

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020081301

杨晓月, 程和发. 水体中金属(氧化物)纳米颗粒的环境行为与污染控制研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(2): 436-449.

YANG Xiaoyue, CHENG Hefa. Research progress in the environmental behavior and pollution control of metal and metal oxide nanoparticles in water[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(2): 436-449.

水体中金属(氧化物)纳米颗粒的环境行为 与污染控制研究进展*

杨晓月 程和发**

(北京大学城市与环境学院, 地表过程与模拟教育部重点实验室, 北京, 100871)

摘要 金属(氧化物)纳米材料在生产使用过程中, 可以通过各种途径进入到水环境中, 对水生生物、生态环境和人体健康产生威胁. 理解纳米颗粒在水体中的环境行为, 对于评估纳米材料的归趋及其对环境和人体的健康风险至关重要. 本文概述了金属(氧化物)纳米颗粒的性质、来源和毒性危害, 汇总了表征纳米颗粒浓度、粒径及形貌的分析方法与技术, 分析了它们在水环境中的环境行为以及影响其稳定性的主要环境因素, 并总结了水体中金属(氧化物)纳米颗粒的去除方法和效果的最新研究进展. 随着金属(氧化物)纳米材料的广泛应用, 未来有必要加强对自然水体中纳米颗粒环境行为的研究, 并系统开展纳米颗粒健康风险评估工作, 为预测纳米材料进入水环境后的归趋和风险提供科学依据.

关键词 金属(氧化物)纳米颗粒, 分析技术, 环境行为, 毒理效应, 污染控制.

Research progress in the environmental behavior and pollution control of metal and metal oxide nanoparticles in water

YANG Xiaoyue CHENG Hefa**

(MOE Laboratory for Earth Surface Processes, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing, 100871, China)

Abstract: Metal and metal oxide nanoparticles (Me(O) NPs) can enter the water environment in various ways, posing a potentially significant threat to aquatic organisms, the ecological environment, and human health. Understanding the environmental behavior of Me(O) NPs in water is essential for assessing their fate and risk to the environment and human health. This review summarizes the property, sources and toxicity of Me(O) NPs, as well as the analytical techniques for characterizing the concentration, size and morphology of Me(O) NPs. The environmental behavior of Me(O) NPs in water and the key environmental factors that affect their stability are discussed. The latest research progress in the methods for removal of Me(O) NPs from water and their performances are also presented. With the widespread application of Me(O) NPs, it is necessary to strengthen the research on the environmental behavior of Me(O) NPs in natural aquatic environment and systematically assess the health risk of Me(O) NPs. Such knowledge will lay the scientific foundation for predicting the fate and risk of Me(O) NPs released into the aquatic environment.

Keywords: metal and metal oxide nanoparticles, analytical technique, environmental behavior, toxicological effect, pollution control.

2020年8月13日收稿 (Received: August 13, 2020).

* 国家自然科学基金 (41725015, 41673089) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41725015, 41673089).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: (010)62761070, E-mail: hefac@pku.edu.cn

纳米材料是指三维空间中至少有一维处于纳米量级(1—100 nm)的材料^[1]。纳米材料具有不同于传统物质的独特性质,使其在实际生活中得到了广泛应用。在实际应用时,通常会对纳米颗粒进行表面修饰,调整其光谱特征、亲水性与疏水性等性质,改变电子供体与电子受体或提供新的活性位点,以达到特定效果^[2]。随着纳米技术的发展与纳米材料的大量使用,纳米颗粒向环境中的排放量日益增加^[3]。纳米材料在生产、运输、消费和处置的各个阶段,都有可能通过溢出、泄漏、废弃和排放等方式进入到自然环境(尤其是水环境)中^[3-4]。例如,Xu等^[5]在海上水产养殖场的5种海洋软体动物(牡蛎、贻贝、扇贝、蛤和舟贝)体内均检测到了钛、铜、锌和银纳米颗粒,且这些纳米颗粒在动物体内的颗粒浓度高于其在海水中的浓度,表明释放到环境中的纳米颗粒可以进入生物体,并在生物体内进行累积。纳米颗粒对生物体的毒性,及其可能引起的环境风险和人体健康危害受到广泛关注,已成为当前研究的热点之一。为确保纳米材料的安全使用,欧洲化学品管理局(ECHA)于2012年成立专家小组。2018年12月,欧盟委员会颁布REACH法规修订案(COMMISSION REGULATION (EU) 2018/1881),明确了对纳米材料的新要求^[6]。尽管该法规在规范纳米材料注册信息、增强安全性监管方面发挥了重要作用,但由于纳米材料种类多、用量大,其可能引起的环境风险和健康问题依旧不容忽视^[7-8]。因此,了解其环境行为及对生态环境和人体健康的危害对评估纳米颗粒的生态风险、制定污染防控措施等具有重要意义。

国内外专家学者已对现有文献中金属(氧化物)纳米颗粒的检测方法、稳定性和生态毒性等情况进行了总结^[9]。例如,de le Calle等^[10]对2006至2015年间金属(氧化物)纳米颗粒表征技术及环境样品的制备方法进行了汇总。Shevlin等^[9]总结了水生系统中金属纳米颗粒的归趋。Dubey等^[11]综述了银纳米颗粒在细胞、亚细胞、生物分子和表观遗传水平上的毒性及其分子机制。现有研究表明,纳米颗粒的环境转化、归趋、形态和毒性等因素对其环境与健康风险具至关重要的影响^[12]。

本文在这些已有研究的基础上,基于国内外最新研究进展,针对水体中金属(氧化物)纳米颗粒环境行为及污染控制的研究进展进行了系统性总结。论文首先介绍了金属(氧化物)纳米颗粒的基本信息,包括性质、来源、分析方法与技术,然后在此基础上分析了这类纳米颗粒在水体中的环境行为与主要影响因素,总结了其环境风险和对人体的健康危害,并汇总了水体中金属(氧化物)纳米颗粒去除方法和效果的研究进展。最后,探讨了目前研究中存在的一些不足以及未来应加强的研究方向。

1 水体中金属(氧化物)纳米颗粒的来源(Source of Me(O) NPs in water)

水体中纳米颗粒的来源可以分为天然源和人为源两个方面。在自然水体中,某些金属离子可以通过生物作用或天然转化形成纳米尺寸的天然有机胶体^[13]。例如,Yin等^[14]证实了在葡萄孢菌胞外区域中银离子可以被还原为银纳米颗粒,并阐明了微生物对银纳米颗粒的生物合成机理。此外,Yin等^[15]首次提出在自然光照射条件下,水中的金离子和银离子可以被溶解性有机质还原为金、银纳米颗粒。人为源纳米颗粒是指人类活动产生的纳米尺寸的颗粒物,如人工合成的各种纳米材料的生产和使用,包括有机纳米材料和无机纳米材料。其中,有机纳米材料主要包括各种碳纳米材料等,而无机纳米材料主要包括金属(氧化物)纳米颗粒等^[16]。无机纳米颗粒,尤其是金属(氧化物)纳米颗粒,应用较为广泛。例如,二氧化钛纳米颗粒和银纳米颗粒是最常用的纳米材料,它们在健康、环境和工业等领域发挥着多种功能^[17]。银纳米颗粒具有抗菌性能,被广泛应用于纺织品杀菌除臭。研究发现,洗涤过程会造成纺织品上银纳米颗粒的释放,导致银纳米颗粒直接或间接(通过污水处理)进入水环境中^[18]。因此,日常生活必不可少的衣物和床上用品等都可能成为银纳米颗粒潜在的释放源。由于人为源纳米材料种类多、使用量大,其引起的环境和健康问题受到人们越来越多的关注。

2 金属(氧化物)纳米颗粒的分析方法与技术 (Analytical methods and techniques for characterizing Me(O) NPs)

随着现代分析技术的发展,人们能更直观、清晰、准确地表征和分析纳米颗粒的成分、浓度、粒径和形貌,这些信息为纳米颗粒的研究提供了坚实的技术支撑。目前,纳米颗粒表征的分析技术主要包括电子显微镜技术、动态光散射、分光光度法和电感耦合等离子体质谱等^[19]。电子显微镜可以通过成像技术直观地表征纳米颗粒的尺寸和形貌,但应用其测定水体中的纳米颗粒时,需提前进行样品制备,不能实

现样品的及时表征,且成本较高.使用动态光散射测量纳米颗粒时,常假设纳米颗粒为规则的球体.而实际上,人工合成的纳米颗粒表面通常存在功能基团,且形态不完全规则,而天然纳米颗粒通常以粒径不均一、非球形的不规则形态存在于水体中.这些因素均会导致纳米颗粒的测定结果出现偏差,不能准确反映其实际粒径及浓度.紫外-可见分光光度法可以定性测定纳米颗粒的粒径和浓度变化,但不能实现精确化测量.总体而言,这些常用的技术无法表征和定量分析复杂基质中的痕量纳米颗粒,因此,在环境相关浓度下检测纳米颗粒的物理和化学转化是一个巨大的挑战.近年来发展起来的单颗粒电感耦合等离子体质谱技术弥补了这方面的不足^[20].表1列出了检测与表征金属(氧化物)纳米颗粒的常用分析方法,这些方法单独使用时均无法实现充分检测和定量表征.因此在实验室研究中,通常结合多种分析方法和技术来全面获取纳米颗粒成分、粒径、浓度和形貌等信息^[9,21].

