

蒋安祺, 刘慧, 王为木, 等. 纳米材料对淡水水生生物的生态毒理效应研究进展 [J]. 福建农业学报, 2017, 32 (3): 342—351.
JUANG A-Q, LIU H, WANG W-M, et al. Research Progress on Ecotoxicology of Nanomaterials on Freshwater Aquatic Organisms [J].
Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2017, 32 (3): 342—351.

纳米材料对淡水水生生物的生态毒理效应研究进展

蒋安祺¹, 刘慧^{1,2*}, 王为木^{1,2}, 蔡旺炜¹, 赵志成¹

(1. 河海大学水利水电学院, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学南方地区高效灌排与
农业水土环境教育部重点实验室, 江苏 南京 210098)

摘要: 作为 21 世纪三大科学支柱的纳米科学, 因其独特的宏观量子隧道效应、量子尺寸效应、表面效应等理化性质被广泛应用于工业生产、医学领域以及人们的日常生活中, 也由此引发了生态毒理学等许多方面学者的广泛关注。水生态系统可以接收从雨水沉降、地表径流、地下渗流或者废水排放等各种方式释放出的包括纳米材料在内的大量污染物, 而淡水生态系统作为内陆地区主要的水环境无疑会成为纳米材料污染较为严重的部分, 其对淡水水生生物活性的影响不容忽视。本文介绍了纳米材料的相关性质, 分析了纳米材料进入淡水生态系统的主要途径, 主要介绍了常见的三类纳米材料并重点分析当前在此方面的研究成果和进展。最后, 讨论了纳米毒理学工作者在未来的工作方向并引发相关水产行业对此的关注, 并对今后全面研究纳米材料的安全性评价提供新的想法和思路。

关键词: 环境; 纳米材料; 淡水水生生物; 生物毒性

中图分类号: X 171.5; Q 5

文献标识码: A

文章编号: 1008-0384 (2017) 03-342-10

Research Progress on Ecotoxicology of Nanomaterials on Freshwater Aquatic Organisms

JIANG An-qi¹, LIU Hui^{1,2}, WANG Wei-mu^{1,2}, CAI Wang-wei¹, ZHAO Zhi-cheng¹

(1. College of Water Conservancy and Hydropower, Hohai University, Nanjing, Jiangsu 210098, China;

2. Key Laboratory of High-Efficient Irrigation and Drainage and Agricultural Water and Soil Environment
in Southern China, MOE, Nanjing, Jiangsu 210098, China)

Abstract: Nano-science is one of 3 pillars in the fields of 21st century scientific studies. Because of their unique and superior quantum sizes and surface effects as well as other characteristics, nanomaterials are extensively applied for industrial, medical, and general applications. Thus, the ecotoxicology of nanomaterials has become an issue that draws increasing attentions. Aquatic ecosystem is subject to pollution by a wide varieties of sources with substances, including nanomaterials, released from rainfalls, surface runoff, underground seepage, and waste water discharge. Consequently, inland freshwater is likely most vulnerable to the serious damages introduced by the discharged nanomaterials. Impacts on the physiology of freshwater aquatic organisms cannot be overlooked. This article summarizes the properties of nanomaterials, and analyzes relevant approaches to mitigate the harmful effects on the eco-system. It reviews the 3 common classes of the materials, and the current research status and progress with an emphasis on nano metal oxide. Finally, the anticipated direction and proposals for future studies relating to the biotoxicity and safety of the ever-increasingly popular material are discussed.

Key words: environment; nanomaterials; fresh water organisms; biological toxicity

作为 21 世纪三大科学支柱的纳米科学, 从 20 世纪 80 年代中后期逐渐成为科学的研究的前沿热点^[1]。大量相关实验的展开和技术的成熟使得纳米

材料走出实验室, 并因其独特的宏观量子隧道效应、量子尺寸效应、表面效应等理化性质被广泛应用于工业生产、医学领域以及人们的日常生活

收稿日期: 2016-10-28 初稿; 2016-12-26 修改稿

作者简介: 蒋安祺 (1991—), 女, 研究生, 研究方向: 农业水土环境保护

* 通讯作者: 刘慧 (1972—), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 生态毒理学 (E-mail: liuhui@hhu.edu.cn)

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51109060); 江苏省环保科研项目 (2013057)

中^[2]。随着纳米材料的商业化和生活化,各界学者纷纷表示出对流入生态环境中大量纳米材料的生态毒理效应的高度关注。Environmental Science & Technologies、Science 等期刊相继发表有关文章探讨纳米材料存在的安全问题以及对环境和人类健康的影响^[3-4],并在近些年获得了一定的经验和成果,也使得纳米材料的负面生物效应越发明显^[5-7]。纳米技术环境影响研究的重要性正在逐渐增加,而纳米生态毒理学研究也作为一项继纳米毒理学研究之后新的科研分支逐步受到世界各大科学领域的重视^[8]。

水生态系统可以接收从雨水沉降、地表径流、地下渗流或者废水排放等各种方式释放出的包括纳米材料在内的大量污染物,因此水环境是最容易受污染的系统之一^[9]。而淡水生态系统作为内陆地区主要的水环境无疑会成为纳米材料污染较为严重的部分,其对淡水水生生物生理活性的影响不容忽视。国内外学者的大量实验结果表明,纳米材料对淡水水生生物的影响存在于各个生物层面以及生物整个生存周期的各个阶段,例如纳米硒导致斑马鱼死亡的胚胎数以及畸形的胚胎数均随纳米硒浓度及作用时间的增加呈现增加趋势,且 96 hpf 的 LC_{50} 为 $7.18 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[10];各类纳米金属氧化物都可以产生一定的毒性从而抑制羊角月牙藻的活性^[11];溶血性磷脂酰胆碱包覆的水溶性单壁碳纳米管在浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时就可以导致大型溞全部死亡^[12]。全面研究纳米材料的生态毒理学效应,以保护纳米材料安全进入市场,保障我国纳米技术的可持续发展是当前研究发展的重要趋势。

本文对纳米材料进行简单介绍,分析纳米材料进入水环境的相关途径,并总结几类常见纳米材料对淡水水生生物的毒性作用,以期为以后全面开展相关研究及对纳米材料的安全性评价提供思路。

1 纳米材料

1.1 纳米材料的概况

美国国家纳米计划把纳米材料定义为粒径在 $1\text{--}100 \text{ nm}$ 范围内的材料^[13],它属于原子簇与宏观物体交界的过渡状态,既非典型的微观体系,又非典型的宏观体系^[14],在传导性、反应性和光敏性等方面显示出许多独特的性质。

纳米粒子因其比表面积大,表面活性中心多,在催化活性和选择性方面大大高于传统催化剂^[15]。而纳米材料的小尺寸效应使得材料在声、光、电、磁、热、力学等方面产生优于普通材料的新特

性^[16]。由于纳米尺度下物质的特殊性质,在纳米尺度控制和操纵物质并对其进行加工在各个领域都具有广阔的应用前景^[1]。纳米材料给我们的生活带来了巨大的变化,但同时纳米材料的生物安全性现在还是未知数,关于它对健康的影响也还没有一套较为成熟的分析方法。

