

Hur hittar vi nano-plastpartiklar i naturen?

Slutrapport

Författare: Nazdaneh Yarahmadi, Jonas Enebro, Ignacy
Jakubowicz

Förord

Under de senaste åren har forskare börjat använda benämningen nano-plast (NP) för att särskilja de minsta plast-partiklarna från större s.k. mikroplast (MP) partiklar. Anledningen är att just den minsta fraktionen misstänks kunna vara av störst biologisk och miljömässig betydelse särskilt med avseende på toxiska och ekotoxiska effekter. Hittills har dock inga NP faktiskt upptäckts i naturliga miljöer och endast lite information finns om deras effekter på miljön och hälsan. En trolig orsak till detta kan vara att teknologierna för att identifiera sådana små partiklar i miljöprover ännu inte har utvecklats. En annan orsak kan vara att NP har ändrade egenskaper och kemiskt "fingeravtryck", vilket gör det svårt att hitta och identifiera de i prover från naturliga miljöer. Syftet med detta arbete var att undersöka och kritiskt diskutera relevant vetenskaplig litteratur om förekomst, källor, provtagning och detekteringsmetoder för sekundära NP från det polymervetenskapliga perspektivet och utifrån detta hitta framkomliga vägar som kan göra det möjligt att hitta NP i naturliga miljöer. Ett annat syfte var att bilda ett nätverk av framstående experter på provtagning och analys av nano-stora partiklar för att diskutera ett samarbete för att utveckla lämplig metodik och analysmetoder för detta ändamål.

Innehåll

FÖRORD	3
1 SAMMANFATTNING	5
2 SUMMARY	7
3 SAMMANFATTNING AV RESULTAT	8
4 FÖRVÄNTAD ANVÄNDNING	10
5 KÄLLFÖRTECKNING	11

1 Sammanfattning

Projektet ”Hur hittar vi nano-plast partiklar i naturen?” kan ses som en förstudie inför en större ansökan för forskning som kan ta fram nya metoder för att hitta, isolera och identifiera nano-plast partiklar och dess effekt på organismer och miljön (Biota). Projektet har genomförts i två delar: litteraturstudie och workshop för att kunna kartlägga både internationellt publicerade arbeten och det som är aktuellt i Sverige. En omfattande litteraturstudie för att samla tillgänglig kunskap inom området samt kritiskt granska informationen utifrån det polymervetenskapliga perspektivet var en viktig och nödvändigutgångspunkt. Litteraturstudien visade att vi i dagsläget har inte bara begränsad kunskap om NP partiklar i naturen utan har ännu mindre kunskap om vad sekundära NP är, hur de bildas och sprids vidare i sin omgivning. Effekter av sekundära NP på levande organismer är i stort sett okända. Det finns följaktligen ett stort behov av grundläggande forskning om NP. Samtidigt har några nya analystekniker blivit tillgängliga som kan göra det möjligt att identifiera plast-nano-partiklar. Dessa metoder har dock begränsningar vilket innebär att flera olika metoder måste tillämpas tillsammans och i en viss följd för att lyckas. Det behövs mer forskning kring metoder för provtagning från olika miljöer, behandling av fältprover och analys och identifiering av nano-partiklar. En annan väsentlig del i projektet var att bilda ett nätverk av forskare som arbetar med olika avancerade metoder för provtagning, upparbetning och analys av nano-partiklar. Den 23 januari 2020 träffades flera forskare från universitet i Lund och Göteborg, KTH och RISE på en workshop om NP partiklar (se bild 1) där framtida samarbete och projekt diskuterades. Deltagarna visade intresserade av att delta i framtagningen av ett gemensamt projektförslag gällande utveckling av strategi för identifiering och kvantifiering av nano-plast i naturliga miljöer. En sammanfattning av litteraturstudien kommer att publiceras i en vetenskaplig artikel i en ”peer reviewed” tidskrift medan workshopen kommer att resultera i en gemensam, multidisciplinär ansökan för ett projekt om förekomsten av NP partiklar i naturen och dess effekt på ”biota”.



