评述

水环境中纳米银的生成与转化研究

于素娟, 阴永光, 刘景富*

中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085

*通讯作者, E-mail: jfliu@rcees.ac.cn

收稿日期: 2017-03-27; 接受日期: 2017-04-24; 网络版发表日期: 2017-07-11

国家重点研发计划(编号: 2016YFA0203102)和国家自然科学基金(编号: 21620102008, 21337004, 21507147)资助项目

摘要 纳米银因具有优良的杀菌消炎特性及物理化学性能在工业生产、生物医药及日常生活中被广泛应用. 纳米银产品的生产和使用会不可避免地向环境释放纳米银, 纳米银已被认为是一种新型污染物. 纳米银性质较活泼, 进入水环境后可能会发生多种物理化学转化, 影响其环境归趋、迁移转化及生物效应. 因此, 研究纳米银在水环境中的赋存形态及转化过程, 是科学评估纳米银的环境和生物安全性的基础和前提. 本文针对近年来水环境中纳米银的生成及转化方面的研究进展进行了较为全面的总结, 包括纳米银的天然化学生成和生物生成, 以及纳米银在水环境中的团聚、表面微层富集、氧化溶解、氯化、硫化等物理化学转化, 并探讨了后续研究的发展方向.

关键词 纳米银, 生成, 转化, 水环境, 生物效应

1 引言

纳米银因具有良好的光学、电学及催化性能在工业领域得到了大量应用, 尤其是因其具有优良的杀菌消炎的特性而被广泛添加到日常用品中, 如纺织品、消毒喷雾、化妆品、食品添加剂、医用敷料、洗衣机、净水器等^[1-4]. 截至2015年3月, 美国纳米消费品产品目录里公布的全球1814种含纳米材料的产品中, 有435种含有纳米银, 约占总数的24%^[5]. 纳米银在全球的生产和使用量每年约达360~450吨^[6], 已成为目前生产量最大、商品化程度最高的纳米材料之一.

在纳米银产品的生产、运输、使用或废弃过程中, 纳米银会不可避免地进入环境. 大量的文献报道, 含纳米银的袜子、纺织品、洗衣机等在洗涤过程中

会释放出纳米银^[7-13], 有些纺织品经多次洗涤后, 纳米银的释放率甚至接近100%; 含纳米银的室外涂料喷刷在房屋上后, 经过室外天气的风化, 一年后约有30%纳米银的释放^[14]; 含纳米银的水质净化器、加湿器、牙刷、儿童玩具等使用过程中也都检出纳米银^[15-17].

除人工合成的纳米银外, 环境中也存在天然合成的纳米银. 由于银的氧化还原电位适中 ($\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = 0.80\text{V}$), 自然界中银离子容易被还原生成零价的银. 研究发现, 环境中普遍存在的天然有机质(natural organic matter, NOM)以及一些动物、植物和微生物等都能将高浓度的银离子还原生成胶体银^[4], 甚至在潮湿环境中放置的含银的首饰、刀叉周围也会有纳米银的生成^[18]. 尽管天然合成的纳米银在粒径、均一性、稳定性等方面与人工合成的纳米银

引用格式: 于素娟, 阴永光, 刘景富. 水环境中纳米银的生成与转化研究. 中国科学: 化学, 2017, 47: 1102-1113

Yu S, Yin Y, Liu J. Natural formation and transformation of silver nanoparticles in the aquatic environment. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 1102-1113, doi: 10.1360/N032017-00064

有所区别^[19,20],但它们仍是环境中纳米银的重要来源.

作为一种新型污染物^[21],纳米银的生物安全性和潜在的风险也逐渐受到人们的关注.纳米银性质较活泼,进入水环境后,可能会与环境中的多种物质相互作用,发生系列物理化学转变,如团聚、氧化、离子释放、氯化、硫化、再还原等^[1,22],进而影响其环境归趋及迁移转化^[23,24].纳米银在水环境中的赋存形态与其生物安全性及有效性密切相关,因此,开展纳米银在水环境中的生成及转化研究,是科学评估纳米银的环境和生物安全性的基础和前提.本文针对近年来水环境中纳米银生成及转化方面的研究进展,进行了较为全面的总结,并提出了后续研究的发展方向.

2 水环境中纳米银的生成

早在2000年以前,纳米银还未大量使用时,就有研究报道在美国德克萨斯州附近的河流中发现有胶体银的存在^[25].近年来的研究发现,NOM中的腐殖酸、富里酸均能还原银离子生成纳米银,微生物也能通过胞外聚合物等途径生成纳米银,这些过程很可能是自然界中胶体银的重要天然来源,可以解释胶体银在一些欠发达地区的矿山废水中^[26]以及纳米银未大规模生产应用前的一些河流中的存在^[25].银离子的还原可能会进一步影响银对某些生物的急性毒性^[27],对银在自然界的地球化学循环及环境和生物安全性有着重要的意义.

