



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL

INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia Instituut

**NANOMATERJALIDE KASUTAMINE
KESKKONNATEHNOLOOGIAS NING SELLEGA
SEOTUD PROBLEEMID**

**NANOMATERIALS APPLICATION IN ENVIRONMENTAL
TECHNOLOGY AND RELATED ENVIRONMENTAL
PROBLEMS**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Eteri Libe

Üliõpilaskood 203351KAKM

Juhendaja: Marina Trapido, Professor

Tallinn 2021

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“13” jaanuar 2021

Autor: allkirjastatud digitaalselt

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“13” jaanuar 2021

Juhendaja: allkirjastatud digitaalselt

Kaitsmisele lubatud

“13” jaanuar 2021.

Kaitsmiskomisjoni esimeesMarina Trapido.....allkirjastatud digitaalselt

/ nimi ja allkiri /

TalTech Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Eteri Libe..... (nimi, üliõpilaskood)

Õppekava, peeriala: KAKM02/09 Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia (kood ja nimetus)

Juhendaja(d): professor Marina Trapido; 6202855..... (amet, nimi, telefon)

Lõputöö teema:

Nanomaterjalide kasutamine keskkonnatehnoloogias ning sellega seotud probleemid
Nanomaterials application in environmental technology and related environmental problems.....

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Anda ülevaade nanomaterjalide klassifikatsioonist ning põhiomadustest
2. Analüüsida nanomaterjalide rakendamist keskkonnatehnoloogias (joogivee ja õhu puhastamisel ning põllumajandusel)
3. Tuua esile nanomaterjalide kasutamisega seotud ohud ja keskkonnaprobleemid

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjandusega tutvumine ja selle analüüs	30.10.2020
2.	Tulemuste analüüs, magistritöö kirjutamine	30.12.2020
3.	Lõputöö viimistlemine (eesti ja inglise keelsed kokkuvõtted, vormistus)	06.01.2021

Töö keel: eesti..... **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "13."jaanuar 2021a

Üliõpilane: Eteri Libe..... "09" september 2020 a
/allkiri/

Juhendaja: Marina Trapido "08"september 2020 a
/allkiri/

Programmijuht: Marina Trapido..... "10" september2020 a
/allkiri/

SISUKORD

EESSÕNA	5
SISSEJUHATUS	6
1. NANOMATERJALID	7
2. NANOMATERJALIDE KLASSIFIKATSIOON NING PÕHIOMADUSED	9
2.1 Süsinikupõhised nanomaterjalid	10
2.2 Metall-nanomaterjalid	11
2.3 Keraamilised nanomaterjalid	12
2.4 Pooljuht-nanomaterjalid	13
2.5 Polümeernanomaterjalid	14
2.6 Lipiid-nanomaterjalid	15
3. BIOTSIIDID	16
3.1 Nanobiotsiidid	16
3.1.1 Nanopestitsiidid	17
3.1.2 Nanotehnoloogia desinfitseerimisvahendites.....	17
4. Nanotehnoloogia joogivee puhastamisel	19
4.1 Joogivee desinfitseerimine nanotehnoloogia abil	20
4.2 Joogivee puhastamine nanoosakeste adsorptsiooni abil	21
4.3 Joogivee puhastamine nanokatalüsaatorite abil	22
4.4 Joogivee magestamine nanomembraanide abil	23
5. NANOTEHNOLOOGIA ÕHU PUHASTAMISEL	25
5.1 Välisõhu saaste	25
5.2 Siseõhu saaste	27
6. NANOTEHNOLOOGIA PÕLLUMAJANDUSES	29
6.1 Nanoväetised	31
6.2 Nanosensordid põllumajanduses	33
7. NANOEMULSIONID	35
7.1 Kõrge energiaga meetodid	36
7.2 Madala energiaga meetodid	38
8. NANO-ANTIMIKROOBSED AINED	41
9. NANOMATERJALIDE KASUTAMISEGA SEOTUD OHUD JA KESKKONNAPROBLEEMID	42
9.1 Nanotehnoloogia ohud tervise suhtes	42
9.1.1 Nanotehnoloogia peamised ohud hingamisteedele.....	44
9.1.2 Nanomaterjalide peamised ohud seedetraktidele	46
9.1.3 Nanomaterjalide mõju nahale.....	48
9.2 Nanomaterjalidega seotud ohud keskkonnale	49
9.2.1 Nanomaterjalide kahjulikkus taimedele.....	50
9.2.2 Nanomaterjalide kahjulikkus pinnases	51
9.2.3 Nanomaterjalide kahjulikkus vesikeskkonnas	53
KOKKUVÕTE	56
CONCLUSION	58
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	60

EESSÕNA

Käesoleva magistritöö teema ning sõnastuse pakkus autorile välja juhendaja Professor Marina Trapido.

Antud töös uuriti nanomaterjale ja nende omadusi. Leiti, et nanomaterjale on võimalik rakendada biotsiidide tootmisel, joogivee puhastamise protsessil, õhu puhastamisel, põllumajanduses, emulsioonide tootmisel ning antimikroobsete ainetena. Nanomaterjalide mõju uurimisel organismide ja keskkonna suhtes leiti, et osad nanoosakesed võivad osutada kahjulikuks. Nanotehnoloogia on paljulubav uus teadussuund kuid on veel palju õppida ja uurida selle mõju kohta organismide ja keskkonna suhtes.

Töö autor tänab enda juhendajat Marina Trapidot, kelle abiga sai töö valmis.

Märksõnad: nanomaterjalid, nanotehnoloogia, keskkonnaprobleemid, magistritöö

SISSEJUHATUS

Nanotehnoloogia on uus teadusharu, milles kasutatakse osakesi, mis jäävad nanomeetrite suurusjärku ja tänu sellele on võimalik muuta, lisada ning eemaldada nende omadusi vastavalt vajadusele. Nanomaterjale on võimalik toota erinevatest keemilistest elementidest ning nende omadusi muudetakse, muutes nende kuju ja suurust. Nanoosakeste abil on võimalik muuta materjale ja tehnoloogiaid vastupidavamaks, efektiivsemaks, ohutumaks, soodsamaks ja keskkonnasõbralikumaks. Seetõttu on huvitatud uudest tehnoloogiast peaaegu kõik teadus- ja paljud tööstusharud.

Nanotehnoloogiat kasutatakse juba paljudes valdkondades ja arendatakse veel rohkemates. Looduslikult esinevate nanomaterjalide kogus on enamasti väike, kui mitte arvestada looduskatastroofe. Sajandeid tagasi kogemata toodetud nanomaterjalide kogused olid väga väikesed (mõõkade valmistamisel, saagimisel, jahvatamisel jt). Tänapäeval kasutatakse nanotehnoloogiat paljudes tööstuslikes valdkondades ja pidevalt arendatakse uusi nanomaterjale uute tehnoloogiate tarbeks. Selle tulemusena suurenevad nanomaterjalide kogused ka ülejääkides, kõrvalproduktidena ja jäätmetes. Seal aga võib toimuda kuhjumine, reaktsioonid teiste ühenditega ja lagunemine, mis muudab nanomaterjalide omadusi. Need omadused aga võivad osutada kahjulikuks organismidele ja keskkonnale.

Antud töö eesmärk on anda ülevaade põhilistest nanomaterjalidest, nende omadustest ja klassifikatsioonist. Töös tuuakse välja nanomaterjalide peamised rakendused keskkonnatehnoloogias ja toodud näiteid erinevatest meetoditest. Seejärel uuritakse nanomaterjalide peamisi ohtusid ja kahjulikkust tervisele ja keskkonnale.

1. NANOMATERJALID

Nanomaterjalid on osakesed, mille suurus jääb ligikaudu 1-100 nm vahemikku [1]. Nanomaterjalidel on suurepärased mehaanilised, optilised, elektrilised, katalüütilised ja fotokeemilised omadused. Nende suur pindala ning omadused muudavad nanomaterjalid oluliseks uurimise ning edendamise valdkonnaks erinevatele teadusharudele [2].

Nanomaterjalid klassifitseeritakse mõõtmete põhjal nelja erinevasse kategooriasse: nullmõõtmelised (nanoosakesed), ühemõõtmelised (nanotorud, nanovardad), kahemõõtmelised (nanomembraanid) või kolmemõõtmelised [3]. Suur hulk nanomaterjale omavad omadusi, mis võimaldavad neid kasutada katalüsaatorina, keemias ja analüüsis ning keskkonnakaitses. Sellised nanomaterjalid esinevad süsiniknanotorude, TiO₂ nanotorude, grafeenide, metalli või metalli oksiidi nanoosakeste ning hiljuti väljatöötatud orgaaniliste-anorgaaniliste segu nanoosakestena [4] [5] [6] [7] [8].

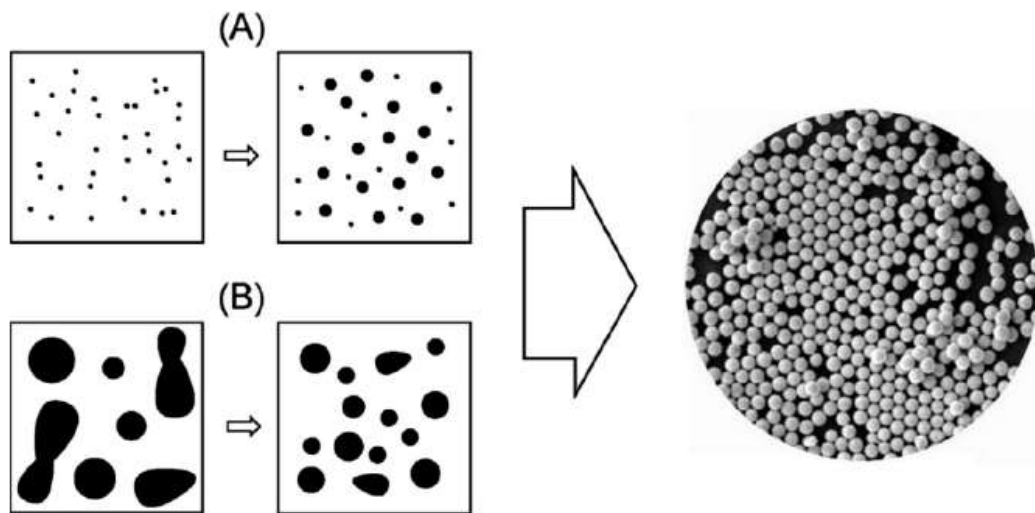
Nanomaterjalid on keerulise struktuuriga ühendid, mis koosnevad kolmest erinevast kihist. Esimeseks kihiks on välimine kiht, millele on võimalik lisada vastavalt vajadusele väiksemaid molekule, metalli ioone, pindaktiivseid ained või polümeere. Teine on kesta kiht, mille keemiline koostis erineb täielikult tuumast. Kolmandaks kihiks on tuum, mis koosneb nanoosakestest ning on ühendi kõige olulisem osa [9].

Nanomaterjalide saamiseks on võimalik kasutada mitmeid meetodeid, kuid need on jaotatud kahte põhigruppi: alt üles lähenemine ja ülevalt alla lähenemine. Neid rühmi on võimalik edasi jaotada mitmeteks allrühmadeks vastavalt meetoditele, reaktsioonitingimustele, väljakujunenud tehnoloogiale ning muudele katsetingimustele [10] [11].

Ülevalt alla meetodi puhul kasutatakse lammutavat lähenemist. Töötlemist alustatakse suurema osakesega, mis lammutatakse väiksemateks osadeks, mis omakorda muudetakse vajaminevateks nanoosakesteks. Lagundamise meetoditeks võivad olla näiteks jahvatamine, keemiline aurustamine või füüsikaline aurustamine [12].

Alt üles meetod ehk nanomaterjalide ehitusmeetod on vastupidine ülevalt alla meetodile. Selle puhul kasutatakse vastavaid lähteaineid, et ehitada vajaminev nanoosake. Ehituse

meetoditeks võivad olla näiteks sadestamine, redutseerimismeetodid, roheline süntees, biokeemiline süntees [12].



Joonis 1. (A) Alt üles meetod, kus algosakesed liituvad suuremaks ühendiks ning (B) ülevalt alla meetod, mille puhul suuremad osakesed lagunevad väikemateks osadeks [11].

Nanotehnoloogia valdkonda on intensiivsemalt uuritud viimased 20 aastat ning selle kasutusvaldkond on väga laialdane, alates meditsiinist ning lõpetades jooksujalanõudega. Tänapäevaks on nanotehnoloogial põhinevaid tooteid võimalik soetada juba paljude ostukeskuste poeriulitelt kuid ka veebipoodidest koju tellida. Nanomaterjale kasutatakse aina rohkem igapäevaste tarbevahendite tootmisel, tehes need vastupidavamaks, kergemini käsitlevamateks, mugavamateks või andes muid positiivseid omadusi [13].

Loomulikult on see tarbevahendite kasutajatele on see meeltemööda kuid tegemist on nii uue tehnoloogiaga, et nanomaterjalide mõju keskkonnale ning inimeste tervisele ei ole veel täielikult selge. Vastavad uuringud toimuvad tänapäeval ja kestavad paralleelselt arendamisega veel pikalt.

2. NANOMATERJALIDE KLASSIFIKATSIOON NING PÕHIOMADUSED

Nanomaterjale on võimalik liigitada erinevatesse rühmadesse vastavalt nende ehitusele, suurusele ja keemilistele omadustele. Põhinedes nende füüsikalistele ja keemilistele omadustele on võimalik nanomaterjalid samuti jaotada erinevatesse rühmadesse (Tabel 1) [11].

Tabel 1. Kokkuvõttev tabel peamistest nanomaterjalidest.

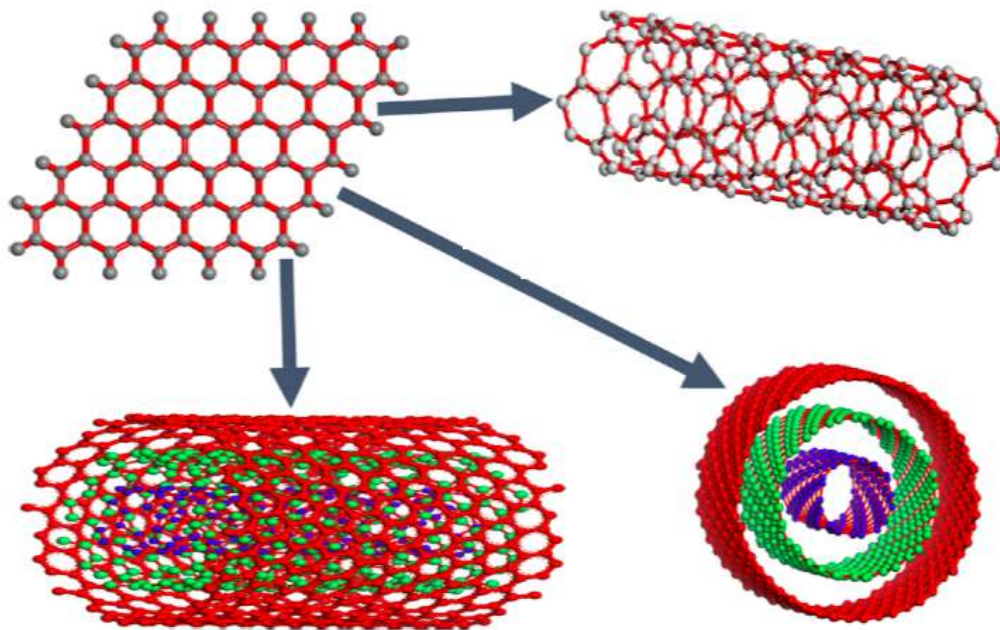
Klassifikatsioon	Nanomaterjal	Põhiomadused	Kasutusala	Viide
Süsinikupõhised	Süsiniknanotorud, fullereenid	Kõrge elastsus, hea tõmbetugevus, suur pindala, kõrge adsorptsioonivõime	Elektroonilistes seadmetes, täitematerjalina, adsorbentidena	[14] [15] [16]
Metallilised	Metalli aatomid (kuld, raud, vask, koobalt), sulamid, oksiidid	Optilisuus, magnetiseeritud, lai adsorptsiooni laineala	Pinnaplasmaresonants, ekstraheerimisel, lahuste puhastamisel	[17] [18] [11] [19]
Keraamilised	Anorgaaniline mittemetalliline tahke aine (oksiid, karbiid, fosfaat)	amorfsus, polükristallilisus, tihedus, poorsus, seest õõnsad vormid, kõrge kuumuskindlus, keemiline inertsus	Biomeditsiin	[20] [21] [22]
Pooljuht-nanomaterjalid	Anorgaanilised nanoosakesed	keemiline, bioloogiline ja valguskorrosiooni stabiilsus, kõrge aktiivsus UV piirkonnas, jäävad madalasse hinnaklassi, madal toksilisus	Fotokatalüsaatorites, fotooptikas, elektroonilistes seadmetes, päikesepaneelid, vee süsteemides, sensorite valmistamisel	[23] [24]
Polümeersed	Orgaanilised nanoosakesed, nanokihid, nanokapslid	Elektriline konduktiivsus, suur vastupidavus, ühtlane võrkstruktuur, elektronafiinsus	Elektroonilistes seadmetes, juhtmete valmistamisel, sensorite valmistamisel, meditsiinis, biotehnoloogias, saastekontrolli tegevusel, keskkonnatehnoloogias	[25] [26] [27] [28]
Lipiidid	Tahke tuumaga, mis koosneb lipiidist, mida ümbritsevad vees lahustuvad lipofiilsed molekulid	Tugev omavaheline mõju, soojusjuhtivus, struktuuride läbipaistvus	Nano-kiled, mitsellid, liposoomid, biosensorites, nano- ja mikrokiududes, ravimite nanokandjatena	[29] [30]

2.1 Süsinikupõhised nanomaterjalid

Kaks peamist süsinikust koosnevat nanomaterjali on süsiniknanotorud ja fullereenid. Süsiniknanotorud on nanomeetri suurusega kapslisarnased nanomaterjalid. Nad võivad koosneda isegi sadadest ühiskeskmega süsinikest koosnevatest ahelatest, olles üksteisest ligikaudu 0,34 nm kaugusel. Nende ahelate struktuur meenutab meekäre struktuuri, mis koosnevad süsiniku aatomitest. See struktuur omakorda moodustab grafiidi lehed. Süsiniknanotorud on kõrge elastsusega ja hea tõmbetugevusega, seetõttu kasutatakse neid erinevate materjalide mehhaaniliste omaduste parandamiseks. Olenevalt süsiniknanotorude struktuurilistest parameetritest võib neid esineda metalliliste või pooljuhtidena. Seetõttu saab neid kasutada näiteks elektrooniliste seadmete osadena (Joonis 2) [14] [11].

Fullereenid on nanomaterjalid mille ehitus on sarnane süsiniku allotroopide kujudele. Tegemist on globulaarsete, seest õõnsate võrede sarnaste materjalidega. Fullereenide nanomaterjalid oma ühenditega on pälvinud tähelepanu paljude kaubanduslike valdkondade poolt. Neid on võimalik kasutada täitematerjalina [31] [15], efektiivselt gaasi adsorbentidena keskkonnakaitstes [32] ning lisandina erinevates anorgaanilistes ja orgaanilistes katalüsaatorites [33].

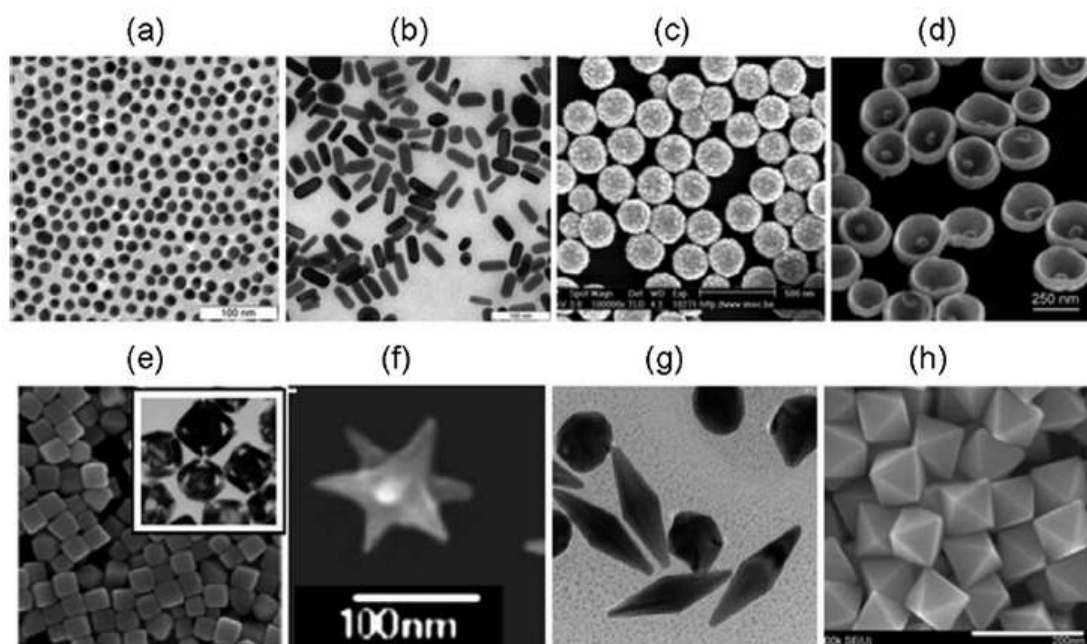
Süsinikupõhiseid nanomaterjale on võimalik kasutada ainete adsorbentidena kui ka orgaaniliste ainete eraldamiseks, kuna tegemist on osakestega, millel on suur pindala ning kõrge adsorptsioonivõime [16].



Joonis 2. Grafiidi kihi rullumine ühe- ja mitmekihiliseks süsinik nanotoruks [11].

