

TOKSISITAS NANOPARTIKEL TERHADAP BIOTA DAN LINGKUNGAN LAUT

TOXICITY OF NANOPARTICLE ON MARINE BIOTA AND ENVIRONMENT

Muhammad Safaat¹ & Diah Anggraini Wulandari²

¹Pusat Penelitian Kimia - LIPI, Jl. Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan, Banten 15314

²Pusat Penelitian Bioteknologi – LIPI, Jl. Raya Bogor, Km 46, Cibinong, Jawa Barat 16911

e-mail : muhammad.safaat52@gmail.com

Diterima tanggal: 07 Juni 2020 ; diterima setelah perbaikan: 21 Desember 2020 ; Disetujui tanggal: 30 Maret 2021

ABSTRAK

Nanopartikel disintesis melalui metode fisika, kimia, dan *green synthesis*. Kelemahan dari metode fisika adalah konsumsi energi yang tinggi, sedangkan metode kimia memiliki potensi bahaya yang tinggi dalam toksisitas atau produk samping dari reaksi. Penanganan nanomaterial yang tidak tepat merupakan hal yang harus diperhatikan karena dapat membahayakan ekosistem laut. Faktor bahaya dari nanopartikel logam oksida adalah disolusi, yaitu pelepasan ion logam dari logam oksida ke dalam media perairan dan penyerapan ion logam oleh organisme sekitar. Nanopartikel dapat teradsorpsi ke permukaan sel dan menyebabkan perubahan struktur membran lipid dari sel melalui reaksi peroksidasi. Penyebab pembentukan ion logam di air laut terjadi karena terdapat senyawa organik alami seperti asam fulvat dan sistein. Toksisitas nanopartikel terhadap biota laut tergantung pada sifat fisikokimia nanopartikel saat berada di dalam air. Pemakaian nanopartikel yang turut serta dalam pendistribusian nanopartikel sebagai bahan pencemar di ekosistem perairan akan dijelaskan. Selain itu, analisis implikasi dari sintesis nanopartikel terhadap efek toksik yang ditimbulkan juga akan dilakukan sebagai evaluasi efektivitas dari metode sintesis nanopartikel terhadap lingkungan.

Kata kunci: Toksisitas, nanopartikel, sintesis, biota laut, lingkungan.

ABSTRACT

Nanoparticles synthesized through physical, chemical and green synthesis methods. The weakness of the physical method is the high energy consumption, while the chemical method has a high potential hazard to the environment either due to the toxicity of the chemical or by-products of the reaction. Improper handling of nanomaterials is something that must be considered because it can damage marine ecosystems. The dangerous factor of metal oxide nanoparticles is dissolution, which is the release of metal ions from metal oxides into the aquatic media and absorption of metal ions by organisms. Nanoparticles can be adsorbed to the cell surface and cause changes in the structure of the lipid membrane of the cell through a peroxidation reaction. The cause of metal ions formed in sea water is because there are natural organic compounds such as fulvic acid and cysteine. The toxicity of nanoparticles on marine biota depends on the physicochemical properties of nanoparticles when they are in water. The use of nanoparticles which play a role in the distribution of nanoparticles as pollutants in aquatic ecosystems will be explained. In addition, an analysis of the implications of nanoparticle synthesis on the toxic effects caused will also be carried out as an evaluation of the effectiveness of the nanoparticle synthesis method on the environment.

Keywords: Toxicity, nanoparticles, synthesis, marine biota, environment.

PENDAHULUAN

Sintesis nanopartikel (NP) biasa dilakukan melalui metode kimia dan fisika. Metode fisika termasuk penguapan dan laser ablasi membutuhkan biaya yang tinggi dan proses yang cukup panjang. Sedangkan metode kimia melalui reduksi garam logam dengan agen pereduksi kuat, berpotensi berbahaya bagi lingkungan baik karena toksisitas reagen atau produk samping dari reaksi (Daniel & Astruc, 2004; Li *et al.*, 2014). Pengembangan produksi berskala besar untuk nanopartikel logam dan non-logam telah menimbulkan risiko terhadap lingkungan dan kesehatan manusia (Thit *et al.*, 2013; Conway *et al.*, 2015).

Penanganan limbah nanomaterial yang tidak tepat oleh industri merupakan hal yang harus diperhatikan karena dapat membahayakan kehidupan ekosistem di perairan. Penilaian risiko lingkungan dan biologis untuk nanopartikel telah banyak diselidiki. Organisme yang biasa digunakan sebagai objek pengamatan dalam uji toksisitas dari nanopartikel adalah bakteri (Rispoli *et al.*, 2010), ganggang hijau (Melegari *et al.*, 2013), *krustasea Daphnia magna* dan *Thamnocephalus platyurus* (Heinlaan *et al.*, 2008) dan *isopoda* (Golobic *et al.*, 2012). Efek mematikan nanopartikel logam oksida pada organisme akuatik telah dibuktikan melalui uji toksisitas ke *zebra fish (Danio rerio)* (Griffitt *et al.*, 2007; Karlsson *et al.*, 2008), anemon laut (*Exaiptasia pallida*) (Siddiqui *et al.*, 2015), diatom laut (*Thalassiosira pseudonana*, *Chaetoceros gracilis*, *Phaeodactylum tricornutum*) (Peng *et al.*, 2011), *Allogamus ligonifer*, dan kerang biru (*Mytilus edulis*).

Green chemistry (kimia hijau) berfokus pada pembuatan produk yang diinginkan tanpa menghasilkan produk samping intermediate berbahaya dalam proses reaksi kimia. Mengintegrasikan prinsip kimia hijau ke dalam nanoteknologi telah mengarah pada identifikasi reagen ramah lingkungan yang multifungsi, di mana dapat berfungsi sebagai agen pereduksi dan capping agent (Irvani, 2011; Han *et al.*, 2013). Pengembangan metode yang ramah lingkungan dan hemat biaya sudah banyak dilakukan. Metode ini memanfaatkan potensi biomassa yang tidak aktif, ekstrak tanaman dan tanaman utuh untuk mereduksi logam dari bentuk ioniknya (bermuatan positif) menjadi logam valensi nol (0) sehingga proses pembentukan partikel tercapai (Starnes *et al.*, 2010). Tanaman dan bahan terkait untuk produksi nanomaterial tidak hanya alternatif ramah lingkungan, tetapi juga hemat biaya. Beberapa ekstrak bahan alam yang telah digunakan untuk sintesis nanopartikel, yakni ekstrak kedelai (Guajardo *et al.*,

2010), getah karaya (Thekkae Padil, & Černík, 2013), ekstrak kulit kayu (Yallappa *et al.*, 2013), ekstrak daun (Naika *et al.*, 2015), buah (Viswadevarayalu *et al.*, 2016), teh dan kopi bubuk (Sutradhar *et al.*, 2014), ekstrak kulit (Tamuly *et al.*, 2014) dan ekstrak bunga (Karimi & Mohsenzadeh, 2015), akar gingseng merah Korea (Leonard *et al.*, 2011). Namun, evaluasi sintesis hijau NP belum banyak dilakukan, sehingga dalam kajian ini membahas karakteristik dari sintesis hijau NP dengan tingkat bahaya yang ditimbulkan.

