

纳米材料对水生生物的生态毒理效应研究进展*

李晶 胡霞林** 陈启晴 尹大强

(同济大学环境科学与工程学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海,200092)

摘要 随着纳米材料的大量生产和应用,其将不可避免地释放到水环境中.近年来,纳米材料对水生生物的生态毒理效应已经引起了科学家的广泛关注.纳米材料在水环境中的分散液/悬浮液是与环境最为相关的形态;纳米材料在水环境中的分散与团聚、生物累积直接决定了其生态毒理学效应.本文概述了纳米材料在水环境中的环境行为,归纳了纳米材料在水生生物中的生物累积及机制,总结了纳米材料对水生生物的毒理效应,并阐述了对其它有毒污染物的生态毒理效应的影响.最后,本文展望了纳米材料对水生生物的生态毒理效应这一研究领域的发展方向.

关键词 纳米材料,水生生物,生物累积,毒理效应.

纳米科技的到来使多种工程纳米材料在生产和市场中崭露头角,据估计,纳米科技的影响将远远超过工业革命,预计到2015年形成一万亿美元的市场^[1].这意味着将有更多的纳米材料进入环境中,其生物毒性具有潜在风险.纳米毒理学作为生态毒理学的新分支,主要研究方向是对工程纳米结构和纳米器件的安全性评价^[2].早期的纳米毒理学主要限于哺乳动物的研究(如大鼠、兔子等);而自2004年Oberdörster E^[3]发现低浓度的富勒烯水溶液($0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ nC}_{60}$)在48 h内使大嘴黑鲈脑部产生脂质过氧化开始,纳米材料对水生生物的生态毒理效应逐渐受到人们的关注.

水环境是最易受污染的系统之一,多种污染物(包括纳米材料)可通过污废水,地表径流或大气沉降等最终归于河、湖和溪流中^[4].目前纳米材料本身在水环境中的浓度较低, TiO_2 在地表水中的浓度为 $21 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,而 C_{60} 在污水厂出水中的浓度为 $4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[5];但一些环境相关过程能使纳米材料形成更高浓度的悬浮液,如无限搅拌使 C_{60} 在淡水中的浓度达到 $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6],自然有机物(NOM)使疏水的多壁碳纳米管(MWNTs)在水中稳定分散^[7].此外,一些纳米材料还能在多孔介质中迁移^[8-9],说明其影响范围更广.纳米材料对水生生物的负面影响不仅在于自身毒性,而且体现在对其它有机污染物和重金属的生物有效性和毒性效应的干扰^[10-11],如纳米 TiO_2 能加剧Cd在斑马鱼体内的富集^[12].为了全面了解纳米材料的性质和毒性机理,达到保护生产和市场安全的目的^[1],需加强水生纳米毒理学的研究.

本文总结了近年来纳米材料对水生生物的生态毒理效应研究进展,包括纳米材料在水环境中的环境行为、生物累积及其机制、水生生物毒性效应等,并阐述了对其它有毒污染物的生态毒理效应的影响.

1 纳米材料在水环境中的行为

纳米材料可通过生产设备、垃圾填埋、污水处理、商品使用、生产和运输中的意外排放等途径直接或间接地进入水环境^[13].此外,人类也主动地向环境中引入纳米材料,如采用零价纳米铁(ZVI)修复受污染的地下水等^[14].

纳米材料能在水环境中分散团聚、沉降、吸附其它物质、被生物吞食或粘附、在多孔介质中被截留或穿透滤层进入地下水.其中,纳米材料在水中的分散团聚和在多孔介质中的迁移一直受到研究关注.朱小山等^[15-16]发现斑马鱼胚胎及幼鱼对纳米 ZnO ,以及大型蚤对6种不同的纳米材料皆表现出浓度依赖性毒性.此外,纳米 TiO_2 的生物有效性在团聚物尺寸超过 $3 \mu\text{m}$ 时减弱^[17];稳定的 CdSe/ZnS 量子点对大

2011年4月5日收稿.

* 国家自然科学基金项目(21007047);国际科技合作计划资助(2010DFA91800);高等学校博士学科点专项科研基金(20090072120058)资助.

** 通讯联系人, Tel:021-65982268; E-mail: xlhu@tongji.edu.cn

型蚤毒性较小^[18].可见纳米材料的毒性与溶液浓度、团聚颗粒的尺寸和稳定性有关,而纳米颗粒的分散团聚决定了以上性质,所以研究纳米材料的分散团聚具有重要意义.一些纳米材料在多孔介质中迁移能力较强^[8],说明其影响范围不止局限于地表水,很可能对地下水的安全造成威胁.纳米材料的环境行为对其生物有效性和毒性影响较强,因此了解纳米颗粒在地下水、江河、湖泊、海水中的环境行为尤为重要^[19].

1.1 纳米材料在水环境中的分散和团聚

1.1.1 NOM 和表面活性剂的影响

水中的纳米材料颗粒之间主要存在静电斥力和范德华引力.由于纳米材料本身粒径很小,比表面能和范德华力大,在布朗运动作用下易于聚集而沉降.但是 NOM 和一些表面活性剂能吸附在纳米材料上,产生体积斥力或静电斥力使纳米材料稳定悬浮^[20].银纳米颗粒(AgNPs)在水中不易分散,但加入腐植质(HS)后分散明显增强,可能是 HS 覆盖在 AgNPs 表面,增强了 AgNPs 的稳定性^[21].ZnO、TiO₂、CeO₂ 纳米颗粒能在高 NOM 浓度的海水溶液中以 300 nm 左右大小的颗粒形式稳定悬浮^[22].Hyung 等^[7]发现搅拌条件下,NOM 能使 MWNTs 形成稳定的悬浮液,且 MWNTs 大都以单独(不团聚)形式存在,他们认为 NOM 与 MWNTs 之间可能建立了动态平衡关系.虽然该研究中的 NOM 值比天然水体中的值略大,但确实表明 NOM 有助于多壁碳纳米管的分散.此外,十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和辛基苯酚(TX100)等表面活性剂助溶的 MWNTs 悬浮液进入天然地表水体后仍能保持稳定状态^[23],说明 NOM 和一些分散剂有助于纳米材料在水中的分散.

