

Avancerede nanomaterialer – en miljørisiko?

Anvendelsen af nanomaterialer er stadig stigende over alt i samfundet – både i forbrugerprodukter men også i industrielle og miljømæssige anvendelser. Nye avancerede nanomaterialer vil i de kommende år finde anvendelser f.eks. til energilagring, katalyse og mindsket kemikalieforbrug. Men hvad ved vi om risikoen for vandmiljøet for de eksisterende og nye, avancerede nanomaterialer?

LARS M. SKJOLDING & ANDERS BAUN

Indledning

Når nye materialer eller kemikalier bliver opdaget og fremstillet til anvendelse i samfundet adresseres spørgsmålet: "Er de farlige for mennesker og miljøet?" så tidligt som muligt. Dette spørgsmål har i langt de fleste tilfælde dog et noget mere nuanceret svar end enten "Ja" eller "Nej". Det skal for eksempel udredes for hvem, der kan være fare, f.eks. mennesker, dyr eller miljø, og på hvilken tidsskala – timer, dage eller årtier?

Uanset hvad bliver svaret ofte meget komplekst, da vurdering af fordeling og effekter for mennesker, dyr eller miljø involverer et samspil mellem miljøfaktorer, biologiske virkemekanismer og stoffernes fysisk-kemiske egenskaber. Komplexiteten øges ved, at svaret ofte skal foreligge relativt hurtigt, da producenten skal vide om brugen af det givne materiale bør fortsætte. I en sådan situation kan beslutningstagere blive nødsaget til at træffe valg, der kun delvist er videnskabeligt funderede.

Det var tilfældet, da anvendelsen af nanomaterialer rigtig tog fart omkring 2007, og det kommer også til at gælde for de avancerede nanomaterialer (se boks 1), som vi i fremtiden kommer til at benytte i et stigende omfang. Vi kan dog forhåbentlig drage nytte af de seneste 15 års erfaringer fra risikovurdering af nanomaterialer. Vi vil i denne artikel skitsere viden

og videnshuller for nanomaterialer i miljøet, og i hvilke henseender eksisterende usikkerheder potentielt kan påvirke risikovurderingen af nye avancerede nanomaterialer.

Nanomaterialer – hvorfor er de smarte?

I nanostørrelse vil materialer, der tidligere var kendte som inerte, kunne være reaktive eller få processer til at ske hurtigere. Det skyldes blandt andet, at de meget små partikler har flere reaktive områder tilgængelige per

