

Evaluer le devenir des nanoparticules dans les écosystèmes aquatiques

Jialan Wang^{1,2}, Enrica Alasonati², Alexandre Gélabert¹, Yann Sivry¹, Paola Fiscaro²,
Marc F. Benedetti^{1,*}

¹Institut de Physique du Globe de Paris, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, UMR 7154 CNRS, Paris.

²Département Biomédical et Chimie Inorganique, Direction Métrologie Scientifique et Industrielle, Laboratoire national de métrologie et d'essais, Paris

*personnes à contacter, benedetti@ipgp.fr

Résumé

Selon des estimations récentes, il est attendu une augmentation de la production mondiale de nanoparticules fonctionnalisées pouvant atteindre 58000 t/an en 2020. Il apparaît donc inévitable qu'une proportion significative de nanoparticules manufacturées soit disséminée dans les milieux naturels, et puisse à terme impacter les écosystèmes. Plusieurs études ont calculé les flux théoriques de nanoparticules dans l'environnement, révélant l'existence de concentrations potentiellement problématiques pour plusieurs compartiments. Cependant ces scénarios sont très difficilement confirmés par des observations sur le terrain du fait des difficultés propres à la détection de ces nano-objets et de la complexité des milieux naturels. Le travail présenté ici a pour but de mettre en avant l'utilisation de techniques de quantification originales de nanoparticules dans le bassin de la Seine. En particulier, la technique de spICPMS (single counting of particles by ICPMS) appliquée à trois types de nanoparticules parmi les plus courantes dont nano-Ag, a permis de détecter et de quantifier leur présence dans des eaux drainant trois zones à occupations de sol contrastées (urbain, agricole et forestier) du bassin de la Seine. Les résultats obtenus au cours des campagnes de prélèvement effectuées sur une année montrent des concentrations en nombre de nanoparticules et une répartition en taille différentes pour ces trois types d'occupation de sol. Les informations obtenues permettent d'affiner notre compréhension de la contribution de ces trois grands types de sources aux flux de nanoparticules dans le bassin de la Seine, en s'appuyant sur des bassins versants très bien caractérisés du point de vue physico-chimique

Introduction

Depuis le début des années 2000, les progrès en chimie de synthèse ont permis le développement de nanoparticules manufacturées (NPs), particules métalliques ou organiques ayant ses trois dimensions inférieures à 100 nm. Les NPs sont aujourd'hui présentes dans pratiquement tous les produits industriels. Ceci est notamment dû à leur petite taille qui leur confère une grande surface spécifique, une très grande réactivité et des propriétés particulières (Radad et al., 2012). Ces caractéristiques ont résulté en une production intensive de ces matériaux depuis une vingtaine d'année et leur utilisation se développe aujourd'hui vers de nouvelles applications innovantes (Moritz and Geszke-Moritz, 2013). Avec une production annuelle estimée à 260000-309000 tonnes en 2010 (Keller and Lazareva, 2013), il apparaît inévitable qu'une proportion significative de ces NPs manufacturées soit disséminée dans les milieux naturels (Boxall et al., 2007), puisse à terme impacter les écosystèmes, et résulter en une exposition à l'homme, soulevant alors de nombreuses inquiétudes sociétales.

Etant donné le manque de techniques appropriées pour leur détection directe dans les systèmes naturels, de nombreuses études se sont consacrées à la construction de scénario d'évaluation de risque. En particulier, des approches basées sur des stratégies de modélisation des flux de nanoparticules dans différents

compartiments environnementaux ont été développées (Gottschalk et al., 2013); (Keller and Lazareva, 2013). Ces études montrent que les masses d'eau constituent des vecteurs de dissémination des nanoparticules, et soulignent l'existence de concentrations potentiellement problématiques dans certains milieux clés, notamment les sols qui constituent des compartiments d'accumulation privilégiés. Cependant ces scénarios sont en grande partie basés sur les connaissances du cycle de vie des métaux dissous et colloïdes et ne sont donc pas totalement spécifiques aux NPs. De plus, il s'avère difficile de prédire le comportement de ces nanomatériaux dans la mesure où ces objets présentent des propriétés différentes de celles des matériaux micrométriques ou éléments dissous correspondants (Auffan et al., 2009 ; Waychunas and Zhang, 2008), rendant nécessaires les études spécifiques aux NPs au contact des matrices environnementales. C'est par exemple le cas de l'or ou l'argent, deux métaux assez inertes qui deviennent respectivement un excellent catalyseur ou un bactéricide très puissant sous forme nanoparticulaire (Barnard, 2006). Ainsi les scénarios de diffusion et transformations de NPs dans les milieux environnementaux doivent être largement affinés par des études spécifiques aux interactions NPs – composants des systèmes naturels afin de prédire leur impact sur l'environnement.