1.2 纳米材料进入淡水水体的途径

在纳米尺度上的材料种类十分繁多,其中有相当多数量的材料会对生态环境会产生不同程度的危害,成为环境污染物。大部分集中在纳米尺度范围内的污染物在迁移转化的过程以及环境行为上都有着许多共同特征,因此可以统称为环境纳米污染物(Envi-ronmental Nano-Pollutants, ENP)^[17]。顾名思义,纳米材料是环境纳米污染物的一个重要组成部分,它可以通过多种途径进入到生态环境中并对淡水环境造成污染^[18]。因此,全面了解纳米材料进入淡水水体的途径有助于后期纳米材料对淡水生态环境的毒性研究。

纳米材料从生产至最终处理的整个过程中,必然会通过各种途径以废弃物的形式进入淡水水体,并产生一定的生物影响和生态效应^[19]。总结起来主要包括以下几个方面:①生产相关纳米材料的工厂以及实验室仍然是纳米材料最为集中的场所,大量纳米材料在生产和实验的过程中会直接作为废弃物排放到环境中;②纳米材料作为医药界的宠儿被广泛应用在医学成像、诊断、药物的靶向运输以及癌症的治疗等方面,虽然不直接作用于环境,但最终处理时仍然以固体或液体废弃物的形式进入环境;③化妆品、防晒霜、防晒的针织衫等产品作为目前广大群众的日常生活用品被大量需要,但在清洗过程中会直接导致其中的纳米成分进入生活污水从而流失到环境中,L. Geranio 的研究就发现加入漂白剂或者过氧化氢的针织物会在衣物清洗的过程中释放出大量的 Ag-NPs;④纳米材料本身由于各种原因直接释放纳米离子进入环境中,例如在对锂离子电池进行回收利用时过高的熔炼温度会导致纳米材料中的污染物质释放出来;⑤纳米颗粒可直接吸附在其他污染物上或者在处理过程中与其他物质反应从而转化成新的有毒污染物进入水体^[20-25]。

目前关于纳米材料进入环境的具体途径、在环境中的迁移形式以及影响其毒性的外在因素的研究还不够全面,但是 Stoiber Tasha^[26]已经发现水的硬度以及纳米材料表面的覆盖物会对纳米银粒子中的 Ag 溶解到水环境中产生一定的影响。因此,为了切实控制纳米材料的潜在污染,必须要了解纳米

材料在生产和使用过程中的排放特征、规律及释放条件,从而根据其规律进行安全评估并制定一系列可行方案。

2 几类常见纳米材料对淡水水生生物的毒性作用

水环境是各种纳米材料暴露特别危险的环境,因为它对大多数环境污染物来说就是一个大型水槽。并且纳米材料被认为是具有潜在的流动性的,因此进入水环境中的纳米材料会产生我们无法预计的环境和生态影响。

目前,国内外关于纳米材料的生态毒理性研究主要从两个方面进行:一方面是通过室内模拟控制变量,观察已定条件下纳米材料对生物的影响;另一方面是原位分析,通过在特定环境条件下考量外界因素在纳米材料对生物产生生态毒性中所起的作用。关于测定的指标,大部分学者主要集中在对抗氧化防御系统如超氧化物歧化酶(SOD)和生物生理性指标如发育繁殖和体内负荷等方面进行观察与测定,但是更多的学者开始研究纳米材料对生物在细胞层面上的毒性以及基因毒性,并结合常规测定指标从更小的尺度考虑纳米材料对水生生物的潜在危害。

2.1 碳纳米材料

碳纳米材料,顾名思义是由碳元素组成的新型纳米材料,常见的有富勒烯(fullerene)、碳纳米管(carbon nanotubes)和石墨烯(graphene)及其衍生物等^[27]。碳纳米材料可应用于诸多领域,例如碳纳米管和石墨烯可以利用成诊断和治疗的工具来为人类的疾病服务,也可以应用在传感器和电子产品中,最新的报道还显示碳纳米管和氧化石墨烯正在作为能量储存装置被开发^[28-32]。但是碳纳米材料的大量使用必然会导致其中一定量的纳米颗粒流入淡水生态环境从而对水生生物造成影响。

碳纳米材料在进入水环境较短时间内就可以减少藻类的密度,这可能是由于ROS的产生和细胞膜的损伤造成的^[33],而这种影响会随着暴露时间的延长加大对藻类生长的抑制作用,且存在一定的剂量效应关系^[34-35]。进一步的试验证明碳纳米材料不仅可以改变藻类的细胞完整性,使其死亡进而致使种群数量减少,而且可以通过食物链进行迁移或生物放大^[36]。试验结果表明,10 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的C₆₀就可造成莱茵衣藻大量死亡,而这些藻类体内的纳米颗粒还可借助捕食行为转移到以藻类为食的大型蚤体内^[37]。而大型蚤作为食物链中的初级消费者,

不仅可以通过类似捕食的形式吸附到含有纳米颗粒的细菌,还可以直接从水体中吸收纳米颗粒^[38],多种接触方式会致使其体内累积大量纳米颗粒并产生危害。

鱼类作为淡水水体中较大的消费者,同样可以通过类似呼吸等方式直接吸入纳米颗粒,也能通过摄食含有纳米颗粒的低级消费者或生产者的途径使体内积累一定量的纳米颗粒,从而造成机体损伤。有研究表明,在短期暴露情况下,单壁碳纳米管(SWCNTs)、羟化多壁碳纳米管(OH-MWCNTs)和羧酸盐多壁碳纳米管(COOH-MWCNTs)均会诱导金鱼产生氧化应激,MDA浓度和SOD的活性增强,且3种碳纳米管对金鱼肝脏的影响程度为SWCNTs > OH-MWCNTs > COOH-MWCNTs,而碱性条件下三者对金鱼的毒性还会增强^[39]。鲫鱼长期在低剂量的碳纳米材料中暴露,同样会造成机体组织的氧化应激,肝脏组织中SOD、CAT被显著诱导,与此同时脑组织GSH含量不断下降,机体抗氧化能力衰竭^[40],而nC₆₀甚至可以导致大嘴鲈鱼腮部的GSH耗竭^[13]。且随着在碳纳米材料中暴露时间和暴露浓度的增加,鱼类脑部受到的影响越发明显^[41]。

碳纳米材料单独暴露即对水生生物产生一定危害,但现实环境中只单单存在一种有毒物质的情况是比较少见的,因此刘珊珊等^[42]以铜锈环棱螺作为受试生物,发现不同管径多壁碳纳米管存在时Cd在螺体内的积累量明显增加,且小管径较大管径促进效果更加显著。同时,在中、高Cd(25~100 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)浓度条件下,MWCNTs显著增加了Cd的生态毒性,与肝胰脏中Cd的积累水平相吻合,SOD和MDA活性受抑制,含量下降。而羟化微碳纳米管(OH-MWCNTs)在单独暴露时对大型蚤是没有致死毒性的,但是在同样的模式下,当其浓度超过5.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时就会显著增加镍的毒性^[43]。上述试验均表明纳米碳材料和金属复合比2种污染物单独暴露时对生物产生的影响更为严重。双软壳类同螺类都有坚实外壳保护,且运动缓慢,运动范围较为固定,因此Thiago Lopes Rocha等^[44]认为双软壳类是监测人工纳米材料危害的关键性模型物种。

