

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897-20140331003

王博, 潘进芬, 徐婷, 等. 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

Wang B, Pan J F, Xu T, et al. Bioaccumulation of nanometals in marine organisms and the ecotoxicology [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014, 9(6): 1005-1013 (in Chinese)

海洋环境中纳米金属的生物吸收及生物效应

王博^{1,2}, 潘进芬^{1,2,*}, 徐婷², 江婷婷², 刁明亚², 潘京津^{1,2}

1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100

2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100

收稿日期: 2014-03-31 录用日期: 2014-08-09

摘要: 当前随着纳米科技的发展, 纳米材料, 特别是纳米金属, 因其独特的物化性质, 在各行各业中的使用量呈指数增长, 致使其在大气、水域、土壤环境中的安全性问题引起公众关注。尤其是在受到人类活动密切影响的近岸海洋环境中, 纳米金属的潜在生态效应成为当前国内外研究的热点之一。本文重点综述了由于海洋环境的理化因子以及纳米金属独特的物化性质导致的纳米金属的环境行为, 海洋生物对纳米金属的吸收, 以及纳米金属的生物效应和可能的致毒机制, 旨在为评估海洋环境中纳米金属的潜在生态危害, 完善纳米材料的监管机制及保障纳米科技的可持续发展提供思路。

关键词: 纳米金属; 海洋生物; 环境行为; 标志物; 生物毒性; 致毒机制

文章编号: 1673-5897(2014)6-1005-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Bioaccumulation of Nanometals in Marine Organisms and the Ecotoxicology

Wang Bo^{1,2}, Pan Jinfen^{1,2,*}, Xu Ting², Jiang Tingting², Diao Mingya², Pan Jingjin^{1,2}

1. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

Received 31 March 2014 accepted 8 August 2014

Abstract: With the rapid development of nanotechnology, nanomaterials, especially nanometals, have been applied to many industries and daily lives with an exponential growth due to their unique properties. However, their security issues in the atmosphere, water and soil environments have raised public concern. The potential ecotoxicological effects had become one of the hot topics of current research world wide, especially in the coastal environment closely influenced by human activities. The study reviewed the behaviors of nanometals in marine environment, the uptake and biological toxicity of nanometals to marine organisms, and their possible toxic mechanisms. The study will elucidate on the potential ecological risk of nanometals in marine environment, shed light on assessment and improvement of supervision on nanometer materials, and help to ensure the sustainable development of nanotechnology.

Keywords: nanometals; marine organism; environmental behavior; biomarker; biological toxicity; toxic mechanism

近年来纳米技术作为新兴产业迅猛发展, 其开发和进步促使几乎所有工业领域产生了革命性的变

化^[1-6]。尤其是纳米金属在工业生产和人们日常生活中得到了日益广泛的应用^[7]。在食品、医药、纺

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(No. 41276104); 山东省自然科学基金面上项目(No. 2011DM013)

作者简介: 王博(1989-), 女, 硕士, 研究方向为金属生物地球化学及生态毒理学, E-mail: hiwangbojiayou@163.com;

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: jfpan@ouc.edu.cn

织、化妆品、水处理及电子等行业^[8]大量使用的纳米物质最终可能会进入受人类活动密切影响的近岸海域中,并对海洋环境造成潜在的危害。但是,目前我们对纳米材料在海洋生物体的吸收机制和可能的生态毒理效应仍然了解很少^[9-10],而且水环境中纳米污染的监管基本上仍是盲区。目前,包括纳米金属在内的纳米物质对海洋环境的潜在威胁以及纳米材料的安全性问题,也受到世界各国政府的日益关注,并相继投入大量资金开展纳米材料对健康和环境安全性评价的研究。美国自2005年起就开始投资研究人工纳米材料对人类健康和生态环境的潜在风险(例如PEN计划"the Project on Emerging Nanotechnologies", <http://www.nanotechproject.org/>)。欧盟第七框架科研计划(European Commission Scientific Research Framework Project 7th work programme 2007-2013)专门设立"NanoReTox"子计划研究纳米材料的生态风险。

我国也已深入开展了纳米材料生态效应的研究^[11-12],以期为保障我国纳米科技的可持续发展提供科学依据。本文综述了近年来海洋环境中纳米金属的生物地球化学及生态毒理学研究进展,尤其是纳米金属的生物吸收及其对生物潜在的毒性效应及机理,从而为全面地评价纳米材料的安全性提供思路。

1 纳米金属的应用

纳米金属是指粒径不超过100 nm的微型金属或金属氧化物颗粒^[6,12-13],包括纳米氧化物(如纳米氧化锌、纳米二氧化钛、纳米二氧化硅等)、纳米零价金属(如纳米铁、纳米银、纳米金等)、纳米金属盐(如纳米硅酸盐、陶瓷等)和量子点(如硒化镉、碲化镉)等^[6]。随着纳米技术的发展,这些材料广泛应用于工业生产和日常生活密切相关的产品中^[7-8]。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^[8]。纳米氧化铝被广泛应用到催化媒介、聚合物改性和导热流体等方面^[14]。纳米氧化锌可以用来生产染料、半导体、防晒霜和食品添加剂等^[15]。纳米氧化铜由于其很好的抗菌性能,被应用于涂层、塑料制品、纺织品和食品包装等产品^[16]。