2.2 Metall-nanomaterjalid

Metall-nanomaterjalid saadakse metallist koosnevatest lähteainetest [34]. Need materjalid on magnetiseeritud või tõmbuvad magnetite poole [17]. Nendeks materjalideks võivad olla raud, nikkel, koobalt ning nende sulamid, mis on valmistatud magnetiseeritud metallide ning nende oksiidide segust [18]. Metall-nanomaterjale kasutatakse lokaliseeritud pinnaplasmaresonants tehnikas, kuna neil on unikaalsed optoelektrilised omadused. Levinumad metallid on vask, hõbe ning kuld. Neil on laialdane adsorptsiooni lainela, mis asub elektromagnetilise valguse spektri nähtavas tsoonis [34]. Tänu oma optilistele omadustele, leiavad metall-nanomaterjalid kasutust paljudes valdkondades. Kullast koosnevat nanomaterjali kasutatakse skaneeriva elektronmikroskoobi puhul, et muuta elektronvool tugevamaks. Selle tagajärjel on skaneeriva elektronmikroskoobi pildid kõrge kvaliteediga (Joonis 3) [11].



Joonis 3. Transmissioonelektronmikroskoobiga tehtud pildid erinevate kulla nanoosakeste kujud [11].

Raua nanomaterjalide kombineerimisel välise magnetväljaga saab neid rakendada ainete eraldamisel, ekstraheerimisel või vedelike, gaaside ja häguste lahuste puhastamiseks. Neid nanoosakesi on võimalik korduvalt kasutada korraliku regeneraerimise järel. Antud artiklis magnetilised nano-osakesed pesti 2 korda 1M NaOH lahusega, loputati 3 korda NaHCO₃ lahusega ning seejärel asetati Petri tassi ning kuivatati ahjus 24 tundi 60°C juures [19].

2.3 Keraamilised nanomaterjalid

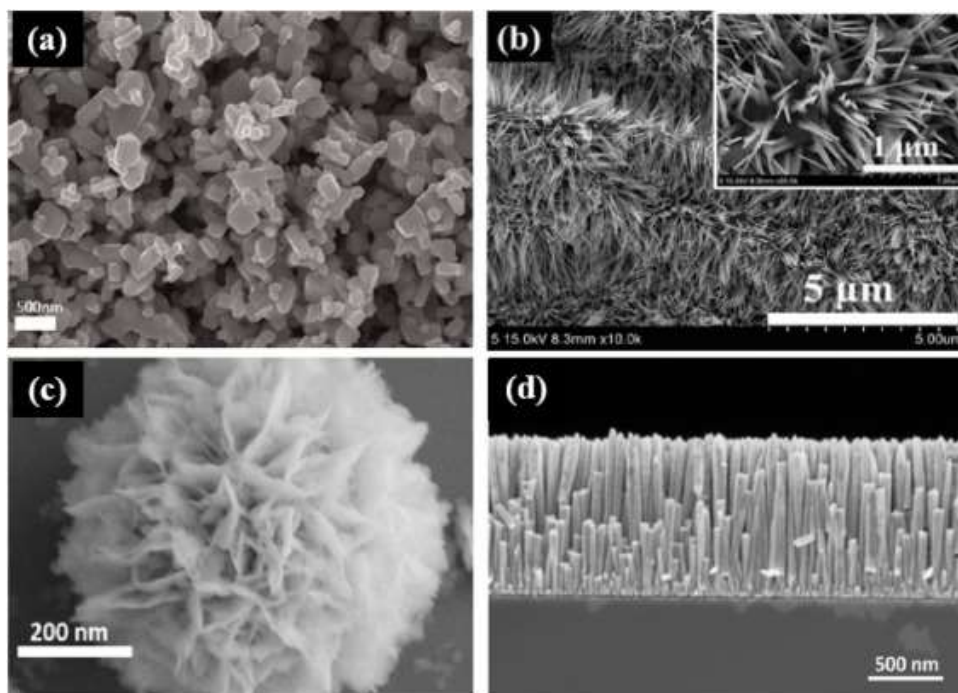
Keraamilised nanomaterjalid koosnevad anorgaanilistest mittemetallilistest tahketest ainetest [21], mille alla käivad metallide oksiidid, karbiidid, fosfaadid, karbonaadid või kaltsiumi, titaani ning räni metalloiidid [20]. Need sünteesitakse keraamikale kohaselt esialgse kuumutamisega ning sellele järgneva jahutusega. Keraamiliste nanomaterjalide iseloomulikeks tunnusteks võivad olla amorfsus, polükristallilisus, tihedus, poorsus, seest õõnsad vormid [21], kõrge kuumuskindlus või keemiline inertsus.

Tänapäeval on räni peamine aine, mida kasutatakse erinevate tööstuste käigus. Tegemist on keemiliselt väga inertse ainega, mis hoiab ära segunemise vedelikega. Samuti võivad selle küljes olla ka hüdroksüülrühmad, millele saavad kinnituda orgaanilised funktsionaalrühmad [22]. Keraamilisi nanomaterjale uuritakse peamiselt biomeditsiinis, kuna nendega on võimalik transportida organismis erinevaid valke, geene või ravimeid [20].

2.4 Pooljuht-nanomaterjalid

Pooljuht-nanomaterjalid koosnevad anorgaanilistest osakestest. Neile on omane osade valentselektronide lahkumine aatomitest, mis tekitab augu kovalentssidemes. Tänu sellele omadusele on võimalik neid kasutada fotokatalüsaatorites, fotooptikas ja elektroonilistes seadmetes [23]. Neile omaste mõõtudega on pooljuht-nanomaterjalide kasutamise peamine eesmärk moodustada sild väikeste molekulide ja suurte kristalliliste ainete vahel. Selle tulemusel saab jälgida isoleeritud aatomites ja molekulides toimuvaid elektron-üleminekuid ning avanevad võimalused uurida kristalliliste materjalide kasulikke omadusi [35].

Pooljuht nanomaterjalideks on TiO_2 , ZnO , SiO_2 , Fe_2O_3 , BiOI , CdS ja ZnS (joonis 4.). Neid on võimalik kasutada mitmete keskkondlike probleemide lahendamisel, milleks on päikesepaneelid, vee süsteemides, sensorite valmistamisel. Nende headeks omadusteks on keemiline, bioloogiline ja valgusekorrosiooni suhtes stabiilsus, kõrge aktiivsus UV piirkonnas, jäävad madal hinnaklass ja toksilisus. Pooljuht nanomaterjalidest saab valmistada erinevad pooljuhi seadmeid: nanodiske, nanonõelu, nanokilesid, nanojuhtmeid, nanovardaid, nanopore [24].



Joonis 4. a) ZnO nanodiskid b) ZnO nanonõelad c) lille moodi BiOI d) ZnO nanojuhtmed [24].

2.5 Polümeernanomaterjalid

Polümeernanomaterjalid koosnevad orgaanilistest ainetest, mille ehitus on enamjaolt nanokihilise või nanokapsli kujuga [25]. Nende ehitus varieerub nanoosakeste, nanokihtide või nanokapslite kujudena [26].

Polümeernanomaterjale iseloomustab tahke baaskeha, mille väliskihile on võimalik lisada erinevaid molekule. Vajadusel on võimalik tahke baaskeha kapseldada ümber molekulide, mida on tarvis transportida [36]. Polümeer nanomaterjalide omadusteks on elektriline konduktiivsus, suur vastupidavus, nende ühtlane võrkstruktuur, elektronafiinsus ja üldine mitmekülsus [27].

Polümeernanomaterjale uuritakse väga aktiivselt kuna neid on võimalik kasutada erinevates valdkondades. Näiteks elektroonilistes seadmetes, juhtmete valmistamisel, sensorite valmistamisel, meditsiinis, biotehnoloogias, saastekontrolli tegevusel ning keskkonnatehnoloogia alal. Ravimiteaduses uuritakse nende võimet transportida ravimeid kindlatesse kohtadesse kerge manipulatsiooni teel, mis vähendaks ravimite kõrvalmõjusid ja muudaks ravimid ohutumaks [28].

2.6 Lipiid-nanomaterjalid

Lipiid-nanomaterjal on sfäärilise ehitusega, mille diameeter varieerub 10 – 1000 nm vahemikus. Sellel on tahke tuum mis koosneb lipiidist, mida ümbritsevad vees lahustuvad lipofiilsed molekulid. Nende molekulide kihi hoiavad stabiilsena erinevad emulgaatorid ja pindaktiivsed ained [30]. Lipiidid leiavad nanotehnoloogias laialdast rakendust. Neist on kerge moodustada nano-kilesid, mitselle, pöördmitselle ja liposoomid [29]. Lipiidide molekulide mõju omavahel on suur, kuid nad jäävad suhteliselt neutraalseks teiste biomolekulide suhtes. Sellest lähtudes on võimalik kasutada lipiid-nanomaterjale inimorganismis.

Samas on võimalik lipiidide nanomaterjale kinnitada keemiliste lülide asemel vajaminevate ainete külge või vastupidi. Muudeks kasulikeks omadusteks on nende struktuuride läbipaistvus tavalise valguse juures ning nende soojusjuhtivus. Neid on võimalik kasutada biosensorites, nano- ja mikrokiudude puhul ning ravimite nanokandjatena [11].

3. BIOTSIIDID

Biotsiidideks nimetatakse ainet või segu, mille eesmärgiks on kahjulike organismide hävitamine, tõrjumine, kahjutuks muutmine, nende toime ärahoidmine või muul viisil eemaldamine keemiliste või bioloogiliste meetodite abil [37]. Biotsiididena kasutatavate ühendite koostis on laia ulatusega. Need võivad koosneda vasest, tinast ja arsenaadist, kui ka orgaanilistest heterotsükliilistest ainetest nagu näiteks hüdantoiinid ja isotiasooloonid [38]. Biotsiide liigitatakse kaheks allrühmaks: pestitsiidid ja antimikroobsete omadustega ained. Pestitsiide on võimalik omakorda liigitada fungitsiidideks, herbitsiidideks, algitsiidideks, molluskitsiidideks, mititsiidideks ja rodentitsiidideks. Antimikroobsete omadustega aineteks on germitsiidid, antibiootikumid, antibakteriaalid, antiviraalid, antifungaalid, algloomavastased ained ja antiparasiidid.

Biotsiide kasutatakse laialdaselt meditsiinis, põllumajanduses, metsanduses ja tööstuskeskkonnas. Biotsiide on võimalik lisada erinevatele materjalidele (enamasti vedelas olekus), et kaitsta neid bioloogiliste infektsioonide vastu. Näiteks lisatakse vastavat algitsiidi basseini, et ära hoida vetikate vohamine [39].

Kahjulike organismide resistentsuse teke biotsiidide suhtes on suureks probleemiks nii põllumajanduses kui ka meditsiinis [40]. Üheks lahenduseks pakutakse nanomaterjale oma suurepärase füüsikaliste ja keemiliste omadustega, mida on võimalik vastavalt vajadusele muuta [41].

3.1 Nanobiotsiidid

Kuna osade nanomaterjalide omadused on antibakteriaalsed, saab neid kasutada biotsiididena. Peamistelt kasutatakse nanobiotsiide desinfitseerimisvahendites, pestitsiidides, joogivee puhastamisel, saastevastastes ainetes [42].

3.1.1 Nanopestitsiidid

Nanopestitsiidideks nimetatakse pestitsiide, millele on lisatud nanomaterjale, et parandada klassikaliste pestitsiidide omadusi. Nanopestitsiidid esindavad laialdast ühendite rühma, mis võivad olla orgaanilised või anorgaanilised molekulid ning struktuuri poolest osakesed või mitsellid [43]. Nanopestitsiidide hulka kuuluvad nanoemulsioonid, nanokapslid, nanokonteinerid ja nanopuurid. Nanomaterjalidel ja bioloogilistel ühenditel on nanopestitsiidide tootmiseks vajaminevad omadused milleks on jäikus, läbilaskvus, kristallilisus, termiline stabiilsus, hea lahustuvus ja biolagundatavus. Tänu oma suurele eripinnale on nanopestitsiidid kõrge afiinsusega kahjurite suhtes [44].

Pestitsiiditööstuses eelistatakse nanopestitsiide, mis sisaldavad nanopolümeere või nanometalle. Pestitsiidide nanokapseldamise abil on võimalik kontrollida ning aeglustada pestitsiidi põhikomponendi vabastamist, muutes nanokapsli välimise kihi omadusi vastavalt vajadusele. Selle tulemusel pikendatakse pestitsiidi toimepikkust ja vähendatakse pestitsiidi kogust [45].

Keskkonnakaitse seisukohalt on nanopestitsiidide olulisteks omadusteks pestitsiidi transport kahjuri asukohta hoides põhikomponenti stabiilsena transpordi vältel. Näiteks nanoemulsioonid, mis on toodetud vee või õli baasil, parandavad pestitsiidide efektiivsust erinevate kahjurite vastu [46]. Hetkel töötatakse välja pestitsiide, mille väljumist nanokihtide seest on võimalik ajaliselt kontrollida või mis aktiveeruvad, kui jõuavad õigesse keskkonda [47]. Nanotehnoloogia abil soovitakse säilitada jätkusuutlik põllumajandus ning hakata traditsiooniliste põllumajandus meetodite asemel kasutama täpsemaid meetodeid, millega kaasneks erinevate pestitsiidide ja väetiste koguste vähenemine, mis hoiaks keskkonda [48].

3.1.2 Nanotehnoloogia desinfitseerimisvahendites

Antibakteriaalsed nanoosakesed on tõhusad abivahendid ravimi- ja biomeditsiini tööstustes meditsiinivahendite steriliseerimisel. Samasid nanostruktuure võib kasutada keemiliste desinfitseerimisvahendite valmistamisel ja toidu valmistamise protsessil. Antibakteriaalset toimet nanoosakestega saab kasutada toidu kui ka toidupakendite säilitamisel, steriliseerimisel ja desinfitseerimisel [49].

Lähiajal tekkinud antimikroobne resistentsus hetkel kasutatavate ravimite vastu on probleemiks bakterite, parasiitide, viiruste ja seente poolt põhjustatud põletike ennetamisel ja ravil. Teadlased on hakanud uurima antimikroobseid nanomaterjale, et välja töötada tõhusad ained praegustele ravimitele mittealluvate mikroorganismide vastu. On selgeks tehtud, et mitmesugused nanomaterjalid, nagu näiteks süsinik nanotorud, Ag, Au, Cu, ZnO, TiO₂, tsitosaan ja katioonilised peptiidid omavad antimikroobseid omadusi, mida saab kasutada põletikuliste haiguste ravimisel [50].

Lähikontakt ning halb hügieen on nakkushaiguste leviku peamisteks põhjusteks. Käte desinfitseerimisvahendid on alternatiiviks, kui vesi või seep pole kättesaadavad. Need jagunevad alkoholi sisaldavateks, mis tihti kuivatavad käsi ja alkoholivabadeks desinfitseerimisvahenditeks. Üheks alkoholivabaks desinfitseerimisvahendiks sobib tsitosaan mis on paigutatud fibrilleeritud nanotselluloosi külge. Nanotselluloos saadakse naturaalselt, see laguneb looduslikult ning ei sisalda kahjulikke aineid [51].

Nanotehnoloogia on muutunud üheks tõhusamaks vahendiks toidutööstuses. Toidu töötlemise käigus võib toimuda mikroobne saastumine, mis tekitab patoloogilisi infektsioone. Bakteriaalne saastumine võib kergelt tekkida toitade valmistamise protsessil, töötlemisel, transportimisel ja säilitamisel. Uudsed nano-antimikroobsed materjalid on efektiivsed toidu puhtana hoidmisel ja nende kasutamisel pikendatakse toidu säilivust. Nanomaterjalidest on kõige sobivamateks antimikroobseteks aineteks nanometallid ning nanometalli oksiidid. Üheks peamiseks nanometalliks, millel on antibakteriaalsed omadused, on hõbe nanoosakesed. Nanoosakestest eralduvad hõbe ioonid, mis seovad end membraani proteiinidega, tekitades lõhesid ning muid kahjustavaid muutuseid ja katalüseerides reaktiivsete hapniku osakeste teket bakterite rakkudes, hävitades rakku läbi oksüdatiivse stressi [52].

4. Nanotehnoloogia joogivee puhastamisel

Vees paiknevad saasteained on ohuks elusolenditele ja keskkonnale. Nende hulka kuuluvad looduslikult leiduvad saasteained ning sünteetilised kemikaalid. Levinumateks looduslikeks saasteaineteks on patogeensed mikroorganismid, tsüaanotoksiinid mida tekitab ohtlike vetikate vohamised veekogudes, raskmetallid ja metalloidid (arsen). Sünteetilisteks kemikaalideks on pestitsiidid, lenduvad orgaanilised ühendid, erinevad ravimijäägid ja hügieenitoodete ülejäägid.

Tänu võimalustele valida materjalide suurust, omadusi ja ehitust, pakub nanotehnoloogia uudseid lahendusi, mis muudavad vee puhastamise soodsamaks, efektiivsemaks ning keskkonnasõbralikumaks. Nanotehnoloogia abil on võimalik eemaldada veest erinevaid saasteaineid koos või eraldi. Sellega saab kindlustada vajaliku vee kvaliteeti (joogivesi, tööstuslik jahutusvesi, vesi aiataimedele), millega hoitakse ära liigsed puhastuskulud [53]. Joogivee puhastamise meetodeid töötatakse välja aktiivselt, peamised töötamise kategooriad on desinfitseerimine, reovee puhastamine ja magestamine [54].

Nanotehnoloogia pakub võimalust olemasolevate tehnoloogiate täiustamiseks ning uute tehnoloogiate väljatöötamiseks vee puhastamisel. Nanotehnoloogia abil on võimalik töötada välja lahendused mille eesmärgiks on eemaldada spetsiaalsed saastajad või multifunktsionaalsed lahendused, mis hävitavad mitmeid erinevaid saastajaid. Sellised lahendused on ideaalsed vee puhastamise juures kuna vees võib olla palju erinevaid saastevorme ja vesi asub erinevates keskkondades. Vees leiduvateks saastajateks võivad olla raskmetallid (elavhõbe, arsen, jt), bioloogilised toksiidid, mis põhjustavad vee kaudu levivaid haiguseid (koolera, tüüfus, jt) või erinevad orgaanilised ning anorgaanilised ühendid, mis on mürgised elusorganismidele [55].

Uued lahendused on avalikkusele võõrad, ning see võib muuta nanotehnoloogia kasutuselevõtu keeruliseks. Peamiseks probleemiks on nanoosakeste sattumine joogivette. Terviseriski ärahoidmiseks välditakse mürgiste nanoosakeste kasutamist ja pigem kasutatakse ohutuid, odavaid, looduses esinevaid osakesi [56].

Vee töötamise peamiseks sammudeks on kolloid- ja lenduvate ainete sadestamine, filtrimine ning seejärel desinfitseerimine. Uudseid tehnoloogiaid kasutatakse üha enam lisasammudena, et eemaldada kantserogeenseid, isikliku hügieeni jääkprodukte,

tsüaanotoksiine, lenduvaid orgaanilisi ühendeid ja töötuse käigus tekkivaid kemikaale, mis võivad läbida klassikalise veetöötuse [53].

4.1 Joogivee desinfitseerimine nanotehnoloogia abil

Praegused joogivee puhastamiseks kasutatavad desinfitseerimisvahenditeks on enamasti kloor, osoon, kloordioksiid, mis toimivad efektiivselt, kuid nende mõju on lühiajaline ning nende kasutamisel võivad tekkida mürgised kõrvalsaadused. Lisaks on vaja kõrge resistentsusega patogeenide hävitamiseks suuri koguseid tugevalt oksüdeerivaid desinfitseerijaid.

Nanotehnoloogias tehakse uurimustöid, et välja selgitada võimalikke mikroobide kasvu piiramise ja erinevate mikroorganismide hävitavaid omadusi [57]. Selliste nanomaterjalide mõju erineb tavaliste desinfitseerimise tehnoloogiast. Need kahjustavad mikroorganismide või tungivad läbi nende rakumembraani, millega häirivad elektroni üleviimise protsessi või aktiveeruvad oksüdeerimisprotsessid, mille tagajärjel kahjustatakse mikroorganismi rakke.

Nanokiudude puhul on leitud antibakteriaalseid omadusi. Positiivselt laetud nanokiu osakesed reageerivad negatiivselt laetud mikroorganismide membraaniga, mille tagajärjel laguneb membraan ja raku sisemus voolab välja. Siidi polümeersete peptiidide nanoosakesed on efektiivsete antibakteriaalsete omadustega ning nende kasutusel tekivad nanosuured augud bakterite rakumembraanis, mille tagajärjel tekib osmootiline lagunemine ja sellele järgneb rakusurm [58].

Hõbeda nanoosakesed on laialt levinud oma antibakteriaalse, seenevastase ja viirusevastase toimega, seetõttu kasutatakse neid vee desinfitseerimisel. On leitud, et hõbeda nanoosakesed, mille suurus jääb vähem kui 10 nm juurde, on väga mürgised näiteks *Escherichia coli* ja *Pseudomonas aeruginosa* suhtes. Nad saavad ära hoida viiruste kinnitumise raku külge, kinnitudes enne viiruse glükoproteiinidele [59].

Titaandioksiidi nanoosakesi uuritakse aktiivselt vee töötuse, õhupuhastuse, pindade isepuhastuse ning fotokatalüütilistes protsessides. Nende peamisteks kasulikeks omadusteks on materjalide madal hind, ohutus keskkonnale ja organismidele, pooljuhtide, fotokatalüütiliste ja elektrooniliste materjalide omadused. Titaandioksiidi

nanoosakesed toodavad tugevaid oksüdeerijaid, mida on võimalik kasutada mikroorganismide hävitamiseks [59].

4.2 Joogivee puhastamine nanoosakeste adsorptsiooni abil

Nanomaterjalide kasutamisel adsorptsiooni protsessi juures saab muuta adsorbendi suurust, kuju ja teisi adsorptsiooni pinna omadusi, mis muudab vajadusel protsessi selektiivseks. Kui saasteained on kogunenud pinnale, on võimalik need sealt eemaldada muutes lahuse pH, temperatuuri või teisi parameetreid. Selle tagajärjel on võimalik kasutada nanoosakesi korduvalt. Nanomaterjalide valmistamisel võib kujundada pooride suurust ja kuju, millega on võimalik kontrollida adsorptsiooni kineetikat [58].