纳米金刚石也是一种由碳元素组成的新型纳米材料,可应用于荧光标记或抗体载流子等方面。在慢性暴露时,当浓度高于1.3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时就会出现抑制大型蚤繁殖的情况,当浓度达到12.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时则会直接造成大型蚤100%的死亡,且

在光学显微镜下可以发现纳米金刚石颗粒主要吸附在大型蚤的外骨骼表面，并积累在肠胃部分^[45]。而暴露在纳米金刚石溶液中同样也会对亚洲蛤产生氧化应激，使消化腺的细胞产生空泡或者变厚^[46]。当前还有一种碳纳米材料是棉纤维纳米材料，Michele Munk^[47]用大型丝绿藻—克里藻作为指示生物研究了纤维素纳米材料的生态毒性。并发现其同样会抑制藻类的繁殖，并会导致藻类的形态发生变化，造成物理损伤。导致这些变化的原因可能是纳米材料直接接触到细胞膜、细胞壁，或者是因为氧化应激而产生ROS。

各类碳纳米材料对淡水生态系统中各食物链营养级的水生生物显然均有不同程度的影响，而碳纳米材料本身在生产和使用过程中就有可能对生物和人体产生危害，因此关于生物器官、组织以及细胞等方面的研究非常重要，只有完全了解碳纳米材料的致毒机理才有可能在其生产和使用过程中尽量减少或避免危害的发生。

2.2 纳米金属氧化物

纳米金属氧化物不仅具有小尺寸、表面能高、表面原子配位不全等纳米材料具备的特点，还有其独特的半导体特性，这使其催化和反应活性较之传统材料均有很大的提高^[48]，为固体推进剂技术的新发展和性能的上台阶开辟了新思路。纳米金属氧化物主要包括纳米氧化锌、纳米氧化铜、纳米二氧化钛、纳米二氧化硅等，每种纳米材料都因其特有的性能而被广泛应用在不同的领域。例如，纳米氧化锌被大量应用于橡胶工业、陶瓷、油漆、导电材料等方面，而作为一种广谱的无机紫外线屏蔽剂，其在化妆品行业更是有着无限的应用机会^[49-50]。纳米氧化铜则由于其良好的抗菌性能，被应用于涂层、食品包装、生物医药等方面的产品^[51]，而其较高的分析灵敏度、催化性能以及脱硫性能，也使其被广泛应用于传感器、超导材料以及工业除硫^[52-53]。纳米 TiO_2 同样可用于化妆品行业，还可氧化降解水及空气中的烃类、有机磷杀虫剂、甲醛等污染物质，有效进行污水处理及空气净化，制造高级抗菌自洁卫生陶瓷、餐具等^[54]。纳米金属氧化物繁多的种类以及频繁的使用，使得我们必须加大对其实验性的评估。

2.2.1 纳米氧化锌 在低浓度 ($1\sim 5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的情况下， $nZnO$ 和 $nTiO_2$ 对斜生栅藻生长均起促进作用，一定浓度后表现为抑制作用，呈现浓度依赖性，但与 $nTiO_2$ 相比， $nZnO$ 具有较明显的毒性^[55]。进一步的试验表明，在 24 h 急性暴露下，

$0.01\sim 31.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $nCuO$ 、 $nCdO$ 、 $nPbO$ 、 $nZnO$ 均可抑制大型水蚤和剪形臂尾轮虫的活性，甚至当水温在 $27.5\sim 32.5^\circ\text{C}$ 且光照情况发生变化时导致其死亡，但 $nZnO$ 显示出更大的毒性^[56]。而关于纳米金属氧化物在硬骨鱼类体内的清除状态，张阳等的实验结果显示在 28 d 暴露阶段， $nZnO$ 和 $nCuO$ 在斑马鱼体内均不具有生物蓄积性，在 24 d 清除阶段， $nCuO$ 可以有效排除，但是 $nZnO$ 的清除仍不完全^[57]。

以上一系列数据显示 $nZnO$ 较部分纳米金属氧化物而言具有较大的毒性，因此关于 $nZnO$ 的具体致毒机理有必要细致研究。刘慧等^[58]通过实验发现 $nZnO$ 可以显著诱导鲫鱼肝脏产生自由基，并且自由基信号强度和 MDA 含量随 $nZnO$ 浓度的升高呈先升高后降低的趋势。同样在斑马鱼肠组织也会产生一定氧化应激作用，诱导肠中细胞凋亡相关基因的表达，并且能对肠组织结构造成损伤^[59]。对于白亚口鱼而言，其心肺功能和能量代谢也同时会受到一定程度的影响^[60]。贻贝类作为底栖动物的一种也是研究者较为喜欢的模型物种之一，Halina Falfushynska 则以贻贝类作为研究对象，基于上述试验结果进一步研究了 $nZnO$ 的具体生物毒性。从试验结果中可以看出， $nZnO$ 的毒性不单单是由 Zn^{2+} 的释放引起的，所以它的毒性较单独的重金属可能要大。而在碱性条件下 $nZnO$ 颗粒稳定性较强，减缓了 Zn^{2+} 的释放速度，从而会降低 $nZnO$ 的毒性。水温也是影响 $nZnO$ 毒性的一个重要的因素， $nZnO$ 的毒性会因为水温的升高而增大。当试验水温在 18°C 时会造成细胞 DNA 的损伤，而这种损害在 $nZnO$ 单独暴露时是不存在的。但是当 $nZnO$ 与 Nfd 或 Ta 等有机污染物联合暴露时，会显示出更为强烈的生物毒性^[61-62]。

2.2.2 纳米氧化铜 底栖生物具有易获取、生活周期长、活动能力差，活动范围固定、对毒性有较强灵敏度等特点，可以较好地反应生存环境的实际污染情况^[63]，因此被许多研究者青睐。就此，关于 $nCuO$ 的毒性机理，许多学者选择以淡水田螺作为受试生物进行研究。 $nCuO$ 与田螺交互作用时会产生毒性，并且田螺会通过消化腺的氧化应激对此进行调节，但是通过彗星试验发现田螺的 DNA 已经发生了损伤^[64]。Tina Ramskov^[65]则对寡毛纲动物带丝蚓染毒途径进行了深入的探索，发现沉积底泥对带丝蚓的摄食速率和同化作用的影响均比水溶液要强，因此在未来的研究中沉积物应作为水生生物接触和吸收有毒物质的重要途径来考虑。