据统计,纳米银的全球产量早在2008年就已经达到 $500 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$,至今依然在呈指数增长^[17-19],估测2009年欧洲环境中的纳米银在表层水体浓度为 $0.5 \sim 2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,污水处理厂排水中可达 $111 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,污泥中可达 $4.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[10]。总之,由于纳米科技的发

展,使得纳米材料成为新的环境污染源^[20]。

2 纳米金属的性质及环境行为

纳米材料由于其颗粒粒径小,因而具有许多独特的物理化学性质,如小尺寸效应、大比表面积、极高的反应活性及量子效应等,这些特性使其强度韧性、热催化能力、导电能力、扩散能力、磁化能力、光学及电磁波吸收性能等方面均优于普通材料^[21],同时纳米材料由于具有很高的比表面能而容易团聚。绝大部分纳米材料即使超声后也不能以单体形式悬浮在水中,但其团聚体可在水中悬浮一段时间^[22]。工业上常用表面活性剂以及高分子物质作为分散剂来稳定纳米金属悬浮液,大约37%以上的纳米材料是以悬浮液形式应用的^[23]。

自然界中的环境因素(有机物、盐度等)也会影响纳米颗粒的形成、团聚和分散。胶态有机物质是海水中痕量金属存在形态乃至其生物地球化学循环过程的重要调控因子。这些胶态有机物与金属络合可以形成纳米颗粒,进而影响金属的生物地球化学循环,如Chen等^[24-25]以 ^{59}Fe 示踪法研究了胶态有机物对近岸环境中铁的存在形态及食物链传递的影响。水中的溶解有机物会吸附在纳米金属的表面抑制其团聚^[26],并且有机质的存在会改变纳米金属的生物可利用性和毒性^[27-28],而水中的离子会压缩悬浮纳米金属使其脱稳沉淀^[29]。有研究表明,低浓度的腐殖质可以稳定纳米银悬浮液,高浓度则会诱导聚集,从而改变纳米颗粒的生物可利用性以及毒性^[30-31]。Gao等^[19]研究表明 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 有机碳会降低纳米悬浮液的稳定性,导致产生更多的聚集体。在高盐介质中,多聚物覆盖的纳米氧化铜比裸露的纳米氧化铜更稳定^[32]。有机质还会影响纳米材料对重金属离子的吸附作用,如有机质包裹能提高纳米四氧化三铁对汞、铅、镉及铜二价离子的吸附^[33]。纳米金属在进入不同盐度的水体之后,其稳定性也会受到一定的影响。一般情况下,增加盐度会加快纳米银的聚集^[34],并且相比于溶解性有机碳,盐度对纳米金属的稳定性影响更大^[35]。

海洋环境是各种污染物质的最终归趋地,人们生产和生活所排放的废水、污水通常会通过河流进入海洋,从而导致海洋环境尤其是河口地区的污染尤为严重。同样,广泛使用的纳米材料将不可避免地通过水相、气相等途径进入到海洋环境中^[10],并经过生物地球化学过程进入海洋生态系统,对海洋生态系统造成危害^[20]。

研究证明,纳米金属在进入海水中更易发生聚合。淡水介质中的纳米氧化铜可以稳定保存将近1个月,但是在海水中存在2天就已经超出了动态光散射的检测限^[36]。Pan等^[37]也证明了添加海水能在20~30秒内快速增加纳米金的聚合体。但对于纳米银颗粒^[38],离子释放的现象则更为显著(7天内解析出约34%的银离子),从而暴露于纳米银的生物吸收的金属可能是纳米态,也可能是离子态^[39-40]。

3 纳米金属的生物吸收

虽然目前对纳米物质的生物地球化学行为有了一定程度的了解,但其生态效应如何则知之甚少^[41-42]。有毒物质对生物的毒性以其生物利用性为前提,考察有毒物质的生物吸收和体内蓄积是探讨其生物毒性的基础^[43]。但是作为新兴污染物的纳米金属在生物体内的吸收规律如何?纳米金属的吸收是生物“吞入”纳米颗粒(特洛伊木马效应)^[44]还是释放出的自由离子被吸收进入体内?目前为止,有关纳米金属生物吸收的研究仍然很少^[45-46],而这些仅有的少量结果不但没有解决这些疑问,还存在很多矛盾之处。

争议最大的是自由离子的释放对纳米金属生物吸收的贡献度。目前,有关纳米金属的吸收机制存在2种说法:自由离子吸收或纳米颗粒直接“吞入”。一些研究认为,纳米银先释放出自由离子,在生物体膜表面形成高浓度银离子的纳米微层环境以促进离子的快速吸收^[47]。近年来人们通过离子络合法来研究纳米金属的“颗粒”生物效应^[48],即向暴露溶液中加入离子金属的络合剂来消除释放出来的离子带来的影响。Navarro等^[8]及Zhao和Wang^[49]采用加入半胱氨酸(cysteine)的离子络合法来研究纳米银对大型蚤(*Daphnia magna*)的毒性,证实半胱氨酸络合了释放的银离子后,纳米颗粒的生物毒性大大降低。