Raskmetallid nagu näiteks kaadmium, vask, plii on ohtlikud nii inimestele, kui ka veeorganismidele. Nende eemaldamiseks saab kasutada adsorptsiooni. See on odav, lihtne ja efektiivne protsess [60]. Samuti inimtegevuse tagajärjel võib vees esineda kroomi, koobaltit ja seleeni. Mõned raskmetallid on kantserogeense mõjuga organismidele ning ohtlikud ka keskkonnale. Koobalt on vajalik organismile kui B-12 vitamiini koostisosa kuid selle liigne kogus on kahjulik kopsudele.

Süsiniknanotorud ja nanomõõtmeline nullvalentne raud on ühed kasutatuimad nanomaterjalid raskmetallide eemaldamisel saastunud veest. Neile omaste omaduste tõttu adsorbeerivad süsiniknanotorud raskmetalle, polaarseid või mittepolaarseid orgaanilisi ühendeid ja õlisid. Nende peamisteks eelisteks on kättesaadavus ja korduvkasutus. Nanomõõtmeline nullvalentne raud eemaldab efektiivselt orgaanilisi kuid ka anorgaanilisi ühendeid. Selle eelisteks on kõrge efektiivsus, madal hind, hea kättesaadavus, keskkonnasõbralikus ja võimalik lisada seda kolloidlahusena otse saastunud veekogusse [61].

Fluoriid võib sattuda vette inimtegevuse või loodusõnnetuste tagajärjel. Kuna fluoriidi esineb mitmetes mineraalides, võib see näiteks vette sattuda kasvõi vihma tagajärjel. Tööstuses kasutatakse erinevaid fluoriidi ühendeid, mis tekitavad saastet. Liigne fluoriidi kontsentratsioon vees võib tekitada luustiku ja hamba haiguse mille nimetus on fluuroos [62]. Fluori eemaldamiseks vees on võimalik kasutada amorfset alumiiniumit süsiniknanotoruga, nano-alumiiniumoksiid hüdroksiidiga [AlO(OH)], nanoalumiiniumi- ja magneesiumoksiidi segu sisaldavaid adsorbente [63].

4.3 Joogivee puhastamine kataüsaatorite abil

Vee puhastamisel on võimalik kasutada erinevaid nanokatalüsaatoreid, mis on enamasti anorgaanilised materjalid, pooljuhid ja metallide oksiidid. Peamisteks nanokatalüsaatorite gruppideks on fotokatalüsaatorid, elektrokatalüsaatorid ja katalüsaatorid Fentoni baasil. Fotokatalüsaatorite abil saab parandada oksüdatsiooni protsessi efektiivsust orgaaniliste ühendite suhtes ning kasutada antimikroobse toimeainena. Nanomaterjale saab kasutada vee puhastamisel orgaaniliste saasteainete keemilisel oksüdeerumisel. Võrreldes tavapäraste vee puhastamise meetoditega on võimalik kasutada nanokatalüsaatoreid keemilisel oksüdeerumisel, pakkudes eelisteks lühemat protsessi aega, muutes saasteaine kõrvalproduktiks, mida saab hiljem kasutada ning eemaldab erinevad saasteained koos või eraldi. Kuid nanokatalüsaatorite kasutus võib minna kalliks maksma kui kasutada väärismetalle nagu näiteks plaatina ja probleemiks võib kujuneda nende taastamine taaskasutamiseks [64].

Elektrokatalüsaatoreid kasutatakse peamiselt kütuseelementide aktiivsuse parandamiseks ja kasutusaja pikendamiseks [65].

Fotokatalüütilised nanomaterjalid kasutavad päikeseenergiat vajamata lisakemikaale või -elektrit, mis muudavad selle protsessi keskkonnasõbralikuks saasteainete kõrvaldamise tehnoloogiaks. Fotokatalüütiliste materjalide abil võib eemaldada erinevaid saasteaineid (nt ravimite jäägid) veest [66]. Peamisteks nanofotokatalüsaatoriteks on SiO_2 , ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 . Nano-tsinkoksiid on fotokatalüsaatoritest kõige odavam ja kättesaadavam materjal, kuid on sarnane teiste fotokatalüsaatoritega oma omaduste poolest [67]. Nanofotokatalüsaatorite kasutamine on efektiivne ja tõhus moodus vee puhastamisel. Nanofotokatalüsaatorite eeliseks on nende madal toksilisus, madal hind, keemiline stabiilsus, kerge ligipääs materjalidele ja suurepärased fotokatalüütilised omadused oma väikese suuruse tõttu. TiO_2 on hea fotostabiilsusega, kuid paljudel teistel fotokatalüsaatoritel nagu näiteks tsinkoksiidil, metallidel, sulfiididel ja vasel baseeruvatel ainetel on suhteliselt madal keemiline stabiilsus fotokorrosiooni tõttu. Kui valgus paistab nendele materjalidele peale toimub oksüdeerumine või redutseerumine olenevalt materjalist, mille tagajärjel toimub nanomaterjalide lagunemine ja väheneb nanofotokatalüsaatorite efektiivsus. Seega on vaja sünteesida stabiilsemad ja vastupidavamad nanoühendid. Vaatamata kõikidele nanofotokatalüsaatorite eelistele esinevad probleemid toksilisusega ja nende eemaldamisega peale protsessi [68].

Fentoni reaktsioon on efektiivne meetod vee puhastamisel kuna selle tagajärjel tekivad hüdroksüülradikaalid, mis tekivad raua sisaldavate soolade ja vesinikperoksiidi reageerimisel happelises keskkonnas [69]. Fentoni reaktsioon avastati raua ja vesinikperoksiidi vahelise reaktsioonina, kuid see toimub ka teiste metallidega nagu näiteks vask, mangaan ja nikkel [70]. Fentoni protsessi suurimateks miinusteks on katalüsaatori äravool ning reaktsiooni toimumiseks peab olema happeline keskkond. Nende probleemide lahendamiseks kasutatakse nanomaterjale Fentoni reagentidena. Nanoferritide kristallide suurust, nende jaotumist ja keemilist struktuuri saab muuta vastavalt vajadusele sool-geel ja seejärel põletamise meetoditega. Magnetiliselt eraldatavaid rauaoksiidi nanoosakesi on võimalik kasutada Fentoni katalüsaatoritena erinevate saasteainete eemaldamisel veest. Nendel nanokatalüsaatoritel on kõrge stabiilsus saasteainete ja orgaaniliste vaheproduktide kontrollimatu oksüdeerumise suhtes [64].

4.4 Joogivee magesdamine nanomembraanide abil

Magevee nappus on globaalselt kasvav probleem kuna rahvastiku arv kasvab drastiliselt, toimub majanduskasv, millega suureneb tarbimine [71]. Magesdamise meetodite uurimisel on leitud mitmeid uusi kasulikke nanomaterjale: metallide oksiidid, ränidioksiid, tseoliidid (membraanide puhul). Samuti uuritakse süsiniknanotorusid, grafeeni nanomaterjale ning nanoteemandeid vee magesdamise protsessil, kuna neil on suur potentsiaal vähendada protsessi kulusid [72].

Vee magesdamiseks kasutatakse peamiselt membraane, elektrodialüüsi ja elektrosorptsiooni [73]. Membraani transport toimub juba iseenesest nanoskaalal, kus vee ja soolade transport läbi membraani oleneb membraani keemilistest ja füüsikalistest omadustest [72].

Membraanide kasutamisel toimub nende saastumine, vananemine, oksüdeerumine, muundumine/rebestamine, mille tagajärjel suurenevad kulutused ja pikeneb protsessi aeg. Nanomaterjale lisatakse membraani põhiosasse või membraani pinnale, mille tulemusel kiireneb vool, suureneb soolade eraldumine, väheneb membraani saastumine. Nanotehnoloogia abil on võimalik muuta membraanide omadusi ning lihtsustada magesdamise protsessi [71].

Elektromembraani-protsess hõlmab elektrodialüüsi, mis kasutab elektrokeemiliste potentsiaalide erinevust ioonilises lahuses, et transportida ioone läbi ionivahetusmembraanide. Nanolehti ja nende derivaate on võimalik kasutada laetud rühmades kui ioone juhtuvate kanalitena [74].

Elektrosorptsiooni puhul kasutatakse aktiivsütt kuid selle kasutus on limiteeritud kuna see koosneb ebaregulaarsetest süsiniku graanulitest, mis on enamasti mikropooridega ning ebaühtlaste pooridega ning see limiteerib ionide transporti [75]. Elektrosorptsiooni meetod on madala energiakuluga, keskkonnasõbralik ning odav. Antud meetodi väljatöötamisel keskendutakse uute süsiniknanostruktuuridele nagu näiteks süsinik-aerogeelid, nanotorud, grafeen, süsinik-nanokiud [76].

Tabel 2. Kokkuvõtte peamiselt vee puhastamisel kasutatavatest nanomaterjalidest, nende peamistest eelistest ning efektiivsusest.

Nanomaterjal	Eelised	Efektiivsus (%)	Viide
Ag	antibakteriaalse, seenevastase ja viirusevastase toimega	99,95-100	[77]
TiO ₂	Keskkonnasõbralik, madal hind fotokatalüütiline, pooljuht	70-100	[66] [59] [68]
Süsiniknanokiud membraan	Mehhaaniliselt vastupidav, painduv, on võimalik kasutada kõrgel rõhul ja vaakumis, kerge ja odav toota	75-95	[64]
Süsiniknanotorud	Kättesaadavus, korduvkasutus		[61]
Nullvalentne Fe	kõrge efektiivsus, madal hind, hea kättesaadavus, keskkonnasõbralikus		[61]
SiO ₂ membraan	Kiirendab läbivoolu, suurendab pooride suurust, tihedust, karedust	Kiirendab läbivoolu kuni 150% võrra	[71]
ZnO membraan	Kiirendab läbivoolu, parandab pooride struktuuri	Kiirendab läbivoolu kuni 118% võrra	[71]

5. NANOTEHNOLOOGIA ÕHU PUHASTAMISEL

Saastunud õhk on üks suurimaid probleeme maailmas, mis on tekkinud loomuliku atmosfääri koostise tasakaalu muutuste tagajärjel, mida on mõjutanud keemiliste, füüsikaliste ja bioloogiliste ainete sattumine õhku inimtegevuse, geogeensete või biogeensete allikate kaudu [78].

Nanotehnoloogia pakub võimalust vähendada saastet väli- ja siseõhus ning parandada õhu kvaliteeti. Nanotehnoloogial põhinevaid õhu kvaliteedi parandamisel ja saaste vähendamisel kasutatakse kahte peamist gruppi: spetsialiseeritud meetodid väliõhu puhastamisel ja siseõhu puhastamisel. Need on võimalik omakorda jagada kolme peamisesse kategooriasse: adsorptsioon, filtreerimine ja degradeerumine [79].

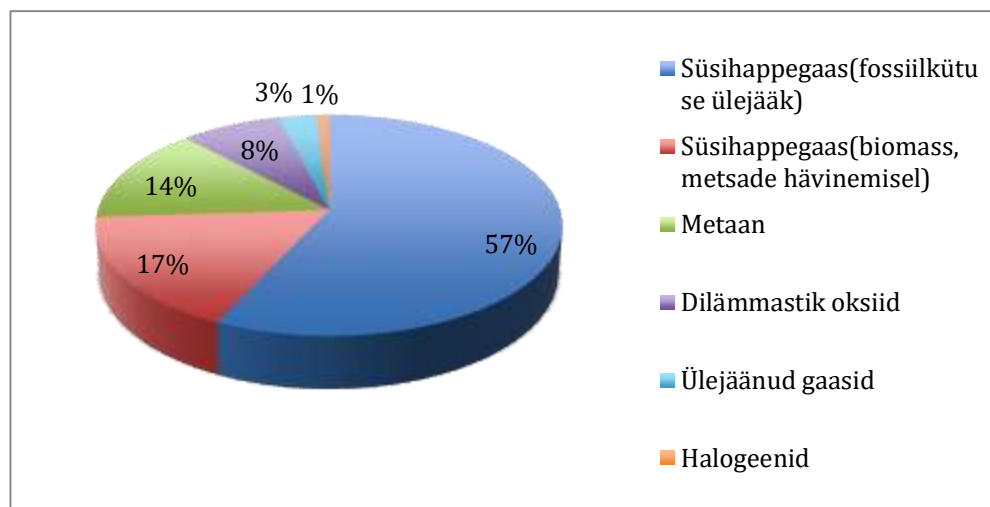
Ümbritsevast õhusaastest pärinevad tahked osakesed, tubakasuits, majapidamistööstusest eralduvad saasteosakesed põhjustavad globaalselt haigestumisi ja suremusi. Need osakesed on tahked heterogeensed materjalid, millel on laialdased keemilised ja füüsikalised omadused ning paljud neist on süsinikühendid ja mineraalid koos orgaaniliste ühenditega. Süsinikühendid võivad endaga kaasa tuua eksogeenseid mürkaineid või mõjutada bioloogilisi tegevusi adsorbeerides endogeenseid ühendeid [80].

Tööstuse ja muu inimtegevuse tagajärjel satub õhku järgmisi saasteaineid: süsinikoksiid, klorofluorosüsinikke, raskmetalle, süsivesinike ühendeid, lämmastikoksiide, orgaanilisi ühendeid, vääveldioksiidi. Vääveldioksiid põhjustab happevihmasid looduses ja lämmastikoksiid tungib maapinda ja saastab pinnast. Kolm peamist kasutusala nanotehnoloogial on õhu töötlus/puhastus, saaste tuvastamine ja saaste ennetamine [81].

5.1 Välisõhu saaste

Peamiseks välisõhu saaste probleemiks on globaalne soojenemine, mille tagajärjel toimuvad muutused atmosfääris, pinnases ja vees maailma eri paikades. Kasvuhoonegaasid aitavad kaasa globaalsele soojenemisele. Peamisteks kasvuhoonegaasideks on süsihappegaas, metaan, diämmastikoksiid ja fluorigaasid (Joonis 5). Nanotehnoloogiat on võimalik kasutada õhusaaste hulga kontrollimiseks ja

puhastamiseks, kasutades ära nanomaterjalide omadusi adsorbentide, katalüsaatorite, membraanide ja sensorite muutmisel ning valmistamisel [78].



Joonis 5. Kasvuhoonegaaside koostis [78], modifitseeritud.

Parim lahendus kasvuhoonegaaside vähendamiseks atmosfääris on nende vähendamine puhtama ja keskkonnasõbralikuma tööstusliku protsessiga. Sellele probleemile ei ole aga veel lahendust leitud [82].

Metaan ja süsihappegaas eksisteerivad koos näiteks biogaaside ja maagaaside segudes. Energiasalduse parandamise eesmärgil on oluline süsihappegaasi eraldamine selektiivselt. Selle jaoks uuritakse süsiniknanotorusid ja amiini-funktsionaalseid nanotorusid. Samuti uuritakse anorgaaniliste nanomaterjalide kasulikkust süsihappegaasi eemaldamisel ja taaskasutamisel. Anorgaanilisi nanomaterjale uuritakse ka dilämmastikoksiidi, metaani ja halogeenide ning muude kasvuhoonegaaside eemaldamise eesmärgiks. Enamasti uuritakse kasvuhoonegaaside eemaldamiseks nanomaterjalide sorbente. Nanomaterjale saab kasutada erinevate ühenditega ja pindaktiivsete ainetega, mille kaudu saab suurendada afiinsust soovitud molekulide suhtes. Nanomaterjalide suurus ja pindala muudavad nende pinna kõrgelt reaktsioonivõimeliseks mis annab hea stabiilsuse ja vastupidavuse, mis muudab need kergelt kasutatavaks. Uudsed nanomaterjalid on poorsed nanomaterjalid, poorsed orgaanilised polümeerid, metallorgaanilised raamistikud. Toimub nende uurimine nende suure pindala ning keemiliselt muudetavate struktuuride tõttu. Uuringud on näidanud paremaid tulemusi süsihappegaasi ja metaani eraldamisel võrreldes traditsiooniliste meetoditega. Eriti häid tulemusi näitab metallorgaaniliste raamistike kasutamine [82].

Kütuse käitlemisel kasutatakse süsihappegaasi eraldamiseks tseoliiti. Kuid osadest CO₂ molekulidest tekivad tseoliidi adsorbendi pinnal karbonaadid ja karboksülaadid, mis muudab desorptsiooni protsessi keeruliseks. Nanotseoliitide kasutamisel suurenes CO₂ omastamine (suurus 0,36-0,51 nm) [82]. Tseoliidid on poorsed kristallilised alumiiniumsilikaadid, millel on suur pindala ja molekulaarse sõelumise omadused. Tseoliite peetakse eriti headeks CO₂ eraldamise materjaliks pindala omaduste tõttu ning nende pooride reguleeritav funktsionaalsus annab võimaluse eraldada selektiivselt CO₂ suurtes kogustes. Tseoliidi kristallide kahandamine mikrotasandilt nanotasandile suurendab pindala, mis võimaldab paremat ligipääsu CO₂ adsorptsioonil [83].

Mesopoorseid silikaat-nanomaterjale kasutatakse laialdaselt kõrge efektiivsusega adsorbentidena CO₂ eemaldamisel õhust. Nanosilikaatide juures on oluliseks osaks võimalus kujundada ja muuta nende suurust, omadusi ja pooride struktuuri, kui kujundada ratsionaalselt silikaatide sünteesimise protsessi. Hetkel valmistatakse ja kasutatakse nanosilikaate peamiselt hierarhiliste pooride struktuuriga. Näiteks kahesammuline protsess, kui sünteesitakse hierarhilised silikaadi nanosfäärid kasutades polüstüreeni kui tahke kandjana, mille peale kinnitatakse silikaadi ning süsinikkiht. Kuid sünteesiprotsess on hetkel kulukas, keeruline ja tülikas protsess. Seetõttu on keeruline toota mesopoorseid silikaat-nanomaterjale vajalike omaduste ja hierarhiliste pooridega [84].

Metallorgaanilised raamistikud on uudsed nanopoorseid koordinatsiooni polümeerid, mis koosnevad metallide ionidest, mis on oma korda koordineeritud orgaaniliste ligantidega ning selle tulemusena tekib kolmemõõtmeline struktuur [85] [82].

5.2 Siseõhu saaste

Tänapäeval veedavad inimesed 90% oma päevast siseruumides. Inimesed kannatavad "haige maja sündroomi" käes, mille sümptomiteks võivad olla erinevad hingamishaigused, silmade ärritus, peavalu, allergiad ja kurnatustunne. Siseruumide õhusaastajateks on peamiselt tahked osakesed ja gaasilised saasteained. Tahkeid osakesi on suhteliselt kerge sõeluda välja tänu hästi töötavatele filtritele. Gaasilisi saasteosakesi, mille kontsentratsioon ei pruugi olla siseõhus väga suur, on keerulisem eemaldada. Lenduvad orgaanilised ühendid on peamisteks õhusaastajateks siseruumides, nende hulka kuuluvad erinevad alkoholid, aromaatsed ühendid

(benseen, etüülbenseen, toluen, ksüleen), aldehüüdid (atseetaldehüüd, formaldehüüd) ja halogeensüsinikud [86].

Peamisteks siseruumide saastevastasteks tehnoloogiateks on adsorptsioon ja fotokatalüütiline oksüdeerumine. Uute õhupuhastuse tehnoloogiate puhul on oluline, et nende kasutamisel ei tekiks vastupidist efekti. On uuritud erinevate nanomaterjalide suutlikust püüda õhust orgaanilisi ühendeid. Nanotseoliitidel on nende suhtes tugev adsorbtsioonivõime. Suure pindala ja hästi arenenud nanopoorse struktuuriga nanokiulisi adsorbtsioonimaterjale võib efektiivselt ja korduvalt kasutada õhusaastajate eemaldamise protsessis. Näiteks võib esile tuua süsinikkiudude aerogeel, mida on võimalik valmistada naturaalsest bambuse kiududest mis adsorbeerivad erinevaid orgaanilisi õhusaastajaid. Selle uurimuse tulemused näitavad, et süsinikkiududest aerogeeliga toimub selektiivne adsorptsioon, protsessil on kõrge efektiivsus ja seda on võimalik kasutada korduvalt [87].

Nanokatalüsaatorite mõjul on võimalik lagundada erinevaid orgaanilisi õhusaaste ühendeid tavavalguse abil. Nanofotokatalüsaatorite efektiivsus sõltub kasutatud metallist, osakeste suuruselt ning nende struktuurist [86].

6. NANOTEHNOLOOGIA PÕLLUMAJANDUSES

Järgmise 80 aasta jooksul suureneb arvatavasti globaalne rahvastiku arv 11,8 miljardini. Piisava toidu tagamiseks kiiresti kasvavale rahvastikule on tarvis üle vaadata ja vajadusel parandada põllumajanduse tehnoloogiat ja tootlikkust. Põllumajanduses on peamisteks komponentideks pinnas, vesi ja energia, mida kasutatakse piiranguteta kuid samas nende ressursid ei ole lõpmatu [88].

Ühinenud Rahvaste Organisatsiooni poolt sihiks võetud 17-st jätkusuutliku arengu eesmärgi hulgas on oluliseks eesmärgiks jätkusuutlik põllumajandus, et saavutada "nälja nulltase" maailmas. Globaalne saagi suurus aastas on suurem kui 3 miljardit tonni, mille tootmiseks on vaja 187 miljonit tonni väetist, 4 miljonit tonni pestitsiide, 2,7 triljonit kuupmeetrit vett (umbes 70% kogu magevee kulu maailmas) ja üle 2 kvadriljoni briti termilise ühiku energiat [89].

Nanotehnoloogia on näidanud paljulubavat potentsiaali põllumajandussektori probleemidele lahenduste leidmisel suurendades põllumajanduses kasutatavate lähteainete efektiivsust ning leides lahendusi põllumajanduslikele ja keskkondlikele probleemidele, et suurendada saagi ja toidu ohutust [90]. Kõik juhtivad põllumajanduskemikaale tootjad tegelevad aktiivselt nanotehnoloogiliste lahenduste otsimisega. Osad firmad on patenteerinud lähiajal laiaulatuslikke protokolle, et toota ja kasutada nanopestitsiidide preparaate (Tabel 3) [89].