BAHAN DAN METODE

Dalam kajian ini, pembahasan ditekankan kedalam faktor dan mekanisme hingga terjadinya dampak kepada biota di laut, karakteristik nanopartikel sebagai pendekatan sifat toksisitas dari nanopartikel, aplikasi dan jalur distribusi, dampak, serta modifikasi dalam sintesis dan komparasinya terhadap efek toksisitas yang ditimbulkan di dalam ekosistem laut. Kami menekankan sifat fisikokimia nanopartikel seperti ukuran, bentuk, rasio aspek, muatan, stabilitas, fungsionalitas yang mengendalikan agregasi dan dispersibilitas dalam air, yang dapat mempengaruhi fate dan tingkat toksisitas nanopartikel. Beberapa studi toksisitas dari modifikasi nanopartikel dengan sintesis hijau telah dilakukan, namun belum banyak studi toksisitas nanopartikel yang disintesis dengan sintesis hijau di sistem perairan laut. Kajian ini bertujuan untuk menilai risiko dari nanopartikel yang disintesis dengan metode kimia dan sintesis hijau berdasarkan karakteristik dan uji toksisitas, serta evaluasi efektifitas pembuatan nanopartikel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Mekanisme Toksisitas Nanopartikel

Mekanisme toksisitas nanomaterial di dalam media biologis sangat terkait dengan sifat fisikokimia nanomaterial (McShan *et al.*, 2014). Mekanisme kimia dan fisik diperkirakan berlangsung di permukaan jaringan (Elsaesser & Howard, 2012). Mekanisme fisik melibatkan ukuran dan sifat permukaan nanopartikel yang dapat menyebabkan gangguan struktural membran sel, gangguan aktivitas membran, kegagalan proses transportasi dan modifikasi struktur dan lipatan protein (McShan *et al.*, 2014; Elsaesser *et al.*, 2012). Faktor berbahaya dari nanopartikel logam oksida adalah disolusi, yaitu pelepasan ion logam dari logam oksida ke dalam media perairan, dan penyerapan ion logam oleh organisme sekitar (Franklin *et al.*, 2007). Nanopartikel dapat teradsorpsi ke permukaan sel (Metzler *et al.*, 2011) dan menyebabkan perubahan struktur membran

lipid dari sel melalui reaksi peroksidasi, yang disebut mekanisme Trojan horse (Hsiao *et al.*, 2015). Miller *et al.* (2012) menyatakan bahwa nanopartikel TiO₂ dengan agregasi ukuran sekitar 10-100 nm dapat menempel pada permukaan sel fitoplankton (Gambar 1).

Faktor utama yang berpengaruh terhadap pelepasan ion logam dari logam oksida adalah pH dan permukaan spesifik dari material. Laju disolusi dikendalikan oleh koefisien difusi molekul terlarut, volume larutan, luas permukaan partikel, dan ketebalan lapisan difusif, ketika kondisi lingkungan lainnya seperti pH dan suhu tetap (Borm *et al.*, 2006). Miao *et al.* (2010) menyatakan bahwa pelepasan ion Zn²⁺ lebih cepat di bawah kondisi air laut. Hal ini menunjukkan keberadaan logam oksida di air laut lebih bersifat toksik dibandingkan di air tawar (air deionisasi). Faktor pembentukan ion logam di air laut adalah karena terdapat senyawa organik alami seperti asam fulvat dan sistein (Tang *et al.*, 2000). Sistein memiliki gugus SH (sulfhidril) yang dapat mengikat kuat logam dan menginduksi pelepasan ion logam.

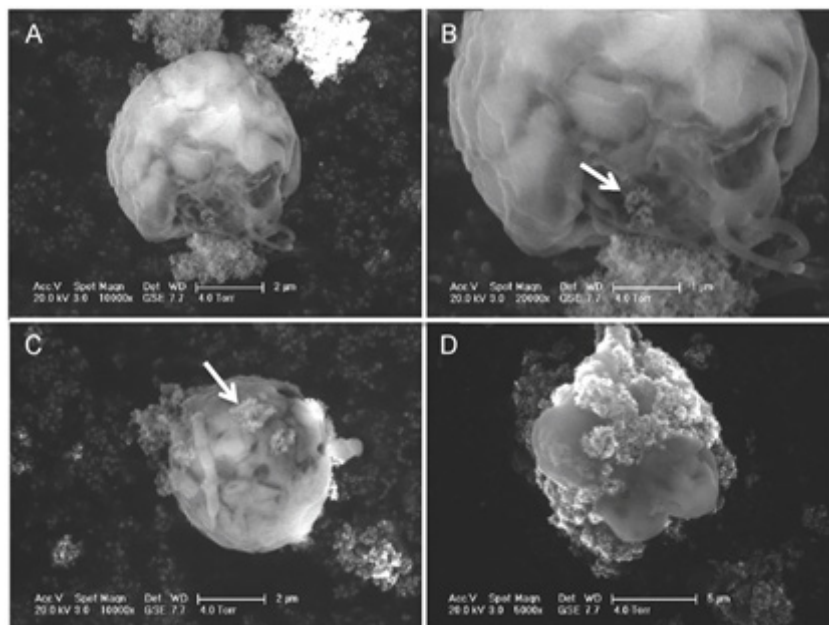
Nanopartikel dapat mengalami proses yang kompleks dan dinamis di dalam sel, seperti akumulasi dan degradasi membentuk ion logam bebas di dalam vesikel endo-lisosom. Hal ini karena terdapat senyawa yang mengandung gugus thiol, seperti sistein dan glutathione (Wang *et al.*, 2015). Ini merupakan salah

satu alasan mengapa nanopartikel logam memiliki sifat toksisitas yang lebih tinggi dibandingkan material bulk (Bondarenko *et al.*, 2013; Hou *et al.*, 2018; Miao *et al.*, 2010). Oleh karena itu, menentukan mekanisme utama yang mendorong toksisitas nanopartikel, perlu menilai transformasi kimia dalam jaringan biologis dan mengidentifikasi proses seluler yang secara langsung terlibat dengan transformasi fisikokimia nanopartikel dari waktu ke waktu.

Faktor Pengaruh Efek Toksisitas

Salah satu mekanisme NP dalam membahayakan organisme akuatik adalah transformasi fisikokimia NP. Sifat fisikokimia nanopartikel seperti ukuran, bentuk, rasio aspek, muatan, stabilitas, fungsionalitas yang mengendalikan agregasi dan dispersibilitas dalam air, dapat mempengaruhi fate dan tingkat toksisitas nanopartikel. Terdapat beberapa faktor dari sifat NP dan kondisi yang membuat NP menjadi lebih reaktif sehingga mempengaruhi tingkat toksisitas dari NP terhadap kehidupan ekosistem di perairan, adalah sebagai berikut.

- Jenis partikel (Morfologi) dan spesies
Peng *et al.* (2011) melaporkan sensitivitas yang berbeda dalam tiga diatom laut (*Thalassiosira pseudonana*, *Chaetoceros gracilis*, *Phaeodactylum tricorutum*) ke ZnO NP dan mendapatkan hasil bahwa morfologi ZnO NP dapat mempengaruhi



Gambar 1. SEM interaksi antara agregat TiO₂ dan sel fitoplankton (*Dunaliella tertiolecta*). Tanda panah menunjukkan nanopartikel TiO₂ teragregasi.