以上试验均是 nCuO 单独暴露时对生物的影响, 基于有机污染物和 nZnO 联合暴露时比 nZnO 单独暴露时对生物毒性的加剧, 部分学者同样考虑了 nCuO 复合暴露时的生物毒性。碎食者 *Allogamus ligonifer* 的摄食速率会随着纳米颗粒尺寸的下降而抑制效果增强, 但当腐殖酸 (HA) 和 nCuO 联合暴露时会缓解因为纳米颗粒较小而造成的抑制效果^[66], 同时可以增加其在沉积物中的分散稳定性, 从而更容易被铜诱环棱螺摄取, Cu²⁺ 的生物积累也会随腐殖酸水平的增加而显著升高^[67]。不仅如此, 当纳米氧化铜表面覆盖聚合物外壳时, 其对膨胀浮萍的毒性是普通纳米氧化铜颗粒的 10 倍^[68]。急性暴露条件下大型蚤对 nCuO 较为敏感, 而慢性毒性实验中核壳氧化铜则对其产生了更为严重的生物毒性。这可能是由于聚合物外壳降低了离子的释放率, 从而延长了粒子的寿命和毒性效应, 使其能够在更长的时间内对生物造成影响^[69]。

2.2.3 纳米二氧化钛 关于 nTiO₂ 对水生生物的毒性研究方向与其他纳米材料相比是较为广泛的。尺寸较小 (<10 nm) 的 nTiO₂ 颗粒在低暴露浓度下对藻类的生长抑制程度要高于尺寸较大的颗粒, 这与 nCuO 对藻类产生的毒性相似。同时当 Cd 和 nTiO₂ 联合暴露时会增加 Cd 在藻类体内的生物利用度^[70], 与 Cu 联合暴露时大型蚤机体的抗氧化体系受到活性氧自由基 (ROS) 攻击已经崩溃^[71], 而 Cd 和 Zn 被吸附在 nTiO₂ 颗粒上时会更加容易被水蚤所吸收^[72]。在此基础上, Swayamprava Dalai 对杜比亚水蚤在两种接触 nTiO₂ 颗粒的模式进行了对比, 发现水蚤通过食物链即吞食含有纳米颗粒的藻类而加大体内富集量的比例占到了 70% 左右, 大大高于直接从水溶液中摄取的 nTiO₂ 颗粒^[73]。关于 nTiO₂ 颗粒的基因毒性, 运用彗星实验和 PAPD-PCR 技术研究发现 nTiO₂ 对硬骨鱼类斑马鱼在高浓度下会产生基因毒性, 损伤其 DNA^[74], 而在大鱗大麻哈鱼的 CHSE-214 细胞系中也发现 nTiO₂ 颗粒会产生一定的细胞毒性, 且与抗氧化防御系统指标 (SOD、CAT、GSH) 具有一定的剂量效应关系^[75]。根据以上试验结果, 可以进一步研究基因毒性与抗氧化防御系统之间的联系, 从而为鱼类作为监测纳米金属氧化物敏感生物提供更多可观测指标。

原位分析作为研究性实验的最终运用地, 在 nTiO₂ 颗粒的毒性研究中已经有所应用。Julia Farkas 在瑞典 3 个湖的现实水生环境中研究了

nTiO₂ 对细菌的毒性, 结果证实水源地水的溶解氧 (DOC) 含量和化学元素含量均对 nTiO₂ 的生物毒性造成了不同的影响。试验结果表明: 在 DOC 中、高浓度的湖中, 100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 nTiO₂ 添加情况下细菌的丰富度会降低, 且低 DOC 和低化学元素含量的湖中 nTiO₂ 的稳定性会增强^[76]。各种外界因素均会对 nTiO₂ 颗粒的毒性造成一定的影响, 而由于 nTiO₂ 颗粒特殊的性能, 使其对 UVA 反应格外明显。当黑暗状态下 nTiO₂ 颗粒对大型蚤的影响仅仅是“有害”, 但是经过 UVA 照射后就可以定义为“有毒”了^[77]。而且 nTiO₂ 颗粒由于钛元素来源的不同而导致其毒性也有所不同。通过投射显微镜可以发现锐钛矿 NPS 破坏了小球藻的细胞膜和细胞核, 而红金石 NPS 则使小球藻的叶绿体和内部细胞器受到一定程度的损伤^[78]。

2.2.4 其他纳米金属氧化物 除了上述几种常见的纳米金属氧化物, 还有一些也会对水生生物造成不同程度的影响和危害。nAl₂O₃ 对斜生栅藻生长的 96hEC₅₀ > 1 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 是 nTiO₂ 和 nZnO 的 60 倍和 1 000 倍, 但现实环境中纳米材料的浓度很难达到试验所测浓度, 因此 nAl₂O₃ 可认为基本无毒或低毒^[79]。但当其与 Cd 联合暴露时, 对 Cd 的生物运转具有明显的携带作用, 铜锈环棱螺体内的 Cd 含量显著增加且毒性增强^[80], 而在上述的 nTiO₂ 颗粒毒性研究中同样得到了相似的结论。目前关于纳米 NiO 的相关研究还较少, 但是梁长华以小球藻为受试对象, 较为全面地研究了纳米 NiO 的生态毒理性质。通过结果可以发现纳米 NiO 暴露会对小球藻产生生物毒性, 表现为低浓度的刺激效应和高浓度的抑制效应^[81]。K. Krishna Priya 则评估了不同浓度的 nSiO₂ 对南亚黑鲮的部分血液、离子调节和酶谱等方面的影响。他通过对大量血液参数如血红蛋白 (Hb)、血细胞比容 (Hct) 等进行测定, 发现这些参数在加入 nSiO₂ 后均有所变化, 并且这些参数的变化都依赖于剂量和暴露时间, 表明这可能与黑鲮生理压力系统的改变有关^[82]。

纳米金属氧化物本身具有一定程度上的金属性质, 会产生某种程度上的生态影响, 且各种纳米金属氧化物对生物的毒性会在某些方面产生相似的影响, 但是每种纳米金属氧化物都有其特有的理化性质, 因此又会产生不同形式的毒性影响。纳米金属氧化物的复杂性使得其对生物的具体生态毒性要考虑的方面也较为复杂, 需要更加深层次探索和研究。

2.3 纳米金属单质

我国目前生产的纳米金属粒子主要有纳米银、纳米铁、纳米金等, 例如纳米银由于具有优异的抗菌性能而被大量商业化生产, 应用于医药、食品、纺织、化妆品、水处理及电子等行业^[83]; 纳米铁应用在军事吸波隐形材料、高性能磁记录材料、磁流体、导磁浆料、高效催化剂、废水处理等方面^[84]。

纳米银是金属纳米颗粒中较为常见的一种, 其单独暴露时可导致日本青鳉胚胎表面绒毛膜破裂、胚胎及内容物释出, 或穿过斑马鱼和鲈鱼胚胎表面的绒毛膜孔道进入体内^[85], 同时鳟鱼细胞系(RTL-W1 和 TTH-149) 也对其毒性做出了类似的敏感性^[86]。纳米银颗粒同纳米金属氧化物类似, 在水介质中溶解后也含有金属离子, 但其与银离子对毒性的表达模式有所不同。纳米银颗粒主要会阻断大型蚤体内蛋白质的新陈代谢和信号转换, 但 AgNO_3 则主要是抑制大型蚤的生长发育, 尤其在感官方面较为严重^[87]。而当大型蚤通过吞食摄入了含有 Ag 的衣藻时会在摄食上有一个较大幅度的减小, 但暴露在 AgNO_3 和纳米银溶液中的大型蚤体内银离子积累量相同^[88]。