2.1 化学生成

NOM普遍存在于自然界水环境中,它主要来源于动物、植物及微生物的缓慢腐烂降解.NOM是一类分子量分布广泛的复杂混合物,包含有多种物质,如蛋白质、多糖、腐殖酸、富里酸、脂质类等.特别是NOM含有的多种基团如酚羟基、羧基、酮基等具有较强的氧化还原活性,对一些污染物的氧化还原及地球化学循环起着重要的作用^[28,29].不同来源的NOM分子量大小、结构、化学基团各不相同,对银离子的还原能力差别很大.土壤来源的腐殖酸主要来自于陆地植物的降解,含有更多的芳香族基团和氧化态的有机硫基团,而底泥和水源性的腐殖酸主要来自于藻类、水生动物和微生物等的降解,含有更多的脂肪族基团和还原态的硫化物基团,因此具有更强的还原能力^[30].在环境相关条件下,土壤来源的腐殖酸几乎不能还原

银离子,而底泥和水源性的腐殖酸均能促进纳米银的生成^[30].高温可显著加快银离子的还原,室温条件下(22℃),该过程需要2~4 d,但当温度升至90℃时,90 min内便能观察到纳米银颗粒的生成^[30].腐殖酸可同时作为还原剂和稳定剂,使生成的纳米银长时间稳定分散在水溶液中^[30,31].

进一步的研究发现,NOM还原银离子主要通过自催化的机理进行.以富里酸(FA)为例,Ag⁺首先与水中的OH⁻反应生成Ag₂O(反应(1)),然后Ag⁺可迅速与Ag₂O结合形成胶体结构(反应(2)).FA能进一步吸附在胶体结构上(反应(3)),将银离子还原成零价的银原子(反应(4)),银原子进一步聚合(反应(5)),最终形成纳米银^[31].其中反应(4)是控速步骤,FA的还原能力决定了纳米银的生成量.溶液pH能显著影响银离子的还原.一方面,pH越高,高浓度的OH⁻越有利于Ag₂O及Ag₂O-(Ag⁺)_n的生成;另一方面,高pH下,FA所含的功能化基团去质子化,更有利于Ag⁺与FA的结合,促进零价银的生成^[31].

尽管已有文献报道,多种来源的NOM均能还原银离子,但除了在一些特定的环境下,如温泉、热出水口等有高温或含有高浓度银离子,在室温及环境相关浓度条件下,纳米银的生成仍较为缓慢^[30-32].近期的研究发现,光照能显著促进NOM还原银离子生成纳米银^[27,33-35],光照促进微生物胞外聚合物对银离子的还原也有报道^[36].研究发现,向自然水体中加入AgClO₄,经自然光照数小时后,就明显有纳米银的生成(图1).其生成机理为:光照后,溶解氧可与酚羟基反应生成超氧自由基(O₂⁻),O₂⁻进一步介导了银离子还原生成纳米银^[33].腐殖酸中的酚羟基和水溶液中的溶解氧在银离子的光化学还原过程中起着重要的作用.尽管NOM分子量分布广泛,对于同一种NOM而言,不同分子量的组分对银离子的实际还原能力差别不大,但是高分子量的NOM具有更多的生色基团,实际反应过程中,

图1 光照条件下河水中纳米银的生成及表征^[33]. 新生成纳米银的透射电子显微镜图片(a), 高分辨透射电子显微镜图片(b), 选区电子衍射图(c), 能谱图(d), X射线衍射图谱(e)及紫外-可见光谱表征(f). 紫外-可见光谱表明, 生成的纳米银在室温和4℃能长时间稳定分散(网络版彩图)

光屏蔽作用更加显著, 其对银离子还原速率低于低分子量的NOM. 但高分子量NOM对生成的纳米银的抗团聚能力优于低分子量的NOM, 使纳米银能长时间稳定存在^[35].

天然水体中的铁离子存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 两种形态, 它们之间形态的变化对银离子的还原也有影响. 含NOM和 Ag^+ 的反应体系中加入 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 后, 纳米银的生成速率大大加快, 主要是由于 Fe^{2+} 与NOM的络合更有利于整个氧化还原反应的进行(反应(6))^[37]. Fe^{3+} 还能被NOM还原生成 Fe^{2+} , 因此在 Fe^{3+} - Ag^+ -NOM体系中, 同样能发生类似的反应, 促进银离子的还原. 最近的研究也发现, 光照条件下, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 对NOM还原 Ag^+ 生成的纳米银的促进作用更为明显, 且受到NOM浓度、溶液pH等多种环境因素的影响, 高浓度的NOM和相对低的pH更有利于纳米银的生成^[38].

2.2 生物生成

自然界中的一些微生物也能合成纳米银. 已有研究报道, 多种细菌、放线菌、真菌等微生物能够在高浓度金属离子存在时合成纳米颗粒^[4]. 微生物通过生命活动或分泌胞外物质将金属离子还原生成纳米颗粒, 很可能是微生物在外界胁迫下产生的应急反应, 是自身的一种解毒机制^[39]. 微生物合成纳米银粒子可能通过3种途径进行^[4]: (1) 微生物蛋白中的半胱氨酸或多糖类作为还原剂, 促进纳米颗粒的生成; (2) 微生物胞外分泌的酶, 如硝酸还原酶参与的还原过程; (3) 自由基参与的还原过程. 最近研究发现^[40], 尖孢镰刀菌在高浓度银离子溶液中, 能够在胞外生成纳米银颗粒, 同时检测到有 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成. 当加入自由基捕获剂或烟酰胺腺嘌呤二核苷酸还原态(NADH)的氧化酶后, 纳米银生成量显著降低, 而NADH的加入则促进纳米银的生成. 该研究表明, 尖孢镰刀菌能够在酶促作用下生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 进而介导了胞外银离子的还原(图2).