表 1 金属(氧化物)纳米颗粒检测与表征的分析方法

Table 1 Analytical methods for detection and characterization of Me(O) NPs					
方法 Method	元素组成 Elemental composition	形貌 Morphology	颗粒浓度 Particle concentration	粒径 Particle size	参考文献 References
扫描电子显微镜	√	√			[22-23]
透射电子显微镜	√	√		√	[24-26]
动态光散射技术		√		√	[27-28]
纳米粒子跟踪分析		√	√	√	[7, 26]
紫外-可见分光光度法	√	√	√		[26, 29]
单颗粒电感耦合等离子体质谱法	√		√	√	[21, 25, 30]

注:√表示可以获取相关信息. Note: √ means the relevant information can be acquired.

2.1 电子显微镜技术

扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)的工作原理是用聚焦的高能电子束轰击扫描样品表面,逐点激发样品并产生物理信号,这些反映样品表面特征的信号通过检测器接收、检测、放大、调制等步骤后,最终成为显示系统可以观察到的图像.其图像的放大倍数通常为几十倍到几十万倍,且可以连续调整.此外,SEM还具有景深大、分辨率高、图像立体感强、样品室空间大等优点.在使用SEM进行表征时,二次电子信号可以实现表面形貌分析,而背散射电子信号可以实现表面成分分析^[19].透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)的分辨率比SEM更高,可以观察到样品内部的形态,进行晶体结构分析,因此常应用于材料科学和纳米技术的研究中.材料科学及分析技术的发展对样品分析提出了更多的要求.为此,人们进行样品测定时,在电子显微镜基础之上不断联合其它技术以完善分析功能,如结合能量色散X射线谱(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)进行样品中元素种类与含量的分析等.

2.2 动态光散射技术

动态光散射技术(dynamic light scattering, DLS)是研究纳米颗粒在液体中动态变化、测量颗粒粒径和分布特征的有效方法.该技术利用液体中运动的颗粒对光的散射作用对其进行测定.颗粒的运动使某一角度接收的光强信号随时间围绕某一平均值涨落.颗粒粒径越小,其在液体中的布朗运动越快,散射光信号的涨落也越快.因此,根据起伏涨落的信息可以得到粒子的扩散速度,进而根据Stokes-Einstein方程(公式(1))计算出颗粒的水力直径(D_H)^[31]:

$$D_H = kT/3\pi\eta D$$

(1)

式中, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, η 为介质粘度, D 为粒子的扩散系数.

DLS 技术常用来测定水溶液中纳米颗粒的水力直径和粒径分布,也可以测量 Zeta 电位、绝对分子量等参数.使用 DLS 进行样品分析具有样品制备简单且可回收、测定快速且无接触、测量过程反映样品真实状态、能够得到样品的实时动态变化情况等优点.同时,DLS 分辨率较低,且当溶液中存在有粒径差异的纳米颗粒时,无法实现精确的表征,需要在测量前对具有多重粒径的颗粒进行分离.此外,测试过程中纳米颗粒的沉降会影响测定,多重光散射问题也会影响对纳米颗粒粒径测定的精度.

2.3 紫外-可见分光光度法

紫外-可见分光光度法 (ultraviolet-visible Spectroscopy, UV-vis) 利用价电子在不同能级之间跃迁产生的光吸收情况来进行物质吸光度的测定. 物质中的分子和原子只能吸收某些特定波长的光, 不同物质的吸收曲线和吸收波长不同, 由此可以进行物质的定性分析. 利用在特征波长处吸光度和朗伯-比尔 (Lambert-Beer) 定律可以进行物质的定量分析^[32]:

$$A = abc$$

(2)

式中, A 为吸光度, a 为摩尔吸光系数, b 为吸光层厚度, c 为吸光物质的浓度. 在吸光层厚度一定时, 物质的吸光度与其浓度呈正比.

紫外-可见吸收光谱具有操作简便、分析快速、分析成本低等优点, 常被用来定性观察纳米颗粒的粒径和浓度变化. 在定量分析纳米颗粒时, 紫外-可见吸收光谱的分辨率和准确性通常不能满足精细分析的要求, 因此一般不会被单独用于纳米颗粒的定量分析.

2.4 电感耦合等离子体质谱法

单颗粒电感耦合等离子体质谱 (single particle inductively coupled plasma mass spectrometry, SP-ICP-MS) 能够实现金属(氧化物)纳米颗粒的检测、表征和定量分析, 该技术能够同时获得纳米颗粒组成、粒径大小和粒径分布、颗粒浓度和溶解性金属浓度等信息^[33-34]. 在进行样品检测时, 样品溶液首先通过引入系统形成气溶胶, 之后在等离子体内进行原子化和离子化, 随后经质量分析器根据离子的质荷比 (即元素质量数) 选择后, 到达检测器得到脉冲峰, 完成定性和定量分析. 脉冲峰的强度反映纳米颗粒的种类和尺寸, 脉冲峰的数量代表颗粒浓度, 脉冲峰背景强度反映溶解性离子浓度^[35-36]. 使用已知颗粒浓度的纳米颗粒标准溶液, 根据溶液进样速率及其在单位时间内的脉冲信号数量, 利用公式 (3) 得出传输效率, 然后使用一系列标准溶液, 根据公式 (4) 和 (5) 可以计算出质量与信号强度的关系^[36]. 假设纳米颗粒为圆球型, 在已知元素质量分数和离子化效率时, 可以用公式 (5) 和 (6) 计算得出纳米颗粒的粒径. 相关计算公式如下:

$$F = \varepsilon Q N t_d$$

(3)

$$W = C_{\text{std}} \varepsilon Q t_d$$

(4)

$$m_p = f^{-1} [(I_p / \eta_i - b) / m]$$

(5)

$$d = \sqrt[3]{6m_p / \pi \rho}$$

(6)

其中, F 为信号数量; ε 为传输效率; Q 为进样速率; N 为纳米颗粒的颗粒浓度; t_d 为设定的驻留时间; W 为元素质量; C_{std} 为标准溶液的质量浓度; m_p 为所测样品的单个颗粒质量; f 为测量元素质量占所测试纳米颗粒单个颗粒质量的质量分数; I_p 为仪器检测的单个纳米颗粒的信号强度; η_i 为纳米颗粒的离子化效率; m 为标准曲线的斜率; b 为标准曲线的截距; d 为样品颗粒的直径; ρ 为该颗粒的密度.

SP-ICP-MS 是一种灵敏度高、检出限低 ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级) 的技术, 具有样品制备简单、线性范围广 (9 个数量级)、直观性强、分析快速、测定信息全面等优点^[33, 37-38]. SP-ICP-MS 可以用于实际环境样品中痕量级 ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 纳米颗粒的定量分析和表征^[28, 39-40], 满足纳米颗粒在天然水体中的环境行为和归趋分析的需求^[37, 41]. 巢静波等^[42]建立了使用 SP-ICP-MS 测定金纳米颗粒的颗粒浓度及粒径的方法, 并发现传输效率计算方式和驻留时间等因素对测试结果有较大影响. 因此, 在测试前应根据样品类型、粒径等信息将仪器和软件调整到最佳状态, 并确保在测试中保持稳定的传输效率. 在使用 SP-ICP-MS 检测纳米颗粒的粒径时, Lee 等^[43]开发了一种计算粒径检出限的方法, 并将其应用于 40 种不同元素. 研究发现, 不同元素的粒径检出限有很大不同: Ta、U、Ir、Rh、Th、Ce 和 Hf 元素的粒径检出限 $\leq 10 \text{ nm}$, Bi、W、In、Pb、Pt、Ag、Au、Ti、Pd、Y、Ru、Cd 和 Sb 元素的粒径检出限在 11—20 nm 范围内, Ni、Cu、Mg、Zn 和 Ti 元素的粒径检出限在 21—80 nm 之间, 而 Se、Ca 和 Si 元素的粒径检出限大于 200 nm. 在使用 SP-ICP-MS 测定纳米颗粒粒径分布的研究中, 各元素粒径检测限与 Lee 等计算的数值基本一致^[44-45]. 此外, 仪器灵敏度、纳米颗粒密度和背景噪声等因素也会影响粒径检出限. Hadioui 等^[30]将离子交换树脂与 SP-ICP-MS 联合使用, 消除了溶解的金属离子对金属(氧化物)纳米颗粒检测的干扰, 为检测高溶解金属(氧化物)纳米颗粒提供了可行的方法. 目前 SP-ICP-MS 已经发展成为在极低浓度下对金属(氧化物)纳米颗粒进行定量分析和表征的强大工具.