也有研究认为生物把完整的纳米颗粒通过胞饮(pinocytosis)/内吞(endocytosis)等作用被生物吸收^[50]随后发生体内溶解或者其他作用过程^[10]。研究证明胶态有机物质结合形成的纳米金属“颗粒”可被海洋浮游植物^[24-25]、浮游动物^[25]以及贝类^[37, 39, 50]吸收,尽管吸收速度低于真溶解态(< 1 kDa);这对传统的“自由离子活度理论(FIAM)”^[51](认为只有自由态金属离子才具有生物可利用性)是一个补充。而大型蚤对低浓度($2 \sim 40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)纳米银的吸收可能是仅仅吸附在蚤外壳上,对高浓度

的纳米银可以直接吞食到肠道里^[49]。这2种方式(纳米颗粒解析出自由离子再被吸收或纳米颗粒直接被吸收)可能会导致不同的生物吸收速率并对生物细胞及个体产生不同的毒性效应。

与这2种吸收机制相对应,人们提出了纳米金属的2种致毒机理:一是颇有争议的金属离子释放致毒机理^[52],另一个是作为纳米材料本身因其理化特性产生氧化活性物质(ROS,活性氧)致毒。有研究认为纳米金属释放出来的离子对其毒性的贡献是百分之百。例如,Miao等^[53]把纳米银对硅藻(*Thalassiosira weissflogii*)的毒性完全归因于释放的银离子;同样,Heinlaan等^[54]也发现纳米氧化锌对甲壳类大型蚤和大鲵(*Thamnocephalus platyurus*)的毒性完全是因为释放的金属离子。然而纳米银对斑马鱼胚胎表现出银离子不具有的致畸效应^[55],对藻类^[8]以及细菌^[56]也都表现出纳米物质特有的毒性效应。笔者参与的欧盟项目子计划“NanoReTox”的最近研究中,利用薄层梯度扩散技术(diffusive gradient thin-film technique, DGT)考察了比纳米金^[37]活泼的纳米氧化铜^[36]在海水中的溶解/解析对其毒性的影响,发现纳米氧化铜对海洋贝类浅沟蛤(*Scrobicularia plana*)的毒性效应与离子释放无关。

关于离子态金属和纳米态金属毒性大小的问题,目前尚无定论。Griffitt等^[57]对比了离子态和纳米态的金属银对斑马鱼的毒性,发现离子态的释放在纳米银毒性中的作用很小,纳米金属毒性小于离子态。Navarro等^[8]以光和作用受到影响的程度(莱茵衣藻(*Chlamydomonas reinhardtii*))对比了纳米态银和离子态银的毒性,发现仅考虑离子态银的释放不能解释纳米颗粒的毒性,而且纳米态银的毒性高于离子态银。Manzo等^[15]对比了纳米态锌和离子态锌对杜氏海藻(*Dunaliella tertiolecta*)的毒性,发现离子态锌的生物毒性大于纳米态锌。

4 纳米金属的生物效应

虽然人们对“纳米金属本身致毒还是释放出来自由离子而致毒”有争议,但是关于纳米物质的毒性效应普遍认为是诱导生物体产生氧化胁迫^[10, 58]。以纳米银的生物效应为例,纳米银对细菌^[59]、藻类^[53]以及水蚤^[60]等生物的急性毒性效应都和生物体内氧化压力相关,有时氧化胁迫的压力甚至会超出生物的防御能力导致生物的死亡。但这些研究都忽略了生物体内金属的吸收和蓄积分析,致使在分析其毒性效应产生机制时,缺乏生物体内纳米物质

吸收量这一信息的支持。有研究发现即使在环境浓度高达 $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 生物体内蓄积量达到 $83.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重(即体内积聚了大量的纳米金属)的情况下, 纳米银仅对大型蚤产生很低的急性毒性; 并且纳米银在其消化道的滞留和积聚影响了食物的消化和能量摄取, 进而导致生长减缓、生殖等慢性毒性^[49]。

Ringwood 等^[61]对牡蛎受精卵孵化的研究发现, $0.16 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下的低浓度纳米银并没有显著影响受精卵的正常孵化, 以此生物效应为指标观测不到纳米银的毒性; 但是当暴露浓度超过临界浓度后(图1) 纳米银则表现出极强的生物毒性, $0.16 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的纳米银使受精卵内的金属硫蛋白(MT)含量显著增加, 达到对照组中受精卵内金属硫蛋白含量的80倍(图2)。由此可见, 纳米银对不同生物学水平的效应可能会显著不同, 而分子标志物无疑是较灵敏的指标。因此, Ringwood 等^[61]指出要结合生物体内的蓄积, 同时用不同的生物标志物来研究纳米金属的生物效应。金属物质进入生物体后, 生物体会在基础代谢水平上再产生更多的金属硫蛋白来结合所吸收的金属, 限制其毒性, 保护细胞器免受金属毒性的影响^[62-63]; 同时, 贝类体内金属硫蛋白还具有抵抗氧化压力的生物功能^[64]。因而, 无论纳米金属以纳米态或者释放的自由离子态的形式被吸收进入生物体, 机体都会生成大量的金属硫蛋白进行胁迫防御。因而必须对生物体的金属吸收及随后的体内金属分相进行研究, 从而更好地解析纳米物质的毒性效应。