Figure 1. SEM of Interaction between aggregation of TiO₂ and phytoplankton cell (*Dunaliella tertiolecta*). Arrows show aggregated TiO₂ nanoparticle. Sumber: Miller *et al.* (2012)

toksistasnya. Mazno *et al.*, (2013) telah melihat efek toksistas dari ZnO terhadap mikroalga hijau (*Chlorophyte*) *Dunaliella tertiolecta*, dimana dilaporkan bahwa konsentrasi efektif 50% (EC50) nanopartikel ZnO lebih besar dari material ZnO bulk, yaitu masing-masing sebesar 1,94 (0,78-2,31) mg/L dan 3,57 (2,77-4,80) mg/L). Oleh karena itu, ukuran partikel primer dari partikel yang terdispersi mempengaruhi keseluruhan toksistas. Namun, Miller *et al.* (2010) melaporkan hasil toksistas ZnO dan TiO₂ yang berbeda, dimana nanopartikel tersebut bersifat kurang toksik. Para penulis menyimpulkan bahwa efek ENP oksida logam pada fitoplankton laut kemungkinan bervariasi dengan jenis partikel dan spesies. Perbedaan antar spesifik dalam sensitivitas dan toksistas terhadap ENP di semua model kelautan yang diselidiki sampai saat ini mendukung hipotesis bahwa efek keseluruhan pada organisme laut kemungkinan bervariasi dengan jenis partikel (anorganik vs organik, larut vs agregat) dan spesies (Miller *et al.*, 2010).

• **Konsentrasi dan durasi paparan**

Dalam abalon laut *Haliotis diversicolor*, konsentrasi 1 mg/L TiO₂ sudah cukup untuk menyebabkan stres oksidatif dan peningkatan nitrogen meskipun NP dianggap tidak terlalu beracun dalam spesies (Zhu *et al.*, 2011). Setelah enam hari paparan 1 mg/L TiO₂, nanopartikel dapat menghambat aktivitas pengikat nitrogen dari sianobakter *Anabaena variabilis*. Hal ini menunjukkan bahwa efek penghambatan tergantung pada dosis dan waktu pemaparan. Paparan konsentrasi ENP yang sangat rendah dengan kondisi pengamatan yang dibuat

mirip dengan lingkungan sebenarnya, terlihat memiliki dampak yang lebih negatif pada produsen utama dalam siklus karbon dan nitrogen (Cherchi & Gu, 2010).

• **Iradiasi UV/Vis**

Dampak buruk dari nanopartikel logam tidak hanya dari pelepasan ion logamnya saja. TiO₂ dilaporkan menjadi lebih beracun di bawah iradiasi (Adams *et al.*, 2006). Toksistas fotokatalis dapat dipicu oleh faktor-faktor berikut, yaitu; (i) pelepasan zat beracun ion logam sebagai konsekuensi dari stabilitas kimia dan fotokimia yang buruk, (ii) efek mekanik sebagai konsekuensi dari interaksi mikroalga-fotokatalis, di mana bentuk dan fiksasi katalis memiliki peran penting, dan (iii) fotogenerasi ROS (*Reactive Oxygen Species*) (Serrà *et al.*, 2019; Ranjith *et al.*, 2018). Dampak dari meningkatnya ROS dalam sistem kelautan melalui nanomaterial dapat meningkatkan tingkat stres oksidatif pada organisme laut, mengurangi ketahanan ekosistem laut, dan efek perubahan iklim (Hoegh & Bruno, 2010).

Aplikasi Dan Jalur Distribusi Polutan Nanopartikel

Sifat dan toksistas ENP di air laut kemungkinan sangat berbeda daripada di air tawar, bahkan pada pengenceran tinggi (Hyung *et al.*, 2007; Ju-Nam & Lead, 2008; Xie *et al.*, 2008). Tabel 1 memperlihatkan beberapa aplikasi nanopartikel yang berpotensi dapat masuk ke dalam lingkungan laut. Di air laut, aglomerasi, agregasi dan curah hujan mempengaruhi perilaku ENP (Stolpe & Hasselov, 2007). Agregat mungkin tenggelam sangat lambat ke dasar laut kecuali agregat NP mengalami

Tabel 1. Jalur distribusi nanopartikel ke laut
Table 1. Nanoparticles pathway into ocean

Nanopartikel	Aplikasi sektor lingkungan	Jalur	Referensi
TiO ₂	Adsorpsi logam berat, UV filter, fotoreaktif dalam pemurnian air dan kosmetik	Proses pengolahan air	Botta <i>et al.</i> (2011) Labille <i>et al.</i> (2010)
ZnO	Adsorpsi logam berat dan H ₂ S, antimikroba, katalis di sektor kosmetik, makanan, agen antimikroba	Proses pengolahan air	Botta <i>et al.</i> (2011); Labille <i>et al.</i> (2010)
CuO	Desulfurisasi, katalis, antimikroba di sektor cat antifouling, fungsida	Pencegahan perlekatan dan pertumbuhan organisme akuatik pada kerang kapal	Dineshram <i>et al.</i> (2009); Upadhyayula & Gaghamshetty, (2010)
CNT/fullerence	Adsorpsi logam berat dan pultan organik di sektor pemurnian air, desalinasi	Proses pengolahan air	Ono-Ogasawara <i>et al.</i> (2015)
Fe	Adsorpsi senyawa bromida dan klorida organik	Proses pengolahan air (<i>in situ remediasi</i>)	Phenratet <i>et al.</i> (2007)

perubahan signifikan dalam suhu, kekuatan ion dan senyawa organik alami. Di lingkungan laut, biofilm sering muncul, lapisan mikro pada permukaan dan lingkungan lainnya yang mengendalikan siklus biogeokimia memiliki karakteristik unik. Saat ini masih belum jelas keberadaan ENP apakah terakumulasi di antarmuka antara air dingin dan hangat atau didaur ulang oleh biota pada tingkat yang berbeda (Klaine *et al.*, 2008). Proses transportasi umumnya meninggalkan struktur dan sifat-sifat ENP yang tidak berubah. Transformasi dan bioavailabilitas bergantung pada senyawa kimia yang terkandung di lingkungan. Transformasi termasuk reaksi fisik, kimia, fotokimia dan biologis di dalam organisme atau di lingkungan (Ju-Nam *et al.*, 2008).