图2 超氧自由基介导的尖孢镰刀菌胞外纳米银的合成^[40] (网络版彩图)

3 水环境中纳米银的转化

3.1 物理转化

3.1.1 团聚

纳米银具有大的比表面积和较高的表面势能, 因此处于热力学不稳定状态, 容易相互融合发生团聚^[41]. 纳米银的团聚行为受多种环境因素的影响, 如包裹剂、溶液中离子的种类、离子强度、pH等.

当水溶液pH高于纳米银的零点电势pH (pH_{PZC})时, 无包裹剂的纳米银表面会吸附一些带负电的基团, 如氢氧根离子、含氧的基团等, 通过静电斥力保持稳定^[22]. 但由于静电斥力较弱, 当溶液中加入电解质后, 很容易发生团聚, 在 NaNO_3 、 NaCl 和 CaCl_2 溶液中, Na^+ 和 Ca^{2+} 的临界聚集浓度仅为30、40和2 mM ^[42]. 通常为了保持纳米银的稳定, 合成过程中会加入稳定剂防止纳米银的团聚. 包裹剂主要分为两类: 小分子物质如柠檬酸, 主要通过静电排斥作用稳定纳米银; 大分子聚合物如聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚乙二醇(PEG)等, 主要通过空间位阻作用稳定纳米银. 一般而言, 通过静电斥力稳定的纳米银在电解质存在下, 离子双电子层被破坏, 静电斥力减弱, 稳定性逐渐下降. 而通过空间位阻作用稳定的纳米银抗电解质干扰能力更强, 能够在相对高的离子强度下稳定存在^[43,44]. 纳米银表面一般都会带有一定量的电荷, 溶液的pH能通过改变纳米银表面的电势影响其稳定性. 在纳米材料的 pH_{PZC} 下, 即纳米材料的带电量为零时, 稳定性最差^[45]. pH离 pH_{PZC} 越远, 相对越能稳定存在. 此外, 溶液中离子强度和离子的种类也影响纳米银的分散状态. 高离子强度下, 纳米银的稳定性明显下降. 且与一价离子相比, 二价金属离子, 如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 由于带有更多的电荷, 能

显著促进纳米银的团聚^[19,46-48].

水环境中普遍存在的NOM对纳米银的团聚行为也有重要的影响. NOM能通过疏水作用力等包裹在纳米材料的表面, 同时通过静电斥力和空间位阻作用使纳米材料更加稳定^[44,49-52]. 加入1 mg/L 的腐殖酸后, 柠檬酸包裹的纳米银在 NaCl 溶液中的临界团聚浓度由47.6 mM 升至72.1 mM , PVP包裹的的纳米银由111.5 mM 升至155.1 mM ^[44]. 但二价金属离子(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})存在时, NOM对纳米银的团聚行为影响与金属离子的浓度相关. 低浓度下, NOM的加入, 静电斥力和空间位阻作用使纳米银更加稳定; 但当浓度升高时, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会通过桥联作用将更多的NOM聚集在一起, 反而会促进纳米银的团聚^[44,48]. 通过研究NOM中不同分子量组分对3种不同表面修饰的纳米银(无包裹剂纳米银、PVP和柠檬酸包裹的纳米银)团聚行为的影响, 发现NOM中不同分子量组分对纳米银的团聚行为影响各异, 且与纳米银的表面包裹剂相关. 高分子量组分会促进PVP包裹纳米银的团聚, 低分子量组分反而抑制它的团聚. 所有NOM分子量组分均抑制无包裹剂纳米银的团聚, 但对柠檬酸包裹的纳米银的稳定性没有明显的影响^[53].

除此之外, 其他环境因素如溶液中的溶解氧浓度、光照、纳米银的粒径大小、浓度都会影响纳米银的分散状态. 阿拉伯胶包裹的纳米银和PVP包裹的纳米银经光照后均能发生不可逆的团聚, 可能是长时间光照引发纳米银中共振电子的振荡产生共振偶极, 颗粒间的偶极-偶极相互作用导致了纳米银的团聚^[54]. 溶解氧能显著促进纳米银的团聚^[55], 有氧状态下纳米银的团聚速率是无氧状态的3~8倍, 很可能氧气加快了材料的氧化溶解, 进而诱导了纳米银的团聚. 同样, 纳米银浓度越高或初始粒径越小, 颗粒数就越多, 颗粒之间的碰撞加剧, 越能促进团聚^[55].

纳米银的分散状态对其生物有效性及环境行为有着重要的影响^[56]. 有文献报道, 与分散稳定的纳米银相比, 团聚的纳米银对植物的萌发和幼芽的生长的毒性效应明显降低^[54], 其分散状态同时也能影响生物体的生物富集效率^[57]. 纳米银若在水环境中长时间分散, 可能会对环境生物造成长时间的危害, 也更容易被长距离迁移.

