

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20200803003

丁怡丹, 黄翠玲, 朱琳, 等. 人工纳米颗粒对海洋渔业生物的毒性效应及水产品质量安全影响研究进展[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(6): 57-71

Ding Y D, Huang C L, Zhu L, et al. A review on toxic effects of engineered nanoparticles on marine fishery organisms and their impact on quality and safety of seafood [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(6): 57-71 (in Chinese)

人工纳米颗粒对海洋渔业生物的毒性效应及水产品质量安全影响研究进展

丁怡丹^{1,2}, 黄翠玲³, 朱琳^{2,4}, 冯娟¹, 夏斌^{2,4,*}, 赵信国^{2,4}, 孙雪梅^{2,4}, 陈碧鹃^{2,4}, 曲克明²

1. 青岛大学环境科学与工程学院, 青岛 266071

2. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 农业农村部极地渔业开发重点实验室, 青岛 266071

3. 通标标准技术服务(青岛)有限公司, 青岛 266101

4. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋生态与环境科学功能实验室, 青岛 266237

收稿日期: 2020-08-03

录用日期: 2020-10-12

摘要: 纳米科学是20世纪80年代末发展起来的新兴学科,与信息科学、生命科学并列为21世纪最有前途的三大新兴科学技术领域。由于纳米材料特殊的尺寸和物理结构,具有特殊的催化、光电和抗菌等性能,因此广泛应用于医药、工业、建筑、化妆品、能源和环保等领域。纳米材料的大量生产和应用不可避免地导致人工纳米颗粒(engineered nanoparticles, ENPs)进入到海洋环境中,对海洋渔业生物造成潜在威胁。我国是水产品生产、贸易和消费大国,海洋水产品是我国居民粮食供给和优质蛋白质供给的重要保障。因此,ENPs对海洋渔业生物的毒性效应以及对水产品质量安全的影响越来越受到关注。本文总结了海洋中ENPs的来源,归纳了其在海洋中的环境行为,分析其对海洋渔业生物的毒性效应及致毒机制,探讨其在海洋食物链中的传递和生物放大作用以及对水产品质量安全的潜在影响,并对目前所面临的问题做出总结,对未来的研究工作做出展望,以期客观评价ENPs的海洋渔业环境效应提供科学依据。

关键词: 人工纳米颗粒;海洋渔业生物;毒性效应;水产品质量安全

文章编号: 1673-5897(2020)6-057-15 **中图分类号:** X171.5 **文献标识码:** A

A Review on Toxic Effects of Engineered Nanoparticles on Marine Fishery Organisms and Their Impact on Quality and Safety of Seafood

Ding Yidan^{1,2}, Huang Cuiling³, Zhu Lin^{2,4}, Feng Juan¹, Xia Bin^{2,4,*}, Zhao Xinguo^{2,4}, Sun Xuemei^{2,4}, Chen Bijuan^{2,4}, Qu Keming²

1. College of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China

2. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Key Laboratory of Sustainable Development of Polar Fishery, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Qingdao 266071, China

3. CSTC Standards Technical Services Qingdao Branch Co. Ltd., Qingdao 266101, China

4. Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qing-

基金项目: 中国水产科学研究院基本科研业务费资助项目(2020TD12);国家自然科学基金面上项目(41976143);国家自然科学基金青年基金项目(41706130);山东省重点研发计划资助项目(2020CXGC10703)

第一作者: 丁怡丹(1996—),女,硕士研究生,研究方向为海洋生态毒理学, E-mail: 1132043051@qq.com

*** 通讯作者(Corresponding author),** E-mail: xiabin@ysfri.ac.cn

dao 266237, China

Received 3 August 2020

accepted 12 October 2020

Abstract: Nanoscience is an emerging subject since the end of 1980s, which is one of the three most promising fields of science and technology together with information science and life science in the 21st Century. Due to its special size and physical structure, nanomaterials has special catalytic, photoelectric and antibacterial properties, which is widely used in medicine, industry, construction, cosmetics, energy, environmental protection and other fields. The large-scale production and application of nanomaterials inevitably lead to the introduction of engineered nanoparticles (ENPs) into the marine environment, which poses a potential threat to marine fishery organisms. China is a big country in the production, trade and consumption of aquatic products. Seafood are important guarantee for the food supply and high-quality protein supply of Chinese residents. Therefore, the toxic effects of ENPs on marine fisheries and the quality and safety of aquatic products have attracted growing attention. This study reviewed the sources of ENPs and their environmental behaviors in the ocean, analyzed their toxic effects and mechanisms on marine fishery organisms, and elucidated their trophic transfer, biomagnification and potential impact on the quality and safety of seafood. This study can provide scientific basis for evaluating the impact of ENPs on marine fishery environment by summarizing the current issues and proposing prospects for the future studies.

Keywords: engineered nanoparticles; marine fishery organisms; toxic effects; quality and safety of seafood

纳米材料具有特殊的催化、光电和抗菌等性能,被广泛应用于污水处理、化妆品和抗菌剂等不同领域。根据纳米技术消费类产品库存(Nanotechnology Consumer Products Inventory)统计,自2005年以来,纳米材料的种类和数量呈指数增长,在2015年已多达1 800余种^[1],生产总量达到数百万t^[2],预计到2020年将增加到3 400种^[3],到2024年全球纳米技术市场价值可达到1 250亿美元^[4]。人工纳米颗粒(engineered nanoparticles, ENPs)是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100 nm)的人工材料。根据组成成分,ENPs可分为:碳纳米颗粒物(单壁纳米碳管(SWCNTs)、多壁纳米碳管(MWCNTs)和富勒烯(C₆₀)等)、单质金属纳米颗粒物(纳米Ag、Fe和Au等)、金属氧化物纳米颗粒物(纳米CuO、ZnO、TiO₂和SiO₂等)、量子点(quantum dots, QDs)及纳米聚合物(聚苯乙烯、聚乙烯等)等。在纳米产品的生产过程、使用阶段和废弃时ENPs均可释放到环境中^[5],根据模型预测,近岸海域ENPs含量已达到mg·L⁻¹的级别,并且其浓度会随着排放量的增加呈指数上升^[6-8]。此外,ENPs会对海洋生物产生毒性效应,从而危害海洋生态系统的健康和稳定。因此,ENPs已成为海洋环境中的新型污染物^[9]。

海洋渔业资源是人类重要的粮食和优质蛋白质的来源^[10]。根据中华人民共和国农业农村部渔业渔政管理局最新发布的《2020中国渔业统计年鉴》,

2019年我国海洋水产品产量为3 282.5万t,水产品加工总产值为4 464.6亿元^[11]。ENPs会对海洋渔业生物产生一系列有害的生理影响,包括降低孵化率^[12]、抑制新陈代谢^[13]、阻碍胚胎发育^[14]和影响免疫功能^[15]等,并会沿着食物链发生传递和生物放大作用,引发了人们对于海洋水产品质量安全的关注和担忧。本文通过对国内外研究成果的归纳和总结,分析海洋环境中ENPs的来源和环境行为以及对海洋渔业生物的毒性效应,并探讨了ENPs在食物链中的传递和对水产品质量安全的潜在影响。并根据目前所面对的问题,对未来的研究工作做出展望。

1 ENPs的来源(Sources of ENPs)

1.1 个人护理用品

个人护理用品中常见的ENPs种类有Ag ENPs、ZnO ENP和TiO₂ ENPs等。Ag ENPs由于其优越的抗菌性能被广泛应用在牙膏等护理产品中^[16]。ZnO ENPs^[17]和TiO₂ ENPs^[18]有良好的光学特性,可以吸收和散射紫外线,因此,常添加在防晒类化妆品中来隔绝紫外线,从而达到保护皮肤的目的^[19-20]。随着社会经济发展和人们生活水平的提高,个人护理用品的产量和消费量不断地增加,导致对海洋环境的不断污染。据报道,预计每年约有4 000~6 000 t防晒霜被排放到海洋珊瑚礁区域,这些防晒霜中的TiO₂ ENPs会在水介质中发生分散和团聚行为^[19],对栖息在海洋环境中的珊瑚群落和渔

业生物产生危害^[21]。此外,防晒霜中 TiO_2 ENPs 表面的无机涂层通常为氧化铝,当其进入到生物体内,会被消化系统的酸性介质溶解,从而使 ENPs 活性增强,对生物产生更大的损害^[22]。

