

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2013.06.001

人工纳米材料在流动水域中的环境行为与生物效应

夏俊^{1,2}, 陆光华^{1,2}, 赵海洲³, 丁春琴^{1,2}

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;
2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098; 3. 中机国际工程设计研究院有限责任公司华东分院, 江苏 南京 210042)

摘要:分析人工纳米材料潜在的环境与生态安全问题, 介绍人工纳米材料在水体中的环境行为、人工纳米材料对水生生物的毒性效应的研究现状。针对当前研究的不足, 提出应开展不同水动力条件下人工纳米材料环境行为和生物效应影响研究方面研究, 揭示水动力作用对人工纳米材料在水体中环境行为和生物效应的影响机理, 建立“水动力条件-人工纳米材料环境行为-生物毒性效应”之间的耦合关系, 探寻水体中利于降低人工纳米材料生物毒性的适宜水动力条件, 为河湖水体中人工纳米材料污染防治提供科学依据。

关键词:人工纳米材料; 水动力条件; 环境行为; 水生生物; 毒性效应

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2013)06-0001-05

Environmental behaviors and biological effects of manufactured nanomaterials in flowing waters

XIA Jun^{1, 2}, LU Guanghua^{1, 2}, ZHAO Haizhou³, DING Chunqin^{1, 2}

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resources Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing, 210098, China;
2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;
3. China Machinery International Engineering Design and Research Institute Co., Ltd., EastChina Branch, Nanjing 210042, China)

Abstract: Potential environmental and ecological safety problems of manufactured nanomaterials are analyzed, and current research on environmental behaviors of manufactured nanomaterials in natural waters and their toxic effects on aquatic organisms are introduced in this paper. To overcome the shortages of current research, studies should be focused on environmental behaviors and biological effects of manufactured nanomaterials in different hydrodynamic conditions, in order to reveal the impact mechanism of hydrodynamic conditions on environmental behaviors and biological effects of manufactured nanomaterials in flowing waters. The relationships between hydrodynamic conditions, environmental behaviors of manufactured nanomaterials, and toxic effects of manufactured nanomaterials are established to investigate the suitable hydrodynamic conditions for reducing the manufactured nanomaterials' bio-toxicity in flowing waters, providing a scientific basis for pollution control of manufactured nanomaterials in rivers and lakes.

Key words: manufactured nanomaterials; hydrodynamics conditions; environmental behaviors; aquatic organisms; toxic effect

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51209069, 51109058); 中央高校基本科研业务费专项(2010B05714)
作者简介: 夏俊(1980—), 女, 实验师, 博士研究生, 主要从事人工纳米材料毒性研究。E-mail: hhuhyxj@126.com
通信作者: 陆光华, 教授。E-mail: ghlu@hhu.edu.cn

纳米技术是 21 世纪三大支柱技术之一和全球科学研究的前沿热点,已引起全球范围内生物、物理、化学等科技领域和工农业等发生重大变革,并将对人类社会产生深远的影响。人工纳米材料(Manufactured Nanomaterials,以下简称 MNMs)正是这一前沿科技的基础。MNMs 是指被人工制造出来的、以应用为目的的、在三维空间中至少有一维的关键尺寸低于 100 nm,并且具有高度均匀性材料,主要包括纳米颗粒、纳米线、纳米管、富勒烯与其衍生物等纳米尺度的材料^[1]。由于 MNMs 具有许多优良而又独特的物理或化学性质^[2],使其在光学材料、新型药品制剂、电子材料、环境保护等多个领域获得应用。然而,MNMs 在其优点和潜在巨大市场不断被认识的同时,一个非常重要的问题迅速凸现出来,即当比细胞小很多的纳米颗粒进入环境后,将对环境产生什么影响,进而对生物及人体健康产生什么危害?纳米材料的生物安全性研究引起了相关领域内众多学者的关注和多个国家的重视。