Efek Toksisitas Nanopartikel

Studi tentang toksisitas ENP untuk organisme telah banyak dievaluasi oleh para peneliti. Indikator yang dijadikan evaluasi dari toksisitas nanopartikel terhadap organisme adalah nilai konsentrasi subletal dan letal, embriotoksisitas, ekspresi gen, aktivitas proliferasi sel, aberasi kromosom, kesuburan, dan siklus hidup (Handy *et al.*, 2008; Klaine *et al.*, 2008). Eksperimen dengan organisme akuatik telah menunjukkan bahwa kehadiran nanopartikel menyebabkan penurunan kesuburan, perubahan fisiologis, kelainan perilaku, dan peningkatan angka kematian (Lovern & Klaper, 2006; Templeton *et al.*, 2006; Roberts *et al.*, 2007). Tabel 2 menunjukkan variasi dampak toksisitas dari setiap nanopartikel dengan metode uji toksisitas yang

Tabel 2. Toksisitas nanopartikel
Table 2. Toxicity of nanoparticles

Nanomaterial	Jenis organisme	Kondisi paparan	Dampak	Referensi
Carbon nanotube	<i>Rainbow trout</i>	0,1-0,5 mg/L	Patologi pernapasan dan terjadi peningkatan agresi	Smith <i>et al.</i> (2007)
Fullerene C60	<i>Daphnia (D. magna)</i>	EC min 0,25 µL/L	Kematian dan perubahan perilaku	Lovern <i>et al.</i> (2006); Lovern <i>et al.</i> (2007)
Fullerene C60 dan C70	<i>Zebrafish</i>	200 µg/L	Peningkatan signifikan malformasi embrio dan kematian	Usenko, Harper, & Tanguay (2008); Isaacson <i>et al.</i> , (2007); Zhu X. <i>et al.</i> ,(2007)
Carbon nanotube	<i>Zebrafish</i>	Carbon nanotube single wall	Memperlambat penetasan, tetapi tidak mempengaruhi perkembangan larva lebih lanjut	Cheng <i>et al.</i> , (2007)
ZnO	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	600 µg/L	Menghambat pertumbuhan alga	Franklin <i>et al.</i> , (2007)
ZnO	Embrio dan larva <i>zebrafish</i>	96 jam	LD50 selama 96 jam adalah 1,8 mg / l	Zhu X <i>et al.</i> , (2008)
TiO ₂	<i>Daphnia</i>	0,5-5 mg/L	Menghambat pertumbuhan dan reproduksi daphnia	Zhu <i>et al.</i> , (2010)
TiO ₂	<i>Rainbow trout</i>	1 mg/L	Patologi organ internal, kelainan biokimia dan pernapasan	Federici <i>et al.</i> , (2007)
Cu	<i>Daphnia</i> dan <i>zebrafish</i>	48 jam	LD50 = 0,06 mg/L (<i>Daphnia</i>) LD50 = 0,9 mg/L (<i>zebrafish</i>)	Griffitt <i>et al.</i> , (2008) Bonzongo & Barber, (2008)
Ag	<i>Daphnia</i> dan <i>zebrafish</i>	48 jam	LD50 = 0,04 mg/L (<i>Daphnia</i>) LD50 = 7,2 mg/L (<i>zebrafish</i>)	Griffitt <i>et al.</i> , (2008)
Ag	<i>Crassostrea virginica</i> (dewasa)	26 ± 1,2 nm, 400 µg/L, selama 15-120 menit	Penghambatan fagositosis hemosit	Abbott <i>et al.</i> , (2012)
Maltosa-AgNPs (Mal-AgNPs)	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	20 nm; 1,25 dan 2,5 mg/L Ag	Kerusakan DNA terjadi pada hemosit (1,25 dan 2,5 mg L ⁻¹ / Ag) dan dalam sel insang (2,5 mg L ⁻¹ / Ag)	Katsumiti <i>et al.</i> , (2015)

berbeda. Efek yang ditimbulkan tergantung pada konsentrasi nanomaterial dan metode yang digunakan untuk membuat suspensi nanomaterial (Oberdorster *et al.*, 2006; Zhu *et al.*, 2006). Dengan perspektif ini, para peneliti memfokuskan pada sintesis hijau dari nanomaterial (Irvani, 2011). Tujuannya adalah untuk melindungi lingkungan dari dampak yang ditimbulkan oleh nanomaterial dan senyawa turunannya ketika menggunakan metode kimia.

Green Synthesis Dan Implikasi Toksisitas

Sifat dan stabilitas nanopartikel secara teoritis diprediksi melalui pemahaman dari proses kompleksasi permukaan (Fukushi & Sato, 2005). Kompleksasi permukaan juga dilaporkan mempengaruhi stabilitas intrinsik nanopartikel dengan mengatur stabilitas koloidnya. Stabilitas koloid (atau laju disolusi) nanopartikel dapat diatur dengan mengontrol ukuran partikel dan penutup (*capping*) permukaan (Sharma *et al.*, 2014; Tejamaya *et al.*, 2012). Kehadiran senyawa organik dalam campuran reaksi memiliki efek mencegah pertumbuhan partikel (Ebrahiminezhad *et al.*, 2012; 2013; Gholami Rasoul-amini *et al.*, 2015), maka dikembangkan sintesis hijau nanopartikel. Adapun contoh sintesis nanopartikel dengan sintesis hijau ditunjukkan pada Tabel 3.

Amooaghaie *et al.* (2015) telah membandingkan

kestabilan agregasi AgNP dengan dua metode sintesis yang berbeda, yakni sintesis dengan konvensional (kimia) dan hijau. Hasil yang didapatkan adalah sintesis hijau AgNP dengan *Nigella sativa* dihasilkan dalam bentuk spherical dengan ukuran rata-rata sekitar 15 nm, yang semuanya diaglomerasi menjadi agregasi kecil, sedangkan nanopartikel yang disintesis secara kimia didominasi berbentuk spherical dengan ukuran rata-rata 30 nm dan diaglomerasi menjadi agregat besar. AgNP dengan sintesis hijau tetap stabil dalam larutan bahkan setelah 24 jam menyelesaikan reaksi (Amooaghaie *et al.*, 2015).

Selain itu, Saif *et al.* (2016) melakukan studi komparasi karakteristik dan tingkat toksisitas dari nanopartikel CuO (ENP) dan CuO yang disintesis dengan tanaman *Pterospermum acerifolium*. Hasil menunjukkan bahwa ukuran ENP meningkat signifikan setelah beberapa waktu tetapi sintesis dengan tanaman lebih tidak mudah tumbuh (lebih stabil). Ukuran partikel CuO NP-tanaman *P. acerifolium* bergeser dari $212,6 \pm 47,26$ nm menjadi $634,4 \pm 40,2$ nm setelah 72 jam, sedangkan ukuran partikel rekayasa CuO (ENP) ditemukan meningkat dari $379,2 \pm 70,0$ nm ke $1.037,2 \pm 171,7$ nm setelah 72 jam. Hal inipun didukung dengan data potensial zeta, di mana potensial zeta dari CuO ENP meningkat dari $-11,7 \pm 2,52$ menjadi $18,13 \pm 0,60$ dan CuO NP-tanaman *P. acerifolium* bergeser dari $-9,27$

Tabel 3. Aplikasi green synthesis nanopartikel
Table 3. Application of green synthesis of nanoparticles

Organisme	Logam	Ukuran (nm)	Morfologi	Aplikasi	Referensi
<i>Gum kondagogu</i>	Ag	2-9	Spherical	Anti-bacteri	Rastogi <i>et al.</i> (2015)
<i>Lactobacillus casei</i>	Ag	20-50	Spherical	Drug delivery, bio-labeling	Korbekandi <i>et al.</i> (2012)
<i>Bacillus megaterium</i> D01	Au	< 2,5	Spherical	Katalis, biosensing	Wen <i>et al.</i> (2009)
<i>Aspergillus terreus</i>	ZnO	8	Spherical	Katalis, biosensing, drug delivery	Raliya & Tarafdar, 2014

Tabel 3. Aplikasi green synthesis nanopartikel
Table 3. Application of green synthesis of nanoparticles