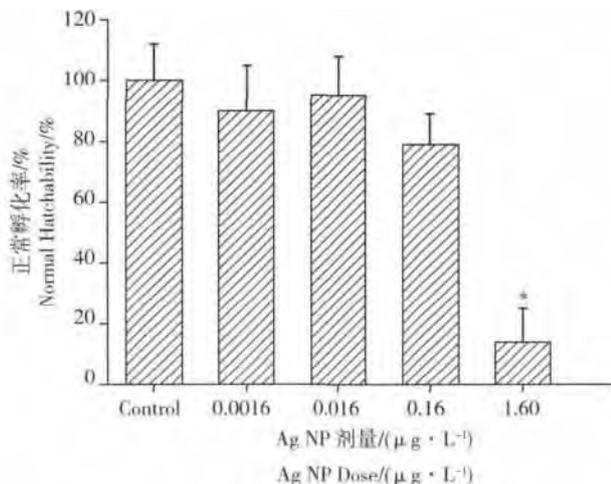


图1 纳米银(AgNP)对牡蛎受精卵孵化的影响^[61]

注: * 与对照组相比, 有显著性差异, $P < 0.05$ 。

Fig. 1 The effects of Ag nanoparticles (AgNP) exposure on embryonic development of oysters^[61]

Note: * indicates significant differences from controls, $P < 0.05$.

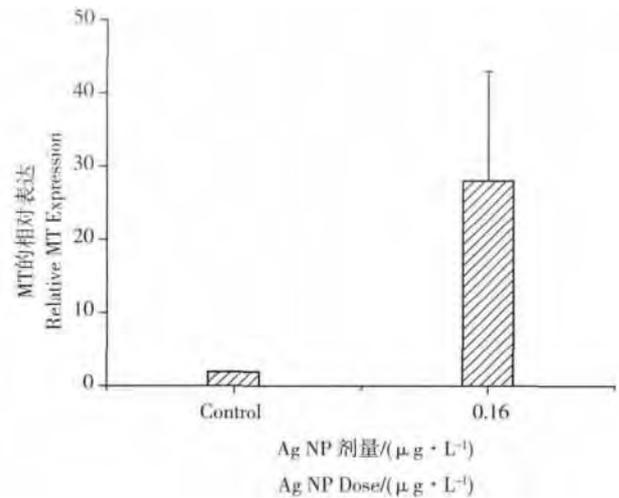


图2 纳米银对牡蛎受精卵金属硫蛋白(MT)的诱导^[61]

Fig. 2 The effects of a sublethal Ag nanoparticle exposure on metallothionein (MT) gene expression in embryonic oysters^[61]

目前, 相关研究无法确定金属硫蛋白的诱导是由金属的生物解毒过程引起, 还是由纳米物质产生的氧自由基的生物解毒过程所引起; 亦无法判断毒性效应是银离子还是纳米银所导致。为进一步揭示其致毒机制, 除前文述及的离子络合法之外, 还可以进一步结合其他标志物进行纳米物质的氧化胁迫效应研究。例如, 生物体内重要的抗氧化酶谷胱甘肽-S-转移酶(GST)能有效指示氧化胁迫^[38, 65-68], GST曾被作为指标来研究海水中的纳米氧化铜^[36]以及纳米金^[37]在浅沟蛤体内产生的氧化效应(图3)。除此之外, Katsumiti 等^[69]通过测定活性氧和过氧化氢酶(CAT)的含量, Gomes 等^[67]通过超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶和脂质过氧化水平(lipid peroxidation)评估了紫贻贝受到纳米氧化铜的氧化胁迫程度。对于浮游植物, 光合作用效率和叶绿素含量也能准确地反映出纳米金属的生物毒性^[14-15, 70-71]。

纳米颗粒还能够影响生物的能量摄取, 同时生物体对污染胁迫的防御会消耗一定的能量, 进而影响生物体的能量代谢。急剧的能量缺失将导致机体的乳酸脱氢酶(LDH)水平的变化, 该生化指标被用于指示纳米银对沙蚕(Hediste diversicolor)和浅沟蛤的毒性^[38]。生物摄食/能量吸收能力降低可能还与纳米金属的神经毒性相关^[72]。乙酰胆碱酯酶(AchE)活性可以指示生物的神经毒性以及潜在的行为干扰, 并且能将物质对生物分子水平的效应和对生物行为的潜在效应关联起来^[73]。正如笔者将其用于研