Nanotehnoloogia rakendamine põllumajanduses on vajalik kuid samas peavad selle jätkusuutlikkus ja sellega kaasnevad võimalikud riskid ning probleemid olema põhjalikult analüüsitud. Eelnevate aastakümnete jooksul on hakanud kerkima võimalikud probleemid nanomaterjalide kestvuse ja ökotoksikoloogiliste tüsistustega. Nanomaterjalide vabastamisel keskkonda võivad toimuda reaktsioonid nende ja keskkonnas paiknevate koostisosade vahel, mille tulemusena muutuvad nanomaterjalide omadused. Osadel juhtudel muutuvad need nanomaterjalid mürgiseks kasulike organismide suhtes. Eriti oluline riskifaktor on nanomaterjalide kogunemine pinnases ja selle tagajärjed [88].

Tabel 3. Peamised nanotehnoloogia valdkonnad, võimalused ja väljakutsed põllumajanduses modifitseeritud[88].

	Kasutusala	Võimalused	Väljakutsed
Nanoosakestega põllumajandus kemikaalid	Nanoväetised	Sihtpärane ja kontrollitud toitainete jaotamine; Suurenenud toitainete olemasolu ja selle omastamise efektiivsus taimedele; Suurenenud ensümaatiline aktiivsus; Enimkasutatud ühendite kahjuliku mõju vähendamine	Fütotoksilisus; Nanomaterjalide reaktiivsus ja ebastabiilsus looduses; Võimalikud kahjulikud efektid nanoosakestega kokku puutuvate töötajate suhtes
	Nanopestitsiidid	Suurem pestitsiidide lahustuvus, liikuvus ja kestvus; Väiksem hulk lähteaineid läbi kontrollitud/sihipärase vabastamise; Vähendatud resistentsus ja kahjulikkus kõrvalistele organismidele	Nanopestitsiidide bioturvalisus; Toksikoloogiline profiil: vastastikmõju kaasühenditega, mõju keskkonnale; Pikaajaline mõju keskkonnale ja pidevalt ühenditega kokku puutuvatele töötajatele
Keskkonna saaste tuvastamine ja parandamine	Sensorseaded	Mürgiste ainete reaalaaja jälgimis- ja detekteerimis-süsteemide ja liimitide parandamine; Põllumajanduse täpsuse tugi: lähteainete vähendamine, ressursside jätkusuutlik kasutamine	Piisavalt tundlike seadmete väljatöötamine ja valideerimine; Seadmetelt eraldunud nanoühendite tagajärjed keskkonnale ja tervisele
	Vee ja pinnase parandamine	Mürgiste saasteainete hävitamine ja muundamine kõrge eemaldamise efektiivsusega; Kiirem puhastusprotsess; Kulu- ja energiaefektiivne protsess	Nanomaterjalide ja eraldunud ühendite efekt keskkonnale ja tervisele; Andmete puudumine nanomaterjalide laialdase kasutamise, tootmise ja taaskasutamise kohta
Põllumajanduse tooted, mis jäävad nanoskaalasse	Vee puhastamine ja saagi katmine nanoosakestega	Hea adsorptsioonivõime; Paranenud membraani omadused	Katsed on tuvastanud tselluloosi nanomaterjalidel tsütotoksilisi ja genotoksilisi efekte; On tuvastanud hingamisteede põletikke ja oksüdatiivse stressi reaktsioone; Nanotselluloosi kõrge kuvasuhe, jäikus ja biovastupidavus

6.1 Nanoväetised

Pinnas on põhiline toitainete allikas taimedele, et kätte saada mikro- ja makrotoitaineid ning mineraalainete biosaadavus taimedele oleneb pinnase omadustest ning paljudest keskkondlikest tingimustest. Pikaajase põllundustegevuse tagajärjel on toitainete hulk mullas vähenenud ja sellepärast kasutatakse väetist. Väetise külvamise ja taimede omastamine aga ei ole omavahel sünkroonis. Lisaks mikro- ja makrotoitainetega toimuvad pinnases muutused ning selle tulemusel võib tekkida sadestumine, reaktsioonid savi kolloididega ja orgaaniliste mineraalide ühenditega, mis esinevad pinnases. Nende saadused ei ole taimedele kättesaadavad [91]. Pinnase täiendamine vajalike toitainetega on vältimatu saagi suurendamiseks ja pinnase paremaks viljakuseks. Rahvastiku suurenemise tõttu on vaja suurendada toidu tootmist. Piisava hulga toidu tootmise tagajärjel aga kurnatakse pinnas ning sealt saavad toitained otsa. Selletõttu kasutakse üha enam väetiseid.

Tavaväetiste efektiivsus aga jääb 30-40% piiri mis tähendab suurt väetise raiskamist. Peamisteks väetisteks on lämmastik, mille efektiivsus on 30-35%, fosfor, mille efektiivsus on 18-20%, kaalium, mille efektiivsus on 35-40%. See efektiivsus on olnud sama viimased aastakümned. Traditsiooniliste väetiste efektiivsus, mida külvatakse pinnasesse tahkel või vedelal kujul, oleneb sellest kui palju sellest jõuab vajaliku taimeosa juurde. See protsent on väga madal sellepärast, et toimuvad kemikaalide leostumine, äravool, triivimine, hüdroolüüs, aurustumine, fotolüütiline või mikroobne lagunemine [92].

Nanoosakesed oma suure pindalaga ning võimekusega on võimelised hoidma rohkelt toitained ning vabastada neid konstantselt ning aeglaselt. Sedasi lihtsustab see süsteem toitainete õige hulga jõudmist taimedeni ilma liigse ülejäägita. Nanoväetiseid ning nanoosakesi on võimalik kasutada toitainete vabastamise kiiruse kontrollimiseks väetise graanulitest. Sellega parandatakse toitainete efektiivsust ning hoitakse ära toitainete ionide kinni jäämist või laialivalgumist keskkonda. Nanosavi baasil kasutatud väetis, mis sisaldab tseoliiti, vabastab lämmastikku pikema aja vältel kui seda teeb klassikalise koostisega väetis. Klassikaline lämmastikuväetis vabastab toitained vähem kui 500 tunni jooksul, kuid nanoväetis vabastab lämmastikku kauem kui 1000 tunni jooksul [93].

Peamisteks makrotoitaineteks on lämmastik, fosfor, kaalium, magneesium ja väävel. Makrotoitained kombineeritakse nanomaterjalidega, mille eesmärgiks on edastada täpsem toitainete hulk viljale ning vähendada selleks vajaminevat kogust, millega

vähendatakse ka üldiseid transpordi ja ostu kulusid. Lämmastiku allikana uuritakse uureaga muudetud tseoliite, hüdroksüapatiite ja mesopoorseid silikaatide nanomaterjale, kui aeglaselt lämmastikku vabastavad nanoväetised. Fosfori allikana on töötatud välja bioturvalised nanoväetised, mis on nanostruktuursed vee-fosforiidi suspensioonid [94].

Peamisteks mikroelementideks on tsink, boor, mangaan ja raud. Tsink on vajalik mikroelement taimede kasvuks ja arenemiseks. Korduvalt kasutatud pinnasel esineb tsingi defitsiit kuna tekib selle limiteeritud kättesaadavus juurealale, mis vähendab toitainete omastamist taimede poolt. Tänu oma väikestele mõõtmetele ja vajaminevatele omadustele on võimalik transportida tsingi nanoosakesi kergelt taimestiku süsteemi. Raud on vajalik mikroelement saagi kasvuks ja arenguks, kuna ta on oluline osake elektrontranspordi ahela biosünteesis. Rauaoksiidi nanoosakesi kasutatakse katalüütilistel protsessidel, millega parandatakse erinevaid saagi omadusi nagu näiteks klorofüllis sisaldus, fotosüntees, valguse adsorptsioon, lämmastiku ja fosfori ainevahetus. Boor võtab osa rakuseina biosünteesis ja muudes füsioloogilistes protsessides. Nanokelaatide kasutus boori ja tsingi väetiste juures parandab saagikust ja selle kvaliteeti [95].

Teistele nanoväetistele lisamiseks sobivad ka TiO_2 , SiO_2 ja süsiniknanotorud. TiO_2 ja SiO_2 segu suurendab taimede lämmastiku omastamist ning seemnete paremat kasvu ning idanemist. TiO_2 omaette suurendab lämmastiku, valgu ja klorofüllis hulka. Süsiniknanotorusid saab ka kasutada väetisena ning see suurendab saaki ning taimekasvu. Nad parandavad vee omastamist ja taimekasvu, sisenedes seemnete idudesse [96].

Tabel 4. Peamised nanoväetiste eelised ja puudused[94].

NANOVÄETISTE EELISED	NANOVÄETISTE PUUDUSED
Aeglane/kontrollitud toitainete edastamine	Kõrge reaktsioonivõimega ja ebapüsiv
Vähenenud toitainete kadu	Mõju keskkonnale
Toitainete biosaadavuse suurenemine	Ohutusprobleemid käsitlejatele
Sünteesitud vastavalt vajadusele	Ohutusprobleemid tarbijatele

Nanotehnoloogilised lahendused töötavad olla paljulubavad kuid neil on omad puudused ja riskid, mis on limiteerivaks faktoriks nende kasutamisel. Oma väikese

suuruse tõttu on nanoväetised kõrge reaktiivsusega, mis võib olla mürgiseks inimestele kes tegelevad nende põllule laialivedamisega. Murekohaks võivad olla nende transport, mürgisus ja bioloogiline kättesaadavus ning mõju keskkonnale, kui nad puutuvad kokku erinevate bioloogiliste süsteemidega (Tabel 4) [94].

6.2 Nanosensorid põllumajanduses

Põldude seisukorra ja saagi kasvu jälgimine reaajas on üheks nanotehnoloogia valdkonnaks. Põldude suhtes on arendatud tundlikud sensorsüsteemid, millega on võimalik jälgida temperatuuri, valgust, toitainete väärtuseid, niiskuse hulka, pinnase viljakust, umbrohu olemasolu ning erinevate haiguste ja putukate esinemist. Nanosensorite abil on võimalik vähendada põllumajanduse saastet ning suurendada saagikust [97]. Metallide nanoosakesed, süsiniknanotorud, magnetilised nanoosakesed, kvantpunktid on nanomaterjalid, mille rakendusi uuritakse nanosensorite suhtes. Nendest on saanud uus ala, mis seob omavahel bioloogilise tuvastamise ja materjaliteaduse [98].

Pestitsiidid on vajalikud põllumajanduses, et suurendada saagikust, kuid nad võivad osutada kahjulikuks inimestele, kõrvalistele organismidele ja ökosüsteemi tasakaalule. Sellepärast on kasulik tuvastada pestitsiide nanosensorite abiga. Oma suurepärase nanomaterjalide omaduste tõttu on nanosensorid tundlikud, kiire reageerimisvõimega, stabiilsemad ja pika elueaga. Pinnase analüüsid on oluliseks osaks põllumajanduses, kuid nende läbiviimine on keeruline kuna pinnas võib hoida endas pestitsiide ja omab madalat homogeensust. Sellepärast on tihtipeale vaja eeltöödelda prooviks võetud pinnast ning võtta mitmeid proove. Nanobiosensoreid on võimalik kasutada erinevates keskkondades ning nende abil on võimalik proove analüüsida kiiremini.

Näiteks türosinaasi/TiO₂ nanotorudest koostatud biosensorid tuvastavad atrasiini pinnases. Selleks tekitati torukujuline struktuur, TiO₂ nanotoru kasvatati vertikaalselt, et tekitada suurt pindala türosinaasi ensüümi immobiliseerimiseks. Selle struktuuri tagajärjel on ensüümi paiknemine ja elektronüleminek parem, mille tulemusel on süsteem tundlikum ja vastupidavam [99].

Traadita sensorvõrgustik on iseeneslikult organiseeriv süsteem, millel on iseseisev intelligentne otsustusvõime, kontekstist lähtuv ja vigadest olenev diagnostika läbiviimine, mis muudab oma struktuuri vastavalt keskkonnale. Iseseisvalt ennast

parandav süsteem on erinevatest osadest kokku pandud. Traadita andurite võrgustik on isereguleeriv süsteem, mis võib koosneda mitmetest erinevatest sensorite sõlmedest. Mikroelektroonilised ja nanomikroelektroonilised süsteemid mis põhinevad sensorite sõlmedel, vähendavad maksumust, suurust ja energiakulu. Need andurid mõõdavad täpselt ka väikeseid muutuseid rõhu, temperatuuri ja niiskuse puhul ning ajas muutuvat paiknemist, kiirust, kiirendust ja vibratsiooni [100].

Nanomaterjalidega disainitud elektrokeemiliste andurite eeliseks on suurem aktiveeritud pindala, mis muudab süsteemi tundlikumaks ja laiendab tajumispiiri. Elektrokeemiliste nanosensorite juures kasutatakse enamasti metallilisi nanoosakesi ja süsiniknanoosakesi, mille hulka kuuluvad süsiniknanotorud, grafeeni materjalid. Elektrokeemiliste nanosensorite abil on võimalik tajuda keskkondlike tingimusi ja bioloogilisi molekule milleks on C-vitamiin, vesinikperoksiid, etüleen, hapnik, süsihappegaas, spetsiifilised ensüümid ja glükoos. Pinnase täpne analüüs võimaldab hoida optimaalset saagise kasvu kiirust ning toidu kvaliteeti. Vajaminevateks suurusteks on pH, raskmetallide ionide kogus pinnases või toitainete ionide kogus pinnases [101].

Taimede patogeenide täpne tuvastamine on oluline osa haigustega tegelemisel ning see aitab õigesti ajastada pestitsiidide kasutamise. Nanoosakesi saab kasutada nanomarkeritena või kiire diagnostika meetodina, et tuvastada taime patogeenide bakterid, viirused ja seened. Nanomaterjale saab kasutada otseselt patogeenide tuvastamisel või diagnostika tööriistana et tuvastada kindlaid kemikaale, mis tekivad haiguse tagajärjel. Nanokiibid on kõrgtundlikud ning spetsiifilised üksikute nukleotiitide muutuste tuvastamisel bakterites ja viirustes [102].

Kvantpunktid on pooljuhtidest kristallid, mis koosnevad keemilistest elementidest mis paiknevad perioodilisuse tabelis II-VI ja III-V. Kvantpunkte kasutatakse enamasti fluorestsentsmarkeritena keemias, bioloogias ja biomeditsiinis. Orgaaniliste värvidega võrreldes on kvantpunktide värv erksam, kõrgem kvantväli, kõrge fotostabiilsus ja pikem fluorestsentsi olekuaeg [103]. Nende omaduste tõttu on võimalik valmistada nendest sensoreid, et tuvastada ja määrata taimede patogeenid [104].

7. NANOEMULSIONID

Nanoemulsioon on õlist ja veest koosnev dispersioon, mis on kineetiliselt stabiilne ning läbipaistev [105]. Kineetiline stabiilsus, mis kestab kuid, võib temperatuuri või lahjendamise tagajärjel muuta nanoemulsiooni ebastabiilseks. Selle põhjuseks on termodünaamiline ebastabiilsus, mis tuleneb sellest, et nanoemulsioonide moodustumisel on Gibbisi vabaenergia nullist suurem [106]. Sellist dispersiooni tasakaalustavad pindaktiivsed ained, mis moodustavad kahe vedeliku vahel kile-laadse kihi, mille tilga suurus jääb alla 100 nm. Dispergeeritud faas sisaldab 5 nm - 200 nm suuruseid osakesi ning õli/vee vaheline rõhk on madal [105]. Kahe omavahel lahustumatu faasi vahelise rõhu muudavad madalamaks lahuses kasutatavad pindaktiivsed ained [107]. Pindaktiivsete ainete omadused ning kogus on väga oluliseks osaks nanoemulsioonide moodustumisel. Näiteks monomeerse või hüdrofoobse pindaktiivse aine kasutus määrab nanoemulsiooni suuruse, struktuuri ning stabiilsuse [106]. Kuna nanoemulsioonide suurus on umbes 25 % nähtava valguse lainepikkusest, on tegemist läbipaistvate osakestega [105]. Nanoemulsioonid koosnevad enamasti õlifaasist, pindaktiivsetest ainetest ning veefaasist.

Nanoemulsioonide saamist mõjutavad erinevad faktorid. Hüübimise ärahoidmiseks peab lahuse koostis olema õige, seega dispergeeritud faas peab olema tugevalt lahustumatu terves lahuses. Pindaktiivsed ained on vajalikud komponendid nanoemulsioonide juures. Need aitavad ära hoida mikroemulsioonide tekke. Pindaktiivseteks aineteks sobivad lahused mis sisaldavad lühikese ahelaga alkaane, alkohole, vett ning sellega koos kasutatakse tavaliselt lisa-pindaktiivset ainet. Emulgeerimise ajal on pindaktiivsete ainete sisaldus lahuses üleliigne, et nanoosakeste tekkimisel kiirelt need katta ja sellega hoida ära suuremate osakeste teke. [107].

Nanoemulsioon koosneb kahe- või enamafaasilisest omavahel lahustumatute vedelike dispersioonist. Tegemist võib olla kas vesi-õlis või õli-vees süsteemidega, mida stabiliseerib amfiifiline pindaktiivne aine [108].

Nanoemulsioone võib iseloomustada nende koostise, koostisosade koguse ning emulsiooni lõhustumise tulemusel saadud piiskade suuruse ning struktuuri järgi [109]. Faaside mahtude suhte abil on võimalik võrrelda nanoemulsiooni välimist ja sisemist faasi, mille tulemusel on võimalik teada saada piiskade arvu ning üldise stabiilsuse.

Õli-vees tüüpi nanoemulsioonide puhul on õli piiskade kogus lahuses tavaliselt vahemikus 5-20%, kuid see kogus võib ka märgatavalt suurem olla.

Nanoemulsioonide saamiseks kasutatakse esterdatud fraktsioone, mis on saadud sojaoa-, seesami-, villaseemne-, safloori-, kookos-, riisikliiõlist, mida kasutatakse puhta aine või seguna.

Pindaktiivsed ained on amfiifilised molekulid, mis stabiliseerivad nanoemulsioone vähendades erinevate faaside vahelist pinget ning hoiavad ära piiskade koondumise suuremaks moodustiks. Nad adsorbeeruvad kiirelt õli ja vee vahele ning pakuvad steerilist, elektrostaatilist või steerilis-elektrostaatilist stabilisatsiooni [108]. Olenevalt pindaktiivse aine kogusest ja tüübist on võimalik jaotada nanoemulsioonid kahte klassi: termodünaamiliselt stabiilsed ja kineetiliselt stabiilsed [110].

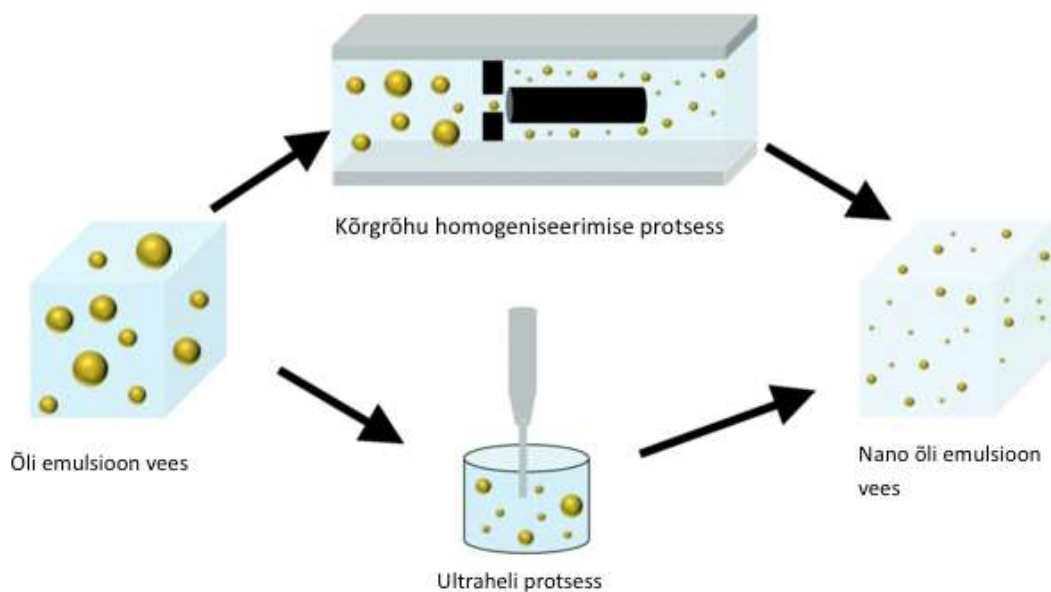
Nanoemulsioonide piisad on ühtlased ja nende suurus jääb nanomeetri mõõtmetesse. Lisaks on neil kõrge kineetiline stabiilsus, madal viskoossus ja optiline läbipaistvus, mille tulemusel tuntakse nende vastu huvi mitmetes tööstusvaldkondades nagu näiteks, farmaatsias ravimi transpordi süsteemis, kosmeetikas hügieenitarvete tootmisel, põllumajanduskeemias pestitsiidi transportijatena ja keemiatööstuses [46].

Nanoemulsioonide kui ebastabiilsete süsteemide omadused ei olene ainult struktuuri erinevusest vaid ka tootmisel kasutatavatest meetoditest, nagu näiteks emulgeerimisviisist, segamistehnikast või emulgeerimisajast. Need faktorid mõjutavad oluliselt saadusena valminud nanoemulsiooni omadusi [111]. Samuti nanoemulsioonide stabiilsust, füüsikalisi ning keemilisi omadusi on võimalik kontrollida, muutes lähteainete koostist ning tootmistingimusi selleks, et toota erinevate piiskade kontsentratsiooni, koostise ning osakeste suurusega ning ka muuta kahe faasi vahelise piiri omadusi [112] [113]. Nanoemulsioonide tootmiseks on välja töötatud palju erinevaid meetodeid. Neid on võimalik jagada kahte klassi: kõrge energiaga lähenemine või madala energiaga lähenemine.