1.1.2 离子强度和 pH 的影响

除 NOM 和分散剂外,离子强度和 pH、光等都是影响纳米材料分散团聚的主要因素^[7-19, 24, 22].一般认为分散随离子强度升高而减弱,甚至发生沉降^[25, 20].Keller 等^[22]研究表明,金属氧化物纳米颗粒的电泳流动性(EPM)与其种类无关,与溶液的 pH 也没有明显的关系,而是很大程度受离子强度(IS)调节.IS 越大,负电荷越易被中和,EPM 的减小使颗粒之间的碰撞机会增多而容易沉降.离子强度的相似作用还见于 AgNPs 实验中,Cumberland 等^[21]发现当 IS 由 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}^+$ 升为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}^+$ 后,AgNPs 的沉降增多;在高离子强度的 Ca²⁺ 溶液中,无论是否存在 HS,AgNPs 都很难溶解,可能是因为高离子强度使团聚增强.富勒烯的沉降动力学研究表明,其沉降随电解质离子浓度的升高而增多,Na⁺ 和 Ca²⁺ 的临界凝聚浓度(CCC)分别为 $120 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,符合 DLVO 理论^[25].以上结果对研究纳米颗粒的环境行为有重要意义.如果接纳水体是海水或其它高 IS 而 DOM 少的水体,高浓度的纳米颗粒排放到其中后可能会很快沉降,减少了今后迁移的机会,但对底栖生物的暴露可能性加大,特别是在长期连续排放的情况下.如果接纳水体的 NOM 含量高,则纳米颗粒易在水中悬浮和迁移,对水生生物(浮游、滤食、鱼类、底栖生物等)有较宽的暴露范围和相对较长的暴露时间.

pH 也可以改变纳米颗粒的分散和团聚,主要机理为影响纳米颗粒的表面电荷和排斥势能.低 IS 条件下,AgNPs 团聚物的尺寸随 pH 由 5 升高到 8 而增大^[21].富勒烯则相反,其团聚物尺寸在 pH 值为 4 到 10 的溶液中依次减小^[24].这种不同的变化趋势可能与纳米材料所带的电荷有关.由于 AgNPs 溶液中存在少量带正电的 Ag⁺^[26],pH 偏小时 H⁺ 有利于增强纳米颗粒间的静电斥力,不易碰撞聚集.富勒烯在水溶液中带负电,但富勒烯不会电离,也不会从晶格中释放离子,所以所带的负电应该是来自于水溶液中的 OH⁻,而 pH 越小 H⁺ 越活跃,中和了负电荷,从而使富勒烯颗粒双电层的排斥势能减小,在范德华引力下,团聚物尺寸增大^[24].

1.1.3 光照的影响

实验过程中可用的光照条件为室内荧光灯、紫外灯照射或直接阳光照射等.荧光灯具有和阳光相似的可见光谱,但是几乎没有紫外辐射(UV),而阳光中则有 UV^[27].Li 等^[27]发现,同样与 NOM 共存时,阳光组的 C₆₀ 团聚物明显小于黑暗组和荧光灯照射组,且分散更快.其原因不是 C₆₀ 颗粒发生破碎,而是由于阳光中的 UV 催化 NOM 与 C₆₀ 反应,发生表面侵蚀或溶解-再结晶.因此,应注意到自然环境中以上因素不是单独作用的,在今后的研究中应考虑多个参数共存和变化时的联合影响.

1.2 纳米材料在多孔介质中的迁移

纳米材料会与地下含水层,水厂的滤料等多孔介质接触.由于纳米材料粒径微小,在多孔介质中迁

移能力强,可能对地下水的安全造成威胁.已有研究表明富勒烯类物质能在实验条件下的滤料中迁移 10 m^[8].该实验中使用的滤料是无裂缝的均质石英砂,但真实环境更复杂,滤料的多样性和裂隙都会使纳米颗粒迁移运动能力增强.在此研究基础上,Tian 等^[9]采用处于水饱和状态的两种滤料来更真实地模拟自然多孔介质,发现原先滞留在滤料中的 AgNPs 在受到水的冲刷时又能重新回到溶液中.该发现具有重要意义,说明在自然环境中,沉淀的纳米材料在波浪翻卷下可能再次回到水体中,使生物有效性增强.

2 纳米材料在水生生物中的累积

早期的纳米材料毒理研究多关注其效应和毒性,较少研究生物累积和食物链迁移.目前越来越多的研究开始关注纳米材料在水生生物中的生物累积和放大,这对今后科学地评价纳米材料的环境风险具有重要意义.目前该领域研究较多的纳米材料种类为:碳纳米材料(*n*C₆₀、碳纳米管等),金属氧化物(TiO₂、ZnO、CeO₂等)、金属(Ag、Au等),量子点(如 CdSe/ZnS)以及树状高分子.受试生物主要集中在以下几类:水藻(衣藻、绿藻)、大型蚤、鱼类(如斑马鱼、鲤鱼、黑头呆鱼、虹鳟、日本青鳉鱼)、桡足类(猛水蚤)和甲壳类(绿钩虾)等.现有研究从纳米材料的浓度、粒径、表面是否经过改性、受试生物成熟度(如成体和胚胎)以及试验过程是否喂食等角度研究其生物吸收和累积.现已基本可确定纳米材料在受试生物体内的富集部位,量化生物吸收及富集的程度,甚至可通过建立生物动力学模型,从吸收速率常数、同化效率、排泄速率常数角度来评价纳米材料的吸收情况^[26].但是机理还尚未完全清楚,特别是在其它环境因素同时作用时.例如 TiO₂在喂食绿藻的大型蚤体内的生物累积因子(BAF)为 1232.28,而未喂食绿藻的 BAF 为 1.18×10^5 ,比前者大两个数量级^[28].这种喂食对富集的影响还可见于大型蚤对 CdSe/ZnO 量子点的富集实验中^[29].但是,有文献^[30-31]指出富集于大型蚤消化道内的纳米材料不能被组织细胞吸收,且大型蚤肠道内的浓度对暴露浓度无依赖性,所以这些 BAF 是否具有风险评价意义尚待证实.除了机制不确定外,由于目前对纳米材料的真实环境浓度无法达成共识,且缺乏标准统一的实验操作方法,使得数据结果之间的可比性不强.这要求今后加强对复杂环境中纳米材料的浓度和行为的研究.

2.1 生物累积的过程与原理

水生生物可通过与水体接触,摄食等多种途径吸收水环境中的纳米材料^[17, 26].此外,纳米材料甚至还可以从母体传递到胚胎^[32].影响纳米材料生物累积的因素很多,可分为以下几方面:暴露时间长短及是否喂食^[26, 28]、吸收动力学^[26]、生物消化道的体积^[30]、纳米材料的生物有效性^[17]、受试生物的成长状态^[32]等.