Pourtant, peu d'études décrivent le comportement des NPs dans des systèmes complexes que sont les écosystèmes, et à l'heure actuelle il n'existe pas réellement de consensus dans la communauté scientifique quand à leur devenir une fois disséminées dans l'environnement. Ceci est en partie la conséquence de nombreux verrous expérimentaux et analytiques, propres aux NPs du fait de leur petite taille et leur réactivité particulière, mais aussi du fait de la complexité du milieu naturel. Notamment, des difficultés de caractérisation de leur état d'agrégation ou leur dissolution, des mises en solution complexes dans les milieux expérimentaux représentatifs du milieu naturel, ou encore une détection extrêmement difficile ont pour conséquences que la plupart des travaux menés sur les NPs sont effectués à des concentrations beaucoup trop élevées ou dans des milieux trop simplifiés pour être directement extrapolables aux milieux naturels.

Pour contourner ces difficultés, il est donc nécessaire de développer des stratégies analytiques originales permettant de comprendre et d'estimer la réactivité des NPs au contact des éléments clés des milieux naturels, ceci avec une résolution spatiale suffisamment fine pour aller sonder les interfaces environnementales.

En raison de l'utilisation omniprésente de l'Ag dans les industries de la photographie et de l'imagerie, les émissions anthropiques de l'Ag et leur devenir environnemental ont été surveillés pendant de nombreuses décennies. Alors que la photographie numérique a considérablement réduit ces émissions, de nouvelles préoccupations sont apparues. Les nanoparticules d'Ag (AgNPs) sont de plus en plus utilisées dans un large éventail de procédés industriels et de produits de consommation et rejetées dans l'environnement. Bien que non exhaustives, 390 produits (novembre 2013) figurant dans la base de données Woodrow Wilson intègrent des nanomatériaux. L'argent, démontrant la diversité des produits dans lesquels ce nanomatériau est trouvé. Les recherches actuelles et les débats portent sur l'existence d'effets (nano-) spécifiques qui augmentent la biodisponibilité et la toxicité de l'Ag lorsqu'il est présent sous forme nanoparticulaire. Cette préoccupation a incité de nombreuses études à étudier le transport environnemental, le comportement, le devenir et l'écotoxicologie d'AgNPs.

Idéalement, de telles études sont réalisées dans des conditions environnementales «réalistes», les expositions utilisant des concentrations NM (nanomatériaux) proches ou non des valeurs actuelles ou prédites. Récemment, Gottschalk et coll. ont compilé et revu les concentrations environnementales mesurées et modélisées des nanomatériaux modifiés. D'après les données examinées, les concentrations environnementales estimées de nano-Ag se situent entre 0,1 et 100 ng L⁻¹ pour les eaux de surface, entre 1 et 100 ng L⁻¹ pour les effluents des stations d'épuration, entre 1 et 1000 µg kg⁻¹ pour les biosolides, 1 à 10 µg kg⁻¹ pour les sédiments et 0,1 à 1000 µg kg⁻¹ pour les sols. De manière significative, ces niveaux sont à peu près similaires aux concentrations naturelles d'Ag.