3.1.2 表面富集

水体表面微层是空气与水溶液液面的交汇层, 与

整个水体相比, 具有独特的物理化学性质, 更易于有机物和重金属等各种污染物的富集^[58]. 最近研究表明^[59], 纳米材料也能在水体表面微层发生明显富集. 不同粒径和包裹剂的纳米银均能在实验室模拟水体表面微层富集, 在72 h内富集因子可达到58.6~135.7, 且纳米银能在微层中稳定存在(图3). 布朗运动是纳米材料从水体到表面微层迁移的主要动力, 而静电斥力是迁移过程的最大阻力, 纳米颗粒间静电作用力的改变会显著影响它们在表面微层的富集. 因此, 纳米银的表面富集受到NOM、pH、离子强度等多种环境因素的影响, 对天然环境水样的实验室研究表明, 纳米银在表面微层的富集因子可达到14.6~26.5.

纳米银在水体表面的富集具有重要的环境意义. 表层的纳米银会更多地暴露在氧气、光照等环境中, 更容易发生物理化学的转变和与其他污染物的相互作用. 同时高浓度的纳米银可能对水体表层的微生物、水藻、动物幼虫等的生长造成危害^[59]. 因此, 深入开展纳米材料在水体表面微层的环境行为及其效应研究是十分必要的.

3.2 化学转化

3.2.1 氧化溶解与再还原

纳米银化学性质活泼, 进入水环境中后很容易被

图3 纳米银在水体表面微层的富集^[59]. (a) 不同时间纳米银的富集倍数; (b) 因纳米银在水表面微层的富集而导致的罗丹明6G分子探针的原位表面增强拉曼光谱信号随时间的变化(网络版彩图)

氧化溶解, 释放出银离子. 纳米银的氧化溶解是氧气和质子共同参与的反应过程(反应(7))^[60], 因此溶液中溶解氧的浓度和pH能显著影响纳米银中离子的释放.

此外, 纳米银的溶解还受到多种因素的影响. (1) 纳米银粒径的大小. 纳米银颗粒越小, 比表面积越大, 越容易与氧化物接触, 且小粒径的纳米银有更高比例的原子处在颗粒表面的边缘或角落, 活性更高, 越容易被氧化^[61-63]. (2) 表面包裹剂的种类. 柠檬酸包裹的纳米银比十二烷基硫酸钠(SDS)、Tween 80和PVP包裹的纳米银更易释放出银离子^[64-66]. (3) NOM的存在. NOM浓度越高, 离子释放速率越慢^[61,67], 其可能的原因是^[60]: NOM能吸附在纳米银表面, 堵塞其氧化位点; NOM作为还原剂, 能够将释放的 Ag^{+} 重新还原成 Ag^0 , 使实际测得的 Ag^{+} 浓度降低; 纳米银氧化过程中生成的过氧化物中间体能迅速促进银离子的释放, 而NOM能与过氧化物中间体反应, 使银离子的释放速率大大下降. (4) 纳米银的分散状态和初始浓度^[62]. 团聚的纳米银由于比表面积减小, 离子释放速率会大大下降. 而纳米银初始浓度越高, 一方面会限制氧气和质子扩散到纳米银活性位点表面的速率, 抑制纳米颗粒的氧化. 另一方面, 浓度越高, 颗粒之间的碰撞加剧, 加速了纳米银的团聚, 进而使离子释放速率减慢. (5) 离子强度^[60]. 高离子强度能促进纳米银的团聚, 抑制银离子的释放. (6) 光照和温度. 溶液温度越高, 纳米银的离子释放速率越快^[60]. 而光照能促进纳米银表面的快速氧化, 使短时间内银离子的释放速率加快^[67-69].

研究表明, 纳米银在水环境中是高度动态的, 光照

条件下在NOM含量丰富的水溶液中, 同时存在纳米银氧化释放出银离子和银离子被NOM还原成小颗粒纳米银的动态循环, 并伴随着纳米银形貌的显著变化^[67]. 在环境相关pH及常见金属离子和配体离子存在时, 该过程可以普遍发生. 我们还通过双同位素示踪的方法, 进一步监测了该动态转化的动力学过程^[70], 发现纳米银和银离子之间的转化非常复杂, 受到诸多环境条件, 如pH、温度、共存离子等的影响(图4).

虽然关于纳米银毒性的机理争议很多, 目前并没有统一的结论, 但不可否认, 银离子的含量与纳米银的毒性密切相关^[66,71-73]. 纳米银在水环境中氧化与再还原可能会显著影响纳米银的毒性和生物有效性. 同时, 纳米银的氧化往往是发生后续化学转变如氯化、硫化的第一步, 因此具有重要的环境意义.

3.2.2 硫化与再转化

纳米银的硫化也是重要的转化过程. Ag_2S 可溶性很差($K_{\text{sp}}=5.92 \times 10^{-51}$)^[74]、稳定性强, 而纳米银经硫化后, 释放的银离子含量会大大下降^[75], 对纳米银的环境迁移、转化及生物效应都有影响.