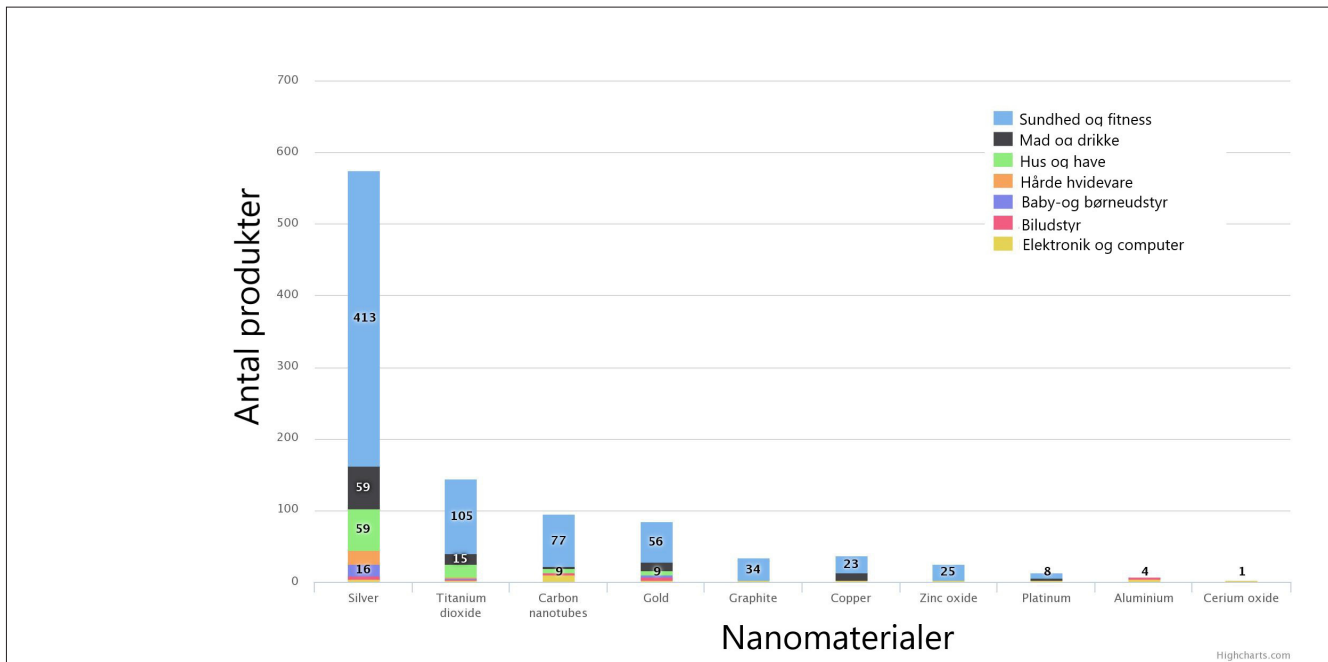
overfladeareal. Få nanometer store guldpartikler vil for eksempel være katalytiske og sølvnanopartikler vil have større frigivelse af aktive sølv-ioner end større former for sølv. Dette er en vigtig egenskab for anvendelse af sølvnanopartikler i produkter, da ionerne har en antibakteriel virkning. Derfor findes der i dag en lang række forbrugerprodukter, hvor nanopartikler af sølv anvendes – fra tastaturer, over babysutter til sportstøj og senest i mundbind. At sølvet er på nanoform bidrager til, at frigivelsen af sølv-ioner sker med en ef-

Boks 1: Hvad er nanomaterialer og avancerede nanomaterialer?

Generelt, er "nano" et udtryk for en millardene-del og en nanometer er dermed 0,000 000 001 meter, hvilket cirka er 100.000 gange mindre end tykkelsen af et menneskehår. Materialer i nanostørrelse er interessante i både videnskabelig og produkt sammenhæng, fordi materialerne ændrer kemiske og fysiske egenskaber, når de optræder på nano-skala.

Den første generation af nanomaterialer er typisk baserede på en nanometer stor kerne af et metal (Ag, Au) eller et metaloxid (TiO₂, CuO, ZnO) evt. med en organisk overfladebehandling for at stabilisere nanopartiklen.

Betegnelsen avancerede nanomaterialer anvendes til at beskrive mere komplicerede strukturer, hvor materialer i nanostørrelse er essentielle for at opnå nye og forbedrede egenskaber. Et eksempel kunne være Quantum Dots, som er skal-strukturer af forskellige metaller, der giver unikke optiske og elektroniske egenskaber. De anvendes allerede i et forholdsvis stort omfang i forbrugerprodukter som f.eks. i QLED fjernsyn. Området er dog under stor udvikling og eksempler på nye mulige anvendelser dækker blandt andet nano-mineraler som perovskites (CaTiO₃ og mineraler med samme krystalstruktur som CaTiO₃) til solceller og organiske metalnetværk (metal organic frameworks) i membraner til spildevandsrensning og afsaltning af havvand.



Figur 1: Antal produkter på det europæiske marked med de mest anvendte nanomaterialer i forbrugerprodukter fordelt efter anvendelseskategori (Kilde: NanoDatabasen, nanodb.dk).

tektiv dosering, og at effekten kan bibeholdes i produktet i en længere periode.