1.2 工业和城市污水

ENPs 进入环境的过程主要与其迁移和转化过程有关,这个过程主要发生在城市污水处理厂中^[23],最终 ENPs 被排放到海洋环境中。防晒霜等个人护理用品中的 ENPs 会随着人类生活污水进入到污水处理厂^[24]。此外,有研究人员在城市径流和污水处理厂中也检测到了来自建筑外墙涂料中的 TiO_2 ENPs^[25-26]、Ag ENPs^[27-28] 和 ZnO ENPs^[29],证明了建筑外墙涂料会随着使用年限增加而老化脱落,随雨水等排入污水处理厂。研究还发现,在污水处理过程中,这些来自于日常生产生活的 ENPs 会与其他污染物相互吸附形成团聚体^[30],这些团聚物大部分将累积在活性污泥中^[31],小部分会随污水处理尾水进入到海洋环境中^[12]。

1.3 防污涂料

污损生物附着会造成海洋建筑物(如平台和码头)、船舶等发生表面腐蚀,大大缩短建筑物和船舶的使用年限,增加昂贵的维护费用。为了防止生物污损,海洋建筑物会使用防污涂料,而纳米材料是其中重要的有效成分。海洋防污涂料中常见的纳米材料包括 SiO_2 ENPs、 TiO_2 ENPs、ZnO ENPs 和碳纳米管等。不同种类的纳米材料添加到防污涂料中发挥的功能也不尽相同,ZnO ENPs 具有较好的着色性、防腐性和发光性^[32],CuO ENPs 则具有良好的抗菌性, TiO_2 ENPs、 Al_2O_3 ENPs 和 SiO_2 ENPs 可提高涂料的抗老化性, TiO_2 ENPs、 Cr_2O_3 ENPs 和 Fe_2O_3 ENPs 等具有良好的静电屏蔽性能,可使涂膜表面不沾附尘污,提高装饰性能。防污涂料会随着时间的增加出现不同程度的腐蚀、风化和老化,最终会进入到海洋环境中。

1.4 大气沉降

大气中 ENPs 的主要来源分为点源排放和非点源排放^[33]。ENPs 的点源一般是污水处理厂、垃圾焚烧厂和填埋厂等^[34],非点源是指服装、个人护理用品和清洗剂等用品在使用或洗涤过程中的磨损排放以及汽车尾气等^[35]。相对于水环境和土壤环境来说,排入大气中的纳米颗粒数量较少,而它们却可以进入其他环境中,并与该环境介质发生相互作用。目前已在大气环境中检测到了含 Hg、Fe、Pb 和 Zn 的

纳米颗粒^[36-38],这些大气中的纳米颗粒主要通过降水进入水环境^[39-40],最终汇聚在海洋环境中。

2 ENPs 在海洋中的环境行为 (Environmental behavior of ENPs in ocean)

ENPs 进入海洋环境后会发生一系列复杂的环境行为,并且可能会在生物、物理和化学等因素作用下发生转化。目前已有研究报道了 ENPs 在淡水中的环境行为^[41],但是海洋环境相对于淡水更加复杂。高离子强度、低有机物含量、弱碱性水质以及潮流、潮汐、风浪等因素使得 ENPs 在海洋环境中的行为不同于淡水环境(图 1),进而导致 ENPs 对海洋生物的毒性效应及致毒机制发生改变^[42]。因此,研究 ENPs 在海洋生态环境中的环境行为就显得尤为重要。

2.1 溶解性

一些金属及金属氧化物 ENPs 可以在水介质中释放金属离子,但是它们的溶解程度不尽相同。例如, CeO_2 ENPs 在水介质中几乎是不溶的^[44],Cu ENPs 能够释放 Cu^{2+} ^[45],Ag ENPs 能够释放 Ag^+ ^[46]。ENPs 的溶解性主要受到其粒径大小、性质、涂层和环境因素(盐度、pH 等)的影响。在海水中,尺寸越小的 ENPs 溶解性能越好,如纳米级 ZnO 的溶解性是微米级 ZnO 的 2 倍^[47]。ENPs 的形状也会影响其溶解性,这主要与比表面积的大小有关,比表面积越大的 ENPs 溶解性能越好。此外,海水盐度变化也会影响 ENPs 的溶解性,如盐度增加会促进 CuO 和 ZnO NPs 的团聚,从而降低其溶解性^[48]。pH 也会对 ENPs 的溶解性产生影响。在 pH 为 4 ~ 9 的范围内,随着 pH 的降低,Ag ENPs 释放 Ag^+ 的能力增强^[49]。CuO 和 Cu ENPs 的离子释放量: $\text{pH } 4 \geq \text{pH } 7 > \text{pH } 11$ ^[50]。Ag₂O ENPs 在海洋酸化条件下会进一步溶解释放 Ag^+ ,并且颗粒粒径越小,离子释放能力越强^[51]。

2.2 团聚性

ENPs 在水介质中易于团聚,其团聚性强弱与溶液的离子强度、pH 和天然有机质(NOM)密切相关^[52]。海水具有高离子强度,因而降低了颗粒的电泳迁移率,促进了 ENPs 的团聚^[53]。pH 也会影响 ENPs 的团聚性。pH 接近 Al_2O_3 ENPs 悬浮液的等电点时颗粒悬浮性减弱,远离等电点时悬浮性增强,这可能是 ENPs 之间静电作用力不同引起的^[54]。在 pH 为 5 ~ 8 范围内,随着 pH 增加, Fe_2O_3 ENPs 的团

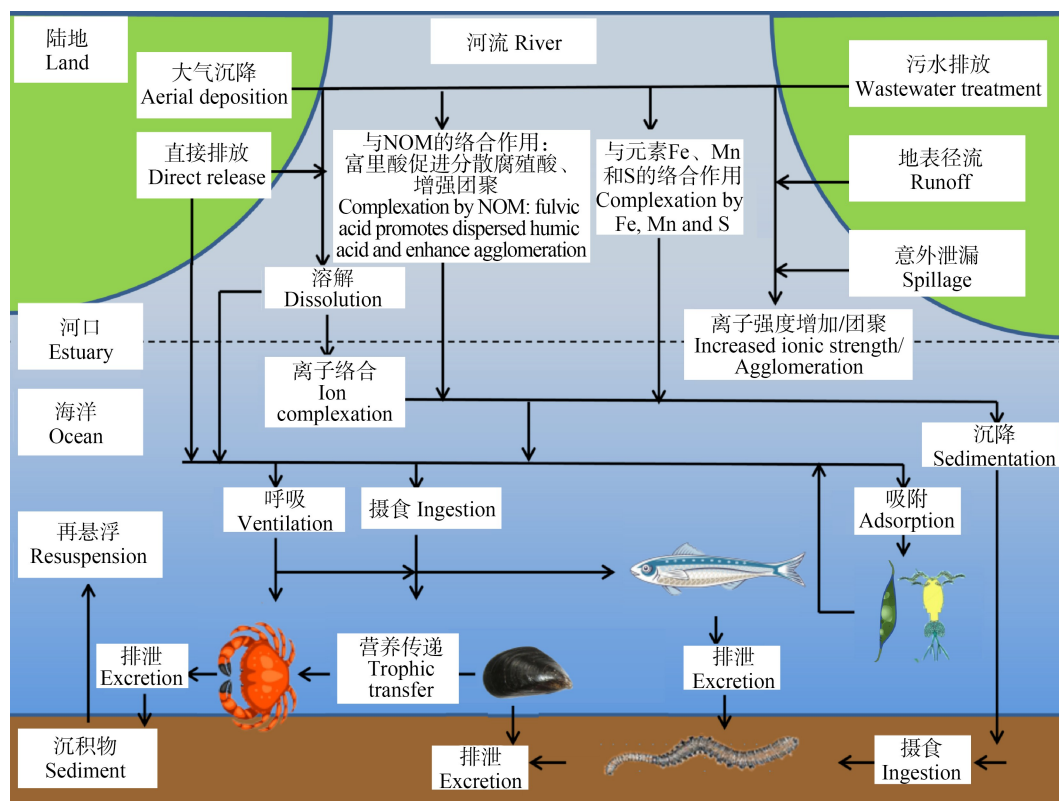


图1 人工纳米颗粒 (ENPs) 在海洋环境中的环境地球化学过程^[43]

注: NOM 为天然有机质。

Fig. 1 Environmental geochemistry process of engineered nanoparticles (ENPs) in marine environment^[43]

Note: NOM means natural organic matter.