Levard等^[75]在实验室模拟条件下研究了PVP包裹的纳米银的硫化过程. S/Ag比例越高, 纳米银的硫化越容易发生. 并且随着硫化过程的进行, 相邻颗粒逐渐桥联, 形成链状结构. 通过高分辨透射电镜观察, 发现桥联部分是新生成的 Ag_2S . 很可能纳米银经氧化溶解后与硫化物生成的 Ag_2S 在颗粒间沉淀, 将原来分散的颗粒交联在一起形成不规则的链状结构(图5). 动力学研究发现, 纳米银的硫化过程可能存在两种不同的途径. 在高浓度硫化物存在时, 纳米银能直接被硫化为

图4 水环境中纳米银的氧化溶解与再还原. (a) 水环境中纳米银可能的转化途径及形貌变化; (b) 双同位素示踪技术监测水环境中纳米银的转化动力学过程^[67,70] (网络版彩图)

图5 纳米银硫化过程的透射电子显微镜图片^[75] (网络版彩图)

Ag₂S; 而在硫化物含量较低时, 纳米银首先被氧化释放出银离子, 银离子再进一步与硫化物反应生成Ag₂S (图6)^[76]。

其他因素如纳米银的形状和大小、NOM的存在、离子强度及离子类型也都会影响纳米银的硫化。纳米银硫化的速率常数与其比表面积的大小正相关。离子强度越高, 越能促进纳米银的硫化, 且相同离子强度下, 二价金属离子(如Ca²⁺、Mg²⁺)比一价金属离子(如Na⁺、K⁺)有更明显的促进作用^[77]。不同来源的NOM对纳米银的硫化作用可能有所区别。Zhu等^[77]发现, 萨旺尼河的腐殖酸能抑制PVP包裹的纳米银的硫化, 可能是腐殖酸包裹在纳米银周围, 抑制了银离子的释放及纳米银表面与硫化物的接触。而Kaegi等^[78]研究发现, 腐殖酸加快了柠檬酸包裹的纳米银的硫化, 一方面腐殖酸的加入, 纳米银更加稳定, 使其有更大的表面积与硫化物接触; 另一方面, 腐殖酸与HS⁻基团相互结合, 腐殖酸置换纳米银表面的柠檬酸后, 使纳米银与HS⁻基团更加接近, 利于硫化反应的发生。

实际环境水体中硫化物的含量(约pM到μM的水平)远低于实验室模拟条件下硫化物加入的浓度^[79]。浓度的巨大差异很可能会影响纳米银硫化的机理, 很可能不会出现之前报道的纳米银硫化过程中形成桥联的链状结构。有学者进一步研究了环境相关浓度下纳米银的硫化过程, 发现实际环境中纳米银与硫化物直接发生反应, 不需要中间产物Ag⁺的参与。新生成的Ag₂S亚晶粒会沉积在纳米银的表面, 即使在高浓度硫化物存在时, 该硫化过程也不是均匀发生的, 而是高能晶面优先发生反应, 并不会使纳米银形貌发生大的变化^[74], 硫化的纳米银仍保留部分纳米银的性质^[79]。

图6 环境中纳米银不同的硫化途径^[76] (网络版彩图)

在含纳米银产品的洗涤、老化等过程中, 大部分释放的纳米银及含银化合物会随下水管道进入污水处理系统。排污管道和污水处理工艺中含大量还原性的硫化物, 无氧条件下很可能会与纳米银生成Ag₂S。据文献报道, 在污水处理厂的污泥中存在纳米Ag₂S^[80]。模拟实验也发现, 向污水处理系统中投入纳米银或纳米氯化银, 大部分含银化合物都转化成了Ag₂S, 被固定在生物膜或活性污泥中, 出水中银的含量很低^[81-84]。

一般认为, 有氧条件下, 溶解性硫化物如S²⁻、HS⁻等容易被氧化, 纳米银的硫化反应难以发生。但地表水中其他一些金属硫化物(MS)如ZnS、CuS等, 性质稳定, 且浓度远高于纳米银的浓度, 也能与纳米银反应, 生成Ag₂S和可溶性的金属离子(反应(8))^[85]。纳米银与金属硫化物的反应符合拟一级反应动力学的过程, 与硫化物种类、浓度、纳米银粒径大小相关^[85]。

纳米银的硫化能显著影响其在环境中的迁移转化及生物有效性。在模拟湿地系统中, 向水体和土壤中添加纳米银, 18个月后, 70%的纳米银转移到土壤及底泥中。其中土壤里约52%的纳米银转化为Ag₂S, 底泥中Ag₂S约占55%, 还有约27%的含巯基的银化合物^[86]。尽管纳米银已部分转化为Ag₂S, 且水体中总银的含量很低, 但仍能被生物体吸收, 在食蚊鱼及摇蚊体内均检测到相对较高含量的银^[86]。纳米银的硫化对其毒性也

有重要的影响. 经硫化后, 纳米银中银离子的释放大下降^[75], 能显著降低纳米银的杀菌效果, 且纳米银硫化程度越高, 抑菌效果越差^[87]. 硫化后的纳米银对多种土壤及水生生物如斑马鱼、食蚊鱼、蚯蚓、水生浮萍等的毒性均有所下降^[88,89].