目前 MNMs 已被美国环保局列为新兴污染物之一,2004 年底欧洲启动了“纳米安全性综合研究计划 I”,英国政府 2003 年委托英国皇家学会和皇家工程院针对纳米技术对环境和健康的影响开展了调查研究,中国也于 2004 年召开了香山科学会议专题讨论“纳米尺度物质的生物效应(纳米安全性)”。已有相关研究显示,纳米颗粒材料具有生物毒性效应。例如,C60 纳米晶体颗粒在生物体内能够使脂质氧化,使蛋白质变性,破坏 DNA 物理结构和基因转录过程,阻碍神经传导,已被证明对水生生物、陆生动物、土壤中生物和人都具有毒性效应,并被认定属于潜在的新型污染物^[3]。然而,由于 MNMs 性质特殊、种类繁多且理化性质各异,人们对于其环境行为、生物毒性及生态安全的认识还相当局限^[4]。在我国,目前实现工业化生产或在大规模实验室合成的已有 30 多种纳米材料,这些纳米材料进入河湖水体后将会对水环境和水生态造成怎样的影响,目前还不得而知。因此,开展纳米材料在水体中的环境行为与生物安全科学研究,正确认识其在环境中的迁移转化特性和生物生态效应,是我国减少纳米材料环境污染和河湖水体环境保护的必然要求,也是推动我国纳米材料安全合理利用和纳米技术可持续发展的实际需要。

1 人工纳米材料的环境和生态安全问题

由于 MNMs 具有普通颗粒物所没有的量子尺度效应、体积效应、表面效应、宏观量子隧道效应和介电限域效应等,当其进入生物体、环境和生态系统

后有可能引发特殊的生物效应、环境行为和生态问题,并对生物体和人类健康造成负面影响。目前,人们对 MNMs 进入环境后在大气圈、水圈、土壤圈和生命系统中复杂的迁移/转化过程进行了初步探索,其中,MNMs 在水体中的环境行为与生态安全问题正在成为研究的热点。

当物质在几何尺度上处于纳米级时,其诸多性质将发生较大变化,致使它们进入生物体后的生理行为可能与常规物质有很大不同^[5],对常规物质的生物安全性评价方法也许并不适用于纳米尺度物质,因此迫切需要对 MNMs 的环境行为与生物效应进行深入和系统研究。美国纳米化学家 Vicki Colvin 指出:“当这一领域(纳米技术)尚处于早期阶段,并且 MNMs 对人类的影响尚且有限时,必须对 MNMs 的生物毒性给予关注。我们必须现在而不是在其被广泛应用之后,才来面对这个问题”^[2]。近年来,人们对 MNMs 的环境行为与生物毒性进行了一定的探索^[6]。国家重点基础研究发展计划(“973”计划)已经启动了“MNMs 的生物安全性研究及解决方案探索”项目研究。但迄今为止,有关 MNMs 在天然水体中的环境行为和水生生态毒理学的数据仍极为匮乏,特别是水动力条件对 MNMs 在天然水体中环境行为及生物效应的影响研究目前尚处于空白。例如,当 MNMs 进入流动水域中,其颗粒特性、尺寸分布、表面效应等会发生怎样的变换?多少悬浮于水体中?多少沉降于河床底部?MNMs 的颗粒尺寸分布、团聚程度、沉浮状态的改变对水生生物毒性效应会造成怎样的影响?等等诸如此类问题,都很少开展相关的研究。因此,MNMs 在流动水域中的环境行为与生物效应研究,在动水条件下纳米尺度上的物质与生物体系的相互作用过程是一个全新的前沿未知科学领域,孕育着重要科学突破的机遇。

2 人工纳米材料在水体中的环境行为

MNMs 可能在其生产—储存—运输—消费—处置或回收再生产的生命周期中泄漏进入到天然水体中,造成水体和沉积物的污染,并对水生生态系统健康产生污染胁迫^[7]。进入水体的 MNMs 会发生一系列复杂的水环境行为,可能在水体中以分散形式稳定悬浮,也可能因团聚作用而沉降到底泥中,而且底泥中的 MNMs 也会因为水力扰动或生物扰动等原因再悬浮进入水体;水体中的 MNMs 可能会在物理、化学、生物等作用下发生转化,转化前后的 MNMs 都有可能进入水生生物体内并随生物链逐级积累,并表现出不同的生物化学行为和毒性特征。