2 Summary

The project "How do we find nano-plastics in the environment?" can be seen as a pilot study before a larger application for research to develop new methods for discovering, isolating and identifying nano-plastics and their effect on organisms and the environment (Biota). The project has been carried out in two parts: a literature study and a workshop to map both internationally published works and what is relevant in Sweden. An extensive literature study to gather available knowledge in the field and critically review the information from the polymer-scientific perspective was an important and necessary starting point. The literature study showed that we currently not only have limited knowledge about NP particles in nature but have even less knowledge of what secondary NP particles are, how they are formed and spread further in their surroundings. The effects of secondary NP on living organisms are largely unknown. Consequently, there is a great need for basic research on NP. At the same time, some new analytical techniques have become available that can identify plastic nanoparticles. However, these methods have limitations, which means that several different methods must be applied together and in a certain order in order to succeed. More research is needed on methods for sampling from different environments, processing of field samples and analysis and identification of nanoparticles. Another essential part of the project was to form a network of researchers working with various advanced methods for sampling, processing and analysis of nanoparticles. On January 23, 2020, several researchers from the universities of Lund and Gothenburg, KTH and RISE met at a workshop on NP particles (see picture 1) where future collaboration and projects were discussed. Participants showed their interest in participating of a joint project proposal on the development of strategy for the identification and quantification of nano-plastics in natural environments.

A summary of the literature study will be published in a scientific article in a peer reviewed journal while the workshop will result in a joint, multidisciplinary application for a project on the presence of NP particles in various environments and its effect on "biota".

3 Sammanfattning av resultat

Det uppskattas att biljoner mikropplastpartiklar (MP) har hittills formats genom fragmentering av makropplast och ackumulerats i naturliga miljöer och att mängderna är stadigt ökande¹. Det finns också en utbredd tro bland forskare att denna fragmentering fortsätter och resulterar så småningom i bildandet av plastnanopartiklar (NP) dvs. partiklar som är <1 µm. Hittills har dock inga NP upptäckts i naturliga miljöer samtidigt som just denna fraktion misstänks kunna vara av störst biologisk och miljömässig betydelse särskilt med avseende på toxiska och ekotoxiska effekter. Det finns t. ex. en stor oro och debatt om NP i dricksvatten och ledningsnät i Sverige och Europa där 50 % av vattenledningar är av plast. I januari 2019 publicerade SAPEA (Science Advice for Policy by European Academies) en rapport baserad på ett stort antal vetenskapliga artiklar² där en av slutsatserna var att det saknas information om NPs förekomst, transportvägar och risker, främst på grund av att metoder för att upptäcka dem i miljön saknas. Generellt gäller att ju mindre plastartikelns storlek är, desto svårare är det att separera den från miljöprover³. I dagsläget är separering, identifiering och analys av NP från miljöprover samt analys av deras miljöeffekter fortfarande en stor utmaning för det vetenskapliga samfundet. Ytterligare studier bör genomföras för att utveckla lämpliga förfaranden och tekniker för analys av NP från prover tagna i naturliga miljöer.

En av de viktigaste delarna i projektet var att genomföra en omfattande litteraturstudie för att samla tillgänglig kunskap inom området samt kritiskt granska informationen utifrån det polymervetenskapliga perspektivet. Inom ramen för projektet har ett stort antal vetenskapliga artiklar, böcker, internationella standarder, mm granskats och utvärderats^{4,5,6,7;8,9,10,11,12,13,14,15,16, 17,18,19,20,21}. De artiklar som har funnits som värdefulla i sammanhanget har presenterats och diskuterats i en vetenskaplig review-artikel med titeln ” How to find nano-plastics in the environment - critical review from the polymer science perspective”. De viktigaste slutsatserna från litteraturstudien är som följer:

NP saknar en harmoniserad definition och är svåra att isolera från prover tagna från naturliga miljöer. Samtidigt finns det få metoder som kan göra det möjligt att identifiera nano-partiklar. Dessa metoder har också stora begränsningar vilket innebär att flera reningssteg och analystekniker måste tillämpas tillsammans i en viss följd för att lyckas.

I dagsläget har vi en ytterst begränsad kunskap om vad sekundära NP är och hur de bildas. Effekter av sekundära NP på levande organismer är i stort sett okända. Det finns följaktligen ett stort behov av grundläggande forskning om NP i likhet med det som händer inom området nano-material/kompositer.

För närvarande används nästan uteslutande specialtillverkade NP i effektstudier men studier med partiklar med orörda ytor sannolikt inte beskriver vad som händer i naturen. Sekundära NP förväntas ha en kemiskt modifierad yta som i miljön har genomgått en "bio-transformation" dvs utvecklat en bio-molekylär ytbeläggning med förändringar i funktionalitet på ett ganska oförutsägbart sätt.