尽管普遍认为 Ag_2S 性质稳定, 但在特定的环境中, 仍能发生进一步的转化. 一些污水处理厂为除去污水中大量存在的微生物, 会加入臭氧处理的工艺. 经臭氧处理后, 大部分的 Ag_2S 会被氧化, 转化为 AgCl 和 SO_4^{2-} , 可能会增加出水中银的含量^[90].

环境水体中也能发生 Ag_2S 的再转化. 尽管之前有文献报道, 纳米银经硫化后, 银离子的释放量会大大下降. 但当 Fe^{3+} 存在时, 经光照一段时间后, Ag_2S 溶液中银离子的释放量会迅速增加^[91]. Fe^{3+} 光照条件下被还原生成 Fe^{2+} , 并伴随有羟基自由基的生成. 羟基自由基将 Ag_2S 氧化后, 生成大量的银离子. 光照条件下, Fe^{2+} 能将银离子再度还原生成纳米银(图7)^[92].

3.2.3 氯化与再转化

Cl^- 广泛存在于自然水体中, 并与 Ag^+ 有很强的亲和力. 因此, 一旦纳米银释放到水环境中, 很可能与 Cl^- 发生反应. 先前的研究发现, 当纳米银在高岭土的悬浊液中老化18个月后, 检测到有 AgCl 的生成^[93]. 但 Ag^+ 与 Cl^- 的作用较为复杂, 随着 Cl/Ag 比例的不同, 可能以多种化学形态存在, 如难溶的 AgCl 固体, 可溶性的 AgCl_2^- 、 AgCl_3^{2-} 、 AgCl_4^{3-} 等, 从而影响银的环境归趋与生物效应.

不同环境水体中 Cl^- 含量差异很大, 研究发现, 不同 Cl/Ag 比例对纳米银中可溶性银离子释放及形态分布有明显的影响. 当 $\text{Cl}/\text{Ag} < 2675$ 时, 以固态 AgCl 为主要存在形态, 生成的 AgCl 沉积在纳米银的表面, 且 Cl/Ag 比例越小, 可溶性银离子释放量越低; 当 $\text{Cl}/\text{Ag} > 2675$ 时, 以可溶性的 $\text{AgCl}_x^{(x-1)-}$ 为主要存在形态, Cl/Ag 比例越大, 可溶性银离子释放量越高(图8)^[94]. 溶液中 Cl^- 的加入还能进一步改变纳米银的形貌. 沉积在纳米银表面的 AgCl 及部分可溶性的银离子能够将临近的纳米颗粒相互连接, 形成不规则形状和大小的团聚体^[42,95].

纳米银被广泛添加到各种纺织品、抗菌衣物中, 在洗涤过程中, 消毒剂和自来水中普遍存在的次氯酸盐对其形态的变化影响较大. 次氯酸盐能显著促进纳米银的氧化, 其氧化速率甚至远高于氧气和过氧化氢^[96]. 氧化后的纳米银, 很容易与 Cl^- 生成 AgCl 沉淀,

图7 水环境中 Fe(III) 介导的纳米 Ag_2S 可能的转化途径^[92] (网络版彩图)

图8 不同比例 Cl/Ag 对纳米银中可溶性银离子释放及生成固态 AgCl 比例的影响^[94] (网络版彩图)

如含纳米银的袜子经次氯酸盐消毒剂和洗涤剂混合浸泡后, 大约50%的纳米银都会转化成 AgCl ^[97]; 含纳米银的纺织品经多种洗涤后, 洗涤液中也均有 AgCl 的检出^[11].

纳米银经氯化后, 形态的改变会明显影响其生物效应. 相同离子强度下, 纳米银对大肠杆菌的杀菌效果随 Cl^- 浓度的增加而降低. 尽管 Cl^- 浓度的增加促进了纳米银的氧化, 但氧化后的银主要以 AgCl 和可溶性的 $\text{AgCl}_x^{(x-1)-}$ 形态存在, 它们的杀菌效果与 Ag^+ 差异很大. 另外, Cl^- 的存在会使纳米银的形貌发生变化, 比面积的降低使得大肠杆菌与纳米银的有效接触面积大大下降^[95]. 同样, 海湾鳎鱼对 $\text{AgCl}_x^{(x-1)-}$ 复合物的生物有效性也随着盐度的增加而逐渐下降^[98]. 但是, 也有文献报道了纳米银对日本青鳉鱼胚胎的毒性随着

培养液中盐度的升高而升高, 高盐度下纳米银的生物有效性及毒性远高于相同条件下 AgNO_3 的毒性. 这种对不同生物体毒性的差异可能是由于生物体对纳米银及其复合物的吞噬、生物累积方式的差别造成的.

在某些特殊的环境条件中, 同样可以发生 AgCl 的再转化. AgCl 随下水管道进入污水处理系统后, 与还原性硫化物反应可转化为稳定性更强的 Ag_2S ^[82,99]. 在富含有机质的河水中, AgCl 经光照以后, 能再次还原生成纳米银^[100].

