

纳米银在水环境中的毒性效应研究进展

郑国娟, 王鹏飞

耐斯检测技术服务有限公司, 浙江 嘉兴
Email: 13705835001@163.com

收稿日期: 2021年7月20日; 录用日期: 2021年8月23日; 发布日期: 2021年8月31日

摘要

近年来, 随着纳米银(AgNPs)材料的迅速发展, 越来越多的纳米银颗粒不可避免的被释放到水环境中, 进入水环境中的AgNPs可能会对环境中的许多物种产生毒性作用, 因此, AgNPs生态毒理学研究引起了国内外学者的广泛重视。本文主要总结了水环境中AgNPs的来源、AgNPs的迁移转化机制、AgNPs对水环境中不同种类微生物的毒性效应以及AgNPs毒性效应的影响因素, 最后在现有研究基础之上, 展望了AgNPs生态毒性效应的未来研究方向。

关键词

纳米银, 水环境, 微生物, 毒性效应

Research Progress on Toxic Effects of Nano Silver in Water Environment

Guojuan Zheng, Pengfei Wang

Nice Testing Technology Service Limited, Jiaxing Zhejiang
Email: 13705835001@163.com

Received: Jul. 20th, 2021; accepted: Aug. 23rd, 2021; published: Aug. 31st, 2021

Abstract

In recent years, with the rapid development of silver nanoparticles (AgNPs) materials, more and more silver nanoparticles are inevitably released into the water environment. AgNPs entering the water environment may have toxic effects on many species in the environment. Therefore, the ecotoxicological research of AgNPs has attracted extensive attention of scholars at home and abroad. This paper mainly summarizes the source of AgNPs in the water environment, the migration and transformation mechanism of AgNPs, the toxic effects of AgNPs on different kinds of mi-

croorganisms in the water environment and the influencing factors of AgNPs toxic effects. Finally, based on the existing research, the future research direction of AgNPs ecotoxic effects is prospected.

Keywords

Nano Silver, Water Environment, Microorganism, Toxic Effect

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

纳米材料具有独特的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应,在生物医学、能源、信息技术和环境污染治理等诸多领域得到了广泛应用[1][2]。近年来,随着纳米材料的大量生产和广泛应用使其不可避免地排放到水环境中,因此,纳米材料对环境的污染问题备受关注[3]。纳米银颗粒(Ag Nanoparticles, AgNPs)具有优异的抗菌性、化学稳定性和催化性能,应诸多领域表现出了良好的发展前景,如在纺织领域,可应用于制备抗菌服饰、抗菌鞋袜;在催化领域,可应用于乙烯氧化反应催化剂;在电子领域,可用于电铸的银涂覆材料等,可见,AgNPs是目前应用最多、最具有发展前景的纳米材料之一,并且有相关文献报道了AgNPs在众多纳米材料中也表现出较强的毒性[4]。

近年来,大量研究表明AgNPs对水环境中的多种生物构成了严重的威胁,在水环境中的AgNPs不但自身有较强的毒性效应,其特殊的理化性质和吸附性,还能与水中其他污染物相互作用,成为污染物的传输工具,通过自身的迁移转化改变其他污染物的环境行为,进一步产生污染物复合毒理效应[5][6],可见,对AgNPs的水生态毒性的研究具有科学意义。最近几年对AgNPs的水生态毒性的研究方面也开展了大量工作,但对于AgNPs的迁移转化机制以及所表现出来的毒性效应尚未得到系统的论述,鉴于此,本文总结了AgNPs在水环境中的来源和迁移转化机制,重点阐述了AgNPs对水环境中微生物的毒性效应及毒性效应的影响因素,以期为AgNPs在水环境中的毒性效应研究工作提供一定的理论指导。