聚性增强^[55]。pH 降低远离 Cu ENPs 等电点时, Cu ENPs 的粒径减小, 悬浮性能增强^[56]。此外, NOM 会影响 ENPs 的团聚性。如 NOM 会增加 CeO₂ ENPs 的表面电荷, 从而增强颗粒间的静电排斥, 导致 ENPs 的团聚性降低^[57]。不同分子量的 NOM 对 ENPs 团聚的影响也不尽相同。如低分子量的富里酸会增加胶体的流动性, 而高分子量的腐殖酸会增加团聚^[58]。ENPs 的团聚速率也会发生变化, 与自身浓度和表面电荷等因素有关, 高浓度的 ENPs 会快速发生团聚, 而二价阳离子(如 Ca²⁺)可以改变被 NOM 包裹的 ENPs 所带的表面电荷, 从而加速 ENPs 的团聚^[59]。

3 ENPs 对海洋渔业生物的毒性 (Toxicity of ENPs to marine fisheries)

3.1 鱼类

研究表明, ENPs 会对鱼类的胚胎发育产生不利影响(表1)。在 ZnO ENPs 暴露下, 海水青鳉(*Oryzias melastigma*)胚胎^[12]和诸氏鲮虾虎鱼(*Mugilogobius*

chulae)胚胎^[60]的死亡率升高, 心率加快, 孵化时间延长, 孵化率降低, 畸形率增加, 虾虎鱼畸形特征多表现为脊柱弯曲。ENPs 暴露会导致鱼类生理活动和行为能力受到影响。例如, TiO₂ ENPs 会改变虹鳟鱼(*Oncorhynchus mykiss*)的运动行为, 如降低高速游泳的时间比例, 这可能与鳃损伤和呼吸压力有关^[61], 还可能会引起肝细胞微量脂肪过量和脂沉积, 严重影响脑中的 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 水平^[62]。Ates 等^[63]研究了不同盐度条件下 CuO ENPs 对杂色鲤(*Cyprinodon variegatus*)生理活动的影响, 结果发现不论盐度条件如何变化, CuO ENPs 暴露均会改变鱼的行为, 造成粘液分泌增加、活动量减少和平衡性变差等; 且在低盐度条件下, 鱼体组织中 Cu 的富集量更高, CuO ENPs 暴露导致的氧化损伤更强。ZnO NPs 抑制了美国红鱼(*Sciaenops ocellatus*)单核巨噬细胞的活性, 并且随着 ZnO NPs 暴露时间的延长和浓度的增加, 细胞活性进一步降低, 氧化应激可能是诱发细胞凋亡的主要途径^[64]。ENPs 会在鱼类的不同器官中富集。有研究发现 TiO₂ ENPs 主要富集在鳃

表 1 ENPs 对海洋生物的毒性效应
Table 1 Toxic effect of ENPs on marine organisms

分类 Classification	物种 Species	污染物 Pollutant	污染物浓度 Pollutant concentrations	毒性效应 Effects	参考文献 References
鱼类 Fish	海水青鳉 <i>Oryzias melastigma</i>	ZnO ENPs	0.1、1、10 mg·L ⁻¹	死亡率、心率以及新孵化幼虫的畸形率增加,推迟了胚胎孵化、降低了孵化成功率 Mortality, heart rate and malformations of newly hatched larvae was increased; embryo hatching delay and the success rate of hatching was reduced	[12]
	诸氏鲮虾虎鱼 <i>Mugilogobius chulac</i>	ZnO ENPs	1、10、25、50 mg·L ⁻¹	死亡率和心率增加,孵化率降低,孵化时间增长,畸形率增加,畸形多为脊柱弯曲 Mortality and heart rate was increased; hatching rate was reduced and hatching time was increased; the rate of deformity increased and most of them are spinal curvature	[60]
	鲷鲙 <i>Trachinotus carolinus</i>	TiO ₂ ENPs	1.5、3.0 μg·g ⁻¹	主要富集在肝脏、肾脏和鳃部,少量会进入到肌肉 They were mainly concentrated in the liver, kidneys and gills, and a small number entered the muscles	[65]
	虹鳉 <i>Oncorhynchus mykiss</i>	TiO ₂ ENPs	0.1、0.5、1.0 mg·L ⁻¹	鱼鳃水肿、变厚,肝细胞微量脂肪过量和脂沉积 Fish gills edema and thickening; fat was excess in hepatocytes and lipid deposition	[62]
	美国红鱼 <i>Sciaenops ocellatus</i>	ZnO ENPs	0、12.5、25、50 mg·L ⁻¹	单核巨噬细胞的细胞活性降低 Cellular activity of mononuclear macrophages was reduced	[64]
贝类 Shellfish	地中海贻贝 <i>Mytilus galloprovincialis</i>	TiO ₂ ENPs	1、10、100 mg·L ⁻¹	消化腺发生脂质过氧化,免疫功能降低 Lipid peroxidation occurred in digestive glands and immune function was decreased	[70]
		TiO ₂ ENPs	0.05、0.2、1、5 mg·L ⁻¹	血细胞内的脂质含量增加,溶酶体稳定性降低 Lipid content of blood cells was increased and lysosomal stability was decreased	[71]
		Ag ENPs	10 μg·L ⁻¹	暴露 15 d 就会在鳃和消化腺中积累 Over 15 dexposure, they were accumulated in the gills and digestive glands	[67]
	紫贻贝 <i>Mytilus edulis</i>	CuO ENPs	0.4、0.7、1 μg·g ⁻¹	主要富集在鳃中,小部分进入到消化系统 They were mainly enriched in the gills and a small part entered the digestive system	[68]
	菲律宾蛤仔 <i>Ruditapes philippinarum</i>	ZnO ENPs	1、10 μg·L ⁻¹	发生氧化应激,过氧化氢酶和超氧化物歧化酶活性升高,谷胱甘肽 S 转移酶活性下降 During oxidative stress, catalase and superoxide dismutase activity was increased, glutathione S-transferase activity was decreased	[72]
	太平洋牡蛎 <i>Crassostrea gigas</i>	ZnO ENPs	4 mg·L ⁻¹	24 h 后在鳃中积累,48 h 后在消化腺中积累 They began to accumulate in gills 24 h later and in digestive glands 48 h later	[69]

续表1

分类 Classification	物种 Species	污染物 Pollutant	污染物浓度 Pollutant concentrations	毒性效应 Effects	参考文献 References
甲壳类 Crustacea	三疣梭子蟹 <i>Portunus trituberculatus</i>	CuO ENPs	20、40 mg·L ⁻¹	富集含量从高到低依次为:鳃、血淋巴、肌肉、肝胰腺、心脏和胃 The contents of enrichment from high to low were: gill, hemolymph, muscle, hepatopancreas, heart and stomach	[74]
			0、20.0、29.9、44.8、67.0、100 mg·L ⁻¹	CuO ENPs 浓度越高,死亡率越高;具有急性毒性, 96 h 的半致死浓度为 49 mg·L ⁻¹ The higher of CuO ENPs concentration, the higher mortality; they have acute toxicity and the half lethal concentration of 96 h is 49 mg·L ⁻¹	[75]
	滨蟹 <i>Carcinus maenas</i>	Cu ENPs	0.2、1 mg·L ⁻¹	主要富集在鳃、肝胰腺和螯肌中;铜纳米组死亡率(21%)低于铜离子组(54%) They were mainly enriched in the gills, hepatopancreas and chelates; the mortality of copper nano group (21%) was lower than copper ion group (54%)	[78]
	短沟对虾 <i>Penaeus semisulcatus</i>	ZnO ENPs	20、40、60、80、100 mg·L ⁻¹	增强短沟对虾的免疫活性 Immune activity of <i>Penaeus semisulcatus</i> were enhanced	[62]
	南美白对虾 <i>Litopenaeus vannamei</i>	Ag ENPs	0.5、5、20 μg·L ⁻¹	感染白斑综合症病毒的对虾,注射 Ag ENPs 后存活率(80%)高于未注射组(10%) Shrimp infected with leukoplakia virus, the survival rate after injection of Ag ENPs (80%) was higher than that of the un-injected group (10%)	[63]

鲆(*Trachinotus carolinus*)^[65]的肝脏、肾脏和鳃部,少量会进入到肌肉中。与以上研究结果相反,Wang等^[66]发现长期暴露于 ZnO ENPs(80 mg·kg⁻¹)并没有影响海水青鳉(*Oryzias melastigma*)的生长,反而增强了海水青鳉的抗氧化能力。

3.2 贝类

ENPs 在进入水体之后会发生团聚并沉降,最终进入到沉积物当中,因此贝类作为底栖生物更易受到 ENPs 的威胁(表 1)。ENPs 进入贝类生物体后会其组织中富集。地中海贻贝(*Mytilus galloprovincialis*)在 10 μg·L⁻¹ Ag ENP 中暴露 15 d 后,发现 ENPs 在鳃和消化腺中发生积累^[67]。1 mg·L⁻¹ 的 CuO ENPs 进入到紫贻贝(*Mytilus edulis*)体内,大约有 63% 的 Cu 会富集在鳃中,28% 富集在消化腺中,9% 富集在外套膜中^[68]。Trevisan 等^[69]将太平洋牡