4 结论与展望

纳米银性质活泼, 进入水环境后发生的多种物理和化学转化对其稳定性、环境迁移分布、动植物的吸收利用及生物安全性都有显著的影响. 尽管近年来关于纳米银生成与转化的研究受到了越来越多的关注, 但这些研究依然存在一些不足, 还有诸多问题需要进一步研究. 现有的研究多在实验室模拟条件下进行, 往往只考虑单一或几个简单因素对纳米银生成或

转化的影响, 纳米银的添加量也远高于实际环境中纳米材料的含量. 因此, 未来的研究需要在更接近实际环境的条件下进行, 考察真实水环境体系中诸多因素对纳米银转化的影响. 尽管纳米银硫化或氯化产物较为稳定, 被认为是纳米银天然的解毒剂, 但硫化或氯化产物的再次转化需要进一步深入研究, 且转化产物对环境生物长期、慢性的毒性效应也需要重新考虑. 由于纳米银在环境中含量很低, 转化复杂, 常规的表征手段如透射电子显微镜、扫描电子显微镜、能谱仪及紫外-可见光谱等往往难以监测低浓度纳米银的转变, 而常用的分析测定技术如ICP-MS等在实际水体中纳米银的化学转变、形态分析及生物富集检测等方面也面临一些技术难题需要克服. 尽管同位素示踪技术的应用还存在诸如价格昂贵、合成繁琐、产率低及放射性同位素的环境污染和安全性等问题^[101], 但其在痕量银的分析检测方面具有很强的优势^[70,102,103], 有望在未来纳米银的迁移转化及生物累积的研究方面起重要的作用^[101].

参考文献

- 1 Yu S, Yin Y, Liu J. *Environ Sci-Proc Impact*, 2013, 15: 78–92
- 2 Luoma SN. *Silver Nanotechnologies and the Environment: Old Problems or New Challenges?* Washington: Woodrow Wilson International Center for Scholars, 2008
- 3 Chernousova S, Epple M. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1636–1653
- 4 Liu JF, Jiang GB. *Silver Nanoparticles in the Environment*. Heidelberg: Springer-Verlag, 2015
- 5 Vance ME, Kuiken T, Vejerano EP, McGinnis SP, Hochella MF Jr., Rejeski D, Hull MS. *Beil J Nanotech*, 2015, 6: 1769–1780
- 6 Keller AA, Lazareva A. *Environ Sci Technol Lett*, 2014, 1: 65–70
- 7 Farkas J, Peter H, Christian P, Gallego Urrea JA, Hasselöv M, Tuoriniemi J, Gustafsson S, Olsson E, Hylland K, Thomas KV. *Environ Int*, 2011, 37: 1057–1062
- 8 Benn TM, Westerhoff P. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 4133–4139
- 9 Lorenz C, Windler L, von Goetz N, Lehmann RP, Schuppler M, Hungerbühler K, Heuberger M, Nowack B. *Chemosphere*, 2012, 89: 817–824
- 10 Kulthong K, Srisung S, Boonpavanitchakul K, Kangwansupamonkon W, Maniratanachote R. *Part Fibre Toxicol*, 2010, 7: 8
- 11 Mitrano DM, Rimmel E, Wichser A, Erni R, Height M, Nowack B. *ACS Nano*, 2014, 8: 7208–7219
- 12 Hedberg J, Skoglund S, Karlsson ME, Wold S, Odnevall Wallinder I, Hedberg Y. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 7314–7322
- 13 Quadros ME, Pierson IV R, Tulve NS, Willis R, Rogers K, Thomas TA, Marr LC. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 8894–8901
- 14 Kaegi R, Sinnert B, Zuleeg S, Hagendorfer H, Mueller E, Vonbank R, Bollner M, Burkhardt M. *Environ Pollut*, 2010, 158: 2900–2905
- 15 Mittelman AM, Lantagne DS, Rayner J, Pennell KD. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 8515–8522
- 16 Mackevica A, Olsson ME, Hansen SF. *J Hazard Mater*, 2017, 322: 270–275
- 17 Benn T, Cavanagh B, Hristovski K, Posner JD, Westerhoff P. *J Environ Qual*, 2010, 39: 1875–1882
- 18 Glover RD, Miller JM, Hutchison JE. *ACS Nano*, 2011, 5: 8950–8957
- 19 Akaighe N, Depner SW, Banerjee S, Sharma VK, Sohn M. *Sci Total Environ*, 2012, 441: 277–289
- 20 Wiesner MR, Lowry GV, Casman E, Bertsch PM, Matson CW, Di Giulio RT, Liu J, Hochella Jr. MF. *ACS Nano*, 2011, 5: 8466–8470
- 21 Richardson SD. *Anal Chem*, 2009, 81: 4645–4677
- 22 Levard C, Hotze EM, Lowry GV, Brown GE Jr.. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 6900–6914