虽然目前纳米材料的生物累积原理和过程尚未完全明确,但已有的研究成果表明其累积原理大致为:①清除速率慢.赵春梅等^[26]首次从动力学角度研究了大型蚤对 AgNP 的吸收累积,并认为累积程度受两个过程控制,一是摄取过程,二是排除过程.如果纳米材料难以及时排出体外(即清除速率很慢),则易于在肠道内累积.在 Petersen 等^[31]和朱小山等^[28]的研究中,均发现大型蚤因排除纳米材料较困难而造成累积的类似现象.②亲脂性.亲脂物质如富勒烯易存于脂质中,生物体内的脂质含量往往是影响其累积的关键因素.例如,由于大型蚤胚胎中的脂质含量比母体高,C₆₀在胚胎体内的累积量(0.7% 体重)远远超过其在母体中的累积量(0.024% 体重)^[32].③小尺寸效应.10 nm 直径的 AgNP 能累积于虹鳟鱼鳃中,且诱导了 *Cyp1a-2* 基因的表达,而 35 nm 甚至更大尺寸的 AgNP 则未见该类现象.但是,纳米材料的吸收和累积绝不只是简单地依赖于纳米颗粒的大小.最近的研究^[33]将斑马鱼的受精卵分别在 200 nm 和 60 nm 的 FSNP(荧光硅石纳米颗粒)中暴露 96 h 后发现 FSNP 只会吸附在卵壳上,未见其进入油腺中,这与 Kashiwada^[34]的结果不同.后者将青鳉鱼受精卵在聚苯乙烯中暴露 72 h 后发现,只要处于 39.4—42000 nm 范围的纳米颗粒皆吸附到卵壳上并能到达油腺中.这种差异的原因可能是纳米颗粒性质不同,或是受试生物的种间差距.另外也有可能是由于胚胎吸收 FSNP 缓慢,未能被共焦显微镜识别所致.因此,生物累积的过程和机理很复杂,很可能是多种因素共同作用的结果.

2.2 生物富集部位

同种生物对不同纳米材料的富集程度和部位是不一样的,即便是对同种物质,在不同的暴露浓度或

途径下,富集状态也不同.现有的以大型蚤为模式生物的富集实验表明, C_{60} 、 TiO_2 、AgNP、碳纳米管 CNT 和量子点 (CdSe/ZnS) 等纳米材料大多富集在其消化道中,只有极少的量粘附在大型蚤的甲壳,触角和胸部附属物上^[26, 28, 30-31, 29].原因可能是大型蚤消化道中的 pH 和离子强度有利于某些纳米材料稳定存在^[30];大型蚤滤食器官能滤过 240 nm—640 nm 的颗粒,使得符合这一尺寸的纳米颗粒进入体内^[30];或是由于纳米材料在肠内停留时间长,黏附在肠壁上^[29].

在成鱼的富集实验中,Johnston 等^[17]首次利用相干反斯托克斯拉曼散射显微技术(CARS)证明了 TiO_2 水溶液在虹鳟体内的吸收和定位,发现 TiO_2 纳米颗粒富集在虹鳟的鳃中;同时他们发现分别对 TiO_2 、 CeO_2 、 ZnO 水溶液暴露时,斑马鱼肝中只富集 CeO_2 ,维持其它条件不变,但换成饮食暴露途径后,则肝中只富集离子态 Ti^{2+} .说明不同的暴露途径影响富集的具体情况.纳米材料的大小也会影响富集,10 nm 的 AgNP 主要富集于虹鳟的鳃和肝中,而 60—1600 nm 的 AgNP 则只富集于肝中^[35].以上研究中,鱼鳃都是纳米材料富集的靶器官之一,可能是因为鳃是鱼和水环境接触最密切的地方,对污染物很敏感.对于鱼卵而言,纳米材料则多富集在卵壳上^[33-34].

2.3 纳米材料的水生食物链迁移

纳米材料进入水环境后,可改变初级生产者(如藻类)的细胞结构完整性,使其死亡和种群数量减少,也可能通过食物链或食物网进行迁移或生物放大.吸收了量子点(QDs)的绿藻能将 QDs 迁移到以绿藻为食的网纹蚤体内^[36].Hollbrook 等^[37]也发现羧基化和生物酰化的 QDs 都能通过食物链从纤毛虫体内迁移到轮虫体内,而水溶液暴露的轮虫则不能富集环境中的这些 QDs,说明食物链很可能成为高营养级水生生物吸收富集纳米材料的一种重要途径.朱小山等^[38]发现捕食受 TiO_2 纳米颗粒污染的大型蚤后,斑马鱼体内的 TiO_2 负荷明显高于水环境.该研究证明 TiO_2 通过食物链发生了迁移,但未见生物放大.纳米材料的食物链迁移和生物放大具有潜在危险,最终很可能对人类和整个生态系统造成严重影响.因此,进一步了解纳米材料的环境迁移和生物放大具有现实意义.

3 纳米材料对水生生物的毒性效应

关于纳米材料对水生生物的毒性效应研究较多,表 1 列出了部分毒性测试的情况,可看出除了传统的急性毒性测试外,更多的研究已关注其亚致死效应,如对生物的生殖和呼吸的影响,胚胎毒性等^[33, 39-40].但是这些研究多是针对淡水生物,而海水生物较少^[41].另外,毒性机理尚未明确.现有的关于机理的假设主要为:①分散剂和配制纳米材料的方法致毒.早期研究表明,四氢呋喃(THF)分散的 nC_{60} 使大嘴黑鲈鱼的脑部发生脂质过氧化^[3].Henry 等^[42]在此基础上进一步验证,发现在 THF- nC_{60} 和 THF 水溶液中暴露后,斑马鱼的 182 个基因发生改变.虽然两种溶液中均未检出 THF,但却检出了 THF 的氧化产物 γ -丁内酯和四氢-2-呋喃.说明虽然很多实验都认为氮气能吹脱掉 THF,但是却不能确保排除其氧化产物的毒性干扰.②有毒金属的泄露.包裹着无毒聚合物的量子点 CdSe/ZnS 对大型蚤仍造成毒性,检测发现 Cd^{2+} ,说明量子点的溶解和有毒金属离子外泄可能是造成毒性的原因^[18].③能量转换异常. CuO -聚苯乙烯纳米颗粒可干扰衣藻光合作用中的电子转运,导致能量以非光合途径大量耗散^[43].④细胞破损.大型蚤在低剂量的 C_{60} 水溶液中暴露 21 d 后,消化道细胞结构明显被破坏^[44].⑤氧化胁迫.抗氧化基因的表达和相关酶的活力变化表明活性氧簇(ROS)的产生导致了氧化损伤^[4, 45-48].⑥基因损伤.一些纳米材料能使 DNA 双链断裂,破坏了 DNA 的完整性,从而产生不利于生物的毒理效应^[49-50].

