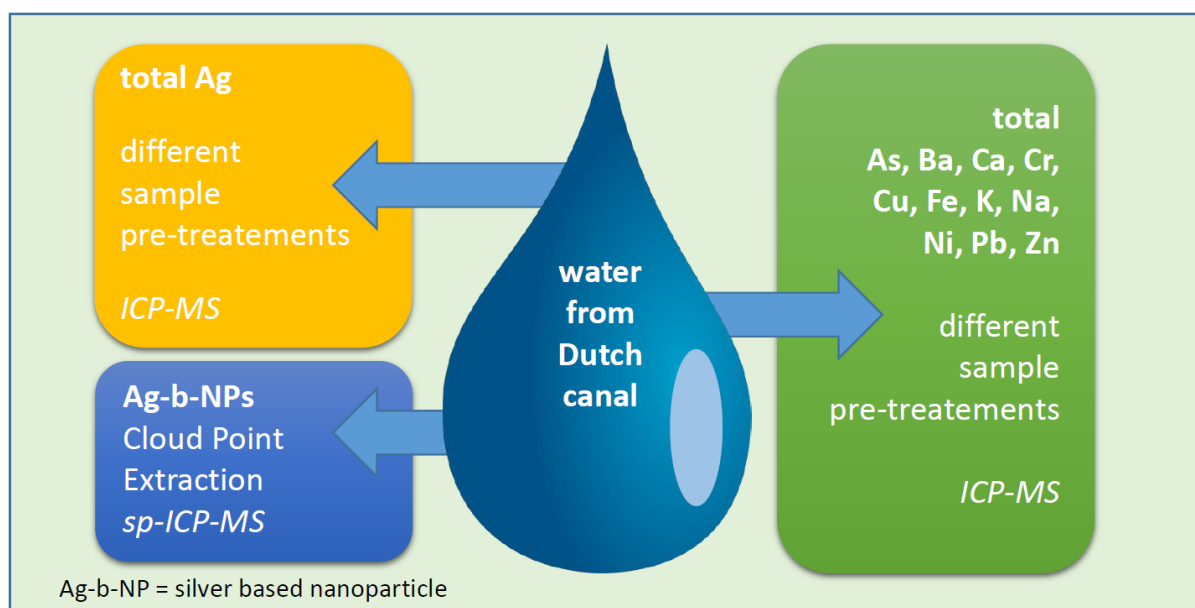
Vanuit ecotoxicologische risicobeoordeling is het interessant om te weten of er ook niet-natuurlijke (‘engineered’) nanodeeltjes in het milieu kunnen worden aangetoond. De meest cruciale vragen zijn dan: hoe groot zijn deze nanodeeltjes, uit welk materiaal bestaan ze en wat zijn de concentraties waarin ze voorkomen? In onderzoek worden voor het beantwoorden van deze vragen vaak gekoppelde analytische instrumenten gebruikt, zoals *asymmetric flow field flow fractionation* (AF4), gekoppeld aan inductief gekoppelde plasmamassaspectrometrie (ICP-MS) [2]. Nanodeeltjes in een vloeistof kunnen met AF4 naar grootte in fracties worden gescheiden. Deze fracties worden dan direct naar een ICP-MS gepompt, wat een uiterst gevoelige techniek is om metalen en sommige niet-metalen te detecteren. Toch is deze methode voor het opschalen van onderzoek naar routinematige analyses echter niet altijd geschikt, vanwege de intensieve kalibratie die nodig is en lange analysetijden, maar ook door aanwezige matrixstoringen [2].

Een ander optie is de meervoudige filtratie van watermonsters met verschillende poriegroottes in disposable nanofilters, gevolgd door analyse met ICP-MS, wat makkelijk te realiseren is. Maar ook in dit geval zijn voor de volledige identificatie van de nanodeeltjes ook visuele technieken, zoals de scanning-elektronenmicroscopie (SEM) nodig [3], waardoor de totale analysetijd en dus ook de kosten wederom hoog kunnen oplopen.