除单颗粒模式外,粒径分离技术与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)的联用也可以实现水体中金属(氧化物)纳米颗粒的检测。周小霞等^[46]综述了近年来能实现环境中金属(氧化物)纳米颗粒高灵敏度检测的粒径分离技术,如色谱分离、场流分离和电泳分离等。色谱分离技术是根据不同物质在同一固定相和流动相体系中的分配系数不同,来实现复杂混合物中各物质分离的方法,包括高效液相色谱、尺寸排阻色谱、流体动力色谱和薄层色谱等。例如,Zhou 等^[47]将尺寸排阻色谱和 ICP-MS 联用,开发了复杂水环境和生物基质中痕量金属纳米颗粒的组成鉴定、质量定量和粒径表征的方法。与 TEM 等方法相比,该方法可以更快地对金属纳米颗粒进行测定,并且具有更高的质量灵敏度(对于金和银纳米颗粒为 1 pg)和粒径鉴别灵敏度(0.27 nm)。

电泳分离是指在电场的作用下,带电颗粒向着与其电荷相反方向移动并根据不同迁移速度(与颗粒荷质比有关)分离开来的现象。其中,凝胶电泳和毛细管电泳常用于金属(氧化物)纳米颗粒的分离。凝胶电泳操作简便、分离量较大,但分辨率较低。毛细管电泳的分离速度快、效率高、所需样品量少,因此应用更广泛。在经过毛细管电泳实现粒径分离后,可以通过紫外-可见吸收、荧光等手段进行检测,也可以与高灵敏度检测技术(如 ICP-MS)联用进行定量和表征。例如,Qu 等^[48]开发了将毛细管电泳与 ICP-MS 联用进行银离子和银纳米颗粒定量测定的方法,该方法的检出限为 $0.03 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (银离子)和 $0.05 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (银纳米颗粒)。

场流分离(Field-flow fractionation, FFF)是指不同物质在一定物理场作用下,基于载流液完成分离的过程。常用的场流分离技术包括沉降场流分离、热场流分离、流场流分离、电场流分离、磁场流分离和重力场流分离等。FFF 分辨率高(1—100 nm 的纳米颗粒均适用)、无需固定相,并可与 TEM、DLS、UV-vis 等仪器联用进行样品检测。其中,流场流分离和沉降场流分离与 ICP-MS 的联用常用于环境样品中金属(氧化物)纳米颗粒的分离以及定量和粒径的测定。例如,Tan 等^[20]开发了将中空纤维流场流分离、微型树脂柱和 ICP-MS 联用进行检测的在线耦合系统,并记录了 $10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 银纳米颗粒在复杂基质中的聚集和小颗粒形成的过程。上述粒径分离技术与高灵敏的 ICP-MS 检测技术的在线联用为全面、准确地定量分析和表征金属(氧化物)纳米颗粒提供了有力的技术支撑。值得指出的是环境水体中的纳米颗粒通常具有复杂性、多样性,因此需要认真准备样品并使用多种分离和分析方法,获取多项样品信息,综合多类数据进行验证。

3 金属(氧化物)纳米颗粒在水体中的环境行为及主要影响因素 (Environmental behavior of Me (O) NPs in water and the key impact factors)

3.1 纳米颗粒在水体中的稳定性

纳米材料具有许多独特的物理化学特性,又称作纳米效应^[16]。当纳米颗粒释放到环境后,这些具有较高表面活性的纳米颗粒,易于和复杂环境中的物质相互作用,使其表面结构发生变化,从而发生一系列较为独特的环境行为^[49-51]。

纳米颗粒在水体中稳定分散时是胶体体系,而纳米胶体的布朗运动可能导致颗粒碰撞,使其发生聚集。水体中的成分,如天然有机质,也会与纳米颗粒发生相互作用,从而影响纳米颗粒的环境行为^[52-53]。随着纳米颗粒的聚集,整体尺寸变大,其扩散系数随之变小,聚集速度逐渐减慢,可以达到新的分散平衡。但是,当聚集体达到临界质量时,会发生重力沉降,此时纳米颗粒在水体中发生显著的垂直迁移并最终沉降到沉积物中^[54]。纳米颗粒在沉积物中可能与其它物质发生化学反应,使其稳定在沉积物中,或被生物体吸收摄入,进而通过生物过程改变其表面性质^[55]。纳米颗粒在水体中的稳定性和环境行为很大程度上决定了其在水体中的归趋^[56]。

影响金属(氧化物)纳米颗粒在水环境中稳定性和归趋的物理过程主要有分散、均相聚集、异相聚集、吸附和沉降等。在水体中,纳米颗粒的布朗运动影响着其自身的分散,可以用布朗运动的动力学过程进行描述。同时,纳米颗粒的性质(如:表面性质、密度和质量等)和水体的理化条件(如:pH 值、离子强度和有机质含量等)也会影响纳米颗粒的分散情况^[57]。表面稳定的金属(氧化物)纳米颗粒可能会在自然水体中持久存在并广泛扩散,随着纳米颗粒浓度的稀释,其对水生系统的潜在危害也因此降低。与此同时,具有相似性质的纳米颗粒在水体中可能通过碰撞等形式发生相互作用,形成较大的团簇,并通过

范德华力、化学键或静电作用保持在一起,这个过程就是纳米颗粒的聚集(均相聚集)行为^[28]. 在天然水体中,天然胶体(如:病毒、细菌、蛋白质等)的浓度通常比纳米颗粒高几个数量级,因此均相聚集不可能控制颗粒间的碰撞,而异质聚集可能更为重要^[58]. 当水体中的物质附着在纳米颗粒的表面,伴随它们移动或静止时,可能会发生吸附作用^[28]. 吸附作用可以在一定程度上改变纳米颗粒的表面性质,从而影响其环境行为,例如:在水体中存在的天然有机质可能会阻止纳米颗粒的聚集^[59]. 当纳米颗粒聚集后,其粒径和密度可能增加,并在重力作用下发生沉降. 沉降过程是去除水体中纳米颗粒的关键机制之一,在其归趋研究中至关重要^[60].

影响金属(氧化物)纳米颗粒稳定性和归趋的化学和生物过程主要有光化学反应、氧化-还原反应、溶解、沉淀、形态改变和生物转化等. 在太阳辐照下,天然有机质可以参与银纳米颗粒的光反应过程,并通过多种机制使纳米颗粒的光反应减速^[61]. 在其它环境条件下,纳米颗粒可以通过发生氧化-还原反应释放金属离子^[62]. 对于可溶解的金属(氧化物)纳米颗粒(例如:银纳米颗粒和氧化锌纳米颗粒),其表面离子可以通过溶解过程释放到环境中,导致颗粒的直径不断减小^[30,63]. 沉淀是溶解的逆过程,是指溶解的金属离子聚集形成固相,并从溶液中沉降出来的过程. 在自然水体中,由于存在大量的其它物质,可以与已溶解的金属离子相互作用,推动杂聚体的形成,导致沉淀过程几乎不会发生. 金属(氧化物)纳米颗粒与其它分子或离子相互作用时,其表面经过转化或修饰后会形成化学组成相同但形态与表面性质不同的纳米颗粒^[26-27]. 生物转化也可以导致纳米颗粒自身性质发生改变,例如,银离子可以被微生物还原形成银纳米颗粒^[24]. 此外,滤食生物也可以通过消化去除金属(氧化物)纳米颗粒的表面涂层,使原始颗粒暴露于环境中,从而影响其环境行为^[55].

综上所述,物理、化学和生物过程都可以对自然水体中纳米颗粒的行为和归趋产生重要的影响(表2). 自然环境是动态和复杂的,因此这些过程不是单独或按顺序发生,例如,银纳米颗粒在环境中可能会出现氧化溶解、硫化、氯化 and 光还原等4种环境行为^[12]. 总体来看,异质聚集、沉降和溶解通常主导水环境中金属(氧化物)纳米颗粒的去除^[58,64-65]. 在自然水体中,稳定的纳米颗粒能传播更远的距离,从而带来更大区域的环境风险. 当纳米颗粒发生聚集时,会减弱颗粒的分散性和迁移性,并增加其沉降至沉积物的可能性,进而导致其生物可利用性降低,同时,大量聚集会限制其直接穿过细胞壁/膜的可能性,从而阻止其吸收^[66]. 当纳米颗粒发生溶解时,会向水体中释放游离的金属离子,这些金属离子可以进入水生生物中并通过食物链富集进入到人类体内,增强金属(氧化物)纳米颗粒的生物可利用性与危害(非纳米颗粒形态). 相反,天然有机质吸附到纳米颗粒表面后,可以抑制金属离子的溶解与释放,进而降低其生物可利用性.

