

2021:03

SweNanoSafe

Swedish National Platform for Nanosafety



Nanomaterial i miljön

EN ÖVERSIKT AV KUNSKAP OCH AV KUNSKAPSLUCKOR
FREJA MILTON, MAJA FINNVEDEN OCH ARNE WALLIN, GOODPOINT AB

Förord av SweNanoSafe

SweNanoSafe upprätthåller genom ett uppdrag från Miljödepartementet och Kemikalieinspektionen en nationell plattform för säker hantering av nanomaterial, för att bidra till att uppnå miljö kvalitetsmålet Giftfri miljö och skydda människors hälsa. Plattformen ska sprida kunskap och ge särskilt stöd till myndigheter i frågor som rör en säker hantering och användning av nanomaterial. SweNanoSafe samlar akademi, myndigheter, näringsliv och organisationer för en gemensam dialog rörande nanosäkerhet. Detta innefattar även att identifiera behov för en säker hantering av nanomaterial och bidra med förslag till lösningar och konkreta åtgärder som möter behoven, samt verka aktivt för förbättrad nanosäkerhet.

Verksamheten vid SweNanoSafe drivs sedan 2019 vid Institutet för miljömedicin, Karolinska Institutet, och med hjälp av en grupp för Verksamhetssamordning, Expertpanel, Myndighetsråd, Forskarnätverk och Utbildningsnätverk, samt genom aktiviteter så som exempelvis workshops och möten, samverkansnoder och kommunikation via webbplats (www.swenanosafe.se).

På förslag från SweNanoSafes Expertpanel identifierades Nanomaterial i miljön som ett prioriterat område som behöver utredas. SweNanoSafe gav därför [Goodpoint AB](#) i uppdrag att sammanställa en översikt av tillgänglig kunskap och kunskapsluckor inom området. Rapporten Nanomaterial i miljön beskriver användningsområden för nanomaterial, deras utsläpp till och ansamling i miljön, analytiska metoder för olika matriser, hur nanomaterial sprids och omvandlas i miljön, toxikologiska effekter i miljön samt miljöriskbedömning.

Den 17 november 2020 arrangerade SweNanoSafe en digital workshop "3rd Annual Workshop of the SweNanoSafe Research Network: Nanomaterials in the Environment" där kunskapsluckor inom området diskuterades, vilket bidrog till denna rapport.

Freja Milton, Maja Finnveden och Arne Wallin vid Goodpoint AB har författat rapporten. Projektledare och kontaktperson vid SweNanoSafe har varit Klara Midander. Penny Nymark, Bengt Fadeel och Annika Hanberg har även bidragit med synpunkter.

Åsikter som uttrycks i denna rapport är författarnas egna och representerar inte nödvändigtvis SweNanoSafes åsikter.

SweNanoSafe välkomnar kontakt kring nanosäkerhet, synpunkter och förslag genom swenanosafe@swenanosafe.se.

Stockholm, maj 2021

SweNanoSafe

Nationell Plattform för Nanosäkerhet

Institutet för
Miljömedicin,
Karolinska Institutet

Adress:

Box 210, SE-171 77
Stockholm



**Karolinska
Institutet**

Omslagsbild:

Adobe Stock

Rapporten kan laddas
ner från

www.swenanosafe.se

Stockholm,
Maj 2021

Innehåll

Sammanfattning	4
Förord av författarna	5
Introduktion.....	6
Nanomaterial	7
Definition.....	7
Kategorier av nanomaterial	7
Kolbaserade nanomaterial	8
Metalliska nanomaterial.....	9
Polymera nanomaterial	10
Keramiska nanomaterial	10
Lipidbaserade nanomaterial.....	10
Halvledande nanomaterial	10
Komplexa nanomaterial	10
Användningsområden för nanomaterial.....	11
Kemikalieinspektionens produktregister	11
Utsläpp av nanomaterial till miljön.....	12
Utsläppskällor	12
Ansamling i olika miljömatriser	13
Vatten.....	14
Jord	15
Luft	15
Sammanställning över utsläppskällor av nanomaterial.....	16
Mängder	19
Kunskapsluckor.....	20
Analytiska metoder	20
Utmaningar med att analysera nanomaterial i miljön.....	21
Luft.....	22
Kunskapsluckor.....	23
Öde och transformationsprocesser	24
Nanomaterials rörlighet i olika miljömatriser	24
Rörlighet	24
Nanomaterials öde i atmosfären.....	24
Nanomaterials öde i jord och vatten	25

Transformationsprocesser.....	25
Kemisk transformation.....	26
Fotokemiskt inducerade reaktioner.....	27
Fysiska transformationsprocesser	27
Kunskapsluckor.....	30
Ekotoxikologiska effekter	31
Akuta toxikologiska effekter	31
Oxidativ stress	31
Frisättning av joner	32
Biologisk ytbeläggning	32
Internalisering.....	32
Långsiktiga effekter	32
Bioackumulering och biomagnifiering	32
Ekotoxikologiska effekter på ekosystem	33
Kunskapsluckor.....	36
Hantering av miljörisker kopplade till nanomaterial	37
Miljöriskbedömningar.....	37
Kunskapsluckor.....	40
Diskussion.....	41
Författarnas rekommendationer	44
Tack	45
Referenser.....	46

Sammanfattning

Nanomaterial är en bred grupp kemiska substanser. I miljön samspelar de med andra substanser och rådande miljöförhållande. Nanomaterial har många användningsområden och dess egenskaper kan utnyttjas i tekniska applikationer för att förbättra miljön och därmed uppnå de globala hållbarhetsmålen. Användningen av nanomaterial spås öka i framtiden och därmed mängden nanomaterial som hamnar och sprids i miljön. Nanomaterial kan släppas ut under samtliga delar av nanomaterialets livscykel. Idag finns det endast begränsad information om hur- och i vilken omfattning nanomaterial förekommer i miljön och det saknas kunskap om nanomaterialens miljöpåverkan under olika faser i deras livscykel.

Syftet med detta uppdrag var att ta fram en nulägeskartläggning och sammanställning över sådan kunskap som finns idag om nanomaterialens spridning i- och påverkan på miljön, med utgångspunkt i rådande förhållanden i Sverige. Därefter har kunskapsluckor samt områden där ytterligare forskningsinsatser behövs, identifierats. Denna rapport fokuserar endast på tillverkade nanomaterial och hur de interagerar med miljön.

Knappt tusen produkter innehållande nanomaterial har hittills rapporterats till Kemikalieinspektionens produktregister. De vanligaste produkttyperna innehållande nanomaterial är i fallande ordning: råvaror till plast och gummi, färger inklusive pigment, fogmassa och fyllmedel samt bindemedel. De vanligast förekommande ämnena är: titandioxid, kisel och kiselföreningar samt kimrök.

De analysmetoder som finns tillgängliga för att detektera och kvantifiera nanomaterial i miljömatriker, är mycket begränsade och är ofta på laboratorieskala. Det är viktigt att förbättra och utveckla analysmetoder så att dessa passar för att analysera nanomaterial i olika miljömatriker. Tillförlitliga och väl anpassade analysmetoder är också grundläggande för förståelsen av hur och i vilken omfattning nanomaterial sprids i olika miljömatriker. Det är även viktigt för att kunna bedöma hur stort miljöhot utsläppen av nanomaterial utgör och för att kunna göra pålitliga riskbedömningar.

Ett nanomaterials öde, mobilitet, toxicitet och biotillgänglighet i miljön beror på nanomaterialets inneboende egenskaper, hur materialet interagerar med annan materia, såväl som omgivande miljöfaktorer. Idag är det främst nanomaterial med enklare strukturer som har blivit utvärderade ur ett ekotoxicitetsperspektiv. När ett nanomaterial hamnar i miljön kan de genomgå kemiska-, biologiska eller fysiska transformationsprocesser som påverkar deras öde, mobilitet, toxicitet och biotillgänglighet i miljön.

Nanomaterial kan ha en toxisk verkan på en organism, både direkt akut och på lång sikt. När nanomaterial ackumuleras i matriser som jord och vatten ökar risken för både akuta och kroniska effekter. Nanomaterial kan även öka biotillgängligheten av andra ämnen genom att dessa bildar en miljöcorona kring nanomaterialet. Kunskapen om nanomaterials toxikologiska effekter på olika typer av organismer är idag begränsad.

Idag finns det forskning som studerar enskilda material eller användningsområden, medan forskning som undersöker ett bredare perspektiv och komplexa miljömatriker i stort sett saknas. Det saknas även konsensus kring nanomaterialens miljöeffekter. De flesta studier som finns att tillgå idag ger i stället indikationer på hur nanomaterial kan påverka miljön och vilken effekt de kan ha på olika organismer. Dagens forskning är fokuserad på laboratoriestudier. Det behövs forskning som behandlar nanomaterial i miljö och organismer samt effekterna av nanomaterial både på individuell, populations och ekologisk samhällsnivå.

Förord av författarna

Idag finns det endast begränsad information om hur- och i vilken omfattning nanomaterial förekommer i miljön och det saknas kunskap om nanomaterialens miljöpåverkan under olika faser i deras livscykel.

Ökad användning av tillverkade nanomaterial i olika applikationer innebär risk för ytterligare spridning i miljön. Hur nanomaterial, sprids, ackumuleras, interagerar och transformeras i olika miljömatriser är bara delvis studerat. Stora utmaningar gällande metoder att detektera, kvantifiera och karakterisera nanomaterial i miljön samt metoder för riskbedömning, kvarstår. SweNanoSafe, den nationella plattformen för nanosäkerhet, har därför initierat ett projekt om nanomaterial i miljön: "Identifiering av kunskapsluckor och förslag på forskningsinsatser", med fokus på svenska förhållanden. Som en del i detta projekt gavs i uppdrag åt Goodpoint att inventera befintlig kunskap inom området.

Syftet med detta uppdrag var att ta fram en nulägeskartläggning och sammanställning över sådan kunskap som finns idag om nanomaterialens spridning i- och påverkan på miljön, med utgångspunkt i rådande förhållanden i Sverige. Därefter har kunskapsluckor identifierats.

Rapporten är baserad på en översyn av vetenskapligt publicerade arbeten rörande nanomaterial i miljön. Även grå litteratur och annan tillgänglig information, som myndigheters webbplatser, har ingått i arbetet. Resultatet är således inte att betrakta som en systematisk litteraturstudie då tillvägagångssättet varit att identifiera nyckelreferenser som utgångspunkt för rapporten. Breda söktermer med anknytning till rapportens avsnitt, har använts i Lub-search (sökportal för Lunds Universitetsbibliotek), Web of Science, SciFinder och Google Scholar. Sökträffarna har därefter sällats med syftet att identifiera väl citerade och relevanta nyckelreferenser, dvs ingen på förhand definierad metod för att inkludera/exkludera litteratur har tillämpats. Utöver detta har rapporter från Sverige följt av Norden och Europa använts för att belysa ett svenskt/ nordiskt perspektiv. För mer generella fakta om nanomaterial har rapporter från andra delar av världen använts.

Även inspel baserade på presentationer och gruppdiskussioner från en workshop med temat "Nanomaterial i miljön" har inkluderats i rapporten. Workshopen var en årlig aktivitet för SweNanoSafe:s forskarnätverk och arrangerades digitalt den 17 november 2020. Vid workshopen deltog personer med spetskompetens inom nanomaterial från akademi, myndigheter, företag och organisationer.

Uppdraget avgränsas till att omfatta miljöområdet och i arbetet har därför inte kunskapsläget för (humana) hälsoeffekter av nanomaterial ingått. Fokus i rapporten har varit på avsiktligt tillverkade nanomaterial. Oavsiktligt bildade nanomaterial har inte undersökts i denna studie. Således har heller inte sekundär mikro- och nanoplast varit i fokus då de är oavsiktligt bildade nanomaterial (om än från mänskligt tillverkade produkter). Användning av nanomaterial för att rena förorenad mark inkluderas inte. Lagstiftning och andra regleringar av nanomaterial har inte inkluderats i studien.

Rapporten riktar sig till personer inom myndigheter, företag akademien och andra organisationer som har viss kunskap om nanomaterial men som vill få en översikt av kunskapsläget rörande nanomaterial i miljön.

*Freja Milton, Maja Finnveden och Arne Wallin, Goodpoint AB
Maj, 2021*

Introduktion

Nanomaterial finns naturligt i miljön och bildas i olika miljömatriser. Naturliga nanomaterial kan bildas genom olika fysiska, kemiska och biologiska processer så som vittring av mineraler, utfällningsreaktioner, mineralisering, fragmentering eller genom kärnbildning i atmosfären. På senare år har det blivit allt vanligare att framställa nanomaterial på syntetisk väg och modifiera dem för att få fram önskade egenskaper. "Nano-eran" startade i början av 2000-talet när mer än 35 länder initierade forskningsprogram inom nanoteknik, vilket har lett till en stadig ökning av produktionen av nanomaterial (så kallade "engineered nanomaterials") (Zuverza-Mena et al., 2017). Idag finns det ett knappt tusental kemiska produkter med registrerat nano-innehåll på den svenska marknaden (personlig kommunikation med Markus Ifverberg, Kemikalieinspektionen, 2020-12-07).

En partikel i nanostorlek har mycket större yta i förhållande till sin vikt än en större partikel. Detta medför att den får andra egenskaper. Många av dessa egenskaper är attraktiva, vilket gör att nanomaterial har en mängd olika användningsområden. Nanomaterial kan ha elektriska, optiska, magnetiska, kemiska eller mekaniska egenskaper (Kemikalieinspektionen, 2019; Kahn et al., 2017). De används inom många områden, bland annat i färg, livsmedelsförpackningar, rengöringsmedel, sportredskap, kosmetika, textilier, elektroniska produkter, jordbruk, vatten- och avloppsvattenrening, medicinska och medicintekniska applikationer (Zuverza-Mena et al., 2017; Kemikalieinspektionen, 2019; Besha et al., 2020).

Nanoteknologi och nanomaterial tillämpas ofta i samband med utvecklingen av teknik som förväntas vara miljövänlig eller kunna bidra till att lösa de nuvarande miljöproblemen inom många områden. De kan därmed tänkas kunna bidra till en hållbar samhällsutveckling och till att uppnå de globala hållbarhetsmålen. Genom att utnyttja olika egenskaper hos nanomaterial kan konventionella material och produkter förbättras eller ersättas med alternativ som är mer resurssnåla, energieffektiva eller lättare att återvinna. Utvecklingen av avancerad mätutrustning med sensorer baserade på egenskaper hos nanomaterial, kan indirekt leda till miljöförbättringar genom att göra det möjligt att detektera och kvantifiera föroreningar i olika miljömatriser. Egenskaper hos nanomaterial kan även utnyttjas i tekniska applikationer för rening av vatten och luft och på så sätt bidra direkt till att förbättra miljön (Schwirn and Völker, 2020; Kabir et al., 2018). En utvecklad användning av nanomaterial motiveras således av flertalet hållbarhetsmål så som *rent vatten och sanitet* (6), *hållbar energi* (7), men framförallt de mer övergripande målen om *hållbar konsumtion och produktion* (12) samt *bekämpa klimatförändringarna* (13) (Globala målen, n.d).

Men även om nanomaterial kan vara till stor nytta behöver deras fördelar vägas mot deras eventuella miljöpåverkan. Risken finns att nanomaterial läcker ut i miljön i alla led av livscykeln, från produktion till användning och avfallshantering (Kemikalieinspektionen, 2020a). För att nå miljömålet "Giftfri miljö" har Kemikalieinspektionen tagit fram rapporten "Giftfri från början" (Kemikalieinspektion, 2020a). I denna rapport påpekar man att kunskapen om effekterna av nanomaterial i miljön idag är begränsad och skyndsamt behöver byggas upp. Rapporten lyfter tre viktiga områden som behöver stå i fokus för att uppnå målet "Giftfri miljö":

1. **Fasa ut farliga ämnen.** Då det finns nanomaterial som har hälso- och miljöfarliga egenskaper bör dessa fasas ut och substitueras i så stor utsträckning som möjligt.
2. **Giftfri cirkulär ekonomi.** Genom att undvika att använda miljö- och hälsofarliga nanomaterial i nya produkter kan dessa återanvändas och återvinnas och bidra till ett cirkulärt kretslopp.

3. **Minska den samlade exponeringen.** Tillse att nanomaterial inte släpps ut i miljön och på så sätt minska exponeringen.

Ett nanomaterials miljömässiga öde omfattar flera olika processer. De huvudsakliga är spridning, nedbrytning och omvandling (fysisk, kemisk och biologisk) och/eller ackumulering i luft, vatten, mark, sediment och biota.

Utvecklingen av nanoteknologi och nanomaterial förväntas fortsätta i snabb takt (Kemikalieinspektionen, 2020a). Forskare menar att användningen av nanomaterial kommer att öka de närmsta åren inom såväl forskning som industri (Gottschalk et al., 2020; Schwirn and Völker, 2020). Idag råder det konsensus bland forskare att den ökade användningen av nanomaterial kommer göra att mer nanomaterial hamnar i vår miljö (Gottschalk et al., 2020). Samtidigt finns stora kunskapsluckor avseende nanomaterials omvandling och öde i miljön, samt vilka negativa effekter de kan ha på levande organismer (Gottschalk et al., 2020). Mot denna bakgrund finns det ett behov av att sammanställa information om nanomaterial i miljön, deras livscykel, hur de beter sig och deras öde. Det är viktigt att kartlägga risker och metoder för att analysera och mäta nanomaterial i miljön. I denna rapport ges en översikt om kunskapsläget gällande tillverkade nanomaterial (engineered nanomaterials) som härnäst omnämns som nanomaterial.

Nanomaterial

I detta kapitel ger vi en introduktion till begreppet nanomaterial och vad denna rapport avser med nanomaterial. Sedan presenteras olika typer av nanomaterial och de vanligaste grupperna av nanomaterial.

Definition

Det finns idag ingen officiell definition för nanomaterial. EU antog 2011 en rekommendation om en definition av begreppet (2011/696/EU), se blå ruta nedan. Det är denna definition som avses i denna rapport.

Definition

Nanomaterial är ett naturligt, oavsiktligt framställt eller avsiktligt tillverkat material som innehåller partiklar i fritt tillstånd eller i form av aggregat eller agglomerat och där minst 50 % av partiklarna i antalsstorleksfördelningen har en eller flera yttre dimensioner i storleksintervallet 1–100 nm.

Kategorier av nanomaterial

Nanomaterial kan ha formen av ett rör, en fiber, tunt flak eller ett korn (Kemi, 2019; Gottschalk et al., 2020). Nanomaterial kan delas in i olika grupper beroende på deras fysiska och kemiska egenskaper, storlek samt deras form och uppbyggnad (Ijaz et al., 2020; Kahn et al., 2017). I denna

del ges en kort introduktion till några vanliga kategorier av nanomaterial baserat på form och uppbyggnad, fysiska och kemiska egenskaper samt storlek. Tabell 1 presenterar några exempel på vanliga strukturer för nanomaterial (Kemikalieinspektionen, 2009).

Tabell 1. Exempel på vanliga strukturer för nanomaterial.