Les études qui interrogent le devenir environnemental des AgNPs utilisent généralement des mesures de concentration par ICP-MS pour quantifier la présence d'Ag (provenant de NPs) dans les systèmes d'exposition. De telles analyses sont simples mais exigent que les expositions utilisent des concentrations d'AgNP qui dépassent les niveaux environnementaux «réalistes» de plusieurs ordres de grandeur. Cette exigence découle (i) du fond naturel relativement élevé de Ag (voir ci-dessus), et (ii) de la condition que le traçage non équivoque des AgNPs repose sur la détection d'anomalies de concentration d'Ag qui dépassent clairement ces niveaux de fond. Par exemple, Shoultz-Wilson et al. ont utilisé des concentrations d'AgNP de

10 à 1000 mg kg⁻¹ dans l'exposition au sol du ver de terre *Eisenia fetida*, tandis que Zhao et Wang ont appliqué des AgNP entre 20 et 500 µg L⁻¹ dans une exposition hydrique de *Daphnia magna*. Il est concevable que des études d'écotoxicité réalisées à des concentrations d'AgNP aussi élevées (et irréalistes) puissent induire et ainsi identifier des schémas distincts de comportement des particules et d'interactions biologiques qui ne sont pertinents que pour les fortes concentrations de particules utilisées. Le défi consiste donc à rechercher si les mêmes effets sont également observés à des niveaux NP faibles mais respectueux de l'environnement. Par conséquent, l'approche expérimentale sur laquelle repose cette étude consiste, tout d'abord, au développement d'un outil analytique (spICPMS) puis à l'application de cet outil sur des échantillons naturels pour mieux comprendre le cycle biogéochimique de ces polluants émergents que sont les NPs en général et plus particulièrement celles d'Ag. Dans un premier temps, l'utilisation des différents outils analytiques va permettre de déterminer ou non la présence des NPs dans des milieux aquatiques dans des petits bassins versants dont l'usage des sols est représentatif de celui de l'ensemble du bassin versant de la Seine. Dans un second temps, ces investigations vont se porter sur la détermination des origines de ces particules pour savoir si elles sont d'origines naturelles ou anthropiques.

1 Matériels et Méthodes

1.1 Prélèvement des eaux

Dans le but de déterminer l'apport des sources naturelles, et, en particulier, de l'occupation du sol, aux concentrations et à la dynamique des NPs dans le bassin de la Seine, trois sous bassins caractéristiques, possédant une lithologie similaire mais des occupations du sol contrastées (i.e. forestier, agricole et urbain), sont échantillonnés environ tous les mois. La localisation et les caractéristiques de ces sites sont données en Figure 1 et Tableau 1, respectivement.

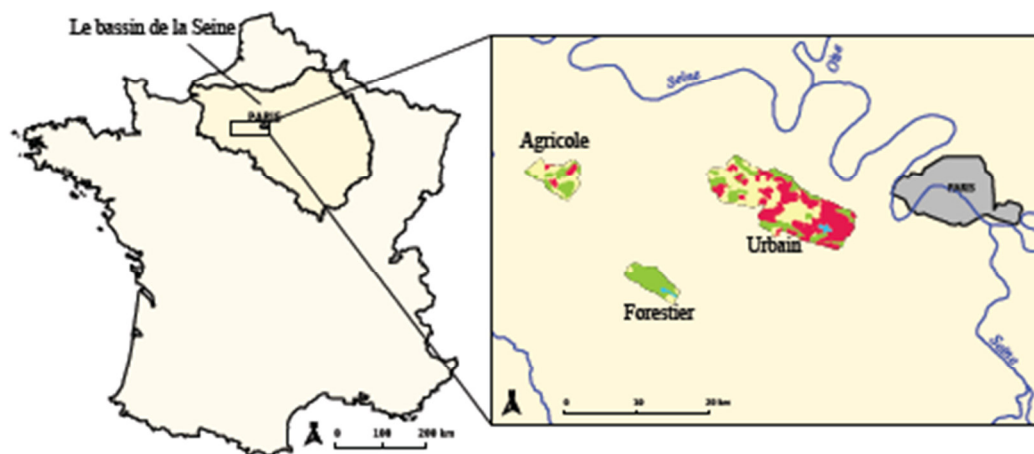


Figure 1: Localisation des prélèvements des eaux pour l'analyse des NPs.

Tableau 1 : Caractéristique des sites de prélèvement.