7.1 Kõrge energiaga meetodid

Kõrge energiaga meetodid kasutavad mehhaanilisi seadmeid, mis on piisavalt võimsa intensiivsusega, et lõhkuda vee- ning õlifaasid, mille tulemusel tekivad nano-suurused õlipiisad. Selleks kasutakse kõrgsurve homogenisaatorit, mikrofluidisaatorit ning ultrahelitöötlust [114].

Kõrgsurve homogenisatsiooni meetod põhineb kõrge rõhu kasutamisel vedelike suhtes, et lõhkuda dispergeeritud lahus nanoosadeks [115]. Kõrgsurve homogenisatsiooni meetod koosneb kõrgrõhu pumbast ja seda abistavast homogeniseerivast düüsist. Kõigepealt lisatakse algne lahus seadmesse, mis liigub mööda toru piirkonda, kus toimub rõhumuutus, et lahus liiguks kiirelt edasi. Rõhu järsu langemise tagajärjel tekivad suuremad osakesed, mis põrkuvad ees oleva seinaga ja purunevad väiksemateks osakesteks ning liiguvad mööda kitsamat toru edasi. Pumpa kasutatakse lähteemulsiooni surumiseks homogeniseeriva rõhuni. Vajalik rõhk jääb 50 -500 atm vahemikku (Joonis 6) [116] [117].

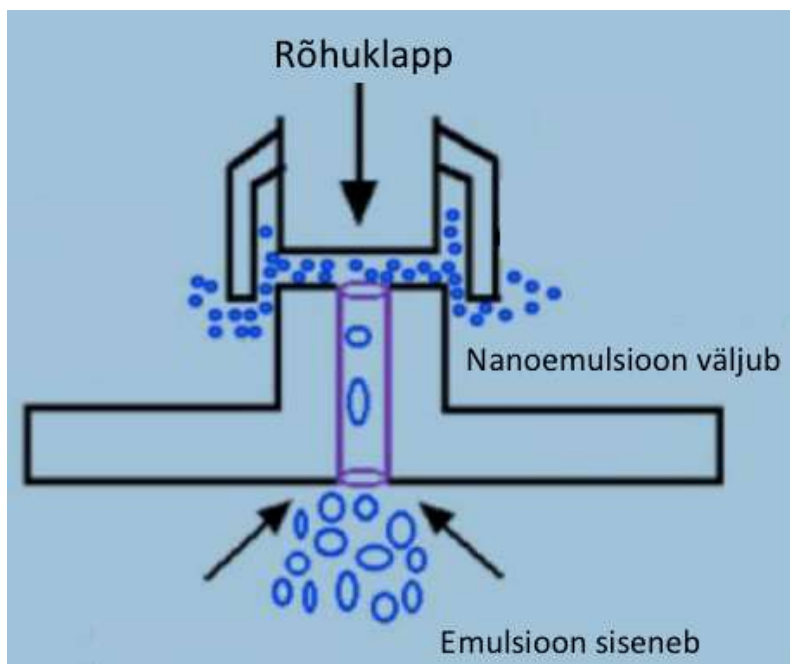


Joonis 6. Kõrgsurve homogenisatsiooni meetod ja ultraheli meetod [117], modifitseeritud.

Mikrofluidisaator on palju efektiivsem meetod õli-vees emulsioonide tootmiseks võrreldes teiste klassikaliste homogenisaatorite meetoditega. Lähtelahuse voog edastatakse suruõhu abil töötava pumbaga, mis võib suruda emulsioone kuni 1480 atm rõhuga. Suurte piiskade purunemise puhul on olulisteks teguriteks turbulentsse voolu poolt tulenev inertsus, laminaarne laienev vool ning kavitatsioon [118].

Mikrofluidisaatori töö põhimõtteks on emulsiooni sisestamine mikrokanalitesse suure rõhuga, kus nad põrkuvad kokku seinaga või üksteisega, mille tagajärjel nad lagunevad nanosuurusteks emulsiooni piiskadeks. Mikrofluidisaatori puhul kasutatakse kõrget rõhku, et juhtida emulsiooni voog läbi mikrokanalite lagunemispirkonna poole, mille tagajärjel tekib nanoemulsioon [119]. Emulsiooni piiskade suuruse vähenemisele aitavad kaasa interaktsioonikambri toimuv kavitatsioon ja lõhustumine. Saadud

nanoemulsiooni osakesed on kitsama ja väiksema ehitusega võrreldes homogenisatsiooni meetodiga saadud nanoemulsioonidega (Joonis 7) [120].



Joonis 7. Mikrofluidisaator [119], modifitseeritud.

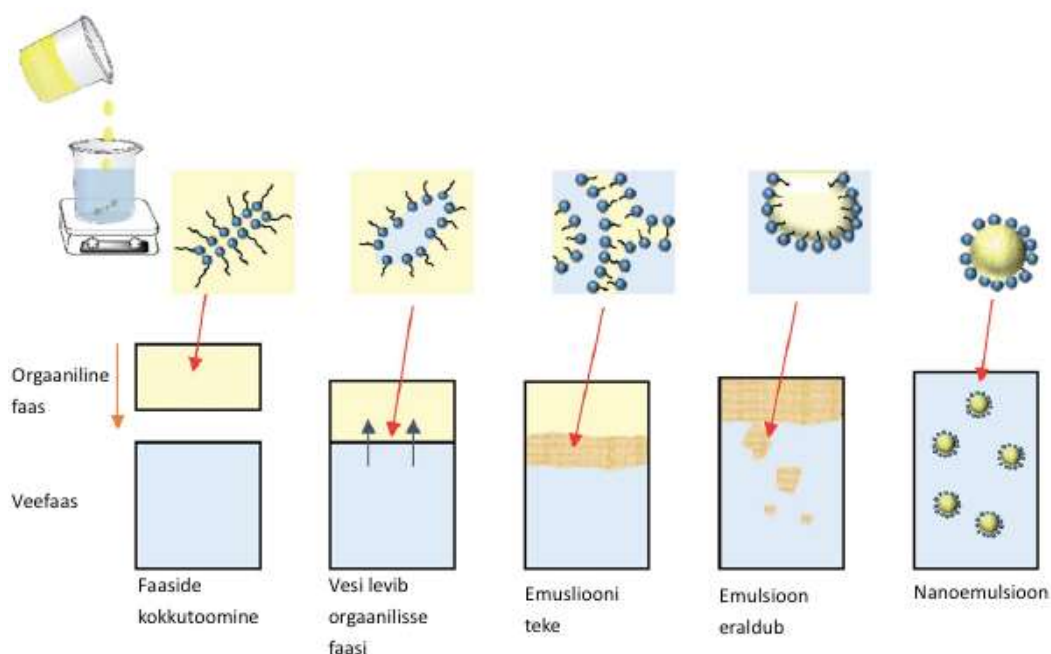
Otsese ultrahelitöötuse puhul tekitatakse ultrahelilaine vedelas suspensioonis paigaldades ultraheli sond lahusesse. Kaudseks töötuseks nimetatakse vedelikuga täidetud vanni kuhu lisatakse prooviga anum koos suspensiooniga ning vannis toimub ultrahelitöötus. Kaudse töötuse juures peab ultraheli jõudma läbida vanni vedeliku ning proovi anuma, et jõuda suspensioonini. Otsese töötuse puhul on ultrahelil otsene mõju dispersioonile, vähendades füüsilisi takistusi, mis vähendaks ultraheli tugevust. Ultrahelitöötus on spetsiifiline protseduur, mis sisaldab endas keerulisi füüsikalise-keemilisi interaktsioone, mille tulemusel võib nanoemulsiooni saamine ebaõnnestuda, kui toimuvad edasine kuhjumine ning keemilised reaktsioonid [121].

7.2 Madala energiaga meetodid

Madala energiaga meetodid toetuvad nanoemulsiooni piiskade spontaansete moodustumisele õli-vee segu emulgaatoris, kui lahus või keskkonnatingimused on muudetud vastavalt vajadusele [114]. Madala energiaga põhilisteks meetoditeks on

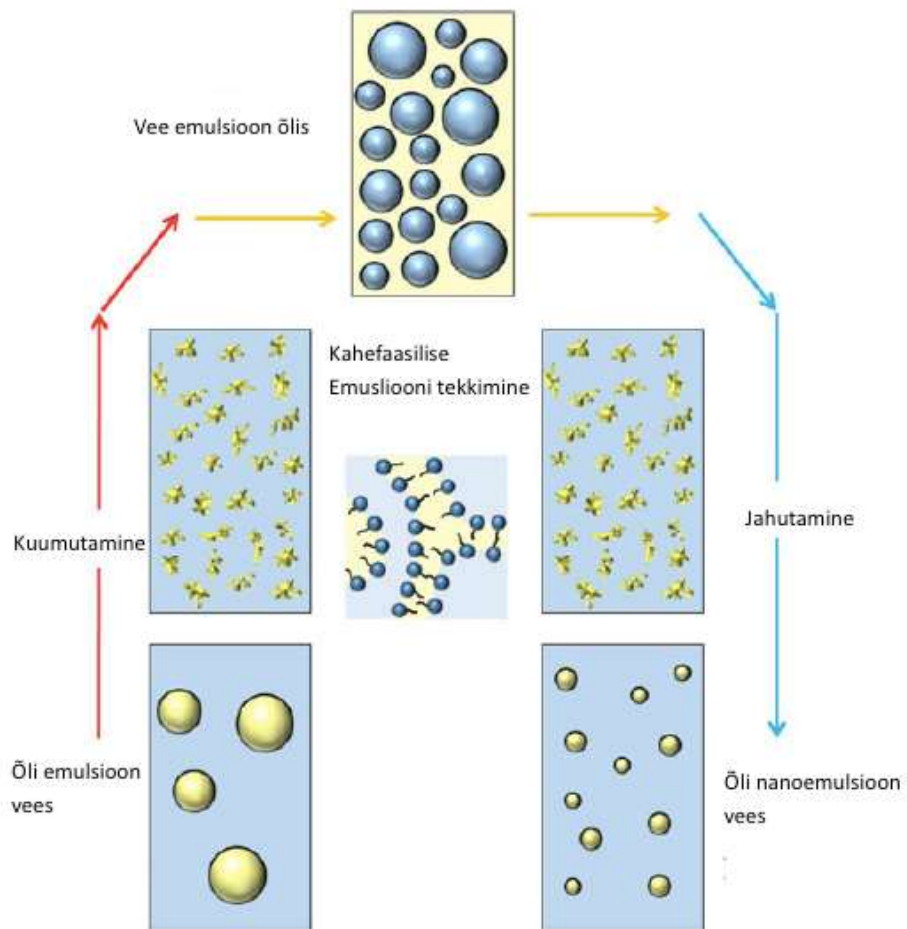
madala energiaga spontaanne emulgeerimise meetod ja madala energiaga faasi inversiooni termiline meetod [106].

Madala energiaga spontaanne emulgeerumine toimub, kui ebastabiilsed ning omavahel lahustumatud lahused puutuvad kokku. See nähtus tuleneb faaside vahelise keemilise potentsiaali gradiendist, mis teatud tingimustel muudab emulgeerumise vabaenergia negatiivseks. Selle meetodi puhul ei ole vaja kasutada välist energiat. Enamasti siiski kasutatakse spontaanse emulgeerumise juures lisaks välist energiat, näiteks kuumutatakse lahust [122]. Spontaanne emulgeerumine esineb, kui lisatakse veele orgaaniline lahust, mis koosneb õlist ja pindaktiivsest ainest. Kokku puutudes tekib kahe faasi vahele emulsiooni faas, mis hakkab eralduma ning sellest tekivad nanoemulsiooni tilgad (Joonis 8) [123].



Joonis 8. Spontaanne emulgeerumine [123], modifitseeritud.

Faasi inversiooni termiline meetod on madala energiaga meetod, millega on võimalik valmistada nanoemulsioone lihtsalt ja kiirelt. Faasi inversiooni termilise meetodi puhul segatakse pindaktiivne aine, õlifaas ja veefaas toatemperatuuril ning tekib jämedakoeline emulsioon. Saadud segu kuumutatakse tasapisi faasi inversiooni temperatuurini või sellest kõrgemale. Viimaks jahutatakse lahust järsult või lahjendatakse külma veega, mille tulemusel tekib spontaanselt nanoemulsioon. Faasi inversiooni termilise meetodi võimalikuks puuduseks võib olla see, et kuumutamine võib tekitada termilist lagunemist (Joonis 9) [124].



Joonis 9. Faasi inversiooni termiline meetod, modifitseeritud [123].

8. NANO-ANTIMIKROOBSED AINED

Antimikroobsed ained on ühendid, mis juba madala kontsentratsiooni juures aeglustavad või pärsivad mikroorganismide kasvu. Nende hulka kuuluvad kemoterapeutikumid, mis saadakse keemilise sünteesi käigus [125]. Antimikroobsed ained on levinud ravimid erinevates valdkondades kuid aja jooksul võib bakteritel tekkida resistentsus, mille tagajärjel antimikroobsete ainete efektiivsus alaneb [126]. Antimikroobseid agente kasutatakse laialdaselt linnu- ja loomakasvatuses, et ravida ja ennetada erinevaid haiguseid, soodustada kasvu ning parandada loomade toidu kvaliteeti [127].

Üheks paljutõotavaks lahenduseks mikroobse resistentsuse vastu arvatakse olevat nanoosakesed nano-antimikroobsete ainete näol [126]. Kasutusel olevad nano-antimikroobsed ained, mis on mitmekesiste omadustega ning nende struktuuri saab keemiliselt muuta vastavalt vajadusele. Nano-antimikroobsed ained hävitavad erinevaid mikroobe. Kui häirida mikroobide rakuseina struktuuri, olulisemaid metaboolseid radu või muid olulisi osasid, osutub see mikroobidele surmavaks. Mikroobide suhtes on võimalik kasutada erinevaid nanomaterjale [128].

Mitmed keskkonna faktorid mõjutavad nanomaterjalide mürgisust mikroobide suhtes nagu näiteks aeratsioon, pH ja temperatuur. Samuti nanomaterjalide keemilised ja füüsikalised omadused nagu näiteks suurus, kuju, keemilised modifikatsioonid, segude koostis, osakeste kontsentratsioon ning solvendi valik mõjutavad antibakteriaalseid omadusi [129]. Nanomaterjalide toime esineb membraani potentsiaali ning terviklikkuse häirimisel, hapnikuvabade radikaalide tootmisel, sellel juhul käituvad nanoosakesed nanokatalüsaatoritena ja mürgiste metallide vabastamisel [130]. Paljud nanomaterjalid, mis on mikroobidele kahjulikud esinevad hõbeda või muu metalli oksiidi kolloidkujul [131].

Nano-antimikroobseid aineid saab kasutada desinfitseerijatena. Desinfitseerimine on viimaseks sammuks heitvee ja vee puhastusprotsessil. Osasid nanomaterjale on võimalik kasutada sellel protsessil nende antimikroobsete omaduste tõttu ning ka vähendada ohtlike kõrvalsaaduste tekke võimalust, mis toimub traditsiooniliste desinfitseerimisprotsesside puhul [132].

9. NANOMATERJALIDE KASUTAMISEGA SEOTUD OHUD JA KESKKONNAPROBLEEMID

Nanotehnoloogia ohutuse ja jätkusuutlikkuse hindamise meetodina saab kasutada riski analüüside uuringuid, mis viiakse läbi terve nanomaterjali elutsükli jooksul. Konstrueeritud nanoosakesed ja nanostruktuurid (möökkade se pistamine) eksisteerivad juba sajandeid ilma probleeme tekitamata, mille tõttu arvatakse, et nanotehnoloogia on ohutu. Tööstuslikus koguses nanomaterjalide tootmine võib tuua ettearvamatud tagajärjed. Nanotehnoloogia ohtude uurimise suhtes on välja pakutud nanomaterjalide kaupa uurimine kuna erinevatel nanomaterjalidel on erinevad omadused [133].

Unikaalsete omadustega nanomaterjalide toime keskkonnale ja inimeste tervisele ei ole veel päris selge [134]. Nanomaterjalide võimaliku ohtlikkuse määramine ja selle haldamine tervise, ohutuse ja keskkonna suhtes on oluline, et vähendada riske ja parandada nanotehnoloogia eeliseid ning uuendada meetodeid meditsiinis (vähiravis, koetehnikas, haiguste diagnoosimisel, DNA töötlemisel jt), kommunikatsiooni seadmetes, energia ülekandmisel, toidu säilitamisel, põllumajanduses, kahjuritõrjes ning muudes valdkondades [135]. Nanotehnoloogia arenemise suureks takistusteks on selle ala vähene rahastamine, investorite ettevaatlikkus uute tehnoloogiate suhtes ja valitsuste ebapiisav tugi nanotehnoloogia regulatsioonide ja järelvalve suhtes [136].

9.1 Nanotehnoloogia ohud tervise suhtes

Nanotehnoloogia on sattunud avaliku, teadusliku ja valitsuste huvi orbiiti oma potentsiaalsete tervisele kahjulike efektide suhtes. On vähe informatsiooni nanomaterjalide mõjust otsesel kokkupuutel või läheduses töötavate inimeste suhtes. Inimeste suhtes ei ole veel leitud piisavalt tõendeid tervise riski kohta kuid uuringud on tõestanud nanomaterjalide kahjulikkuse loomade suhtes. Nanoosakesed tekitavad loomade kopsudele kahjustusi (kopsupõletik, fibroos), kardiovaskulaarseid kahjustusi (südame-veresoonekonna põletik, tromboos, ateroskleroos) ja kasvaja soodumust [137]. On väljatoodud nanomaterjalide erinevate omaduste mõju, potentsiaalse kokkupuute võimalikkust ja toksilisust (Tabel 5) [134] .

Tabel 5. Nanomaterjalide omaduste mõju nendega otsesel kokkupuutel ja nende toksilisus.

Nanomaterjali omadused	Nanomaterjalide omaduste mõju otsesel kokkupuutel	Nanomaterjalide omadustest tekkivad ohud
Algupärane osakese suurus	Kokkupuude nanoosakestega läbi sissehingamise ja intravenoosne manustamine oleneb suurusest. Näiteks < 10 nm osakesed sadestuvad rindkere välises piirkonnas, 10-100 nm suurused osakesed sadestuvad kopsudes. Kulla nanoosakeste manustamine rottide veeni jaotusid osakesed organitesse mõõtmete järgi.	Kõrge reaktsioonivõimega nanoosakeste (Ag, MnO ₂) suurus mõjutab nende toksilisust kuna sellest oleneb osaksete lahustuvus ja tundlikkus hapniku suhtes. Stabiilsemate nanoosakeste (Au) toksilisus oleneb samuti nende suurusest. Uuringute käigus on keeruline aru saada kas Au nanoosakeste toksilisus oleneb nende suurusest või erinevatest sünteesi meetoditest.
Osakese kuju	Nanoosakeste kuju määrab mõju rakkudele. Au nanoosakesed kõrge kuvasuhtega omastatakse aeglasemalt rakkude poolt kui madala kuvasuhtega osakesed.	Nanomaterjalide toksilisus rakule oleneb osakeste kujust. TiO ₂ nanokiud on näidanud kõrgemat tsütotoksilisust, hemolüüsi ja epiteeli seina häirimist rakkudes, kui võrrelda TiO ₂ sfääriliste nanoosakeste mõjuga.
Tihedus	Tihedus mõjutab nanomaterjalide difusiooni, settimist ja potentsiaalset kokkupuudet. See on oluline faktor laboris saadud tulemuste interpreteerimisel.	
Jäikus		Nanokiude jäikus võib põhjustada mutageenset efekti, mille tagajärjeks on vähkkasvaja.
Zeta-potentsiaal, liitumine, pinnale kinnitumine	Toodetud nanomaterjalide pinnalaeng mõjutab keskkonda ja osakeste omastamisvõimet mõjutades agregeerimisolekut ja pinnaafiinsust. Positiivselt laetud CeO ₂ mis on tugevalt seotud taime juurtega ei liikunud edasi lehtedele, kui negatiivselt laetud CeO ₂ nanoosakesed transporditi edasi lehtedesse.	Nanomaterjalide pinnalaeng mõjutab nende toksilisust rakkude suhtes. Positiivselt laetud CeO ₂ on mürgine mikrovetikate suhtes kuna positiivselt laetud osakeste ja negatiivselt laetud rakuseina funktsionaalgruppide vahel tekivad vastastikmõjud.
Reaktiivsed hapnikuliigid		Hapniku suhtes tundlikud nanomaterjalid on toksilised. Seda liiki nanomaterjalid tekitavad oksüdatiivset stressi ja kahjustusi valkudes, DNA's ja membraanides.
Lahustumine	Nanomaterjalide lahustuvus muudab nende püsivust ja kokkupuute potentsiaali. CoO nanoosakeste kiire lahustumine eemaldab nad pinnasest ja vähendab nende püsivust.	Metalli ionide (Ag, CuO, ZnO) vabanemine lahustumise käigus põhjustab toksilisust.

Nanotehnoloogia suurimad ohud tervise suhtes on nende sattumine organismi läbi sissehingamise, alla neelamise ning läbi naha [137]. Nanomaterjalid võivad kahjustada rakke, organeid, kudesid, võivad seostuda bioloogiliste makromolekulidega ning need liiguvad vereringe kaudu organitesse, mille tagajärjel tekivad kardiovaskulaarsed kahjustused. Nanomaterjalide kõrge reaktiivsuse ja kerge ligipääsu tagajärjel võib tekkida biokuhjumine ja toksilisus elusolendite suhtes [133].

9.1.1 Nanotehnoloogia peamised ohud hingamisteedele

Nanomaterjalide peamiseks organismi sattumise viisiks on hingamisteede kaudu kuna nanoosakestel on kerge edasi kanduda aerosooli kujul ning olenevalt suuruselt sattuda kopsu. Osakeste suurus määrab ära, kui sügavale hingamisteedesse nanoosakesed jõuavad. Hügrokoopilised nanoosakesed suurenevad hingamisteede niiskes keskkonnas. Nanoosakesed võivad jõuda alveoolideni ning paari nm suurusel osakesed võivad läbida nende seinad ja sattuda vereringesse. Nanoosakeste kõrge reaktsioonivõime võib tekitada organismis põletikke ja reaktiivsete hapnikuliikide teket, mis on kahjulik tervisele [138].

