


临沂大学博士教授文库
LINYIDAXUE BOSHI JIAOSHOU WENKU

纳米材料的 生态毒性效应与 环境释放风险

NAMI CAILIAO DE SHENGTAI DUXING
XIAOYING YU HUANJING SHIFANG FENGXIAN

胡长伟 著

山东人民出版社
全国百佳图书出版单位 国家一级出版社

临沂大学图书馆
临沂市兰山区金雀山路18号
邮编：276000
电话：0539-8191111



临沂大学博士教授文库

LINYIDAXUE BOSHI JIAOSHOU WENKU

纳米材料的 生态毒性效应与 环境释放风险

胡长伟 著

山东人民出版社

全国百佳图书出版单位 国家一级出版社

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料的生态毒性效应与环境释放风险/胡长伟著. —济南:山东人民出版社,2015. 2

ISBN 978 - 7 - 209 - 08832 - 9

I. ①纳… II. ①胡… III. ①纳米材料 - 污染
毒性 - 研究 ②纳米材料 - 环境管理 - 风险管理 - 研
究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 026480 号

责任编辑:马洁



纳米材料的生态毒性效应与环境释放风险
胡长伟 著

山东出版传媒股份有限公司

山东人民出版社出版发行

社 址:济南市经九路胜利大街 39 号 邮 编:250001

网 址:<http://www.sd-book.com.cn>

发行部:(0531)82098027 82098028

新华书店经销

山东省东营市新华印刷厂印装

规 格 16 开(169mm×239mm)

印 张 13.5

字 数 220 千字

版 次 2015 年 2 月第 1 版

印 次 2015 年 2 月第 1 次

ISBN 978 - 7 - 209 - 08832 - 9

定 价 38.00 元

如有质量问题,请与印刷单位调换。电话:(0546)6441693

上层建筑和一些建制性组织，不断突破和改变着人类。日本学者高田的《最高大气污染防治法》指出：排放共存于环境中的物质，其毒性或潜在危害性，必须是其均值和贡献度均较低，同时在任何情况下，其对环境和人类健康的影响较小。因此，本章将简要地阐述一些基本的环境健康科学的“戒律”，提高对环境

前 言

纳米技术从诞生到发展至今，已逐步形成一个跨学科的交叉研究领域，它不仅是一门新兴的学科，而且是多学科的综合交叉研究领域，具有广泛的实用性和广阔的应用前景。

纳米科学是 20 世纪 80 年代末发展起来的学科，与信息科学、生命科学并称为 21 世纪最有前途的三大新技术科学领域。纳米材料由于其尺寸小，结构特殊，因而具有许多新的物理化学特性，如小尺寸效应、大的比表面积、极高的反应活性、量子效应等。正是由于这些独特的性质，其开发利用正在促使几乎所有工业领域产生革命性的变化。而且，目前纳米产品已走出实验室，进入人们的生活。纳米材料在电子、磁学、光学、生物医学、药学、化妆品、能源、传感器、催化以及材料学等各个领域均有十分广泛的用途。纳米技术不仅在近期可以改造传统工业技术，如减少原料消耗、减少污染排放、降低成本、提高性能等，而且有希望给 21 世纪的科学技术、工业和农业等领域带来革命性的变化。

然而，“科学技术是一把双刃剑”，纳米技术在带给人们巨大福祉的同时，也可能会带来潜在的生态环境风险和健康风险。在纳米材料和纳米产品的生产、使用和处理过程中，纳米材料难免会通过各种途径进入环境，从而可能给生态环境带来难以预料的影响。因此，社会各界在肯定纳米材料正面效益的同时，对其可能的负面影响和生态效应正在给予越来越多的关注。目前纳米技术的生物安全性已受到世界各国的广泛重视，美国、欧盟及日本都对该领域的研究投入了大量经费。比如 2004~2005 年美国环保局（EPA）对纳米安全性研究的资助金额达到 362 万美元，美国国家纳米技术计划（NNI）2006 财政年度为环境健康和安全方面研究提供的资助高达 3850 万美元。