		Urbain	Agricole	Forestier
	Rivière	Gally	Vaucouleurs	Ponts Quentin
	Latitude	48,874547	48,885736	48,7575
	Longitude	1,883095	1,624297	1,735392
	Surface (km ²)	116	22	17
Occupation du sol	Territoires artificialisés	37%	6%	0%
	Territoires agricoles	44%	72%	5%
	Forêts et milieux semi-naturels	19%	22%	92%
	Surfaces en eau	0%	0%	3%
Lithologie	Calcaires, marnes et gypse	63%	67%	0%
	Craies	20%	0%	0%
	Sables	17%	33%	100%

1.2 Préparation et caractérisation des échantillons

Campagnes « sous-bassins caractéristiques » : 1 L d'eau brut est échantillonné dans flacons en plastique (PP) pour l'analyse des NPs. De plus, 40 ml d'eau sont prélevés dans une bouteille en verre teintée préalablement lavée à l'acide, rincée et pyrolysée à 500 °C pour l'analyse du carbone organique dissous (DOC).

Des analyses ont été réalisées pour déterminer les concentrations des différents éléments présents dans nos échantillons : Les éléments traces métalliques dissous ont été analysés sur un HR-ICP-MS (Element 2, Thermo Scientific®) se trouvant dans une salle propre. Les mesures étaient validées à l'aide de standards internationaux (SLRS 4 puis SLRS 5), placés au minimum en début et fin de séquence. La dérive de la mesure au cours de la séquence était suivie par un étalon interne (Indium) et un standard maison (eau de Seine). Les données étaient prétraitées à l'aide du logiciel uFREASI puis examinées en détail de façon à soustraire les blancs de filtrations si nécessaire (i.e. si supérieurs à la limite de quantification), et à éliminer un des trois échantillons du triplicata si sa valeur était trop éloignée de celle des deux autres échantillons. Les cations majeurs dissous ont été analysés sur un ICP-AES (iCAP 6000 Series, Thermo Scientific®) de façon directe ou après dilution selon les éléments. Les gammes étalons étaient faites à partir de solutions mères certifiées monoélémentaires (SCP Science, Chemlab ou Fluka), et validées à l'aide d'un contrôle qualité fait à partir d'une solution mère multi-élémentaire certifiée diluée (SCP Science, Chemlab ou Fluka). Les blancs de filtrations et de dilutions étaient analysés et soustraits si nécessaire lors du traitement des données. De plus l'appareil effectuant 3 mesures distinctes pour un même échantillon, l'écart-type relatif (RSD) était contrôlé pour chaque élément analysé (généralement il était autour de 1%). Si le RSD était trop important, suite par exemple à une analyse incomplète sur le dernier réplica lié à un volume d'échantillon insuffisant, le réplica en question était supprimé de la moyenne. Les éléments analysés à la fois dilués et concentrés sur un même échantillon permettaient aussi de valider les différentes sessions d'analyse entre elles. Les anions et nutriments ont été analysés par chromatographie ionique (Dionex ICS 1100, Thermo Scientific®) et sur un colorimètre à flux continue (QuAAtro, Seal Analytical®), respectivement. Les données ont été validées à l'aide de contrôles qualités certifiés réalisés à partir de solutions multi-élémentaires (SCP Science, Chemlab ou Fluka) pour l'analyse des anions, et par un standard certifié MOOS (Seawater Certified Reference Water for Nutrients, National Research Council Canada) ainsi que des contrôles qualités « maisons » pour chacun des nutriments analysés par colorimétrie. L'alcalinité a été analysée par titration en utilisant la méthode de Gran. L'analyse a été réalisée sur un titrateur (Titrando 809, Metrohm®) et les données ont été validées par des contrôles qualités (eau d'Evian et eau de Volvic). Le carbone organique dissous a été analysé sur un analyseur de carbone organique (TOC VCSH, Shimadzu®) et les blancs d'analyse ont été soustraits si nécessaire. La gamme de calibration et le contrôle qualité lors de ces mesures sont dérivés d'une solution mère de « potassium hydrogen phthalate » concentrée à 1000 ppm en carbone.