表 2 金属(氧化物)纳米颗粒在天然水体中的环境过程及其对纳米颗粒归趋的影响

Table 2 The environmental processes of Me(O) NPs in natural aquatic environment and their impact on the fate of Me(O) NPs

环境过程 Environmental process	成因 Contributing factor	对纳米颗粒归趋的影响 Impact on the fate of Me(O) NPs	影响程度 Impact degree	参考文献 References
分散	布朗运动	浓度稀释, 迁移性增加	一般	[67–68]
均相聚集	颗粒碰撞	不可逆聚集, 迁移性降低	弱	[69–70]
异相聚集	颗粒碰撞	与水体中的物质聚集, 迁移性降低	强	[65, 71]
吸附	表面作用	表面形态改变, 生物可利用性降低	一般	[26, 50]
沉降	重力沉降	从水体中沉出, 生物可利用性降低	强	[26, 54]
溶解	固相溶解	离子释放, 离子的生物可利用性增强	强	[50, 68, 72]

3.2 影响纳米颗粒稳定性的主要环境因素

金属(氧化物)纳米颗粒的化学性质、晶体结构、粒径大小和表面电荷等性质决定了其在水体中的行为,同时,环境因素也会对纳米颗粒的行为产生影响^[2,54,73-74]. Derjaguine Landaue Verwaye Overbeek (DLVO)理论分析表明,在双电层压缩、电荷中和和范德华力吸引的共同作用下,水体中的纳米颗粒可能发生聚集^[75].

在不同 pH 值条件下,纳米颗粒的表面电荷会发生改变,这会对其在水体中的环境过程产生影响,

进而改变其稳定性. 研究表明,随着水体 pH 值升高,纳米颗粒表面电荷在某个 pH 值(即零电荷点)时实现由正转负. 纳米颗粒在其零点电荷附近时,静电斥力会减弱,因此容易发生聚集^[74,76-77]. 例如, Peng 等^[70]研究发现,氧化锌纳米颗粒在 pH 值为 7.82、8.77 和 11.26 条件下能稳定分散,这是由于这 3 个 pH 值远离氧化锌的零电荷点. 当溶液的 pH=9.90,接近于其零电荷点时,氧化锌纳米颗粒因静电斥力减弱开始形成聚集物并在 15 min 内迅速沉淀^[70].

离子强度通过改变电荷中和作用对金属(氧化物)纳米颗粒的环境行为产生影响^[78]. Ren 等^[59]研究发现,在高电解质浓度下(尤其是钙离子),有机质所含的长链脂肪族化合物易于形成钙桥,从而增加了二氧化钛纳米颗粒聚集体的流体力学直径. 因此,二氧化钛纳米颗粒容易在高硬度水质区域聚集并沉降. Yang 等^[63]发现,铜纳米颗粒容易在天然海水中聚集,并迅速将铜离子释放到海水中. 离子所带电荷也可以影响纳米颗粒的稳定性:阳离子所带的电荷越高,双电层厚度越小,纳米颗粒之间的静电斥力越低,越容易发生聚集,稳定性越差^[79].

天然有机质可以通过提供负电荷或包裹在纳米颗粒表面来改变纳米颗粒的表面电荷分布,影响其空间位阻和静电斥力,降低纳米颗粒在水体中的聚集^[80-81]. 同时,对于可溶解的纳米颗粒(例如,氧化铜纳米颗粒和氧化锌纳米颗粒),其在水体中稳定性的增强有利于颗粒的溶解^[68,72]. 在天然有机质存在的情况下,纳米颗粒表面还可能发生氧化和硫化等转化过程^[50]. Zou 等^[82]研究了天然有机质对银纳米颗粒稳定性的影响,发现天然有机质可以抑制银纳米颗粒聚集并将其还原为银离子,其中的富硫成分对银纳米颗粒的亲和力较高,能够诱导银纳米颗粒向硫化银转化. 此外,天然有机质可以作为光敏化剂,在太阳光照射下产生高活性的自由基,例如单线态氧、羟基自由基、超氧自由基等. 这些活性自由基可以和水体中存在的纳米颗粒(特别是经过特定修饰的纳米颗粒)发生一系列的反应,影响纳米颗粒的物理、化学和生物过程,进而改变其稳定性^[61].

4 金属(氧化物)纳米颗粒的生态环境和人体健康危害 (Hazard of Me(O) NPs on the environment and human health)

纳米颗粒具有较强的表面活性,会影响细胞、亚细胞和蛋白质的生理活性,甚至造成细胞死亡^[39,83]. 纳米颗粒可以造成细胞膜损伤,进入并破坏相应细胞(如神经细胞等),还会引起氧化应激及炎症等反应、DNA 突变、蛋白质变性和线粒体损伤等,使酶活性降低,影响功能蛋白正常表达,降低免疫力^[84-85]. 研究发现,纳米颗粒对人体神经系统、生殖系统和免疫系统等均有不同程度的危害^[86-87]. 近年来,学者们通过毒性测试、组织病理学和蛋白质组学等方式,研究了纳米颗粒对微生物、植物、动物及其组织(如细胞)的暴露及毒性,并提出了细胞氧化应激的产生、营养元素水平的变化和机械损伤等多种作用机制来解释纳米颗粒对生物体的毒性和损伤^[39,86,88].

毒性测试可以在细胞培养物(体外)和活生物体(体内)中进行. 纳米颗粒的大多数毒性测试是在体外进行的,使用的是从不同部位(例如:脑、肺、心脏、皮肤和肝脏)提取的哺乳动物细胞进行培养与暴露. Hu 等^[89]研究了银纳米颗粒和硝酸银对人体胚胎干细胞发育的影响,发现两种形式的银均影响肝标志物的表达,并改变了糖原的贮藏,损害了肝细胞的生成和功能. 此外,心肌细胞中心脏标志物的表达也受到了影响. 这些发现表明人体中银纳米颗粒的暴露会产生发育毒性,尤其是在胚胎早期. Zhang 等^[86]使用成熟和发育阶段的大鼠大脑皮层神经元研究了银纳米颗粒的神经毒性,发现暴露 24 h 后,银纳米颗粒会导致成熟神经元的颗粒状骨架结构带有一些断裂的突触,而在暴露 7 d 后,神经元的生长受到抑制,说明银纳米颗粒具有潜在的神经毒性,且粒径为 20 nm 的银纳米颗粒毒性比 70 nm 的毒性强. Liu 等^[83]通过使用大鼠肝细胞开展的体外实验表明,BRL-3A 细胞暴露于氧化铜纳米颗粒中 24 h 后,会产生过量活性氧,从而导致线粒体膜电位降低,进而通过诱导凋亡导致细胞死亡. 值得指出的是尽管体外试验比体内试验成本低,并且可以在更短的时间内获得结果,但仅基于体外试验不能准确推断出纳米颗粒对人类健康的潜在影响^[17].

体内测试可以在水生生物中进行,并由此反映金属(氧化物)纳米颗粒对水环境的影响;也可以在大鼠、小鼠等哺乳动物体内进行,从而更准确地反映纳米颗粒对人体健康的影响. Miao 等^[90]发现在水生系统中,氧化铜纳米颗粒的长期暴露会导致群落结构转变. 此外,淡水中的生物膜对氧化铜纳米颗粒高

度敏感,即使在环境相关浓度下,其功能也会受到影响. Du 等^[91]通过观察水生真菌与杨树叶凋落物在 45 d 内的分解过程,研究了氧化锌纳米颗粒的生态毒理风险. 研究表明,氧化锌纳米颗粒减少了真菌生物量,并对微生物酶的活性有负面影响,从而导致凋落物分解率显著降低. Xiang 等^[84]发现,银纳米颗粒会导致淡水鲤膜流动性降低,并抑制酶活性,影响鱼膜的正常功能. 此外,银纳米颗粒还会引起片状细胞的毒性反应,包括基底膜变薄,畸形和发炎等. Hashem 等^[87]通过大鼠连续 90 d 口服实验发现,长时间暴露于二氧化钛纳米颗粒会导致其白细胞、血小板和淋巴细胞减少,且在脾组织和骨髓中观察到不同的病理学扰动,导致血液毒性、遗传毒性和免疫毒性发生改变. Isoda 等^[92]在针对小鼠的体内研究发现,虽然在金纳米颗粒单独作用时未观察到肝毒性或肾毒性,但粒径为 10 nm 的金纳米颗粒可以与其它药物(顺铂、5-氨基水杨酸等)发生相互作用而导致潜在的肾毒性. 该发现为纳米颗粒未明确的潜在生物毒性敲响了警钟.