Struktur	Definition
Nanomaterial	Nanomaterial är ett naturligt, oavsiktligt framställt eller avsiktligt tillverkat material som innehåller partiklar i fritt tillstånd eller i form av aggregat eller agglomerat och där minst 50 % av partiklarna i antalsstorleksfördelningen har en eller flera yttre dimensioner i storleksintervallet 1–100 nm.
Nanoytor	Har en dimension som är i nanomateriallängd (1–100 nm) och i de andra dimensionerna är utsträckta till flagor, tunn film eller ytbeläggning.
Nanoporösa material	Materialet är större än ett nanomaterial men innehåller hålrum som är i nanostorlek.
Nanostavar (nanotuber, nanofibrer)	Material som i två dimensioner är inom 1–100 nm och som är utsträckt i en tredje dimension.

Nedan sammanställs några av de vanligaste grupperna av tillverkade nanomaterial.

Kolbaserade nanomaterial

Kolbaserade nanomaterial brukar delas in i tre grupper; fullerener, kolnanorör och grafen (Zuverza-Mena et al., 2017). Dessa beskrivs närmare i tabell 2.

Tabell 2. De tre vanligaste grupperna av kolbaserade nanomaterial; fullerener, kolnanorör och grafen samt och deras användningsområden.

Grupp	Beskrivning
Fullerener	Sfärformade nanomaterial som innehåller 28–100 kolatomer (Kemikalieinspektionen, 2009) kallas fullerener. De är ihåliga, alternativt har flera håligheter, vilket gör dem starka, trycktåliga och lätta. Ihåligheten gör dem även potentiellt lämpliga för att transportera andra kemikalier som läkemedel (Kemikalieinspektionen, 2009). Dess elektriska egenskaper gör dem därtill lämpliga som katalysatorer eller för användning i elektriska applikationer. Andra användningsområden är som fyllnadsmedel, gasabsorbenter vid miljösanering och som stödmedium vid katalys (Kahn et al., 2017).
Kolnanorör (CNT)	Kolnanorör är rör av kolatomer. Diametern är bara 1 nm, men längden kan vara flera tusen nm (Kemikalieinspektionen, 2009). Kolnanorör kan packas ihop till stavar eller trådar. Kolatomerna kan placeras i skikt som rullas ihop till rör. Det går att få flera rör i varandra. Kolnanorör är kända för sin styrka och sin lätta vikt samt sina elektriska och värmeledande egenskaper. Kolnanorör används inom många olika områden och branscher exempelvis i platta bildskärmar, marina färger, sportutrustning så som skidor, klubbor, basebollträ mm, batterier och elektronik (Greenlane, 2017).
Grafen	Grafen är nanomaterial i form av ett nät av kolatomer arrangerade i hexagoner. Grafen har hög flexibilitet och stor specifik yta (Kemikalieinspektionen, 2016). Grafen har hög hållfasthet och är starkare än stål. Det har dessutom utmärkta termiska och elektriska ledaregenskaper. Materialet kan användas i ytbeläggningar, sensorer och enklare energilagringsprodukter.

Metalliska nanomaterial

Metalliska nanomaterial består av rena metaller (till exempel guld (Au), platina (Pt), silver (Ag), titan (Ti), zink (Zn), cerium (Ce), järn (Fe) och tallium (Tl) eller deras föreningar (t.ex. oxider, hydroxider, sulfider, fosfater, fluorider och klorider) (Zuverza-Mena et al., 2017). I tabell 3 presenteras några av de vanligaste metallerna som förekommer i nanoform och deras föreningar. Nanomaterial av metall är oftast formade som ytor eller partiklar och består exempelvis av guld, silver eller metalloxider som titandioxid (Kemikalieinspektionen, 2009). Vilka egenskaper de får beror på hur ytan förhåller sig till volymen. Många metalliska nanomaterial har unika optoelektriska egenskaper (Kemikalieinspektionen 2009; Kahn et al., 2017). Nanomaterial av alkali- eller ädelmetaller som koppar, guld och silver har ett brett absorptionsspektrum av ljus. På grund av denna variation används nanomaterial av metall idag i många olika applikationer och inom många forskningsområden (Kahn et al., 2017). Till exempel är titandioxid och zinkoxid lämpliga i transparenta solskyddskrämer eftersom de släpper igenom synligt ljus, men reflekterar UV-ljus. Nanosilver däremot har antibakteriella egenskaper och kan användas på textil för att undvika dålig lukt. Andra metaller och metalloxider kan användas för att forma nanosfärer eller nanostavar vilka är lämpliga som smörjmedel, katalysatorer eller energilagring (Kemikalieinspektionen, 2009).

Tabell 1. Vanliga metaller som förekommer i nanoform samt föreningar som de ofta ingår i.

Namn	Kemisk beteckning	Exempel på kemisk förening som förekommer i nanoform
Zink	Zn	ZnO
Järn	Fe	Fe ₂ O ₃ , FeOOH, Fe ₃ O ₄
Koppar	Cu	CuO
Silver	Ag	AgO, Ag ₂ S
Guld	Au	-
Cerium	Ce	CeO ₂
Titan	Ti	TiO ₂

Polymera nanomaterial

Polymera nanomaterial används i stor utsträckning på grund av sin funktionalitet (Kahn et al., 2017). De är främst uppbyggda av en polymerisk kärna som sedan andra föreningar kan inneslutas i eller via adsorption vidhäfta på den polymera kärnan (Zielińska et al., 2020). De föreningar som innesluts eller vidhäftas på den polymera kärnan ger nanomaterialet olika funktioner och reaktionsmöjligheter.

Polymera nanomaterial är utmärkta för ytbehandling (Kemikalieinspektionen, 2009). De kan också byggas upp som nanoporösa material, vilket gör det möjligt att innesluta andra material i dem, till exempel läkemedel eller metaller (Kahn et al., 2017; Kemikalieinspektionen 2009). Polymera nanomaterial kan även vara fiberformade och används för att skapa textilier som är skrynkelfria eller fläckmotståndiga.

Nanocellulosa är en annan typ av polymert nanomaterial. Den utvinns av träfiber och har exceptionella styrkeegenskaper (Pasaoglu och Koyuncu, 2020). Nanocellulosa kan användas för att förstärka papper och kartong. Det kan användas i ytlimning och ytbeläggning eller som ett barriärmaterial i förpackningar. Nanocellulosa används även som förtjockningsmedel i livsmedel.

Keramiska nanomaterial

Keramiska nanomaterial är oorganiska icke-metalliska ämnen som syntetiserats via först uppvärmning och därefter avkylning (Kahn, et al., 2017). Keramiska nanomaterial kan vara amorfa, polykristallina, kompakta, porösa eller ihåliga (Sigmund et al., 2006). På grund av formvariationen och de många olika användningsområdena, har dessa nanomaterial fått stort utrymme inom forskningen. De används i applikationer som katalys och fotonedbrytning av färgämnen (Kahn et al. 2017).

Lipidbaserade nanomaterial

Lipidbaserade nanomaterial innehåller fettlösliga delar och har ofta en sfärisk form med en fast lipidkärna och yta av fettlösliga molekyler. Dessa nanomaterial används i rengöringsmedel och tensider samt inom biomedicin. Bland annat pågår biomedicinsk forskning om hur dessa partiklar kan användas som bärare och avlämnare av medicin, till exempel inom cancerbehandling (Kahn et al., 2017).

Halvledande nanomaterial

Halvledande nanomaterial så som kiseloxid, har egenskaper som ligger mellan metaller och ickemetallers egenskaper (Kahn et al., 2017) Det gör dem lämpade för en lång rad användningsområden, så som fotokatalys, fotooptik och elektroniska applikationer.

Komplexa nanomaterial

Utvecklingen av nanomaterial går fort. Förflyttningen har gått från de så kallade enkla nanomaterialen som i mångt och mycket beskrivs i ovan nämnda sex exempel till mer sammansatta nanomaterial (Camboni, et al., 2019; Teunenbroek et al., 2017). Dessa nanomaterial kallas komplexa nanomaterial eller nästa generations nanomaterial. På engelska brukar man referera till dessa som advanced materials eller advanced nanomaterials. Det som utmärker komplexa nanomaterial är att de oftast ökar i komplexitet och kan innehålla

Användningsområden för nanomaterial

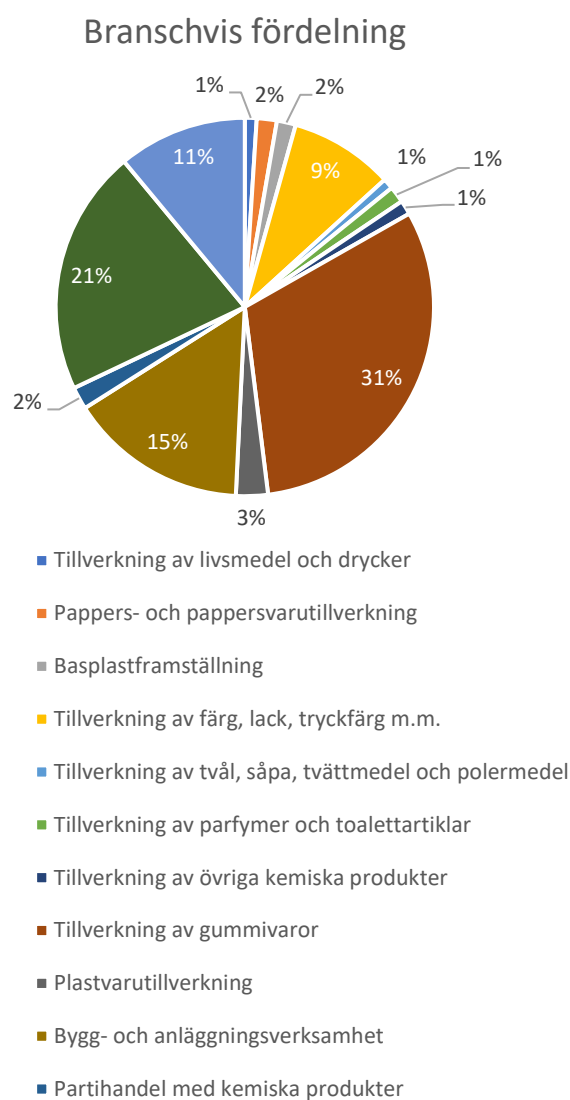
Nanomaterial har, som tidigare nämnts, många olika användningsområden. De används ofta i ytbeläggningar som färg och lösningsmedel, i pigment, katalysatoradditiv och i kosmetika och konsumentnära artiklar (Personlig kommunikation, Markus Ifverberg, Kemikalieinspektionen, 2020-12-07). I figur 1 presenteras olika områden där nanomaterial används. Vanliga applikationer för nanomaterial är ytbehandlingar och ytbeläggningar (exempelvis självrengörande ytor och färg), lim, tätnings- och fyllnadsmaterial, funktionella material (exempelvis sportartiklar, skärverktyg, polymerbaserade artiklar, fibrer och textil), elektronik och apparater, kosmetiska och hygieniska produkter, läkemedel och naturläkemedel, pigment, biocider, energi och kemitekniska applikationer (exempelvis katalys och bränsle solceller). För många av produkterna finns möjlighet att de sprids nanomaterial till miljön i någon del av livscykeln.



Figur 1. Exempel på olika användningsområden för nanomaterial.

Kemikalieinspektionens produktregister

Tidigare har ingen data över vilka produkter som innehåller nanomaterial funnits i Sverige. Sedan 2019 ska produkter som innehåller nanomaterial som avsiktligt tillsatts en klassificerad kemisk produkt redovisas i Kemikalieinspektionens produktregister. Till produktregistret ska nanomaterialets fysiska och kemiska egenskaper så som nanomaterialets funktion, partikelstorlek, form, kristallstruktur, ytareal, ytbehandling och ytladdning rapporteras. Knappt tusen produkter innehållande nanomaterial har hittills rapporterats till det svenska produktregistret. De vanligaste produkttyperna innehållande nanomaterial är i fallande ordning: råvaror till plast och gummi, färger inklusive pigment, fogmassa och fyllmedel samt bindemedel. De vanligast förekommande ämnena är: titandioxid, kisel och kiselföreningar samt kimrök (carbon black). En översikt av produkter som innehåller nanomaterial, rapporterade per bransch, ges i figur 2.



Figur 2. Fördelningen mellan olika typer av kemiska produkter med registrerat innehåll av nanomaterial (N=989). Informationen är hämtad från Kemikalieinspektionens produktregister.

Utsläpp av nanomaterial till miljön

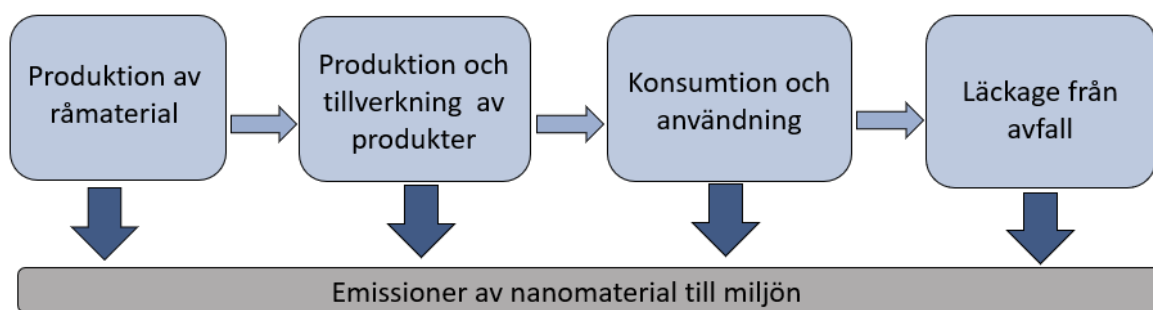
Utsläpp av nanomaterial kan ske under alla delar av nanomaterials livscykel. I detta kapitel tas utsläppskällor till nanomaterial upp och vad man idag vet om de mängder och kvantiteter som släpps ut av nanomaterial till miljön. Därefter beskrivs hur nanomaterial kan transporteras i olika miljömatriser som vatten, luft och jord. Slutligen följer mer detaljer om nanomaterial i de olika miljömatriserna vatten, jord och luft.

Utsläppskällor

Utsläppskällor för nanomaterial till miljön kan vara naturliga eller härstamma från mänsklig aktivitet (Kabir et al., 2018). Nanomaterial som kommer från mänsklig aktivitet kan vara så kallade tillverkade nanomaterial eller vara sekundära nanomaterial. Till de naturliga utsläppen av nanomaterial hör källor som skogsbränder, vulkanutbrott, sandstormar eller jorderosion. Utsläpp av nanomaterial från mänsklig aktivitet kan vara både avsiktliga och oavsiktliga. Avsiktliga utsläpp av tillverkade nanomaterial sker till följd av användning eller deponering

av produkter i vilka nanomaterial har tillsatts med avsikt för att uppnå specifika egenskaper. Detta kan exempelvis ske vid rening av förorenat vatten (Kabir et al., 2018; Gottschalk et al., 2020). Oavsiktliga utsläpp av tillverkade nanomaterial kan ske via tekniska system som i avloppsvatten från avloppsreningsverk, applicering av avloppsslam på jordbruksmark eller läckage från deponier. Oavsiktliga utsläpp av sekundära nanomaterial kan komma från mänskliga aktiviteter som förbränning, rivning och utvinning av råvaror eller trafik (Kabir et al., 2018).

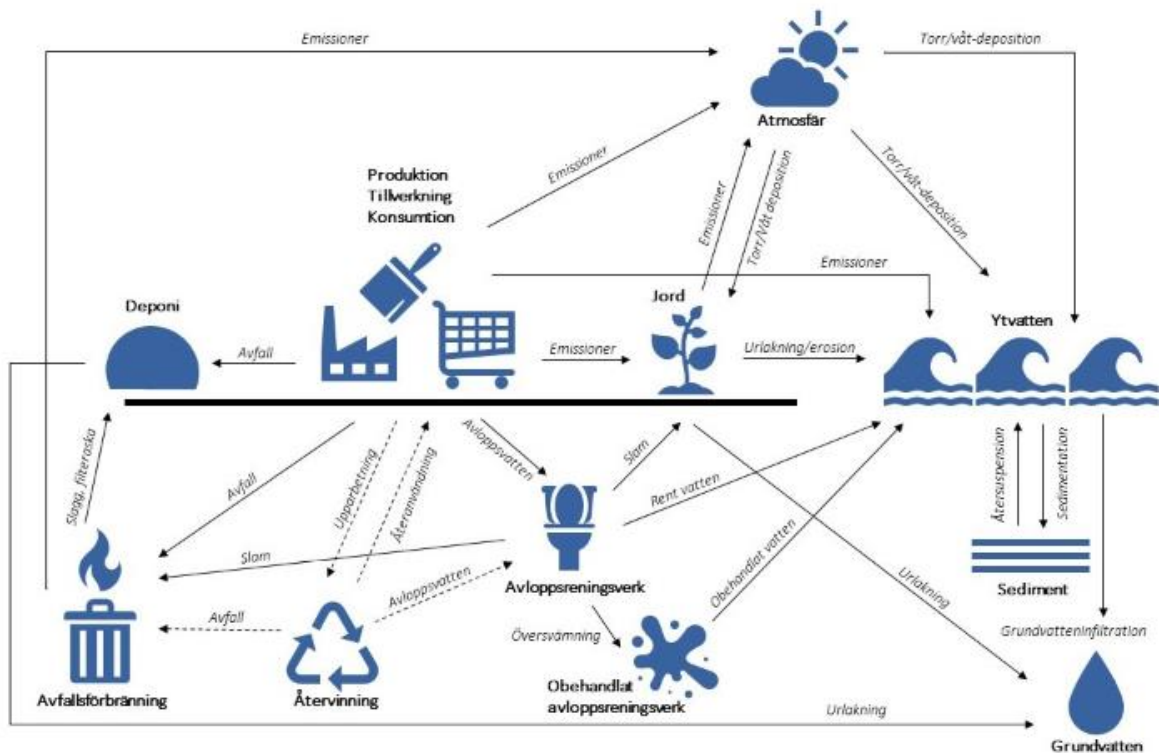
Eftersom nanomaterial används i allt fler produkter och applikationer, förväntas även utsläppen till miljön att öka (Bundschuh et al., 2018). När nanomaterial släppts ut i miljön finns det risk för att de ackumuleras eller omvandlas i olika matriser så som jord, vatten, luft eller sediment (Kabir et al., 2018), detta beskrivs närmare i avsnittet "Ansamling i olika miljömatriser". Möjligheten att ett nanomaterial ackumuleras i olika miljömatriser ökar med dess stabilitet. Tillverkade nanomaterial kan släppas ut under alla delar av dess livscykel, se figur 3. De påverkar därmed miljön från produktionsstadiet till avfallsstadiet (Arvidsson, 2015; Bundschuh et al., 2018).



Figur 3. Beskrivning av de olika delarna i en livscykel av ett nanomaterial eller en produkt som innehåller nanomaterial där emissioner av nanomaterial kan ske. Emissioner av nanomaterial kan ske under hela livscykel.

Ansamling i olika miljömatriser

Ett nanomaterials miljömässiga öde omfattar olika processer där de huvudsakliga är spridning, nedbrytning (kemisk, fysisk eller biologisk), omvandling och/eller ackumulering i olika miljömatriser som luft, vatten, jord, och sediment. I figur 4 presenteras en översikt över hur nanomaterial sprids och transporteras i miljön



Figur 4. Översikt av flödet för nanomaterial i olika miljömatriser. Pilarna visar hur nanomaterial transporteras mellan olika miljömatriser och beskriver möjliga vägar som nanomaterial, baserat på deras egenskaper och miljöförhållanden, kan ta. Från produktion, tillverkning och konsumtion i mitten av figuren kan nanomaterial släppas ut till luft, jord, ytvatten, avloppsvatten eller deponeras som avfall. Från luft kan nanomaterial deponeras genom torr eller våt deponering på mark eller ytvatten. Om det hamnar i ytvatten kan det ytterligare sedimentera eller nå grundvatten. Om nanomaterial når marken kan det tas upp av växter eller genom läckage och erosion nå sedimentet eller grundvattnet. Om nanomaterial hamnar i avloppsvatten når det avloppsreningsverk. Härifrån kan det vidare transporteras till olika matriser som jord, ytvatten eller avfallsförbränning. Figuren är sammanställd från flera olika källor så som Batley et al., 2013, Shrivastava et al., 2019 och Gottschalk et al., 2015.