与其他环境污染物不同,由于 MNMs 间存在着有别于常规粒子间的作用能(即纳米作用能),以及布朗运动、范德华力、表面效应和氢键等的影响,在水体介质中 MNMs 之间会发生团聚与分散行为,从而显著影响其在水环境中的归趋及其与水生生物之间的相互作用^[8-9]。释放到水环境中的 MNMs 通过这种途径发生一系列的“分散-团聚-再分散”或者“团聚-分散-再团聚”过程,最终因团聚导致粒径过大而沉降,或被水生生物所吞噬并通过食物链逐级富集^[10-11]。因此,MNMs 在水体中的团聚与分散行为是当前一个研究热点。

MNMs 在水体中的团聚/分散行为与纳米颗粒物的本身材料属性密切相关。MNMs 具有很高的比表面能,容易团聚,并在重力作用下发生沉降。绝大多数的 MNMs 即使进行超声后也不能在水中以单体形式稳定存在,而是以团聚体形式在水中悬浮一段时间^[12]。理论上,物质粒径和密度越大,其在水中的悬浮性能越差,而 MNMs 的悬浮性能可能会随粒径减小而降低,这是因为其粒径越小越容易团聚。除了粒径和密度,MNMs 的表面电荷大小、亲水性等性质也会影响其悬浮性能。MNMs 的亲水性是控制其在水体中“团聚-分散”行为和悬浮性能的主要因素之一,亲水性越高,其悬浮性能越好。一般来说,MNMs 电动电位的绝对值和表面电荷越大,纳米颗粒间的静电互斥作用越强,则其越难团聚和悬浮性能越好。

水介质环境因素可以明显改变 MNMs 的物理化学特性,从而改变其在水环境中的迁移和归趋。实际水环境条件非常复杂,水体的物理化学属性因时因地而异。水体中 pH 值、离子强度、有机质等水质情况及水文水动力条件不同,都可能会影响 MNMs 的悬浮性能和“团聚-分散”行为。已有较多报道 pH 值、离子强度、有机质等对纳米材料“团聚-分散”行为和悬浮性能的影响^[13-14]。相关研究表明:pH 值可改变 MNMs 电动电位的大小和影响纳米颗粒间静电排斥作用,从而影响其分散行为与悬浮性能,理论上,水体 pH 值与纳米颗粒等电点的差值越大,纳米颗粒的电动电位越大,则其越容易在水中分散而悬浮,因而一般纳米颗粒的尺寸随水体 pH 值的升高而逐渐减小;水中离子强度在高于 0.05 M 时能够显著增大纳米颗粒的尺寸,水中离子会压缩悬浮纳米材料的双电层而使其脱稳沉淀;天然有机质(NOM)能够通过吸附架桥机制扩散、解聚进一步稳定纳米颗粒,溶解有机质(DOM)会吸附在 MNMs 表面而抑制其团聚并促进其悬浮,小分子有机酸也能够通过吸附增加电位斥力是纳米颗粒进一

步扩散^[15];MNMs 的分散与悬浮性能往往随超声能量增加而增加。理论上,水动力条件(特别是强水流剪切力作用)会影响纳米颗粒之间的范德华力和界面自由能进而影响其团聚/分散行为,因此,水动力作用越强,MNMs 的悬浮与迁移性能也会越强,但迄今鲜见报道水动力条件对 MNMs 在水体中团聚/分散行为和悬浮性能的影响研究。