Nieuwe meetmethode

De Technische Universiteit München (TUM) heeft een efficiënte, analytische benadering ontwikkeld die de potentie heeft om een operationele methode te worden voor het aantonen van nanodeeltjes in oppervlaktewater [4]. Hierbij gaat het om een cloud point-extractie (CPE) van de beoogde nanodeeltjes, gevolgd door een analyse met ICP-MS in de zogenoemde single particle-modus (CPE-sp-ICP-MS). Deze snelle methode selecteert nanodeeltjes uit waterige milieumonsters en verrijkt deze tot detecteerbare concentraties. Deze methode kan worden toegepast voor het aantonen van aanwezige nanodeeltjes en voor het onderzoeken of zilvernano-deeltjes in de natuur worden gevormd. In een eerder gepubliceerd onderzoek is deze methode getest voor het oppervlaktewater van de Königssee in Beieren [5].

Zelfs het kwantificeren van ‘totaal’ zilver (als een van de zware metalen) in water is niet altijd een fluitje van een cent. De voorbehandeling kan van grote invloed zijn doordat colloïdaal tot vast materiaal niet altijd volledig oplost. Zo lost bijvoorbeeld zilverchloride niet in voldoende mate op in een verdunde salpeterzuuroplossing. Het kwantificeren van de aanwezige hoeveelheid zilver (maar ook een aantal andere elementen) na verschillende voorbehandelingsmethoden heeft hierdoor ook aandacht gekregen in dit onderzoek; zie ook afbeelding 1.



Afbeelding 1. Onderzochte parameters in oppervlaktewater [6]

Er is een drietal monsters genomen in de provincie Noord-Holland; 1) het effluent van de rioolwaterzuivering (RWZI) Blaricum, 2) Gooyersgracht locatie Eemnes en 3) de uitstroom van de Gooyersgracht in het Eemmeer (zie ook afbeelding 2).

Monsters voor analyse op zilvernano-deeltjes werden niet gefiltreerd en niet aangezuurd genomen in petflessen van 500 milliliter en gekoeld bewaard tot aan de analyse.

Monsters voor elementanalyses met ICP-MS werden in een HDPE-flesje van 100 ml aangezuurd tot pH<2 met salpeterzuur voor zowel niet-gefiltreerde als over 0,45 µm gefiltreerde monsters. De gefiltreerde monsters werden door twee laboratoria geanalyseerd om de onderlinge vergelijkbaarheid vast te stellen.

De toegepaste analysetechnieken, instrumenten, monstervoorbereiding en details over

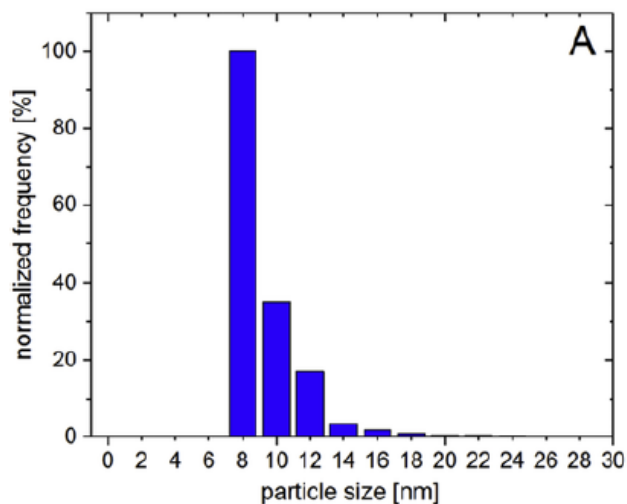
kwaliteitsborging zijn beschreven in een wetenschappelijk artikel over dit onderwerp in *Science of the Total Environment* [6].



Afbeelding 2. Bemonsteringslocaties langs de Gooyersgracht [6]

Resultaten

De grootte van de zilvernano-deeltjes zoals gedetecteerd met CPE-sp-ICP-MS zit in het bereik van 8 tot 20 nm (zie afbeelding 3). De deeltjes ≤ 7 nm zijn niet meer te onderscheiden van ionisch zilver en het achtergrondsignaal.