时至今日，越来越多的研究证实，纳米材料具有一定的生物毒性，比如纳米材料能够造成哺乳动物肺部损伤，能使生物体内产生氧化损伤和DNA损伤，能够影响动物的行为以及生殖过程，有的纳米颗粒甚至能够突破血脑屏障而进入脑部。纳米材料已开始被认为是一类潜在的新型污染物。

在研究成果日新月异的情况下，对当前纳米毒理领域进展情况的梳理与把握可能会对研究者提供一定的帮助。因此，笔者通过借鉴国内外相关研究成果，并结合个人的研究成果，综合分析了纳米材料的生态毒性效应以及环境释放风险，形成了本书的主要内容。本书共分为七章，其中第一章简要介绍了纳米材料的性质和应用，以及纳米技术的发展简史；第二章重点介绍了纳米TiO₂、纳米ZnO、碳纳米管和纳米银等纳米材料对不同类型生物的生态毒性效应，并简要介绍了纳米CuO和氧化石墨烯的毒性效应以及纳米材料与其他污染物的联合毒性效应；第三章分析了影响纳米材料毒性效应的主要因素以及纳米毒性效应机理；第四章综述了纳米材料在自然界的赋存变化及其在土壤和水体中的迁移变化，并着重介绍了纳米银的环境行为；第五章为纳米材料的环境释放风险评价方法概述；第六章和第七章分别叙述了纳米材料的检测技术与常用生态毒性研究方法。本书可为刚从事纳米毒理学与风险评价研究的人员提供一定的参考，对从事纳米毒理及其他污染物毒理学研究的人员也具有一定的参考价值。

值得注意的是，目前的研究以及研究结果具有一定的局限性。比如：对于释放到环境中以及环境中原有的纳米材料，难以科学准确地识别和鉴定；纳米毒理方面的研究还处在初级阶段，现有的研究数据还比较有限，要准确、客观、负责地评价纳米材料的环境释放风险，可能还需要几年或者更长时间来积累更多的数据；现有的毒性数据都是基于传统的毒理学试验方法所得出的，而纳米材料具有区别于其他材料的独特之处，经典的试验方法对其毒性测试可能不适合；尽管纳米毒性方面的研究报道不断涌现，但是这些结果有时会相互矛盾、难以重复，使用的研究方

法也不统一。这些客观存在的问题，限制了对纳米材料环境释放风险的正确评价。只有对纳米材料的生物效应与环境行为有了清楚的了解，才能正确地使用而避免它对人体以及其他环境生物产生毒副作用。因此，纳米毒理领域的研究内容与深度亟需拓展与加强，该领域的研究工作仍然任重而道远。

胡长伟

2014年11月

目 录

前 言	1
第一章 纳米材料与纳米技术	1
1. 1 纳米材料的定义与分类	1
1. 2 纳米材料的性质	2
1. 3 纳米技术发展简史	4
1. 4 纳米材料的应用	6
第二章 纳米材料的生态毒性效应	9
2. 1 纳米 TiO ₂	11
2. 2 纳米 ZnO	19
2. 3 碳纳米管	27
2. 4 纳米 Ag	38
2. 5 氧化石墨烯	44
2. 6 纳米 CuO	45
2. 7 纳米材料与其他物质的联合毒性效应	46
第三章 纳米材料的毒性效应机理	70
3. 1 纳米材料毒性的主要影响因素	70
3. 2 纳米材料的毒性机理	74

3.3 纳米生态毒理学研究存在的问题	82
--------------------------	----

第四章 纳米材料的环境行为 92

4.1 纳米颗粒在环境中的释放及其赋存状态	94
4.2 纳米材料在土壤中的环境行为	97
4.3 纳米材料在水体中的环境行为	98
4.4 纳米银的环境行为	110
4.5 纳米材料在生物链中的传递	114

第五章 纳米材料的释放风险评价 126

5.1 一般暴露途径	127
5.2 危险性	128
5.3 纳米颗粒风险评价的范畴	129
5.4 暴露评价方法	131
5.5 风险识别和鉴定方法	133
5.6 风险表征与整体风险评价	135
5.7 风险分析在知识方面的不足	136