蛎(*Crassostrea gigas*)暴露在 4 mg·L⁻¹ ZnO ENPs 悬浮液中,24 h 和 48 h 后也发现了 ZnO ENPs 在消化腺中积累。ENPs 暴露会导致贝类产生脂质过氧化,并对其免疫功能造成影响。已有研究发现,在环境浓度下(1 μg·L⁻¹),TiO₂ ENPs(15 ~ 60 nm)会造成紫贻贝消化腺丙二醛(MDA)含量上升,免疫功能降低^[70];1 mg·L⁻¹ TiO₂ ENPs(22 nm)暴露后,紫贻贝血细胞内的中性脂质含量增加,溶酶体稳定性降低^[71]。菲律宾蛤仔(*Ruditapes philippinarum*)在 ZnO ENPs 暴露下出现氧化应激反应,过氧化氢酶和超氧化物歧化酶活性增加,谷胱甘肽 S 转移酶活性下降^[72]。环境预测浓度 TiO₂ ENPs(1 mg·L⁻¹)会对栉孔扇贝(*Chlamys farreri*)产生氧化损伤和神经毒性^[73]。

3.3 甲壳类

ENPs 也会在虾蟹体内发生富集(表 1)。CuO

ENPs 在三疣梭子蟹(*Portunus trituberculatus*)各组织中的富集含量从高到低依次为鳃>血淋巴>肌肉>肝胰腺>心脏和胃。三疣梭子蟹鳃对 CuO ENPs 的富集作用远高于其他组织。除血淋巴外,随着 CuO ENPs 浓度的增高,不同组织的 CuO ENPs 残留量有一定程度的增加^[74]。CuO ENPs 对三疣梭子蟹具有急性毒性,96 h 的半致死浓度为 $49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[75]。滨蟹(*Carcinus maenas*)暴露在 Cu ENPs 水体中,其富集含量最高的器官为鳃,其次是肝胰腺,在螯肢中富集量最低^[76]。但也有研究发现,ENPs 会增强生物的活性和抗病毒能力。例如,生物合成 ZnO ENPs 通过水介质暴露和食物暴露均可以增强短沟对虾(*Penaeus semisulcatus*)的免疫活性^[77]。感染白斑综合征病毒(white spot syndrome virus, WSSV)的南美白对虾(*Litopenaeus vannamei*),在注射 Ag ENPs 96 h 后,与未注射组相比,存活率由 10% 提升到了 80%,证明 Ag ENPs 可作为抗病毒药物治疗水产养殖生物的疾病^[78]。

4 ENPs 在海洋食物链中的传递 (Trophic transfer of ENPs in the marine food chain)

高营养级生物会通过摄食其他暴露在污染物中

的低营养级生物而对污染物产生富集作用。大量研究表明,ENPs 可以对海洋细菌、植物和动物等不同营养级生物产生毒性效应,并在生物体中发生富集作用,这就意味着 ENPs 可以通过捕食关系在海洋食物链中发生传递^[79],进而对整个海洋生态系统和人类健康产生潜在危害。ENPs 在海洋环境中的环境行为和食物链传递过程,如图 2 所示。目前,关于 ENPs 在水生食物链,特别是海洋渔业食物链中的营养传递研究还非常有限。Ferry 等^[80]建立了由海水、沉积物、海草、蜗牛、硬壳蛤、虾、鱼和生物膜组成的微宇宙生态系统,研究 Au ENPs 从河口到海洋食物网的迁移行为。经过 12 d 后,在植物、动物、生物膜、沉积物和海水中能回收得到 84.4% 的 Au ENPs,其中,单位质量硬壳蛤富集的 ENPs 含量最高,表明 Au ENPs 可以从水体迁移到海洋食物网中。Conway 等^[81]研究了 CeO₂ ENPs 在海洋食物链(球等鞭金藻(*Isochrysis galbana*)—紫贻贝(*Mytilus edulis*))中的营养传递,紫贻贝通过摄食 CeO₂ ENPs 暴露后的微藻从而对 ENPs 产生富集作用,但是大约 99% 的 CeO₂ ENPs 又被紫贻贝以粪便的形式排出体外。有研究表明,ENPs 通过食物链传递时会发生生物放大效应。Wang 等^[82]证实 TiO₂ NPs 可通过食物链从新

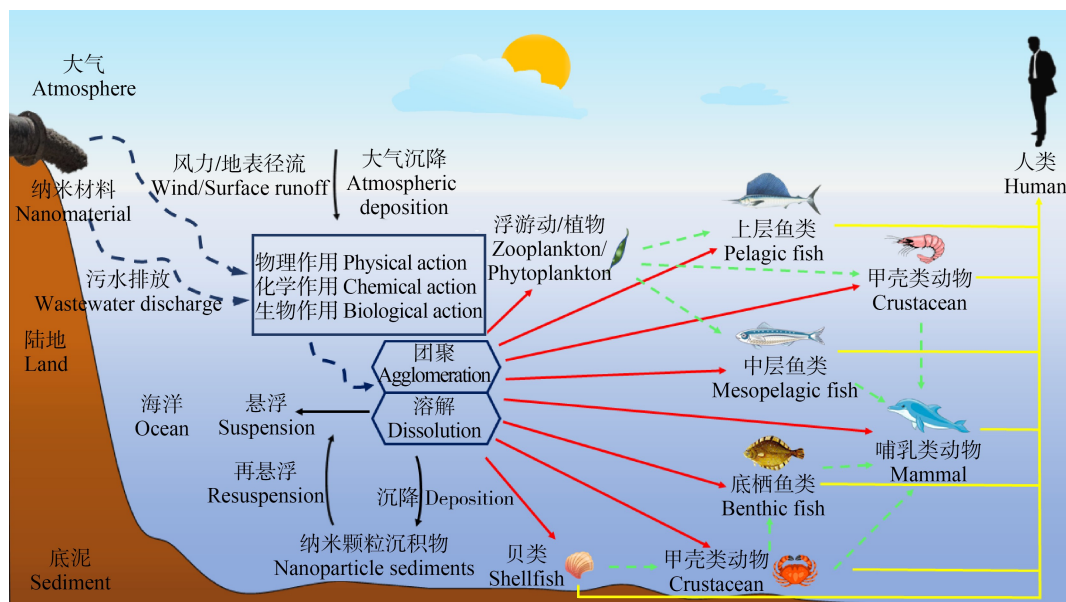


图 2 人工纳米颗粒 (ENPs) 的海洋环境行为及其在海洋渔业食物网中的传递

注:黑色箭头表示 ENPs 在海洋环境中的环境行为;红色箭头表示生物体直接摄入 ENPs;

绿色虚线箭头表示间接摄入 ENPs(潜在的营养转移);黄色箭头表示人类通过食用海产品摄入 ENPs。

Fig. 2 The marine environment behavior of engineered nanoparticles (ENPs) and its transmission in the food webs of marine fisheries

Note: Black arrows indicate the fate of ENPs in the marine environment; the red arrows indicate the direct uptake of ENPs; green dotted arrows indicate indirect uptake of ENPs (potential trophic transfer); the yellow arrows indicate that human consume the ENPs through eating seafood.

月菱形藻(*Nitzschia closterium*)向栉孔扇贝转移,并在扇贝的鳃、消化腺和外套膜中观察到生物放大现象。但也有研究者认为,纳米颗粒在食物链传递过程中不会发生生物放大效应。Wang 等^[83]研究发现, TiO₂ ENPs 能够通过食物链从沙蚕(*Perinereis aibuhitensis*)转移到大菱鲆(*Scophthalmus maximus*)体内,随着沙蚕体内 Ti 含量的增加,大菱鲆幼鱼体内累积的 Ti 含量也逐渐增加,但其生物放大系数(biological magnification factor, BMF)<1,表明并未发生生物放大效应。究其原因可能是由于 ENPs 在不同生物中富集的靶器官存在差异,富集在贝类鳃、消化腺和外套膜中的 ENPs 不易被排出,而进入鱼体的 ENPs 又通过消化道直接排出,导致 BMF 值较低,未发生生物放大现象。

5 ENPs 的致毒机制 (Toxicity mechanisms of ENPs)

ENPs 的毒性效应通常可以分为直接毒性和间接毒性。前者是指 ENPs 本身刺激生物体而产生的毒性反应;后者是指由于 ENPs 的其他特性造成的毒性效应,例如,金属纳米材料溶解产生的离子对生物的毒性效应。目前,ENPs 的致毒机制还不十分清楚,可能的致毒机制主要包括尺寸效应、离子效应和氧化损伤等,这主要由 ENPs 的自身性质决定。