Afbeelding 3. Grootteverdeling van zilvernano-deeltjes in het watermonster Eemmeer [6]

Opgelost zilver en zilvernano-deeltjes werden op alle drie bemonsteringslocaties aangetroffen. De resultaten zijn samengevat in tabel 1. Ongeveer 10 procent van het meetbare zilver was aanwezig als deeltjessoorten met deeltjesgroottes van 8 tot 20 nm (zie ook afbeelding 3). Filtratie van alle monsters leidde tot lagere totale zilverconcentraties. Dit wijst op het verlies van zowel zilvernano-deeltjes als opgeloste zilver gebonden aan zwevende deeltjes of andere gevormde, onoplosbare zilververbindingen.

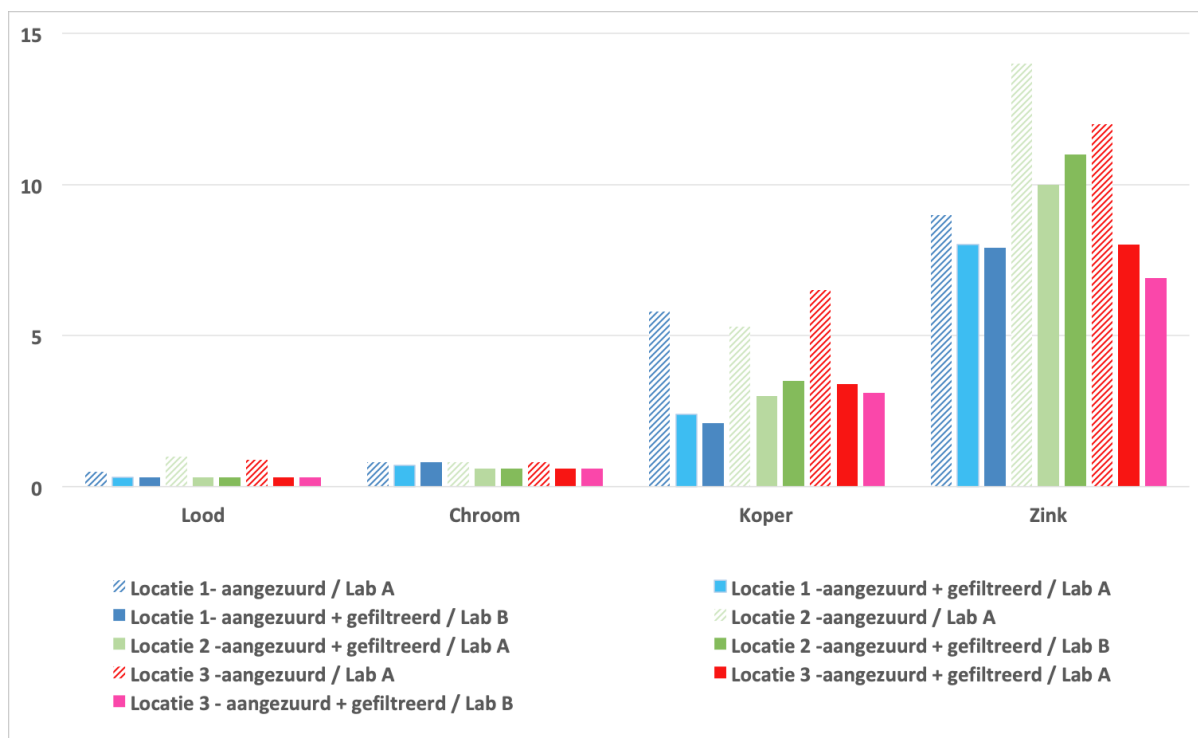
De hoogste zilverconcentratie, direct gemeten in het pH<2 aangezuurde water, werd gemeten in het effluent van de RWZI Blaricum 28 ng/L (gemiddelde van de drie laboratoria). Zoals te verwachten werd vanwege verdunningseffecten in de waterstroom de laagste gemiddelde waarde (ca. 15 ng/L) in dit type water aangetoond op de locatie die het verst van de RWZI weg is. Filtratie over 0,45 µm en pH<2 verlaagt de gemiddelde concentratie nog eens met 60%. Hierdoor moet worden geconcludeerd dat filtratie als monstervoorbehandeling van significante invloed is op de meetresultaten.