Metode	Ion akumulasi (%)	Biota uji	Kondisi paparan	Bioassay (EC50)
CuO NP	26 ± 2 (0,05 mg/L CuO)	<i>D. magna</i>	0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1	$0,102 \pm 0,019$
CuO NP- <i>P. acerifolium</i>	$17,3 \pm 1,02$ (0,05 mg/L CuO)	<i>D. magna</i>	0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1	$0,69 \pm 0,226$

$\pm 1,10$ ke $16,25 \pm 0,36$ setelah 72 jam. Kestabilan ini dikarenakan capping nanopartikel dengan tanaman *P. acerifolium*. Ketersediaan fitokimia yang efektif pada ekstrak tanaman dapat menstabilkan nanopartikel. Senyawa yang terkandung dalam tanaman, khususnya di daun adalah keton, aldehid, flavon, amida, terpenoid, asam karboksilat, fenol, asam askorbat, dimana senyawa ini dapat menjadi agen pereduksi dari garam logam menjadi nanopartikel logam (Doble & Kruthiventi, 2007).

Ion Cu yang larut dari nanopartikel meningkatkan stres oksidatif pada organisme dan menyebabkan toksisitas pada sel (Karlsson *et al.*, 2008). Hal inipun dibuktikan oleh Saif *et al.*, (2016) bahwa ion bebas Cu yang terbentuk dari CuO NP- *P. acerifolium* lebih sedikit dibandingkan CuO konvensional (ENP) sehingga efek toksisitas yang ditimbulkan oleh CuO ENP terhadap *D. magna* lebih besar (Tabel 4).

KESIMPULAN DAN SARAN

Mekanisme toksisitas nanomaterial di dalam media biologis sangat terkait dengan sifat fisikokimia nanomaterial, seperti ukuran, bentuk, rasio aspek, muatan, stabilitas, fungsionalitas yang mengendalikan agregasi dan dispersibilitas dalam air. Faktor berbahaya dari nanopartikel logam adalah disolusi, yaitu pelepasan ion logam dari logam oksida ke dalam media perairan dan penyerapan ion logam oleh organisme sekitar, serta teradsorpsi ke permukaan sel melalui mekanisme Trojan Horse. Penyebab utama yang mempengaruhi pelepasan ion logam dari logam oksida adalah pH dan permukaan spesifik dari material. Laju disolusi dikendalikan oleh koefisien difusi molekul terlarut, volume larutan, luas permukaan partikel, dan ketebalan lapisan difusif, ketika kondisi lingkungan lainnya seperti pH dan suhu tetap.

Dampak yang ditimbulkan dari organisme laut berbeda didasarkan beberapa faktor, yaitu pertama adalah jenis dan morfologi nanopartikel serta spesies uji. Perbedaan antar spesifik dalam sensitivitas dan toksisitas terhadap ENP pada organisme laut kemungkinan bervariasi dengan jenis partikel (anorganik vs organik, larut vs agregat) dan spesies. Kedua, konsentrasi dan durasi paparan. Paparan konsentrasi ENP yang sangat rendah dengan kondisi pengamatan yang dibuat mirip dengan lingkungan sebenarnya, terlihat memiliki dampak yang lebih negatif pada produsen utama dalam siklus karbon dan nitrogen. Ketiga, iradiasi UV/Vis pada proses fotokatalisis. Proses fotokatalisis merupakan proses

katalisis yang membutuhkan sinar UV atau visible sebagai sumber energi pembentuk radikal bebas OH, di mana OH merupakan bentuk ROS (*Reactive Oxygen Species*) yang paling merusak secara biologis karena menyerang semua molekul biologis dengan cara difusi, dimana dapat mengoksidasi lipid, dan mendenaturasi protein dan asam nukleat.

Dampak dari meningkatnya ROS dalam sistem kelautan melalui nanomaterial dapat meningkatkan tingkat stres oksidatif pada organisme laut, mengurangi ketahanan ekosistem laut, dan efek perubahan iklim. Di air laut, aglomerasi, agregasi dan curah hujan mempengaruhi perilaku NP. Agregat NP mungkin tenggelam sangat lambat ke dasar laut kecuali agregat NP mengalami perubahan signifikan dalam suhu, kekuatan ion dan senyawa organik alami. Transformasi dan bioavailabilitas bergantung pada senyawa kimia yang terkandung di lingkungan.

Eksperimen dengan organisme akuatik telah menunjukkan bahwa kehadiran nanopartikel menyebabkan penurunan kesuburan, perubahan fisiologis, kelainan perilaku, dan peningkatan angka kematian. Berdasarkan karakteristik kestabilan nanopartikel, toksisitas ditentukan oleh metode sintesis dan bahan pelarut yang digunakan. *Green synthesis* (sintesis hijau) nanopartikel memiliki kestabilan yang lebih baik dibandingkan nanopartikel yang menggunakan sintesis konvensional (ENP) sehingga dapat menurunkan efek toksisitas yang ditimbulkan pada biota laut. Kestabilan yang terbentuk karena terdapat senyawa keton, aldehid, flavon, amida, terpenoid, asam karboksilat, fenol, asam askorbat pada bahan alam yang dapat berperan sebagai agen pereduksi dan penstabil nanopartikel.

Di Indonesia perlu dilakukan penilaian risiko yang diakibatkan dari penggunaan nanopartikel, terutama nanopartikel yang disintesis secara konvensional, yakni metode fisika dan kimia. Kajian ini telah membahas dampak yang akan ditimbulkan dari keberadaan nanopartikel di laut, namun untuk menilai tingkat risiko harus dilakukan penelitian lanjutan mengenai frekuensi pencemaran dari nanopartikel di laut Indonesia. Hal ini mungkin dapat diambil langkah pendekatan dari industri yang telah menggunakan produk nanopartikel baik produsen maupun konsumen

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan mbantu terlaksananya seluruh kegiatan

penelitian sampai selesai.