底栖动物同样适用于纳米银生物毒性的研究中, 最常见的 2 种生物就是双壳类动物和螺类。在慢性暴露试验下, 当纳米银和 AgNO_3 的浓度分别为 $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $63.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时就会发现指甲蛤的生殖开始出现负面情况, 且 2 种形式都会改变指甲蛤的抗氧化酶活性^[89]。尖膀胱螺在高浓度的纳米银溶液下存活率会降低, 但是当存在沉积物时会缓解这种情况。而长期暴露在 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 纳米银溶液中, 其产卵率就会下降 50%, 纳米银对尖膀胱螺的危险性相当于捕食者的程度^[90]。当纳米银与 17α -乙炔雌二醇联合暴露时, 则会显著刺激胚胎发育^[91]。溪流摇蚊作为底栖生物的一种, 对纳米银也有着一定程度的反应。但是当纳米银拥有有机物涂层时, 会减小其在基因和氧化应激方面的反应, 这可能是由于有机涂层会一定程度上减小银离子的释放^[92], 而在 nCuO 的研究中同样也发现了类似的情况。虽然各种文献表明目前环境中纳米银粒子的浓度低于环境预测浓度, 但是大量试验均已证明即使只有 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的纳米银粒子也已经对水生生物的影响表现出了巨大的潜力^[93]。而大量有纳米银参与的商业产品的使用使得原位分析迫在眉睫^[94]。

除了纳米银之外, 还有几种纳米金属材料也值

得关注。研究发现, 纳米铜对几种微藻的生长有抑制作用, 且粒径越小, 抑制作用越强^[95], 与上述几种材料的研究结果保持一致。同时还可以累积在虹鳟鱼鳃部并通过降低支气管 Na^+/K^+ -ATP 酶的活性及血浆的离子浓度来发挥毒性作用, 即纳米铜可通过离子调控机制对虹鳟鱼产生毒性作用, 但其对虹鳟鱼鳃部的抗氧化水平没有影响^[96]。Lan Song^[97] 则较为全面地对虹鳟幼鱼、黑头呆鱼和斑马鱼 3 种鱼球状 50nm 的 nCu 粒子水溶液的毒性进行了评估。确定了 3 种鱼类在 CuNPs 溶液中 96 h 的 LC_{50} 分别为 (0.68 ± 0.15) 、 (0.28 ± 0.04) 和 $(0.22 \pm 0.08) \text{ mg Cu} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 96 h 的 CuNPs 最低可观察浓度为 0.17 、 $0.23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $< 0.23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。纳米金的体外试验表明其能影响细胞微自动力, 引发线粒体损伤、氧化压力和细胞的自我吞噬, 对虹鳟鱼肝细胞亦能产生负效应^[98]。目前关于 Au 以及 Ag-Au 双金属 NPs 对微藻的毒性报道还比较少, 但是 Ignacio Moreno-Garrido^[99] 对此进行了较为详细的总结, 从纳米金属的种类、细胞大小、时间终端、范围考虑, 发现其均对微藻细胞产生不同的影响, 并且小颗粒的 AuNPs 对贻贝的氧化代谢的影响比大颗粒要大。

纳米金属可对水生生物产生毒性, 迄今大多研究均表明, 其毒性作用可能是由其释放出的金属离子及自身的结构共同作用所致, 与纳米金属氧化物的毒性有一定程度的相似, 但对其毒性机制的探讨仍需要进一步的研究^[100]。

3 结论与展望

3.1 结论

根据上述结果可以对纳米材料的毒性进行总结: ①纳米颗粒粒径越小, 其毒性越大; ②金属纳米材料的主要致毒原因是溶解出来的金属离子, 但也有其他方面的原因; ③有机外壳会减缓金属离子的释放速率从而减小急性毒性, 但是增加了时间延长了金属纳米材料的毒性寿命; ④纳米材料与其他污染物或有机质复合时会改变本身的毒性效果, 但是谁占主导地位还有待研究。

3.2 展望

淡水生态系统是人类资源的宝库, 为人们的日常生活用水提供有力的保障, 其中的生物数量也是非常的庞大, 如果无法控制纳米材料的流入以及确定其制毒机制, 不论是生物、人类还是整个生态系统都可能产生无法估计的严重后果。而随着纳米材料在各行各业中的大量使用, 其在生物吸收和生物

效应方面的研究也成为当务之急。但是由于纳米材料在不同条件下性质会产生不定的改变,而且其生态危害性评价还依赖于材料自身性质(颗粒尺寸及来源)、暴露情况、在环境中存在的时间、生物体内稳定性、生物蓄积及生物放大作用等相关条件,因此纳米毒理学的知识和体系目前尚不完善,还不能完全确定纳米材料对生态系统的影响到底达到何种程度。

因此,今后的研究主要应该从以下几个方面加以考虑:①根据不同纳米材料的不同性质研究其在水环境中对水生生物的毒性作用机制、毒物代谢动力学及其他体内效应,同时加强对纳米材料与其他环境污染物交互作用的研究;②纳米材料可在水环境之间迁移或转化,应当建立一套纳米材料在不同水环境中的迁移转化模型,并通过模型对纳米材料在生物中的蓄积和生物降解过程做进一步的比较和研究,从而确定毒性在生物体内的转移情况;③不同学者会根据自身实验条件选择不同的生物模型,但应当通过相应敏感实验确定某种生物以用来进行原位分析,为实地毒性检测和预防提供帮助;④相关检测仪器的缺乏使得很多实验进行缓慢甚至无法完成,因此发展新的检测方法和仪器也应当是今后研究的重点。

我国作为纳米材料生产和使用的大国,应当加强纳米材料的生态效应研究以确保我国纳米毒理学研究的国际先进性,同时保护淡水渔业受到纳米材料对其潜在的毒性影响。而纳米材料的多样化和生态系统的复杂化使得很多问题还未能完全解决,面对多方面的知识空白,毒理学工作者的工作任务仍然十分艰巨。

参考文献:

- [1] 汪冰,丰伟锐,赵宇亮,等.纳米材料生物效应及其毒理学研究进展[J].中国科学:化学,2005,35(1):1-10.
- [2] 范德玲,刘济宁,丁洁,等.金属氧化物纳米材料的生态毒理学研究进展[C].中国环境科学学会学术年会论文集,2013:6707-6713.
- [3] TINA M, ZHANG WEIXIAN. Environmental technologies at the nanoscale [J]. Environ Sci Techno, 2003, 37 (5): 102A-108A.
- [4] NEL A, XIA T, MÄDLER L, et al. Toxic potential of materials at the nanolevel [J]. Science, 2006, 311 (5761): 622-627.
- [5] PEJINENBURG WJGM, BAALOUSHA M, CHEN JINGWEN, et al. A Review of the Properties and Processes Determining the Fate of Engineered Nanomaterials in the Aquatic Environment [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2015, 45 (19): 2084-2134.
- [6] PETRA BURIĆ, ŽELJKO JAKŠIĆA, LARA ŠTAJNER, et al. Effect of silver nanoparticles on Mediterranean sea urchin embryonal development is species specific and depends on moment of first exposure [J]. Marine Environmental Research, 2015, 111 (SI): 50-59.
- [7] 张金超,杨康,张海松,等.碳纳米材料在生物医学领域的应用现状及展望[J].化学进展,2013,25(2/3):297-408.
- [8] ANNE K, ANGELA I. Mapping the Dawn of Nanoecotoxicological Research [J]. ACCOUNTS of chemical research, 2013, 46 (3): 823-833.
- [9] REBECCA K, JORDAN C, JESSICA B, et al. Toxicity biomarker expression in daphnids exposed to manufactured nanoparticles: Changes in toxicity with functionalization [J]. Environmental Pollution, 2009, 157: 1152-1156.
- [10] 严旭霞,傅玲琳,王彦波.纳米硒对斑马鱼胚胎毒性的研究[J].水产学报,2013,37(12):1815-1820.
- [11] 花文凤,王大力,高雅,等.纳米金属氧化物对羊角月牙藻的毒性研究[J].环境与安全学报,2014,14(4):307-311.
- [12] 任德香.纳米材料的生物安全性研究进展[D].长春:东北师范大学,2010.
- [13] EVA OBERDÖRSTER. Manufactured nanomaterials (fullerenes, C₆₀) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass [J]. Environ Health Perspect, 2004, 112 (10): 1058-1062.
- [14] 陈松涛,闫永胜,徐婉珍,等.纳米TiO₂预分离/富集FAAS法同时测定Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ)的研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(5):1018-1020.
- [15] 张浩,黄新杰,刘秀玉,等.纳米材料安全性的研究进展及其评价体系[J].过程工程学报,2013,13(5):893-900.
- [16] 刘红梅,黄开勋,徐辉碧.纳米材料的生物安全性研究进展[J].化工进展,2006,25(9):1040-1044.
- [17] 汤鸿霄.环境纳米污染物与微界面水质过程[J].环境科学学报,2003,23(2):146-155.
- [18] TANG H, WANG D, GE X. Environmental nano-pollutants (ENP) and aquatic micro-interfacial processes [J]. Water Sci Technol, 2004, 50 (12): 103-109.
- [19] 林道辉,冀静,田小利,等.纳米材料的环境行为与生物毒性[J].科学通报:中文版,2009,54(23):3590-3604.
- [20] 何涛.纳米材料的环境毒理学研究进展[J].环境科学与管理,2009,34(11):45-48.
- [21] 杨栋梁.纳米技术在染整生产中应用的探讨(一)[J].印染,2002,(1):37-40.
- [22] 徐莺莺,林晓影,陈春英.影响纳米材料毒性的关键因素[J].科学通报:中文版,2013,58(24):2466-2478.
- [23] GERANIO L, HEUBERGER M, NOWACK B. The behavior of silver nanotextiles during washing [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43 (21): 8113-8118.
- [24] SUN O, REGGIE J, CAUDILL. Thermodynamic Analysis to Assess the Environmental Impact of End-of-life Recovery Processing for Nanotechnology Products [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43 (21): 8140-8146.

- [25] GRAEME E, BATLEY, JASON K. Kirby, Michael J. McLaughlin. Fate and Risks of Nanomaterials in Aquatic and Terrestrial Environments [J]. ACCOUNTS of chemical research, 2013, 46 (3): 854–862.
- [26] STOIBER T, CROTEAU MARIE—NOELE, ROEMER I, et al. Influence of hardness on the bioavailability of silver to a freshwater snail after waterborne exposure to silver nitrate and silver nanoparticles [J]. Nanotoxicology, 2015, 9 (7): 918–927.
- [27] 张礼文, 黄庆国, 毛亮. 碳纳米材料在环境中的转化 [J]. 环境化学, 2013, 32 (7): 1268–1275.
- [28] 徐磊, 段林, 陈威. 碳纳米材料的环境行为及其对环境中污染物迁移归趋的影响 [J]. 应用生态学报, 2009, 20 (1): 205–212.
- [29] 孙寒, 冯雷雨, 陈银广. 石墨烯健康风险研究现状及展望 [J]. 生物化学与生物物理进展, 2015, 42 (1): 5–15.
- [30] ZHAO XINGCHEN, LIU RUTAO. Recent progress and perspectives on the toxicity of carbon nanotubes at organism, organ, cell, and biomacromolecule levels [J]. Environment International, 2012, (40): 244–256.
- [31] AMUEL W B, ADEYEMI A, JI ZHAOXIA, et al. Stability, metal leaching, photoactivity and toxicity in freshwater systems of commercial single wall carbon nanotubes [J]. Water Research, 2013, (47): 4047–4085.
- [32] YAN QILONG, MICHAEL GOZIN, ZHAO FENGQI, et al. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials [J]. NANOSCALE, 2016, 8 (9): 4799–4851.
- [33] NOGUEIRA P F M, NAKABAYASHI D, ZUCOLOTTO V. The effects of graphene oxide on green algae *Raphidocelis subcapitata* [J]. Aquatic Toxicology, 2015, (166): 29–35.
- [34] 牟凤伟. 不同类型的碳纳米管对斜生栅藻的毒性效应研究 [D]. 湖南: 中南林业科技大学, 2013.
- [35] 朱小山, 朱琳, 田胜艳, 等. 三种碳纳米材料对水生生物的毒性效应 [J]. 中国环境科学, 2008, 28 (3): 269–273.
- [36] 李晶, 胡霞林, 陈启晴, 等. 纳米材料对水生生物的生态毒理效应研究进展 [J]. 环境化学, 2011, 30 (12): 1993–2002.
- [37] 张宁, 金星龙, 李晓, 等. 人工纳米材料对藻类的毒性效应研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39 (10): 6000–6003.
- [38] BLAIR D J, TESSA M S, JULIAN M, et al. Bioavailability of Nanoscale Metal Oxides TiO_2 , CeO_2 , and ZnO to Fish [J]. Environ. Sci. Technol, 2010, 44 (3): 1144–1151.
- [39] WANG XINGHAO, QU RUIJUAN, HUANG QINGGUO, et al. Hepatic oxidative stress and catalyst metals accumulation in goldfish exposed to carbon nanotubes under different pH levels [J]. Aquatic Toxicology, 2015, (160): 142–150.
- [40] 朱小山, 朱琳, 郎宇鹏, 等. 人工纳米材料富勒烯(C_{60})低剂量长期暴露对鲫鱼的氧化伤害 [J]. 环境科学, 2008, 29 (4): 855–861.
- [41] 刘信勇, 朱琳, 黄碧捷, 等. 多壁碳纳米管对斑马鱼体组织内酶活性的影响 [J]. 环境科学研究, 2009, 22 (7): 838–842.
- [42] 刘珊珊, 龙奕, 王萌, 等. 沉积物底栖动物体系中多壁碳纳米管对镉生态毒性的影响 [J]. 生态与农村环境学报, 2015, 31 (3): 414–419.
- [43] WANG CHAO, WEI ZHONGBO, FENG MINGBAO, et al. The Effects of Hydroxylated Multiwalled Carbon Nanotubes on the Toxicity of Nickel to *Daphnia Magna* Under Different PH Levels [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2014, 33 (11): 2522–2528.
- [44] THIAGO LOPES ROCHA, TÁIA GOMES, VÁIA SERRÃO SOUSA, et al. Ecotoxicological impact of engineered nanomaterials in bivalve molluscs: An overview [J]. Marine Environmental Research, 2015, (111): 74–88.
- [45] ANTONIO CID, ANA PICADO, JOSÉ BRITO CORREIA, et al. Oxidative stress and histological changes following exposure to diamond nanoparticles in the freshwater Asian clam *Corbicula fluminea* (Müller, 1774) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 284: 27–34.
- [46] ELSA MENDONÇA, MÁRIO DINIZ, LUÍS SILVA, et al. Effects of diamond nanoparticle exposure on the internal structure and reproduction of *Daphnia magna* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, (186): 265–271.
- [47] MICHELE MUNK, HUMBERTO M BRANDÃO, SOPHIE NOWAK, et al. Direct and indirect toxic effects of cotton-derived cellulose nanofibres on filamentous green algae [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, (122): 399–405.
- [48] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [49] 邹彩琼, 贾漫珂, 罗光富, 等. ZnO 纳米丛的制备及其光催化性能研究 [J]. 环境化学, 2012, 31 (6): 830–836.
- [50] 杨凤霞, 刘其丽, 毕磊. 纳米氧化锌的应用综述 [J]. 安徽化工, 2006, 139 (1): 13–17.
- [51] 刘明泉, 朱永恒, 朱志刚. 纳米氧化铜制备及其应用研究进展 [J]. 中国陶瓷, 2014, 50 (8): 1–3.
- [52] 关磊, 高威, 范文婷, 等. 新型纳米氧化铜的制备及应用研究进展 [J]. 真空, 2012, 49 (6): 55–58.
- [53] 雷涛, 李芬, 王艳红, 等. 纳米氧化铜粉体的制备及应用研究进展 [J]. 化工进展, 2013, 32 (10): 2429–2433.
- [54] 辛元元. 纳米二氧化钛的水生生物毒理效应研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2012.
- [55] 李雅洁, 王静, 崔益斌, 等. 纳米氧化锌和二氧化钛对斜生栅藻的毒性效应 [J]. 农业环境科学学报, 2013, 32 (6): 1122–1127.
- [56] 曹林, 丁国际. 纳米 CuO 、 CdO 、 PbO 及 ZnO 对大型水蚤和剪形臂尾轮虫的毒性 [C]. Proceedings of Conference on Environmental Pollution and Public Health, 2010.
- [57] 张阳, 周亚, 陈继森, 等. 纳米 ZnO 和纳米 CuO 在斑马鱼体内的富集与清除 [J]. 生态毒理学报, 2014, 9 (6): 1068–1075.
- [58] 刘慧, 朱方伟, 尹颖, 等. 纳米 ZnO 对鲫鱼肝脏的毒性