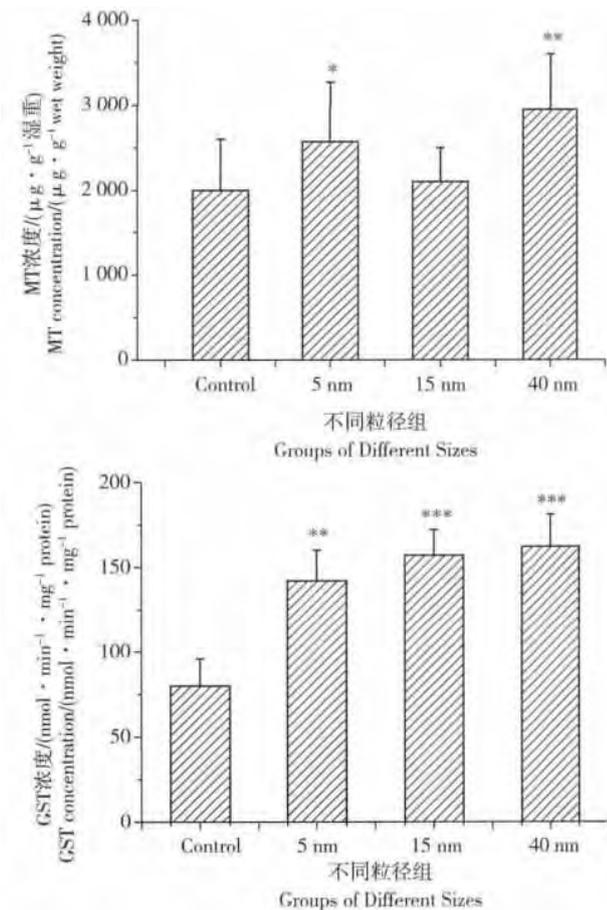


图3 海洋贝类浅沟蛤 (*Scrobicularia plana*) 的金属硫蛋白 (MT) 和谷胱甘肽-S-转氨酶 (GST) 对不同尺寸纳米金 (5 nm、15 nm 和 40 nm, $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 暴露的响应^[37]

注: 与对照组相比, * $P < 0.05$, ** $P < 0.001$, *** $P < 0.0001$ 。

Fig. 3 Metallothionein (MT) and glutathione-S-transferase (GST) in *Scrobicularia plana* after exposure to Au nanoparticles of three sizes (5, 15 and 40 nm, $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and background levels in controls^[37]

Note: * $P < 0.05$, ** $P < 0.001$, *** $P < 0.0001$, compared with the controls.

究纳米金对海洋贝类的生物效应时,发现乙酰胆碱酯酶的含量并没有受到抑制,却出现了行为干扰现象(摄食、规避等),这表明纳米金属的暴露对软体动物的行为产生了影响,这可能和防御纳米物质胁迫的能量损耗有关而非源于神经毒性^[37]。

近年来,我国学者在关注纳米物质的环境行为^[6,21]之外,也开展了纳米材料的生物毒性效应研究^[21,74]。Tan 和 Wang^[75]及 Fan 等^[76]也研究了纳米二氧化钛和纳米氧化铜在大型蚤体内的蓄积和毒性,认为食物消化是纳米颗粒进入生物体内的主要途径,毒性的产生与纳米颗粒在体内的溶解行为有

很大的关系。Zhu 等^[11,77]研究了纳米二氧化钛对海洋杂色鲍及其受精卵的毒性,研究表明高浓度 ($> 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的纳米物质会引起繁殖抑制和畸形,低浓度的纳米物质 ($0.1 \sim 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 虽然没有对杂色鲍产生可观察的急性毒性,但产生了一定程度的氧化胁迫,超氧化物歧化酶的活性显著增强,谷胱甘肽 (GSH) 的含量显著降低,脂质过氧化水平也随着纳米二氧化钛含量的增加而提高;另外发现纳米二氧化钛存在时,抗阻塞物质三丁基锡 (TBT) 对杂色鲍受精卵的毒性比三丁基锡单独存在产生的毒性增加了 20 倍^[11]。

5 展望

纳米金属在各行各业中的大量使用使其对海洋环境安全造成巨大的潜在威胁,也使得其在生物吸收和生物效应方面的研究成为当务之急。在急性毒性研究之外,更需要加强低剂量环境真实浓度暴露下,纳米材料——尤其是纳米金属毒性效应研究^[6,21],建立起纳米物质环境危害的生态安全评价标准,这也是欧美国家对于纳米研究的既定目标之一^[78]。

我国作为目前世界第二的纳米科技大国,应当深入研究纳米材料的生态效应,保持我国纳米毒理学研究的国际先进性,对于保障我国纳米科技的可持续发展有重要意义。纳米材料在环境(包括大气、水体和土壤)中的迁移转化及归趋等复杂行为,以及对生态系统潜在的毒性效应,是全面评价纳米材料安全性的重要组成部分。沿海地区是我国工业发展的重要区域,因而近岸海洋环境中纳米金属等纳米材料的生物地球化学及生态毒理学研究尤为重要。

通讯作者简介:潘进芬(1974—),女,博士,副教授,主要从事海洋环境金属生物地球化学及生态毒理学研究。

参考文献:

- [1] Poizat P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries [J]. *Nature*, 2000, 407 (6803): 496–499
- [2] Service R F. Nanotoxicology. Nanotechnology grows up [J]. *Science*, 2004, 304(5678): 1732–1734
- [3] DeRosa M C, Monreal C, Schnitzer M, et al. Nanotechnology in fertilizers [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(2): 91
- [4] Zhan H, Jiang Y, Ma Q. Determination of adsorption characteristics of metal oxide nanomaterials: Application