3.1 大型蚤

大型蚤为淡水甲壳类动物,是广泛用于水生毒理实验中的一种标准模式生物.如表 1 所示,多种纳米材料都能对大型蚤产生不同程度的毒性.目前研究中采用的毒性终点有致死率、繁殖能力、细胞毒性、行为及生理变化(如跳跃频率、后腹弯曲运动、心跳速率)等^[32, 44, 51].此外,还有研究将相关酶或基因的表达作为指示终点,从分子水平上进一步研究了纳米材料对大型蚤的毒性,这些指示终点可作为毒性标记物应用于今后的研究中^[4, 50].

3.1.1 致死率

纳米材料暴露使大型蚤致死的原因很多.首先,可能和纳米材料水性分散液的配置方法有关.如 THF- nC_{60} 只要 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 就能使实验的大型蚤达到最大死亡率,而水溶的 nC_{60} 则要到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时才有

明显死亡率^[4],毒性差异可能是残留的 THF 或是其代谢产物导致的.因此需要建立标准的溶液配制原则,使得今后的数据更具有可比性.其次,纳米材料的粒径大小可能也会影响毒性,但是不能陷入尺寸越小毒性越大的认识误区.如表 1 所示,纳米 ZnO 的 LC₅₀ 值就比常规 ZnO 的要偏大^[15],2 nm QDs + MUA (11-巯基十一烷基)的 EC₅₀ 也比 5 nm QDs + MUA 的大^[18].再次,纳米颗粒的本身特性和组成也是影响毒性的关键因素.Li^[52]等发现 AgNP 对大型蚤的致死毒性和 AgNP 的尺寸大小没有太大关系,而组成起决定作用.当 Ag 和 Au 的比例从 8:2 变为 2:8 后,LC₅₀ 从 15 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降到 12 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.说明 Ag 毒性比 Au 更大.最后,实验的时间长短也有影响.同样的纳米 TiO₂,当实验延续到 72 h 时,对大型蚤的 LC₅₀ 比 48 h 的小了 100 倍左右^[53].这对传统毒理实验的适用范围提出了挑战 and 质疑.

3.1.2 发育繁殖等

如表 1 所示,纳米材料还能干扰大型蚤的生殖循环.*n*C₆₀ 可使大型蚤子代的成熟时间延迟,且孕期受到暴露的大型蚤失去了再繁殖的能力^[32],这种生殖衰退很可能影响种群数量.对于 TiO₂ 和 ZnO,大型蚤的繁殖能力是比致死率更敏感的指示终点^[54].另外,纳米材料的亚致死毒性还体现在大型蚤生理行为的改变:*n*C₆₀ 能加快心跳速率,C₆₀H_xC₇₀H_x 和 *n*C₆₀ 能使大型蚤的跳跃速率及附属器官的运动增加,造成掠食行为增加和生殖衰退.

3.1.3 分子水平

大型蚤的生化研究较多,但一些研究从分子水平上给出更深层次的诠释.CeO₂ 使大型蚤 DNA 链的断裂增加,基因完整性被破坏导致死亡率升高^[50].如果纳米材料对大型蚤产生氧化胁迫,那么一些具有抗氧化功能的酶如谷胱甘肽巯基转移酶(GST)和过氧化氢酶(CAT)的活力会相应地发生变化,可作为氧化胁迫发生的生物标志物^[4].

3.2 鱼

鱼有多种摄取纳米材料的途径.Handy 等^[55]认为鱼类可通过鳃丝微环境的物质交换,口、嗅球、眼和生殖泌尿孔等表面小孔和肠道内的胞吞作用摄入纳米材料.此外,纳米材料也可通过体表皮进入,但是这种可能性较小.因为鱼的外皮分泌粘液,纳米材料通常会被粘附,但也不排除亲脂物质慢慢透过细胞膜的可能.鱼类毒性研究中常用的指示终点有胚胎发育情况(孵化时间、畸形、幼鱼体长等)、死亡率、抗氧化基因的表达或酶的变化、病理学分析(如鳃丝水肿)和行为观察等^[41, 48, 56-57].

3.2.1 致死率

纳米材料对成鱼和胚胎都有致死的可能.分散剂是影响毒性的重要因素,同样 0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的暴露浓度下,THF 制备的 C₆₀ 溶液中,斑马鱼在 6—16 h 内 100% 死亡,而水力搅拌的 C₆₀ 溶液中 48 h 内没有斑马鱼死亡^[57].相似研究还发现斑马鱼的致死率呈 THF 剂量依赖型^[42].此外,致死率还与其暴露浓度有关,50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 高浓度的 ZnO 能使斑马鱼胚胎死亡,但低于 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时则无死亡^[39].

3.2.2 发育繁殖

纳米材料对鱼胚胎的毒性效应主要表现为影响孵化率和孵化时间.如表 1 所示,纳米 ZnO 能延迟斑马鱼卵的孵化,减小孵化率,使幼鱼产生畸形或心包囊肿^[16, 39].由于孵化酶含有锌,因此纳米 ZnO 可能干扰了孵化酶的正常功能,造成孵化延迟^[39].单壁碳纳米管(SWNTs)和 C₆₀ 也会使斑马鱼卵的孵化时间延长,Cheng 等^[58]将原因归结为 SWNTs 不纯,认为是其中含有的 Co 和 Ni 等重金属造成的毒性.朱小山等^[48]认为 C₆₀ 的胚胎毒性源于自由基和氧化胁迫,因为添加谷胱甘肽后,胚胎毒性减弱.纳米材料还能使鱼产生病理和行为学的变化:TiO₂ 和纳米 Fe 使鱼游动迟缓,鳃丝水肿等^[46-47].还有研究^[40]从基础代谢率(BMR)和临界氧压(P_{crit})角度探究了 AgNPs 和 Ag⁺ 对欧亚鲈鱼的呼吸毒性,发现 386 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag⁺ 使 BMR 升高,300 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNPs 使 P_{crit} 升高了 50%.氧气含量如果低于临界氧压,那么鱼的有氧代谢就不能正常维持, P_{crit} 的升高说明鱼对缺氧的耐受能力减弱.