- [J]. 生态毒理学报, 2010, 5 (5): 698—703.
- [59] 刘林, 赵群芬, 朱帅旗, 等. 纳米氧化锌对斑马鱼肠组织的氧化损伤 [J]. 水产学报, 2015, 39 (11): 1702—1711.
- [60] ROBIN ANNE BESSEMER, KATHRYN MARIE ALISON BUTLER, LOUISE TUNNAH, et al. Cardiorespiratory toxicity of environmentally relevant zinc oxide nanoparticles in the freshwater fish *Catostomus commersonii* [J]. Nanotoxicology, 2015, 9 (7): 861—870.
- [61] HALINA FALFUSHYNSKA, LESYA GNATYSHYNA, IRINA YURCHAK, et al. The effects of zinc nanooxide on cellular stress responses of the freshwater mussels *Unio tumidus* are modulated by elevated temperature and organic pollutants [J]. Aquatic Toxicology, 2015, (162): 82—93.
- [62] XIAOLIN CHEN, JOHN O'HALLORAN, MARCEL A K, JANSEN. The toxicity of zinc oxide nanoparticles to *Lemna minor* (L.) is predominantly caused by dissolved Zn [J]. Aquatic Toxicology, 2016, (174): 46—53.
- [63] 王群. 应用中华圆田螺 AIDS 预警水体 Cu 污染研究 [D]. 南京: 河海大学, 2015.
- [64] DAOUD ALI, HUMA ALI. Susceptibility of the freshwater pulmonate snail *Lymnea luteola* L. to copper oxide nanoparticle [J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 2015, 97 (5): 576—587.
- [65] TINA RAMSKOV, AMALIE THIT, MARIE-NOËLE CROTEAU, et al. Biodynamics of copper oxide nanoparticles and copper ions in an oligochaete Part I: Relative importance of water and sediment asexposure routes [J]. Aquatic Toxicology, 2015, (164): 81—91.
- [66] ARUNAVA PRADHAN, PAULO GERALDES, SAHADEVAN SEENA, et al. Natural organic matter alters size-dependent effects of nanoCuO on the feeding behaviour of freshwater invertebrate shredders [J]. Science of the Total Environment, 2015, 535: 94—101.
- [67] 王萌, 马陶武, 龙奕, 等. 腐殖酸作用下沉积物中纳米氧化铜对铜锈环棱螺生态毒性的影响 [J]. 生态毒理学报, 2014, 9 (4): 803—808.
- [68] FRANÇOIS PERREAU, RADOVAN POPOVIC, DAVID DEWEZ. Different toxicity mechanisms between bare and polymer-coated copper oxide nanoparticles in *Lemna gibba* [J]. Environmental Pollution, 2014, 185: 219—227.
- [69] ANA LETÍCIA DE O F, ROSSETTO, DENICE S, VICENTINI, CRISTINA H. COSTA, et al. Synthesis, characterization and toxicological evaluation of a core shell copper oxide/polyaniline nanocomposite [J]. Chemosphere, 2014, 108: 107—114.
- [70] HARTMANN N B, VON DER KAMMER F, HOFMANN T, et al. Algal testing of titanium dioxide nanoparticles—Testing considerations, inhibitory effects and modification of cadmium bioavailability [J]. Toxicology, 2010, 269: 190—197.
- [71] 李轶, 殷亚远, WANG Chao, 等. 纳米二氧化钛和铜对大型溞的联合毒性 [J]. 河海大学学报: 自然科学版, 2016, 44 (2): 95—100.
- [72] TAN CHENG, FAN WENHONG, WANG WENXIONG. Role of Titanium Dioxide Nanoparticles in the Elevated Uptake and Retention of Cadmium and Zinc in *Daphnia magna* [J]. Environ Sci Technol, 2012, 46 (1): 469—476.
- [73] SWAYAMPRAVA DALAI, ISWARYA V, BHUVANESHWARI M, et al. Different modes of TiO_2 uptake by *Ceriodaphnia dubia*: Relevance to toxicity and bioaccumulation [J]. Aquatic Toxicology, 2014, (152): 139—146.
- [74] LUCIA ROCCO, MARIANNA SANTONASTASO, FILOMENA MOTTOLA, et al. Genotoxicity assessment of TiO_2 nanoparticles in the teleost *Danio rerio* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 113: 223—230.
- [75] KOIGOORA SRIKANTH, EDUARDA PEREIRA, ARMANDO C DUARTE, et al. Assessment of cytotoxicity and oxidative stress induced by titanium oxide nanoparticles on Chinook salmon cells [J]. Environ Sci Pollut Res, 2015, 22: 15584—15591.
- [76] JULIA FARKAS, HANNES PETER, TOMASZ M. CIESIELSKI, et al. Impact of TiO_2 nanoparticles on freshwater bacteria from three Swedish lakes [J]. Science of the Total Environment, 2015, 535: 85—93.
- [77] AMIANO IRENE, OLABARRIETA JOSUNE, VITORICA JOANA, et al. UVA Irradiation Influence on the Acute Toxicity of Nanosized TiO_2 to *Daphnia Magna* [C]. 4th International Conference, 2012, 675—678.
- [78] ISWARYA V, BHUVANESHWARI M, SRUTHI ANN ALEX, et al. Combined toxicity of two crystalline phases (anatase and rutile) of Titania nanoparticles towards freshwater microalgae: *Chlorella sp* [J]. Aquatic Toxicology, 2015, (161): 154—169.
- [79] 朱小山, 朱琳, 田胜艳, 等. 三种金属氧化物纳米颗粒的水生态毒性 [J]. 生态毒理学报, 2008, 28 (8): 3507—3516.
- [80] 龙奕, 刘珊珊, 王萌, 等. 纳米 Al_2O_3 和 Cd 联合暴露对铜锈环棱螺体内 Cd 的生物积累和抗氧化酶活性的影响 [J]. 生态毒理学报, 2015, 10 (2): 216—223.
- [81] 梁长华. 纳米 NiO 对小球藻的生物毒性及致毒机制研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2010.
- [82] KRISHNA PRIYA K, RAMESH M, SARAVANAN M, et al. Ecological risk assessment of silicon dioxide nanoparticles in a freshwater fish *Labeo rohita*: Hematology, ionoregulation and gill Na^+/K^+ ATPase activity [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 120: 295—302.
- [83] 王博, 潘进芬, 徐婷. 海洋环境中纳米金属的生物吸收及生物效应 [J]. 生态毒理学报, 2014, 9 (6): 1005—1013.
- [84] 李钰婷, 张亚雷, 代朝猛, 等. 纳米零价铁颗粒去除水中重金属的研究进展 [J]. 环境化学, 2012, 31 (9): 1349—1354.
- [85] WU YUAN, ZHOU QUNFANG. Dose-and time-related changes in aerobic metabolism, chorionic disruption, and oxidative stress in embryonic medaka (*Oryzias latipes*): Underlying mechanisms for silver nanoparticle developmental toxicity [J]. Aquatic Toxicology, 2012, (124—125): 238—246.
- [86] CONNOLLY MONA, FERNANDEZ-CRUZ MARIA-