Avancerede nanomaterialer er en generel betegnelse for multi-komponent nanomaterialer (se boks 1). For nye og mere avancerede nanomaterialer er anvendelsen særligt interessant, når de fysiske og kemiske egenskaber ændres markant fra det oprindelige stof. Dette kan ske på flere måder enten udelukkende som funktion af størrelsen, elementsammensætning (multikomponent materialer), eller ved udvidede muligheder for at ændre overfladen af nanopartiklen f.eks. ved vedhæftning af aktive stoffer på overfladen. Det sidste anvendes f. eks. ved brugen af guld-nanopartikler som vektor (transportør) af medicin ind i kroppen eller ved kræftbehandling /1/. I en risikovurdering er det derfor vigtigt ikke kun at fokusere på selve guld-nanopartiklen (som i sig selv ikke kategoriseres som giftig), men også på de kemiske stoffer, som er knyttet til nanopartiklen, og deres miljømæssige skæbne og effekt i samspil med guld-nanopartiklen. Det vil kunne give anledning til en anden risikoprofil end for enkelt-stofferne hver for sig. Her er der i dag f.eks. stor fokus på forskning i og anvendelse af avancerede nanomaterialer i formuleringen af pesticid- og biocid-produkter for eksempel med henblik på mere målrettet og kontrolleret dosering af aktivstoffer.

Forbrugerprodukter med nanomaterialer

I dag anvendes nanomaterialer overalt i samfundet, men anvendelsen er generelt vanskelig at kortlægge præcist. En egentlig

registrering af produkter eller anvendelser af nanomaterialer finder ikke sted, og specifikke analyser for nanomaterialer i miljøprøver foretages ikke. Dette skal ses i lyset af, at antallet af nano-baserede forbrugerprodukter på markedet er steget markant siden 2007. På nuværende tidspunkt er der således registreret flere end 5200 produkter i "Nanodatabasen", som kortlægger antallet af nano-produkter, der er tilgængelige for forbrugere i Europa /2/. Generelt er der flest forbrugerprodukter i kategorierne "sundhed og fitness", "mad og drikke" og "hus og have" og i størstedelen af produkterne er der anvendt nano-sølvpartikler for at opnå en antibakteriel effekt (fig. 1). I mange af produkterne i de tre nævnte kategorier er nano-sølvpartiklerne ikke inkorporeret i et fast stof (f.eks. et krøllejern). Partiklerne vil derfor forholdsvis let kunne udledes til miljøet f.eks. igennem tøjvask, afvaskning af personlige plejemidler eller ved bilvask. Ud af alle de 5200 registrerede produkter er 2379 vurderet til at have et højt potentiale for frigivelse til miljøet og 1054 et højt potentiale for miljøfarlighed (NanoDatabasen, nanodb.dk).

Forekomst af nanomaterialer i miljøet

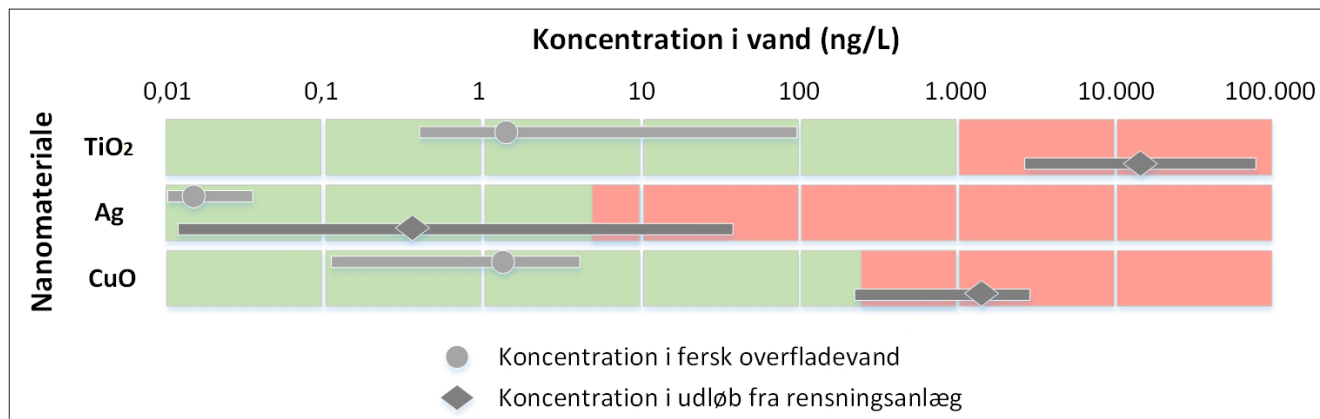
Modsat mikroplast, som er fundet stort set alle steder i miljøet /3/, er eksempler på målte forekomster af nanomaterialer i miljøet utroligt få og forbundet med stor usikkerhed /4/. Dette skyldes primært, at de tekniske muligheder for at adskille naturligt forekomne partikler fra nanomaterialerne er særdeles begrænsede. Hovedbestandelen i mange af