5.1 尺寸效应

粒径是 ENPs 最显著的特征,也是 ENPs 进入生物体并产生毒性效应的关键因素。ENPs 的尺寸会影响其进入细胞的方式^[84],较小粒径的 ENPs 能够直接穿过细胞膜进入到胞内,较大粒径的 ENPs 会对细胞膜的通透性产生损伤^[85]。大粒径的 ENPs 也会通过内吞作用^[86]和主动运输^[87]等方式进入到胞内。进入到细胞的 ENPs 会与生物大分子等细胞内物质发生相互作用^[88]。细胞通过内吞作用吸收纳米颗粒依赖于纳米颗粒的尺寸,因此,尺寸对于纳米颗粒在细胞中的分布和引发细胞的毒理效应发挥着重要作用。从材料本身的性质来讲,ENPs 的尺寸越小,其比表面积就越大,与生物器官接触的活性点就越多,产生的毒性越大。Ag ENPs 对细菌的毒性效应就与其粒径显著相关,粒径越小其抑菌作用越强^[89]。TiO₂ ENPs 的毒性也随着尺寸的减小而急剧增加^[90]。暴露在 1 mg·L⁻¹ Cu ENPs 中的滨蟹(*Carcinus maenas*),7 d 后其死亡率为 20%,由于 Cu ENPs 在水体中不易溶解产生 Cu²⁺,因此,其毒性是由纳米颗粒的尺寸效应造成的^[76]。ZnO ENPs 对海水青

鳉(*Oryzias melastigma*)胚胎死亡率和心率的影响显著大于 Zn²⁺,这表明 ZnO ENPs 的毒性主要来自尺寸效应^[12]。

5.2 离子效应

大多数金属及其氧化物 ENPs(纳米 CuO、Ag 和 ZnO 等)在水相中具有一定的溶解性^[91],1 mg·L⁻¹的金属 ENPs 释放出的金属离子可达到“微克”级^[92]。金属 ENPs 进入生物体内后会在生物体内释放出金属离子,从而对生物产生毒性^[93],影响其正常生长发育。已有研究表明,ENPs 释放的金属离子在其毒性效应中起着非常重要的作用^[94]。一方面 ENPs 自身溶解出来的金属离子对细胞造成一定的毒害作用;另一方面 ENPs 溶出的金属离子更容易透过被 ENPs 破坏的细胞膜或者细胞壁,而进入到细胞内,从而增强 ENPs 的毒性^[95]。相对于 Cu ENPs, Cu²⁺的暴露可导致虹鳟鱼对牛磺胆酸的嗅觉反应增强,导致行为及生活习性受到干扰,这可能与嗅觉感觉神经元离子稳态被破坏有关^[96]。因此,在评价这些 ENPs 的毒性效应时,必须考虑易溶解 ENPs 释放的金属离子对毒性的贡献。

5.3 氧化损伤

活性氧自由基(ROS)的产生及氧化应激反应通常被认为是 ENPs 的主要致毒机制。相比于常规颗粒,ENPs 比表面积大,粒子数目多,更易生成具有高反应能力的自由基,诱导细胞发生氧化损伤和炎症反应,激活免疫系统中一些分子的合成和释放。ENPs 对细胞产生损伤的过程可以分为 3 个阶段^[86]。(1)低水平的氧化胁迫。转录因子(Nrf2)调节抗氧化防御系统,包括氧化酶和解毒酶等来抵抗氧化胁迫;ZnO ENPs 可诱导斑马鱼肠中的 MDA 含量增高,随着时间的延长,组织中谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-PX)和谷胱甘肽 S 转移酶(GST)活性呈先升高后下降的趋势^[97]。TiO₂ ENPs 处理虹鳟后,鳃和肠道中 Na⁺K⁺-ATPase 的活性显著性下降,鳃中谷胱甘肽(GSH)水平显著性上升^[98]。NiO ENPs 暴露对牡蛎的鳃和消化腺组织产生了氧化损伤,与鳃相比,消化腺受到的氧化损伤更为严重,抗氧化酶系统在 1 mg·L⁻¹和 10 mg·L⁻¹的 NiO ENPs 胁迫时产生显著性应答,成为响应纳米颗粒暴露的重要防线^[99]。(2)高水平的氧化胁迫。没有被清除的 ROS 会刺激细胞中敏感性的酶类,使其产生保护性的促炎反应;刘林等^[97]发现 ZnO ENPs 能诱导斑马鱼肠组织产生氧化应激作用,使组织中抗氧化酶活性发生变化,诱导肠

中细胞凋亡相关基因的表达,并且能对肠组织结构造成损伤。研究表明,彩虹鱼(*Oncorhynchus mykiss*)暴露在 TiO_2 ENPs 悬浮液中 14 d 后,鳃部发生病变,鳃和肠中 Na^+ 和 K^+ 失衡,ATP 酶活性降低,且大脑酶活性也呈现降低趋势^[62]。Au ENPs 进入紫贻贝(*Mytilus edulis*)后产生了氧化应激反应^[100],抑制了硫氧化蛋白酶的活性^[101],降低了溶酶体膜的稳定性^[102]。(3)最高水平的氧化胁迫。ROS 会导致细胞膜脂质过氧化、线粒体损伤以及细胞功能丧失,最终引起细胞凋亡。ZnO ENPs 进入美国红鱼单核巨噬细胞(MO/MΦ)内,会引起细胞内 ROS 升高,并诱发细胞凋亡^[64]。 C_{60} 纳米颗粒导致大口黑鲈(*Large-mouth bass*)的鳃部和脑部发生了严重的氧化损伤以及肝中基因表达发生变化^[103]。

6 ENPs 对海洋水产品质量安全的潜在影响 (Potential impact of ENPs on the quality and safety of seafood)

海洋水产品是我国居民获取优质蛋白质的主要来源之一。实验证明,ENPs 会通过摄食等方式在海洋贝类、虾类、蟹类和鱼类等生物体内富集,并对其生理健康造成损害。ENPs 还可以随着食物链转移,从而对更高营养级生物和人类造成潜在影响。随着 ENPs 的生产和消费数量呈指数级增长,未来几十年,环境中 ENPs 浓度可能会持续升高,从而对海洋生态系统和人类健康造成更大程度的影响。

ENPs 对水产品质量安全的潜在影响主要包括以下 3 个方面。(1)ENPs 本身对水产品质量安全造成影响。ENPs 进入生物体内后,会在其组织内富集,并且可随食物链转移,人类食用富集 ENPs 的水产品后可能会导致 ENPs 在人体内残留,进而可能会对人体健康产生影响。Li 等^[104]通过体外模型证实了食物中的 CeO_2 ENPs、CuO ENPs 和 ZnO ENPs 进入人体后,可被肠道细胞吸收并运输到肝细胞,从而导致肠道细胞和肝细胞发生坏死。这表明,ENPs 具有通过食物转移到人体的功能,具有对人体造成永久性损害的潜在风险。Henson 等^[105]建立了人肠道细胞三维模型,研究发现,Cu ENPs 在人肠道细胞中几乎不溶,细胞毒性主要来自被吸收的 Cu ENPs。(2)ENPs 释放重金属离子的风险。金属类人工纳米颗粒进入到生物体内,会释放重金属离子并在生物体内富集,对水产品质量安全产生影响。人类食用后可能会导致重金属在人体内富集并对健康造成损害。Gliga 等^[106]发现,10 nm 的 Ag ENPs 会导致人

肺上皮 SV-40 细胞活性降低,产生细胞毒性,造成 DNA 损伤,其毒性主要由于 ENPs 所释放的 Ag 离子造成。同样地,Ag ENPs 所释放的 Ag 离子会导致人肺上皮 A549 细胞活性降低,并且这种细胞毒性随着 Ag 离子释放率增加而增大,当 Ag 离子释放率由 39% 增加至 69% 时,细胞存活率由 92% 降至 54%^[107]。ZnO ENPs 释放的 Zn 离子会诱导人脐静脉内皮细胞(HUVECs)产生显著的内质网应激反应,并导致细胞凋亡^[108]。(3)ENPs 富集其他污染物及病原微生物的风险。ENPs 进入到海洋环境中,由于其结构特性可能会吸附其他污染物,比如有机污染物^[109]、重金属^[110]、放射性元素、潜在有毒物质^[111]和多氯化合物^[112]等,它们会以颗粒-污染物的复合形式进入到海洋渔业生物体内,从而增加了 ENPs 的生物有效性及其对生物的毒性,最终对人体健康产生危害^[113]。有些病原微生物也可能会以 ENPs 为载体,进而随着 ENPs 进入生物体内导致水产品病害。当人类处理或进食这些携带污染物和病原微生物的水产品时,可能也会被感染而发病。

7 结语与展望 (Conclusion and future)