- as adsorbents [J]. *Analytical Letters*, 2014, 47(5): 871–884
- [5] Subramanian V, Semenzin E, Hristozov D, et al. Sustainable nanotechnology: Defining, measuring and teaching [J]. *Nano Today*, 2014, 6(1): 6–9
- [6] 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*, 2009, 54(23): 3590–3604
Lin D H, Ji J, Tian X L, et al. Environmental behavior and toxicity of engineered nanomaterials [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(23): 3590–3604 (in Chinese)
- [7] Matranga V, Corsi I. Toxic effects of engineered nanoparticles in the marine environment: Model organisms and molecular approaches [J]. *Marine Environmental Research*, 2012, 76: 32–40
- [8] Navarro E, Piccapietra F, Wagner B, et al. Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(23): 8959–8964
- [9] Arora S, Rajwade J M, Paknikar K M. Nanotoxicology and in vitro studies: The need of the hour [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2012, 258(2): 151–165
- [10] Fabrega J, Luoma S N, Tyler C R, et al. Silver nanoparticles: Behaviour and effects in the aquatic environment [J]. *Environment International*, 2011, 37(2): 517–531
- [11] Zhu X, Zhou J, Cai Z. TiO₂ nanoparticles in the marine environment: Impact on the toxicity of tributyltin to abalone (*Haliotis diversicolor supertexta*) embryos [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(8): 3753–3758
- [12] Miao A J, Zhang X Y, Luo Z, et al. Zinc oxide engineered nanoparticles: Dissolution and toxicity to marine phytoplankton [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(12): 2814–2822
- [13] Gubbins E J, Batty L C, Lead J R. Phytotoxicity of silver nanoparticles to *Lemna minor* L [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(6): 1551–1559
- [14] Pakrashi S, Dalai S, Prathna T C, et al. Cytotoxicity of aluminium oxide nanoparticles towards fresh water algal isolate at low exposure concentrations [J]. *Aquatic Toxicology*, 2013, 132–133: 34–45
- [15] Manzo S, Miglietta M L, Rametta G, et al. Toxic effects of ZnO nanoparticles towards marine algae *Dunaliella tertiolecta* [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 445–446: 371–376
- [16] Perreault F, Popovic R, Dewez D. Different toxicity mechanisms between bare and polymer-coated copper oxide nanoparticles in *Lemna gibba* [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 185: 219–227
- [17] Kim B, Park C S, Murayama M, et al. Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(19): 7509–7514
- [18] Mueller N C, Nowack B. Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(12): 4447–4453
- [19] Gao J, Powers K, Wang Y, et al. Influence of Suwannee River humic acid on particle properties and toxicity of silver nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(1): 96–101
- [20] Gottschalk F, Sonderer T, Scholz R W, et al. Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(24): 9216–9222
- [21] 白伟, 张程程, 姜文君, 等. 纳米材料的环境行为及其毒理学研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2009, 4(2): 174–182
Bai W, Zhang C C, Jiang W J, et al. Progress in studies on environmental behaviors and toxicological effects of nanomaterials [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2009, 4(2): 174–182 (in Chinese)
- [22] Zhang Y, Chen Y, Westerhoff P, et al. Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water [J]. *Water Research*, 2008, 42(8): 2204–2212
- [23] Hansen S F, Michelson E S, Kamper A, et al. Categorization framework to aid exposure assessment of nanomaterials in consumer products [J]. *Ecotoxicology*, 2008, 17(5): 438–447
- [24] Chen M, Dei R C, Wang W X, et al. Marine diatom uptake of iron bound with natural colloids of different origins [J]. *Marine Chemistry*, 2003, 81(3): 177–189
- [25] Chen M, Wang W X. Bioavailability of natural colloid-bound iron to marine plankton: Influences of colloidal size and aging [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(8): 1956–1967
- [26] Li Q, Xie B, Hwang Y S, et al. Kinetics of C₆₀ fullerene dispersion in water enhanced by natural organic matter and sunlight [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(10): 3574–3579
- [27] Sharma V K, Siskova K M, Zboril R, et al. Organic-coated silver nanoparticles in biological and environmental conditions: Fate, stability and toxicity [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2013, 204: 15–34
- [28] Peyrot C, Wilkinson K J, Desrosiers M, et al. Effects of silver nanoparticles on soil enzyme activities with and without added organic matter [J]. *Environmental Toxi-*