nanomaterialerne er nemlig metaller eller metaloksider, der naturligt findes i relativt høje koncentrationer i miljøet. Derved bliver det et detektivarbejde at finde "nålen i høstakken" eller nanopartiklen af kobber eller zink i en vandløbsprøve, når man ved, at danske vandløb allerede er belastede med disse metaller /5/.

Specialiserede målemetoder er dog under hastig udvikling. Man har f.eks. ved at undersøge årstidsvariationer i isotop-forholdet for titanium i et badeområde ved Donau floden kunnet relatere dette til solcreme indeholdende titaniumdioxid nanopartikler anvendt af badegæster /6/. Både fundet af titaniumdioxid partiklerne i Donau floden, adskillige videnskabelige artikler og udredningsrapporter (se f.eks. /4/), peger på, at nanomaterialer, der hurtigt aggregerer ("klumper") i vandmiljøet, må forventes at have en kort opholdstid i vandfasen, og derved ikke udgør en miljørisiko. For sådanne nanomaterialer, skal fokus snarere rettes mod risikoen for effekter og ophobning i sedimenter – et område, som er langt mindre undersøgt end risikoen for effekter hos organismer, der lever i den frie vandfase.

Risiko for vandmiljøet i Danmark

I NanoDen projektet, som blev afsluttet i 2015, udførte COWI, Swiss Nano Modelling Consortium og DTU Miljø en udredning for Miljøstyrelsen med henblik på at risikovurdere de ni mest anvendte nanomaterialer i Danmark. Da koncentrationsmålinger af nanomaterialer i miljøet i Danmark ikke var



Figur 2: Estimerede koncentrationer for tre nanomaterialer i fersk overfladevand og udløb fra rensningsanlæg i Danmark samt beskyttelseskoncentrationer for disse (angivet ved overgangen fra grønt til rødt). For koncentrationerne angiver signaturen den hyppigst forekommende koncentration i modelleringen, og den grå linje angiver 95% sandsynlighedsintervallet. Bemærk, at koncentrationsaksen er logaritmisk og at alle koncentrationer er i ng/l.

tilgængelige, blev der anvendt modellerede estimater af vandkoncentrationerne baseret på en massestrømsanalyse. Der blev anvendt et såkaldt "generisk scenarie", der ikke angiver specifikke lokale koncentrationsniveauer men derimod generelle koncentrationer for f.eks. fersk overfladevand og udløb fra spildevandsrensningsanlæg. Figur 2 viser de modellerede koncentrationer for tre af de hyppigst anvendte nanomaterialer i Danmark, nemlig titaniumdioksid (TiO₂), sølv (Ag), og kobberoxid (CuO). Status i 2022 er, at der stadig ikke foretages specifikke målinger af nanomaterialer i miljøet eller rensningsanlæg, og koncentrationsestimaterne i figur 2 udgør derfor det bedste bud på koncentrationer af disse nanomaterialer i det danske vandmiljø.