ENPs 的海洋环境效应已经引起了国内外的广泛关注。研究表明,ENPs 被海洋渔业生物摄入后,会在其体内各组织中富集,对其生长发育、摄食和行为造成影响,并引起氧化应激、生殖毒性、免疫毒性和 DNA 损伤等毒性效应。同时,ENPs 会沿着海洋食物链,从低营养级生物向高营养级生物传递,发生生物放大作用,对整个海洋生态系统造成威胁。但是,目前的研究对于准确评估 ENPs 对海洋渔业资源的影响和风险还远远不够,因此,下一步的研究工作可以在以下方面开展。

(1)目前,采用单颗粒-电感耦合等离子体质谱(SP-ICP-MS)可以原位检测环境中 ENPs 的浓度^[114-115]。但是在进行纳米毒性研究时,采用的实验浓度大多是高于环境浓度的,没有考虑到 ENPs 在海洋环境中的实际含量,这将导致无法真实、准确和客观地评价 ENPs 的海洋生态环境风险。因此,应加强环境浓度 ENPs 对海洋渔业生物的毒性效应研究。

(2)关于 ENPs 对海洋生物的毒性效应研究,大多是在个体、组织、细胞和分子层面上,还应进一步应用组学的研究技术,如基因组学、蛋白质组学和代谢组学,从基因组、蛋白质组和代谢组水平明确与 ENPs 毒性关系密切的生物学通路,将传统毒理学和现代组学进行整合分析,阐明 ENPs 对海洋生物的

致毒机制。

(3)目前的研究主要集中于 ENPs 对海洋生物的毒性效应方面,但是关于 ENPs 对海洋水产品质量安全影响的研究还很少。基于我国居民的水产品膳食摄入量,应分析暴露途径和暴露人群情况,对海洋水产品中的 ENPs 开展危害识别、危害描述和暴露评估分析,建立 ENPs 的水产品食用安全风险评估体系,明确 ENPs 的海洋环境限量标准值,并将其纳入到海洋环境质量评价标准中,制定相应的法律法规,从而有效降低 ENPs 的海洋生态风险。

通讯作者简介:夏斌(1981—),男,博士,副研究员,主要研究方向为人工纳米颗粒的海洋环境效应。

参考文献(References):

- [1] Vance M E, Kuiken T, Vejerano E P, et al. Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory [J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2015, 6: 1769-1780
- [2] 李海燕, 王明秀, 张晓然. 纳米复合材料中纳米颗粒的释放行为及环境残留[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(7): 1244-1252
Li H Y, Wang M X, Zhang X R. The release of engineered nanoparticles from nanocomposites and their environmental residues: A review [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(7): 1244-1252 (in Chinese)
- [3] Johari S A, Sourinejad I, Bärsch N, et al. Does physical production of nanoparticles reduce their ecotoxicity? A case of lower toxicity of AgNPs produced by laser ablation to zebrafish (*Danio rerio*) [J]. 2014, 2(4): 188-192
- [4] Abbas Q, Yousaf B, Ullah H, et al. Environmental transformation and nano-toxicity of engineered nano-particles (ENPs) in aquatic and terrestrial organisms [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, 50(23): 2523-2581
- [5] Nowack B, Ranville J F, Diamond S, et al. Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(1): 50-59
- [6] Holden P A, Gardea-Torresdey J L, Klaessig F, et al. Considerations of environmentally relevant test conditions for improved evaluation of ecological hazards of engineered nanomaterials [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(12): 6124-6145
- [7] Gottschalk F, Sun T Y, Nowack B. Environmental concentrations of engineered nanomaterials: Review of modeling and analytical studies [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 181: 287-300
- [8] Sun T Y, Gottschalk F, Hungerbühler K, et al. Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 185: 69-76
- [9] Kahru A, Dubourguier H C. From ecotoxicology to nanotoxicology [J]. *Toxicology*, 2010, 269(2-3): 105-119
- [10] 翟璐, 孙兆群, 王波, 等. 基于灰色预测模型的我国海洋渔业发展趋势研究[J]. *江苏农业科学*, 2019, 47(13): 342-346
Zhai L, Sun Z Q, Wang B, et al. Study on development of China's marine fisheries based on GM(1,1) model [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2019, 47(13): 342-346 (in Chinese)
- [11] 中华人民共和国农业农村部渔业渔政管理局. 中国渔业统计年鉴 2020[M]. 北京: 中国农业出版社, 2020: 3-17
- [12] Cong Y, Jin F, Wang J Y, et al. The embryotoxicity of ZnO nanoparticles to marine medaka, *Oryzias latipes* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2017, 185: 11-18
- [13] Muller E B, Hanna S K, Lenihan H S, et al. Impact of engineered zinc oxide nanoparticles on the energy budgets of *Mytilus galloprovincialis* [J]. *Journal of Sea Research*, 2014, 94: 29-36
- [14] Libralato G, Minetto D, Totaro S, et al. Embryotoxicity of TiO₂ nanoparticles to *Mytilus galloprovincialis* (Lmk) [J]. *Marine Environmental Research*, 2013, 92: 71-78
- [15] Falugi C, Aluigi M G, Chiantore M C, et al. Toxicity of metal oxide nanoparticles in immune cells of the sea urchin [J]. *Marine Environmental Research*, 2012, 76: 114-121
- [16] Raj S, Sumod U S, Jose S, et al. Nanotechnology in cosmetics: Opportunities and challenges [J]. *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, 2012, 4(3): 186
- [17] Brand R M, Pike J, Wilson R M, et al. Sunscreens containing physical UV blockers can increase transdermal absorption of pesticides [J]. *Toxicology and Industrial Health*, 2003, 19(1): 9-16
- [18] 王江雪, 李炜, 刘颖, 等. 二氧化钛纳米材料的环境健康和生态毒理效应[J]. *生态毒理学报*, 2008, 3(2): 105-113
Wang J X, Li W, Liu Y, et al. Environmental health and ecotoxicological effect of titanium dioxide nanomaterials [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2008, 3(2): 105-113 (in Chinese)
- [19] Botta C, Labille J, Auffan M, et al. TiO₂-based nanoparti-