3.2.3 分子水平

分子水平的研究主要从鱼的基因改变,抗氧化基因的表达和酶的变化等角度研究纳米材料的毒性.Choi 等^[49]发现斑马鱼肝脏中 DNA 双链断裂标记物 $\gamma\text{-H2AX}$ 及 *p*-53 得以表达,证明 AgNPs 能诱导 DNA 损伤;另外,与 *p*-53 相关的促凋亡基因 Bax、Noxa、*p*-21 受到 AgNPs 的正调节,表明氧化胁迫和细胞凋亡

与 AgNP 在成年斑马鱼的肝中的毒性有关. 此外, 当鱼受到纳米材料(如 TiO_2 、 C_{60} 、纳米 Fe)的氧化损伤时, 超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)及过氧化物酶(POD)的活力会降低, 而作为氧化副产物的丙二醛(MDA)的浓度则会升高^[46-47, 56].

3.3 藻类

纳米材料的藻毒性主要是对其光合作用的影响, 如改变叶绿素含量或是干扰光合电子转运, 使藻类消耗大量能量. 有研究表明 PAMAM 树状高分子会影响衣藻的叶绿素含量, 从而改变光合作用^[59]. 还有的观点认为光合作用受到损害的原因是活性氧簇的产生, 光合电子转运受抑制导致能量以非光合途径大量耗散^[43]. 此外, 人们仍未明确究竟是金属纳米颗粒还是溶解态金属离子产生了藻毒性^[60-61]. 以上只是关于藻毒性机理的猜测, 还没有足够充分的证据, 因此日后关于机理的研究任重道远.

表 1 纳米材料对水生生物的毒性效应

Table 1 Toxicity of nanomaterials to aquatic organisms

受试生物	纳米材料种类	指示终点/观察的效应	结果	参考文献
	$n\text{C}_{60}$	细胞损伤	消化道上皮细胞超微结构被破坏	[44]
		亚致死毒性	生殖循环受干扰	[32]
大型蚤	Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO, SWNTs, MWNTs, C_{60} , 炭黑	48 h LC_{50} 值 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$):	Al_2O_3 : 162.392 TiO_2 : 143.387 ZnO: 1.511 SWNTs: 2.425 MWNTs: 22.751 C_{60} : 10.515 炭黑: 61.547	>500 (常规颗粒) >500 (常规颗粒) 1.250 (常规颗粒) [15]
	QDs (CdSe/ZnO)	48 h EC_{50} 值 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2 nm QD + PEO: 0.77 5 nm QD + PEO: 3.84 2 nm QD + MUA: 0.35 5 nm QD + MUA: 0.11	[18]
	TiO_2	72 h LC_{50} 值 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 21 d 生物富集	LC_{50} : 2.02 生长明显延缓, 生殖功能受影响	[53]
斑马鱼	AgNP	肝毒性	DNA 损伤, MT2 mRNA 受到诱导, CAT 和谷胱甘肽 mRNA 减少	[49]
	ZnO	胚胎毒性	孵化率减小, 孵化速度减慢, 胚胎发育受不良影响	[16, 39]
金鲫	$n\text{C}_{60}$	32 d 慢性毒性	氧化胁迫, 生长抑制	[56]
黑头呆鱼	$n\text{C}_{60}$	48 h LC_{50} 值 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	THF- $n\text{C}_{60}$: 0.8 水溶 $n\text{C}_{60}$: >35	[57]
欧亚鲈鱼	AgNP	氧气消耗	呼吸应力 (BMR 和 P_{crit} 升高)	[40]
绿藻	ZnO, CuO, TiO_2	72 h EC_{50} 值 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	ZnO: 0.04 CuO: 0.71 TiO_2 : 5.83	11.55 (常规颗粒) 35.90 (常规颗粒) [60]
		NOEC ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$):	ZnO: 0.02 CuO: 0.42 TiO_2 : 0.98	8.03 (常规颗粒) 10.10 (常规颗粒)
衣藻	PAMAM 树状高分子	72 h 急性毒性	细胞存活减少, 叶绿素 a 含量增加	[59]
紫贻贝	NCB, C_{60} , TiO_2 , SiO_2	氧自由基的产生 溶酶体膜的稳定性	使过氧化氢酶活性增强: $\text{SiO}_2 > \text{NCB} \approx \text{TiO}_2 > \text{C}_{60}$ 破坏溶酶体膜完整性: $\text{NCB} \gg \text{C}_{60} > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$	[45]
牡蛎	AgNP	胚胎发育	发育延迟, MT mRNA 表达受诱导, 溶酶体膜不完整	[62]

注: LC_{50} , 半数致死浓度; EC_{50} , 半数效应浓度; NOEC, 无可见效应浓度; NCB, 纳米炭黑.

3.4 贝类

软体动物贻贝、牡蛎等作为自然水环境中的常见生物, 也是多种纳米材料的影响对象之一. 与藻类等相比, 软体动物具有了新的细胞内化功能如胞吞和胞噬, 使得细胞免疫系统很容易受到纳米材料的攻

击. Canesi 等^[45]发现 C_{60} 和 TiO_2 等使海水贻贝消化腺中的溶酶体膜失去稳定, 脂褐质堆积. 他们将其原因归结为氧自由基的产生, 因为一系列抗氧化酶如 CAT、GST 的活力发生了改变. 这与 Ringwood 等^[62]的结果相似, 后者实验中 AgNPs 也使牡蛎溶酶体破损, MT mRNA 的表达水平上升, 但是目前关于 AgNPs 的最大问题是: 毒性究竟来自于 Ag^+ 还是 AgNP, 或者两者皆有?