第六章 纳米材料的检测技术 138

6.1 成分分析	139
6.2 形貌与结构分析	146
6.3 粒度分析	160
6.4 纳米材料的检测技术	162

第七章 生态毒理学常用试验方法 164

7.1 藻类生长抑制试验	164
7.2 蚕豆根尖微核试验	168
7.3 大型溞急性毒性试验	170

7.4 蚯蚓急性毒性试验及回避试验	173
7.5 斑马鱼急性毒性试验与胚胎发育试验	178
7.6 鲤鱼肾细胞 DNA 损伤试验	181
7.7 鼠伤寒沙门氏菌/回复突变试验	185
7.8 生物富集 半静态式鱼类试验	194
缩略词表	202

飞升速度，森林火灾频发，漫长的冰川正在不断融化，因全球变暖气温逐年升高。同时，全球变暖导致海平面上升，海水倒灌，海水入侵，海水侵蚀，海水污染，海水淡化等。

第一章 纳米材料与纳米技术

1.1 纳米材料的定义与分类

纳米材料（nanomaterial）是指任何一维几何尺寸处于纳米尺度（ $1\sim100\text{nm}$ 之间）的物质，至少有二维处于纳米尺度的材料则称为纳米颗粒（nanoparticle）。这些材料的形状通常为圆形、管状或不规则形状，且常以聚集体形式存在。

图 1-1 对比了纳米颗粒与胶体（colloids）、PM_{2.5}等颗粒的尺寸大小。胶体是介于 1nm 到 $1\mu\text{m}$ 之间的颗粒，因此与纳米颗粒存在交叉之处。空气中的颗粒也通常按照其尺寸进行分类，如 PM_{2.5}、PM₁ 和 PM_{0.1}，分别代表粒径小于 $2.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 和 $0.1\mu\text{m}$ 的颗粒，而 PM_{0.1} 代表的是空气中的纳米颗粒。

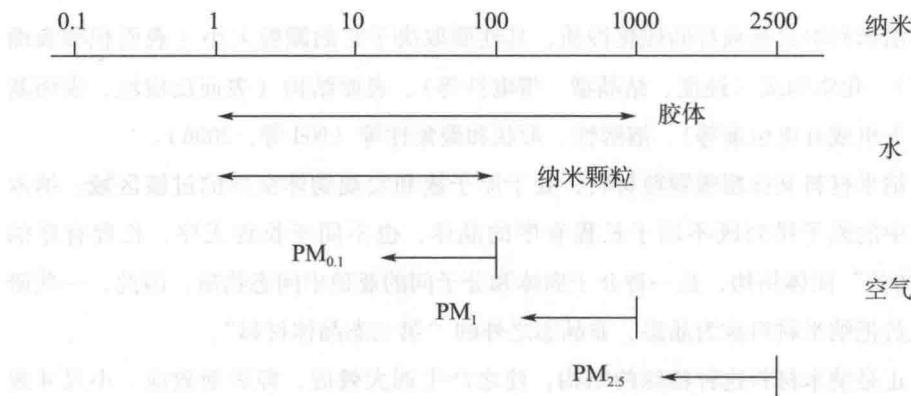


图 1-1 纳米颗粒与其他几种相关物质的对比

纳米材料从三维空间上可以分为一维、二维、三维 3 种，一维包括薄膜（thin films）和涂料（surface coatings）等，二维包括纳米丝（nanowires）和纳米碳管（nanotubes）等，三维包括纳米析出物（precipitates）、胶体、量子点（quantum dots）和纳米晶体材料（nanocrystalline materials）等。

根据化学组成的不同，纳米材料可分为以下几类：①碳纳米材料，包括石墨烯（graphene）、单壁碳纳米管（SWCNTs）、多壁碳纳米管（MWCNTs）、富勒烯（C₆₀）、炭黑等（图 1-2）；②金属及氧化物纳米材料，包括氧化物纳米材料（如纳米 ZnO、TiO₂ 和 SiO₂ 等）、零价纳米金属材料（如纳米铁、纳米银、纳米金等）和纳米金属盐类（如纳米硅酸盐、纳米陶瓷等）；③量子点，如 CdSe、CdTe 等；④纳米聚合物，如聚苯乙烯。