Vatten

Källor till nanomaterial i vattenmiljön kan vara: industriella utsläpp, dumpning av avloppsvatten och / eller avrinning från jord, konstruktionsmaterial eller hårdgjorda ytor (Kabir et al., 2018). Utsläpp av renat vatten från reningsverk har tidigare pekats ut som en av de största källorna till nanomaterial i miljön (Schwirn och Völker, 2016). Studier av avloppsreningsverk visar dock att mindre än tio procent av nanomaterialet tar sig genom reningsverket och når recipienten, i detta fall vattendrag (Schwirn and Völker, 2016).

Vad som händer med nanomaterialet som hamnar i vatten påverkas av många olika faktorer som aggregering, ackumulering, diffusion, interaktion med andra komponenter (och vattenlevande organismer) och biologisk nedbrytning (till exempel aerob, anaerob, fotolys och hydrolys) (Abbas et al., 2020).

Vanligast är att nanomaterial i vatten aggregerar med andra ämnen. Hur nanomaterial aggregerar i vatten beror på flera faktorer (Kabir et al., 2018). Dels beror aggregeringen på egenskaperna hos partiklarna (det vill säga; storlek, typ och ytegenskaper), dels på matrisen (det vill säga jonisk styrka, pH och innehåll av upplöst organiskt kol). När nanomaterial aggregerar kan det leda till minskad reaktivitet. Orsaken är att ytarean minskar och därmed biotillgängligheten, vilket kan leda till förändrad toxicitet, generellt leder detta till minskad toxicitet.

Tidigare studier har rapporterat en rad negativa effekter hos vattenlevande organismer (till exempel skador på DNA, dödlighet, oxidativ stress och minskad tillväxt) till följd av exponering av nanomaterial (Kabir et al., 2018). Dessa studier reflekterar inte de komplexa förhållanden som råder i ett verkligt ekosystem då de utförts som akut laboratorieexponering. Organismer i verkliga ekosystem utsätts däremot för kontinuerlig exponering av många olika typer av nanomaterial. Mer om effekter på levande organismer beskrivs i avsnittet Ekotoxikologiska effekter.

Jord

Nanomaterial ansamlas i jord från olika källor och exponeringsvägar, till exempel från gödsel, avloppsvatten, slamspridning och flodslätter (Kabir et al., 2018). Jord är en komplex matris som består av flera skikt av olika komponenter (till exempel organiska och oorganiska komponenter som kan vara gaser, fasta material eller vätska och olika organismer). Studier gjorda på avloppsreningsverk visar att 90 procent av nanomaterialet ansamlas i slammet (Schwirn and Völker, 2016). I Sverige sprids 35 procent av allt avloppsslam till jordbruksmark, resterande slam förbränns (SOU 2020:3). Slammet som sprids till åkrarna är en källa till emissioner av nanomaterial (Besha et al., 2020).

Nanomaterial av kol och metall kan ackumuleras i sediment och biosolider i jordbruksjord (Zuverza-Mena et al., 2016). Nanomaterial passerar genom jordens porer och fäster vid jordpartiklar på grund av deras stora ytarea, detta kallas att nanomaterialet aggregerar. Stora aggregat av nanomaterial kan immobiliseras genom att de fastnar då de filtreras genom jorden (Kabir et al., 2018). Hur rörliga de är i jord beror på ett antal variabler, så som dess fysikaliska och kemiska egenskaper, hur de interagerar med andra ämnen i jorden, markens egenskaper och omgivande miljöförhållanden. Tidigare studier har rapporterat att växter kan ta upp nanomaterial från jorden. Det kan påverka bland annat tillväxten och fotosyntesen (Schwirn and Völker, 2016; Zuverza-Mena et al., 2017). Att nanomaterial tas upp av växter gör att de kan ta sig in i livsmedelskedjan (Shivastava et al., 2019). Det finns även rapporter om negativa effekter på den biologiska mångfalden av marklevande organismer (Kabir et al., 2018; Schwirn and Völker, 2016).

Luft

Varje livscykelsteg för nanomaterial, från produktion, bearbetning, transport, hantering och applikation till slutfasen kan leda till utsläpp i omgivande luft (Kabir et al., 2018). Bland de vanligast observerade metallerna i luft återfinns natrium, kalcium, kalium, aluminium, järn, krom, nickel, titan och zink (Sanderson et al., 2014).

Utsläpp av nanomaterial vid förbränning i avfallsanläggningar beror till största del på vilken grupp nanomaterialet tillhör (Kabir et al., 2018). Det är känt att metaller som antimon, kadmium, bly släpps ut vid förbränningsanläggningar och dessa tre metaller har därför tidigare använts som markörer för sådana utsläpp (Sanderson et al., 2014). Organiska nanomaterial förbränns vanligen helt (Kabir et al., 2018).

En dansk studie från 2015 konstaterade dock att det inte finns några bevis för att tillverkade nanomaterial släpps ut vid förbränning. Detta då reningen av rökgaser idag är mycket väl utvecklad (Gottschalk et al., 2015). Det finns studier på hur nanomaterial som CeO₂ och TiO₂ beter sig i en avfallsförbränningsanläggning. Resultaten visar att de nanomaterial som inte förbränns fullständigt främst ansamlas i slagget och flygaskan (Walser et al., 2012). Endast försumbara mängder läcker ut i luften (Schwirn and Völker, 2016).

Exponering för UV-strålning kan sannolikt bidra till att luftburna nanomaterial kan genomgå fotokemiska förändringar (Kabir i et al., 2018). När nanomaterial släppts ut i luften exponeras de för solljus och UV-strålning i högre grad än nanomaterial som släpps ut i de andra matriserna (Kabir i et al., 2018). UV-strålningen påverkar hur nanomaterialet transformeras i atmosfären. I atmosfären kan nanomaterial sedan genomgå flera olika typer av omvandlingar. Föreningar med låg flyktighet kan kondensera, medan andra nanomaterial kan öka i storlek genom att adsorbera vatten eller andra flyktiga ämnen.

Sammanställning över utsläppskällor av nanomaterial

Tabell 4 redovisar olika källor till att nanomaterial återfinns i miljön. För varje källa redovisas vilka typer av nanomaterial det kan röra sig om, var de kan återfinnas, exponeringsväg och vilken påverkan i miljön de kan ha.

Källa	Exempel	Biota	Möjlig exponeringsväg	Möjliga miljöproblem
Läckage under produktion av nanomaterial ^a	Metall, metalloxid, kol-baserade nanomaterial, etc.	Vatten- och marklevande organismer.	Utsläpp kan ske till luft och via spillvatten. Via luften når nanomaterialet jord och ytvatten. Spillvattnet kan släppas till ett externt reningsverk eller tas om hand i industrins egna reningsverk.	Ledning av spillvatten till ett kommunalt reningsverk kan nanomaterial påverka kvävecykeln i avloppsreningsverket.
Slamförbränning ^a	Nanomaterial i form av aska och slagg (t.ex. nano CeO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂ och CNT)	Vatten- och marklevande organismer.	Transport av slagg eller aska. Utsläpp av nanomaterial till atmosfären vilka sedan deponeras till vatten och mark.	Om nanomaterialet hamnar i jord kan det påverka jordbakterier. Miljöfrågor uppstår om slaggen t.ex. används för vägbyggande (dvs. potentiell urlakning).
Slamspridning på åkrar/ Biosolider (organisk jordförbättrare) ^a	nano- Ag, ZnO, TiO ₂ , etc.,	Vatten- och marklevande organismer.	Genom tillämpningar av biosolider för jordbruksändamål kan nanomaterial nå jorden och tas upp av växter. Därtill kan nanomaterial sippra in i grundvatten.	Negativ effekt på mångfalden i bakteriesamhällen, minskad aktivitet hos jordbakterier, och tillväxt av grödor. När grödor växer kan de ta upp nanomaterial och potentiellt förorena livsmedelskedjan för

				både människor och djur. Dock återfinns ofta Ag som Ag ₂ S, ZnO som ZnS i slam, vilka är mindre giftiga former. Nanomaterial kan ackumuleras i jorden vilket minskar deras rörlighet.
Nano-jordbrukskemikalier (t.ex. nanogödningsmedel, nanobiocider och nanopesticider) ^a	Kitosan, Ag, nanokapslar, ZnO och Fe etc.,	Mark- och vattenlevande organismer.	Nanomaterial kan avdunsta under besprutning med nano-jordbrukskemikalier. Vid regn kan nanogödningsmedel tvättas bort till ytvattnet alternativt urlakas ner till grundvatten.	Nano-jordbrukskemikalier kan tas upp av växter och ha skadlig effekt på tillväxt, exempelvis växtens rötter.
Inkommande avloppsvatten ^a	TiO ₂ , ZnO, CeO ₂ , Ag, fullerener etc.,	Mikro-organismer	Konsumentprodukter så som hudvård och kosmetika, tvättmedel och andra rengöringsprodukter, textilier under tvätt, yt-avrinning av spillda smörjmedel, oljor och bränslen samt utsläpp från färger.	Experiment i laboratorieskala har visat att nanomaterial påverkar olika processer i reningsverken, till exempel kvävecykeln och avlägsnande av fosfor.
Utgående avloppsvatten ^a	TiO ₂ , ZnO, CeO ₂ , fullerener etc.,	Vattenlevande organismer.	Efter behandling släpps avloppsvatten till ytvatten.	Om nanomaterial når vattendrag kan de påverka vattenlevande djur. Indirekt kan de också ha skadliga effekter på marklevande djur.
Luftburna nanomaterial ^a	TiO ₂ , ZnO, CeO ₂ , Ag, Au, etc.	Atmosfäriska organismer. Indirekt påverkan på mark- och vattenlevande djur.	Nanomaterial kan exempelvis läcka från industrier eller ur aska från förbränning av fossila bränslen. NM kan förekomma i aerosoler som sprutas inomhus och sedan transporteras.	Luftburna nanomaterial kan inandas, hamna i vattendrag och sedan påverka fisk och mikroorganismer.
Kosmetika och hygienartiklar ^{a, c}	TiO ₂ , ZnO etc. Alla produkter som innehåller nanomaterial.	Framförallt vattenlevande organismer, men även luft- och marklevande organismer.	Exempelvis hygienartiklar, kosmetiska rengöringsmedel. Dessa läcker sedan ut i avloppsvatten och vattendrag etc. Vid användning av solkräm	Behandlat och obehandlat avfall påverkar både mänskliga och ekologiska system negativt (fisk, djurliv). UV-filter innehållande nanomaterial kan ge

			kan nanomaterial nå hav och vattendrag, särskilt vid badplatser.	fosterskador och hormonpåverkan. De är svårnedbrytbara och ackumuleras i näringskedjor.
Industriellt avloppsvatten ^b	TiO ₂ , ZnO, CeO ₂ , fullerener etc.,	Mark- och vattenlevande organismer.	Vid produktionsanläggningar för till exempel färger och lacker hamnar nanomaterial i produktionens interna avloppsreningsverk. I det första steget av avloppsreningsverket där flockning / fällning sker fälls nanomaterial ut och hamnar i avloppsslammet vilket i regel förbränns. Nanomaterial som inte fastnar i slammet kommer att gå vidare till det kommunala reningsverket alternativt släpps till recipient.	Om nanomaterial når vattendrag kan de påverka vattenlevande djur. Indirekt kan de också ha skadliga effekter på marklevande djur.

^a Besha et al., 2020

^b Gottschalk et al., 2015

^c Labille et al., 2020

Mängder

Uppskattning av utsläpp och förekomst av nanomaterial (framförallt i partikelform) till vattenmiljön har hittills försvårats på grund av bristen på lämpliga analystekniker. Detta beskrivs närmare nedan under avsnittet "Analytiska metoder" (Bundschuh et al., 2018).

Då praktiska analysmetoder för mängduppskattningar av nanomaterial i miljön saknas, används ofta beräkningsmodellering som en metod för detta syfte. Materialflödesmodeller är beroende av information om nanomaterials livscykel och produktionsvolym, data som idag inte alltid finns tillgängligt tillräckligt detaljerat, vilket innebär en begränsning i beräkningarna och modellerna (Bundschuh et al., 2018).

Emissioner och koncentrationer av nanomaterial i miljön har beräknats genom materialflödesmodellering för hela nanomaterialets livscykel. Genom att använda produktionsvolymen av specifika nanomaterial är det möjligt att göra en god uppskattning av läckage för specifika nanomaterial (Bundschuh et al., 2018). Emissioner av nanomaterial har uppskattats globalt baserat på produktionsvolymerna. Denna uppskattning tyder på att deponier tar emot den största mängden av emissioner från produktionsvolymerna (63–93%), följt av jord (8–28%). Akvatiska system tar emot emissioner motsvarande 7% av emissionerna från produktionsvolymerna och luften tar emot emissioner motsvarande 1,5% (Bundschuh et al., 2018). I Sverige är dock deponering en ovanlig och oönskad sluthantering av avfall och största delen av avfallet går till förbränning (Naturvårdsverket, 2019). En försumbar del av det av det nanomaterial som förbränns väntas läcka ut till luften (Gottschalk et al., 2015). Den största delen hamnar i slagget/askan som sedan deponeras eller används som fyllnadsmassa (Walser et al., 2012).

Många publicerade materialflödesmodeller är statiska och inkluderar inte tidsberoende processer avseende användning och frisläppande av nanomaterial (Gottschalk et al., 2015). Befintliga modeller inkluderar endast produktion, tillverkning och förbrukning av produkter som innehåller nanomaterial under ett år. Modellerna fördelar sedan mängderna över hela systemet under samma år. De antar också att alla nanomaterial som produceras och släpps ut i avfallsströmmar och når olika miljömatiser gör det samma år som de går in i systemet. Ingen form av lagring eller ackumulation beaktas. Med dessa två förenklingar är modellerna inte representativa för verkliga förhållanden då produktionen av nanomaterial ökar kraftigt, samt att lagring sker under användningsfasen. Modeller är därtill statiska och tar inte hänsyn till koncentrationssänkor i till exempel jord eller sediment. En mer realistisk modell av hur nanomaterial flödar i miljön krävs. Modeller behöver även ta hänsyn till att miljön kan vara dynamisk. Så länge det inte är möjligt att kvantifiera nanomaterial vid de naturliga koncentrationerna och urskilja dem från de naturliga (bakgrunds)partiklarna, utgör modellerna den enda tillgängliga källan till exponeringsinformation (Sun et al., 2016).

Kunskapsluckor

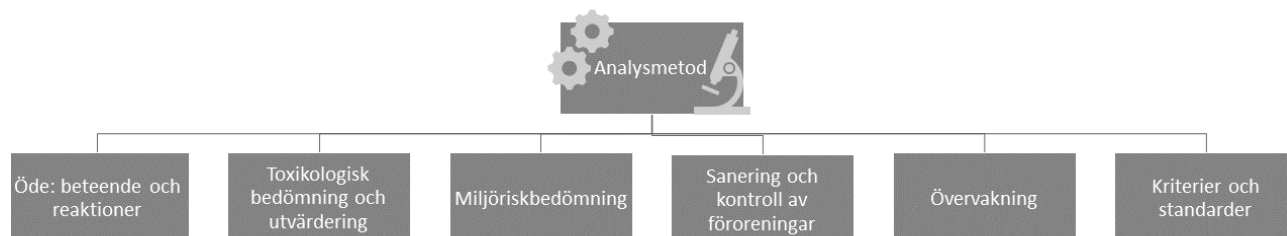
- Ett stort antal vetenskapliga publikationer behandlar nanomaterials toxicitet, mobilitet och transformation i vattenmiljö. Det finns även ett stort antal publikationer om nanomaterial i jord. Det är däremot sällsynt med publikationer som undersöker toxicitet, mobilitet eller transformation i luft, då nanomaterial förekommer som en luftförorening. Mer forskning behövs på detta område.
- Nanomaterial som används i produkter och som blir avfall hamnar i vårt avfallssystem. Det saknas data för nanomaterial i Sverige och hur nanomaterial här flödar i slutanvändningsfasen. Det krävs forskning vad som händer med nanomaterial i sluthanteringsfasen och ifall emissioner från avfall innehållande nanomaterial sker till miljön.
- Idag finns en uppskattning av faktiska eller potentiella källor, utsläppsvägar och processer som leder till miljöexponering. Men många bygger på antaganden, snarare än vetenskapliga rön. Mer forskning om verkliga förhållanden krävs. Det krävs även analysmetoder för att kartlägga faktiska koncentrationer av nanomaterial i miljön för att verifiera modellernas riktighet.
- Emissioner och koncentrationer i miljön uppskattats idag med hjälp av materialflödesmodeller baserade på nanomaterialets livscykel och på antaganden. Olikskheterna mellan modellerna gör jämförelser svåra. För ökad tillförlitlighet behövs bättre statistik över materialflödesmodeller och de uppskattade utsläppsmängderna av nanomaterial till miljön. Ett uniformt sätt att modellera mängder och flöden behöver tas fram.
- Nanomaterial kan användas i många varor och kemiska produkter. Det råder begränsad kännedom om hur mycket nanomaterial som samhället använder och i vilka produkter som nanomaterial används. Mer data krävs på vilka produkter som innehåller nanomaterial och storlek på de volymer av nanomaterial som cirkulerar i samhället, detta krävs bland annat för att kunna göra pålitliga modeller som kan uppskatta koncentrationer av nanomaterial i olika miljömatriser.

Analytiska metoder

Att analysera, det vill säga att kunna detektera och kvantifiera nanomaterial i olika miljömatriser innebär en stor utmaning (Shrivastava et al., 2019). I detta kapitel går vi igenom utmaningarna med att analysera nanomaterial i olika miljömatriser.

Trots den tekniska utvecklingen, är de analysmetoder som finns tillgängliga för att detektera och kvantifiera nanomaterial i miljömatriser mycket begränsade (Bysal och Saygin, 2020). De metoder som finns och används är mer experimentella upplägg som går att genomföra i laboratorier (Zhang et al., 2019; Abdolapur et al., 2019). Det är viktigt att förbättra och utveckla analysmetoder så att dessa passar för att analysera nanomaterial i olika miljömatriser. Tillförlitliga och väl anpassade

analysmetoder är också grundläggande för förståelsen av hur och i vilken omfattning nanomaterial sprids i olika miljömatriser. Det är även viktigt för att kunna bedöma hur stort miljöhöjnings utsläppen av nanomaterial utgör. I figur 5 visas en översikt över områden där det behövs analysmetoder för att analysera nanomaterial i den form de befinner sig i miljön. Nedan diskuteras en del av de utmaningar som finns kring analys av nanomaterial i miljön. Utförligare beskrivningar av olika analysmetoder finns att finna i flertalet vetenskapliga översiktsartiklar (exempelvis Zhang et al., 2019; Shrivastava et al., 2019; Rauscher et al., 2019 samt i Rasmussen et al., 2019).