4 纳米材料对其它物质生态毒理效应的影响

自然界是一个复合体系, 纳米材料常常与多种物质共存, 如腐植酸(HA)等溶解态性有机质(DOM)、钙盐和镁盐、人类活动产生的有机污染物、重金属等. 因此, 仅研究纳米材料本身的环境效应是不够的, 还需考虑和其它有毒环境污染物共存时的影响, 以便更为客观和科学地评价纳米材料的环境风险. 对于依靠自由溶解态浓度产生毒性的污染物而言, 纳米材料的吸附能使污染物的自由溶解态浓度减少, 因而削弱累积程度和毒性^[10, 13]. 但是纳米材料也能使一些污染物的富集和毒性增强, 其机理可能有以下几种: ①纳米材料本身无毒但易被生物摄入吸收, 被纳米材料吸附的污染物随之进入生物体内, 即所谓的载体效应^[11, 63-64], 如 TiO_2 有助于 Cd 在斑马鱼体内富集^[12]. ②如果纳米材料本身有毒, 则此时的毒性可能为联合毒性^[67]. ③纳米材料的竞争吸附. MWNTs 的存在使 NOM 不易吸附 Cu^{2+} , 此时 Cu^{2+} 自由浓度较大, 累积程度和毒性均大于 MWNTs 不存在时^[66]. 吸附作用很复杂, 可能与纳米材料的表面积、微孔体积、污染物的疏水性和分子大小等有关, 即便两种物质各自的吸附系数相近, 但复合时的吸附效果也不一定符合叠加原理^[67-68].

4.1 生物累积

一些纳米材料能通过吸附作用减弱其它污染物的生物有效性和累积. 最新研究^[10]采用微耗损固相萃取技术(nd-SPME), 以青鳉鱼为模式生物, 研究了 C_{60} 对多种有机氯化物(OCCs)的生物有效性影响, 发现 C_{60} 能使强疏水性的 OCCs 自由浓度减少 88.4%, 生物富集减少. 但是, 有时纳米材料却能增强污染物的生物富集. 金属 TiO_2 纳米颗粒与 As(III、V)共存时, 能使 As(III)和 As(V)在鲤鱼体内的富集浓度分别增加 44% 和 132%^[11, 64]. 另外, TiO_2 与 HA 的复合体系中纳米材料结合态的 Cd 也具有生物有效性, 其原因尚待研究^[12].

4.2 毒性效应

如前所述, 纳米材料可使污染物自由溶解态浓度减少而削减毒性. nC_{60} 可在短期内保护大型蚤的细胞不受紫外辐射和蒽蒞光致毒性的伤害^[44]. 但是纳米材料也能加强污染物的毒性. 溶血卵磷脂包裹的单壁碳纳米管(LPC-SWNTs)和 Cu 共存时使得大型蚤所受毒性增强^[65]. 之前类似的研究^[69]指出大型蚤能以溶血卵磷脂(LPC)为食而排出 SWNTs, 因此研究者认为 Cu 很可能是与无毒的 LPC 结合在一起, 然后进入食道的上皮细胞中产生毒性. 但是由于大型蚤体内也存在大量 SWNTs, 所以不能排除联合毒性的可能. C_{60} 能吸附 80% 的菲, 但菲对绿藻和大型蚤的毒性却分别增加了 0.6 倍和 10 倍^[63], 相似地, 30 nm 的 TiO_2 能快速吸附 Cd^{2+} , 但却加剧了对绿藻生长的抑制^[70], 说明自由浓度的减少不一定意味着毒性减弱, 结合态物质很可能也具有生物有效性. 另外, 阿特拉津在低浓度时对大型蚤的生殖没有影响, 但在与水溶性 C_{60} 共存时就能使大型蚤的生殖数量显著减少, 使青鳉鱼的胚胎孵化时间延长^[71]. 这些研究关于纳米材料与污染物共存时的毒性机理尚不明确, 需要进一步证明.

5 研究展望

纳米材料对水生生物的生态毒理效应研究还未成熟, 尤其是机理研究还很缺乏. 纳米材料的特殊性质使得它们的研究方法不同于传统毒理学, 今后还需加强以下几个方面的研究: (1) 真实水环境中纳米材料的定量和表征. 该研究有利于评价实际环境中纳米材料的环境风险. (2) 试验方法的标准化和毒性机制. 纳米材料的水溶液制备方法以及毒性测试方法应该有标准方法, 这样才能实现相关实验数据之间的可比性, 从而便于研究毒性机制. (3) 纳米材料在水生生物中的吸收机制. 揭示生物吸收机制, 证明纳米材料是否具有食物链迁移性, 是纳米材料水生态环境风险评价的重要依据. (4) 纳米材料对其它环境污染物的毒性效应和生物有效性的影响. 纳米材料对其它物质的影响可能远远超过纳米材料自身, 是未来需关注的重点.

参 考 文 献

- [1] Nel A, Xia T, Mädler L, et al. Toxic potential of materials at the nanolevel [J]. *Science*, 2006, 311: 622-627
- [2] Oberdörster G, Oberdörster E, Oberdörster J. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles [J]. *Environ Health Perspect*, 2005, 113: 823-839
- [3] Oberdörster E. Manufactured nanomaterials (fullerenes, C₆₀) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass [J]. *Environ Health Perspect*, 2004, 112: 1058-1062
- [4] Ieper R, Crago J, Barr J, et al. Toxicity biomarker expression in daphnids exposed to manufactured nanoparticles: changes in toxicity with functionalization [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157: 1152-1156
- [5] Gottschalk F, Sonderer T, Scholz R W, et al. Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 9216-9222
- [6] Oberdörster E, Zhu S, Blickley T M, et al. Ecotoxicology of carbon-based engineered nanoparticles: effects of fullerene (C₆₀) on aquatic organisms [J]. *Carbon*, 2006: 1112-1120
- [7] Hyung H, Fortner J D, Hughes J B, et al. Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 179-184
- [8] Lecoanet H, Bottero J Y, Wiesner M R. Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 5164-5169
- [9] Tian Y, Gao B, Silvera-Batista C, et al. Transport of engineered nanoparticles in saturated porous media [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 2371-2380
- [10] Hu X L, Liu J F, Zhou Q F, et al. Bioavailability of organochlorine compounds in aqueous suspensions of fullerene: evaluated with medaka (*Oryzias latipes*) and negligible depletion solid-phase microextraction [J]. *Chemosphere*, 2010, 80: 693-700
- [11] Sun H, Zhang X, Niu Q, et al. Enhanced accumulation of arsenate in carp in the presence of titanium dioxide nanoparticles [J]. *Water Air Soil Pollut*, 2007, 178: 245-254
- [12] Hu X L, Chen Q Q, Jiang L, et al. Combined effects of titanium dioxide and humic acid on the bioaccumulation of cadmium in zebrafish [J]. *Environmental Pollution*, 2011, DOI: 10.1016/j.envpol.2011.02.011
- [13] Nowack B, Bucheli T D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150: 5-22
- [14] Karn B, Kuiken T, Otto M. Nanotechnology and *in situ* remediation: a review of the benefits and potential risks [J]. *Environ Health Perspect*, 2009, 117: 1823-1831
- [15] Zhu X S, Zhu L, Chen Y S, et al. Acute toxicities of six manufactured nanomaterial suspensions to *Daphnia magna* [J]. *Nanoparticles and Occupational Health*, 2009, 11: 67-75
- [16] Zhu X S, Wang J X, Zhang X Z, et al. The impact of ZnO nanoparticle aggregates on the embryonic development of zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20: 1-9
- [17] Johnston B D, Scown T M, Moger J, et al. Bioavailability of nanoscale metal oxides TiO₂, CeO₂, and ZnO to fish [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 1144-1151
- [18] Pace H E, Leshner E K, Ranville J F, et al. Influence of stability on the acute toxicity of CdSe/ZnO nanocrystals to *Daphnia magna* [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2010, 29: 1338-1344
- [19] Ferré M, Gajda-Schrants K, Kantiani L, et al. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 393: 81-95
- [20] Chen K L, Elimelech M. Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C₆₀) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 309: 126-134
- [21] Cumberland S A, Lead J R. Particle size distribution of silver nanoparticles at environmentally relevant conditions [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216: 9099-9105
- [22] Keller A A, Wang H T, Zhou D X, et al. Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 1962-1967
- [23] Lin D H, Liu N, Yang K, et al. Different stabilities of multiwalled carbon nanotubes in fresh surface water samples [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158: 1270-1274
- [24] Ma X, Bouchard D. Formation of aqueous suspensions of fullerenes [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 330-336
- [25] Chen K L, Elimelech M. Aggregation and deposition of fullerene (C₆₀) nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2006, 22: 10994-11001
- [26] Zhao C M, Wang W X. Biokinetic uptake and efflux of silver nanoparticles in *Daphnia magna* [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 7699-7704
- [27] Li Q L, Xie B, Hwang Y S, et al. Kinetics of C₆₀ fullerene dispersion in water enhanced by natural organic matter and sunlight [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 3574-3579
- [28] Zhu X S, Chang Y, Chen Y S. Toxicity and bioaccumulation of TiO₂ nanoparticle aggregates in *Daphnia magna* [J]. *Chemosphere*, 2010, 78: 209-215
- [29] Lewinski N A, Zhu H G, Jo H J, et al. Quantification of water solubilized CdSe/ZnS quantum dots in *Daphnia magna* [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 1841-1846