Projektet har också avsett att bilda ett forskarnätverk, för att få mer kunskap om hur vi kan hitta och analysera NP i miljön. Kontakter har tagits med forskare från Göteborgs Universitet (GU), Lund Universitet (LU), Kungliga Tekniska Högskolan

(KTH), Norwegian University of Science and Technology (NTNU) och RISE. Den 23 januari ordnades en workshop på RISE i Göteborg med följande deltagare:

GU – deltagare: Martin Hassellöv, Karin Mattson, Josef Brandt
intresseområden: syntetiska och naturliga nano-partiklar, utveckling av spektroskopimetoder, automatiserade mikropartikel analyser

LU – deltagare: Tommy Cedervall, Martin Lundqvist
intresseområden: interaktioner mellan NP och biota, karakterisering av nano-partiklar i kontakt med proteiner

KTH – deltagare: Weijie Zhao, Magnus Jonsson (intresserad men kunde ej närvara)
intresseområden: analysteknik baserad på s-SNOM som ger information om topografi (AFM) och kemisk information från IR-spektrum

NTNU – deltagare: Martin Wagner (intresserad men kunde ej närvara)
intresseområden: effekt av plast och andra syntetiska ämnen på människor och ekosystem

RISE – deltagare:

Nazdaneh Yarahmadi	projektledare, Hållbarhet, egenskaper och analys
Jens Voepel	RAMAN spektroskopi
Sandra Siljeström	TOF-SIMS analyser
Ignacy Jakubowicz	beständighet, nedbrytning, egenskaper, mikroplast
Conny Harladsson	kvantifiering av mikroplast
Anders Lorén	analys och spektroskopi
Anne-Charlotte Hanning	mikroplastfrisättning från textilier, standardisering
Jonas Enebro	nedbrytning av polymerer, egenskaper, analyser

Efter presentationer av deltagarnas forskningsområden och ingående diskussioner har samtliga deltagare visat intresserade av att delta i framtagningen av ett projektförslag gällande utveckling av strategi för identifiering och kvantifiering av nanoplast i naturliga miljöer. Dessutom skulle simulering av verkliga fragmenteringsprocesser ingå i projektet. Partiklar som bildas vid simulerad fragmentering skulle potentiellt kunna användas i mer verklighetsnära toxicitetsstudier. Följande projektdelar identifierades att ingå i förslaget:

- Tillverkning av referens NP med hjälp av accelererad åldring av plastmaterial och -produkter
- Utvärdering av olika analysverktyg för identifiering och karakterisering av NP med hjälp av referens NP
- Utvärdering av olika metoder för separering och koncentration av referens NP från simulerade fältprover, t.ex. marin miljö, jord, dricksvatten, dagvatten, etc
- Framtagning av analytisk kvalitetskontroll och kvalitetssäkring i samband med validering av analysmetoder med hjälp av referens NP-material.

Sökning efter NP i naturliga miljöer med hjälp av utvecklad metodik för provtagning, behandling av fältprover och analys och identifiering av nano-partiklar

4 Förväntad användning

För närvarande är det inte möjligt att upptäcka NP i miljön eller isolera tillräckliga mängder NP från miljön för effektforskning. I litteraturen har flera processer och metoder identifierats som kan användas för att utarbeta en strategi för att hitta och identifiera NP i naturliga miljöer. Genomgången av den vetenskapliga litteraturen har samtidigt avslöjat ett antal kunskapsluckor som måste fyllas. Sammantaget har den genomförda litteraturstudien bidragit till ökad kunskap om ämnet och samtidigt gett idéer till nya undersökningsmetoder och lösningar.

Inom ramen för projektet bildades ett nätverk av framstående forskare verksamma inom nano-plastområdet. Utbyte av information och erfarenheter har gett de flesta nya uppslag till den egna forskningen. En förväntad effekt av nätverket är ett närmare samarbete mellan deltagarna samt planer på en gemensam ansökan om forskningsmedel till ett projekt om utveckling av strategi för identifiering och kvantifiering av nano-plast i naturliga miljöer. Detta kan ge en starkare position för Sverige inom området NP både i Europa och internationellt.

5 Källförteckning

Referenser 1 - 3 har använts i den här rapporten medan referens 4- 21 är ett urval av ca 100 referenser som refereras till i den skrivna vetenskapliga artikeln.