纳米颗粒的健康风险不仅取决于其生物毒性,也与其在水环境中的形态、浓度、迁移转化以及其它复杂的环境条件有密切关系^[71,93]. 这些因素包括:(1)粒径,随着纳米颗粒粒径的减小,纳米颗粒对细胞的毒性会增加^[57];(2)颗粒电荷,带正电的纳米颗粒可以与带负电的生物表面相互作用,因此毒性更高;(3)溶解离子,较高的溶解离子浓度通常会导致更高的毒性^[79]. 当纳米颗粒物释放到环境中后,在环境介质中酸碱度、离子强度、电荷和溶解性有机质等诸多因素的影响下,会出现一系列环境行为(如聚集、分散和螯合等),从而改变纳米颗粒的毒性^[94]. 此外,当纳米颗粒与水体中其它物质相互作用时,可能改变它们的理化性质和环境行为,形成复合污染,可能加剧对水生生物的危害. 因此,系统理解金属(氧化物)纳米颗粒在环境中的转化行为及形态变化,掌握环境因素的影响,对于评估、预测和控制纳米颗粒的生态毒性和环境效应至关重要.

5 水体中金属(氧化物)纳米颗粒的去除 (Removal of Me(O) NPs in water)

研究传统水处理和污水处理过程中纳米颗粒的去除情况,对于评估纳米颗粒的环境与健康风险至关重要^[95]. 不同的处理工艺,包括化学混凝、沉淀、生物处理、膜过滤等均对金属(氧化物)纳米颗粒有一定的去除效果.

5.1 化学混凝与沉淀

化学混凝是传统水处理系统的重要流程,是指在投加混凝剂后,胶体粒子及微小悬浮物通过电性中和、吸附架桥和网捕作用而发生聚集的过程^[83]. 一般认为混凝过程包括凝聚和絮凝两个阶段,在凝聚阶段,胶体粒子在短时间内迅速脱稳并凝聚;在絮凝阶段,之前脱稳形成的絮体继续聚集,实现絮体的由小增大^[96]. 混凝效果受纳米颗粒性质(种类、浓度和粒径分布等)、原水水质(浊度、pH 值和水温等)、混凝剂(种类、投加量和投加方式等)和水力条件等因素影响^[61,97-100]. Khan 等^[101]研究发现,溶液 pH 值对纳米颗粒的混凝去除效果有显著影响:使用氯化铁($0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)混凝处理氧化铜纳米颗粒时,在极酸性/碱性条件下,去除率为 10%—60%,而在中性条件下,去除率最高可达 90%. Zhang 等^[97]研究了不同浓度下氯化铝对二氧化钛纳米颗粒的去除效果,发现随着氯化铝浓度的增加,二氧化钛纳米颗粒的去除率呈倒“U”形. 因此,调整混凝过程中混凝剂的剂量对纳米颗粒的去除非常重要,适当的氯化铝浓度可以使去除率达到 90% 以上. 经过混凝过程后,含纳米颗粒的絮凝体沉淀性能良好,可通过沉淀去除^[102]. 此外,纳米颗粒可以在沉淀池中吸附于其它悬浮颗粒或者悬浮微生物表面,之后一起通过沉降的方式从水体中去除^[103]. Sousa 等^[60]使用传统的混凝工艺(混凝/絮凝/沉淀)去除天然地表水中不同的金属(氧化物)纳米颗粒(二氧化钛、银和氧化铜纳米颗粒),结果表明,混凝/絮凝/沉淀过程可以有效地去除天然水中共存的这 3 种纳米颗粒,去除率均高于 93%,其中混凝/絮凝过程中形成的不稳定的纳米有机质聚集体促进了它们的沉淀. Sun 等^[102]使用 4 种常用混凝剂(硫酸铝、氯化铁、聚合氯化铝和聚合硫酸铁)去除水中的银纳米颗粒,发现传统水处理过程(混凝/沉淀)可以有效去除银纳米颗粒并使银离子浓度降至最低. 在最佳条件下(溶液 pH 值为 7.5),使用聚合氯化铝、硫酸铝、氯化铁、聚合硫酸铁的去除率分别为 ~100%、99%、92% 和 91%.

5.2 生物处理

在污水处理时,金属(氧化物)纳米颗粒可以被活性污泥中的悬浮微生物吸附,形成聚集体,并在二

沉池中沉降^[103]. Shi 等^[4]研究发现,在我国北方两个大型污水处理厂中,活性污泥去除了进水中的大部分二氧化钛纳米颗粒(74%—85%).此外,在生物滤池中,生物膜的胞外聚合物也会对纳米颗粒产生静电吸附,通过吸附、沉淀使其被去除.由于纳米颗粒会对微生物的活性(如硝化作用)产生抑制作用,可能导致活性污泥或生物膜系统都无法完全去除金属(氧化物)纳米颗粒^[103].通过生物处理后,大多数纳米颗粒将积聚在生物固体中,需要通过填埋等方式进行后续处理^[104]. Westerhoff 等^[105]在 10 个大型污水处理厂进行的取样分析发现,二氧化钛纳米颗粒容易吸附于悬浮生物物质,可以在二次沉降或膜过滤过程中被去除,且整个生物废水处理过程平均可以去除 98.3% 的二氧化钛纳米颗粒. Westerhoff 等^[104]研究还发现,一些金属(氧化物)纳米颗粒(例如,银、氧化锌或氧化铜纳米颗粒)可能会溶解在废水中,随后通过吸附到可固化的生物质而被去除. Li 等^[106]分析了德国 9 个市政污水处理厂的废水样品,发现机械和生物处理过程可以减少 95% 以上的银纳米颗粒,且不同城市的废水样品经处理后均表现出相似的减少趋势.由于去除的纳米颗粒可能会积聚在污泥或其它生物固体中,这些活性污泥的再利用和后续处置需要进行进一步研究,以防止其二次释放及后续出现生态系统暴露问题.

5.3 膜过滤

膜过滤是水处理过程中的一种高级手段,是以压力为推动力的深度水处理技术.纳滤膜在去除纳米级污染物方面非常有效,但是操作纳滤膜需要高压条件(100—1000 psi).另外,膜的结垢问题导致处理水量降低,因此通常不选择用纳滤膜来处理含纳米颗粒的废水.与纳滤膜相比,超滤膜所需的压力要低很多(5—60 psi),结垢问题也有所减轻^[107].通过膜过滤后,出水中的纳米颗粒能得到有效去除^[64].膜过滤对前期混凝过程形成的矾花也有良好的去除效果,因此在混凝过程后使用膜过滤可以提升纳米颗粒的去除效率^[107-108]. Konsowa 等^[107]通过对比混凝/超滤膜连续系统与混凝系统发现,经过超滤膜处理后,氧化铜纳米颗粒的去除率可以从 87.4% 提升至 94.2%.研究表明,膜过滤方法比传统沉淀方法对纳米颗粒有更好的去除效果^[109].膜过滤不只是机械截流,膜表面与纳米颗粒表面之间还存在一些作用力,会影响去除效果^[110-111].当膜的分离性能受到影响时(如膜不完整、形成污染层或膜堵塞),对纳米颗粒的去除效率会降低^[112].因此,在使用膜过滤时,要注意持续评估膜系统的工作状态. Mehta 等^[22]研究了使用超滤膜去除氧化锌纳米颗粒的有效性,研究发现,在较高颗粒浓度($> 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)下,氧化锌纳米颗粒去除率可以达到 95%—98%. Wang 等^[108]研究发现,将海藻酸钠用作聚氯化铝的助凝剂,对氧化铜纳米颗粒-腐殖酸复合污染物进行预处理,可以提高混凝/超滤膜系统的去除率(氧化铜纳米颗粒被完全去除)并能够有效减少膜的结垢问题,且随着海藻酸钠用量的增加,膜的结垢指数降低.

5.4 水处理和污水处理系统中纳米颗粒的整体去除情况

已有研究表明,在传统水处理过程中,纳米颗粒可以得到不同程度的去除. Donovan 等^[33]从 3 个大型自来水厂收集了原水和自来水样品,并模拟传统自来水处理过程(包括石灰软化和混凝)进行去除效果分析,研究发现,传统自来水处理可以有效去除未包覆的氧化锌和二氧化铈纳米颗粒,去除率分别为 61%—74% 和 $> 99\%$. Chang 等^[81]模拟自来水厂常用水处理过程(包括预氯化、混凝、沉淀、过滤和后氯化处理)对二氧化钛纳米颗粒的去除情况,发现去除效率与二氧化钛纳米颗粒初始浓度有关:初始浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,去除率分别为 52.6% 和 97.3%,而当其浓度降至 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时去除率为 9.3%—53.5%.

整体而言,在通过整个污水处理流程后,纳米颗粒可以得到较好的去除. Cervantes-Aviles 等^[109]对美国加利福尼亚州圣塔芭芭拉的污水处理厂常规工艺的进水和出水以及经过超滤系统的再生水和反冲洗水中银纳米颗粒的浓度进行了测定,发现其平均浓度分别为 13.5、3.2、0.5、9.8 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 常规水处理过程去除了 76.3% 的银纳米颗粒,而经过超滤膜过滤后,去除率可以达到 96.3%. Polesel 等^[23]报道了 2 个位于挪威特隆赫姆市的污水处理厂,使用常规工艺对二氧化钛纳米颗粒和银纳米颗粒的去除率均能达到 70% 以上.