- LUISA, QUESADA-GARCIA ALBA, et al. Comparative Cytotoxicity Study of Silver Nanoparticles (AgNPs) in a Variety of Rainbow Trout Cell Lines (RTL-W1, RTH-149, RTG-2) and Primary Hepatocytes [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2015, 12 (5): 5386—5405.
- [87] HELEN C. POYNTON, JAMES M. LAZORCHAK, CHRISTOPHER A. IMPELLITTERI, et al. Toxicogenomic Responses of Nanotoxicity in *Daphnia magna* Exposed to Silver Nitrate and Coated Silver Nanoparticles [J]. Environ Sci Technol, 2012, 46 (11): 6288—6296.
- [88] JENNIFER MCTEER, ANDREW P. DEAN, KEITH N. WHITE, et al. Bioaccumulation of silver nanoparticles into *Daphnia magna* from a freshwater algal diet and the impact of phosphate availability [J]. Nanotoxicology, 2014, 8 (3): 305—316.
- [89] CAROLIN VÖLKERA, INGA KÄMPKEN, CATHINKA BOEDICKER, et al. Toxicity of silver nanoparticles and ionic silver: Comparison of adverse effects and potential toxicity mechanisms in the freshwater clam *Sphaerium corneum* [J]. Nanotoxicology, 2015, 9 (6): 677—685.
- [90] RANDALL J, BERNOT, MICHAEL BRANDENBURG. Freshwater snail vital rates affected by non-lethal concentrations of silver nanoparticles [J]. Hydrobiologia, 2013, 714: 25—34.
- [91] CAROLIN VÖLKER, TONYA GRÄF, ILONA SCHNEIDER, et al. Combined effects of silver nanoparticles and 17 α -ethinylestradiol on the freshwater mudsnail *Potamopyrgus antipodarum* [J]. Environ Sci Pollut Res, 2014, 21: 10661—10670.
- [92] SUN-YOUNG PARK, JIWOONG CHUNG, BENJAMIN P. COLMAN, et al. Ecotoxicity of Bare and Coated Silver Nanoparticles in the Aquatic Midge, *Chironomus Riparius* [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2015, 34 (9): 2023—2032.
- [93] JULIA FABREGA, SAMUEL N. LUOMA VIJVER, CHARLES R. TYLER, et al. Silver nanoparticles: Behaviour and effects in the aquatic environment [J]. Environment International, 2011, (37): 517—531.
- [94] BETH C. NORMAN, MARGUERITE A. XENOPPOULOS, DANIEL BRAUN, et al. Phosphorus Availability Alters the Effects of Silver Nanoparticles on Periphyton Growth and Stoichiometry [J]. PLOS ONE, 2015, 10 (6): e0129328.
- [95] 李俊芳, 同妍, 卢晓静. 纳米粒子的生物安全性研究进展 [J]. 材料导报, 2011, 25 (1): 49—52.
- [96] TISHA C K, PAIGE N W, ANDREW N M, et al. Quantum Dot Nanotoxicity Assessment Using the Zebrafish Embryo [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43 (5): 1605—1611.
- [97] LAN SONG, MARTINA G V, WILLIE J G M P, et al. A comparative analysis on the in vivo toxicity of copper nanoparticles in three species of freshwater fish [J]. Chemosphere, 2015, 139: 181—189.
- [98] 丛艺, 穆景利, 王菊英. 纳米材料在水环境中的行为及其对水生生物的毒性效应 [J]. 海洋湖沼通报, 2014, (3): 112—120.
- [99] IGNACIO MORENO-GARRIDO, SARA PÉREZ, JULIÁN BLASCO. Toxicity of silver and gold nanoparticles on marine microalgae [J]. Marine Environmental Research, 2015, 111: 60—73.
- [100] 陶核, 兰志仙, 吴南翔. 纳米材料对水生生物毒性效应及其机制的研究进展 [J]. 环境与职业医学, 2014, 31 (8): 634—638.

(责任编辑: 林海清)