3 人工纳米材料对水生生物的毒性效应

自 2002 年以来,《Nature》、《Science》、《Environmental Science & Technology》等刊物纷纷发表文章探讨 MNMs 的生物安全性问题。研究显示,MNMs 通过纳米尺寸效应^[16]、自由基氧化损伤及氧化应激效应^[17]、溶解金属离子毒性效应^[18]等致毒机理途径,能够进入细胞内,导致蛋白质变性或酶的活性降低、线粒体损伤、基因毒性、DNA 突变和细胞膜损伤、影响功能蛋白的表达等,在宏观生物个体、器官组织水平、细胞亚细胞水平、蛋白甚至基因水平上对生物体造成毒性损伤^[19]。

MNMs 的毒性由其自身特性、测试生物和环境条件决定。自身特性主要包括粒径、比表面积、几何形状、晶体结构、表面电荷分布以及其他表面性质等,这些自身特性将显著影响 MNMs 的毒性^[20],例如,二氧化钛纳米材料可以抑制藻类(*desmodesmus subspicatus*)生长,其毒性随颗粒粒径的减小而增强。目前用于 MNMs 毒性效应研究的受试生物主要包括生物菌群^[21-22],水生藻类^[23],水蚤^[24-25],底栖生物^[26]和鱼类^[27-28],研究显示出 MNMs 对不同受试生物表现出不同的毒性效果和作用机制。MNMs 释放到水体后,在水体 pH 值、光照强度、DOM、离子强度、表面活性剂等环境因素的影响下,会发生一系列的团聚、分散等物理反应或者螯合、共价结合等化学反应,从而影响 MNMs 的毒性^[29]。此外,水动力条件会影响 MNMs 在水体中的团聚和分散行为,进而影响到其与水生生物之间的相互作用,并最终影响其在水中的毒性效应^[30]。但是,目前 MNMs 对水生生物的毒性效应研究多是在实验室静水条件下开展的,关于水动力条件对 MNMs 的生物效应影响方面的研究还鲜见报道。

目前几乎没有 MNMs 在水环境中的行为对水生生物毒性效应影响的相关报道,这主要是因为对纳米材料在环境中的定量研究比较困难。由于背景水环境中存在很多类似的自然微粒,因此很难测定 MNMs 的含量,而在这一情况下,放射性同位素示踪法很适合用于测定造纳米颗粒的含量^[31]。同其他的定量方法相比,放射性同位素示踪法有很多优点,

例如敏感度高、准确率高、保存时间长等,而且很容易区分同一样品中内源和外源物质,因而放射性同位素示踪法开始成为 MNMs 在水环境中的行为对水生生物毒性效应影响的重要研究手段。

4 目前研究存在问题及展望

MNMs 在水体中的环境行为与生物效应作为水利科学-材料科学-环境科学-生物科学交叉形成的新兴研究方向,相关研究还刚刚起步,亟待开展更多研究充分了解相关机理:①MNMs 在水体中的环境行为研究多集中在纳米颗粒物特性、水体中 pH 值、离子强度、DOM 含量等对纳米材料在水体中的团聚与分散行为和悬浮性能影响上,缺少水动力条件对 MNMs 环境行为影响的研究。②有文献报道了纳米金属氧化物的毒性效应,但大都集中在静水条件下、受试生物为藻类或哺乳动物类,关于动水条件和水生动物的研究很少。③相关实验技术尚不成熟,例如环境水体中 MNMs 的分离与测定,特别是其定量问题,笔者认为急需探索新的检测方法,是研究 MNMs 环境行为和效应的前提和基础。

针对当前研究的不足,笔者认为急需开展不同水动力条件下 MNMs 的团聚/分散行为、水动力条件对 MNMs 生物累积的影响机理、流动水域中 MNMs 对水生生物的毒性效应等方面研究(图 1),通过最新的先进研究手段,对比分析不同水动力条

件下水体中尺寸和表面特性、分散悬浮/团聚沉降过程、水生生物毒性效应等差异,揭示水动力作用对 MNMs 在水体中环境行为和生物效应的影响机理,建立“水动力条件-MNMs 环境行为-生物毒性效应”之间的耦合关系,探寻水体中利于降低 MNMs 生物毒性的适宜水动力条件,揭示 MNMs 在河流和湖库不同生态系统中的环境行为和生物效应的差异,为河湖水体中 MNMs 污染防治提供科学依据,这对于水利科学领域水环境与水生态、水文学与水资源科学研究发展具有重要的创新意义。

参考文献:

[1] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学出版社,2001.