Tabel 1. Methodebepaalde zilverconcentraties per locatie in ng/L

	Laboratorium		
	A	B	C
Locatie 1			
pH<2	27.7	27.4	28.3
gefiltreerd en pH<2	10.8	12.6	7.9
particulate species	---	---	2.4
particulate species (≥ 8nm)	---	---	1.7
Locatie 2			
pH<2	19.0	28.5	24.1
gefiltreerd en pH<2	7.5	10.7	10.0
particulate species	---	---	1.8
particulate species (≥ 8nm)	---	---	0.9
Locatie 3			
pH<2	12.1	17.5	15.0
gefiltreerd en pH<2	6.5	6.4	6.4
particulate species	---	---	1.6
particulate species (≥ 8nm)	---	---	0.7

Naast opgelost zilver en zilvernadeeltjes zijn tevens andere elementconcentraties vastgesteld (zie ook afbeelding 4). Verschillende monstervoorbehandelingen, zoals aanzuren met of zonder filtratie in relatie tot het meetbare elementgehalte, zijn nader onderzocht.

De elementen barium, arseen, lood, kobalt, chroom, koper, nikkel en zink werden in het µg/L-bereik gedetecteerd; natrium, kalium, magnesium, calcium en ijzer in het mg/L-bereik. Qua niveau zijn dit *an sich* geen bijzondere waarden om nader op in te gaan. Voor de metalen chroom, koper, lood en zink werden echter significante voorbehandelingseffecten waargenomen. Na filtratie zijn de concentraties chroom en zink iets lager, terwijl voor de elementen koper en lood de concentraties een significante factor 2-3 lager zijn. Zeer waarschijnlijk is dit te wijten aan het bestaan of de vorming van gesuspendeerde deeltjes (zie ook afbeelding 4).



Afbeelding 4. Resultaten van geselecteerde zware metalen

Alle gemeten concentraties waren goed vergelijkbaar tussen de samenwerkende laboratoria, zodat de methode als gevalideerd en correct kan worden beschouwd. Het volledige overzicht is te vinden in [1].

Conclusies

Opgelost zilver en zilvernanodeeltjes werden op alle drie bemonsteringslocaties aangetroffen. Ongeveer 10 procent van het meetbare zilver was aanwezig als zilvernanodeeltjes met deeltjesgroottes van 8 tot 20 nm. Hier gemeten zilvernanodeeltjes concentraties en deeltjes zijn vergelijkbaar met een eerder gerapporteerde studie in Duitsland [5].

De mogelijkheden en de effecten van de bemonsteringsmethodes van oppervlaktewater verdienen meer aandacht om betrouwbare operationele analyse van zware metalen en nanodeeltjes in oppervlaktewater beschikbaar te hebben. Nieuwe casestudies op andere locaties zullen nog meer inzichten opleveren.

Referenties

1. Krystek, P., Ulrich, A., Garcia, C.C., Manohar, S. & Ritsema, R. (2011). 'Application of plasma spectrometry for the analysis of engineered nanoparticles in suspensions and products'. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, 1701-1721.
2. Krystek, P., Bäuerlein P.S. & Kooij, P.J.F. (2015). 'Validation assessment on the simultaneous quantification of silver and gold nanoparticles in aqueous matrices using asymmetric flow field flow fractionation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry'. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 106, 116-123.

3. Markus, A.A., Krystek, P., Tromp, P.C., Parsons, J.R., Roex, E.W.M., Voogt, P. de & Laane, R.W.P.M. (2018). 'Determination of metal-based nanoparticles in the river Dommel in the Netherlands via ultrafiltration, HR-ICP-MS and SEM'. *Science of The Total Environment*, 631, 485-495.
4. Hartmann, G., Hutterer, C. & Schuster, M. (2013). 'Ultra-trace determination of silver nanoparticles in water samples using cloud point extraction and ETAAS'. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28, 567-572.
5. Wimmer, A., Kalinnik, A., & Schuster, M. (2018). 'New insights into the formation of silver-based nanoparticles under natural and semi-natural conditions'. *Water Research*, 141, 227-234.
6. Wimmer, A., Ritsema, R., Schuster, M., & Krystek, P. (2019). 'Sampling and pre-treatment effects on the quantification of (nano)silver and selected trace elements in surface water -Application in a Dutch case study-'. *Science of the Total Environment*, 663, 154-161.