- [30] Tervonen K, Waissi G, Petersen E J, et al. Analysis of fullerene-C₆₀ and kinetic measurements for its accumulation and depuration in *Daphnia magna* [J]. Environ Toxicol Chem, 2010, 29: 1072-1078
- [31] Petersen E J, Akkanen J, Kukkonen J V K, et al. Biological uptake and depuration of carbon nanotubes by *Daphnia magna* [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43: 2969-2975
- [32] Tao X J, Fortner J D, Zhang B, et al. Effects of aqueous stable fullerene nanocrystals(*n*C₆₀) on *Daphnia magna*: evaluation of sub-lethal reproductive responses and accumulation [J]. Chemosphere, 2009, 77: 1482-1487
- [33] Fent K, Weisbrod C, Wirth-Heller A, et al. Assessment of uptake and toxicity of fluorescent silica nanoparticles in zebrafish(*Danio rerio*) early life stages [J]. Aquatic Toxicity, 2010, 100: 218-228
- [34] Kashiwada S. Distribution of nanoparticles in the see-through medaka(*Oryzias latipes*) [J]. Environ. Health Perspect, 2006, 114: 1697-1702
- [35] Scown T M, Santos E M, Johnston B D, et al. Effects of aqueous exposure to silver nanoparticles of different sizes in rainbow trout [J]. Toxicological Science, 2010, 115(2): 521-534
- [36] Bouldin J L, Ingle T M, Sengupta A, et al. Aqueous toxicity and food chain transfer of quantum dots in freshwater algae and *Ceriodaphnia dubia* [J]. Environ Toxicol Chem, 2008, 27: 1958-1963
- [37] Holbrook R D, Murphy K E, Morrow J B, et al. Trophic transfer of nanoparticles in a simplified invertebrate food web [J]. Nanotechnology, 2008, 3: 352-355
- [38] Zhu X S, Wang J X, Zhang X Z, et al. Trophic transfer of TiO₂ nanoparticles from *Daphnia* to zebrafish in a simplified freshwater food chain [J]. Chemosphere, 2010, 79: 928-933
- [39] Bai W, Zhang Z Y, Tian W J, et al. Toxicity of zinc oxide nanoparticles to *Zebrafish embryo*: a physicochemical study of toxicity mechanism [J]. J Nanopart Res, 2010, 12: 1645-1654
- [40] Bilberg K, Malte H, Wang T, et al. Silver nanoparticles and silver nitrate cause respiratory stress in eurasian perch(*Perca fluviatilis*) [J]. Aquatic Toxicity, 2010, 96: 159-165
- [41] Klaine S J, Alvarez P J J, Batley G E, et al. Nanomaterials in the environment: behavior, fate bioavailability, and effects [J]. Environ Toxicol Chem, 2008, 27: 1825-1851
- [42] Henry T B, Menn F M, Fleming J T, et al. Attributing effects of aqueous C₆₀ nano-aggregates to tetrahydrofuran decomposition products in larval zebrafish by assessment of gene expression [J]. Environ Health Perspect, 2007, 115: 1059-1065
- [43] Saison C, Perreault F, Daigle J C, et al. Effects of core-shell copper oxide nanoparticles on cell culture morphology and photosynthesis (photosystem II energy distribution) in the green alga, *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Aquatic Toxicity, 2010, 96: 109-114
- [44] Yang X Y, Edelmann R E, Oris J T, et al. Suspended C₆₀ nanoparticles protect against short-term UV and fluoranthene photo-induced toxicity, but cause long-term cellular damage in *Daphnia magna* [J]. Aquatic Toxicity, 2010, 100: 202-210
- [45] Canesi L, Fabbri R, Gallo G, et al. Biomarkers in mytilus galloprovincialis exposed to suspensions of selected nanoparticles(nano carbon black, C₆₀ fullerene, nano-TiO₂, nano-SiO₂) [J]. Aquatic Toxicity, 2010, 100: 168-177
- [46] Hao L H, Wang Z Y, Xing B S. Effects of sub-acute exposure to TiO₂ nanoparticles on oxidative stress and histopathological changes in juvenile carp(*Cyprinus carpio*) [J]. Journal of Environmental Science, 2009, 21: 1459-1466
- [47] Li H C, Zhou Q F, Wu Y, et al. Effects of waterborne nano-iron on medaka (*Oryzias latipes*): antioxidant enzymatic activity, lipid peroxidation and histopathology [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2009, 72: 684-692
- [48] Zhu X S, Zhu L, Li Y, et al. Developmental toxicity in zebrafish(*Danio rerio*) embryos after exposure to manufactured nanomaterials: buckminsterfullerene aggregates(*n*C₆₀) and fullerol [J]. Environ Toxicol Chem, 2007, 26(5): 976-979
- [49] Choi J E, Kim S, Ahn J H, et al. Induction of oxidative stress and apoptosis by nanoparticles in the liver of adult zebrafish [J]. Aquatic Toxicity, 2010, 100: 151-159
- [50] Lee S W, Kim S M, Choi J. Genotoxicity and ecotoxicity assays using the freshwater crustacean *Daphnia magna* and the larva of the aquatic midge *Chironomus riparius* to screen the ecological risks of nanoparticle exposure [J]. Environmental Toxicology And Pharmacology, 2009, 28: 86-91
- [51] Lovern S B, Strickler J R, Klaper R. Behavioral and physiological changes in *Daphnia magna* when exposed to nanoparticle suspensions (titanium dioxide, nano-C₆₀, and C₆₀H_xC₇₀H_x) [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 4465-4470
- [52] Li T, Albee B, Alemayehu M, et al. Comparative toxicity study of Ag, Au, and Ag-Au bimetallic nanoparticles on *Daphnia magna* [J]. Anal Bioanal Chem, 2010, 398: 689-700
- [53] Zhu X S, Chang Y, Chen Y S. Toxicity and bioaccumulation of TiO₂ nanoparticle aggregates in *Daphnia magna* [J]. Chemosphere, 2010, 78: 209-215
- [54] Wiench K, Wohlleben W, Hisgen V, et al. Acute and chronic effects of nano- and non-nano-scale TiO₂ and ZnO particles on mobility and reproduction of the freshwater invertebrate *Daphnia magna* [J]. Chemosphere. 2009, 76: 1356-1365
- [55] Handy R D, Henry T B, Scown T M, et al. Manufactured nanoparticles: their uptake and effects on fish- a mechanistic analysis [J]. Ecotoxicology, 2008, 17: 396-409
- [56] Zhu X S, Zhu L, Lang Y P, et al. Oxidative stress and growth inhibition in the freshwater fish *Carassius auratus* induced by chronic exposure to sublethal fullerene aggregates [J]. Environ Toxicol Chem, 2008, 27: 1979-1985
- [57] Zhu S Q, Oberdörster E, Haasch M L. Toxicity of an engineered nanoparticle (fullerene, C₆₀) in two aquatic species, *Daphnia* and *Fathead minnow* [J]. Marine Environ. Res, 2006, 62: S5-S9
- [58] Cheng J P, Flahaut E, Cheng S H. Effects of carbon nanotubes on developing zebrafish (*Danio rerio*) embryos [J]. Environ Toxicol