[2] COLVIN V L. The potential environmental impact of engineered nanomaterial[J]. Nature Biotechnology,2003, 21(10):1166-1170.

[3] HOET P H, BRÜSKE-HOHLFELD I, SALATA O V. Nanoparticles-known and unknown health risks [J]. Journal of Nanobiotechnology,2004,2(1):12.

[4] BORM P J, ROBBINS D, HAUBOLD S, et al. The potential risks of nanomaterials; a review carried out for ECETOC [J]. Particle and Fibre Toxicology, 2006, 3 (11):1-35.

[5] STERN S T,MCNEIL S E. Nanotechnology safety concerns revisited[J]. Toxicological Science,2008,101(1):4-21.

[6] 林道辉,冀静,田小利,等. 纳米材料的环境行为与生物毒性[J]. 科学通报,2009, 54 (23): 3590-3604. (LIN Daohui,JI Jing,TIAN Xiaoli,et al. Environmental behavior and toxicity of engineered nanomaterials [J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54 (23): 3590-3604. (in Chinese))

[7] FORTNER J D,LYON D Y,SAYES C M,et al. C60 in Water: nanocrystal formation and biological effects [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 4307-4316.

[8] LI Xuan, LENHART J J, WALKER H W. Aggregation kinetics and dissolution of coated silver nanoparticles[J]. Langmuir,2012,28(2):1095-1104.

[9] GAISER B K, FERNANDES T F, JEPSON M A, et al. Interspecies comparisons on the uptake and toxicity of silver and cerium dioxide nanoparticles[J]. Environmental Toxicology and Chemistry,2012,31(1):144-154.

[10] HOLSAPPLE M P, FARLAND W H, LANDRY T D, et al. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, part II: toxicological and safety evaluation of nanomaterials, current challenges and data needs [J]. Toxicological Science,2005,88:12-17.