For at vurdere om disse koncentrationer giver anledning til en risiko for ferskvandsorganismer, skal de sammenholdes med de estimerede beskyttelseskoncentrationer – PNEC (Predicted No-Effect Concentrations). På baggrund af den daværende viden blev disse i NanoDen projektet estimeret til: 18 µg/L for TiO₂, 0,012 µg/L for Ag og 0,34 µg/L for CuO. Der er siden da kommet flere økotoxikologiske resultater, og på baggrund af nyere data kan estimaterne for TiO₂ og Ag forbedres, så PNEC værdierne i dag anslås til hhv. 1 µg/L og 0,005 µg/L /7/. Disse værdier er illustreret i fig. 2 ved overgangen fra de grønne og røde områder.

Som det ses i figur 2, ligger de estimerede koncentrationer for overfladevand 1-3 størrelsesordener under PNEC værdien, og der forventes dermed ikke en risiko for ferskvand i Danmark generelt. I udløb fra rensningsanlæg, ser det dog anderledes ud. Her ligger koncentrationerne for både TiO₂ og CuO i "det røde område", som altså viser overskridelser af beskyttelseskoncentrationen, og dermed en

risiko.

Konklusionen fra NanoDen rapporten i 2015 var, at miljörisikoen ved de ni mest anvendte nanomaterialer generelt blev vurderet som moderat til lav. Det var dog samtidig en klar anbefaling, at der skulle holdes øje med udviklingen i forbrug og udledning af nanomaterialer af sølv, kobber og titaniumdioksid. Den opdaterede risikovurdering, vist i fig. 2, bekræfter og skærper denne konklusion: For nanomaterialerne TiO₂ og CuO er der en risiko for effekter ved udløb fra rensningsanlæg, mens der for Ag er en vis sandsynlighed for risiko. Værdierne for Ag og CuO ligger på et niveau, hvor koncentrationer efter opblanding i recipienten sandsynligvis ikke medfører en risiko for direkte giftighed. Da der er tale om metaller med stor miljøgiftighed, skal risikoen for ophobning i miljøet vurderes – denne risiko er ikke omfattet af ovenstående analyse.

Metoder til risikovurdering

Risikovurdering af nanomaterialer har en række udfordringer, som gør usikkerheden større end for "almindelige" kemikalier. Selve definitionen af, hvad der skal betragtes som et nanomateriale, er stadig til diskussion – en diskussion, der er besværliggjort af, at stort set alle stoffer i det periodiske system ville kunne laves til eller indgå i nanomaterialer. Derudover, kan der kombineres et uendeligt antal mulige overfladebehandlinger og stofsammensætninger. Hertil kommer, at størstedelen af de standardiserede eksperimentelle forskrifter til at vurdere miljörisici er udarbejdet for stoffer, der relativt let opløses i vand, og er stabile under forsøgsperioden. Dette bevirker, at mange testmetoder ikke er egnede til testning af nanomaterialer, da disse ikke opfører sig som opløste stoffer i vand og kun

i visse tilfælde er stabile i vandfasen. I forhold til udbredelse i miljøet (herunder ophobning i fødekæden) er nanomaterialer heller ikke drevet af de samme fysiske og kemiske antagelser, der danner grundlag for de nuværende modeller. Ydermere, foreligger den mulighed, at nanomaterialerne potentielt kan udvise en helt anden form for respons, end dem man forudsætter i de standardiserede forskrifter, og man derved kan komme til at overse unikke nano-specifikke effekter.

Ovenstående problemstillinger og udfordringer har dannet rammen for en række europæiske forskningsprojekter igennem mere end 15 år. Resultaterne udgør fundamentet for den risikovurdering, der i dag laves for nanomaterialer, og har bidraget væsentligt til, hvordan de forsøgsmæssige udfordringer i miljømæssig sammenhæng kan gribes an. Mange af disse anbefalinger er samlet i det Europæiske Kemikalieagenturs vejledninger til producenter af nanomaterialer og for nyligt i en vejledning i OECD regi (Guidance Document on Aquatic and Sediment Toxicological Testing of Nanomaterials) /8/.