Figur 5. Översikt över områden som fordrar analysmetoder. Bild modifierad från Zhang et al., 2019.

Utmaningar med att analysera nanomaterial i miljön

Det finns begränsningar i existerande mätmetoder för nanomaterial då både storleken på själva nanomaterialet och koncentrationen av dessa kan ligga under metodernas detektionsgräns (Zhang et al., 2019). Olika tekniker kan behöva användas för att koncentrera nanomaterial innan analys, till exempel genom extraktion, sedimentering och filtrering. När dessa tekniker används är det viktigt att komma ihåg att nanomaterial ofta samexisterar med andra komponenter i olika matriser, så som organiskt material, kolloider och partiklar. Både organiska och oorganiska föroreningar kan allvarligt störa analysen av nanomaterial. Ibland används kemikalier för att koncentrera nanomaterialet i provet. Om kemikalier tillsätts före analys av nanomaterial kan kemikalierna ändra ytkemin på nanomaterialet vilket kan påverka resultatet på olika sätt (Zhang et al., 2019).

Även om nanomaterial upptäcks i miljön så finns det svårigheter att särskilja naturligt förekommande nanomaterial från tillverkade nanomaterial (Schwim and Völker, 2016; Yi et al., 2020). Ett av de vanligaste nanomaterialen är TiO_2 som ofta används i nanomaterial (till exempel 1–100 nm) och som pigment (t.ex. 100–300 nm) (Wang et al., 2020). En utmaning med att bestämma koncentrationerna av TiO_2 -nanomaterial i miljömatriser är att det är svårt att skilja naturliga från tillverkade TiO_2 -nanomaterial. Det finns dock metoder för att avgöra detta. Till exempel kan konstruerade TiO_2 -partiklar identifieras genom massbalansberäkningar baserat på skift i elementära koncentrationsförhållanden, eller genom transmissionselektronmikroskop i kombination med energidepressiv spektroskopi (Wang et al., 2020).

2019 publicerade Zhang et al. en översiktsartikel om den aktuella statusen och vilka utmaningar som finns kopplade till detektion av nanomaterial i vatten. I artikeln konstateras att det inte finns några tillförlitliga metoder för att mäta nanomaterial vid potentiella utsläppsplatser (Zhang et al., 2019). Analysmetoderna behöver förbättras för att anpassas till verkliga vattenmiljöer eftersom exempelvis färskvatten, avloppsvatten och industriavloppsvatten har olika sammansättning av bakgrundsföreningar, olika pH-värde, jonstyrka med mera (Zhang et al., 2019).

Eftersom nanomaterialets storlek och form till stor del avgör dess toxikologiska egenskaper är det viktigt med analysmetoder som kan identifiera nanomaterials fysiologiska egenskaper och var i matrisen de befinner sig. Idag används en rad olika analystekniker för karakterisering av nanomaterial i toxikologiska- och ekotoxikologiska egenskaper. Det finns dock en efterfrågan på tekniker som kan bestämma såväl fysiska- som kemiska egenskaper samtidigt, hos nanomaterial i såväl jord, växter och levande organismer.

Svårigheterna med att kvantifiera nanomaterial i fasta prover som jord och sediment beskrivs exempelvis av Schwirn and Völker, 2016. Å ena sidan är nanomaterial i de flesta fall inte direkt detekterbara med befintliga analytiska metoder. Det beror på den mycket låga koncentrationen. Å andra sidan, även om nanomaterial upptäcks, är det svårt att skilja dessa från naturligt förekommande nanomaterial (Schwirn and Völker, 2016).

UV-strålning kan vara ett effektivt sätt att bryta ner organiska material i jorden. Dessa kan annars störa analysen av nanomaterial (Gao et al., 2020). Gao et al. (2020) har utvecklat en SP-ICP-MS baserad metod för att extrahera guldnanomaterial (AuNP) från jord och sediment. UV-strålning användes för att bryta ned organiska material för att på så vis förbättra den extraherade koncentrationen av AuNP. Det är annars svårt att extrahera nanomaterial från jord och en förutsättning är att nanomaterialet inte självt bryts ner eller transformeras i extraktionen.

I en artikel av Abdolahpur et al., 2019, beskrivs svårigheter med att mäta och spåra nanomaterial i levande organismer (Abdolahpur et al., 2019). Att spåra nanomaterial är en nödvändig kunskap för att kunna förstå dess öde och beteende i levande organismer.

Luft

Det finns analysmetoder som kan kvantifiera partiklar i luft. Dessa kan i vissa fall detektera nanofraktioner. Nanofraktioner måste sedan tas till laboratorium för provuppbearbetning innan man kan bestämma typ av nanomaterial (Bysal och Saygin, 2020). Även när man detekterar nanomaterial i luft finns utmaningar i att särskilja tillverkade nanomaterial från naturliga nanomaterial (Schwirn och Völker, 2016). Idag finns det tekniker för att identifiera nanomaterial i luft, många är fortfarande på laboratorienivå och kan inte användas i fält, dessa beskrivs kortfattat nedan. För mer information om respektive teknik hänvisas till Bysal och Saygins (2020).

- Spektroskopi och spektrometri kan användas för att ta reda på nanomaterialets egenskaper så som storlek och sammansättning, exempel på analysmetoder är ICP (Induktivt kopplad plasma), X-ray (röntgen) och laser.
- Mikroskopi kan användas för att ta reda på form, storlek, koncentration och komposition. Vanliga analysmetoder för mikroskopi är TEM (transmissionselektronmikroskopi), SEM (skanningselektronmikroskopi), HRTEM (Elektronmikroskopi med hög upplösning), SPrM (Skanning av protonmikroskopi) och AFM (Atomkraftsmikroskopi).
- Ljusspridning kan användas för att detektera olika nanomaterial eller stora antal nanopartiklar i ett prov. Ljusspridningdetektionstekniken är bra för att bestämma storlek, ytegenskaper och partikelstorleksfördelning i provet. Analysmetoder för detta är dynamisk ljusspridning (DLS), Statisk ljusspridning (SLS), Nanopartikelspårningsanalys (NTA)

- Olika metoder används för att detektera nanomaterial i luft eller heterogena miljöer. Detta är en utmaning och behov av att utveckla känsliga och selektiva analyser för att upptäcka nanomaterial i heterogena miljömatriser behövs. Idag används främst masspektrometri (MS) som kan användas både på organiska och oorganiska material.
- Elektroanalytiska tekniker är ett komplement till befintliga tekniker så som spektrometri och mikroskopi. Denna teknik är kostnadseffektiv och kan användas för att kategorisera och detektera nanomaterial i luft. Metoden passar för detektering av nanomaterial av metall, metalloxider eller kvantpartiklar. Exempel på metoder är voltammetri av nanopartiklar, voltammetri av immobiliserade nanopartiklar eller partikel kollision coulometer (eng. Particle collision coulometer)
- Sensor som mäter nanomaterial kan grupperas till följande grupper egenskapsigenkänning (sortering på exempelvis optiska, elektriska, termiska egenskaper), igenkänningsprincipen (exempelvis igenkänning av biologiskt enzym eller molekyl). Kemiska sensorer och biosensorer är bra för att detektera toxiner och kemiska markörer.

Forskning pågår idag för att utveckla nya metoder för att mäta nanomaterial i luft. Dessa fokuserar på att ta fram elektroanalytiska sensorer och probbearbetningsmetoder (Bysal och Saygin, 2020).

Kunskapsluckor

- Det saknas standardiserade analysmetoder för samtliga miljömatriser. Det gör det svårt att uppskatta mängden nanomaterial i miljön och att jämföra olika studier. Bristen på tillförlitliga och standardiserade metoder begränsar möjligheterna att kunna genomföra relevanta studier kopplat till nanomaterial i miljön.
- Ofta är nanomaterial inte detekterbara i jord och sediment på grund av de låga koncentrationerna de förekommer i. Om det ändå finns kunskap att nanomaterial finns i matrisen behöver standardiserade metoder för koncentrerings av nanomaterialen tas fram.
- Idag går det inte att urskilja tillverkade nanomaterial från naturliga nanomaterial i en matris. Detta gör det svårt att analysera och kvantifiera tillverkade nanomaterial i miljömatriser. Det finns ett behov av att utveckla tekniker för att säkert kunna avgöra skillnader mellan naturliga och tillverkade nanomaterial.
- En svårighet med analys av nanomaterial är att under provberedning och analys behålla materialet i den form som det också förekommer i matrisen. Det önskvärda är att kunna bestämma såväl fysiska som kemiska egenskaper samtidigt. Metoder för att analysera det primära nanomaterialet behövs.

Öde och transformationsprocesser

Ett nanomaterials öde i miljön beror på hur materialet interagerar med annan materia, såväl som omgivande miljöfaktorer (Schwirn and Völker, 2016). Nanomaterialets inneboende egenskaper, det vill säga kemisk sammansättning så som; storlek, geometri, kristallin struktur och ytegenskaper (laddning eller ytkemi) (Schwirn and Völker, 2016; Abbas et al., 2020) bestämmer delvis nanomaterialets öde, biotillgänglighet och toxicitet. Vidare påverkar abiotiska faktorer som pH, salthalt, temperatur, jonstyrka, UV-ljus och halten av organiskt material. Om nanomaterialet utsätts för nötning kan ytan förändras till följd av kemisk, biologisk eller mekanisk förslitning. Alla dessa faktorer påverkar hur nanomaterialet interagerar med miljön samt dess mobilitet, biotillgänglighet och ekotoxicitet (Schwirn and Völker, 2016; Mortimer och Holden 2019).

I detta avsnitt beskrivs olika öden som ett nanomaterial kan ha i olika miljömatriser. Sedan studeras olika transformationsprocesser närmre. Kapitlet tar även upp en rad andra faktorer som påverkar nanomaterialets öde och toxicitet i miljön.

Nanomaterials rörlighet i olika miljömatriser

Rörlighet

Nanomaterials rörlighet och öde i miljön beror till stor del på miljöfaktorer som jonstyrka, jonförekomst, pH, typ och koncentration av naturligt organiskt material i jorden (Bundschuh et al., 2018). I porösa system spelar vattenmättnadsgrad roll för nanomaterials rörlighet och öde.

Nanomaterial som förekommer i jonform har en högre rörlighet än oladdade nanomaterial (Bundschuh et al., 2018). I porösa medier ökar nanomaterials förmåga att sedimentera, med ökande jonstyrka hos nanomaterialen och mängden porvatten i jorden. När ett nanomaterial aggregerar eller agglomererar bildar partikeln större konstellationer vilket gör att dess rörlighet generellt sett minskar. Generellt sett gäller att ju större och bulkigare ett nanomaterial är desto mindre rörlig är den. Nanomaterial som aggregerar har därför lägre mobilitet än när de förekommer fritt eller i jonform. I jord där det förekommer aggregat av kolloider är mindre nanomaterial mer rörliga än större nanomaterial, då kolloiderna släpper igenom de mindre nanomaterialen som på så sätt kan färdas fortare i jorden. Vidare påverkar elektrostatisk laddning och repellerande/attraherande krafter från naturligt organiskt material rörligheten av nanomaterial som beroende på laddning får en ökad eller minskad rörlighet. Om pH minskar ökar generellt sett rörligheten för nanomaterial (Bundschuh et al., 2018).

Nanomaterials öde i atmosfären

Nanomaterial har i regel en kort uppehållstid i atmosfären, men väl där genomgår de fysiska och kemiska transformationer. Vilken transformationsprocess nanomaterialet genomgår i atmosfären avgör nanomaterialets öde då det faller ut och deponeras i jord eller vatten. I luften är det framförallt homo- och heteroaggregering av nanomaterial som sker. Heteroaggregering är vanligast. Nanomaterial kan också reagera med flyktiga oorganiska och reaktiva organiska material så som sulfat, nitrit och ammoniak. Koncentrationen och partikelstorleken av nanomaterial i atmosfären påverkas av miljöfaktorer som temperatur, pH, fuktighet och vind. Därmed påverkas även dess öde. I atmosfären kan fotokemiska reaktioner inträffa. De drivs huvudsakligen av fria radikaler och UV-strålning, vilket påverkar hur nanomaterialet transformeras i atmosfären.

Genom adsorption till andra ämnen kan nanomaterialet växa och bilda stora aggregat. När aggregaten nått en viss storlek (100–2500 nm) kan de befinna sig i atmosfären i dagar till veckor. Under denna tid kan de transporteras enorma sträckor, som från Sahara till Europa (Abbes et al., 2020). Atmosfären kan därmed ses som en stor spridningsväg för nanomaterial.

Från luften faller nanomaterial ner till jord- och vattenmatriser genom våt- eller torrdeposition. Hastigheten för torrdeposition beror på flera miljöfaktorer. Exempelvis påverkar omrörningshastigheten i luft och hur lätt en partikel flyttas mellan olika luftlager. Gravitation i förhållande till partikelstorlek påverkar också. Studier från urbana områden i Danmark har uppskattat tiden till 20 timmar för partikel med storlek 40–50 nm. Andra studier, gjorda på partiklar i storlek 100–1000 nm, gav en tiduppskattning från några timmar till flera dagar. Våtdeposition är ett effektivt sätt för nanomaterial att falla ner till jord eller vatten. Hastigheten på utfallet bestäms av nederbördshastighet, mängd och typ av nederbörd samt av nanomaterialets egenskaper. Våtdeposition gör att partiklarna faller ut från atmosfären inom allt från några minuter till flera timmar (Abbes et al., 2020).

När nanomaterialet når jordytan, via deposition från atmosfären, kan de genom vind och omrörning återföras till atmosfären. Detta sker om depositionen har skett på en ogenomtränglig yta (så som tak, berg, hårdgjord yta som asfalt eller liknande). Vidare kan nanomaterial spolras med regnvatten och därmed nå vattendrag eller jord. I jord och vatten kan nanomaterial sedan omvandlas vidare (Abbes et al., 2020).

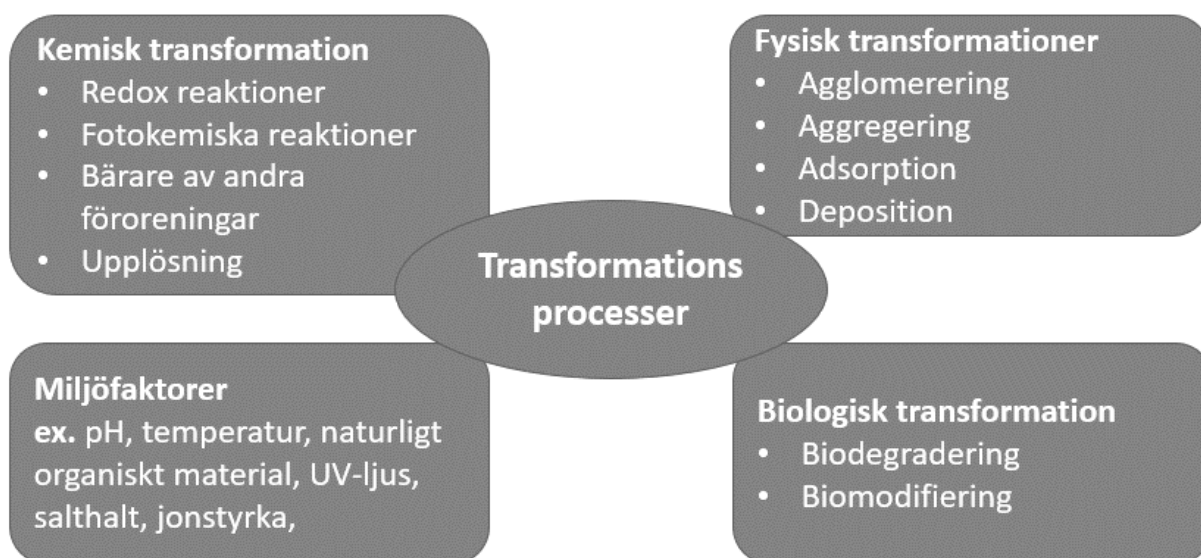
Nanomaterials öde i jord och vatten

När nanomaterial släpps ut till jord eller vatten genomgår de olika transformationer som homo- eller heteroaggregering, upplösning, sedimentering, adsorption, oxidation, reduktion, sulfidering, fotokemiska eller biologiska reaktioner. Hur nanomaterial transformeras påverkar dess mobilitet, öde och biotillgänglighet för organismer.

Miljöfaktorer som surt vatten eller sur jord bidrar till en ökad avgång av joner från nanomaterialet beroende på den omgivande miljön. Finns det mycket löst organiskt material i ett akvatiskt system som nanomaterialet befinner sig i kommer det lösta organiska materialet skapa en beläggning på nanomaterialet vilket gör partikeln mer stabil och den ekotoxikologiska potentialen minskar eftersom den reaktiva ytan på nanomaterialet minskar. Detsamma gäller för nanomaterial som via heteroaggregering binder till partiklar som organiskt material, polyvinylpyrrolidon, gummi eller citrat, då minskar risken för att nanomaterialet avger joner och biotillgängligheten för nanomaterial minskar.

Transformationsprocesser

Nanomaterial kan genomgå kemiska, fysiska eller biologiska transformationsprocesser under hela sin livstid. Det är ovanligt att de förekommer i ren form i miljön utan oftast transformeras nanomaterial då det hamnar i miljön (Abbas et al., 2020). Vilken process som sker bestäms dels av nanomaterialets egenskaper, dels av rådande miljöfaktorer (Mortimer och Holden 2019), se figur 6. För många nanomaterial är det svårt att avgöra hur de kommer att bete sig i miljön. Silver kan exempelvis ha flera olika typer av transformationsprocesser. Silvernanomaterial kan dels oxidera och avge joner, reagera med svavel och bilda en olöslig hinna kring sig eller reagera med andra komplex (Liu et al., 2010). Efter att ett nanomaterial genomgått en transformationsprocess bestämmer slutprodukten (t. ex. silvernanomaterial i oxiderad, sulfidiserad eller komplexbildad form) biotillgänglighet och upptag och därmed dess toxicitet (Ribeiro et al., 2014). För silver har man sett att upplösning av nanomaterial och frisättning av silverjoner tros vara det som leder till högst toxicitet (Ribeiro et al., 2014).



Figur 6. Olika typer av transformationsprocesser som ett nanomaterial kan genomgå i miljön samt exempel på miljöfaktorer som påverkar vilken typ av transformationsprocess som kommer ske.

Kemisk transformation

Ett nanomaterial kan transformeras på kemisk väg via oxidations- och reduktionsprocesser (redox reaktioner), upplösning, komplexbildning, nedbrytning och fotokemiska reaktioner (Abbas et al., 2020).

Redox reaktioner

I miljön kan nanomaterial förändras genom en redoxreaktion där elektroner tas upp eller avges (Bundschuh et al., 2018). Hastighet och förekomst av redoxreaktioner avgörs av miljöfaktorer som pH och förekomsten av ämnen som vill avge eller uppta elektroner (Abbas et al., 2020).

I väl-dränerade jordar är oxidationsprocessen dominerande medan reduktionsprocessen dominerande i syrefattiga miljöer så som grundvatten och sediment. I vissa fall bildas en stabil inert hinna på nanomaterialet (Abbas et al., 2020).