- cology and Chemistry, 2014, 33(1): 115–125
- [29] Saleh N, Kim H J, Phenrat T, et al. Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe⁰ nanoparticles in water-saturated sand columns [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(9): 3349–3355
- [30] Oliver A L S, Croteau M N, Stoiber T L, et al. Does water chemistry affect the dietary uptake and toxicity of silver nanoparticles by the freshwater snail *Lymnaea stagnalis* [J]. Environmental Pollution, 2014, 189: 87–91
- [31] 陈敏, 黄奕普, 邱雨生. 从 ~²³⁴Th 的固/液分配看海洋胶体的作用 [J]. 海洋与湖沼, 1999, 30(6): 726–730
Chen M, Huang Y P, Qiu Y S. The role of marine colloids elucidated by the particle/solution distribution of ²³⁴Th [J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 1999, 30(6): 726–730 (in Chinese)
- [32] Perreault F, Ouakroum A, Melegari S P, et al. Polymer coating of copper oxide nanoparticles increases nanoparticles uptake and toxicity in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Chemosphere, 2012, 87(11): 1388–1394
- [33] Liu J F, Zhao Z S, Jiang G B. Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water [J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(18): 6949–6954
- [34] Wang J, Wang W X. Salinity influences on the uptake of silver nanoparticles and silver nitrate by marine medaka (*Oryzias melastigma*) [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2014, 33(3): 632–640
- [35] Wang H, Burgess R M, Cantwell M G, et al. Stability and aggregation of silver and titanium dioxide nanoparticles in seawater: Role of salinity and dissolved organic carbon [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2014, 23(5): 870–878
- [36] Buffet P E, Tankoua O F, Pan J F, et al. Behavioural and biochemical responses of two marine invertebrates *Scrobicularia plana* and *Hediste diversicolor* to copper oxide nanoparticles [J]. Chemosphere, 2011, 84(1): 166–174
- [37] Pan J F, Buffet P E, Poirier L, et al. Size dependent bioaccumulation and ecotoxicity of gold nanoparticles in an endobenthic invertebrate: The Tellinid clam *Scrobicularia plana* [J]. Environmental Pollution, 2012, 168: 37–43
- [38] Buffet P E, Zalouk-Vergnoux A, Chatel A, et al. A marine mesocosm study on the environmental fate of silver nanoparticles and toxicity effects on two endobenthic species: The ragworm *Hediste diversicolor* and the bivalve mollusc *Scrobicularia plana* [J]. Science of the Total Environment, 2014, 470–471: 1151–1159
- [39] Buffet P E, Pan J F, Poirier L, et al. Biochemical and behavioural responses of the endobenthic bivalve *Scrobicularia plana* to silver nanoparticles in seawater and microalgal food [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013, 89: 117–124
- [40] Zhang H, Davison W. In situ speciation measurements. Using diffusive gradients in thin films (DGT) to determine inorganically and organically complexed metals [J]. Pure and Applied Chemistry, 2001, 73(1): 9–15
- [41] Chen M, Wang W X, Guo L. Phase partitioning and solubility of iron in natural seawater controlled by dissolved organic matter [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2004, 18(4): 1–12
- [42] 张兵, 罗先香, 潘进芬, 等. 海洋胶态物质的生物地球化学循环研究 [J]. 海洋环境科学, 2008, 27(4): 387–390
Zhang B, Luo X X, Pan J F, et al. Studies on biogeochemistry cycle of marine colloids [J]. Marine Environmental Science, 2008, 27(4): 387–390 (in Chinese)
- [43] Luoma S N, Rainbow P S, Luoma S. Metal Contamination in Aquatic Environments: Science and Lateral Management [M]. London: Cambridge University Press, 2008: 126–202
- [44] Canesi L, Frenzilli G, Balbi T, et al. Interactive effects of n-TiO₂ and 2,3,7,8-TCDD on the marine bivalve *Mytilus galloprovincialis* [J]. Aquatic Toxicology, 2013, 153: 53–65
- [45] Baker T J, Tyler C R, Galloway T S. Impacts of metal and metal oxide nanoparticles on marine organisms [J]. Environmental Pollution, 2014, 186: 257–271
- [46] Minetto D, Libralato G, Volpi Ghirardini A. Ecotoxicity of engineered TiO₂ nanoparticles to saltwater organisms: An overview [J]. Environment International, 2014, 66: 18–27
- [47] Liu J Y, Hurt R H. Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(6): 2169–2175
- [48] Dimkpa C O, Latta D E, McLean J E, et al. Fate of CuO and ZnO nano- and microparticles in the plant environment [J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(9): 4734–4742
- [49] Zhao C M, Wang W X. Comparison of acute and chronic toxicity of silver nanoparticles and silver nitrate to *Daphnia magna* [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2011, 30(4): 885–892
- [50] Pan J F, Wang W X. Influences of dissolved and colloidal organic carbon on the uptake of Ag, Cd, and Cr by