2. 纳米银简介

纳米材料是指在三维尺度上至少有一维尺度在1~100 nm大小的物质,纳米材料(Nanomaterial)是新型污染物的重要代表,由于具有诸多的理化特性和复杂多变的环境行为,纳米材料的生物安全性和环境毒理效应已成为目前科学研究的热点。AgNPs具有优异的导电导热性能、化学稳定性、催化性能、非线性光学性能以及广谱抗菌性能,成为目前发展迅速、应用最为广泛的纳米材料之一,该材料在油印、微电子、医疗成像和抗菌除臭等领域均表现出良好的发展前景,目前全世界每年生产的AgNPs约为500吨,预计其产量每年都会增加[7][8]。然而,正是由于AgNPs本身独特的性质,使得该材料呈现出特有的生物毒性和环境效应,有研究表明AgNPs的大量使用使其进入到环境中,增加了对环境和人类健康的风险[9]。因此,近年来,大量研究人员开展了AgNPs对生物健康及生态安全影响的研究工作,并取得了阶段性的进展。

3. 水环境中纳米银的来源

一般而言,环境中AgNPs的来源主要有两种方式:一是天然形成,天然形成AgNPs的来源比较广

泛, 环境中的细菌、真菌以及动植物都有可能形成 AgNPs; 二是日常用品及生产过程中的排放, 人类生产生活是 AgNPs 进入水环境的主要来源。近年来, 由于 AgNPs 作为原材料在日用产品中的广泛应用, 不可避免地会通过各种途径进入水体环境中。首先, 在 AgNPs 的生产、加工过程中有大量的纳米银通过废水排放进入水环境; 其次, 在 AgNPs 日常用品如抗菌服饰、防辐射面料的使用过程中进入环境。有研究显示已在未经处理的废水中检测出 AgNPs 浓度为 1.90 ng/mL [10], 其进入水体环境后将发生迁移、转化, 导致其价态与种类的变化。有 6 种商用纳米银的袜子洗涤后释放到水中的银的浓度高达 1300 $\mu\text{g/L}$ [11]。目前, 在调查研究的一千多种纳米产品中, 约 20% 含有 AgNPs, 大部分的 AgNPs 最后将进入水体环境。在天然日光照射下, 环境水体(如河水)中的溶解性有机质都可将银离子还原为零价纳米银。

4. 纳米银的毒性效应研究现状

影响 AgNPs 毒性的因素包括 AgNPs 的粒径大小、表面包裹物以及环境中的离子强度等。近些年, 有大量文献报道了粒径、表面包裹物、溶液中离子强度通过影响 AgNPs 的环境行为和生物有效性, 间接影响 AgNPs 的毒性及环境影响[12] [13] [14]。

4.1. 表面包裹物对 AgNPs 毒性的影响

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、柠檬酸、油胺(OA)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等是比较常见的 AgNPs 的包裹物。有研究报道[15]聚乙烯吡咯烷酮-纳米银(PVP-AgNPs)和柠檬酸钠-纳米银(Citrate-AgNPs)这两种不同的纳米银的毒性效应, 结果显示: 当纳米银低于一定浓度时, 反而刺激微生物生长。相对于空白对照, 0.34 mg/L PVP-AgNPs 刺激大肠杆菌的存活率达到 129.9%, 1~3 mg/L 的 Citrate-AgNPs 也使得黄孢原毛平革菌的存活率高于对照组, 并且在一定浓度下, AgNPs 对微生物具有较好的抑制作用, 通过在纳米银染毒实验中加入相关的环境基团半胱氨酸和无机阴离子 S^{2-} 、 Cl^- 和 PO_4^{3-} , 测定这些基团对纳米银毒性的影响, 发现半胱氨酸和无机阴离子都可以与 AgNPs 上的银离子络合, 从而影响 AgNPs 的毒性行为, 对于具有毒性的高浓度纳米银, 半胱氨酸和硫离子可以诱发它的“毒物兴奋效应”, 转变成对微生物的刺激作用, 由于 Cl^- 和 PO_4^{3-} 对银离子较弱的结合能力, 不会诱导 AgNPs 的刺激作用; 因此, 环境基团对纳米银的这种“毒物兴奋效应”与硫化率有关。