6 总结与展望 (Conclusion and prospects)

金属(氧化物)纳米颗粒在医疗健康、生活品和工业等各个领域都发挥着多种功能,但同时也可能引起生态环境和人体健康风险.近年来国内外学者已经针对金属(氧化物)纳米颗粒的分析手段、在水

体中的环境行为、毒性效应和污染控制等方面开展了大量研究工作,但仍存在一些需要深入研究的问题:

(1) 纳米颗粒种类繁多,其理化性质也各不相同,进入水体后会出现不同的环境行为。因此,对性质相似的纳米颗粒,需要开发一套快速的、高适用性的研究体系和方法,实现对其环境行为及归趋的快速评估和预测。

(2) 在一些研究中,进行分散实验时会使用超声处理纳米颗粒,该结果可能不适用于评估和预测纳米颗粒在自然水体中的稳定性。超声处理对于纳米颗粒的干扰比自然水体的干扰剧烈得多,其分散情况不能代表真实水体中的情况。

(3) 在实际环境中,纳米颗粒易于和其它物质混合,难以进行分离检测。受到检测限制,目前大多数关于纳米颗粒稳定性的研究集中在实验室模拟阶段。由于实验室模拟条件往往与实际环境相差甚远,通过实验室模拟得到的数据,与在实际环境中有一定差距。因此,需要开发新的分析方法和技术,实现对环境中纳米颗粒的快速检测和表征。

参考文献 (References)

- [1] 杨艺,张焕祯,刘俊峰. 纳米颗粒在水环境中的团聚行为和毒性效应研究[J]. 环境工程, 2016, 34(9): 17-21.
YANG Y, ZHANG H Z, LIU J F. The aggregation behavior and toxic effect of nanoparticles in aquatic environment[J]. Environmental Engineering, 2016, 34(9): 17-21 (in Chinese).
- [2] JIMENEZ-LAMANA J, SLAVEYKOVA V. Silver nanoparticle behaviour in lake water depends on their surface coating[J]. Science of The Total Environment, 2016, 573: 946-953.
- [3] MACKEVICA A, OLSSON M E, HANSEN S F, et al. The release of silver nanoparticles from commercial toothbrushes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 322: 270-275.
- [4] SHI X M, LI Z X, CHEN W, et al. Fate of TiO₂ nanoparticles entering sewage treatment plants and bioaccumulation in fish in the receiving streams[J]. NanoImpact, 2016, 3/4: 96-103.
- [5] XU L, WANG Z Y, ZHAO J, et al. Accumulation of metal-based nanoparticles in marine bivalve mollusks from offshore aquaculture as detected by single particle ICP-MS[J]. Environmental Pollution, 2020, 260: 114043.
- [6] EUROPEAN COMMISSION. Commission Regulation (EU) 2018/1881 of 3 December 2018 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annexes I, III, VI, VII, VIII, IX, X, XI, and XII to address nanoforms of substances[S]. 2018.
- [7] LUO P, ROCA A, TIEDE K, et al. Application of nanoparticle tracking analysis for characterising the fate of engineered nanoparticles in sediment-water systems[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 64: 62-71.
- [8] 陈安伟, 曾光明, 陈桂秋, 等. 金属纳米材料的生物毒性效应研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(4): 568-575.
CHEN A W, ZENG G M, CHEN G Q, et al. Advance in research on toxicity of metal nanomaterials[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(4): 568-575 (in Chinese).
- [9] SHEVLIN D, O'BRIEN N, CUMMINS E. Silver engineered nanoparticles in freshwater systems-likely fate and behaviour through natural attenuation processes[J]. Science of the Total Environment, 2018, 621: 1033-1046.
- [10] DE LA CALLE I, MENTA M, SÉBY F. Current trends and challenges in sample preparation for metallic nanoparticles analysis in daily products and environmental samples: A review[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2016, 125: 66-96.
- [11] DUBEY P, MATAI I, KUMAR S U, et al. Perturbation of cellular mechanistic system by silver nanoparticle toxicity: Cytotoxic, genotoxic and epigenetic potentials[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015, 221: 4-21.
- [12] TOPUZ E, VAN GESTEL C A M. An approach for environmental risk assessment of engineered nanomaterials using Analytical Hierarchy Process (AHP) and fuzzy inference rules[J]. Environment International, 2016, 92/93: 334-347.
- [13] 于素娟, 阴永光, 刘景富. 水环境中纳米银的生成与转化研究[J]. 中国科学: 化学, 2017, 47(9): 1102-1113.
YU S J, YIN Y G, LIU J F. Natural formation and transformation of silver nanoparticles in the aquatic environment[J]. Science China Chemistry, 2017, 49(9): 1102-1113 (in Chinese).
- [14] YIN Y, YANG X Y, HU L G, et al. Superoxide-mediated extracellular biosynthesis of silver nanoparticles by the fungus *Fusarium oxysporum*[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2016, 3: 160-165.
- [15] YIN Y G, LIU J F, JIANG G B. Sunlight-induced reduction of ionic Ag and Au to metallic nanoparticles by dissolved organic matter[J]. ACS Nano, 2012, 6: 7910-7919.
- [16] 蒋国翔, 沈珍瑶, 牛军峰, 等. 环境中典型人工纳米颗粒毒性效应[J]. 化学进展, 2011, 23(8): 1769-1781.
JIANG G X, SHEN Z Y, NIU J F, et al. Nanotoxicity of engineered nanomaterials in the environment[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(8): 1769-1781 (in Chinese).

- [17] ZIELIŃSKA A, COSTA B, FERREIRA M V, et al. Nanotoxicology and nanosafety: Safety-by-design and testing at a glance[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(13): 4657.
- [18] FARKAS J, PETER H, CHRISTIAN P, et al. Characterization of the effluent from a nanosilver producing washing machine[J]. *Environment International*, 2011, 37(6): 1057-1062.
- [19] SADIK O A, DU N, KARIUKI V, et al. Current and emerging technologies for the characterization of nanomaterials[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(7): 1707-1716.
- [20] TAN Z Q, YIN Y G, GUO X R, et al. Tracking the transformation of nanoparticulate and ionic silver at environmentally relevant concentration levels by hollow fiber flow field-flow fractionation coupled to ICPMS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21): 12369-12376.
- [21] LOOSLI F, YI Z, WANG J J, et al. Dispersion of natural nanomaterials in surface waters for better characterization of their physicochemical properties by AF4-ICP-MS-TEM[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 682: 663-672.
- [22] MEHTA N, BASU S, KUMAR A, et al. Separation of zinc oxide nanoparticles in water stream by membrane filtration[J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2016, 6(1): 148-155.
- [23] POLESEL F, FARKAS J, KJOS M, et al. Occurrence, characterisation and fate of (nano) particulate Ti and Ag in two Norwegian wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2018, 141: 19-31.
- [24] YANG Y, XU S M, XU G M, et al. Effects of ionic strength on physicochemical properties and toxicity of silver nanoparticles[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 647: 1088-1096.
- [25] ADELEYE A S, ORANU E, TAO M et al. Release and detection of nanosized copper from a commercial antifouling paint[J]. *Water Research*, 2016, 102: 374-382.
- [26] ELLIS L A, VALSAMI-JONES E, LEAD J, et al. Impact of surface coating and environmental conditions on the fate and transport of silver nanoparticles in the aquatic environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 568: 95-106.
- [27] TOPUZ E, SIGG L, TALINLI I, et al. A systematic evaluation of agglomeration of Ag and TiO₂ nanoparticles under freshwater relevant conditions[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 193: 37-44.
- [28] KIM HA, LEE B T, NA S Y, et al. Characterization of silver nanoparticle aggregates using single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry (spICP-MS) [J]. *Chemosphere*, 2017, 171: 468-475.
- [29] ROMER I, WANG Z W, MERRIFIELD R C, et al. High resolution STEM-EELS study of silver nanoparticles exposed to light and humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2183-2190.
- [30] HADIOUI M, MERDZAN V, WILKINSON K J, et al. Detection and characterization of ZnO nanoparticles in surface and waste waters using single particle ICPMS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(10): 6141-6148.
- [31] KÄTZEL U, BEDRICH R, STINTZ M, et al. Dynamic light scattering for the characterization of polydisperse fractal systems: I. Simulation of the Diffusional Behavior[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2008, 25(1): 9-18.
- [32] 黄莉. 掌握紫外光度计的使用原理和方法[J]. *民营科技*, 2015 (5): 25.
HUANG L. Grasp the principles and methods of using Ultraviolet-visible Spectroscopy[J]. *Nongovernmental Science Technology*, 2015 (5): 25 (in Chinese).
- [33] DONOVAN A R, ADAMS C D, MA Y, et al. Detection of zinc oxide and cerium dioxide nanoparticles during drinking water treatment by rapid single particle ICP-MS methods[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(19): 5137-5145.
- [34] STEPHAN C, 张植. 利用电感耦合等离子体质谱法表征环境中金属纳米颗粒[J]. *环境化学*, 2017, 36(2): 459-460.
STEPHAN C, ZHANG Z. Characterization of metal nanoparticles in the environment by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(2): 459-460 (in Chinese).
- [35] LEE W W, CHAN W T. Calibration of single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry (SP-ICP-MS) [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(6): 1245-1254.
- [36] 罗瑞平, 郑令娜, 李亮, 等. 单颗粒-电感耦合等离子体质谱测定金纳米颗粒[J]. *分析化学*, 2018, 46(6): 925-930.
LUO R P, ZHENG L N, LI L, et al. Effect of data acquisition parameters on characterization of gold nanoparticles by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(6): 925-930 (in Chinese).
- [37] LABORDA F, BOLEA E AND JIMÉNEZ-LAMANA J, et al. Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry for the analysis of inorganic engineered nanoparticles in environmental samples[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2016, 9: 15-23.
- [38] MICHIO Y, KAZUO Y, TAKAYUKI I, et al. 使用配备单纳米颗粒应用模块的 Agilent 7900 ICP-MS 实现单个纳米颗粒的自动化高灵敏度分析[J]. *环境化学*, 2016, 35(4): 833-835.
MICHIO Y, KAZUO Y, TAKAYUKI I, et al. Automated, high sensitivity analysis of single nanoparticles using the Agilent 7900 ICP-MS with single nanoparticle application module[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(4): 833-835 (in Chinese).
- [39] BOUR A, MOUCHET F, SILVESTRE J, et al. Environmentally relevant approaches to assess nanoparticles ecotoxicity: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283: 764-777.
- [40] FRECHETTE-VIENS L, HADIOUI M AND WILKINSON K J. Quantification of ZnO nanoparticles and other Zn containing colloids in natural waters using a high sensitivity single particle ICP-MS[J]. *Talanta*, 2019, 200: 156-162.