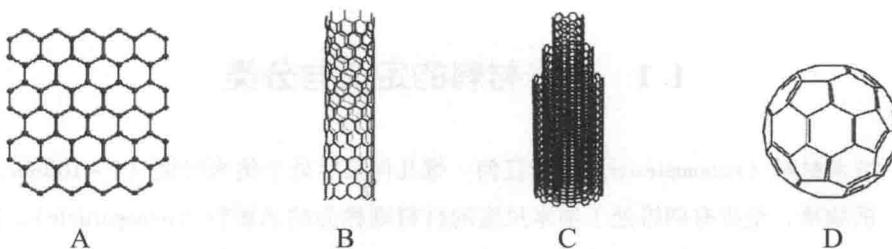


图 1-2 几种碳纳米材料结构示意图

(A. 石墨烯；B. 单壁碳纳米管；C. 多壁碳纳米管；D. 富勒烯)

1.2 纳米材料的性质

纳米材料具有独特的理化性质，其性质取决于它的颗粒大小（表面积和表面分布）、化学构成（纯度、结晶型、带电性等）、表面结构（表面反应性、表面基团、无机或有机包裹等）、溶解性、形状和聚集性等（Nel 等, 2006）。

纳米材料又称超微颗粒材料，处于原子簇和宏观物体交界的过渡区域。纳米固体中的原子排列既不同于长程有序的晶体，也不同于长程无序、长程有序的“气体状”固体结构，是一种介于固体和分子间的亚稳中间态物质。因此，一些研究人员把纳米材料称为晶态、非晶态之外的“第三态晶体材料”。

正是纳米材料这种特殊的结构，使之产生四大效应，即表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应，从而具有传统材料所不具备的物理、化学性能，表现出独特的光、电、磁和化学特性（黄开金，2009）。

1. 表面效应

这是指纳米晶体粒表面原子数与总原子数的比值随着粒径变小而急剧增大后所引起的性质上的变化。例如粒子直径为 10nm 时，微粒包含 4000 个原子，表面

原子占 40%；粒子直径为 1nm 时，微粒包含有 30 个原子，表面原子占 99%，原子几乎全部集中到纳米粒子的表面（图 1-3）。由于纳米粒子表面原子数增多，表面原子配位数不足和高的表面能，这些原子易与其他原子相结合而稳定下来，因此具有很高的化学活性。粒子直径为 10nm 和 5nm 时，比表面积分别为 $90\text{m}^2/\text{g}$ 和 $180\text{m}^2/\text{g}$ 。如此高的比表面积会使得纳米粒子出现一些极为奇特的现象，如金属纳米粒子在空中会燃烧，无机纳米粒子会吸附气体等等。表面效应的主要影响表现为：表面化学反应活性增强，催化活性增强，材料的稳定性降低，熔点降低，纳米材料呈现超塑性和超延展性，介电材料呈现高介电常数，出现吸收光谱的红移现象等。

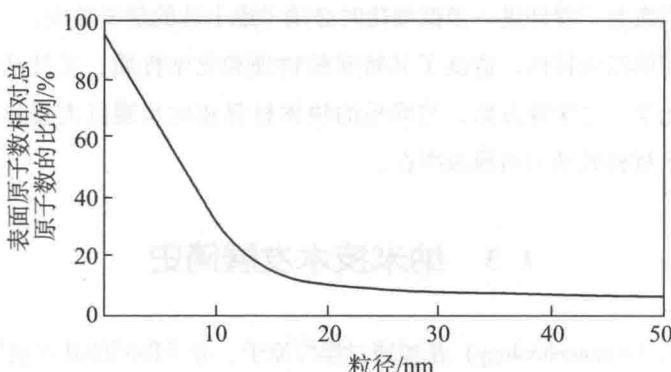


图 1-3 粒径大小对颗粒表面原子数的影响

2. 小尺寸效应

当纳米微粒尺寸与光波波长、传导电子的德布罗意波长及超导态的相干长度、透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，它的周期性边界被破坏，非晶态纳米粒子的颗粒表面层附近的原子密度减小，从而使其声、光、电、磁、热力学等性能呈现出新的物理性质的变化称为小尺寸效应。例如，铜颗粒达到纳米尺寸时就变得不能导电，绝缘的二氧化硅颗粒在 20nm 时却开始导电。再如，高分子材料加纳米材料制成的刀具比金刚石制品还要坚硬。利用这些特性，可以高效率地将太阳能转变为热能、电能，此外又有可能应用于红外敏感元件、红外隐身技术等等。小尺寸效应的主要影响有：材料的强度和硬度提高，金属材料的电阻升高，非导电材料的导电性出现等。