1.3 Sp ICPMS

La single-particle-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry ou spICPMS est une méthode récemment développée pour compter les particules, déterminer une distribution en taille et leur concentration en nombre de particules dans une solution, grâce à une intégration des particules pendant un court pas de temps. Un des avantages de cette technique est l'utilisation de très faibles concentrations (ultratrace ou ppt) pour les analyses, ce qui est représentatif des concentrations estimées en NPs dans l'environnement. La théorie de la single particule a été, dans un premier temps, appliquée aux colloïdes (Or, Thorium, Zirconium, Uranium) dans des solutions aqueuses (Degueldre and Favarger, 2003). Cette théorie a, ensuite, été appliquée notamment aux AgNPs (Mitrano *et al.*, 2012, Figure 2). Depuis, de nouvelles équations ainsi que des définitions plus précises ont été employées pour améliorer la technique. La spICPMS a l'avantage de déterminer la taille des nanoparticules avec une précision similaire, à travers plusieurs comparaisons de taille et de concentration, à la diffusion dynamique de la lumière ou bien à la microscopie électronique à transmission (Pace *et al.*, 2012).

Lorsque des solutions suffisamment diluées sont introduites dans la chambre cyclonique de l'ICP-MS, des microgouttelettes sont formées dans le nébuliseur. Une petite fraction de ces gouttelettes passe à travers la torche à plasma pour être analysée par le détecteur de spectromètre de masse tandis qu'une autre fraction ne l'est pas et va directement être jetée. Cette différence de fraction permet de calculer l'efficacité de transfert ou « transport efficiency ». Par définition, ce terme est le ratio entre la quantité de solution qui passe à travers la torche et la quantité de solution réellement aspirée (Pace *et al.*, 2012).

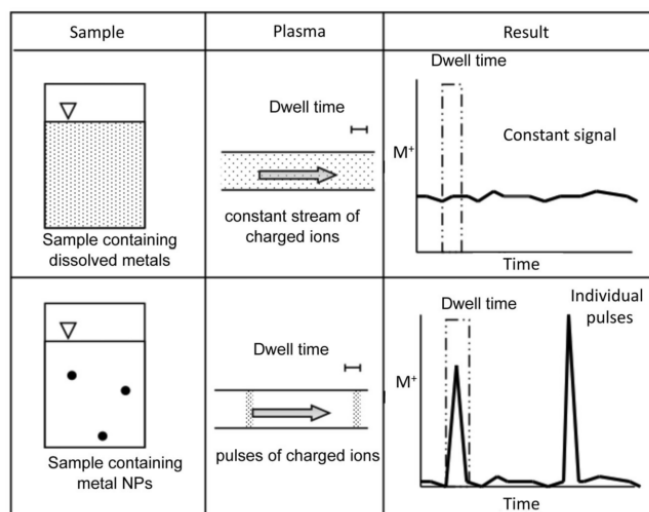


Figure 2: Description de la spICPMS d'après Mitrano *et al.* 2012.

2 Résultats

2.1 Comptage du nombre de nanoparticules d'Ag dans les échantillons.

La Figure 3 présente les concentrations obtenues par comptage sp-ICPMS pour l'argent dans les divers bassins versant. Ces données montrent qu'il y a un grand nombre de nanoparticules d'argent dans les eaux des bassins versants étudiés. Les chiffres montrent des teneurs allant de plusieurs dizaines de milliers de particule à plusieurs centaines de milliers de particules par millilitre de solution. Ces données sont comparable avec les rares données obtenues sur des systèmes aquatiques (Gondikas *et al.*, 2014). Elles sont mesurées pour la première fois dans des bassins versants français.