Inimene hingab ööpäevas 6-11 m³ õhku, mis sisaldab baktereid, viiruseid, seeni, väikseid osakesi ja mürgiseid gaase. Tavalise õhu kuupmeeter koosneb 1000-10000 erinevast mikroobist, 10-50 mikrogrammist ülipeenetest tolmuosakestest. Nanomaterjale, millega inimesed kokkupuutuvad on kahte sorti: looduslikult esinevad nanomaterjalid ja sünteetilised nanomaterjalid [139]. Naturaalselt esinevateks nanomaterjalideks on peamiselt vulkaaniline tuhk, tuulega lendlevad tolmuosakesed ja metsatulekahjudest tekkivad nanoosakesed (Tabel 6.).

Tabel 6. Looduses esinevad nanoosakesed, nende suurus, keemiline koostis ja võimalikud terviseriskid [139].

Nanoosakeste päritolu	Nanoosakeste suurus	Keemiline koostis	Terviseriskid
Vulkaaniline tuhk	100 nm - µm	Silikaadi ja raua osakesed, Ni, Zn, Cd, Ag, Sn, Te, Hg, Ti, Pb, Bi	Astma; Kroonilised kopsuhaigused; Alveolaarsete rakkude vohamine; Silikoos

Nanoosakeste päritolu	Nanoosakeste suurus	Keemiline koostis	Terviseriskid
Tuulega liikuvad tolmu osakesed	Areosooli osakesed vahemikus nm-µm	Silikaatide mineraalid, saasteained, raud ja muud metallid, karbonaadid, oksiidid, sulfaadid, soolad, patogeensed ja mittepatogeensed bakterid ja seened	Mikrolitiaas; Astma; Emfüseem; Lümfödeem; Kõrbekopsu sündroom; Äge kopsupõletik
Metsatulekahjud	100 nm-2.5 µm	Tulekahju suits, mullatolm, keemiliste ühendite segu	Kroonilised kopsuhaigused; Neuroloogilised haigused; Kopsuvähk; Südame veresoonekonna haigused

Nanomaterjale kavandatakse, luuakse ja toodetakse erinevateks eesmärkideks kuid osad nanomaterjalid tekivad tahtmatu kõrvalproduktina tööstusprotsessidel (Tabel 7.).

Tabel 7. Sünteetilised nanomaterjalid, nende suurus, keemiline koostis ja võimalikud terviseriskid [139].

Nanoosakeste päritolu ja koostis	Nanoosakeste rakendused	Võimalikud terviseriskid
Metallide oksiidid (ZnO, TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄)	Kosmeetikas; Värvides; Tekstiilides Antibakteriaalsetes vahendites;	Kahjustused lüsoosoomis; Kopsu kahjustused ja põletikud
Metallid (Ag, Ti, Zn, Au, Co, Cr)	Pesemisvahendites; Antibakteriaalsetes vahendites; Basseinides; Joogiveefiltrites	Oksüdatiivne stress; Epiteelraku kahjustus; DNA kahjustus
Süsinik nanoosakesed (süsiniknanotorud, fullereenid, grafeenid)	Bioloogiliste piltide tegemine; Geenide ja nukleiidide transport; Kasvajate eemaldamine	Kopsufibroos
SiO ₂	Biomeditsiinilised rakendused; Toidulisandid; Implantaadid; Hambatäidised	Silikoos; Kopsuvähk; Emfüseem; Tuberkuloos
Diisli ja bensiini heitgaasid	Autod; Kergemad veokid; Mootorrattad	Astma; Kopsuvähk; Kroonilised kopsuhaigused; Veresoonekonna kahjustused

9.1.2 Nanomaterjalide peamised ohud seedetraktidele

Nanomaterjale (SiO_2 , TiO_2 , Ag, ZnO) lisatakse toidu sisse ning kasutatakse hambapastas, kosmeetikatoodetes ja päevituskreemides. Neid tooteid tarbib suurem osa rahvastikust, seega tarbitakse nendesse lisatud nanomaterjale. Nanomaterjalide sattumisel seedetrakti muutub keskkond nanomaterjalide jaoks. Madala pH ja kõrge ioontugevusega keskkond muudab nanomaterjalide omadusi, muutes nad võimalikult kahjulikuks organismile. Peensoole, lima ja mikrobioota erinevad pH'd muudavad nanomaterjalide omaduste muutumise määramise keeruliseks [140].

Toidutehnoloogias kasutatakse nanomaterjale, et parandada toidu kvaliteeti, ohutust, pikendada säilivusaega ning vähendada hinda. Osad toidutehnoloogias kasutatavad nanomaterjalid ei tohiks sattuma toidu sisse (pakkematerjal, sensorid, antibakteriaalsete meetmetena kasutatavad nanomaterjalid, toidu desinfitseerimisvahendid). Teatud nanomaterjalid on väljatöötatud toidule lisamiseks, et parandada värvi ja voolavust. Toidus esineb ka looduslikke nanomaterjale, milleks on kaseiini mitsellid piimas ja organellid mida leidub loomade ja taimede rakkudes. Sünteesitud nanomaterjale lisatakse kindla eesmärgiga toidu sisse või satuvad nad sinna tahtmatult. Nanomaterjale on võimalik kasutada toidutehnoloogias vitamiinide ja mineraalide transportijatena kehas, värvainetena, maitse lisamiseks, säilitusainetena või toidu stabiliseerimiseks. Nanoosakesed võivad tekkida toidu töötlemistmeetodite tagajärjel (homogeniseerimine, jahvatamine, küpsetamine) (Tabel 8) [141].

Nanomaterjale kasutatakse toidus ja muudes toodetes aina rohkem, mille tagajärjel satub see suuremates kogustes seedeelundkonda. Täpne ülevaade nende mõjust organismile on siiani teadmata ja vajalikke uuringuid on läbi viidud vähe. On tehtud kindlaks, et nanoosakeste füüsikalised ja keemilised omadused olenevad neid ümbritsevast keskkonnast. Seda tuleb arvesse võtta nanoosakeste võimalike tagajärgede uurimisel allaneelamisel ja seedetrakti läbimisel [140].

Tabel 8. Orgaanilised ja anorgaanilised nanomaterjalid toidus.

	Nanomaterjali nimetus	Nanomaterjali päritolu	Nanomaterjalide ohud	Nanomaterjalide sisaldavad tooted
Orgaanilised nanomaterjalid	Kaseiinimitsellid	Naturaalne	Omaduste muutmisel võib tekkida talumatus	Piimatooted
	Lipiid nanoosakesed	Sünteesitud	Seedetrakt ei suuda lagundada	Joogid; Kastmed; Piimatooted
	Süsivesikute nanoosakesed	Sünteesitud	Lagundamatud nanoosakesed võivad imenduda organismi või reageerida soolestiku mikrobiotaga	Väljatöötamiskäigus
Anorgaanilised nanomaterjalid	Rauaoksiidid	Sünteesitud	Reaktiivsed hapnikuliigid	Toidulisand; Vorstides
	TiO ₂	Sünteesitud	Koguneb; Kasvab organismides; Laguneb aeglaselt; Tsütotoksilisus; Reaktiivsete hapnikuliikide teke	Maiustustes; Närimiskummid es; Küpsetusmaterjalides; Piimapulbrites
	SiO ₂	Sünteesitud	Tsütotoksiline; Reaktiivsete hapnikuliikide teke; Ladestumine maksas	Soolad; Tuhksuhkur; Maitseained; Kuivatud piim

9.1.3 Nanomaterjalide mõju nahale

Terve naha sarvkiht pakub kaitset bakterite, viiruste ja erinevate kemikaalide eest. Sarvkiht võib aga läbi lasta väiksemaid molekule ja väikseid osakesi läbi rakkude või rakusiseselt. Kui sarvkihil on kahjustus, võib erinevate osakeste läbimine olla veel tõhusam. Nanomaterjalid, nende kogumid ja ühendid mis satuvad nahale, võivad läbida naha sarvkihi jõudes marrasknahani. See võib toimuda higinäärmete või karvanääpsude kaudu, mis on kõige efektiivsem viis nanomaterjali läbimiseks ja sisenemiseks läbi naha, läbi rakkudevahelise ala, mis on võimalik ainult väga väikestel nanoosakestel või kui nahakude on kahjustatud (Tabel 9) [142].

Tabel 9. Nanomaterjalid, nende suurus ja organismi sattumine naha kaudu.

Nanomaterjal	Osakesed	Suurus (nm)	Naha läbistamine
Süsiniknanotorud	Määramata	Määramata	Võib ärritada nahka
Mitte metallilised nanoosakesed	Fullereenid	3.5	Paindekohtadest kehal (randmed, küünarnuki pealt, põlve tagant)
	Silikaadid	42	Kahjustatud naha ja näärmete puhul
Kvantpunktid	CdSe	4-12	Naha läbistamisele lisaks toimub ionide vabastamine
Metalloksiidide nanoosakesed	TiO ₂ ZnO		Süsteemaatiline adsorptsioon ZnO koosneva kreemi uurimisel laboris
	Fe ₃ O	6-10	Sisselõikamise tagajärjel(10nm) Terve nahaga (6 nm)
Metallilised nanoosakesed	Fe, Ag, Co, Ni, Pd	12-25	Võivad tekitada tundlikkust (v.a Fe) vabastades ioone lahustumisel
	Au, Rh, Pt	12	Ei vabasta iooni kuid võimalik läbimine

Nanomaterjalide suurus, kuju, laeng ja struktuur mõjutavad nanoosakeste imendumist kehasse läbi naha. Kuni 4 nm suuruseni nanomaterjalid läbivad terve naha, 4-20 nm suurused nanomaterjalid läbivad enamasti terve ja kahjustatud naha, 21-24 nm

suurused nanomaterjalid läbivad kahjustatud naha ning suuremad nanomaterjalid ei ole võimelised nahka läbima [143].

Nanomaterjalid võivad sattuda nahale erinevatel viisidel. Üheks viisiks on otsene kontakt nanomaterjalidega töötamisel, kui nanoosakesed puutuvad kokku naha või riietega. See toimub otsese kontakti puhul nanomaterjale sisaldavate pulbrite/vedelikega või nende pritsimise või pealevalamisel. Teiseks viisiks on nanomaterjalide levimine õhu teel ning osakeste sattumine nahale läbi nanomaterjalidega kaetud pindade. [144]

9.2 Nanomaterjalidega seotud ohud keskkonnale

Nanomaterjalid satuvad keskkonda tootmisel, transportimisel ja kasutamisel ning kuna need alad arenevad pidevalt, siis nanomaterjalide tarbimise hulk suureneb [145]. Looduslikult esinevad nanomaterjalid on ebakorrapärase struktuuriga ja esinevad keskkonnas hajutatult. Tööstuslikult valmistatud ühtlase suurusega nanomaterjalid on puhtal kujul ja kindlate omadustega. Nanomaterjalide keskkonda mõjutavateks faktoriteks on orgaaniliste või anorgaaniliste ühendite olemasolu, pH jm. Mida kauem enamus nanoosakesed keskkonnas püsivad, seda mürgisemaks nad muutuvad.

Enamasti levivad nanoosakesed õhu kaudu, sattudes taimedele, maapinnale või vette. Vees võtavad nad enamasti kolloidide kuju või ühinevad looduslike nanoosakestega. Pinnasega kokku puutudes seovad osakesed end pinnase tahkete osakestega jäädes sedasi pikaks ajaks või lagunedes peale mõnda aega olenevalt nende omadustest. Osad nanoosakesed on kasulikud pinnasele (Ag) kuid paljud on kahjulikud keskkonnale vähendades viljakust ja pinnase kvaliteeti [146].

Taimed omastavad nanoosakesi mis jäävad kuni 50 nm suurusjärku. Taimedes liiguvad nanoosakesed rakkude vahel olevas alas ja rakuseina kaudu. Nanoosakesed kuhjuvad taimede söödavates osades või mitte söödavates osades. Nanoosakesed võivad osutada taimedele ohtlikuks kuhjudes taimestikku või hakates seal lagunema ja vabastades ohtlikke ioone [147].

Nanoosakeste keskkonda sattumise viisideks on otsene tee(kasutamisel) või kaudne te (kanalisatsiooni kaudu, reoveepuhastusjaamas tekkivate jäätmetena). Ameerika Ühendriikides ja Euroopas kasutatakse reoveepuhastusjaamade tahkeid jäätmeid

põllumaadel. See annab võimaluse nanoosakestel siseneda toiduahelasse. Nanomaterjalide kahjulikkus oleneb paljudest keskkonna faktoritest (UV, vee karedus, kolloidid). Osakeste adsorptsioonimaht, reaktsioonikiirus ning oksüdatsiooniate mõjutavad tugevalt seda, mis nendest keskkonnas saab. Nanotehnoloogia jätkusuutlik väljatöötamine on oluline keskkonna ohutuse pärast. Nende suurenenud kasutuse tõttu on vaja reguleerida järelvalvet kuna uute nanomaterjalide kasutamine võib ohustada keskkonda [148].

Siiani ei ole kindlaks tehtud nanomaterjalide täpne mõju keskkonnale. Enamused keskkonnavalased uurimustööd nanotehnoloogia kahjulikkusest on läbi viidud laborites, seega nende tegelik mõju päris keskkonnale ei ole täpselt teada. On vaja teha täiendavaid uuringuid naturaalses keskkonnas. Nanomaterjalide sünteesimise mõju ei ole kindlaks tehtud ja praegu on see veel kallis protsess. Nanomaterjalide omaduste paremaks mõistmiseks ja turvaliste nanoosakeste tootmiseks on vaja teha pikemaajalisi uuringuid, mille tagajärjel leitakse nende tegelik mõju väliskeskkonnale ja vähendatakse võimalikke kahjulikke effekte. Nanomaterjalide kahjulikkust ja tekkimist saab uurida nende kulumise jälgimisel, muutumisel ning nende omaduste säilivuse uurimisel suuremahulisel tootmisel [148].

9.2.1 Nanomaterjalide kahjulikkus taimedele

Nanomaterjalid liiguvad taime võrsetesse ja söödavasse osasse. See on probleemiks toidu ohutuse jaoks ning puuduvad andmed nanomaterjalide mõju kohta taimestike järgnevatele generatsioonidele.

Tööstustes kasutatakse metalle ja metalli oksiidide nanomaterjale (TiO_2 , Ag, ZnO, CeO_2 , Cu, CuO, Al, Ni, Fe) (Tabel 10). Mittemetallilisteks nanomaterjalideks on fullereenid ja ühekihilised süsiniknanotorud, mis võivad osutada kahjulikuks taimedele. Silikaatide nanoosakesed on kahjulikud taimete suhtes kuid on välja selgitatud, et nende lisamisel muutub keskkonna pH. Suurtas kogu on nanomaterjalid kahjulikud taimede suhtes lõhkudes rakuseina ja plasmamembraani, seejärel läbides selle ja häirides erinevaid rakuprotsesse. Nanoosakesed pääsevad taimedesse läbi nende juurte või maapealsete osade. Nanomaterjalide toksilisus on tihedalt seotud nende suuruse, lahustuvuse, koguse, kokkupuute ajaga ning taime füüsikaliste ja keemiliste omadustega. [149].

Tabel 10. Erinevate metallide ja nende oksiidide nanoosakeste mõju taimedele [149].

Nanomaterjal	Kontsentratsioon (µg/ml)	Diameeter (nm)	Kahjulikkus taimedele
Hõbe	> 60	< 100	Pärsib juurekasvu; Hävitab taimeraku seina; Kahjustab vakuoole rakus
Vask ja selle oksiid	> 0.2	< 100	Fotosünteesi protsessi summutamine; Juurte kahjustus; Reaktiivsete hapnikuliikide teke
Titaandioksiid	> 60	< 100	Fütotoksilisus; Reaktiivsete hapnikuliikide teke; Pärsib taimekasvu
Tseeriumdioksiid	> 100	< 10	Raku ainevahetuse häirimine; Alandab vilja kvaliteeti
Nikkel ja selle oksiid	> 500	< 100	Reaktiivsete hapnikuliikide teke; Taime pigmendi langus
Tsink ja selle oksiid	> 2000	< 85	Alandab juurekasvu; Mõjutab idanemist; Vähendab fotosünteesilist efektiivust
Alumiinium ja selle oksiid	> 1000	18	Fütotoksilisus; Juure kahjustus

9.2.2 Nanomaterjalide kahjulikkus pinnases

Nanomaterjalide tööstusliku eesmärgiga kasutus pinnases mõjutab pinnase naturaalsel keskkonda. Peamiselt mõjutab see taime seemnete idanemist, juurte ning võrsete arengut, pinnases elavaid mikroorganisme, selgrootuid organisme (teod, vihmaussid, putukavastsed), saastab veesüsteeme ja ladestub viljadesse (Tabel 11). Nanomaterjalide peamine negatiivne mõju pinnases on nende võime bioakumuleeruda, mis mõjub kahjulikult erinevatele organismidele. Nanomaterjalide tagajärjed olenevad nende füüsikalistest ja keemilistest omadustest, kontakti perioodist pinnasega, pinnase seisundist ning sihtliikidest [150].

Nanomaterjalid mõjutavad pinnases elavaid mikroorganisme otseselt või kaudselt, suurendades mõju pinnases paiknevate kahjulike osakestega. Anorgaanilised nanoosakesed (metallid ja nende oksiidid) on enamasti kahjulikumad kui orgaanilised nanoosakesed. Grampositiivsed bakterid on enamasti tundlikumad nanoosakeste suhtes kui gramnegatiivsed, kuna nende rakuseina ehitus on erinev. Süsiniknanoosakesed mõjutavad pinnases asuvate mikroobide koosluste funktsionaalseid geene. Metallid ja nende oksiidide nanoosakesed võivad käituda antimikroobsete vahenditena, põhjustades mikroobide aktiivsuse vähenemist eriti gramnegatiivsete bakterite hulgas.

Tabel 11. Nanomaterjalide mõju pinnases paiknevate organismide suhtes. Modifitseeritud [150].

Organismid	Nanomaterjalid	Nanomaterjalide kogus ($\mu\text{g/g}$)	Toime organismidele
Mullas paiknevad mikroobid	ZnO	10	Risosfääris elavate mikroobide koosluse muutused
	ZnO, CuO, TiO ₂	<100	ZnO ja CuO puhul toimuvad mikroobide kooslustes märkimisväärsed muutused; Mikroobide biomassi ja arvukuse vähenemine; Mikroobse aktiivsuse alanemine; Nanoosakesed on kahjulikumad kui nende suuremad versioonid
	nZVI	17	Muudavad biomassi geeniekspressiooni
	Mitmekihilised süsiniknanotorud	<500	Risosfääris elavate mikroobide koosluse muutused
Vihmaussid	ZnO	<250	Oksüdatiivne stress, mis põhjustab koelomotsüütide hävinemist
	CuO	<1000	Kahjustused limaskestast kudedes; Osakeste kattedkiht ja pinnase aegumine mõjutab väljasuremist
	nZVI	>500	Mõjutab paljunemist; Kaalumuutused ja suremuse kasv; Mõjutab vältimiskäitumist pinnase suhtes
Kevadsaba	ZnO	<6400	Mõjutab paljunemist

Anorgaaniliste nanomaterjalide (Ag, Cu, Ni, Al₂O₃, SiO₂) võimaliku kahjuliku mõju uuritakse vihmausside suhtes kuna nende kohalolu määrab pinnase kvaliteedi. Selle uuringu käigus leiti, et Ag, Cu ja TiO₂ nanoosakesed on kahjulikud vihmausside jaoks. Nende paljunemine vähenes märgatavalt Ag nanoosakeste juuresolekul. Cu nanoosakeste mõju uurimisel tuvastati nende kahjulikkus ainult kõrgete kontsentratsioonide juures (>65 mg/kg) [90].

Süsinik nanomaterjalide tarvitamisel on leitud nende kahjulikkus mikroobide suhtes. Fullereenid vähendavad mikroobide arvu pinnases, kahjustavad rakumembraani ja muudavad koostist suurtel kontsentratsioonidel. Mitmekihilised süsiniknanotorud alandavad mikroobide ensümaatilist aktiivsust, biomassi, muudavad bakteriaalset koostist pinnases ja lõhuvad mikroobide rakuseinad suurte kontsentratsioonide juures. Ühekihilised süsiniknanotorud põhjustavad rakkude hävinemist, vähendavad mikroobide mitmekesisust ja muudavad mikroobide ensümaatilist aktiivsust kõrgetel kontsentratsioonidel. Grafeen vähendab lämmastikku siduvate- ja rauabakterite arvu ja kõrgetel kontsentratsioonidel hävitab mikroobide rakustruktuure [151].

9.2.3 Nanomaterjalide kahjulikkus vesikeskkonnas

Nanomaterjalid on biomolekulide suurused, mille tõttu võivad nad biomolekulide moodi sattuda ka bioloogilistesse süsteemidesse (inimesed, loomad jt). Nanoosakesi kasutatakse vee puhastamise protsessil eraldi süsteemina või lisameetodina. Nanoosakesed võivad eralduda kõrge rõhu kasutamisel ligantidena või siduva osana eriti kui protsessi mõjutab valgus. Nanoosakeste sattumine vette veepuhastuse protsessil on suurimaks riskiks. Oluline on arvestada nanoosakeste kuju ja suurust, mis mõjutavad protsessi efektiivsust ja võimalikku kahjulikkust. Sellepärast on vaja kontrollida nanoosakeste sisaldust puhtas vees. Kontrollimine võib osutada keeruliseks kui peab mõõtma väikeseid kontsentratsioone [56] [152].