- [41] DONAHUE N D, FRANCEK E R, KIYOTAKE E, et al. Assessing nanoparticle colloidal stability with single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry (SP-ICP-MS) [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412(22): 5205-5216.
- [42] 巢静波,王静如,张靖其.基于单颗粒电感耦合等离子体质谱技术的金纳米颗粒准确测定和表征[J]. *分析化学*, 2020, 48(7): 946-954.
- CHAO J B, WANG J R, ZHANG J Q. Accurate determination and characterization of gold nanoparticles based on single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 48(7): 946-954 (in Chinese).
- [43] LEE S, BI X, REED R B, et al. Nanoparticle size detection limits by single particle ICP-MS for 40 elements[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(17): 10291-10300.
- [44] PETERS R J B, van BEMMEL G, MILANI N B L, et al. Detection of nanoparticles in Dutch surface waters[J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 621: 210-218.
- [45] DONOVAN A R, ADAMS C D, MA Y, et al. Single particle ICP-MS characterization of titanium dioxide, silver, and gold nanoparticles during drinking water treatment[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 148-153.
- [46] 周小霞,刘景富.环境中金属纳米材料分离及测定方法研究进展[J]. *科学通报*, 2017, 62(24): 2758-2769.
- ZHOU X X, LIU J F. Research advances in separation and determination of metallic nanomaterials in the environment[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62(24): 2758-2769 (in Chinese).
- [47] ZHOU X X, LIU J F, JIANG G B. Elemental mass size distribution for characterization, quantification and identification of trace nanoparticles in serum and environmental waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(7): 3892-3901.
- [48] QU H, MUDALIGE T K, LINDER S W. Capillary electrophoresis coupled with inductively coupled mass spectrometry as an alternative to cloud point extraction based methods for rapid quantification of silver ions and surface coated silver nanoparticles[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1429: 348-353.
- [49] 严玉鹏,唐亚东,万彪,等.颗粒尺寸对纳米氧化物环境行为的影响[J]. *环境科学*, 2018, 39(6): 2982-2990.
- TANG Y P, TANG Y D, WAN B, et al. Impact of size on environmental behavior of metal oxide nanoparticles[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(6): 2982-2990 (in Chinese).
- [50] WANG Z, ZHANG L, ZHAO J, et al. Environmental processes and toxicity of metallic nanoparticles in aquatic systems as affected by natural organic matter[J]. *Environmental Science: Nano*, 2016, 3(2): 240-255.
- [51] 刘思谦,刘洋,赵婧,等.溶解性有机质作用下金属纳米颗粒的聚集和溶解[J]. *环境化学*, 2018, 37(7): 1638-1646.
- LIU S Q, LIU Y, ZHAO J, et al. Aggregation and dissolution of metal nanoparticles in the presence of dissolved organic matters[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(7): 1638-1646 (in Chinese).
- [52] JIANG C, AIKEN G R, HSU-KIM H. Effects of natural organic matter properties on the dissolution kinetics of zinc oxide nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(19): 11476-11484.
- [53] PEIJNENBURG W J G M, BAALOUSHA M, CHEN J, 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.
- [54] LIU Z, WANG C, HOU J, et al. Aggregation, sedimentation, and dissolution of CuO and ZnO nanoparticles in five waters[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(31): 31240-31249.
- [55] BAKER T J, TYLER C R AND GALLOWAY T S. Impacts of metal and metal oxide nanoparticles on marine organisms[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 186: 257-271.
- [56] NOVENTA S, ROWE D AND GALLOWAY T. Mitigating effect of organic matter on the in vivo toxicity of metal oxide nanoparticles in the marine environment[J]. *Environmental Science: Nano*, 2018, 5(7): 1764-1677.
- [57] RIPPNER D A, GREEN P G, YOUNG T M, et al. Dissolved organic matter reduces CuO nanoparticle toxicity to duckweed in simulated natural systems[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 234: 692-698.
- [58] MARKUS A A, PARSONS J R, ROEX E W, et al. Modeling aggregation and sedimentation of nanoparticles in the aquatic environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 506-507: 323-329.
- [59] REN M, HORN H, FRIMMEL F H. Aggregation behavior of TiO₂ nanoparticles in municipal effluent: Influence of ionic strength and organic compounds[J]. *Water Research*, 2017, 123: 678-686.
- [60] SOUSA V S, RIBAU T M. Removal of a mixture of metal nanoparticles from natural surface waters using traditional coagulation process[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 36: 101285.
- [61] ZOU X, SHI J, ZHANG H. Morphological evolution and reconstruction of silver nanoparticles in aquatic environments: the roles of natural organic matter and light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 292: 61-69.
- [62] ZHANG W, XIAO B AND FANG T. Chemical transformation of silver nanoparticles in aquatic environments: Mechanism, morphology and toxicity[J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 324-334.
- [63] YANG L, WANG W X. Comparative contributions of copper nanoparticles and ions to copper bioaccumulation and toxicity in barnacle larvae[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249: 116-124.
- [64] KIRKEGAARD P, HANSEN S F, RYGAARD M. Potential exposure and treatment efficiency of nanoparticles in water supplies based on wastewater reclamation[J]. *Environmental Science: Nano*, 2015, 2(2): 191-202.