1 Van Sebille, E. Wilcox, C. Lebreton, L. Maximenko, N. Hardesty, B. D. Van Franeker, J. A. Eriksen, M. Siegel, D. Galgani, F. Law, K. L. A Global Inventory of Small Floating Plastic Debris. *Environ. Res. Lett.* 2015, 10 (12)

2 SAPEA, A Scientific Perspective on Microplastics in Nature and Society, ISBN 978-3-9820301-0-4

3 Nguyen B, Claveau-Mallet D, Hernandez LM, Xu EG, Farner JM, Tufenkji N, Separation and Analysis of Microplastics and Nanoplastics in Complex Environmental Samples, *Acc Chem Res.* 2019 Apr 16, 52 (4), p. 858-866

4 Maya Al-Sid-Cheikh, Steve J. Rowland, Karen Stevenson, Claude Rouleau, Theodore B. Henry, and Richard C. Thompson, Uptake, Whole-Body Distribution, and Depuration of Nanoplastics by the Scallop *Pecten maximus* at Environmentally Realistic Concentrations, *Environmental Science and Technology*

5 Albert A. Koelmans, Ellen Besseling and Won J. Shim, Nanoplastics in Aquatic environment Chapter 12

6 Scott Lambert, Martin Wagner, Characterisation of nanoplastics during the degradation of polystyrene, *Chemosphere* 145, 2016 p.265-268

7 S: Klein, I.K. Dimzon, J. Eubeler and T. P. Knepper, Analysis occurrence and degradation of microplastics in the aqueous environment

8 S. Lambert, C.J. Sinclair, E.L. Bradley, A.B.A. Boxall, Effects of environmental conditions on latex degradation in aquatic systems, *Science of the Total Environment* 447, 2013, p.225-234

9 A.F. Astner, D.G. Hayes, H. O'Neill, B.R. Evans, S.V. Pingali, V.S. Urban, T.M. Young, Mechanical formation of micro-and nano-plastic materials for environmental studies in agricultural ecosystems, *Science of the Total Environment* 685, 2019, P. 1097-1106

10 S.A. Strungaru, R. Jijie, M. Nicoara, G. Plavan, Micro-(Nano) plastics in freshwater ecosystems: Abundance, toxicological impact and quantification methodology, *Trends in Analytical Chemistry* 110, 2019, 116-128

-
- 11 J.P. Da costa, V. Reis, A. Paco, M. Costa, A.C. Duarte, T. Rocha- Santos, Micro (Nano) plastics analytical challenges toward risk evaluation, Trends in Analytical Chemistry 111, 2019, 173-184
- 12 H.Y. Sintim, A.I. Bary, D.G. Hays, M.E. English, S.M. Schaeffer, C.A. Miles, A. Zelenyuk, K. Suski, M. Flury, Release of micro- and nanoparticles from biodegradable plastic during in situ composting, Science of the Total Environment 675, 2019, P. 686-693
- 13 Y. Pico, A. Alfarhan, D. Barcelo, Nano-and Microplastic analysis: Focus on their occurrence in freshwater ecosystems and remediation technologies, Trends in Analytical Chemistry 113, 2019, 409-425
- 14 M. T. Ekvall, M. Lundquist, E. Kelpsiene, E. Sileikis, S. B. Gunnarsson, T. Cedervall, Nanoplastics formed during the mechanical breakdown of daily-use polystyrene products, Royal Society of Chemistry 2019, 1, 1055
- 15 K. Mattsson, S. Jovic, I. Doverbratt, L. A. Hansson, Nanoplastics in the Aquatic Environment Chapter 13
- 16 Nanoplastic should be better understood, Nature Nanotechnology, vol 14 April 2019/299, www.nature.com/naturenanotechnology
- 17 R. Triebkorn, T. Braunbeck, T. Grummt, L. Hanslik, S. Huppertsberg, M. Jekel, T. P. Knepper, S. Kraus, Y.K. Muller, M. Pittroff, A. S. Ruhl, H. Schmiege, C. Schur, C. Strobel, M. Wagner, N. Zumbulte, H. R. Köhler Relevance of nano-and microplastics for freshwater ecosystems: A critical review, Trends in Analytical Chemistry 110, 2019, 375-392
- 18 K. Mattsson, L.A. Hansson, T. Cedervall, Nano-plastics in the aquatic environment, Environmental Science Process and Impact, 2015
- 19 S. J. Froggett, S. F. Clancy, D.R. Boverhof, R. A. Canady, A review and Perspective of existing research on the release of nanomaterials from solid nanocomposites, Particle and Fiber Technology 2014
- 20 X. Guo, J. Pang, S. Chen, H. Jia, Sorption Properties of tylosin on four different microplastics, Chemosphere 209, 2018, 240-245
- 21 M. Shen, Y. Zhang, Y. Zhu, B. Song, G. Zeng, D. Hu, X. Wen, X. Ren, Recent advances in toxicological research of nanoplastics in the environment: A review, Environmental Pollution 252, 2019, 511-521