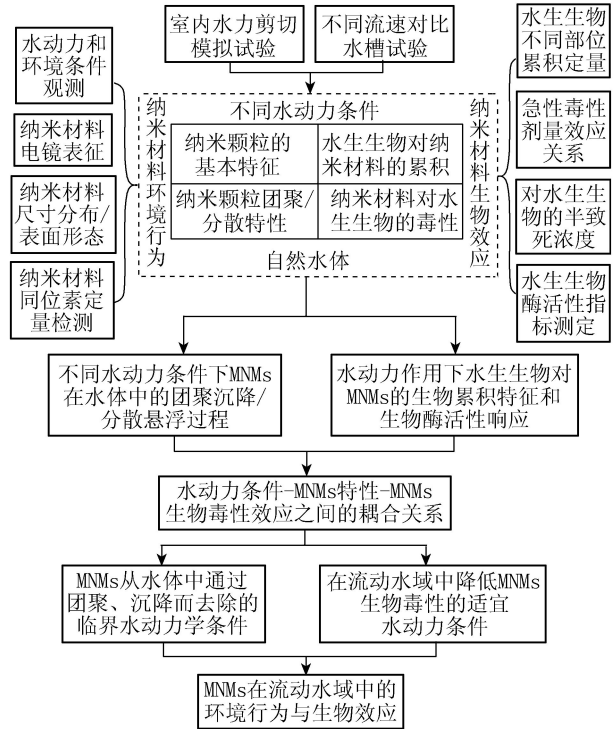


图 1 MNMs 在流动水域中的环境行为与生物效应研究思路

- [11] HYUNG H, FORTNER J D, HUGHES J B, et al. Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(1):179-184.
- [12] MEDINA C, SANTOS-MARTINEZ M J, RADOMSKI A, et al. Nanoparticles: pharmacological and toxicological significance[J]. *British Journal of Pharmacology*, 2007, 150(5):552-558.
- [13] LYON D Y, ADAMS L K, FALKNER J C, et al. Antimicrobial activity of fullerene water suspensions: effects of preparation method and particle size [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(14):4360-4366.
- [14] LYON D Y, FORTNER J D, SAYES C M, et al. Bacterial cell association and antimicrobial activity of a C₆₀ water suspension[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(11):2757-2762.
- [15] HASSETT J P. Dissolved natural organic matter as a microreactor[J]. *Science*, 2006, 311(5768):1723-1724.
- [16] NEL A, XIA T, MLDLER L, et al. Toxic potential of materials at the nanolevel[J]. *Science*, 2006, 311(5761):622-627.
- [17] SERVICE R F. Nanomaterials show signs of toxicity[J]. *Science*, 2003, 300(5617):243.
- [18] BRUMFIEL G. Nanotechnology: a little knowledge [J]. *Nature*, 2003, 424(6946):246-248.
- [19] FEDERICI G, SHAW B J, HANDY R D, et al. Toxicity of titanium dioxide nanoparticles to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): gill injury, oxidative stress, and other physiological effects[J]. *Aquatic Toxicology*, 2007, 84(4):4-9.
- [20] CHEN K L, ELIMELECH M. Relating colloidal stability of fullerene (C₆₀) nanoparticles to nanoparticle charge and electrokinetic properties [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(19):7270-7276.
- [21] BRADFORD A, HANDY R D, READMAN J W, et al. Impact of silver nanoparticle contamination on the genetic diversity of natural bacterial assemblages in estuarine sediments[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(12):4530-4536.
- [22] DAS P, WILLIAMS C J, FULTHORPE R R, et al. Changes in bacterial community structure after exposure to silver nanoparticles in natural waters[J]. *Environmental Science Technology*, 2012, 46(16):9120-9128.
- [23] PRIESTER J H, STOIMENOV P K, MIELKE R E, et al. Effects of soluble cadmium salts versus CdSe quantum dots on the growth of planktonic *pseudomonas aeruginosa* [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(7):2589-2594.
- [24] LOVERN S B, KLAPER R. *Daphnia magna* mortality when exposed to titanium dioxide and fullerene (C₆₀) nanoparticles [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(4):1132-1137.
- [25] ZHAO Haizhou, LU Guanghua, XIA Jun, et al. Toxicity of nanoscale CuO and ZnO to *Daphnia magna* [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2012, 28(2):209-213.
- [26] GOMES S I L, NOVAIS S C, GRAVATO C, et al. Effect of Cu-nanoparticles versus one Cu-salt: analysis of stress and neuromuscular biomarkers response in *Enchytraeus albidus* (Oligochaeta) [J]. *Nanotoxicology*, 2012, 6(2):134-143.
- [27] GRIFFITT R J, BROWN-PETERSON N J, SAVIN D A, et al. Effects of chronic nanoparticulate silver exposure to adult and juvenile sheepshead minnows (*Cyprinodon variegatus*) [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(1):160-167.
- [28] ZHU X, ZHU L, LI Y, et al. Developmental toxicity in zebrafish (*Danio rerio*) embryos after exposure to manufactured nanomaterials: buckminsterfullerene aggregates (nC₆₀) and fullerol [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, 26(5):976-979.
- [29] LI M H, NORIEGA-TREVINO M E, NINO-MARTINEZ N, et al. Synergistic bactericidal activity of Ag-TiO₂ nanoparticles in both light and dark conditions [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(20):8989-8995.
- [30] SAYES C M, GOBIN A M, AUSMAN K D, et al. Nano-C₆₀ cytotoxicity is due to lipid peroxidation[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(36):7587-7595.
- [31] MARQUIS B J, LOVE S A, BRAUN K L, et al. Analytical methods to assess nanoparticle toxicity[J]. *Analyst*, 2009, 134(3):425-439.

(收稿日期:2013-03-30 编辑:高渭文)