- Chem, 2007, 26(4): 708-716
- [59] Petit A N, Eullaffroy P, Debenest T, et al. Toxicity of PAMAM dendrimers to *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Aquatic Toxicity, 2010, 100: 187-193
- [60] Aruoja V, Dubourguier H C, Kasemets K, et al. Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407: 1461-1468
- [61] Franklin N M, Rogers N J, Apte S C, et al. Comparative toxicity of nanoparticles ZnO, bulk ZnO, and ZnCl₂ to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): the importance of particle solubility [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 8484-8490
- [62] Ringwood A H, McCarthy M, Bates T C, et al. The effects of silver nanoparticles on *Oyster embryos* [J]. Marine Environ Research, 2010, 69: S49-S51
- [63] Baun A, Sørensen S N, Rasmussen R F, et al. Toxicity and bioaccumulation of xenobiotic organic compounds in the presence of aqueous suspensions of aggregates of nano-C₆₀ [J]. Aquatic Toxicity, 2008, 86: 379-387
- [64] Sun H, Zhang X, Zhang Z, et al. Influence of titanium dioxide nanoparticles on speciation and bioavailability of arsenite [J]. Environmental Pollution, 2009, 157: 1165-1170
- [65] Kim K T, Klaine S J, Lin S, et al. Acute toxicity of a mixture of copper and single-walled carbon nanotubes to *Daphnia magna* [J]. Environ Toxicol Chem, 2010, 29: 122-126
- [66] Kim K T, Edgington A J, Klaine S J, et al. Influence of multiwalled carbon nanotubes dispersed in natural organic matter on speciation and bioavailability of copper [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43: 8979-8984
- [67] Yang K, Zhu L Z, Xing B S. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40: 1855-1861
- [68] Hu X L, Liu J F, Mayer P, et al. Impacts of some environmentally relevant parameters on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to aqueous suspensions of fullerene [J]. Environ Toxicol Chem, 2008, 27: 1868-1874
- [69] Roberts A, Mount A S, Seda B, et al. *In vivo* biomodification of lipid-coated carbon nanotubes by *Daphnia magna* [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 3025-3029
- [70] Hartmann N B, Kammer F V, Hofmann T, et al. Algal testing of titanium dioxide nanoparticles-testing considerations, inhibitory effects and modifications of cadmium bioavailability [J]. Toxicology, 2010, 269: 190-197
- [71] Yan X M, Zha J M, Shi B Y, et al. *In vivo* toxicity of nano-C₆₀ aggregates complex with atrazine to aquatic organisms [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55: 339-345

ECOTOXICOLOGY OF NANOMATERIALS ON AQUATIC ORGANISMS

LI Jing HU Xialin CHEN Qiqing YIN Daqiang

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

ABSTRACT

Nanomaterials are inevitably released into the aquatic environment due to their increasing production and application. The ecotoxicology of nanomaterials to aquatic organisms has evoked extensive concerns recently. Aqueous dispersions or suspensions are considered to be the most environmentally relevant forms of nanomaterials. Dispersion, aggregation and bioaccumulation of nanomaterials in the aqueous environment determine the ecotoxicology of nanomaterials. This review summarized the behavior, bioaccumulation mechanisms and aquatic toxicity of nanomaterials, particularly the effects of nanomaterials on the ecotoxicology of other toxic pollutants. Finally, the prospect in this research field was discussed.

Keywords: nanomaterials, aquatic organisms, bioaccumulation, ecotoxicology.