Upplösning och frisättning av joner

När upplösning av nanomaterial i akvatiska system sker frisätts joner eller molekyler (Abbas et al., 2020). Nanomaterial är olika lösliga. Till de nanomaterial med högst löslighet i vatten hör Silver/Silveroxis, guld, koppar/kopparoxid, järnoxid, zink/zinkoxid. Till de nanomaterial med sämst löslighet i vatten hör CeO_2 och TiO_2 . Vissa nanomaterial är mycket olösliga i naturliga förhållanden, exempelvis CNTs, grafen och fullerener. Upplösningshastigheten beror på lösningsmedium, koncentration av nanomaterialet och dess egenskaper, så som kemisk sammansättning, ytbeläggning, geometri, storlek och ytarea. Vidare spelar miljömatrikens egenskaper roll, exempelvis pH, temperatur och tillgång till naturligt organiskt material. Vad gäller naturligt organiskt material reagerar de genom komplexreaktioner med metalljoner. Låga koncentrationer av naturligt organiskt material destabiliserar agglomererade partiklar och främjar upplösningen av nanomaterialet.

Interaktioner med andra kemiska föreningar

Joner som frisatts från nanomaterialet kan sedan adsorberas av ytan på jordpartiklar eller vattenföreningar. De kan också bilda komplex med sulfider, så kallad sulfidering (Abbas et al., 2020). Interaktionerna påverkar nanomaterialets toxicitet och biotillgänglighet. Sulfidering är vanligt för nanomaterial som silver i nanoform, ZnO och CuO (Bundschuh et al., 2018). När sulfidering sker reagerar sulfiden med nanomaterialet, detta leder till bildandet av ett kärnskal runt nanomaterialet genom oxidativ upplösning eller oxisulfidering. Resultatet blir en ihålig struktur. Sulfiderade nanomaterial av metall har setts i avloppsvatten, aerobiskt och anaerobt avloppsslam, i våtmarker och sediment (Abbas et al., 2020). När sulfidering av nanomaterial skett leder detta till nästan helt inerta ytor på nanomaterialet vilket minskar deras reaktivitet och toxicitet. Dock kan sulfidiserade nanomaterial fortfarande vara toxiska för mikroorganismer (Kraas et al., 2017).

Nanomaterial som bärare av föroreningar, trojanska hästen

Det verkar som förekomsten av nanomaterial kan påverka biotillgänglighet och toxicitet hos andra föroreningar som finns i miljön (Abbas et al., 2020). Nanomaterial kan agera som bärare av andra föroreningar vilket leder till ökad biotillgänglighet och toxicitet för föroreningen. Föroreningar som tidigare på grund av låg biotillgänglighet inte kunnat ta sig in i organismer, kan nu transporteras med hjälp av nanomaterialet in i organismen, detta fenomen kallas trojanska hästen. Nanomaterial kan fungera som bärare av organiska och oorganiska föroreningar. Olika typer av föroreningar så som radioaktiva element, polyklorerade föreningar, och pesticider kan adsorbera till nanomaterialets yta och sedan transporteras tillsammans med nanomaterialet. Nanomaterial med föroreningar adsorberade på ytan har återfunnits i sediment, jord och vatten (Abbas et al., 2020). Ett exempel är herbiciden Diuron, som man har sett får en högre akut toxicitet då kolbaserade nanomaterial förekommer. Samma sak gäller insekticiden Bifenthrin, som med hjälp av fullerener får en högre akut toxicitet, dock verkar de kroniska effekterna inte påverkas (Bundschuh et al., 2018).

Fotokemiskt inducerade reaktioner

Fotokemiskt inducerade reaktioner kan påverka nanomaterials ytsammansättning, oxidationstillstånd, produktion av fria radikaler och deras persistens i miljön (Abbas et al., 2020). Nanomaterial som CNT, fullerener, TiO₂ och ZnO återfinns ofta i självrengörande färg tack vare deras fotokatalytiska kapacitet. Dessa nanomaterial används även i kosmetik och i solkräm som UV-blockerare (Labille et al., 2020).

Fysiska transformationsprocesser

Nanomaterial kan genomgå fysiska transformationsprocesser som agglomeration, aggregering, deposition, sedimentering och adsorption (Abbas et al., 2020). Agglomeration kan beskrivas som hopklumpning av lösa partiklar, aggregat, eller blandningar som hålls ihop av svaga kemiska bindningar (van der Waal-bindningar). Aggregering är när partiklar binder till varandra med starka kemiska bindningar (kovalenta bindningar) eller med komplexa fysiska veckningar. Aggregatets yta är ofta betydligt mindre yta i förhållande till ingående partiklars yta.

Agglomeration, sedimentering och deposition

I miljön förekommer endast en mycket liten del nanomaterial i sin ursprungliga form eller som enskilda partiklar (Abbas et al., 2020). Orsaken är att de har så stor specifik yta och därmed gärna interagerar med andra föreningar. Föreningar som nanomaterial interagerar med kan vara

lera, mineraler, metaller, oxider eller organiskt material. När nanomaterial agglomererar eller flockar sig blir agglomeraten större och större, till slut blir de så tunga att de sedimenterar eller deponeras. När nanomaterialet deponeras eller sedimenterar minskar koncentrationen i jorden eller i vattenlösningen. När de agglomererar minskar även reaktivitet, biotillgänglighet och toxicitet till följd av att deras reaktiva yta blir mindre och/eller steriskt hindrad. Agglomereringen påverkas av pH, jonstyrka samt av nanomaterialets storlek, form och ytbeläggning.

Homoaggregering och heteroaggregering

Homoaggregering och heteroaggregering är andra vanliga förekommande öden för nanomaterial i miljön. Homoaggregering sker då likadana nanomaterial aggregerar till varandra (Bundschuh et al., 2018; Mortimer och Holden 2019). Heteroaggregering sker när nanomaterialet aggregerar till andra nanomaterial eller naturliga kolloider såsom montmorillonit, maghemit, kaolinit men även mikroorganismer, alger, och protein. Heteroaggregering är vanligt på grund av att naturliga kolloider är vanliga i miljön. Heteroaggregering kan ses som en viktig process för att få bort nanomaterial från akvatiska miljöer. Genom denna process blir nanomaterial dels steriskt hindrade och därmed mindre toxiska, dels blir de tyngre och kan sedimentera i högre grad. Många nanomaterial sedimenterar efter en tid. Detta är särskilt vanligt för nanomaterial som bildar aggregerade strukturer (Mortimer och Holden, 2019)

Andel nanomaterial som homoaggregerar ökar med koncentrationen av nanomaterial i miljömatriken. Denna typ av aggregering verkar mindre vanlig i naturliga matriser. Orsaken är att koncentrationen av nanomaterial i miljön ofta är låg (Bundschuh et al., 2018). Aggregeringshastigheten ökar med jonstyrkan hos nanomaterialet men påverkas även av miljöfaktorer så som pH.

Adsorption

I jord har man sett att nanomaterial (oorganiska och organiska) kan adsorberas av mikroorganismer och forma komplexa bio-geokemiska ytor (Bundschuh et al., 2020). Detta påverkar nanomaterialets toxicitet och öde. Det vetenskapliga underlaget är dock svagt. Enbart laborativa studier finns.

Biologiska transformationsprocesser

Biologisk nedbrytning av nanomaterial och biotransformering är två vanliga öden för nanomaterial i miljön. Biotransformering kan i många fall beskrivas som att nanomaterial interagerar och adsorberar makromolekyler vilket formar en miljökorona runt nanomaterialet (Abbas et al., 2020).

Biologisk nedbrytning

Nanomaterialets yta och kärna kan degraderas genom biologisk nedbrytning. Detta är särskilt vanligt för kolbaserade nanomaterial som fullerener och CNT:s (Abbas et al., 2020). När kolbaserade nanomaterial genomgår en biologisk nedbrytning, minskar deras längd och diameter. Ofta adderas dessutom karboxylgrupper till nanomaterialet. Det finns bevis för att svampar som orsakar vitröta (white-rot basidiomycete fungi) enzymatiskt kan bryta ner fullerollen $C_{60}(OH)_{19-24}$. Det sker genom oxidering och mineralisering till koldioxid (Schreiner et al., 2019). När kolbaserade nanomaterial genomgår sådan biologisk nedbrytning, minskar miljöfaran för nanomaterialet i ekosystem. Då ett nanomaterials ytbeläggning genomgår biologisk nedbrytning, ökar chansen att nanomaterialet agglomererar. Det leder till att nanomaterialet deponeras från luften eller sedimenterar i akvatiska system.

Miljökorona

I akvatiska system kan makromolekyler adsorbera till nanomaterial och bilda en så kallad miljökorona. Makromolekyler består av biologiska föreningar som skapats av flora och fauna (Abbas et al., 2020). En studie gjord av Xu et al., 2020 delar in makromolekyler som adsorberar till nanomaterial, och bildar en miljökorona, i fyra huvudgrupper:

1. Naturligt organiskt material
2. Extracellulära polymera substanser
3. Proteiner
4. Ytaktiva ämnen, exempelvis tensider

Adsorption av biomolekyler kan ske då nanomaterial möter naturligt organiskt material, det vill säga växt- och djurdelar som håller på att brytas ner (Xu et al., 2020). Nanomaterial kan även möta extracellulära molekyler som utsöndras av mikrober och plankton. Dessa adsorberas då till nanomaterialets yta. De proteiner som nanomaterialet interagerar med i akvatisk miljö, kommer främst från kroppsvätskor från levande organismer som fiskar, eller ytaktiva ämnen från avloppsvatten.

Miljökoronan interagerar med den omgivande miljön och påverkar nanomaterialets biotillgänglighet och toxicitet för akvatiska organismer (Spurgeon et al., 2020; Xu et al., 2020). Miljökoronan kan beskrivas som en dynamisk enhet eftersom dess makromolekyler kan bytas ut och då förändra koronans egenskaper (Senapati et al., 2017). Nanomaterialets interaktion med makromolekylerna avgör hur snabbt miljökoronan bildas och vilka effekter, vilken stabilitet eller toxicitet den har (Abbas et al., 2020).

En miljökorona av naturligt organiskt material eller extracellulära polymera substanser har visat sig mildra de ekotoxikologiska effekterna till följd av att de stabiliserar nanomaterialet (Xu et al., 2020). En miljökorona av protein kan ge en större toxicitet eftersom proteinerna i koronan kan interagera med andra protein och funktioner hos organismen. Ytaktiva ämnen kan potentiellt också ge en högre toxicitet då de i sig själva ofta har toxiska egenskaper. Forskningen om miljökorona på nanomaterial och hur detta påverkar nanomaterialets öde och beteende i akvatiska system, är dock fortfarande i sin linda. Därmed finns ännu inte så mycket kunskap om detta område (Xu et al., 2020).

Kunskapsluckor

- När en nanopartikel hamnar i miljön kommer den att interagera och reagera med andra ämnen i miljön. Den kan då genomgå olika transformationsprocesser. Transformationsprocesserna påverkar nanomaterialets öde, biotillgänglighet och toxicitet. Kunskapen om dessa transformationsprocesser är inte tillräckliga. Kvalitativa och kvantitativa studier bör fokusera på att undersöka dels nanomaterials öde under naturliga miljöförhållanden, dels deras reaktionstider och hur länge nanomaterialet förväntas att stanna kvar i olika miljömatriser.
- Miljön kan ses som ett dynamiskt system där miljöförhållanden kan förändras över tid. Endast lite är känt om reversibla förlopp när nanomaterial väl har transformerats. Nanomaterial som aggregerat verkar kunna upplösas om miljöförhållandena förändras. Ännu behövs mer forskning kring hur nanomaterial beter sig då miljöfaktorer ändras.
- Växter kan ta upp nanomaterial via rötterna eller klyvöppningarna. Idag finns det begränsad kunskap om de potentiellt skadliga effekterna kopplade till nanomaterial som tagits upp av växter. Det behövs mer forskning om nanomaterials translokation, biotransformation och ansamling i vävnader, samt om effekterna av nanomaterial i livsmedelskedjan.
- Nanomaterial som hamnar i jord kan genomgå en rad olika transformationsprocesser. Mycket lite är känt om hur nanomaterial transformeras och om dess biotillgängliga och toxiska egenskaper i jord. Fler studier behövs om nanomaterials livscykel i jord. Det kräver dock specialiserade analysmetoder.
- En miljökorona bildas när olika ämnen binder till ett nanomaterials yta via adsorption. Det är känt att processen förändrar nanomaterialets egenskaper, men ännu behövs mer kunskap och forskning om exakt hur ytbeläggningen förändras och hur det påverkar nanomaterialets öde, toxicitet och biotillgänglighet.
- Nanomaterial kan adsorbera föroreningar. Föroreningen kan då färdas med nanomaterialet och tas upp av olika organismer. Mycket är ännu okänt om hur nanomaterial kan fungera som bärare av föroreningar och hur detta påverkar föroreningens biotillgänglighet och toxicitet. Mer forskning behövs kring vilka föroreningar som kan adsorberas till nanomaterial och vilka negativa effekter detta kan få på människa och miljö.
- Varje livscykelsteg för en nanomaterial, från produktion, användning och sluthantering kan leda till utsläpp i omgivande luft. Nanomaterial som kommer ut i luften utsätts i större grad för solljus och UV-strålning och har således större risk att genomgå fotokemiska förändringar. Ännu finns få vetenskapliga studier kring detta.

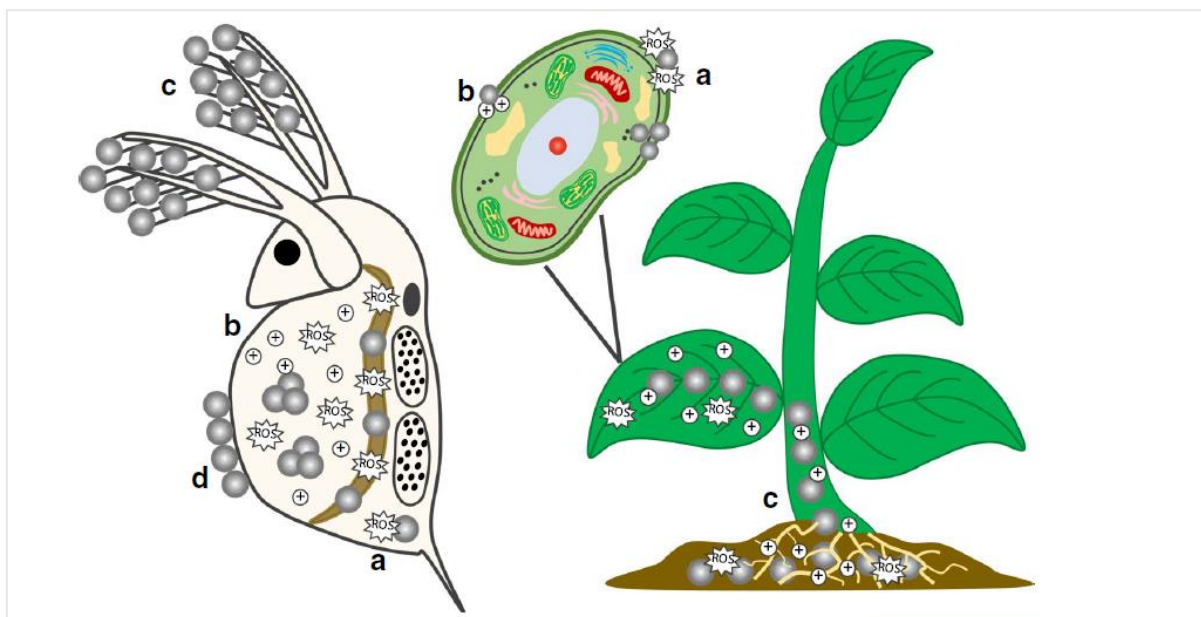
Ekotoxikologiska effekter

Idag är det främst nanomaterial med enklare strukturer som har blivit utvärderade ur ett ekotoxicitetsperspektiv (Schwirn and Völker, 2016). Nanomaterial kan ha en toxisk verkan på en organism, både direkt akut och på lång sikt. När nanomaterial ackumuleras i matriser som jord och vatten ökar risken för både akuta och kroniska effekter (Kabir et al., 2018). Nanomaterial kan även öka biotillgängligheten av andra ämnen genom att de fungerar som bärare av andra föroreningar.

I detta kapitel beskriver vi några av de akuta och långsiktiga effekterna av nanomaterial på olika organismer. Därefter beskriver vi kort i matrisform vad litteraturen redovisar om påverkan på ett antal olika organismer.

Akuta toxikologiska effekter

Eftersom nanomaterial är en mycket varierad grupp kemiska substanser går det inte att anta att de har någon generell effekt eller några generella toxiska mekanismer (Bundschuh et al., 2018). Samtliga idag kända toxiska mekanismer och "end points" som förekommer är troligtvis relevanta. Ett antal toxiska mekanismer är återkommande i litteraturen. Dessa är: oxidativ stress, frisättning av joner, internalisering (på eng. internalization) och biologisk ytbeläggning (Bundschuh et al., 2018), se figur 7.



Figur 7. Beskrivning av fyra ekotoxikologiska effekter som nanomaterial kan ge upphov till i akvatiska och terrestra system. De toxiska mekanismerna beskrivna i bilden är: a. bildning av fria syreradikaler som ger upphov till oxidativ stress, b. frisättning av joner, c. internalisering och d. biologisk ytbeläggning. Bilden är återproducerad med tillstånd från Bundschuh et al., 2018.

Oxidativ stress

Vid redoxreaktioner uppstår fria syreradikaler (ROS) som är toxiska för många organismer och kan skapa oxidativ stress (Bundschuh et al., 2018). Vissa typer av nanomaterial har potential att skada växter och djur genom att forma reaktiva syreföreningar som kan skada biologiska strukturer och vävnader.

Frisättning av joner

Vissa nanomaterial är kända för att avge joner när de löses upp. Detta kan ske under hela nanomaterialets livstid i akvatiska system. Jonerna som avges kan skada akvatiska djur och växter (Bundschuh et al., 2018). Ett nanomaterial som avger joner är silver. Många studier beskriver att nanosilver är toxiskt för flertalet organismer och jordlevande mikroorganismer. Studier tyder på att nanosilver och silverjoner har samma toxiska mekanism. På grund av att nanosilver har större partikelyta och kan upplösas och avge silverjoner tros silver i nanoform vara mer toxiskt än vanligt silver. Nanosilver som hamnar i avloppsvattnet genomgår ofta sulfidering och associerar där efter till slammet. När nanomaterialet har sulfidiserat blir det mindre toxiskt (Bundschuh et al., 2018).

Biologisk ytbeläggning

För nanomaterial som inte i någon del av livscykeln frisätter toxiska joner i akvatiska miljöer, kan en möjlig exponeringsväg vara att nanomaterial fäster eller adsorberas till en organisms yta (Bundschuh et al., 2018). Detta kallas även att nanomaterialet bildar en biologisk beläggning. När nanomaterialet fäster till en organisms yta kan detta påverka nanomaterialets förmåga att orsaka olika effekter hos organismen. Den biologiska ytbeläggningen kan påverka fotosyntes, näringsupptag och näringsämnesförflyttning i organismen.

Internalisering

Internalisering eller endocytos kan beskrivas som att molekyler som nanomaterial eller protein uppslukas av cellmembranet och dras in i cellen (Bannunah et al., 2014). Detta kan påverka en organisms vitala funktioner. Upptagshastigheten, vilket påverkar toxiciteten, beror på nanomaterialets egenskaper så som storlek och ytladdning och på rådande miljöförhållanden.