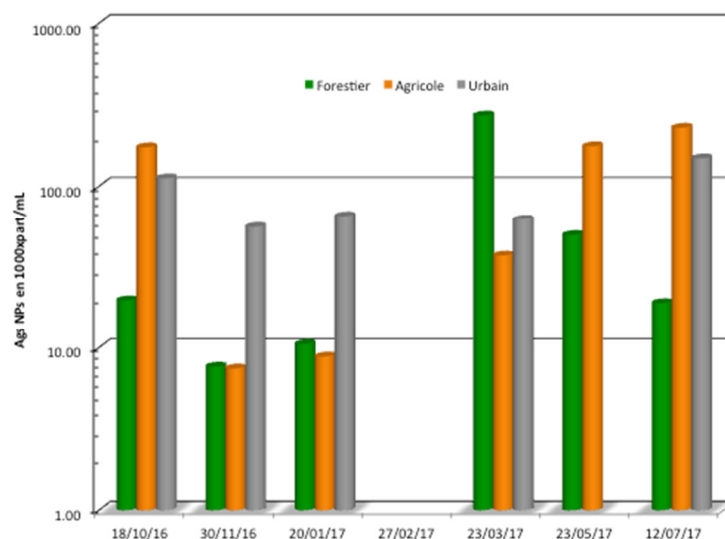


Figure 3: Concentration en nanoparticule d'argent exprimée en nombre de particule par ml.

La Figure 3 montre aussi une très grande variabilité des concentrations sur la période d'échantillonnage considérée. Par exemple les eaux du site forestier ont des concentrations variant de moins de 10 000 particules /ml à plus de 200 000 particules /ml. Par ailleurs pour ce même site, il semblerait que les concentrations des eaux échantillonnées en périodes hivernales soient plus faibles que celles des eaux estivales. Cette tendance est aussi observée pour le site agricole mais avec une variation des concentrations plus faible entre les extrêmes. Pour le site dit « Urbain » les concentrations sont parmi les plus élevées et semblent constantes sur la période de prélèvement présenté dans la figure. Il est nécessaire d'avoir plus de points sur l'année hydrologique pour conformer ces tendances. Par ailleurs, il faut normaliser ces informations en tenant compte des débits des divers sites de prélèvement ainsi que des surfaces respectives des divers sous bassins versant étudiés dans le cadre de ce projet.

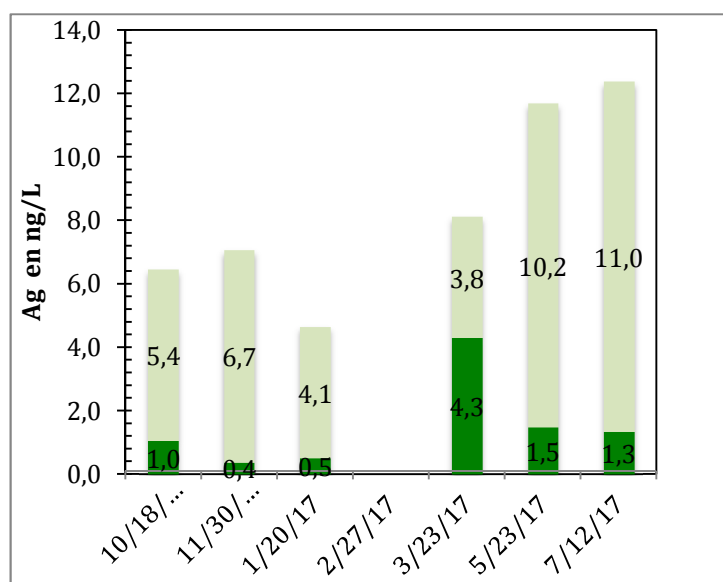


Figure 4: Comparaison des concentrations d'Ag sous forme dissoute et nano-particulaire dans le bassin versant de type forestier.

La Figure 4 présente les concentrations en Ag dissous (exprimées en ng d'Ag/L de solution) et nano-particulaire (unités similaire). Les concentrations en Ag dissous sont systématiquement 1 ordre de grandeur plus élevé que celles de l'Ag nano-particulaire (Figure 4 ou vert foncé = Ag Nano, vert pale = Ag dissous). Cela démontre que dans le cas du bassin forestier la spéciation de l'argent est dominée par la forme dissoute

de cet ion. Il peut cependant être associé à la matière organique présente en quantité non négligeable dans ce type de bassin versant (plusieurs mg/L de DOC). Comme pour le nombre de particule les concentrations en Ag dissous semblent plus élevées les mois les plus estivaux.