3. 量子尺寸效应

当粒子的尺寸达到纳米量级时，费米能级附近的电子能级由连续态分裂成分

立能级。量子尺寸效应带来的能级改变、能级变宽，使微粒的发射能量增加，光学吸收向短波方向移动，直观上表现为样品颜色的改变。量子尺寸效应的主要影响有：导体向绝缘体的转变，吸收光谱的蓝移现象，纳米颗粒的发光现象等。

4. 宏观量子隧道效应

宏观量子隧道效应是基本的量子现象之一，即当微观粒子的总能量小于势垒高度时，该粒子仍能穿越这一势垒，这种微观粒子贯穿势垒的能力称为隧道效应。纳米粒子的磁化强度等也有隧道效应，它可以穿过宏观系统的势垒而产生变化，这被称为纳米粒子的宏观量子隧道效应。宏观量子隧道效应以及量子尺寸效应将会是未来微电子、光电子器件的基础，或者它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限，当微电子器件进一步微型化时必须考虑上述的量子效应。

纳米材料的四大特性，造就了其特殊的物理和化学性质，尤其是在力学、热学、磁学、光学、电学等方面，与同质的块体材料相比呈现巨大差异，这也正是人们研究纳米材料的动力与源泉所在。

1.3 纳米技术发展简史

纳米技术（nanotechnology）是指通过操控原子、分子得到的具有纳米尺度（1~100nm）独特性质和功能的新结构、装置或系统的技术（Roco, 2001）。纳米技术是以许多现代先进科学技术为基础的科学技术，它是现代科学（混沌物理、量子力学、介观物理、分子生物学）和现代技术（计算机技术、微电子和扫描隧道显微镜技术、核分析技术）结合的产物。

第一届国际纳米技术大会于1993年在美国召开，该会议将纳米技术划分为六大分支，即纳米物理学、纳米生物学、纳米化学、纳米电子学、纳米加工技术和纳米计量学，促进了纳米技术的发展。该技术的特殊性和神奇性，吸引了世界各国的众多科学家纷纷加入到纳米技术的研究行列。如今所说的纳米技术主要包括纳米级测量技术、纳米级表层物理力学性能的检测技术、纳米级加工技术、纳米粒子的制备技术、纳米材料、纳米生物学技术、纳米组装技术等。

1959年12月29日，美国著名物理学家、诺贝尔奖获得者Richard P. Feynman在一次著名的讲演中提出：“倘若我们能按照意愿操纵一个个原子，将会出现什么奇迹？”他指出，我们需要新型的微型化仪器来操纵纳米结构并测定其性质。Fey-

nman 的这些想法在当时被认为是科学幻想，可是 30 年后他的设想变成了现实。

1974 年，日本东京理工大学的 Taniguchi 首次使用纳米技术这个词来描述精细机械加工。20 世纪 70 年代后期，麻省理工学院的德雷克斯勒教授提倡纳米科技的研究，但当时多数主流科学家对此持怀疑态度。

1981 年，德国的博士生 Gerd Bining 在 Heinrich Rohrer 教授的指导下，发明了看得见原子的扫描隧道显微镜（scanning tunneling microscopy, STM），两人也因此获得了 1986 年的诺贝尔物理奖。STM 的发明是迈向纳米技术的重要里程碑。

1984 年，德国萨尔兰大学的物理学家 H. Gleiter 等首次采用惰性气体蒸发冷凝法制备了纳米 Fe、纳米 Cu 等金属粉末，从而使纳米材料的研究进入到一个新的阶段。

1985 年，英国的 H. W. Kroto 教授以及美国的 R. Smalley 和 R. Curl 教授等人，采用激光加热石墨蒸发并在甲苯中形成直径大约是 1 nm 的 C₆₀，三人因此获得 1996 年的诺贝尔化学奖。

1990 年 7 月，第一届国际纳米科学技术会议在美国巴尔的摩举办，标志着纳米科学技术的正式诞生。从此，一门崭新的具有潜在应用前景的科学技术得到了全世界科技界的密切关注。