Långsiktiga effekter

Bioackumulering och biomagnifiering

Många nanomaterial är persistenta och därför kommer de att ackumuleras i miljön och finnas kvar under lång tid. Mot denna bakgrund behövs studier som undersöker de långvariga effekterna av nanomaterial (Schwirn and Völker, 2016).

Vissa nanomaterial kan bioackumuleras och biomagnifieras i organismer (Mortimer och Holden, 2019). Bioackumulering kan ske då en organism utsätts för kronisk exponering av nanomaterial. Upptag och ackumulering av ett nanomaterial kan ske både från partikelform och löst form av nanomaterial.

Grödor kan ta upp nanomaterial från jorden och transportera såväl materialet självt som dess transformationsprodukter till andra delar av växten inklusive frukten. Få studier har undersökt hur nanomaterial rör sig i näringskedjan. Det finns dock studier som visar hur nanomaterial kan röra sig från en primär konsument, som utsätts för nanomaterial, till en sekundär konsument som ätit upp den primära konsumenten. Ett sådant exempel är upptag av CeO_2 i nanoform från jord till zucciniblåd, som sedan ackumulerats i gräshoppor som ätit av växten. Gräshopporna har i sin tur ätits av en vargspindel (*Lycosidae*) varefter Ce sedan kunnat påvisas i vargspindeln. Liknande studier finns för nanomaterialet La_2O_3 (Mortimer och Holden 2019) och för nanoplaster av polystyren i akvatiska system (Cedervall et al., 2012). Dessa studier demonstrerar att

nanomaterial kan transporteras och ackumuleras i terrestra och akvatiska näringskedjor. Endast lite är känt om vilka nanomaterial som biomagnifieras genom näringskedjan och det går inte att dra några generella slutsatser om detta baserat på nuvarande kunskapsläge (Kemikalieinspektionen, 2007).

Ekotoxikologiska effekter på ekosystem

Av tillgängliga studier om ekotoxikologiska effekter på organismer som utsätts för nanomaterial berör de flesta vattenlevande organismer (Xu et al., 2020). Endast få studier finns idag om nanomaterials toxicitet för jordlevande organismer (Schwirn and Völker, 2016). En anledning kan antas vara att den främsta spridningsvägen för nanomaterial är via luften (Abbas et al., 2020). Studier gjorda på fotokatalytiska aktiva former av titandioxid i nano-form visar att toxiciteten ökar då materialet utsätts för solljus (Schwirn and Völker, 2016). Vissa nanomaterial får således en högre toxicitet då de befinner sig i luften. Det är främst första generationens nanomaterial som hittills adresserats gällande toxiska effekter. Det råder brist på studier som utvärderar komplexa nanomaterial ur ett ekotoxicitetperspektiv, men man vet att organismer ofta är olika känsliga för exponering av kemikalier vid olika stadier av sin livscykel (Besha et al., 2020). Många av de nanomaterial som ändå studerats visar på måttlig, låg eller ingen toxicitet för organismer som utsätts för en kortvarig exponering. Undantaget är nanomaterial i jonform så som silverjoner eller zinkjoner i akvatiska miljöer. Där bedöms toxiciteten som hög för vattenlevande organismer (Schwirn och Völker, 2016).

Det är svårt att förutsäga hur ett ekosystem kommer att reagera då det utsätts för nanomaterial. Exponering av akvatiska system kan leda till strukturella och funktionella förändringar. Dock behövs relativt höga koncentrationer av nanomaterial för att dessa effekter ska bli märkbara. Effekterna från exponeringen kan exempelvis röra hur väl fotosyntesen fungerar eller hur biologiskt material bryts ned. Nanomaterial kan påverka arter både direkt och interaktionen mellan arter på olika trofiska nivåer. Ännu har inga studier adresserat hur mekanismer som bidrar till funktionella och strukturella förändringar påverkar näringsväven och ekosystemet (Bundschuh et al. 2018). Ett exempel på förändring i ekosystemet återfinns hos alger som adsorberat nanomaterial via en biologisk ytbeläggning som leder till att algerna sedimenterar snabbare. Denna ökade sedimentering gör att pelagiska djur behöver investera mer energi och söka sin algföda närmare botten och i bottensedimentet (Bundschuh et al., 2020). Det finns även studier som visar att akvatiska organismer som utsätts för kortvarig exponering av vissa typer av nanomaterial förändrar sitt beteende när de söker efter föda. Exponeringen kan även öka eller minska deras flyktbenägenhet (Schwirn and Völker, 2016).

Studier visar att det finns negativa samband mellan titandioxid i nanostorlek och biodiversitet för jordlevande organismer (Schwirn and Völker, 2016). Exponering för nanomaterial tros leda till minskad reproduktion, vilket kan bero på att nanomaterial påverkar eller förändrar hormoner (Bundschuh et al 2018). Det finns även studier som tyder på att jordlevande organismer undviker jord som är kontaminerad med nanomaterial.

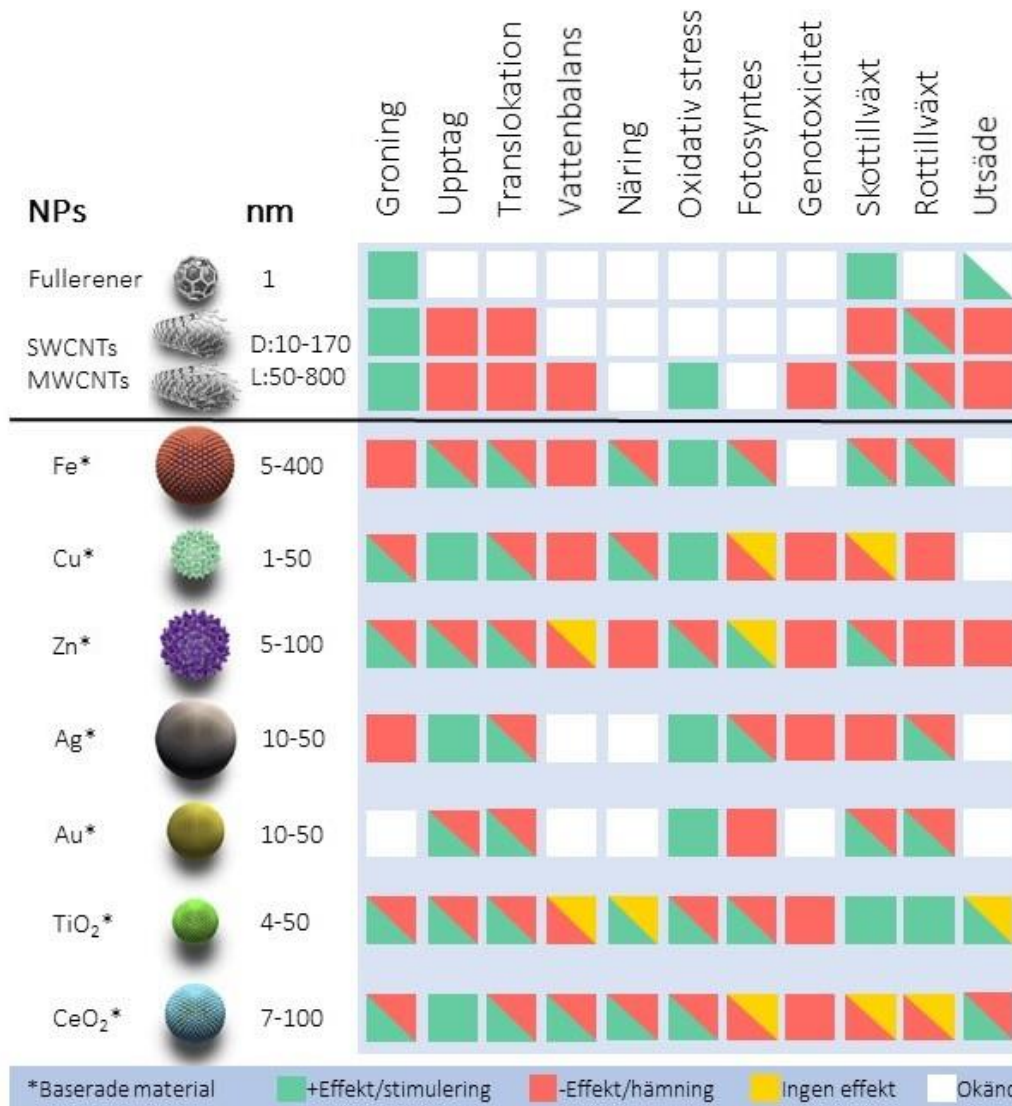
Silver kan förekomma i olika former efter att ha transformerats i miljön. Eftersom sulfidiserat nanosilver, nanosilver och silverjoner kan förekomma i rötslam från reningsverk som sprids på jordbruksmark kan detta leda till att jordlevande mikroorganismer blir direkt exponerade (Bundschuh et al., 2018). Mikroorganismer i jorden är olika känsliga. Kvävefixerande organismer

är en av de känsligaste grupperna för nanomaterial och dessa kan påverkas negativt även av sulfiderade silvernanomaterial, vilka annars anses ha låg toxicitet (Kraas et al., 2017).

Nanomaterial kan tas upp av växter. Studier på växter som vete och gurka har visat att sulfidiserat silver förflyttas från rötter till blad, att tillväxten påverkas och att växtens försvarssystem aktiveras (Bundschuh et al., 2018). Det har också visats att kopparoxid i nanoform påverkar växten på ett annat sätt än vad kopparjoner gör. Kopparoxid i nanoform reducerar rotlängden och stimulerar rothårstillväxten men påverkar inte tillväxthastigheten för skott. Kopparjoner däremot reducerar både rot och skotttillväxt. Liknande effekter har observerats för zinkoxid i nanoform. För jordorganismer som nematoder verkar nanopartiklar av zinkoxid ha högre toxicitet än zinkjoner. Det går därmed inte att dra några generella slutsatser om toxicitet från metalljoner som avgår från nanomaterialet jämfört med den toxicitet som nanomaterialet själv ger upphov till (Bundschuh et al., 2018). Toxiciteten för joner respektive nanomaterial beror på en rad faktorer: det biologiska systemet, beläggning, egenskaper hos nanomaterialet och miljöförhållanden, exempelvis halten av naturligt, organiskt material.

Studier som genomförts under en längre tid har undersökt upptag av zinkoxid i nanoform från jordbruksmark i olika växter. Dessa visar ett samband mellan upptag och jordens pH. Om jorden har ett lägre pH ackumuleras en högre halt zink i växterna och växterna utsätts för högre grad av oxidativ stress (Bundschuh et al., 2018).

En artikel av Zuverza-Mena et al., 2017 har sammanställt flera studier om hur olika nanomaterial påverkar växter, se figur 8. Resultatet visar på utmaningen att bestämma hur nanomaterial påverkar växter. Påverkans effekten beror på nanomaterialets koncentration samt växtarten. Figuren visar att nanomaterial bland annat har effekt på växters förmåga att gro, deras vattenbalans, fotosyntes, näringsupptagningsförmåga och tillväxt. Bilden tydliggör att olika nanomaterial påverkar växter på olika vis. I många fall är det ännu inte utrett om nanomaterialet har en hämmande eller stimulerande inverkan på växten. Eller om det inte påverkar växten alls. Mer forskning behövs på detta område.



Figur 8. Översikt av hur olika typer av nanomaterial kan påverka olika funktioner hos diverse typer av odlade växter. Bilden är modifierad från Zuverza-Mena et al., 2017.

Studier på alger tyder på att vi ännu inte vet hur dessa reagerar till följd av att de utsätts för nanomaterial. Men mycket tyder på att alger som exponeras för nanomaterial kan utsättas för oxidativ stress. Det minskar alg tillväxten och celltätheten. Den toxiska effekten är starkt kopplad till dos och koncentration (Chen et al., 2019). Andra studier visar att nanomaterial påverkar algers och akvatiska växters fotosyntetiska pigmentkomposition. Förändringen tros vara transgenerationell och påverka växternas och algernas förmåga till fotosyntes (Bundschuh et al., 2018). Studier tyder även på att alger i viss mån har utvecklat en försvarsmekanism. Genom en biobarriär kan de förhindra nanomaterial att ta sig in i cellerna (Chen et al., 2019).

Undersökningar av små, vattenlevande hinnkräftor, daphnier, visar på att daphniernas simbeteende påverkas när de har en biologisk ytbeläggning av nanomaterial. Denna och andra effekter kan vara kroniska (Bundschuh et al., 2018). Andra studier har visat att daphnier med biologiska beläggningar av nanomaterial i form av TiO₂ och Fe₃O₄ påverkas akut. Beläggningen verkar hämma djurens förmåga att ömsa skinn, vilket leder till döden. Långsiktiga effekter av nanomaterial på ryggradslösa djur har endast studerats för ett fåtal nanomaterial, så som titandioxid, zinkoxid och silver. Studierna har visat att nematoder och daphnier som utsätts för

nanomaterial av titandioxid, silver och guld får färre avkommor. Sett över många generationer ger det ökad dödlighet och nedsatt reproduktion (Schwirn and Völker, 2016).

Kunskapsluckor

- Användningen av nanomaterial går allt mer från enkla till komplexa. Samtidigt saknas studier om komplexa nanomaterials toxiska effekter. De ekotoxikologiska studier som finns, har utförts främst på enkla nanomaterial. Det behövs nya ekotoxikologiska studier som fokuserar på effekterna av komplexa nanomaterial.
- Vissa nanomaterial är persistenta och kommer att ackumuleras i miljömatriken. Därför behövs studier som undersöker de långvariga effekterna av exponering, även vid låga doser studeras.
- De senaste åren har flera studier av bioackumulering och biomagnifiering av nanomaterial publicerats. Dessa studier är dock svåra att jämföra med varandra eftersom de utförts med olika analysmetoder. Det finns ett behov av ett uniformt och därmed jämförbart sätt att uppskatta bioackumulering och biomagnifiering.
- I ett ekosystem påverkar organismer varandra. Eftersom olika organismer har olika funktionella och strukturella egenskaper, kan deras funktion förändras när de utsätts för nanomaterial. Ännu saknas kunskap om mekanismerna som bidrar till funktionella och strukturella förändringar och hur dessa påverkar näringsväven och ekosystemet. Fler studier på detta område behövs.
- Nanomaterialets biotillgänglighet och toxicitet påverkas både av dess egenskaper och av rådande miljöförhållande. Det är viktigt att förstå vilka förhållanden som leder till hög biotillgänglighet. Detta för att kunna förutspå de ekotoxikologiska effekterna i en organism eller ekosystem. Det behövs därför studier som kartlägger sambandet mellan biotillgänglighet, nanomaterials egenskaper och yttre miljöfaktorer.

Hantering av miljörisker kopplade till nanomaterial

Det är svårt att göra allmänna uttalanden om nanomaterialens effekter på hälsa och miljö. Detta eftersom nanomaterial är en mycket mångfacetterad grupp av kemiska substanser. De potentiella miljöriskerna måste bedömas från fall till fall (Fadeel et al., 2018). I detta kapitel beskriver vi utmaningarna med att göra miljöriskbedömningar av nanomaterial och hur man i utvecklingen av nya produkter kan jobba för produkter som är säkra under hela produktens livscykel.

Miljöriskbedömningar

För att kunna göra pålitliga riskbedömningar av nanomaterial behövs uppskattningar av de koncentrationer som har ekotoxikologiska effekter i miljön. Därtill måste koncentrationerna bedömas i olika miljömatriser, miljöexponering (Schwirn och Völker, 2016). Vad gäller riskbedömningar krävs mer forskning på de långsiktiga effekterna av nanomaterial. Vidare behöver effekter på mark- och sedimentlevande organismer utvärderas och riskbedömas. Vad gäller miljöexponering krävs mer information om nanomaterials transformationsprocesser så som agglomerering, upplösningshastighet kopplat till olika miljöfaktorer och vad som händer då de förändras. Dessa parametrar måste i sin tur införlivas i miljöexponeringsmodellerna.

Nya tillämpningar av nanoteknik medför sannolikt nya risker och faror. Genom att införa principerna för så kallad Safe by Design redan under designstadiet eller i forsknings- och utvecklingsfasen av en produkt är det möjligt att åtgärda sådana faror proaktivt. Safe by design syftar till att produkter redan i designfasen ska designas hållbart och säkert (van de Poel, I., och Robaey, Z., 2017).

En av de största utmaningarna för tillsynsmyndigheter är hur regleringsprocesser, som är tillräckligt robusta för att hantera det ständigt föränderliga landskapet av nya nanomaterial, ska utformas och implementeras (Soeteman-Hernandez et al., 2019). Trovärdigheten hos ett sådant regleringssystem, som stöds av implementeringen av Safe by Design, är avgörande för industrin. Men för att industrin ska acceptera behovet av reglering krävs att införandet av reglerna sker kostnadseffektivt och snabbt. För att göra en korrekt riskbedömning av risker och faror med nanomaterial är det även viktigt att se till produkters livscykelperspektiv (Fadeel et al., 2018).

För att kunna göra en bedömning av faror och risker i miljön kopplade till utsläpp av nanomaterial, krävs modeller för att uppskatta materialflöden, öde och transport samt upptag / biotillgänglighet (Sørensen et al., 2019; Schwirn and Völker, 2016). Idag finns mer än 500 verktyg tillgängliga för säkerhetsbedömning av nanomaterial som kan kategoriseras i fem modeller för miljöriskbedömning (Sørensen et al., 2019):

- i. Flödesmodeller som simulerar nanomaterialflöden till miljön från olika källor, samt deras transport mellan olika miljömatriser.
- ii. Öde- och transportmodeller som simulerar hur nanomaterial rör sig inom och mellan olika miljömatriser och nanomaterialstransformationer som kan påverka deras tillstånd och form i miljön.
- iii. Riskbedömningsmodeller som uppskattar effekterna av exponering för nanomaterial hos olika arter.
- iv. Upptags- / biotillgänglighetsmodeller som bedömer upptag och ackumulering av nanomaterial i organismer.
- v. Riskbedömningsmodeller som uppskattar den potentiella miljörisken för nanomaterial.

Modellerna kan kopplas till olika innovationssteg vid skapandet av nya nanomaterial.

Tre kriterier har pekats ut i studien av Sørensen et al., 2019, som kritiska vid riskbedömning av ett nanomaterial:

- i. Tid / kostnad
- ii. Expertisnivå för att använda modellen
- iii. Möjlighet att jämföra riskbedömningsmodeller med PEC och PNEC.