- cles released in water from commercialized sunscreens in a life-cycle perspective: Structures and quantities [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(6): 1543-1550
- [20] Labille J, Feng J H, Botta C, et al. Aging of TiO₂ nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environment [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(12): 3482-3489
- [21] Danovaro R, Bongiorno L, Corinaldesi C, et al. Sunscreens cause coral bleaching by promoting viral infections [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2008, 116(4): 441-447
- [22] 朱小山, 黄静颖, 吕小慧, 等. 防晒剂的海洋环境行为与生物毒性[J]. *环境科学*, 2018, 39(6): 2991-3002
- Zhu X S, Huang J Y, Lv X H, et al. Fate and toxicity of UV filters in marine environments [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(6): 2991-3002 (in Chinese)
- [23] Kim B, Park C S, Murayama M, et al. Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(19): 7509-7514
- [24] Li W H, Ma Y M, Guo C S, et al. Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant [J]. *Water Research*, 2007, 41(15): 3506-3512
- [25] Kaegi R, Ulrich A, Sinnet B, et al. Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(2): 233-239
- [26] Westerhoff P, Song G X, 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
- [27] Kaegi R, Sinnet B, Zuleeg S, et al. Release of silver nanoparticles from outdoor facades [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9): 2900-2905
- [28] Mitrano D M, Leshner E K, Bednar A, et al. Detecting nanoparticulate silver using single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(1): 115-121
- [29] Majedi S M, Kelly B C, Lee H K. Role of combinatorial environmental factors in the behavior and fate of ZnO nanoparticles in aqueous systems: A multiparametric analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 264: 370-379
- [30] Brar S K, Verma M, Tyagi R D, et al. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge—Evidence and impacts [J]. *Waste Management*, 2010, 30(3): 504-520
- [31] Benn T M, Westerhoff P. Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(11): 4133-4139
- [32] 王小丹, 铁绍龙. 纳米氧化锌的性能及其在涂料中的应用[J]. *电镀与涂饰*, 2005, 24(3): 27-30
- Wang X D, Tie S L. Performance of nano-ZnO and its applications in coatings [J]. *Electroplating & Finishing*, 2005, 24(3): 27-30 (in Chinese)
- [33] Lin D H, Tian X L, Wu F C, et al. Fate and transport of engineered nanomaterials in the environment [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(6): 1896-1908
- [34] Gottschalk F, Nowack B. The release of engineered nanomaterials to the environment [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(5): 1145-1155
- [35] Peng C, Zhang W, Gao H P, et al. Behavior and potential impacts of metal-based engineered nanoparticles in aquatic environments [J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(1): 21
- [36] Calderón-Garcidueñas L, González-Maciel A, Mukherjee P S, et al. Combustion- and friction-derived magnetic air pollution nanoparticles in human hearts [J]. *Environmental Research*, 2019, 176: 108567
- [37] Ghoshdastidar A J, Ariya P A. The existence of airborne mercury nanoparticles [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 10733
- [38] Maher B A, Ahmed I A, Karloukovski V, et al. Magnetite pollution nanoparticles in the human brain [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(39): 10797-10801
- [39] John A, Küpper M, Manders-Groot A, et al. Emissions and possible environmental implication of engineered nanomaterials (ENMs) in the atmosphere [J]. *Atmosphere*, 2017, 8(12): 84
- [40] Gunawardena J, Egodawatta P, Ayoko G A, et al. Atmospheric deposition as a source of heavy metals in urban stormwater [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 68: 235-242
- [41] Domingos R F, Baalousha M A, Ju-Nam Y, et al. Characterizing manufactured nanoparticles in the environment: Multimethod determination of particle sizes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(19): 7277-7284
- [42] 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
- [43] 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
- [44] Zhang H Y, Ji Z X, Xia T, et al. Use of metal oxide nanoparticle band gap to develop a predictive paradigm for oxidative stress and acute pulmonary inflammation [J]. ACS Nano, 2012, 6(5): 4349-4368
- [45] Bielmyer-Fraser G K, Jarvis T A, Lenihan H S, et al. Cellular partitioning of nanoparticulate versus dissolved metals in marine phytoplankton [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(22): 13443-13450
- [46] Jimeno-Romero A, Bilbao E, Izagirre U, et al. Digestive cell lysosomes as main targets for Ag accumulation and toxicity in marine mussels, *Mytilus galloprovincialis*, exposed to maltose-stabilised Ag nanoparticles of different sizes [J]. Nanotoxicology, 2017, 11(2): 168-183
- [47] Wong S W, Leung P T, Djurisić A B, et al. Toxicities of nano zinc oxide to five marine organisms: Influences of aggregate size and ion solubility [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 396(2): 609-618
- [48] Park J, Kim S, Yoo J, et al. Effect of salinity on acute copper and zinc toxicity to *Tigriopus japonicus*: The difference between metal ions and nanoparticles [J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 85(2): 526-531
- [49] 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
- [50] Adeleye A S, Conway J R, Perez T, et al. Influence of extracellular polymeric substances on the long-term fate, dissolution, and speciation of copper-based nanoparticles [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(21): 12561-12568
- [51] Fujiwara K, Sotiriou G A, Pratsinis S E. Enhanced Ag^+ ion release from aqueous nanosilver suspensions by absorption of ambient CO_2 [J]. Langmuir, 2015, 31(19): 5284-5290
- [52] 侯俊, 次瀚林, 吕博文, 等. 典型人工纳米材料的水环境行为研究进展[J]. 水资源保护, 2017, 33(6): 1-8, 19
Hou J, Ci H L, Lv B W, et al. Research progress of water environment behavior of typical engineered nanomaterials [J]. Water Resources Protection, 2017, 33(6): 1-8, 19 (in Chinese)
- [53] Batley G E, Kirby J K, McLaughlin M J. Fate and risks of nanomaterials in aquatic and terrestrial environments [J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(3): 854-862
- [54] Ghosh S, Mashayekhi H, Pan B, et al. Colloidal behavior of aluminum oxide nanoparticles as affected by pH and natural organic matter [J]. Langmuir, 2008, 24(21): 12385-12391
- [55] Baalousha M. Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter [J]. The Science of the Total Environment, 2009, 407(6): 2093-2101
- [56] Xiao Y L, Peijnenburg W J, Chen G C, et al. Toxicity of copper nanoparticles to *Daphnia magna* under different exposure conditions [J]. The Science of the Total Environment, 2016, 563-564: 81-88
- [57] Quik J T, Lynch I, van Hoecke K, et al. Effect of natural organic matter on cerium dioxide nanoparticles settling in model fresh water [J]. Chemosphere, 2010, 81(6): 711-715
- [58] Bhatt I, Tripathi B N. Interaction of engineered nanoparticles with various components of the environment and possible strategies for their risk assessment [J]. Chemosphere, 2011, 82(3): 308-317
- [59] Zhang Y, Chen Y S, Westerhoff P, et al. Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles [J]. Water Research, 2009, 43(17): 4249-4257
- [60] 陈展明. 纳米氧化锌和二氧化钛对鱼类胚胎的毒性效应及其机理研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2018: 60-67
- [61] Boyle D, Al-Bairuty G A, Ramsden C S, et al. Subtle alterations in swimming speed distributions of rainbow trout exposed to titanium dioxide nanoparticles are associated with gill rather than brain injury [J]. Aquatic Toxicology, 2013, 126: 116-127
- [62] Federici G, Shaw B J, Handy R D. Toxicity of titanium dioxide nanoparticles to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): Gill injury, oxidative stress, and other physiological effects [J]. Aquatic Toxicology, 2007, 84(4): 415-430
- [63] Ates M, Dugo M A, Demir V, et al. Effect of copper oxide nanoparticles to sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*) at different salinities [J]. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2014, 9(1): 369-377
- [64] 张剑, 朱跃骅, 周妮妮, 等. 纳米氧化锌对美国红鱼单核巨噬细胞的毒性效应[J]. 农业生物技术学报, 2019, 27(6): 1081-1089
Zhang J, Zhu Y H, Zhou N N, et al. Toxic effect of ZnO NPs on monocytes/macrophages from red drum (*Sciaenops ocellatus*) [J]. Journal of Agricultural Biotechnology, 2019, 27(6): 1081-1089 (in Chinese)
- [65] Vignardi C P, Hasue F M, Sartório P V, et al. Genotoxicity, potential cytotoxicity and cell uptake of titanium dioxide nanoparticles in the marine fish *Trachinotus carolinus* (Linnaeus, 1766) [J]. Aquatic Toxicology, 2015, 158: 218-229

- [66] Wang J, Wang A L, Wang W X. Evaluation of nano-ZnOs as a novel Zn source for marine fish: Importance of digestive physiology [J]. *Nanotoxicology*, 2017, 11 (8): 1026-1039
- [67] Gomes T, Pereira C G, Cardoso C, et al. Effects of silver nanoparticles exposure in the mussel *Mytilus galloprovincialis* [J]. *Marine Environmental Research*, 2014, 101: 208-214
- [68] Hu W T, Culloty S, Darmody G, et al. Toxicity of copper oxide nanoparticles in the blue mussel, *Mytilus edulis*: A redox proteomic investigation [J]. *Chemosphere*, 2014, 108: 289-299
- [69] Trevisan R, Delapiedra G, Mello D F, et al. Gills are an initial target of zinc oxide nanoparticles in oysters *Crassostrea gigas*, leading to mitochondrial disruption and oxidative stress [J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, 153: 27-38
- [70] Barmo 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
- [71] 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 Toxicology*, 2010, 100(2): 168-177
- [72] Marisa I, Matozzo V, Munari M, et al. *In vivo* exposure of the marine clam *Ruditapes philippinarum* to zinc oxide nanoparticles: Responses in gills, digestive gland and haemolymph [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23(15): 15275-15293
- [73] Xia B, Zhu L, Han Q, et al. Effects of TiO₂ nanoparticles at predicted environmental relevant concentration on the marine scallop *Chlamys farreri*: An integrated biomarker approach [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2017, 50: 128-135
- [74] 李铁军, 胡红美, 薛彬, 等. CuO-ENPs 在三疣梭子蟹不同组织中的积累效应研究[J]. *现代农业科技*, 2016(19): 259-260, 265
- Li T J, Hu H M, Xue B, et al. Accumulation effect research of CuO-ENPs in different tissues of *Portuns trituberculatus* [J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2016(19): 259-260, 265 (in Chinese)
- [75] 尤炬炬, 薛彬, 喻亮, 等. CuO-ENPs 对三疣梭子蟹的急性毒性研究[J]. *现代农业科技*, 2015(20): 226-227
- You J J, Xue B, Yu L, et al. Study on acute toxicity of CuO-ENPs on *Portuns trituberculatus* [J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2015(20): 226-227 (in Chinese)
- [76] Rossbach L M, Shaw B J, Piegza D, et al. Sub-lethal effects of waterborne exposure to copper nanoparticles compared to copper sulphate on the shore crab (*Carcinus maenas*) [J]. *Aquatic Toxicology*, 2017, 191: 245-255
- [77] Ishwarya R, Vaseeharan B, Subbaiah S, et al. *Sargassum wightii*-synthesized ZnO nanoparticles—From antibacterial and insecticidal activity to immunostimulatory effects on the green tiger shrimp *Penaeus semisulcatus* [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B, Biology*, 2018, 183: 318-330
- [78] Juarez-Moreno K, Mejía-Ruiz C H, Díaz F, et al. Effect of silver nanoparticles on the metabolic rate, hematological response, and survival of juvenile white shrimp *Litopenaeus vannamei* [J]. *Chemosphere*, 2017, 169: 716-724
- [79] Tangaa S R, Selck H, Winther-Nielsen M, et al. Trophic transfer of metal-based nanoparticles in aquatic environments: A review and recommendations for future research focus [J]. *Environmental Science: Nano*, 2016, 3(5): 966-981
- [80] Ferry J L, Craig P, Hexel C, et al. Transfer of gold nanoparticles from the water column to the estuarine food web [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(7): 441-444
- [81] Conway J R, Hanna S K, Lenihan H S, et al. Effects and implications of trophic transfer and accumulation of CeO₂ nanoparticles in a marine mussel [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3): 1517-1524
- [82] Wang Z Y, Xia B, Chen B J, et al. Trophic transfer of TiO₂ nanoparticles from marine microalga (*Nitzschia closterium*) to scallop (*Chlamys farreri*) and related toxicity [J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(2): 415-424
- [83] Wang Z Y, Yin L Y, Zhao J, et al. Trophic transfer and accumulation of TiO₂ nanoparticles from clamworm (*Perinereis aibuhitensis*) to juvenile turbot (*Scophthalmus maximus*) along a marine benthic food chain [J]. *Water Research*, 2016, 95: 250-259
- [84] Zhao F, Zhao Y, Liu Y, et al. Cellular uptake, intracellular trafficking, and cytotoxicity of nanomaterials [J]. *Small*, 2011, 7(10): 1322-1337
- [85] Wang Z Y, Li J, Zhao J, et al. Toxicity and internalization of CuO nanoparticles to prokaryotic alga *Microcystis aeruginosa* as affected by dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (14): 6032-6040
- [86] Xia T, Kovochich M, Liong M, et al. Cationic polystyrene nanosphere toxicity depends on cell-specific endocytic