DAFTAR PUSTAKA

- Adams, L. K., Lyon, D. Y., & Alvarez, P. J. J. (2006). Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions. *Water Research*, 40(19), 3527–3532.
- Amooaghaie, R., Saeri, M. R., & Azizi, M. (2015). Synthesis, characterization and biocompatibility of silver nanoparticles synthesized from *Nigella sativa* leaf extract in comparison with chemical silver nanoparticles. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 120(1), 400–408.
- Bondarenko, O., Juganson, K., Ivask, A., Kasemets, K., Mortimer, M., & Kahru, A. (2013). Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: A critical review. *Archives of Toxicology*, 87(7), 1181–1200. <https://doi.org/10.1007/s00204-013-1079-4>.
- Borm, P., Robbins, D., Haubold, S., Kuhlbusch, T., Fissan, H., Donaldson, K., et al. (2006). The Potential Risks of Nanomaterials: A Review Carried out for ECETOC, Particle, *Fibre Toxicology*, 3(1), 1743–8977.
- Botta, C., Labille, J., Auffan, M., Borschneck, D., Miche, H., Cabié, M., Masion, A., Rose, J., & Bottero, J.Y. (2011). TiO₂-based nanoparticles released in water from commercialized sunscreens in a life-cycle perspective: structure and quantities. *Environmental Pollution*, 14(8), 1543–1550.
- Chalew, T.E.A., Galloway, J. F., & Graczyk, T. K. (2012). Pilot study on effects of nanoparticle exposure on *Crassostrea virginica* hemo-cyte phagocytosis. *Marine Pollutan Bulletin*, 64(10), 2251–2253.
- Cheng, J., Flahaut, E., & Cheng, S. H. (2007). Effect of Carbon Nanotubes on Developing Zebrafish (*Danio rerio*) Embryos. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(4), 708–716.
- Cherchi, C., & Gu, A. Z. (2010). Impact of titanium dioxide nanomaterials on nitrogen fixation rate and intracellular nitrogen storage in *Anabaena variabilis*. *Environmental Science and Technology*, 47(4), 8302–8307.
- Conway, J. R., Adeleye, A. S., Gardea-Torresdey J., & Keller A. A. (2015). Aggregation, dissolution, and transformation of copper nanoparticles in natural waters. *Environmental Science Technology*, 49(5), 2749–2756. doi: 10.1021/es504918q.
- Daniel, M. C. & Astruc, D. (2004). Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties and applications toward biology, catalysis and nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104(1), 293–346.
- Dineshran, R., Subasri, R., Somaraju, K. R. C., Jayaraj, K., Vedaprakash, L., Ratnam, K., et al. (2009). Biofouling studies on nanoparticles-based metal oxide coatings on glass coupons exposed to marine environment. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74(1), 75–83.
- Doble, M., & Kruthiventi, A. K. (2007). *Green chemistry and engineering*. Cambridge: Academic Press.
- Ebrahiminezhad, A., Ghasemi, Y., Rasoul-Amini, S., Barar, J., & Devaran, S. (2013). Preparation of novel magnetic fluorescent nanoparticles using amino acids. *Colloid and Surface B: Biointerfaces*, 102(1), 534–539.
- Ebrahiminezhad, A., Ghasemi, Y., Rasoul-Amini, S., Barar, J., & Devaran, S. (2012). Impact of amino acid coating on the synthesis and characteristics of iron-oxide nanoparticles (IONs). *Bulletin Korean Chemistry Society*, 33(1), 3957–3962.
- Elsaesser, A., & Howard, C. V. (2012). Toxicology of nanoparticles. *Advance Drug Delivery Review*, 64(2), 129–137.
- Federici, G., Shaw, B. J., & Handy, R. D. (2007). Toxicity of Titanium Dioxide Nanoparticles Next Term to Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*): Gill Injury, Oxidative Stress, and Other Physiological Effects. *Aquatic Toxicology*, 84(4), 415–430.
- Franklin, N. M., Rogers, N. J., Apte, S. C., Batley, G. E., Gadd, G. E., & Casey, P.S. (2007). Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl₂ to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): The importance of particle solubility.

Environmental Science and Technology, 41(24), 8484–8490.

- Fukushi, K., & Sato, T. (2005). Using a Surface Complexation Model To Predict the Nature and Stability of Nanoparticles. *Environmental Science and Technology*, 39(5), 1250–1256.
- Gholami, A., Rasoul-amini, S., Ebrahiminezhad, A., Seradj, S.H., Ghasemi, Y. (2015). Lipoamino acid coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles concentration and time dependently enhanced growth of human hepatocarcinoma cell line (Hep-G2). *Journal Nanomater*, 9(1), 12-20. doi:10.1155/2015/451405.
- Golobic, M., Jemec, A., Drobne, D., Romih, T., Kasemets, K., & Kahru, A. (2012). Upon exposure to Cu nanoparticles, accumulation of copper in the isopod *Porcellio scaber* is due to the dissolved Cu ions inside the digestive tract. *Environ. Sci. Technol*, 46(21), 12112–12119. doi: 10.1021/es3022182.
- Griffitt, R. J., Luo, J., Gao, J., Bonzongo, J. C., & Barber, D.S. (2008). Effects of Particle Composition and Species on Toxicity of Metallic Nanomaterials in Aquatic Organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(9), 1972–1978.
- Griffitt, R. J., Weil, R., Hyndman, K. A., Denslow, N.D., Powers, K., Taylor D., et al. (2007). Exposure to copper nanoparticles causes gill injury and acute lethality in zebrafish (*Danio rerio*), *Environmental Science and Technology*, 41(23), 8178-8186. doi: 10.1021/es071235e.
- Guajardo-Pacheco, M. J., Morales-Sánchez, J. E., González-Hernández, J., & Ruiz, F. (2010). Synthesis of copper nanoparticles using soybeans as a chelant agent. *Materials Letter*, 64(1), 1361–1364. doi: 10.1016/j.matlet.2010.03.029.
- Han, C., Pelaez, M., Nadagouda, M. N., Obare, S. O., Falaras, P., & Dionysiou D. D. (2013). Chapter 5: The green synthesis and environmental applications of nanomaterials. In: Luque R., Varma R. S. (Ed.) *Sustainable Preparation of Metal Nanoparticles: Methods and Applications*. The Royal Society of Chemistry (pp. 106–143). Cambridge: UK.
- Handy, R. D., Kammer, F., Lead, J. R., Hasselov, M., Owen, R., & Crane, M. (2008). The Ecotoxicology and Chemistry of Manufactured Nanoparticles. *Ecotoxicology*, 17(4). 287–314
- Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova, I., Dubourguier, H. C., & Kahru, A. (2008). Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. *Chemosphere*, 71(7), 1308–1316.
- Hoegh-Guldberg, O., & Bruno, J. F., (2010). The impact of climate change on the world's marine ecosystems. *Marine Science*, 328(1), 1523-1528.
- Hou, J., Wu, Y., Li, X., Wei, B., Li, S., & Wang, X. (2018). Toxic effects of different types of zinc oxide nanoparticles on algae, plants, invertebrates, vertebrates and microorganisms. *Chemosphere*, 193(1), 852–860.
- Hsiao, I. L., Wang, C. F., Chen, I. C., & Huang, Y. J. (2015). Trojan-horse mechanism in the cellular uptake of silver nanoparticles verified by direct intra- and extracellular silver speciation analysis. *Environmental Science and Technology*, 49(1), 3813–3821.
- Hyung, H., Fortner, J., Hughes, J., & Kim, J. (2007). Natural organic matter stabilize carbon nanotubes in the aqueous phase. *Environmental Science and Technology*, 41(1), 179-184.
- Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry research*, 13(10), 2638–2650. doi: 10.1039/c1gc15386b.
- Isaacson, C. W., Usenko, C. Y., Tanguay, R.L., & Field, J.A. (2007) Quantification of Fullerenes By LC/ESI-MS and its Application to in Vivo Toxicity Assays. *Analytical Chemistry*, 79(23), 9091–9097.
- Ju-Nam, Y., & Lead, J. R. 2008. Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental problems. *Science of the Total Environment*, 400(1-3), 396-414.
- Karimi, J., & Mohsenzadeh, S. (2015). Rapid, green, and eco-friendly biosynthesis of