1991 年，日本 NEC 公司筑波研究所的 Sumio Iijima 发现了碳纳米管（carbon nanotubes, CNTs）——一种由石墨碳原子弯曲而成的碳管，直径一般为几个纳米到几十个纳米，管壁厚度仅为几个纳米。CNTs 的质量是相同体积钢的六分之一，强度却是钢的 10 倍，于是它立刻成为纳米技术研究的热点之一。

到 1999 年，纳米技术逐步走向市场，全年纳米产品的营业额达到 500 亿美元。2000 ~ 2006 年，各种纳米带、线等二维纳米物体以及纳米机器相继在实验室制备成功，对纳米物质的检测表征也有了进一步的发展。

2000 年 1 月，美国总统克林顿宣布一项新的国家计划——国家纳米技术推进计划（National Nanotechnology Initiative, NNI），指出纳米技术对保持美国科学技术和经济的领先地位非常重要。美国政府的这一举措引起了世界范围的关注，新一轮的科技竞争拉开了帷幕。

近年来，一些国家纷纷制定相关战略或者计划，投入巨资抢占纳米技术战略高地。日本设立纳米材料研究中心，把纳米技术列入新 5 年科技基本计划的研发重点；德国专门建立纳米技术研究网；美国将纳米计划视为下一次工业革命的核心，美国政府部门将纳米科技基础研究方面的投资从 1997 年的 1.16 亿美元增加到

2001 年的 4.97 亿美元。

1.4 纳米材料的应用

目前纳米技术正在世界范围内迅速发展，纳米材料在电子、磁学、光学、生物医学、药学、化妆品、能源、传感器、催化以及材料学等各个领域均有十分广泛的用途（Borm 等，2006）（见表 1-1）。预测到 2015 年全球纳米技术相关产品市场价值将达到 1 万亿美元，从业工人达到 200 万（Roco，2003）。

表 1-1 纳米材料在生产中的应用

纳米材料	生产中的应用
Ag	家用电器（冰箱、真空吸尘器、空调等）中的杀菌剂、涂料、纺织品、塑料、油漆
TiO ₂ 、ZnO	涂料、水泥、防晒油、汽车美容用品、催化剂、紫外线防护用品、电池
CNT	电子、轮胎添加剂、润滑油、污染物的吸附剂
Pt、Pd	汽车尾气净化器、催化剂
SiO ₂	耐火玻璃、紫外线防护用品、油漆、陶器、电子、医药产品、牙科
Ferrofluidic	磁共振成像、药物传输、生化分析
Fe ₂ O ₃	水泥添加剂
Fe ₃ O ₄	生化分析、生物调控、污染物的去除
Fe	地表水中多氯联苯（PCBs）、有机氯杀虫剂、有机氯溶剂的去除、多环芳烃（PAH）的降解
Fe/Ni、Fe/Co、Fe/Pd、SiO ₂ /TiO ₂	环境修复、有毒物质或混合物的去除
Al ₂ O ₃	电池、消防、金属、生物吸附剂

目前纳米产品有两类：添加纳米材料的产品和纯纳米颗粒。纳米银、各种形式的碳纳米材料、纳米 ZnO、纳米 TiO₂ 和 Fe₂O₃ 是已投入应用的主要纳米材料。发达国家的一些大公司正致力于将纳米技术（包括一些专门的纳米材料）引进到生产线中，如三星公司于 2002 年启动了铟锡氧化物纳米颗粒的生产，该物质用于液晶平板显示器。

通常纳米银和 CNTs 应用最为广泛（Rejeski and Lekas，2008）。然而在瑞士，

Ag、Al-O_x、Fe-O_x、SiO₂、TiO₂和ZnO等纳米材料已经在工业规模上得到应用。纳米颗粒同样在医学上得到迅速开发和应用，如作为影像工具、光疗剂以及作为基因/药物的载体（Verma等，2008）。磁性纳米颗粒已经应用在疾病的诊断和分子生物学中。在生物学中，荧光纳米颗粒被用于生物分子标记，以及磁共振成像中生理过程可视化的参比物。