Nanoosakesed esinevad vees homogeense dispersioonina, moodustades omavahel nanomaterjalide kogumi mille mõõtmed ulatuvad kuni µm. Nanomaterjalide liitumine suurteks kogumiteks on oluliseks nähtuseks vesikeskkonnas kuna see mõjutab osakeste reaktsioonivõimet, liikumist, kahjulikkust, kuna osakeste suurenedes, pinna ja mahu suhe väheneb. Metallide sulfiidide nanomaterjalid, mis satuvad pinnavette, moodustuvad erinevad kogumikud vees paiknevate kehadega (savi, mineraalid, muud kolloidühendid). Kogumike moodustumine vees erinevate kehadega ja omavahel tekib

isegi kui nanomaterjalid (Ag_2S , ZnS , PbS) on kaetud pindaktiivsete ainetega, mis mõjutavad kogumike teket. Samuti mõjutavad kogumike teket lahuse pH, anorgaanilised soolad, iooniline tugevus ja looduses esinevad orgaanilised ained.

Metallide nanoosakesed on kahjulikud erinevatele organismidele lahustumise teel, kui ioonid hakkavad ühenditest eralduma. Uuringutel leiti, et hõbeda nanoosakesed mis eraldusid hõbesulfiidi nanomaterjalidest pinnavees, häirisid tugevalt zembrakala embrüo koorumist. Reovees olevad Ag_2S nanoosakesed osutusid kahjulikuks seal paiknevatele vetikatele. Metallide nanoosakesed vees satuvad veeorganismidesse (vetikad, kalad), mille kaudu nad võivad sattuda inimeste organismi [153] [154].

Kuni 7% nanomaterjalidest lõpetavad vesikeskkondades. CuO nanoosakesed vette sattudes on tugevate biotsiidide omadustega kahjustades vees elavaid organisme. Enamasti on toksilisuse taga CuO osakeste lahustuvus, kahjustades erinevaid vetikatüüpe [153].

Süsinikupõhised ja polümeersed nanomaterjalid satuvad vesikeskkonda neid sisaldavate produktide kasutamise ja kõrvaldamise käigus. Nanoosakeste peamisteks keskkonda sattumise viisideks on hõõrdumine, kraapimine, pesemine, difusioon, lagunemine hüdrolüütilisel, termilisel või fotokatalüütilisel teel ja tuhastamine. Süsinikupõhiste nanomaterjalide kokkupuude vetikatega pärsib vetikakasvu ja elujõulisust, fotosünteesi ja ensümaatilist aktiivsust ning kahjustab raku ehitust. Süsinikupõhiste nanomaterjalide kahjulikkus seisneb vetikate rakkude pinnal toimuvate vastastikmõjude või pinna külge kuhjumise tagajärjel. Raku sisse kogunenud nanomaterjalid häirivad raku võimet omastada vajalikke toitaineid ning pärsivad päikesevalguses ligipääsu rakule. Reaktiivsete hapnikuliikide teke ning stressirohkete ensümaatiliste aktiivsuste kasv näitavad vetikate stressirohket olukorda nanomaterjalide juuresolekul, millest saab järeldada süsinikupõhiste nanomaterjalide ohtlikkust veetaimestikule (Tabel 12.) [155].

Tabel 12. Süsinikupõhiste nanomaterjalide kahjulikkus veetaimedele. Modifitseeritud [155].

Süsinikupõhine nanomaterjal	Veetaime liik	Süsinikupõhine nanomaterjali kogus (µg/ml)	Süsinikupõhine nanomaterjali mõju
Süsinik kvantpunkt	<i>Chlorella vulgaris</i>	70	Kasvukiiruse pärssimine; Reaktiivsete hapnikuliikide teke; Oksüdatiivne stress
Ühekihiline süsiniknanotoru	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	>2.5	Pikem kohanemisaeg; Kasvukiiruse pärssimine
Mitmekihiline süsiniknanotoru	<i>Chlorella vulgaris</i>	<100	Madal vastupidavus; Kasvukiiruse pärssimine
Tselluloosi nanomaterjal	<i>Chlorella vulgaris</i>	<100	Madal vastupidavus; Kasvukiiruse pärssimine

KOKKUVÕTE

Käesoleva töö kirjutamise käigus uuriti peamiseid nanomaterjale, nende rakendusi keskkonnatehnoloogias ja võimalikke probleeme, mis nanomaterjalide kasutamine võib kaasa tuua. Järgnev kokkuvõte annab ülevaate töös saadud tulemustest.

Peamisteks nanomaterjalideks on süsinikupõhised, metallilised, keraamilised, pooljuhid, polümeersed ja lipiidide nanoosakesed. Nanoosakeste omadusi on võimalik muuta vastavalt vajadusele muutes nende suurust ja struktuuri või lisades/eemaldades erinevaid ühendeid. Peamiseks nanoosakeste saamis viisideks on ülevalt alla meetod ja alt üles meetod.

Nanoosakesi on võimalik kasutada antibakteriaalsetel eesmärkidel. Neid on võimalik kasutada desinfitseerimisvahendites, joogivee puhastamisel, pestitsiidides ja saastevastastes ainetes. Nanoosakeste puhul muutub erinevate antibakteriaalsete vahendite kasutamine efektiivsemaks, täpsemaks ja võimaldab vähendada tarvitatavaid koguseid. Nanotehnoloogia joogivee puhastamisel pakub võimalust olemasolevate tehnoloogiate täiustamiseks ning uute tehnoloogiate väljatöötamist vee puhastamisel. Nanotehnoloogia abil on võimalik töötada välja lahendused mille eesmärgiks on eemaldada spetsiaalsed saastajad või multifunktsionaalsed lahendused, mis eemaldavad mitmeid erinevaid saastajaid. Sellised lahendused on ideaalsed vee puhastamise juures kuna vees võib olla palju erinevaid saastevorme ja vesi asub erinevates keskkondades. Nanotehnoloogiat uuritakse ja kasutatakse peamiselt joogivee desinfitseerimisel, adsorbtsiooni puhul, nanokatalüsaatorite kujul ja vee magestamisel nanomembraanide abil. Kuna õhusaaste on globaalne probleem siis otsitakse lahendusi sellele ka nanotehnoloogia abiga. Peamiselt uuritakse nanoosakeste kujul õhu töötlemist/puhastamist, saaste tuvastamist õhus ja võimalikku ennetamist.

Toidu puudus suureneb kuna rahvastiku hulk suureneb iga hetkega. Põllumajandus otsib võimalusi saagi suurendamiseks kuid see on keeruline, kuna pinnase viljakus jääb aina vähemaks, mille tõttu on vaja lisada aina rohkem erinevaid põllumajanduskemikaale. Põllumajanduses vajaminevaid kemikaale on võimalik muuta ohutumaks, efektiivsemaks ja vähendada koguseid. Keskkonna saastet on võimalik nanosensorite abil täpsemalt jälgida, et saada varakult jaole erinevatele ohtudele saagile ja taimestikule. Põllumaal olevat pinnast ja kasutatavat vett saab nanoosakeste abil muuta ohutumaks eemaldades mürgised ühendid, kiirendades puhastusprotsessi ja hoida kulud madalal.

Nanoemulsioonide piisad on ühtlased ja nende suurus jääb nanomeetri mõõtmesse, neil on kõrge kineetiline stabiilsus, madal viskoossus ja optiline läbipaistvus, mille tulemusel tuntakse nende vastu huvi mitmetes tööstusvaldkondades nagu näiteks farmaatsias ravimi transpordi süsteemis, kosmeetikas hügieenitarvete tootmisel, põllumajandustehnoloogias ja keemiatööstuses. Nano-antimikroobsed ained hävitavad geneetiliselt erinevaid mikroobe. Häirides mikroobide rakuseina struktuuri, olulisemaid metaboolseid radu või muid olulisi osasid, osutudes mikroobidele surmavaks. Mikroobide suhtes on võimalik kasutada erinevaid nanomaterjale.

Nanotehnoloogia pakub mitmeid uudseid lahendusi keskkonnatehnoloogias olevatele probleemidele, mis on eksisteerinud juba ammu kuid ka uutele probleemidele, mis on tekkinud muutuste tagajärjel (rahvastiku kasv, tehnoloogia areng, tarbimise kasv). Kuid kuna nanotehnoloogia on nii uus valdkond, siis ei ole palju uuritud selle negatiivse mõju kohta elus organismidele ja keskkonnale. Uuringute tulemused näitavad osade nanoosakeste toksilisust organismi suhtes, kahjustades hingamissüsteemi, seedetrakti või nahka. Keskkonnas on leitud osade nanoosakeste toksilisust taimede suhtes, pinnases ja veekogudes. Enamus uuringuid on tehtud *in vitro* ning ebareaalselt suurte nanomaterjalide kontsentratsioonidega, mille tulemused ei pruugi ühtida reaalse mõjuga looduslikes keskkondades. Samuti on probleemiks uue tehnoloogia vähene rahastamine, mis aeglustab arengut ning üldine rahva umbusk uude tehnoloogiasse.

CONCLUSION

The aim of this master's thesis is to study main nanomaterials, their applications in environmental technology and possible problems that may occur by using nanomaterials. This summary gives an overview of research results.

Main nanomaterials are carbon, metallic, ceramic, semiconductor, polymeric and lipid nanoparticles. It is possible to change the properties of nanoparticles depending on the demand by modifying their size and structure or add/remove different compounds. Most used technologies to produce nanoparticles are top down and bottom up methods.

Nanoparticles are used for several antibacterial purposes such as disinfectants, drinking water purification, pesticides and anti-pollution agents. The use of nanoparticles improves efficiency, makes the process more precise and reduces the quantities of antibacterial agents. Nanotechnology provides novel opportunities to improve technologies in use and development of new approaches for drinking water purification and opportunities to remove specific pollutants separately or multifunctional solution for removal of different types of pollutants. Such solutions are excellent in water purification process as there might be a wide range of pollutants and water can be found in different environments. Application of nanotechnology is mainly studied and used in disinfection process, adsorption, nanocatalytic processes and desalination of drinking water by nanomembranes. Nanotechnology could be potential solution for the global problem of air pollution. Primal fields of research for nanotechnology of air pollution remedies are processing/purifying air, pollution detection in air and potential prevention of the pollution.

Food shortage is increasing rapidly due to the growth of population. Agriculture is in need of new technologies that increase the crop but it becomes more difficult as the fertility of soil decreases and needs more different types of agrochemicals. Chemicals used in agriculture can be modified into safer, more effective and thus reduce the quantities. Nanosensors can monitor and detect possible threats to crop and plants that might occur due to environmental pollution in early stages. Soil in farmland and water that is used for that can be improved into safer environment with nanoparticles by removal of toxic compounds, accelerating purification process and keeping costs low.

Drops of nanoemulsions are homogeneous and their size remains in nanometer dimensions while having high kinetic stability, low viscosity and optical transparency. These properties make them promising in many industries such as pharmacy medication transporter, in cosmetics to produce hygiene supplies, in agricultural technology and chemistry industries.

Nanomicrobial substances remove genetically different microbes. Interfering the cell wall structure, essential metabolic paths or other important parts of microbes it will end up with lethal consequences. It is possible to use different types of nanomaterials against microbes.

Nanotechnology provides with many novel solutions to combat against problems occurring in environmental technology, that have existed for a while but also for novel issues that have appeared due to changes in the world (growth of population, technology development, growth of consumption). As nanotechnology is novel field of science, there are not so many studies about possible negative impacts to organisms and environment. Results of some studies with nanoparticles show toxicity towards to different organisms, which occurs in injuring of respiratory system, gastrointestinal tract or skin. Environmental studies show some toxic effects on plants, soil and in water bodies. Still most of the studies are made by *in vitro* method using unrealistically high concentrations and those results might not match with actual impact in natural environment. It is not easy to get funding(to novel technologies, which slows down the development and finally populations disbelief in new technology.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

1. Luo X., Morrin A., Killard A. J., Smyth M. R. (2006), Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors, *Electroanalysis*, 18, 319–326.
2. Zhou Q., Huang Y., Xie G., (2012), Investigation of the applicability of highly ordered TiO₂ nanotube array for enrichment and determination of polychlorinated biphenyls at trace level in environmental water samples. *Journal of Chromatography*, 1237, 24–29.
3. Fang Z., Zhou Q., (2012), Research advances of TiO₂ nanotube array in environmental field, *Acta Chimica Sinica*, 70, 1767–1774.
4. Mauter M. S., Elimelech M., (2008), Environmental applications of carbon-based nanomaterials, *Environmental Science and Technology*, 42, 5843–5859.
5. Daniel M. C., Astruc D., (2004), Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chemical Reviews*, 104, 293–346.
6. Ge J., Zhang Q., Zhang T., Yin Y., (2008), Core–satellite nanocomposite catalysts protected by a porous silica shell: controllable reactivity, high stability, and magnetic recyclability, *Angewandte Chemie International Edition*, 120, 9056–9060.
7. Pyrzynska K., (2013), Use of nanomaterials in sample preparation, *TrAC, Trends Analytical Chemistry*, 43, 100–108.
8. Shin W.-K., Cho J., Kannan A.G., Lee Y.-S., Kim D.-W., (2016), Cross-linked composite gel polymer electrolyte using mesoporous methacrylate-functionalized SiO₂ nanoparticles for lithium-ion polymer batteries, *Scientific Reports*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep26332>.
9. Wang Y., Xia Y., (2004), Bottom-up and top-down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting-point metals, *Nano Letters*, 4, 2047–2050, <http://dx.doi.org/10.1021/nl048689j>.
10. Iravani S., (2011) Green synthesis of metal nanoparticles using plants, *Green Chemistry*, 13, 2638. <http://dx.doi.org/10.1039/c1gc15386b>.
11. Vance M. E., Kuiken T., Vejerano E. P., McGinnis S. P., Hochella M. F., Rejeski D., Hull M. S., (2015), Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6, 1769-1780.
12. Khan I., Saeed K., Khan I., (2017), Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arabial Journal of Chemistry*, 12, 908-931.

13. Saeed, K., Khan, I., 2016. Preparation and characterization of singlewalled carbon nanotube/nylon 6,6 nanocomposites. *Instrum Sci. Technol.* 44, 435–444. <http://dx.doi.org/10.1080/10739149.2015.1127256>.
14. Popov V. N., (2004). Carbon nanotubes: properties and application. *Materials science and Engineering.* 43. 61-102.
15. Ngoy J.M., Wagner N., Riboldi L., Bolland O., (2014), A CO₂ capture technology using multi-walled carbon nanotubes with polyaspartamide surfactant, *Energy Procedia* 63, 2230–2248, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.242>.
16. Mabena L.F., Sinha R. S., Mhlanga S.D., Coville N.J., (2011), Nitrogen-doped carbon nanotubes as a metal catalyst support, *Applied Nanoscience*, 1, 67–77, <http://dx.doi.org/10.1007/s13204-011-0013-4>.
17. Niu H., Wang Y., Zhang X., Meng Z., Cai Y., (2012), Easy synthesis of surface-tunable carbon-encapsulated magnetic nanoparticles: adsorbents for selective isolation and preconcentration of organic pollutants. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4, 286–295.
18. Dreaden E.C., Alkilany A.M., Huang X., Murphy C.J., El-Sayed M.A., (2012) The golden age: gold nanoparticles for biomedicine, *Chemical Society. Reviews*, 41, 2740–2779. <http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15237H>.
19. Ito A., Shinkai M., Honda H., Kobayashi T., (2005), Medical application of functionalized magnetic nanoparticles, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100, 1–11.
20. Ngomsik A. F., Bee A., Draye M., Cote G., Cabuil V., (2005), Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review. *Comptes Rendus Chimie*, 8, 963–970.
21. De Vicente I., Merino-Martos A., Cruz-Pizarro L., De Vicente, J., (2010), On the use of magnetic nano and microparticles for lake restoration, *Journal of Hazardous Materials*, 181, 375–381.
22. Sun S., (2000) Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices, *Science*, (287), 1989–1992, <http://dx.doi.org/10.1126/science.287.5460.1989>.
23. Smith A. M, Nie S., (2010), Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties and Band Gap Engineering, *Accounts of Chemical Research*, 43, 190-200.
24. Akerdi A. G., Bahrami S. H., (2019), Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103283>.
25. Sigmund W., Yuh J., Park H., Maneeratana V., Pyrgiotakis G., Daga A., Taylor J., Nino J.C., (2006), Processing and structure relationships in electrospinning

- of ceramic fiber systems, *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 395–407, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00807.x>.
26. Yamamoto S., Ruwan G., Tamada Y., Kohara K., Kusano Y., Sasano T., Ohno K., Tsujii Y., Kageyama H., Ono T., Takano M., (2011), Transformation of nano- to mesosized iron oxide cores to a-Fe within organic shells preserved intact, *Chemistry of Materials*, 23, 1564–1569.
 27. Thomas S. C., Harshita, Mishra P. K., Talegaonkar S., (2015), Ceramic Nanoparticles: Fabrication MEthods and Applications in Drug delivery, *Current Pharmaceutical Design*, 21, 6165-6188.
 28. Mansha M., Khan I., Ullah N., Qurashi A., (2017), Synthesis, characterization and visible-light-driven photoelectrochemical hydrogen evolution reaction of carbazole-containing conjugated polymers, *International Journal of Hydrogen Energy*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.053>.
 29. Rao J.P., Geckeler K.E., (2011) Polymer nanoparticles: preparation techniques and size-control parameters, *Progress in Polymer Science* 36, 887– 913. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.01.001>.
 30. Astefanei A., Nunez O., Galceran M.T., (2015), Characterisation and determination of fullerenes: a critical review, *Analytica Chimica Acta* 882, 1–21.
 31. Elliott J.A., Shibuta Y., Amara H., Bichara C., Neyts E.C., (2013) Atomistic modelling of CVD synthesis of carbon nanotubes and graphene, *Nanoscale* 5, 6662, <http://dx.doi.org/10.1039/c3nr01925j>.
 32. Kumares S. S., Tejraj M. A., Anandrao R. K., Walter E. R.,, (2001) Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices, *Journal of Controlled Release*, 70, 1–20,
 33. Nagavarma B. V. N., Hemant K. S. Y., Ayas A., Vasudha L. S., Shivakumar H. G., (2012), Different Techniques for preparation of polymeric nanoparticles, *Asjan Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 5, 16-23.
 34. Rawat M.K., Jain A., Sing S., Mehnert W., Thunemann A.F., Souto E.B., Mehta A., Vyas S.P., (2011), Studies on binary lipid matrix based solid lipid nanoparticles of repaglinide: in vitro and in vivo evaluation, *Journal of Pharmaceutical Science*, 100, 2366–2378, <http://dx.doi.org/10.1002/jps.22435>.
 35. Mashaghi A., Jadidi T., Koenderink G., Mashaghi A., (2013) Lipid Nanotechnology, *International Journal of Molecular sciences*, 14, 4242-4282.
 36. Peer D., Karp J.M., Hong S., Faro K., Hszad O.C., Margalit R., Langer R., (2007), Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy, *Nature Nanotechnology*, 2, 751–760.

37. Terviseamet,(2014),
<http://www.terviseamet.ee/kemikaaliohutus/biotsiid.html>.
38. Polosky Z., 2015, 21st Century Homestead: Biological Pest Control, lulu.com, 26-27.
39. Chapman J. S., (2003), Biocide resistance mechanisms, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 51, 133-138.
40. Tronsmo A., Gjøen T., Sørum H., Yazdankhah S., (2016). Antimicrobial resistance due to the use of biocides and heavy metals: a literature review Scientific Opinion on the Panel Panel on Microbial Ecology of the Norwegian Scientific Committee for Food Safety, Norwegian Scientific Committee for Food Safety, 63, 16-19.
41. Ravishankar R. V., Jamuna B. A., (2011), Nanoparticles and their potential application as antimicrobials, *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances, Processing, characterization and application of nanomaterials*, 197-200.
42. Prasad R., (2017), *Fungal Nanotechnology: Applications in Agriculture, Industry and Medicine, Applications in Agriculture, Industry and Medicine*, 68-69.
43. Khot L. R., Sankaran S., Maja J. M., Ehsani R., Schuster E. W., (2012), Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: A review, *Crop Protection*, 35, 64-70.
44. Agrawal S., Rathore P., (2014), Nanotechnology pros and cons to agriculture: a review, *International Journal of Current Microbiology Applied Sciences*, 3, 43-55.
45. Wang L., Li X., Zhang G., Dong J., Eastoe J., (2007), Oil-in-water nanoemulsions for pesticide formulations, *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 230-235.
46. Nair R., Varghese S.H., Nair B..G, Maekawa T., Yoshida Y., Kumar D.S. (2010), Nanoparticulate material delivery to plants, *Plant Science*, 179, 154 163.
47. Chen H, Yada R, (2011), Nanotechnologies in agriculture: new tools for sustainable development, *Trends Food Science Technology*, 22, 585-594.
48. Malika M., Sonawane S., (2019), Review on Application of nanofluid/Nano Particle as Water Disinfectant, *Journal of Indian Association for Environmental Management*, 39, 21-24.
49. Kalaiyarasan T., Bharti V. K., Chaurasia O. P., (2017), One pot green preparation of Seabuckthorn silver nanoparticles (SBT@AgNPs) featuring high stability and longevity, antibacterial, antioxidant potential: a nano disinfectant future perspective, *Royal Society of Chemistry*, 7, 51130-51141.