- copper nanoparticles using flower extract of Aloe vera. *Synthetic Reactivity Inorganica and Metal organica*, 45(6), 895–898. doi: 10.1080/15533174.2013.862644.
- Karlsson, H. L., Cronholm, P., Gustafsson, J., & Moller, L. (2008). Copper oxide nanoparticles are highly toxic: A comparison between metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes. *Chemical Research in Toxicology*, 21(9), 1726–1732. doi: 10.1021/tx800064j.
- Katsumiti, A., Gilliland, D., Arostegui, I., & Cajaraville, M. P. (2015). Mechanisms of toxicity of Ag nanoparticles in comparison to bulk and ionic Ag on mussel hemocytes and gill cells. *Plos One*, 10(1), 1–30.
- Klaine, S. J., Alvarez, P. J., Batley, G. E., Fernandes, T. F., Handy, R. D., Lyon, D. Y., et al. (2008). Nanomaterials in the Environment: Behavior, Fate, Bioavailability, and Effects. *Environmental Toxicology Chemistry*, 27(9), 1825–1851.
- Korbekandi, H., Iravani, S., Abbasi, S. (2012) Optimization of biological synthesis of silver nanoparticles using Lactobacillus casei subsp. casei. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 87(1), 932–937. <https://doi.org/10.1002/jctb.3702>.
- Labille, J., Feng, J., Botta, C., Borschneck, D., Sammut, M., Cabie, M., Auffan, M., Rose, J., & Bottero, J. Y. (2010) Dec. Aging of TiO₂ nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environment. *Environmental Pollution*, 158(1), 3482–3489.
- Leonard, K., Ahmad, B., Okamura, H., & Kurawaki, J. (2011). In situ green synthesis of biocompatible ginseng capped gold nanoparticles with remarkable stability. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 82(2), 391–6.
- Li, N., Zhao, P. & Astruc, D. (2014). Anisotropic gold nanoparticles: Synthesis, properties, applications, and toxicity, *Angewandte Chemie International Edition*, 53(7), 1756–1789.
- Lovern, S. B. & Klaper, R. (2006) Daphnia Magna Mortality When Exposed to Titanium Dioxide and Fullerene (C60) Nanoparticles. *Environmental Toxicology Chemistry*, 25(4), 1132–1137.
- Lovern, S. B., Strickler, J. R., & Klaper, R. (2007) Behavioral and Physiological Changes in Daphnia Magna When Exposed to Nanoparticle Suspensions (Titanium Dioxide, Nano-C60, and C60Hx C70Hx), *Environmental Science and Technology*, 41(12), 4465–4470.
- Mazno, S., Miglietta, M. L., Rametta, G., Buono, S., Francia, G. D. (2013). Toxic effect of ZnO nanoparticles towards marine algae Dunaliella tertiolecta. *Science of Total Environment*, 445–446, 371–376.
- McShan, D., Ray, P. C., & Yu Hangtao. (2014). Molecular toxicity mechanism of nanosilver. *Journal of Food Drug Analysis*, 22(1), 116–12721.
- Melegari, S. P., Perreault, F., Costa, R. H., Popovic, R., & Matias, W. G. (2013). Evaluation of toxicity and oxidative stress induced by copper oxide nanoparticles in the green alga Chlamydomonas reinhardtii. *Aquatic Toxicology*, 142–143, 431–440. doi: 10.1016/j.aquatox.2013.09.015.
- Metzler, D. M., Li, M., Erdem, A., & Huang, C. P. (2011). Responses of algae to photocatalytic nano-TiO₂ particles with an emphasis on the effect of particle size. *Chemical Engineering Journal*, 170 (2-3), 538–546.
- Miao, A. J., Zhang, X.Y., Luo, Z., Chen, C. S., Chin, W.C., Santschi, P.H. et al. (2010). Zinc oxide engineered nanoparticles: dissolution and toxicity to marine phytoplankton. *Environmental Toxicology Chemistry*, 29(12), 2814–22.
- Miller, R. J., Bennett S., Keller, A., Pease, S., & Lenihan, H.S. (2012). TiO₂ Nanoparticles Are Phototoxic to Marine Phytoplankton. *Plos one*. 7(1), 1-7.
- Miller, R. J., Lenihan, H. S., Muller, E. K., Tseng, N., Hanna, S. K., & Keller, A. A. (2010). Impacts of metal oxide nanoparticles on marine phytoplankton, *Environmental Science and Technology*. 44(19), 7329–7334.
- Naika, H. R., Lingaraju, K., Manjunath, K., Kumar, D., Nagaraju, G., Suresh, D., & Nagabhushana, H. (2015). Green synthesis of CuO nanoparticles using Gloriosa superba L. extract and their antibacterial activity. *Journal Taibah University*

for Science, 9(1), 7–12.

- Navarro, E., Baun, A., Behra, R., Hartmann, N. B., Filser, J., Miao, A.J., et al. (2008). Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. *Ecotoxicology*, 17(5), 372–386.
- Oberdorster, E., Zhu, S., Blickley, T. M., McClellan-Green, P., & Haasch, M. L. (2006). Ecotoxicology of Carbon-Based Engineered Nanoparticles: Effects of Fullerene (C60) on Aquatic Organisms. *Carbon*, 44(1), 1112–1120.
- Ono-Ogasawara, M., Takaya, M., & Yamada, M. (2015). Exposure assessment of MWCNTs in their life cycle. *Journal Physics Conference Series*, 617(1), 11–19. doi: 10.1088/1742-6596/617/1/012009.
- Peng, X., Palma, S., Fisher, N. S., & Wong, S.S. (2011). Effect of morphology of ZnO nano-structures on their toxicity to marine algae. *Aquatic Toxicology*, 102(3–4), 186–198.
- Phenrat, T., Saleh N., Sirk, K., Tilton, R. D., & Lowry, G. V. (2007). Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environmental Science and Technology*, 41(1), 284–290.
- Raliya, R., & Tarafdar, J. C. (2014). Biosynthesis and characterization of zinc, magnesium and titanium nanoparticles: an eco-friendly approach. *International Nano Letter*, 4(1), 93. <https://doi.org/10.1007/s40089-014-0093-8>.
- Ranjith, K. S., Castillo, R. B., Sillanpaa, M., & Rajendra Kumar, R. T. (2018). Effective shell wall thickness of vertically aligned ZnO-ZnS core-shell nanorod arrays on visible photocatalytic and photo sensing properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 237(1), 128–139. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.099>
- Rastogi, L., Kora, A. J., & Sashidhar, R. B. (2015). Antibacterial effect of gum kondagogu reduced/stabilized silver nanoparticles in combination with various antibiotics: a mechanistic approach. *Applied Nanoscience*, 5(5), 535–543.
- Rispoli, F., Angelov, A., Badia, D., Kumar, A., Seal, S., Shah, V. (2010). Understanding the toxicity of aggregated zero valent copper nanoparticles against Escherichia coli, *Journal Hazard. Material*, 180(1-3), 212–216. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.016.
- Roberts, A. P., Mount, A. S., Seda, B., Souther, J., Qiao, R., Lin, S., et al. (2007) In Vivo Bio-modification of Lipid-Coated Carbon Nanotubes by Daphnia magna. *Environmental Science Technology*, 41(8), 3025–3029.
- Saif, S., Tahir, A., Asim, T., & Chen, Y. (2016). Comparison of Toxicity of Engineered and Plant Mediated CuO Nanoparticles towards Daphnia magna. *Nanomaterials*, 6(11), 205.
- Serrà, A., Zhang, Y., Sepúlveda, B., Gómez, E., Nogués, J., Michler, J., & Philippe, L. (2019). Highly reduced ecotoxicity of ZnO-based micro/nanostructures on aquatic biota: Influence of architecture, chemical composition, fixation, and photocatalytic efficiency. *Water Research*, 169(3), 155–210, doi:<https://doi.org/10.1016/j>
- Sharma, V.K., Siskova, K. M., Zboril, R. & Gardea-Torresdey, J.L. (2014), Organic-coated silver nanoparticles in biological and environmental conditions: fate, stability and toxicit. *Advance Colloid Interface Science*, 204(1), 15–34.
- Siddiqui, S., Goddard, R. H., & Bielmyer-Fraser, G. K. (2015). Comparative effects of dissolved copper and copper oxide nanoparticle exposure to the sea anemone, *Exaiptasia pallida*. *Aquatic Toxicology*, 160(1), 205–213.
- Smith, C. J., Shawa, B. J. & Handy, R. D. (2007) Toxicity of Single Walled Carbon Nanotubes to Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*): Respiratory Toxicity, Organ Pathologies, and Other Physiological Effects. *Aquatic Toxicology*, 82(2), 94–109.
- Starnes, D. L., Jain, A. & Sahi, S. V. (2010). In planta engineering of gold nanoparticles of desirable geometries by modulating growth conditions: an environment-friendly approach. *Environmental Science Technology*, 44(18), 7110–7115.
- Stolpe, B., & Hasselov, M. (2007). Changes in size distribution of fresh water nanoscale colloidal matter and associated elements on mixing in seawater. *Geochimica and Cosmochimica Acta*,