- [65] QUIK J T, VAN DE MEENT D, KOELMANS A A. Simplifying modeling of nanoparticle aggregation-sedimentation behavior in environmental systems: A theoretical analysis[J]. *Water Research*, 2014, 62: 193-201.
- [66] AMDE M, LIU J F, TAN Z Q, et al. Transformation and bioavailability of metal oxide nanoparticles in aquatic and terrestrial environments. A review[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 250-267.
- [67] LI Y, CHEN H, WANG F, et al. Environmental behavior and associated plant accumulation of silver nanoparticles in the presence of dissolved humic and fulvic acid[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243 (Pt B): 1334-1342.
- [68] TEGENAW A, SORIAL G A, SAHLE-DEMESSIE E, et al. Characterization of colloid-size copper-based pesticide and its potential ecological implications[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 253: 278-287.
- [69] KHAN R, INAM M, PARK D, et al. Taguchi orthogonal array dataset for the effect of water chemistry on aggregation of ZnO nanoparticles [J]. *Data*, 2018, 3(2): 21.
- [70] PENG Y H, TSAI Y C, HSIUNG C E, et al. Influence of water chemistry on the environmental behaviors of commercial ZnO nanoparticles in various water and wastewater samples[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322: 348-356.
- [71] ADAM N, LEROUX F, KNAPEN D, et al. The uptake and elimination of ZnO and CuO nanoparticles in *Daphnia magna* under chronic exposure scenarios[J]. *Water Research*, 2015, 68: 249-261.
- [72] ARENAS-LAGO D, MONIKH F A, VIJVER M G, et al. Dissolution and aggregation kinetics of zero valent copper nanoparticles in (simulated) natural surface waters: Simultaneous effects of pH, NOM and ionic strength[J]. *Chemosphere*, 2019, 226: 841-850.
- [73] TEGENAW A, SORIAL G A, SAHLE-DEMESSIE E, et al. Role of water chemistry on stability, aggregation, and dissolution of uncoated and carbon-coated copper nanoparticles[J]. *Environmental Research*, 2020, 187: 109700.
- [74] WANG X, SUN T, ZHU H, et al. Roles of pH, cation valence, and ionic strength in the stability and aggregation behavior of zinc oxide nanoparticles[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 267: 110656.
- [75] PARSAI T, KUMAR A. Understanding effect of solution chemistry on heteroaggregation of zinc oxide and copper oxide nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 457-469.
- [76] ZHENG X, LI Y, CHEN D, et al. Study on analysis and sedimentation of alumina nanoparticles [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(3): 510.
- [77] 陈旭. 巯基丙酸修饰水溶量子点胶体稳定性及毒性研究[D]. 北京:北京林业大学,2017.
CHEN X. The colloidal stability and toxicity of water-soluble quantum dot modified with 3-mercaptopropionic acid [D]. Beijing:Beijing Forestry University, 2017 (in Chinese).
- [78] FRENCH R A, JACOBSON A R, KIM B, et al. Influence of ionic strength, pH, and cation valence on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(5): 1354-1359.
- [79] SINGH A V, LAUX P, LUCH A, et al. Review of emerging concepts in nanotoxicology: opportunities and challenges for safer nanomaterial design[J]. *Toxicology Mechanisms and Methods*, 2019, 29(5): 378-387.
- [80] 何莹,刘洋,陈治廷,等. 溶解性有机质的表面吸附行为及其对金属基纳米颗粒环境行为的影响[J]. *环境化学*,2019, 38(8): 1757-1767.
HE Y, LIU Y, CHEN Z T, et al. Surface adsorption of dissolved organic matters and their effects on environmental behaviors of metal-based nanoparticles[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(8): 1757-1767 (in Chinese).
- [81] CHANG H H, CHENG T J, HUANG C P, et al. Characterization of titanium dioxide nanoparticle removal in simulated drinking water treatment processes[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 601-602: 886-894.
- [82] ZOU X, LI P H, LOU J, et al. Stability of single dispersed silver nanoparticles in natural and synthetic freshwaters: Effects of dissolved oxygen[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 674-682.
- [83] LIU H, LAI W, LIU X, et al. Exposure to copper oxide nanoparticles triggers oxidative stress and endoplasmic reticulum (ER)-stress induced toxicology and apoptosis in male rat liver and BRL-3A cell[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 401: 123349.
- [84] XIANG Q Q, WANG D, ZHANG J L, et al. Effect of silver nanoparticles on gill membranes of common carp: Modification of fatty acid profile, lipid peroxidation and membrane fluidity[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 256: 113504.
- [85] VALE G, MEHENNAOUI K, CAMBIER S, et al. Manufactured nanoparticles in the aquatic environment-biochemical responses on freshwater organisms: A critical overview[J]. *Aquatic Toxicology*, 2016, 170: 162-174.
- [86] ZHANG B, LIU N, LIU Q S, et al. Silver nanoparticles induce size-dependent and particle-specific neurotoxicity to primary cultures of rat cerebral cortical neurons[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 198: 110674.
- [87] HASHEM M M, ABO-EL-SOOU K, ABD-ELHAKIM Y M, et al. The long-term oral exposure to titanium dioxide impaired immune functions and triggered cytotoxic and genotoxic impacts in rats[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2020, 60: 126473.
- [88] 王娟,王妹梅,王晶晶,等. 线粒体在纳米毒性效应中的作用及其机制研究进展[J]. *应用与环境生物学报*,2015,21(4):579-589.
WANG J, WANG M M, WANG J J, et al. Review on the role of mitochondria in nano-toxicology[J]. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology*, 2015, 21(4): 579-589(in Chinese).
- [89] HU B, YIN N, YANG R, et al. Silver nanoparticles (AgNPs) and AgNO₃ perturb the specification of human hepatocyte-like cells and cardiomyocytes[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 725: 138433.

- [90] MIAO L, WANG P, HOU J, et al. Chronic exposure to CuO nanoparticles induced community structure shift and a delay inhibition of microbial functions in multi-species biofilms[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 262: 121353.
- [91] DU J, ZHANG Y, YIN Y, et al. Do environmental concentrations of zinc oxide nanoparticle pose ecotoxicological risk to aquatic fungi associated with leaf litter decomposition[J]. *Water Research*, 2020, 178: 115840.
- [92] ISODA K, TANAKA A, FUZIMORI C, et al. Toxicity of gold nanoparticles in mice due to nanoparticle/drug interaction induces acute kidney damage[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2020, 15(1): 141.
- [93] COSTA P M AND FADEEL B. Emerging systems biology approaches in nanotoxicology: Towards a mechanism-based understanding of nanomaterial hazard and risk[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2016, 299: 101-111.
- [94] XIAO Y L, PEIJNENBURG W J G M, CHEN G C, et al. Toxicity of copper nanoparticles to *Daphnia magna* under different exposure conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563-564: 81-88.
- [95] 叶茵茵,戚菁,王洪涛,等. 水中纳米颗粒的稳定性及其去除研究进展[J]. *水处理技术*, 2012, 38(12): 6-11.
YE YY, QI J, WANG H T, et al. Stability and removal of nanoparticles in aqueous system[J]. *Technology of Water Treatment*, 2012, 38(12): 6-11 (in Chinese).
- [96] 龚小娟. 水体中 TiO₂ 纳米颗粒的分散稳定性与常规工艺去除效果研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
GONG X J. The dispersion stability of TiO₂ nanoparticles in water and removal effect by conventional process[D]. Harbin Institute of Technology, 2013 (in Chinese).
- [97] ZHANG L, MAO J, ZHAO Q, et al. Effect of AlCl₃ concentration on nanoparticle removal by coagulation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 38: 103-109.
- [98] DONOVAN A R, ADAMS C D, MA Y F, et al. Fate of nanoparticles during alum and ferric coagulation monitored using single particle ICP-MS[J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 531-541.
- [99] SUN H, JIAO R, XU H, et al. The influence of particle size and concentration combined with pH on coagulation mechanisms[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 82: 39-46.
- [100] SUN J, GAO B, ZHAO S, et al. Simultaneous removal of nano-ZnO and Zn²⁺ based on transportation character of nano-ZnO by coagulation: Enteromorpha polysaccharide compound polyaluminum chloride[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(6): 5179-5188.
- [101] KHAN R, INAM M A, PARK D R, et al. The Removal of CuO nanoparticles from water by conventional treatment C/F/S: The effect of pH and natural organic matter[J]. *Molecules*, 2019, 24: 914.
- [102] SUN Q, LI Y, TANG T, et al. Removal of silver nanoparticles by coagulation processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 414-420.
- [103] WALDEN C, ZHANG W. Biofilms versus activated sludge: Considerations in metal and metal oxide nanoparticle removal from wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(16): 8417-8431.
- [104] WESTERHOFF P K, KISER M A, HRISTOVSKI K. Nanomaterial removal and transformation during biological wastewater treatment[J]. *Environmental Engineering Science*, 2013, 30(3): 109-117.
- [105] WESTERHOFF P, SONG C, HRISTOVSKI K, et al. Occurrence and removal of titanium at full scale wastewater treatment plants: implications for TiO₂ nanomaterials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(5): 1195-1203.
- [106] LI L, HARTMANN G, DOEBLINGER M, et al. Quantification of nanoscale silver particles removal and release from municipal wastewater treatment plants in Germany[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13): 7317-7323.
- [107] KONSOWA A H, ELOFFY M G, IBRAHIM W A, et al. Removal of copper oxide nanoparticles from aquatic mediums by coagulation-ultrafiltration membrane hybrid continuous system[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 171: 78-92.
- [108] WANG Y, XUE N, CHU Y, et al. CuO nanoparticle-humic acid (CuONP-HA) composite contaminant removal by coagulation/ultrafiltration process: The application of sodium alginate as coagulant aid[J]. *Desalination*, 2015, 367: 265-271.
- [109] CERVANTES-AVILES P, HUANG Y, KELLER A A. Incidence and persistence of silver nanoparticles throughout the wastewater treatment process[J]. *Water Research*, 2019, 156: 188-198.
- [110] VAN KOETSEM F, VERSTRAETE S, WALLAERT E, et al. Use of filtration techniques to study environmental fate of engineered metallic nanoparticles: Factors affecting filter performance[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322: 105-117.
- [111] 刘振中,邓慧萍,陈战利. 纳米颗粒的危害及在水体中的去除研究进展[J]. *安全与环境学报*, 2015, 15(4): 272-277.
LIU Z Z, ZHENG H P, CHEN Z L. Hazard and removal of nanoparticles in aqueous system[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, 15(4): 272-277 (in Chinese).
- [112] KRAHNSTÖVER T, HOCHSTRAT R, WINTGENS T, et al. Comparison of methods to assess the integrity and separation efficiency of ultrafiltration membranes in wastewater reclamation processes[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 30: 100646.