Vid riskbedömning av nanomaterial är det viktigt att känna till hur snabbt materialet transformeras vid olika miljöförhållanden och miljömatriker, samt hur ekotoxiska mekanismer och biotillgänglighet påverkas. Både rådande miljöförhållanden och miljömatriker påverkar således utfallet av en riskbedömning för ett nanomaterial (Mortimer och Holden 2019). "Predicted no-effect concentration", PNEC är koncentrationsgränsen under vilken inga negativa effekter av exponering i ett ekosystem förväntas. PNEC-värden är alltså en ämneskoncentration under vilken ett ämne sannolikt inte kommer att ha någon toxisk effekt. PNEC-värden används ofta för att beräkna ett ämnes så kallade riskkvot. Värdet beräknas genom att den förväntade koncentrationen av ett ämne "Predicted environmental concentration", PEC divideras med PNEC, se ekvation nedan.

$$\text{Riskkvot} = \text{PEC}/\text{PNEC}$$

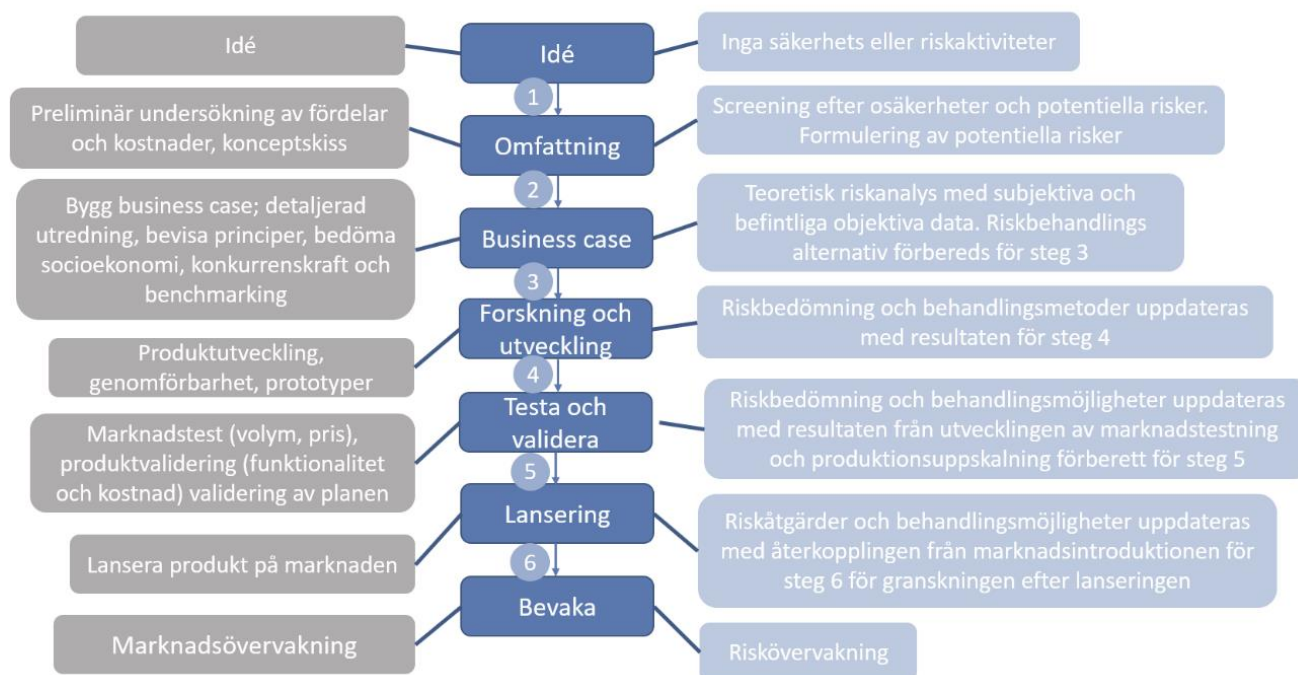
Om riskkvoten är under 1, förväntas en låg risk att ämnet har skadliga effekter på organismer eller miljöpåverkan. Om riskkvoten däremot är över 1, finns det en risk att organismer i miljön tar skada eller att ämnet orsakar miljöpåverkan (Walker et al., 2012).

För nanomaterial saknas i stor utsträckning robusta PNEC-värden (Schwirn et al., 2020).

En huvudorsak är att tillgängliga data främst bygger på akut ekotoxicitet. Data saknas däremot ofta för långsiktiga effekter. Dessutom saknas ofta information om faktisk exponering för nanomaterial.

PNEC värden behövs bland annat för att fullfölja registreringen av ett material på den europeiska marknaden i enlighet med REACH. REACH är den europeiska kemikalielagstiftningen och står för registrering, utvärdering och tillstånd av kemiska substanser (registration, evaluation, authorisation of chemical substances). Eftersom PNEC-värden i många fall saknas är det svårt att göra bra riskbedömningar av nanomaterial. Då REACH-förordningen numera inkluderar krav på att ett ämnes nanoform ska utvärderas vid registreringar förväntas denna kunskapslucka minska med tiden.

För att kunna identifiera potentiella risker och riskhanteringsåtgärder i tidiga produktutvecklingsfaser behövs enkla modeller. Med dem blir det möjligt att säkerställa risker kopplade till nanomaterial och de kan användas säkert utan ökade kostnader och resursbehov som hindrar innovation. I figur 9 presenteras en modell som underlättar identifiering av risker i olika stadier av produktutveckling.



Figur 9. Översikt över produktinnovationsaktiviteter (grå) och säkerhetsrelaterade aktiviteter (ljusblå) rapporterade av EU:s sjunde ramprogramms projekt "Nanoreg II" i de olika stadierna av produkt-innovationsprocessen (mitten mörkblå). Denna process tar endast hänsyn till vissa delar av nanomaterialets livscykel och omfattar inte användningsfasen och sluthanteringsfasen. Bild modifierad från Sørensen et al., 2019.

En artikel av Fadeel et al., (2018) tar upp vilken typ av organisation som är nödvändig för att bedöma miljö- och hälsorisker av nanomaterial. Forskarna pekar på ett behov av harmoniserade metoder för att ta fram data så som exponeringsvärden och PNEC. Denna data ska samlas på en gemensam plats och vara både sökbar och pålitlig. Den kan sedan användas för att ta fram modeller, bedöma risker med mera. Dessa data ska dessutom, menar forskarna, kunna användas av både företag och myndigheter. När denna interna organisation är på plats behöver ett samarbete upprättas med företag och myndigheter kring finansiella medel, programvaror och verktyg. Först när dessa delar är på plats är det möjligt att göra en pålitlig riskbedömning av nanomaterial.

Kunskapsluckor

- Riskbedömning av nanomaterial är avgörande för att kunna bedöma effekten på organismer och miljö. För att kunna göra riskbedömningar av nanomaterial krävs information/data om farobedömningar och exponeringsbedömningar. Fler studier behövs om långsiktiga effekter av nanomaterial på organismer och miljön. Även studier som undersöker effekter på mark- och sedimentlevande organismer behövs.
- Dagens miljöriskbedömningar och regelverk baseras framför allt på forskningsresultat för opåverkat nanomaterial och för relativt enkla miljösystem. Men dessa blir inte korrekta eller tillämpbara eftersom verkliga förhållanden ofta är mycket mer komplexa och dynamiska. Mer forskning behövs på metoder för riskbedömning av nanomaterial i komplexa och dynamiska system.
- Generellt finns det lite kunskap om hur markegenskaper påverkar nanomaterials öde. Detta är av särskild vikt då exempelvis slamspridning är en vanlig gödningsmetod i Sverige. Slammet kan innehålla nanomaterial. För att kunna riskbedöma slamspridning med nanomaterial är det viktigt att förstå markegenskapernas påverkan på nanomaterialets öde. Mer forskning behövs avseende detta.
- PNEC-värden är avgörande för att kunna beräkna riskkvoter och bedöma risken för olika nanomaterial i miljön. För nanomaterial finns få PNEC-värden framtagna. Det behövs fler studier som tar fram och säkerställer PNEC-värden för olika nanomaterial.
- Safe by design fokuserar på att produkter redan i designfasen ska designas hållbart och säkert. Safe by design är viktigt att ha i åtanke för att göra tekniska applikationer säkrare genom att ha fokus på kända risker och förväntade scenarier. För att vi inte ska gå miste om viktiga tekniska innovationer, behövs modeller som väger risker mot möjligheter.

Diskussion

Nanomaterial kan släppas ut under en produkts hela livscykel (Arvidsson, 2015; Bundschuh et al., 2018). Eftersom användningen av nanomaterial i vårt samhälle troligtvis kommer att öka (Gottschalk et al., 2020; Schwirn, and Völker, 2020), är det viktigt att förstå var i livscykeln som utsläpp av nanomaterial till miljön sker. Då är det möjligt att göra prioriteringar för att förhindra de största utsläppen.

Idag baseras information om mängden nanomaterial som har ansamlats i olika miljömatriser oftast på beräkningar och antaganden (Gottschalk et al., 2015). För att kunna avgöra hur sanningsenliga dessa modeller är behöver man dels mäta, dels ta reda på hur stora volymer av nanomaterial som släpps ut till miljön. Kunskap om hur mycket nanomaterial som används och cirkulerar i samhället, är viktigt för att kunna göra pålitliga modeller, riskbedömningar, och för att förutspå konsekvenser av ett läckage av nanomaterial till miljön. En dynamisk materialflödesmodell krävs för att kunna göra en mer realistisk uppskattning/bedömning av nanomaterialsflöden till miljön. Modeller ska vara till för att visa en förenklad bild av verkligheten men måste fortfarande vara relevanta. För att kunna avgöra hur stora kvantiteter av nanomaterial som släpps ut och finns i miljömatriser som jord, vatten och luft, måste uppskattningar alltid kompletteras med analyser. Det är också viktigt att förstå i vilken form som nanomaterialen släpps ut. Formen påverkar nämligen hur nanomaterialen beter sig och vilket öde de får i miljön. När nanomaterial redan har hamnat i miljön är det viktigt att förstå hur de transporteras och i vilka miljömatriser de kan förväntas hamna eller ackumuleras i. Nanomaterial kan transporteras som primär partikel, aggregat, suspension med mera. För att kunna förutspå miljöeffekter av nanomaterial är det viktigt att veta hur länge de uppehåller sig i olika matriser, hur persistenta de är och hur de transformeras.

Sedan 2019 ska alla som tillverkar eller importerar anmälningspliktiga kemiska produkter innehållande nanomaterial anmäla detta till produktregistret hos Kemikalieinspektionen. I detta register ska även nanomaterialets egenskaper så som storlek, funktion, ytladdning med mera redovisas (Kemikalieinspektionen, 2020b). Europeiska kemikaliemyndigheten (ECHA) har infört ett liknande register inom REACH där alla som tillverkar eller importerar nanoformer ska informera ECHA om detta (ECHA n.d). Dessa två register kommer att öka kunskapen både om vilka nanomaterial som förekommer, och i vilka volymer de förekommer i vårt samhälle. Men registren blir även värdefulla för att förklara varför producenter/leverantörer väljer att tillsätta nanomaterial till olika produkter. Kunskapen om nanomaterials funktion i produkter höjs därmed.

För att kunna göra REACH-registreringar av ett ämne i nanoform krävs PNEC-värden. Ett stort kunskapslyft väntas när värdena blir tillgängliga för olika nanomaterial. Det innebär att informationen om ett nanomaterials potentiella miljöpåverkan blir tillgänglig. Även andra toxikologiska värden kommer att bli tillgängliga, vilket ytterligare kommer att öka kunskapen och förståelsen om nanomaterial. Detta ger information om varje enskilt nanomaterial, och eventuellt även en möjlighet att upptäcka om något nanomaterial är mer hälso- och miljöfarligt och bör bytas ut till ett likvärdigt, men mindre skadligt, alternativ.

Produktregistret och REACH omfattar dock inte varor som innehåller nanomaterial. Det finns mycket knapphändig kunskap om varor med tillsatta nanomaterial. Dels saknas information om vilka produkter som innehåller nanomaterial, dels är det svårt att veta vilka nanomaterial som förekommer och vilken funktion de har. Detta gäller särskilt importerade varor från länder utanför EU. Genom kunskap om i vilka applikationer som nanomaterial förekommer kan vi förutspå var i

livscykeln nanomaterial kan släppas ut till miljön och hur dessa varor ska hanteras under hela dess livscykel, inklusive avfallshantering.

Att kunna analysera nanomaterial i olika miljömatriser är en förutsättning för att kunna göra rimliga och riktiga uppskattningar av nanomaterialets öde och beteende samt för att bedöma toxicitet, miljöpåverkan, saneringsmöjligheter och föroreningar. Analyserna är också viktiga för att kunna övervaka och följa utvecklingen av nanomaterial i miljön. Mot denna bakgrund är en grundläggande förutsättning att det finns relevanta och validerade analysmetoder för nanomaterial. Analysmetoder behövs dels för olika typer av nanomaterial, dels för olika miljömatriser. Metoder behövs även för att kunna skilja tillverkade nanomaterial från naturliga nanomaterial. Generellt sett verkar det som att det är enklast att analysera nanomaterial i luft. Näst enklast är det att analysera nanomaterial i vatten, men det är svårare i jord. Detta eftersom jord är en komplex matris med många ingående ämnen och komponenter.

Dagens metoder för att detektera och kvantifiera nanomaterial fungerar enbart- eller optimalt i laboratorium (Zhang et al., 2019). Det är viktigt att förbättra och utveckla analysmetoder så att dessa passar för att analysera nanomaterial direkt i de olika miljömatriserna. Analysmetoderna måste också standardiseras så att det blir möjligt att få fram jämförbara resultat. Tillförlitliga och väl anpassade analysmetoder är grundläggande för att förstå hur och i vilken omfattning nanomaterial sprids i olika miljömatriser, samt för att i förlängningen kunna bedöma om och hur stort miljöhot ett tillverkat nanomaterial utgör.

Bra analysmetoder är även en förutsättning för att kunna validera modeller av flöden och ansamlingar av nanomaterial i miljön. Så länge det inte är möjligt att kvantifiera nanomaterial vid de naturliga koncentrationerna och urskilja dem från de naturliga (bakgrunds)partiklarna, utgör de modellerade koncentrationerna den enda tillgängliga källan till exponeringsinformation (Sun et al., 2016). Det finns behov av metoder som mäter faktisk halt på olika platser och i olika miljömatriser. För att detta ska kunna vara möjligt behöver man arbeta fram provtagnings- och analysmetoder. Koncentrationer i miljön är viktig information vid miljörisksbedömningar och för att finna tröskelvärden som visar när organismer påverkas negativt.

Standardiserade metoder för mätning av nanomaterial i olika miljömatriser skulle också möjliggöra ett övervakningsprogram för nanomaterial i miljön. Miljöövervakningsprogram är till för att ge tidiga varningar och varna för när miljöhot dyker upp på nya platser eller i tidigare okända sammanhang (Granqvist, 2020). Det vore mycket värdefullt att kunna följa hur olika slags nanomaterial förflyttar sig och förändras i olika miljömatriser, samt hur de ansamlas över tid. Övervakningsregister finns redan för ett stort antal olika ämnen i olika matriser. Det är idag Naturvårdsverket som sköter dessa register. Ett liknade register för nanomaterial hade varit önskvärt.

Nanomaterials miljömässiga öde styrs i allra högsta grad av dess egenskaper samt av rådande miljöförhållande. Det är ovanligt att nanomaterial förekommer i primär form i miljön. Oftast transformeras de efter utsläpp. Transformationsprocesserna kan vara kemiska, fysiska eller biologiska. När de väl hamnat i miljön kommer nanomaterialen att transformeras, antingen där i miljön eller i organismer. Ett nanomaterial kan ofta ha flera olika transformationsprocesser. Vilken process det genomgår bestäms framför allt av omgivande miljöförhållande och hur det samspelar med nanomaterialets egenskaper. Ett belysande exempel är silver som i nano-form kan oxidera, sulfidisera eller upplösas och avge joner. Beroende på vilken transformationsprocess som sker, kan biotillgängligheten och toxiciteten öka eller minska. Silver som genomgår

upplösning, avgång av joner, får ökad toxicitet. Om silvret däremot sulfidiserar, minskar dess toxicitet, eftersom det blir stabilt och steriskt hindrad. Det är således svårt att förutspå vilken transformationsprocess som ett nanomaterial kommer att genomgå.

Ju mer komplext ett nanomaterial blir eller ju mer komplex den omgivande miljön är, desto svårare är det att förutspå hur nanomaterialet kommer att bete sig då det hamnar i en organism eller i miljön (Teunenbroek et al., 2017). Informationen är ännu begränsad, och för att kunna förutspå miljöeffekter av hur komplexa nanomaterial interagerar med biologiska och geokemiska system behövs mer forskning. Sådan kunskap behövs för att undvika skadliga effekter i miljön.

Ett nanomaterial kan transformeras ett flertal gånger. Det finns begränsad kunskap om hur redan transformerade och stabila nanomaterial reagerar när miljöförhållandena förändras. Troligtvis är detta ett reversibelt förlopp som vid ändrade miljöförhållanden skulle kunna frigöra nanomaterial och öka biotillgängligheten och toxiciteten för ett tidigare stabilt och icke reaktivt nanomaterial.

Miljökoronan tros vara av hög fältrelevans för nanomaterials biotillgänglighet och toxicitet. Bildandet av en miljökorona är en vanlig transformationsprocess. Processen är dynamisk och påverkas av omgivande miljöförhållande. Ett nanomaterial blir ofta mindre toxiskt när det kapslas in, men för miljökoronan avgörs toxiciteten av de omgivande ämnen som ingår i miljökoronan.

De ekotoxikologiska mekanismerna av nanomaterial är antagligen många fler än vad som beskrivs i kapitlet akuta effekter (Bundschuh et al., 2018). Eftersom nanomaterial är en mycket mångfacetterad grupp av kemiska substanser, har olika nanomaterial troligtvis även olika toxiska effekter. Det går därmed inte att dra några generella slutsatser angående ekotoxikologiska mekanismer och nanomaterial. Ett nanomaterials toxicitet avgörs av dess biotillgänglighet och hur lätt det är för en organism att ta upp ämnet. Toxiciteten bestäms även av nanomaterialets inneboende egenskaper, så som storlek, form och ytbeläggning mm, samt omgivande miljöförhållande. Organismens tillstånd spelar roll, eftersom känsligheten för toxiner varierar i olika stadier av livscykeln. Generellt sett är tidiga livcykelstadier mer känsliga för påverkan. Även exponeringsväg spelar roll för hur ett nanomaterial tas upp av en organism och påverkar dess toxiska effekt.

Det är viktigt att studera de mest använda nanomaterialen, eftersom dessa troligtvis kommer att förekomma i högst koncentrationer i miljön. Eftersom utvecklingen går mot användning av komplexa nanomaterial, behövs tillförlitliga ekotoxikologiska studier av dessa.

Idag har vi svårt att avgöra hur mycket nanomaterial som finns i vår miljö och därmed om koncentrationen kan utgöra en fara. Därför bör tröskelvärden för skadliga effekter av nanomaterial tas fram.

Än så länge finns analytiska tekniker för att mäta nanomaterial i ursprunglig form, men de räcker inte till eftersom nanomaterial ofta transformeras snabbt då de släpps ut i miljön. Den transformerade nanomaterialsprodukten är därför svår att uppmäta i miljön och organismer (Abbas et al., 2020). Vetenskapliga studier redovisar sällan om det är rena eller transformerade nanomaterial som undersöks.

Nanomaterial kan påverka hela ekosystem och ge upphov till funktionella och strukturella förändringar. Det beror på att ekosystem är dynamiska system där alla organismer påverkar varandra. Detta gäller exempelvis då alger via adsorption sedimenterar och tvingar födosökande djur att ändra beteende och nu leta föda nära botten (Schwirn och Völker, 2016). Forskningen har ännu inte adresserat hur detta påverkar ekosystem på lång sikt. Långsiktiga effekter av exponering av nanomaterial behöver studeras på individnivå, populationsnivå och på ekologiska samhällen.