- the marine mussel *Perna viridis* [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 129(3): 467–477
- [51] Campbell P. Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the free-ion activity model [M]/ Tessier A, Turner D R. *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, Wiley: New York, 1995: 45–102
- [52] Lubick N. Nanosilver toxicity: Ions, nanoparticles-or both? [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(23): 8617
- [53] Miao A J, Schwehr K A, Xu C, et al. The algal toxicity of silver engineered nanoparticles and detoxification by copolymeric substances [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(11): 3034–3041
- [54] Heinlaan M, Ivask A, Blinova I, et al. Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus* [J]. *Chemosphere*, 2008, 71(7): 1308–1316
- [55] Asharani P V, Wu Y L, Gong Z, et al. Toxicity of silver nanoparticles in zebrafish models [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(25): 1–8
- [56] Fabrega J, Fawcett S R, Renshaw J C, et al. Silver nanoparticle impact on bacterial growth: Effect of pH, concentration, and organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(19): 7285–7290
- [57] Griffitt R J, Lavelle C M, Kane A S, et al. Chronic nanoparticulate silver exposure results in tissue accumulation and transcriptomic changes in zebrafish [J]. *Aquatic Toxicology*, 2013, 130–131: 192–200
- [58] Klaine S J, Alvarez P J, Batley G E, et al. Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27(9): 1825–1851
- [59] Choi O, Hu Z. Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(12): 4583–4588
- [60] Newton K M, Puppala H L, Kitchens C L, et al. Silver nanoparticle toxicity to *Daphnia magna* is a function of dissolved silver concentration [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(10): 2356–2364
- [61] Ringwood A H, McCarthy M, Bates T C, et al. The effects of silver nanoparticles on oyster embryos [J]. *Marine Environmental Research*, 2010, 69: S49–51
- [62] Amiard J C, Amiard-Triquet C, Barka S, et al. Metallothioneins in aquatic invertebrates: Their role in metal detoxification and their use as biomarkers [J]. *Aquatic Toxicology*, 2006, 76(2): 160–202
- [63] 林芃,任宏伟,茹炳根. 鱼体内金属硫蛋白与水环境关系的研究 [J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 2001, 37(6): 779–784
- Lin P, Ren H W, Ru B G. Study of metallothionein in fishes for Donghu aquatic environment [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2001, 37(6): 779–784 (in Chinese)
- [64] Buico A, Cassino C, Dondero F, et al. Radical scavenging abilities of fish MT-A and mussel MT-10 metallothionein isoforms: An ESR study [J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2008, 102(4): 921–927
- [65] Barro C, Ciacci C, Canonico B, et al. In vivo effects of n-TiO₂ on digestive gland and immune function of the marine bivalve *Mytilus galloprovincialis* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2013, 132–133: 9–18
- [66] Clemente Z, Castro V L S S, Moura M A M, et al. Toxicity assessment of TiO₂ nanoparticles in zebrafish embryos under different exposure conditions [J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, 147: 129–139
- [67] Gomes T, Pereira C G, Cardoso C, et al. Accumulation and toxicity of copper oxide nanoparticles in the digestive gland of *Mytilus galloprovincialis* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2012, 118–119: 72–79
- [68] Huang W, Cao L, Ye Z, et al. Antioxidative responses and bioaccumulation in Japanese flounder larvae and juveniles under chronic mercury exposure [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2010, 152(1): 99–106
- [69] Katsumiti A, Gilliland D, Arostegui I, et al. Cytotoxicity and cellular mechanisms involved in the toxicity of CdS quantum dots in hemocytes and gill cells of the mussel *Mytilus galloprovincialis* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, 153: 39–52
- [70] Chen L, Zhou L, Liu Y, et al. Toxicological effects of nanometer titanium dioxide (nano-TiO₂) on *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 84: 155–162
- [71] Lee W M, An Y J. Effects of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles on green algae under visible, UVA, and UVB irradiations: No evidence of enhanced algal toxicity under UV pre-irradiation [J]. *Chemosphere*, 2013, 91(4): 536–544
- [72] Amiard-Triquet C. Behavioral disturbances: The missing link between sub-organismal and supra-organismal responses to stress? Prospects based on aquatic research [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2009, 15(1): 87–110

- [73] Buffet P E , Poirier L , Zalouk-Vergnoux A , et al. Biochemical and behavioural responses of the marine polychaete *Hediste diversicolor* to cadmium sulfide quantum dots (CdS QDs): Waterborne and dietary exposure [J]. *Chemosphere* , 2014 , 100: 63 – 70
- [74] 傅凤 , 刘振乾 , 陈传红. 纳米铜粉对浮游植物生长的影响 [J]. *生态科学* , 2007 , 26(2) : 126 – 130
Fu F , Liu Z Q , Chen C H. Pilot Study about effects of copper nanoparticle on phytoplankton growth [J]. *Ecologic Science* , 2007 , 26(2) : 126 – 130 (in Chinese)
- [75] Tan C , Wang W X. Modification of metal bioaccumulation and toxicity in *Daphnia magna* by titanium dioxide nanoparticles [J]. *Environmental Pollution* , 2014 , 186: 36 – 42
- [76] Fan W , Shi Z , Yang X , et al. Bioaccumulation and biomarker responses of cubic and octahedral Cu_2O micro/nanocrystals in *Daphnia magna* [J]. *Water Research* , 2012 , 46(18) : 5981 – 5988
- [77] Zhu X , Zhou J , Cai Z. The toxicity and oxidative stress of TiO_2 nanoparticles in marine abalone *Haliotis diversicolor supertexta* [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 2011 , 63(5) : 334 – 338
- [78] Karn B , Kuiken T , Otto M. Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks [J]. *Environmental Health and Perspectives* , 2009 , 117(12) : 1823 – 1831 ◆

ECHA 发布 2015 工作计划

2014 年 10 月 21 日 来源: 欧洲化学品管理局

ECHA 发布了由其管理委员会最新通过的 ECHA 2015 年工作计划。这将是实施 ECHA2014-2018 多年度工作计划(MAWP) 5 年战略的第二年。

明年的计划将涉及进一步推进 MAWP 的四项战略目标:

- 1) 最大限度地提高高质量信息的可用性 , 以实现化学品的安全生产和使用;
- 2) 鼓励主管部门以聪明的方式使用信息 , 以识别和应对关注化学物质;
- 3) 通过充当一个为各成员国、欧盟机构和其他参与者建立科学和规制能力的中心来应对科学挑战;
- 4) 在适应未来资源限制的情况下 , 以高效和有效的方式执行当前和新的立法任务。

ECHA 表示 , 基于今年开发的衡量标准 , 将在 2015 年第一次报告在实现战略目标方面取得的进展。此外 , ECHA 还在实施多项行动 , 以支持中小企业履行它们的义务 , 包括 2018 REACH 登记的执行。

该工作计划还将努力使授权程序以及生物杀灭物质和产品程序稳定下来。ECHA 表示 , 关于与生物杀灭剂相关的活动 , 申请数量和相关费用收入存在“很大不确定性” , 这使得“计划工作极具挑战性”。

ECHA 还发布了新的符合检查程序。

引自《化学品安全信息周报》2014 年第 44 期总第 308 期 (中国检验检疫科学研究院化学品安全研究所编译)

http://www.chinachemicals.org.cn/reported_detail.aspx?contentid=320&ClassID=230