2.2 Flux d'exportation des nanoparticules d'Ag.

La Figure 5 est obtenue en mesurant les flux d'eau lors de chaque campagne de prélèvement. Une fois la concentration connue en Ag dissous ou Ag nano-particulaire, il est donc possible de calculer le flux des diverses formes d'argent. En normalisant à la surface du bassin versant, nous obtenons un taux d'exportation par km² et par an de g d'Ag sous ses deux formes majoritaires dissoute (Ag<1000D dans la figure 5) et nano particulaire (Ag Nano dans la figure 5). Ces données montrent que les taux d'exportations via la forme dissoute et nano sont très proches en moyenne sur l'année. Il ne faut pas oublier que les erreurs associées à la mesure du débit et des surfaces ne sont pas négligeables, il faut donc regarder ce résultat avec prudence. Mais le fait que cette observation soit valable pour les trois bassins versants montrent que ce résultat est probablement représentatif du comportement de l'argent dans les milieux aquatiques alimentés par des eaux circulant au sein de sols ayant des usages très différents. Le second point qu'il est possible d'observer dans la figure est que le site urbain est de loin celui avec le taux d'exportation le plus élevé. Il démontre que les activités anthropiques dominant ce type de bassin versant ont un réel impact sur les flux de l'Ag. Par contre ces activités, comme les activités agricoles, ne semblent pas avoir d'effet sur la spéciation de l'Ag qui doit donc être contrôlée par un seule et même processus dans les trois bassins versant.

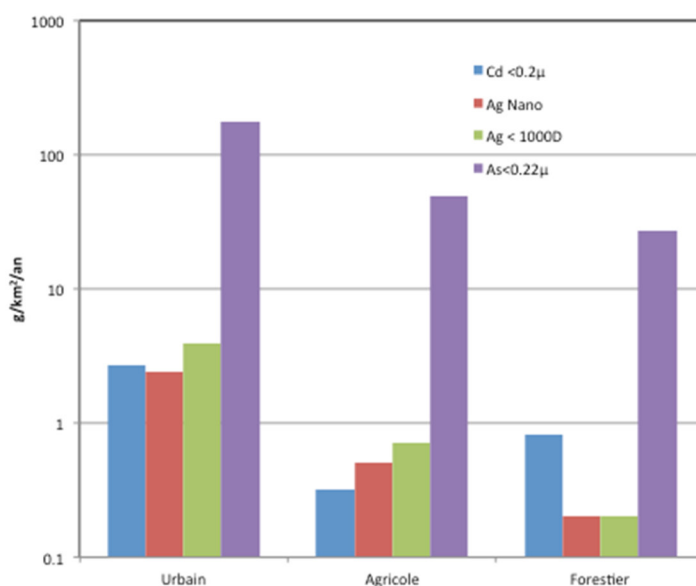


Figure 5: Flux d'argent exporté sous diverses formes à la sortie des 3 sous bassins versants comparaison avec les flux de Cd et As (données Bonnot C. et al, Environ. Sci. Pollut. Res. , 2016).

Dans la figure 5, nous avons aussi reporté, grâce aux données obtenues dans le cadre de la thèse de C Bonnot et publiées dans Bonnot C. et al, 2016, les taux d'exportation du Cd et de l'As mesurés dans les mêmes eaux en 2015. Ces données et flux calculés, pour deux éléments reconnus pour leur forte toxicité et disponibilité sous forme dissoute, montrent que dans le cas du Cd, le flux de Cd < 0,22 μm est très similaire à celui de Ag dissous pour le site urbain et très supérieur dans le cas du site forestier. Dans le cas du site agricole l'Ag dissous est supérieur. Ce résultat démontre la grande mobilité et biodisponibilité potentielle d'Ag avec des niveaux d'exposition similaires à ceux du Cd pour les organismes vivants sur les sites étudiés. Les flux d'Ag nano sont eux aussi donc comparable aux flux de Cd dissous. La disponibilité de Ag nano a été démontrée pour des organismes vivants (Marambio-Jones, C.; Hoek, E. M. V., 2010), il faudrait donc la prendre en compte dans une évaluation des risques pour les bassins versants étudiés. Il faut cependant relativiser ces résultats car les concentrations en jeux sont cependant un ordre de grandeur inférieurs à celles de l'Arsenic (Figure 5) qui est aussi connu pour sa forte toxicité.