71(13), 3292-3301.

- Sutradhar, P., Saha, M., & Maiti, D. (2014). Microwave synthesis of copper oxide nanoparticles using tea leaf and coffee powder extracts and its antibacterial activity. *J. Nanostructure Chemistry*, 4(1), 86. doi: 10.1007/s40097-014-0086-1.
- Tamuly, C., Hazarika, M., Das, J., Bordoloi, M., Borah, D. J., & Das, M. R. (2014). Bio-derived CuO nanoparticles for the photocatalytic treatment of dyes. *Materials Letter*, 123(10), 202–205. doi: 10.1016/j.matlet.2014.03.010.
- Tang, D. G., Hung, C. C., Warnken, K. W., & Santschi, P. H. (2000). The distribution of biogenic thiols in surface waters of Galveston Bay. *Limnology Oceanography*, 45(6), 1289-1297.
- Tejamaya, M., Römer, I., Merrifield, R. C., & Lead, J. R. (2012). Stability of citrate, PVP, and PEG coated silver nanoparticles in ecotoxicology media. *Environmental Science and Technology*, 46(1), 7011-7017.
- Templeton, R. C., Ferguson, P. L., Washburn, K. M., Scivens, W. A., & Chandler, G. T. (2006). Life-Cycle Effects of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) on an Estuarine Meiobenthic Copepod. *Environmental Science and Technology*, 40(23), 7387-7393.
- Thekkae, Padil, V. V., & Černík, M. (2013). Green synthesis of copper oxide nanoparticles using gum karaya as a biotemplate and their antibacterial application. *International Journal Nanomed*, 8(1), 889–898.
- Thit, A., Selck, H., & Bjerregaard, H. F. (2013). Toxicity of CuO nanoparticles and Cu ions to tight epithelial cells from *Xenopus laevis* (A6): Effects on proliferation, cell cycle progression and cell death. *Toxicology In Vitro*, 27(5), 1596–1601. doi: 10.1016/j.tiv.2012.12.013.
- Upadhyayula, V. K. K., & Gaghamshetty, V. (2010). Appreciating the role of carbon nanotube composites in preventing biofouling and promoting biofilms on material surfaces in environmental engineering. *Biotechnology Advances*, 28(6), 802-816.
- Usenko, C. Y., Harper, S. L., & Tanguay, R. L. (2007). In Vivo Evaluation of Carbon Fullerene Toxicity using Embryonic Zebrafish, *Carbon*, 45(9), 1891–1898.
- Usenko, C. Y., Harper, S. L., & Tanguay, R. L. (2008). Fullerene C60 Exposure Elicits An Oxidative Stress Response in Embryonic Zebrafish, *Toxicology Applied in Pharmacology*, 229(1), 44–55.
- Viswadevarayalu, A., Ramana, P. V., Kumar, G. S., Sumalatha, J., & Reddy, S. A. (2016). Fine ultrasmall copper nanoparticle (UCuNPs) synthesis by using Terminalia bellirica fruit extract and its antimicrobial activity, *Journal of Cluster Science*, 27(1), 155–168. doi: 10.1007/s10876-015-0917-3.
- Wang Y., Santos, A., Evdokiou, & Losic, D. (2015) An overview on nanotoxicity and nanomedicine research: principles, progress and implications on cancer therapy. *Journal Material Chemistry B*, 3(36), 7153–7172.
- Wen, L., Lin, Z., Gu, P., Zhou, J., Yao, B., Chen, G., & Fu, J. (2009) Extracellular biosynthesis of monodispersed gold nanoparticles by a SAM capping route. *Journal Nanoparticle Research*. 11(1), 279–288. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9378-z>.
- Xie, B., Xu, Z., Guo, W., & Li, Q. (2008). Impact of natural organic matter on the physicochemical properties of aqueous C60 nanoparticles. *Environmental Science and Technology*, 42(8), 2853-2859.
- Yallappa, S., Manjanna, J., Sindhe, M. A., Satyanarayan, N. D., Pramod, S. N., & Nagaraja, K. (2013). Microwave assisted rapid synthesis and biological evaluation of stable copper nanoparticles using T. arjuna bark extract. *Spectrochimica Acta Part A Molecular Biomolecular Spectroscopy*, 110(1), 108–115. doi: 10.1016/j.saa.2013.03.005.
- Zhu, X., Chang, Y., & Chen, Y. (2010) Toxicity and Bioaccumulation of TiO₂ Nanoparticle Aggregates in *Daphnia magna*. *Chemosphere*, 78(3), 209–215.
- Zhu, X., Zhou, J., & Cai, Z., (2011). The toxicity and oxidative stress of TiO₂ nanoparticles in marine

abalone (*Haliotis diversicolor supertexta*), *Marine Pollution Bulletin*, 63(5-12), 334-338.

Zhu, X., Zhu, L., Duan, Z., et. al. (2008). Comparative Toxicity of Several Metal Oxide Nanoparticle Aqueous Suspensions to Zebrafish (*Danio rerio*) Early Developmental Stage. *Journal Environmental Science Health*, 43(3), 278–284.

Zhu, X., Zhu, L., Li, Y., et. al. (2007) Developmental Toxicity in Zebrafish (*Danio rerio*) Embryos after Exposure to Manufactured Nanomaterials Buckminsterfullerene Aggregates (NC60) and Fullerol. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(5), 976–979.

Zhu, Y., Zhao, Q., Li, Y., Chai, X., Li, W. (2006) The Interaction and Toxicity of Multi-Walled Carbon Nanotubes with *Stylomytilus Mytilus*. *Journal Nanoscience and Nanotechnology*, 6(1), 1357–1364.