纳米银具有抗菌性能（Weir等，2008）。该物质可添加在冰箱中，用以抑制腐生菌和真菌的生长。像纳米银一样，纳米铜被证明同样能抑制微生物的生长，可用作杀菌剂，其成本要远低于传统的杀菌剂。由于其消毒和防污特性，纳米TiO₂可被用于玻璃表面的防护。纳米颗粒可催化重要的分解过程，促进有机污染物的降解，阻止细菌细胞膜的形成。此外，纳米TiO₂具有亲水性，能够在水滴的外层形成一层亲水性膜，从而有利于去除污垢。

纳米材料可添加到大颗粒材料中，以改善其物理性质（Mann，2006）。CNTs被用来强化和调节水泥。水泥中的SiO₂性能可以通过添加纳米SiO₂而得到改进。纳米Fe₂O₃添加到水泥中可以增加其强度，并为通过测量局部电阻来监测压力水平而提供了可能。混入到水泥中的纳米颗粒在水泥损毁以及运输、储存过程中可能会进入周围环境，但这并未经过充分的风险评估。

纳米科学和纳米工程可为受污染地表水的修复提供一种低成本的方式，纳米材料（包括纳米颗粒）被应用在水质净化中，可将毒性物质（如金属离子、放射性核素、有机物、细菌、病毒等）浓度减小至μg/L水平。CNTs可用来去除水中的砷酸盐、Pb²⁺、Cu²⁺和Cd²⁺，尤其对Pb²⁺具有很高的吸附效率，此外还可以吸附双酚A等有机物。包覆有介孔SiO₂的纳米Fe₃O₄可以用来去除环境中许多有害物质。铁纳米颗粒可用来去除地表水中的多氯联苯（PCBs）、有机氯杀虫剂和有机氯溶剂。双亲性聚氨酯纳米颗粒可以用来去除污染土壤中的多环芳烃（PAHs），该物质还可被改造增加内部疏水区域，从而被赋予对菲（phenanthrene）的高亲和力，或是被赋予一个亲水表面从而促进粒子在土壤中的运动。事实上，纳米颗粒的表面特性，如疏水性和亲水性，可以加速许多污染物的分离。用于具有催化性能的纳米颗粒，较大的表面积有利于催化反应的进行，提高了化学反应的速度，对于环境修复具有重要意义。

参考文献：

- [1] Borm P, Klaessig F C, Landry T D, Moudgil B, Pauluhn J, Thomas K, Trottier R, Wood S. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, part V: role of dissolution in biological fate and effects of nanoscale particles. *Toxicol Sci*, 2006, 90: 23-32.
- [2] Kim J Y, Shim S B, Shim J K. Effect of amphiphilic polyurethane nanoparticles on sorption – desorption of phenanthrene in aquifer material. *J Hazard Mater*, 2003, 98: 145-160.
- [3] Mann S. Nanotechnology and Construction. *Nanoforum Report*. Institute of Nanotechnology, Stirling. 2006.
- [4] Nel A, Xia T, Mädler L, Li N. Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*, 2006, 311: 622-627.
- [5] Rejeski D, Lekas D. Nanotechnology field observations: scouting the new industrial west. *J Cleaner Prod*, 2008, 16: 1014-1017.
- [6] Roco M C. International strategy for nanotechnology research and development. *J Nanopart Res*, 2001, 3: 353-360.
- [7] Roco MC. Broader societal issues of nanotechnology. *J Nanopart Res*, 2003, 5: 181-189.
- [8] The Royal Society & The Royal Academy of Engineering. 2004. Nanoscience and nanotechnologies: Opportunities and uncertainties. 2006 - 08 - 18. <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>.
- [9] Verma A, Uzun O, Hu Y, Hu Y, Han H S, Watson N, Chen S, Irvine D J, Stellacci F. Surface – structure – regulated cell – membrane penetration by monolayer – protected nanoparticles. *Nat Mater*, 2008, 7: 588-595.
- [10] Weir E, Lawlor A, Whelan A, Regan F. The use of nanoparticles in antimicrobial materials and their characterization. *Analyst*, 2008, 133: 835-845.
- [11] 黄开金. 纳米材料的制备及应用 [M]. 冶金工业出版社, 2009.