Afslutning

Trods de mange indledende problemstillinger og potentielle røde flag, der har været i forbindelse med udviklingen og brugen nanomaterialer, er der i dag, overordnet set, ret gode risikovurderingsværktøjer til rådighed. Værktøjerne er i høj grad baseret på klassiske miljømæssige risikoparametre som giftighed, stabilitet og potentiale for ophobning i fødekæden. Dog med det forbehold, at nanomaterialer er faste stoffer, som derfor ikke følger de generelle modeller, der er udviklet til vurdering af opløste stoffer. Specielt evnen til at bibeholde nanostørrelsen i miljøet er en afgørende parameter for, hvorvidt nanomate-

rialet potentielt udgør en øget risiko.

Avancerede nanomaterialer forventes at være en vigtig brik i den grønne omstilling på både miljø- og energiområdet. Anvendelsesmulighederne er mange f.eks. til energilagring, katalyse og nedsættelse af forbruget af kemikalier i f.eks. landbruget. Når udviklingspotentialet spænder så bredt, må man være ekstra opmærksom på, materialernes potentielle iboende farlighed og miljømæssige skæbne. Det gælder også, selvom disse ikke nødvendigvis er forbundet med nanostørrelsen, men snarere knytter sig til den kemiske identitet af nanomaterialerne, f.eks. miljøfarlige metaller som kobber, nikkel og zink. I miljømæssig sammenhæng tegner der sig et billede af, at netop metallerne udgør en større miljørisiko end eventuelle nano-specifikke effekter. Dette billede kan dog ændre sig med udviklingen af mere avancerede nanomaterialer, der potentielt vil kunne bibeholde deres nanostørrelse i miljøet og derved også deres nanospecifikke egenskaber.

Referencer

- /1/ Weintraub K., 2013, Biomedicine: The new gold standard, *Nature* 495, S14-S16
- /2/ Hansen S. F., Hansen O. F. H., Nielsen M. B., 2020, Advances and challenges towards consumerization of nanomaterials, *Nature Nanotechnology* 15, 964-965
- /3/ Wu, P., Huang, J., Zheng, Y., Yang, Y., Zhang, Y., He, F., Chen, H., Quan, G., Yan, J., Li, T., Gao, B., 2019. Environmental occurrences, fate, and impacts of microplastics. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 184, 109612.
- /4/ Kjølholt J., Gottschalk F., Brinch A., Lützhøft H.C.H., Hartmann N. B., Nowack B., Baun A., 2015, Environmental assessment of nanomaterial use in Denmark, Miljøstyrelsen, København K, Danmark
- /5/ Jensen J., Bak J. L., 2018, Zink og kobber i vandmiljøet, Kilder, forekomst og den miljømæssige betydning, Århus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 44 Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, 263
- /6/ Gondikas A. P., Kammer F. v. d., Reed R. B., Wagner S., Ranville J. F., Hofmann T., 2014, Release of TiO₂ Nanoparticles from Sunscreens into Surface Waters: A One-Year Survey at the Old Danube Recreational Lake, *Environmental Science and Technology* 48, 5415-5422
- /7/ Sørensen, S.N., Wigger, H., Zabeo, A., Semenzin, E., Hristozov, D., Nowack, B., Spurgeon, D.J., Baun, A., 2020. Comparison of species sensitivity distribution modeling approaches for environmental risk assessment of nanomaterials - A case study for silver and titanium dioxide representative materials. *Aquat. Toxicol.* 225, 105543.
- /8/ OECD, 2021, Guidance Document on Aquatic and Sediment Toxicological Testing of Nanomaterials, Series on Testing and Assessment No. 317, Organisation for Economic Collaboration and Development, Paris, France

Forsker LARS MICHAEL SKJOLDING (lams@env.dtu.dk) og professor ANDERS BAUN (abau@env.dtu.dk) er ansat ved Institut for Vand og Miljøteknologi, Danmarks Tekniske Universitet, 2800 Kgs Lyngby. De forsker i udvikling af testmetoder og principper for miljørisikovurdering af nanomaterialer og miljøfremmede stoffer.