50. Sun B., Kong F., Zhang M., Wang W., Singh B., Faruk O., Tjong J., Sain M., (2019), Antibacterial Cellulose Based Biomedical Hand Sanitizer: Current State and Future Trends, *24*, 17927-17932.
51. He X., Hwang H-M., (2016), Nanotechnology in food science: Functionality, applicability, and safety assessment, *Journal of Food and Drug Analysis*, *24*, 671-681.
52. Phuong N. T., Andisetiawan A., Lam D. V., Kim J. H., Choi D-S., Whang K-H., Nham J., Lee Y. J., Yoo Y-E., Yoon J. S., (2016), Nano sand filter with functionalized nanoparticles embedded in anodic aluminum oxide templates, *Scientific Reports*, *6*, 1-8.
53. Hamdan M., Darabee S., Enhancement of Solar Water Disinfection using Nanotechnology, (2017), *International Journal of Thermal & Environmental Engineering*, *15*, 111-116.
54. Westerhoff P., Alvarez P., Li O., Torresdey J. G., Zimmerman J., (2016), Overcoming implementation barriers for nanotechnology in drinking water treatment, *Environmental Science: Nano*, *6*, 1241-1253.
55. Alvarez P. J. J., Chan C. K., Elimelech M. , Halas N. J., Villagran D., (2018), Emerging opportunities for nanotechnology to enhance water security, *Nature Nanotechnology*, *13*, 634-641.
56. Ibrahim R. K., Hayyan M., Al Saadi M. A., Hayyan A., Ibrahim S., (2016), Environmental application of nanotechnology: air, soil and water, *Environmental Science and Pollution Research*, *23*, 13754-13788.
57. Saikia J., Gogoi A., Baruah S., (2019), Nanotechnology for Water Remedation, *Environmental Nanotechnology*, *7*, 195-211.
58. Guerra F. D., Attia M. F., Whitehead D. C., Alexis F., (2018), Nanotechnology for Environmental Remediation: Materials and Applications, *Environmental Nanotechnology*, *23*, doi: 10.3390/molecules23071760.
59. Hou T., Yan L., Li J., Yang Y., Shan L., Meng X., Li X., Zhao Y., (2020), Adsorption performance and mechanistic study of heavy metals by facile synthesized magnetic layered double oxide/carbon composite from spent adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, *384*, 1-10.
60. Vilardi G., Mpouras T., Dermatas D., Verdone N., Polydera A., Palma L. D., (2018), Nanomaterials application for heavy metals recovery from polluted water: The combination of nano zero-valent iron and carbon nanotubes. Competitive adsorption non-linear modeling, *Chemosphere*, *201*, 716-729.
61. Kuang L., Liu Y., Fu D., Zhao Y., (2017), FeOOH-graphene oxide nanocomposites for fluoride removal from water: Acetate mediated nano

- FeOOH growth and adsorption mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science*, 490, 259-269.
62. Chinnakoti P., Chunduri A. L. A., Vankayala R. K., Patnaik S., Kamiseti V., (2017), Enhanced fluoride adsorption by nano crystalline γ -alumina: adsorption kinetics, isotherm modeling and thermodynamic studies, *Applied Water Science*, 7, 2413-2423.
 63. Anjum M., Miandad R., Waqas M., Gehany F., Barakat M. A., Remediation of wastewater using various nanomaterials, (2016), *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 4897-4919.
 64. Sharma H. K., Sharma M. V., (2018), Nanomaterials: Sources, Applications and Toxicity, *Journal of Nanoscience, Nanoengineering & Applications*, 8, 33-35.
 65. Zhang Q., Du R., Tan C., Chen P., Yu G., Deng S., (2021), Efficient degradation of typical pharmaceuticals in water using a novel TiO_2/ONLH nano-photocatalyst under natural sunlight, *Journal of Hazardous Materials*, 403, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123582> .
 66. Rajeswari A., Vismaiya S., Pius A., (2017), Preparation, characterization of nano ZnO-blended cellulose acetate-polyurethane membrane for photocatalytic degradation of dyes from water, *Chemical Engineering Journal*, 313, 928-937.
 67. Yaqoob A. A., Parveen T., Umar K., Ibrahim M. N. M., (2020), Role of Nanomaterials in the Treatment of Wastewater: A Review, *Water*, 12, 1-30.
 68. Kumar A., Sharma G., Naushad M., Dhiman P., Kumari A., Stadler F. J., (2019), Recent advances in nano-Fenton catalytic degradation of emerging pharmaceutical contaminants, *Journal of Molecular Liquids*, 290, 1-22.
 69. Thomas N., Dionysios D. D., Pillai S. C., (2020), Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances, *Elsevier Public Health Emergency Collection*, 404, 1-23.
 70. Al-Najar B., Peters D. C.,(2016), Albuflasa H., Hankins N. P., Pressure and osmotically driven membrane process: A review of the benefits and production of nano-enhanced membranes for desalination, *Desalination*, 479, doi: 10.1016/j.desal.2020.114323.
 71. Goh P. S., Ismail A. F., Hilal N., (2016), Nano-enabled membranes technology: Sustainable and revolutionary solutions for membrane desalination?, *Desalination*, 380, 100-104.
 72. Liu J., Xiong Z., Wang S., Cai W., Yang J., Zhang H., (2016), Structure and electrochemistry comparison of electrospun porous carbon nanofibers for capacitive deionization, *Electrochimica Acta*, 210, 171-180.

73. Alabi A., Cseri L., Hajaj A., Szekely G., Budd P., Zou L., (2020), Graphene-PSS/L-DOPA nanocomposite cation exchange membranes for electro dialysis desalination, *Royal Society of Chemistry*, 7, 3108-3123.
74. Xu X., Tan H., Wang Z., Pan L., Kaneti Y. V., Yang T., Yamauchi Y., (2019), Extraordinary capacitive deionization performance of highly-ordered mesoporous carbon nano-polyhedra for brackish water desalination, *Royal Society of Chemistry*, 6, 981-989.
75. Xu X., Wang M., Liu Y., Lu T., Pan L., (2016), Metal-organic framework-engaged formation of a hierarchical hybrid with carbon nanotube inserted porous carbon polyhedra for highly capacitive deionization, *Journal of Materials Chemistry A*, 15, doi: <https://doi.org/10.1039/C6TA00618C>.
76. Liehty M. A. E., Elwakeel K. Z., Ahmed M. S., (2018), Comparison study of Ag(I) and Au(III) loaded on magnetic thiourea-formaldehyde as disinfectants for water pathogenic microorganism's deactivation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4380-4390.
77. Ibrahim R. K., Hayyan M., Al Saadi M. A., Hayyan A., Ibrahim S., (2016), Environmental application of nanotechnology: air, soil and water, *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 13754-13788.
78. Elham F. M., (2018), Review Article Revolution of Nanotechnology in Air Pollution, 9th International Conference on Chemical & Environmental Engineering, 9, 205-216.
79. Forman H. J., Finch C. E., (2018), A critical review of assays for hazardous components of air pollution, *Free Radical Biology and Medicine*, 117, 202-217.
80. Panahi Y., Mellatyar H., Fardhbab M., Sabet Z., Fattahi T., Akbarzadehe A., (2018), Biotechnological applications of nanomaterials for air pollution and water/wastewater treatment, *Materialstoday: Proceedings*, 5, 15550-15558.
81. Alonso A., Moral-Vico J., Markeb A. A., Busquets-Fite M., Komilis D., Puntos V., Sanchez A., Font X., (2017), Critical review of existing nanomaterial adsorbents to capture carbon dioxide and methane, *Science of The Total Environment*, 595, 51-62.
82. Pham, Thi-Huong, Lee, Byeong-Kyu, Kim, Jitae, Lee, Chi-Hyeon, (2016), Enhancement of CO₂ capture by using synthesized nano-zeolite, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 64, 220-226.
83. Song T., Zhao H., Hu Y., Sun N., Zhang H., (2019), Facile assembly of mesoporous silica nanoparticles with hierarchical pore structure for CO₂ capture, *Chinese Chemical Letters*, 30, 2347-2350.
84. Weon S., He F., Choi W., Status and challenges in photocatalytic nanotechnology for cleaning air polluted with volatile organic compounds:

- visible light utilization and catalyst deactivation, *Environmental Science Nano*, 6, 3185-3214.
85. Yue X., Ma N. L., Sonne C., Guan R., Lam S. S., Le Q. V., Chen X., Yang Y., Gu H., Rinklebe J., Peng W., (2020), Mitigation of indoor air pollution: A review of recent advances in adsorption materials and catalytic oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 124-138, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124138.
 86. Mukherjee K., Acharya K., (2020), Nano-Technological Intervention in Agriculture, *Precision Agriculture and Sustainable Crop Production*, 445-456.
 87. Usman M., Farooq M., Wakeel A., Nawaz A., Cheema S. A., Rehman H., Ashraf I., Sanaullah M., (2020), Nanotechnology in agriculture: Current status, challenges and future opportunities, *Science of The Total Environment*, 721, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137778>.
 88. Iavicoli I., Leso V., Beezhold D. H., Shvedova A. A., (2017), Nanotechnology in agriculture: Opportunities, toxicological implications, and occupational risks, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 329, 96-111.
 89. Achari G. A., Kowshik M., (2018), Recent Developments on Nanotechnology in Agriculture: Plant Mineral Nutrition, Health, and Interactions with Soil Microflora, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66, 8647-8661.
 90. Shang Y., Hasan M. K., Ahammed G. J., Li M., Yin H., Zhou J., (2019), Applications of Nanotechnology in Plant Growth and Crop Protection: A Review, *Molecules*, 24, 25-58.
 91. Preetha P. S., Balakrishnan N., (2017), A review of Nano Fertilizers and Their Use and Functions in Soil, *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 6, 3117-3133.
 92. Zulfiqar F., Navarro M., Ashraf M., Akram N. A., Munne-Bosch S., (2019), Nanofertilizer use for sustainable agriculture: Advantages and limitations, *Plant Science*, 289, doi: 10.1016/j.plantsci.2019.110270.
 93. Sharma S., Rana V. S., Pawar R., Lakra J., Racchapannavar V. K., (2020), Nanofertilizers for sustainable fruit production: a review, *Environmental Chemistry Letters*, doi: 10.1007/s10311-020-01125-3.
 94. Chippa H., (2017), Nanofertilizers and nanopesticides for agriculture, *Environmental Chemistry Letters*, 15, 15-22.
 95. Ghuori M. Z., Khan Z., Khan S. H., Ismail M., Sultan Q., Ahmad A., (2020), Nanotechnology: Transformation of agriculture and food security, *American Journal of Biotechnology and Bioscience*, 19, 1-20.
 96. Prasad R., Bhattacharyya A., Nguyen Q. D., (2017), Nanotechnology in Sustainable Agriculture: Recent Developments, Challenges, and Perspectives, *Frontiers in Microbiology*, 8, 10-14.

97. Antonacci A., Arduini F., Moscone D., Pallechi G., Scognamiglio V., (2018), Nanostructured (Bio)sensors for smart agriculture, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 98, 95-103.
98. Srivastava A. K., Dev A., Karmakar S., (2018), Nanosensors and nanobiosensors in food and agriculture, *Environmental Chemistry Letters*, 16, 161-182.
99. Kwak S-Y., Wong M. H., Lew T. T. S., Bisker G., Lee M. A., Kaplan A., Dong J., Liu A. T., Koman V. B., Sinclair R., Hamann C., Strano M. S., (2017), Nanosensor Technology Applied to Living Plant Systems, *The Annual Review of Analytical Chemistry*, 10, 113-140.
100. Khan M. R., Rizvi T. F., Ahamad F., Application of Nanomaterials in Plant Disease Diagnosis and Management, *Technology Applications in Plant Protection*, 19-33.
101. Hu J., Wang Z-Y., Lit C-C., Zhang C-Y., (2017), Advances in single quantum dot-based nanosensors, *Chemical Communication*, 53, 13284-13295.
102. Khan M. R., Rizvi T. F., Ahamad F., (2019), Application of Nanomaterials in Plant Disease Diagnosis and Management, *Nanobiotechnology Applications in Plant Protection*, 2, 19-33.
103. Jampilek J., Kralova K., (2018), Benefits and Potential Risks of Nanotechnology Applications in Crop Protection, *Nanobiotechnology Applications in Plant Protection*, 25, 189-246.
104. Abigail E. A., Chidambaram R., (2017), Nanotechnology in Herbicide Resistance, *Nanostructured Materials – Fabrication to Application*, 11, 207-211.
105. Abbasi A. R., Moshtkob A., Shahabadi N., Masoomi M., Y., Morsali A., (2019), Synthesis of nano zinc-based metal-organic frameworks under ultrasound irradiation in comparison with solvent-assisted linker exchange: Increased storage of N₂ and CO₂, *Ultrasonic Sonochemistry*, 59, 1-8.
106. Reza K. H., (2011), Nanoemulsion as a novel transdermal drug delivery system, *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 2, 1938-1946.
107. Anton N., Benoit J. P., Saulnier P., (2008), Design and production of nanoparticles formulated from nano-emulsion templates – A review, *Journal of Controlled Release*, 128, 185-199.
108. Devarajan V., Ravichandran V., NANOEMULSIONS: AS MODIFIED DRUG DELIVERY TOOL, (2011), *PHARMACIE GLOBALE INTERNATIONAL JOURNAL OF COMPREHENSIVE PHARMACY*, 2, 1-6.

109. Singh Y., Meher J. G., Raval K., Khan F. A., Chaurasia M., Jain N. K., Chourasia M. K., (2017) Nanoemulsion: Concepts, development and applications in drug delivery, *Journal of Controlled Release*, 252, 28-49.
110. Mason T. G., Wilking J. N., Meleson K., Chang C. B., Graves S. M., (2006) Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, 635-666.
111. Gutierrez J. M., Gonzalez C., Maestro A., Sole I., Pey C. M., Nolla J., (2008), Nano-emulsions: New applications and optimization of their preparation, *Current opinion in Colloid & Interface Science*, 13, 245-251
112. Lesmes U., McClements D. J., (2009), Structure–function relationships to guide rational design and fabrication of particulate food delivery systems, *Trends in Food Science & Technology*, 20, 448-457.
113. McClements D. J., (2010), Emulsion design to improve the delivery of functional lipophilic components, *Annual Review of Food Science and Technology*, 1, 241-269.
114. Qian C., McClements, (2011), Formation of nanoemulsions stabilized by model food-grade emulsifiers using high-pressure homogenization: Factors affecting particle size, *Food Hydrocolloids*, 25, 1000-1008.
115. Asier M. S., Fernandes S. C. M., Diaz R. H., Labidi J., (2015), Processing of α -chitin nanofibers by dynamic high pressure homogenization: Characterization and antifungal activity against *A. niger*, *Carbohydrate Polymers*, 116, 286-291.
116. Strang M., Schumann H., Schubert H., (2001), Emulsification in High-Pressure Homogenizers, *Engineering Life Science*, 4, 151-157
117. Gupta A., Eral H. B., Hatton T. A., Doyle P. S., 2016, Nanoemulsions: formation, properties and applications, *Royal Society of Chemistry*, 12, 2826-2841.
118. Schultz S., Wagner G., Urban K., Ulrich J., (2004), High-Pressure Homogenization as a Process for Emulsion Formation, *Chemical Engineering Technology*, 27, 361-368.
119. Galooyak S. S., Dabir B., (2015), Three-factor response surface optimization of nano-emulsion formation using a microfluidizer, *Journal Food Science Technology*, 52, 2558-2571.
120. Amin N., Das B., (2019), A review on formulation and characterization of nanoemulsion, *International Journal of Current Pharmaceutical Research*, 4, 1-5.

121. Jafari S. M., He Y., Bhandari B., (2006), Nano-Emulsion Production by Sonication and Microfluidization—A Comparison, *International Journal of Food Properties*, 9, 475-485.
122. Taurozzi J. S., Hackley V. A., (2012), Preparation of Nanoparticle Dispersions from Powdered Material Using Ultrasonic Disruption, *NIST Special Publication*, 1200, 1-15.
123. Solans C., Morales D., Homs M., (2016), Spontaneous emulsification, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 22, 88-93.
124. Komaiko J. S., McClements D. J., (2016), Formation of Food-Grade Nanoemulsions Using Low-Energy Preparation Methods: A Review of Available Methods, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15, 331-351.
125. Chuesiang P., Siripatrawan U., Sanguandeeikul R., Yang J. S., McClements D. J., McLandsborough L., (2019), Antimicrobial activity and chemical stability of cinnamon oil in oil-in-water nanoemulsions fabricated using the phase inversion temperature method, *Food and Science Technology*, 110, 190-196.
126. Grumezescu A. M., (2017), *New Pesticides and Soil Sensors*, Academic Press, 198-206.
127. Lewis A. J., Southern L. L., (2001), *Swine Nutrition*, CRC Press, 401-403.
128. Pelgrift R. Y., Friedman A. J., (2013), Nanotechnology as a therapeutic tool to combat microbial resistance, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65, 1803-1815
129. Barza M., Gorbach S., DeVincent S. J., (2002), *Introduction Clinical Infectious Diseases*, 34, 71-72
130. Beyth N, Hour-Haddad Y., Domb A., Khan W., Hazan R., (2015), Alternative Antimicrobial Approach: Nano-Antimicrobial Materials. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2015, 1-16.
131. Gattoo M. A., Naseem S., Arfat M. Y., Dar A. M., Qasim K., Zubair S., (2014), Physicochemical properties of nanomaterials: implication in associated toxic manifestations, *BioMed Research International*, 2014, 1-8
132. Blecher K., Nasir A., Friedman A., (2011), The growing role of nanotechnology in combating infectious disease, *Virulence*, 2. 395-401.
133. Aruguete D. M., Kim B., Hochella M. F., Ma Y., Cheng Y., Hoegh A., Liu J., Pruden A., (2013), Antimicrobial nanotechnology: its potential for the effective management of microbial drug resistance and implications for research needs in microbial nanotoxicology, *Environment Science: Processes Impact*, 15, 93-102

134. Hossai F., Perales-Perez O.J., Hwang S., Roman F., (2014), Antimicrobial nanomaterials as water disinfectant: Applications, limitations and future perspectives, *Science of Total Environment*, 466, 1047-1059
135. Silva G. L., Viana C., Domingues D., Vieira F., (2019), Risk Assessment and Health, Safety, and Environmental Management of Carbon Nanomaterials, *Nanomaterials-Toxicity, Human Health and Environment*, DOI: 10.5772/intechopen.85485.
136. Jassby D., Cath T. Y., Buisson H., (2018), The role of nanotechnology in industrial water treatment, *Nature Nanotechnology*, 13, 670-672.
137. Fischman M., Murashov V., Borak J., Seward J., (2019), Nanotechnology and Health, *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 61, 95-98.
138. Sia P., (2017), Nanotechnology among innovation, health and risks, *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 237, 1076-1080
139. Gao X., Lowry G. V., (2018), Progress towards standardized and validated characterizations for measuring physiochemical properties of manufactured nanomaterials relevant to nano health and safety risks, *NanoImpact*, 9, 14-30.
140. Pietroiusti A., Juvala H. S., Lucaroni F., Savolainen K., (2018), Nanomaterial exposure, toxicity, and impact on human health, *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 10, DOI: <https://doi.org/10.1002/wnan.1513>
141. Nho R., (2020), Pathological effects of nano-sized particles on the respiratory system, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 29, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nano.2020.102242>
142. McClements D. J., Xiao H., (2017), Is nano safe in foods? Establishing the factors impacting the gastrointestinal fate and toxicity of organic and inorganic food-grade nanoparticles, *npj Science of food*, 1, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41538-017-0005-1>
143. Bouwmeester H., Zande M., Jepson M. A., (2017), Effects of food-borne nanomaterials on gastrointestinal tissues and microbiota, *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 10, DOI: <https://doi.org/10.1002/wnan.1481>
144. Filon F. L., Bello D., Cherrie J. W., Smeuwenhoek A., Spaan S., Brouwer D. H., Occupational dermal exposure to nanoparticles and nano-enabled products: Part I—Factors affecting skin absorption, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 219, 536-544.
145. Wang M., Lai X., Shao L., Li L., (2018), Evaluation of immunoresponses and cytotoxicity from skin exposure to metallic nanoparticles, *International Journal of Nanomedicine*, 13, 4445-4459.

146. Brouwer D. H., Spaan S., Roff M., Sleuwenhoek A., Tuinman I., Goede H., Stuurman B. D., Filon F. L., Bello D., Cherrie J. W., (2016), Occupational dermal exposure to nanoparticles and nano-enabled products: Part 2, exploration of exposure processes and methods of assessment, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 219, 503-512.
147. Grillo R., Jesus M. B., Fraceto L. F., (2018), Editorial: Environmental Impact of Nanotechnology: Analyzing the Present for Building the Future, *Frontiers in Environmental Science*, DOI: <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00034>
148. Purohit R., Mittal A., Dalela S., Warudkar V., Purohit K., Purohit S., (2017), Social, Environmental and Ethical Impacts of Nanotechnology, *Materials Today: Proceedings*, 4, 5461-5467.
149. Kumar A., Gupta K., Dixit S., Mishra K., Srivastava S., (2018), A review on positive and negative impacts of nanotechnology in agriculture, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 2175-2184.
150. Goswami L., Kim K. H., Deep A., Das P., Bhattacharya S. S., Kumar S., Adelodun A. A., (2017), Engineered nano particles: Nature, behavior, and effect on the environment, *Journal of Environmental Management*, 196, 297-315.
151. Rastogi A., Zivcak M., Sytar O., Kalaji H. M., Mbarki S., Brestic M., (2017), Impact of Metal and Metal Oxide Nanoparticles on Plant: A Critical Review, *Frontier in Chemistry*, DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2017.00078>
152. Qian Y., Qin C., Chen M., Lin S., (2020), Nanotechnology in soil remediation – applications vs. implications, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 201, DOI: doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110815.
153. Chen M., Sun Y., Liang J., Zeng G., Li Z., Tang L., Zhu Y., Jiang D., Song B., (2019), Understanding the influence of carbon nanomaterials on microbial communities, *Environment International*, 126, 690-698.
154. Nagar A., Pradeep T., (2020), Clean Water Through Nanotechnology; Needs, Gaps, and Fulfillment, *ACS Nano*, 14, 6420-6435.
155. Ubaid K. A., Zhang X., Sharma V. K., Li L., (2019), Fate and risk of metal sulfide nanoparticles in the environment, *Environmental Chemistry Letters*, 18, 97-111.
156. Joonas E., Aruoja V., Kahru A., (2019), Environmental safety data on CuO and TiO₂ nanoparticles for multiple algal species in natural water: Filling the data gaps for risk assessment, *Science of The Total Environment*, 647, 973-980.

157. Saxena P., Sangela V., Ranjan S., Dutta V., Dasgupta N., Phulwaria M., Rathore D. S., Harish, (2020), Aquatic nanotoxicology: impact of carbon nanomaterials on algal flora, *Energy, Ecology and Environment*, 5, 240-252.