- and mitochondrial injury pathways [J]. ACS Nano, 2008, 2(1): 85-96
- [87] Orr G, Panther D J, Phillips J L, et al. Submicrometer and nanoscale inorganic particles exploit the actin machinery to be propelled along microvilli-like structures into alveolar cells [J]. ACS Nano, 2007, 1(5): 463-475
- [88] Verma A, Uzun O, Hu Y H, et al. Surface-structure-regulated cell-membrane penetration by monolayer-protected nanoparticles [J]. Nature Materials, 2008, 7(7): 588-595
- [89] Choi O, Clevenger T E, Deng B L, et al. Role of sulfide and ligand strength in controlling nanosilver toxicity [J]. Water Research, 2009, 43(7): 1879-1886
- [90] Wang B, Feng W Y, Zhao Y L, et al. Status of study on biological and toxicological effects of nanoscale materials [J]. Science in China Series B: Chemistry, 2005, 48(5): 385-394
- [91] Odzak N, Kistler D, Behra R, et al. Dissolution of metal and metal oxide nanoparticles in aqueous media [J]. Environmental Pollution, 2014, 191: 132-138
- [92] Handy R D, Owen R, Valsami-Jones E. The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: Current status, knowledge gaps, challenges, and future needs [J]. Ecotoxicology, 2008, 17(5): 315-325
- [93] Lubick N. Nanosilver toxicity: Ions, nanoparticles—or both? [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(23): 8617
- [94] Brunner T J, Wick P, Manser P, et al. *In vitro* cytotoxicity of oxide nanoparticles: Comparison to asbestos, silica, and the effect of particle solubility [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(14): 4374-4381
- [95] Karlsson H L, Cronholm P, Gustafsson J, et al. Copper oxide nanoparticles are highly toxic: A comparison between metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes [J]. Chemical Research in Toxicology, 2008, 21(9): 1726-1732
- [96] Razmara P, Sharpe J, Pyle G G. Rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) chemosensory detection of and reactions to copper nanoparticles and copper ions [J]. Environmental Pollution, 2020, 260: 113925
- [97] 刘林, 赵群芬, 朱帅旗, 等. 纳米氧化锌对斑马鱼肠组织的氧化损伤[J]. 水产学报, 2015, 39(11): 1702-1711
Liu L, Zhao Q F, Zhu S Q, et al. Oxidative damage of zinc oxide nanoparticles to zebrafish intestine [J]. Journal of Fisheries of China, 2015, 39(11): 1702-1711 (in Chinese)
- [98] Johnston B D, Scown T M, Moger J, et al. Bioavailability of nanoscale metal oxides TiO₂, CeO₂, and ZnO to fish [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(3): 1144-1151
- [99] 王迪. 纳米氧化镍对牡蛎的毒性效应研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2017: 25-38
Wang D. Toxic effect of nickel oxide nanoparticles on oyster [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2017: 25-38 (in Chinese)
- [100] Tedesco S, Doyle H, Blasco J, et al. Exposure of the blue mussel, *Mytilus edulis*, to gold nanoparticles and the pro-oxidant menadione [J]. Comparative Biochemistry and Physiology Toxicology & Pharmacology, 2010, 151(2): 167-174
- [101] Tedesco S, Doyle H, Redmond G, et al. Gold nanoparticles and oxidative stress in *Mytilus edulis* [J]. Marine Environmental Research, 2008, 66(1): 131-133
- [102] Tedesco S, Doyle H, Blasco J, et al. Oxidative stress and toxicity of gold nanoparticles in *Mytilus edulis* [J]. Aquatic Toxicology, 2010, 100(2): 178-186
- [103] Oberdörster E. Manufactured nanomaterials (fullerenes, C₆₀) induce oxidative stress in the brain of juvenile large-mouth bass [J]. Environmental Health Perspectives, 2004, 112(10): 1058-1062
- [104] Li J X, Song Y C, Vogt R D, et al. Bioavailability and cytotoxicity of Cerium(IV), Copper(II), and Zinc oxide nanoparticles to human intestinal and liver cells through food [J]. The Science of the Total Environment, 2020, 702: 134700
- [105] Henson T E, Navratilova J, Tennant A H, et al. *In vitro* intestinal toxicity of copper oxide nanoparticles in rat and human cell models [J]. Nanotoxicology, 2019, 13(6): 795-811
- [106] Gliga A R, Skoglund S, Wallinder I O, et al. Size-dependent cytotoxicity of silver nanoparticles in human lung cells: The role of cellular uptake, agglomeration and Ag release [J]. Particle and Fibre Toxicology, 2014, 11: 11
- [107] Beer C, Foldbjerg R, Hayashi Y, et al. Toxicity of silver nanoparticles—Nanoparticle or silver ion? [J]. Toxicology Letters, 2012, 208(3): 286-292
- [108] Chen R, Huo L L, Shi X F, et al. Endoplasmic Reticulum stress induced by zinc oxide nanoparticles is an earlier biomarker for nanotoxicological evaluation [J]. ACS Nano, 2014, 8(3): 2562-2574
- [109] Yu S J, Liu J F, Yin Y G, et al. Interactions between engineered nanoparticles and dissolved organic matter: A review on mechanisms and environmental effects [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 63: 198-217
- [110] Henry T B, Wileman S J, Boran H, et al. Association of Hg²⁺ with aqueous (C₆₀)_n aggregates facilitates increased

- bioavailability of Hg^{2+} in Zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(17): 9997-10004
- [111] Li F H, Yang Z, Weng H Q, et al. High efficient separation of U(VI) and Th(IV) from rare earth elements in strong acidic solution by selective sorption on phenanthroline diamide functionalized graphene oxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332: 340-350
- [112] Zhang S, Deng R, Lin D H, et al. Distinct toxic interactions of TiO_2 nanoparticles with four coexisting organochlorine contaminants on algae [J]. Nanotoxicology, 2017, 11(9-10): 1115-1126
- [113] 姚欢, 魏永鹏, 尹双, 等. 碳纳米材料与共存污染物的联合毒性[J]. 中国科学: 化学, 2018, 48(5): 491-503
- Yao H, Wei Y P, Yin S, et al. Joint toxicity of carbon nanomaterials and coexisting pollutants [J]. Scientia Sinica (Chimica), 2018, 48(5): 491-503 (in Chinese)
- [114] Wu S M, Zhang S H, Gong Y, et al. Identification and quantification of titanium nanoparticles in surface water: A case study in Lake Taihu, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382: 121045
- [115] Sanchís J, Jiménez-Lamana J, Abad E, et al. Occurrence of cerium-, titanium-, and silver-bearing nanoparticles in the Besòs and Ebro Rivers [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(7): 3969-3978 ◆