4.2. 粒径尺寸对 AgNPs 毒性的影响

黄俊[16]研究了 3 种不同粒径的 AgNPs 对典型海洋微藻中肋骨条藻(*Skeletonema costatum*)的毒性效应, 结果表明: 3 种 AgNPs 对硅藻细胞生长都有不同程度的生长抑制效应, 在细胞毒性方面, 粒径分别为 10 nm 和 20 nm 两种尺寸的 AgNPs 的毒性效应主要取决于其在水环境中的粒径和浓度, 在浓度小于 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 20 nm 的 AgNPs 毒性更大; 在浓度 $\geq 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 10 nm 的 AgNPs 表现出更大的毒性, 这充分表明了粒径对 AgNPs 的毒性效应影响显著, 并且随着 AgNPs 粒径的减小, 毒性增大。此外, 还有研究中还发现了 AgNPs 对水生生物的毒性还与水环境中的光强、温度、盐度、PH、溶解氧、有机质、营养盐等的理化因子密切相关, 例如, 光照可促进小粒径 AgNPs 的尺寸快速增加并形成团聚体, 从而导致 Ag^+ 释放量的减少, 进而显著减小 AgNPs 的毒性[17] [18] [19]。

4.3. 环境中离子强度对 AgNPs 毒性的影响

离子强度作为一种重要的环境因素, 对 AgNPs 的物化性质有着重要大的影响, 进而在一定的暴露条件下, 影响了 AgNPs 的转化。在高离子强度的环境下, 颗粒之间的静电斥力被减弱, 降低了 AgNPs 表面的双电层, 引起 AgNPs 胶体聚集[20]。杨亚宁[21]以秀丽线虫为研究对象, 探讨了环境中离子强度对 AgNPs 物化性质和生物毒性效应之间的内在联系, 生物学毒性效应的影响结果表明: 随着溶液离子强度

的增加, 纳米银对线虫的毒性效应也随之增加; 离子强度对纳米银生态毒性效应的影响表明: 纳米银经食物链传递后仍可以化学镀镍磷合金沉积速度的研究诱导高营养级生物秀丽线虫的生殖及神经毒性, 并且在高离子强度溶液下, 纳米银经食物链传递后毒性效应增加。

5. 水环境中纳米银的迁移转化途径

AgNPs 在水环境中的迁移转化、归趋等环境行为与毒性之间关系密切, 而且其化学价态的变化往往与其毒性大小密切相关。当 AgNPs 进入水环境中, 零价态的银可能被氧化释放出毒性更强的 Ag^+ [22]。冯雯瑞[23]通过测定城镇污水中痕量 AgNPs, 并对活性污泥对 AgNPs 的吸附特性和机理以及 AgNPs 在水环境中的团聚行为进行研究, 在 $10^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ 下 AgNPs 的最大吸附量范围 $12\sim 32\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, AgNPs 受到静电排斥、团聚沉降和氧化硫化作用, 通过与活性污泥表面絮凝体形成氢键以及结合活性污泥上的伯胺基 (R-NH_2) 的方式被吸附, 并且吸附到活性污泥上的 AgNPs 主要以 +1 价氧化状态存在。

6. 结语和展望

近年来, 国内外对 AgNPs 在水环境中的毒性效应研究虽然有了阶段性的进展, 但仍存在一些问题亟需解决。首先, 对于 AgNPs 在制备过程中需要添加大量分散助剂, 在改变 AgNPs 表面特性的同时, 其生物效应也会发生变化, 因此, 对其所表现出来的毒性效应, 尚未有充分的数据证实是 AgNPs 本身作用, 还是分散剂的作用, 抑或是两者的联合作用; 其次, 现阶段对 AgNPs 生物效应的研究中, 大部分局限于单一生物毒性效应研究, 其结果并不能真实反映 AgNPs 在水生环境中的毒性。

今后在开展 AgNPs 毒性效应的研究工作中, 应更偏向于一些细致性的工作, 加强对分散助剂和 AgNPs 两者之间关系的毒性效应研究, 此外, 还要充分论证复杂水环境条件下 AgNPs 与有机污染物的微观作用机制, 对开发基于 AgNPs 的水污染控制与修复新技术具有重要的指导意义。