3 Conclusion et perspectives

Nos résultats préliminaires démontrent la présence de nanoparticule dans les trois bassins versants. Ils montrent que les flux associés ne sont pas négligeables et comparables à ceux mesurés pour d'autres contaminants du type cation métallique comme le Cd et l'As. Les résultats obtenus au cours des campagnes de prélèvement effectuées sur une année montrent des concentrations en nombre de nanoparticules et une répartition en taille différentes pour ces trois types d'occupation de sol. Les informations obtenues permettent d'affiner notre compréhension de la contribution de ces trois grands types de sources aux flux de nanoparticules dans le bassin de la Seine, en s'appuyant sur des bassins versants très bien caractérisés du point de vue physico-chimique. Des interprétations plus avancées pourront être proposées en faisant le lien avec la chimie des solutions mesurée pour tous les échantillons des trois bassins versants.

Bibliographie

- Barnard A.S., (2006) Nanohazards: Knowledge is our first defence *Nature Materials*, 5, 245–248.
- Boxall A.B, Tiede K, Chaudhry Q (2007), Engineered nanomaterials in soils and water: how do they behave and could they pose a risk to human health? *Nanomedicine*, 2(6), 919-927.
- Auffan M, Rose J, Bottero J-Y, Lowry GV, Jolivet J-P, Wiesner MR. (2009) Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nat Nanosci* 4:634–641.
- Bonnot, C. A.; Gelabert, A.; Louvat, P.; Morin, G.; Proux, O.; Benedetti, M. F. (2016) Trace metals dynamics under contrasted land uses: contribution of statistical, isotopic, and EXAFS approaches. *Environ Sci Pollut Res* 2016, 1–21
- Degueldre C., Favarger P.-Y., (2003) Colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectroscopy: a feasibility study, In *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 217, Issues 1–3, 137-142.
- Gondikas A. P., von der Kammer F., Reed R. B., Wagner S., Ranville J. F., and Hofmann T. (2014) Release of TiO₂ Nanoparticles from Sunscreens into Surface Waters: A One-Year Survey at the Old Danube Recreational Lake. *Environmental Science & Technology* 48, (10), 5415-5422.
- Gottschalk F, Sun T, Nowack B. (2013) Environmental concentrations of engineered nanomaterials: review of modeling and analytical studies. *Environ Pollut* 181:287–300.
- Keller A.A., Lazareva A. (2013) Predicted releases of engineered 1173 nanomaterials: from global to regional to local. *Environ Sci Technol* 1174 Lett 1:65–70.
- Marambio-Jones, C.; Hoek, E. M. V. (2010) A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *Journal of Nanoparticle Research*, 12 (5), 1531–1551.
- Mitrano D.M., Leshner E.K., Bednar A., Monserud J., Higgins C.P., Ranville J.F. (2012) Detecting nanoparticulate silver using single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Environ Toxicol Chem.* 31,(1),115-21.
- Moritz M, Geszke-Moritz M. (2013) The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles. *Chem Eng J* 228:596–613.
- Pace H. E., Rogers N. J., Jarolimek C., Coleman V. A., Higgins C.P., Ranville J.F. (2011) Determining Transport Efficiency for the Purpose of Counting and Sizing Nanoparticles via Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 83 (24), 9361-9369.
- Radad K, Al-Shraim M, Moldzio R, Rausch W-D. 2012. Recent advances in benefits and hazards of engineered nanoparticles. *Environ Toxicol Pharmacol* 34:661–72.

- Shoultz-Wilson W.A., Reinsch B.C., Tsyusko O.V., Bertsch P.M., Lowry G.V., Unrine J.M. (2011) Effect of silver nanoparticle surface coating on bioaccumulation and reproductive toxicity in earthworms (*Eisenia fetida*) *Nanotoxicology*, 5(3), 432-444
- Waychunas G.A., Zhang H. (2008) Structure, chemistry, and properties of mineral nanoparticles. *Elements* 4:381–387.
- Zhao C.M., Wang W.X. (2010) Biokinetic uptake and efflux of silver nanoparticles in *Daphnia magna*, *Environmental science & technology*, 44 (19), 7699–7704