En förutsättning för omställning från en linjär ekonomi till en cirkulär, är rena och giffria materialflöden. Om vi inte slutar med att tillsätta miljö- och hälsoskadliga ämnen i produkter blir det omöjligt att uppnå miljömålet Giffri miljö och omställningen till en cirkulär ekonomi. En av förutsättningarna för detta är dock att det finns robusta toxikologiska värden för nanomaterial. Dessa saknas ofta idag. Redan i utvecklingsfasen måste det säkerställas att produkten blir återanvändbar och återvinningsbar. Kemikalieinspektionens rapport "Giffri från början" visar nya etappmål för miljömålet Giffri miljö. Fokus är att skador på människa och miljö ska kunna förebyggas. Rapporten lyfter vikten av att fortsätta öka kunskapskraven för ämnen som nanomaterial. Det är viktigt, enligt rapporten, att se produkten ur ett livscykelperspektiv. Då kan produktens funktion behållas samtidigt som den också tillverkas för att vara säker och ha bästa möjliga materialval ur ett miljö- och hälsoperspektiv. Vidare är det viktigt att det finns en transparens i tillverkningen så att ingående ämnen är kända. Safe by Design är ett koncept för just detta som utvecklats inom flera projekt och EU-initiativ. Safe by Design har två huvudmål: dels att göra produktutvecklare medvetna om risken med vissa material, dels att ta fram regler för designen så den kan göras så säker som möjligt utan att produktens funktion förloras (Teunenbroek et al., 2017).

Idag saknas miljöriskbedömningar av nanomaterial nästan helt. Det är ett stort glapp mellan tidpunkten då en ny produkt innehållande nanomaterial saluförs till när produkten hunnit få en riskbedömning enligt kraven i REACH-registreringen (Teunenbroek et al., 2017). För att göra en miljöriskbedömning som uppfyller kraven i REACH ställs bland annat krav på PNEC-värde. Men detta saknas ofta för nanomaterial. Fullvärdiga och pålitliga miljöriskbedömningar kräver att bedömaren har djupare förståelse för nanomaterialens toxiska mekanismer, spridningsvägar och toxiska effekter i den aktuella organismen (Teunenbroek et al., 2017).

Många små och medelstora företag har sämre förutsättningar för att kunna göra bra och säkra riskbedömningar. För dessa är det viktigt att det även finns enklare modeller och tillförlitliga data tillgängliga så att de kan miljöriskbedöma sina produkter. Kunskapshöjande åtgärder krävs nu för att ge små och medelstora företag förutsättningar att kunna göra relevanta riskbedömningar och avvägningar då de designar, producerar, använder eller köper in produkter innehållande nanomaterial. Enbart genom implementering av denna typ av kunskap och riskbedömningar kan vi säkra en hållbar utveckling av nanoteknologi som möter och stöder hållbarhetsmålen.

Författarnas rekommendationer

Författarna till denna rapport har haft som en separat uppgift att identifiera och föreslå områden där det finns kunskapsluckor och hur dessa skulle kunna överbryggas. Detta resulterade i nedanstående summering.

Nanomaterial är en bred grupp med kemiska substanser. I miljön samspelar de med andra substanser och rådande miljöförhållande. Idag finns det forskning som studerar enskilda material eller användningsområden, emedan forskning som undersöker ett bredare perspektiv och komplexa miljömatriser i stort sett saknas. Det saknas även konsensus kring nanomaterialens miljöeffekter. De flesta studier som finns att tillgå idag ger istället indikationer på hur nanomaterial kan påverka miljön och vilken effekt de kan ha på olika organismer. Dagens forskning är fokuserad på laboratoriestudier. Det behövs forskning som behandlar nanomaterial i miljö och organismer samt effekterna av nanomaterial både på individuell, populations och ekologisk samhällsnivå.

För att kunna avgöra miljöeffekterna av nanomaterial behöver man ta fram robusta analysmetoder som är pålitliga och ger jämförbara resultat. Standardiserade analysmetoder behövs för att vi ska kunna mäta koncentrationer av nanomaterial i olika miljömatriser och kunna följa hur nanomaterial förändras och ansamlas över tid. Även analysmetoder för att urskilja tillverkade nanomaterial från naturliga nanomaterial och detektera transformationsprodukterna av ett nanomaterial är nödvändigt.

Med robusta analysmetoder kan man kvantifiera hur mycket nanomaterial som förekommer i samhället. Genom att mäta hur mycket nanomaterial som finns i olika miljömatriser kan man verifiera modeller som beräknar hur transporten sker mellan olika miljömatriser och storleksordning på volymer. När denna information finns tillgänglig kan modellerna användas för att identifiera i vilka miljömatriser som ansamling sker, och därmed var risk för höga koncentrationer och potentiella miljöeffekter föreligger.

Studier som belyser ekotoxiska mekanismer hos nanomaterial bör beakta att nanomaterial är en mycket bred grupp av kemiska substanser och inga generella toxiska mekanismer kan antas. Miljöförhållanden är dynamiska och därmed kan transformationprocesser av ett nanomaterial vara reversibla. Vilka nanomaterial och miljöförhållande detta gäller för är idag osäkert. Mer forskning krävs för att kartlägga hur dynamiska förhållande påverkar nanomaterial och dess toxicitet.

Det finns endast lite kunskap och forskning om hur miljökorona hos nanomaterial inverkar på dess miljöeffekter. Exempelvis påverkar miljökoronan hur nanomaterialet interagerar med vattenlevande organismer och vilka biologiska effekter de får. Eftersom miljökoronan tros ha hög fältrelevans är det viktigt att kartlägga dess ekotoxiska effekter.

Miljöriskbedömningar av nanomaterial kommer att behöva göras från fall till fall till följd av deras varierande sammansättning och toxicitet. För att kunna göra pålitliga miljöriskbedömningar krävs uppskattning av koncentrationer i miljömatriser, kunskap om exponeringsvägar och tröskelvärden för när effekter syns på organismer. För trovärdiga riskbedömningar krävs även långsiktiga studier så att man kan förutspå effekter över tid. Även här är det återigen analysmetoder som ligger till grund för säkra och pålitliga miljöriskbedömningar. Pålitliga miljöriskbedömningar är A och O för att vi ska kunna förutspå och förhindra negativa miljöeffekter till följd av användning av nanomaterial.

Tack

Tack till Mirco Bundschuh, Juliane Filser, Simon Lüderwald, Moira S. McKee, George Metreveli, Gabriele E. Schaumann, Ralf Schulz & Stephan Wagner för Figur 7 som i denna rapport publicerats i sin originalform från "Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to?" publicerad i Environmental Sciences Europe 2018, Springer förlag.

Referenser

- Abbas, Q., Yousaf, B., Ali, M.U., Munir, M.A.M., El-Naggar, A., Rinklebe, J. och Naushad, M. 2020. Transformation pathways and fate of engineered nanoparticles (ENPs) in distinct interactive environmental compartments: A review. *Environment International*, 138, p.105646.
- Abdolahpur, F., Chupani, L., Vijver, M., Vancová, M. och Peijnenburg, M. 2019, Analytical approaches for characterizing and quantifying engineered nanoparticles in biological matrices from an (eco)toxicological perspective: old challenges, new methods and techniques, *Science of the Total Environment*, vol. 660, pp. 1283–1293,
- Arvidsson, R. 2015. Chapter 2.3 - Life Cycle Assessment and Risk Assessment of Manufactured Nanomaterials. *Nanoengineering*, pp. 225–256.
- Bannunah, A.M., Vllasaliu, D., Lord, J. och Stolnik, S. 2014. Mechanisms of nanoparticle internalization and transport across an intestinal epithelial cell model: effect of size and surface charge. *Molecular pharmaceuticals*, vol. 11, no. 12, pp. 4363–4373.
- Batley, G. E., Kirby, J. K., & McLaughlin, M. J. (2013). Fate and risks of nanomaterials in aquatic and terrestrial environments. *Accounts of chemical research*, 46(3), 854-862.
- Besha, A. T., Liu, Y., Bekele, D. N., Dong, Z., Naidu, R. och Gebremariam, G. N. 2020. Sustainability and environmental ethics for the application of engineered nanoparticles. *Environmental Science & Policy*, 103, 85–98.
- Bundschuh, M., Filser, J., Lüderwald, S., McKee, M., Metreveli, G., Schaumann, G., Schulz, R. och Wagner, S. 2018. Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to?. *Environmental Sciences Europe*, 30(1).
- Baysal, A. and Saygin, H. 2020. Smart nanosensors and methods for detection of nanoparticles and their potential toxicity in air. In *Nanomaterials for air remediation*. Elsevier, pp. 33-59.
- Camboni, M., Hanlon J., Garcia, R. och Floyd P. 2019. A State of Play Study of the market for so called “Next Generation” Nanomaterials. *European chemical agency*.
- Cedervall, T., Hansson, L-A., Lard, M., Frohm, B. och Linse, S. 2012. Food chain transport of nanoparticles affects behaviour and fat metabolism in fish', *PLoS ONE*, vol. 7, no. 2.
- Chen, F., Xiao, Z., Yue, L., Wang, J., Feng, Y., Zhu, X., Wang, Z. och Xing, B. 2019. Algae response to engineered nanoparticles: current understanding, mechanisms and implications. *Environmental Science: Nano*, vol. 6, no. 4, p. 1026.
- Echa. N.d. *Nanomaterial*. Echa. <https://echa.europa.eu/sv/regulations/nanomaterials> (Hämtad 2020-12-04)
- Fadeel, B., Farcas, L., Hardy, B., Vazquez-Campos, S., Hristozov, D., Marcomini, A., Lynch, I., Valsami-Jones, E., Alenius, H. och Savolainen, K. 2018. Advanced tools for the safety assessment of nanomaterials. *Nature nanotechnology*, vol. 13, no. 7, pp. 537–543.
- Gao, Y. P., Yang, Y., Li, L., Wei, W. J., Xu, H., Wang, Q., och Qiu, Y. Q. 2020. Quantitative detection of gold nanoparticles in soil and sediment. *Analytica Chimica Acta*.
- Gottschalk, F., Nowack, B., Lassen, C., Kjølholt, J. och Christensen, F. 2015. Nanomaterials In The Danish Environment Modelling Exposure Of The Danish Environment To Selected Nanomaterials. *Köpenhamn: The Danish Environmental Protection Agency*.
- Granqvist. 2020. *Miljöövervakning, forskning och tidiga varningssignaler*. Naturvårdsverket <https://www.naturvardsverket.se/Miljoarbete-i-samhallet/Miljoarbete-i-Sverige/Miljoovervakning/Miljoovervakning-forskning-och-tidiga-varningssignaler/> (Hämtad 2020-12-10)

Globala Målen. N.d. Om Globala målen. Globala Målen. <https://www.globalamalen.se/om-globala-malen/> (hämtad 2021-02-15)

Greenlane. 2019. *Vad är kolnanorör?* Greenlane. <https://www.greelane.com/sv/science-tech-math/vetenskap/what-are-carbon-nanotubes-820395/> (Hämtad 2020-12-02)

Ijaz, I., Gilani, E., Nazir, A. och Bukhari, A. 2020. Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 13(3), pp.223-245.

Kabir, E., Kumar, V., Kim, K. H., Yip, A. C., och Sohn, J. R. 2018. Environmental impacts of nanomaterials. *Journal of Environmental Management*, 225, 261-271.

Khan, I., Saeed, K. och Khan, I. 2017. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), pp. 908–931.

Kemikalieinspektionen. 2009. Användningen av nanomaterial i Sverige 2008 – analys och prognos. *Sundbyberg: Kemikalieinspektionen*.

Kemikalieinspektionen. 2016. Myndighetssamverkan nanomaterial 2015. *Sundbyberg: Kemikalieinspektionen*.

Kemikalieinspektionen, 2019. *Nanomaterial*. Kemikalieinspektionen. <https://www.kemi.se/privatpersoner/rad-om-kemikaliesmarta-val/material/nanomaterial> (Hämtad 2020-09-20)

Kemikalieinspektionen. 2020a. Gifrfri från början. Sundbyberg: Kemikalieinspektionen.

Kemikalieinspektionen. 2020b. *Anmälningsplikt för nanomaterial*. Kemikalieinspektionen. <https://www.kemi.se/produktregistret/anmalningspliktiga-produkter/anmalningsplikt-for-nanomaterial> (Hämtad 2020-12-04).

Kraas M., Schlich K., Knopf B., Wege F., Kagi R., Terytze K. och Hund-Rinke K. 2017. Long-term effects of sulfidized silver nanoparticles in sewagesludge on soil microflora. *Environ Toxicol Chem* 36:3305–3313

Liu, J., Sonshine, D.A., Shervani, S. och Hurt, R.H. 2010. Controlled release of biologically active silver from nanosilver surfaces. *ACS nano*, vol. 4, no. 11, pp. 6903–6913

Mortimer, M. och Holden, P. 2019. Fate of engineered nanomaterials in natural environments and impacts on ecosystems. In *Exposure to engineered nanomaterials in the environment*. Elsevier pp. 61-103

NanoReg II. *NanoReg II*. 2020. NanoReg II. <http://www.nanorenanoregg2.eu/about> (Hämtad 2020-10-20).

Naturvårdsverket. 2019. *Deponering av avfall i Sverige*. Naturvårdsverket. <https://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Mark/Deponier/> (Hämtad 2020-10-29)

Pasaoglu, M. E. och Koyuncu I. 2020. Substitution of Petroleum-Based Polymeric Materials Used in the Electrospinning Process with Nanocellulose: A Review and Future Outlook. *Chemosphere*.

Rasmussen, K., Rauscher, H., Kearns, P., González, M. och Riego Sintes, J. 2019. Developing OECD test guidelines for regulatory testing of nanomaterials to ensure mutual acceptance of test data. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 104, pp. 74–83

Rauscher, H., Mech, A., Gibson, P., Gilliland, D., Held, A., Kestens, V., Koeber, R., Linsinger, T. och Stefaniak, E. 2019. Identification of nanomaterials through measurements. Luxembourg: *European Union*

Ribeiro, F., Gallego-Urrea, J.A., Jurkschat, K., Crossley, A., Hassellöv, M., Taylor, C., Soares, A. och Loureiro, S. 2014. Silver nanoparticles and silver nitrate induce high toxicity to *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* and *Danio rerio*. *Science of the Total Environment*, vol. 466–467, pp. 232–241,

- Sanderson, P., Delgado-Saborit, M., och Harrison, R. 2014. A review of chemical and physical characterisation of atmospheric metallic nanoparticles. *Atmospheric Environment*, 94, 353-365.
- Schreiner, K.M., Filley, T.R., Blanchette, R.A., Bowen, B.B., Bolskar, R.D., Hockaday, W.C., Masiello, C.A., Raebiger, J.W. 2009. White-rot basidiomycete-mediated decomposition of C 60 fullerol. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3162–3168.
- Schwirn, K., och Völker, D. 2016. Nanomaterials In The Environment – Current State Of Knowledge And Regulations On Chemical Safety Recommendations Of The German Environment Agency. *Dessau-Rosslau: German Environment Agency*.
- Schwirn, K., Völker, D., Galert, W., Quik, J., och Tietjen, L. 2020. Environmental Risk Assessment of Nanomaterials in the Light of New Obligations Under the REACH Regulation: Which Challenges Remain and How to Approach Them?. *Integrated Environmental Assessment and Management*.
- Senapati, V., Kansara, K., Shanker, R., Dhawan, A., och Kumar, A. 2017. Monitoring characteristics and genotoxic effects of engineered nanoparticle-protein corona. *Mutagenesis* 32, 479–490.
- Shrivastava, M., Srivastav, A., Gandhi, S., Rao, S., Roychoudhury, A., Kumar, A., och Singh, S. 2019. Monitoring of engineered nanoparticles in soil-plant system: A review. *Environmental nanotechnology, monitoring & management*.
- Sigmund, W., Yuh, J., Park, H., Maneeratana, V., Pyrgiotakis, G., Daga, A., Taylor, J. och Nino, J. 2006. Processing and Structure Relationships in Electrospinning of Ceramic Fiber Systems. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 2, pp. 395–407.
- Soeteman-Hernandez, L.G., Apostolova, M.D., Bekker, C., Dekkers, S., Grafström, R.C., Groenewold, M., Handzhiyski, Y., Herbeck-Engel, P., Hoehener, K., Karagkiozaki, V. and Kelly, S. 2019. Safe innovation approach: towards an agile system for dealing with innovations. *Materials Today Communications*, 20, p.100548.
- SOU 2020:3: Hållbar slamhantering. 2020. *Statens offentliga utredningar*.
- Spurgeon, D., Lahive, E. and Schultz, C. 2020. Nanomaterial Transformations in the Environment: Effects of Changing Exposure Forms on Bioaccumulation and Toxicity. *Small* 16(36), p.
- Sun, T., Bornhöft, N., Hungerbühler, K., och Nowack, B. 2016. Dynamic probabilistic modeling of environmental emissions of engineered nanomaterials. *Environmental science & technology*, 50(9), 4701-4711.
- Sørensen, S. N., Baun, A., Burkard, M., Dal Maso, M., Hansen, S. F., Harrison, S. och Peijnenburg, W. 2019. Evaluating environmental risk assessment models for nanomaterials according to requirements along the product innovation Stage-Gate process. *Environmental Science: Nano*, 6(2), 505-518.
- Teunenbroek, T., Baker, J. och Dijkzeul, A. 2017. Towards a more effective and efficient governance and regulation of nanomaterials. *Part Fibre Toxicol* 14, 54
- van de Poel, I., och Robaey, Z. 2017. Safe-by-design: from safety to responsibility. *Nanoethics*, 11(3), 297-306.
- Walker, C.H., Sibly, R.M., Hopkin, S.P. and Peakall, D.B. 2012. Principles of ecotoxicology. *CRC press*.
- Walser, T., Limbach, L.K., Brogioli, R., Erismann, E., Flamigni, L., Hattendorf, B., Juchli, M., Krumeich, F., Ludwig, C., Prikopsky, K. och Rossier, M. 2012. Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant. *Nature nanotechnology*, 7(8), pp.520-524.
- Wang, J., Nabi, M. M., Mohanty, S. K., Afrooz, A. N., Cantando, E., Aich, N. och Baalousha, M. 2020. Detection and quantification of engineered particles in urban runoff. *Chemosphere*, 248, 126070.
- Xu, L., Xu, M., Wang, R., Yin, Y., Lynch, I., och Liu, S. 2020. The Crucial Role of Environmental Coronas in Determining the Biological Effects of Engineered Nanomaterials. *Small*, 16(36), 2003691.

- Yi, Z., Loosli, F., Wang, J., Berti, D., Baalousha M. 2020. How to distinguish natural versus engineered nanomaterials: insights from the analysis of TiO₂ and CeO₂ in soils. *Environ Chem Lett* 18, 215–227
- Zhang, M., Yang, J., Cai, Z., Feng, Y., Wang, Y., Zhang, D. och Pan, X. 2019. Detection of engineered nanoparticles in aquatic environments: current status and challenges in enrichment, separation, and analysis. *Environmental Science: Nano*, 6(3), 709-735.
- Zielińska, A., Carreiró, F., Oliveira, A. M., Neves, A., Pires, B., Venkatesh, D. N., Durazzo, A., Lucarini, M., Eder, P., Silva, A. M., Santini, A. och Souto, E. 2020. Polymeric Nanoparticles: Production, Characterization, Toxicology and Ecotoxicology. *Molecules*, 25(16), 3731.
- Zuverza-Mena, N., Martínez-Fernández, D., Du, W., Hernandez-Viezcas, J. A., Bonilla-Bird, N., López-Moreno, M. L. och Gardea-Torresdey, J. L. 2017. Exposure of engineered nanomaterials to plants: Insights into the physiological and biochemical responses-A review. *Plant Physiology and Biochemistry*, 110, 236-264.