参考文献

- [1] Zheng, K.Y., Setyawati, M.I., Leong, D.T., *et al.* (2018) Antimicrobial Silver Nanomaterials. *Coordination Chemistry Reviews*, **357**, 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.019>
- [2] 龚晓惠, 杨敏, 李舒婷, 等. 银纳米簇抗菌机理、活性及其应用的研究进展[J]. 生物技术通报, 2021, 37(5): 212-220.
- [3] 褚夫强, 张志广, 刘闯. 米纤维素在印刷电子中的应用研究进展[J]. 数字印刷, 2021(3): 67-74.
- [4] Kahru, A. and Dubourguier, H.C. (2010) From Ecotoxicology to Nanoecotoxicology. *Toxicology*, **269**, 105-119. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2009.08.016>
- [5] Bilberg, K., Malte, H., Wang, T., *et al.* (2010) Silver Nanoparticles and Silver Nitrate Cause Respiratory Stress in Eurasian Perch (*Perca fluviatilis*). *Aquatic Toxicology*, **96**, 159-165. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2009.10.019>
- [6] 周萌, 雷田田, 姜楠, 等. 纳米银在啮齿动物生殖细胞和胚胎发育中的潜在毒性效应[J]. 阜阳师范大学学报(自然科学版), 2021, 38(1): 62-68.
- [7] Thomas, T. (2014) Nanotechnology in Consumer Products. CRC Press, Boca Raton, 97-112. <https://doi.org/10.1201/b16562-9>
- [8] Monteoriviere, N.A. and Tran, C.L. (2014) Nanotoxicology: Progress toward Nanomedicine. 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton, 97-112.
- [9] 李雅慧. 纳米银诱导的斑马鱼脑组织神经毒性效应研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 山西大学, 2020.
- [10] Hoque, M.E., Khosravi, K., Newman, K., *et al.* (2012) Detection and Characterization of Silver Nanoparticles in Aqueous Matrices Using Asymmetric-Flow Field Flow Fractionation with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1233**, 109-115. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.02.011>
- [11] Benn, T.M. and Westerhoff, P. (2008) Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics. *Environmental Science & Technology*, **42**, 4133-4139. <https://doi.org/10.1021/es7032718>
- [12] Orbea, A., González-Soto, N., Lacave, J.M., *et al.* (2017) Developmental and Reproductive Toxicity of PVP/PEI-Coated

Silver Nanoparticles to Zebra Fish. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, **199**, 59-68. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2017.03.004>

- [13] 陈泽璇, 钟汉杰, 肖杨, 等. 纳米颗粒与重金属污染对水生生物的生态毒理效应研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(6): 77-78.
- [14] 蒋安祺, 刘慧, 王为木, 等. 纳米材料对淡水水生生物的生态毒理效应研究进展[J]. 福建农业学报, 2017, 32(3): 342-351.
- [15] 郭志. 纳米银的环境毒理及其潜在的应用研究[D]: [博士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2017.
- [16] 黄俊, 衣俊, 强丽媛, 等. 粒径和包裹物对纳米银在海洋微藻中的毒性影响[J]. 环境科学, 2016, 37(5): 1968-1976.
- [17] 张冰洁, 刘倩, 周群芳, 等. 纳米银的神经毒理学效应[J]. 化学进展, 2018, 30(9): 1392-1402.
- [18] 许志珍, 赵鹏, 张元宝, 等. 人工纳米材料对典型生物的毒性效应研究进展[J]. 安全与环境学报, 2017, 17(2): 786-790.
- [19] 江红生. 纳米银对水生植物的毒性机制及其生态效应[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- [20] Jin, X., Li, M., Wang, J., *et al.* (2010) High-Through Put Screening of Silver Nanoparticles Stability and Bacterial Inactivation in Aquatic Media: Influence of Specific Ions. *Environmental Science & Technology*, **44**, 7321-7328. <https://doi.org/10.1021/es100854g>
- [21] 杨亚宁. 环境中离子强度对纳米银物化特性及其毒理学效应的影响[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国科学技术大学, 2019.
- [22] 高素娟, 方涛, 王广召, 等. 纳米银在水-沉积物中的迁移机制研究[J]. 水生生物学报, 2015, 39(2): 375-381.
- [23] 冯雯瑞. 城镇污水 A²O 处理工艺中纳米银的迁移转化机制研究[D]: [硕士学位论文]. 包头: 内蒙古科技大学, 2019.