- 23 Batley GE, Kirby JK, McLaughlin MJ. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 854–862
- 24 Wagner S, Gondikas A, Neubauer E, Hofmann T, von der Kammer F. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 12398–12419
- 25 Wen LS, Santschi PH, Gill GA, Paternostro CL, Lehman RD. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 723–731
- 26 Gomez-Caballero JA, Villasenor-Cabral MG, Santiago-Jacinto P, Ponce-Abad F. *Can Miner*, 2010, 48: 1237–1253
- 27 Zhang Z, Yang X, Shen M, Yin Y, Liu J. *J Environ Sci*, 2015, 35: 62–68
- 28 Chen J, Gu B, LeBoeuf EJ, Pan H, Dai S. *Chemosphere*, 2002, 48: 59–68
- 29 Chen J, LeBoeuf EJ, Dai S, Gu B. *Chemosphere*, 2003, 50: 639–647
- 30 Akaighe N, Maccuspie RI, Navarro DA, Aga DS, Banerjee S, Sohn M, Sharma VK. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 3895–3901
- 31 Adegboyega NF, Sharma VK, Siskova K, Zbořil R, Sohn M, Schultz BJ, Banerjee S. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 757–764
- 32 Sal'nikov DS, Pogorelova AS, Makarov SV, Vashurina IY. *Russ J Appl Chem*, 2009, 82: 545–548
- 33 Yin Y, Liu J, Jiang G. *ACS Nano*, 2012, 6: 7910–7919
- 34 Hou WC, Stuart B, Howes R, Zepp RG. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 7713–7721
- 35 Yin Y, Shen M, Zhou X, Yu S, Chao J, Liu J, Jiang G. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 9366–9373
- 36 Zhang X, Yang CW, Yu HQ, Sheng GP. *Water Res*, 2016, 106: 242–248
- 37 Adegboyega NF, Sharma VK, Siskova KM, Vecerova R, Kolar M, Zbořil R, Gardea-Torresdey JL. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 3228–3235
- 38 Yin Y, Han D, Tai C, Tan Z, Zhou X, Yu S, Liu J, Jiang G. *Environ Pollut*, 2017, 225: 66–73
- 39 Mandal D, Bolander ME, Mukhopadhyay D, Sarkar G, Mukherjee P. *Appl Microbiol Biotech*, 2006, 69: 485–492
- 40 Yin Y, Yang X, Hu L, Tan Z, Zhao L, Zhang Z, Liu J, Jiang G. *Environ Sci Technol Lett*, 2016, 3: 160–165
- 41 Zhang C, Hu Z, Deng B. *Water Res*, 2016, 88: 403–427
- 42 Li X, Lenhart JJ, Walker HW. *Langmuir*, 2010, 26: 16690–16698
- 43 Tejamaya M, Römer I, Merrifield RC, Lead JR. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 7011–7017
- 44 Huynh KA, Chen KL. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 5564–5571
- 45 Dunphy Guzman KA, Finnegan MP, Banfield JF. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 7688–7693
- 46 Jin X, Li M, Wang J, Marambio-Jones C, Peng F, Huang X, Damoiseaux R, Hoek EMV. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 7321–7328
- 47 Gebauer JS, Treuel L. *J Colloid Interf Sci*, 2011, 354: 546–554
- 48 Metreveli G, Frombold B, Seitz F, Grün A, Philippe A, Rosenfeldt RR, Bundschuh M, Schulz R, Manz W, Schaumann GE. *Environ Sci-Nano*, 2016, 3: 418–433
- 49 Kennedy AJ, Chappell MA, Bednar AJ, Ryan AC, Laird JG, Stanley JK, Steevens JA. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 10772–10780
- 50 Aiken GR, Hsu-Kim H, Ryan JN. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 3196–3201
- 51 Stankus DP, Lohse SE, Hutchison JE, Nason JA. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 3238–3244
- 52 Liu J, Legros S, von der Kammer F, Hofmann T. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 4113–4120
- 53 Yin Y, Shen M, Tan Z, Yu S, Liu J, Jiang G. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 6581–6589
- 54 Cheng Y, Yin L, Lin S, Wiesner M, Bernhardt E, Liu J. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 4425–4432
- 55 Zhang W, Yao Y, Li K, Huang Y, Chen Y. *Environ Pollut*, 2011, 159: 3757–3762
- 56 Hotze EM, Phenrat T, Lowry GV. *J Environ Qual*, 2010, 39: 1909–1924
- 57 Pokhrel LR, Dubey B, Scheuerman PR. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 12877–12885
- 58 Zhang Z, Liu L, Liu C, Cai W. *J Colloid Interf Sci*, 2003, 264: 148–159
- 59 Guo X, Yin Y, Tan Z, Zhang Z, Chen Y, Liu J. *Environ Sci Technol Lett*, 2016, 3: 381–385
- 60 Liu J, Hurt RH. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 2169–2175
- 61 Liu J, Sonshine DA, Shervani S, Hurt RH. *ACS Nano*, 2010, 4: 6903–6913
- 62 Zhang W, Yao Y, Sullivan N, Chen Y. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 4422–4428
- 63 Ma R, Levard C, Marinakos SM, Cheng Y, Liu J, Michel FM, Brown GE Jr, Lowry GV. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 752–759
- 64 Li X, Lenhart JJ, Walker HW. *Langmuir*, 2012, 28: 1095–1104
- 65 Angel BM, Batley GE, Jarolimek CV, Rogers NJ. *Chemosphere*, 2013, 93: 359–365
- 66 Kittler S, Greulich C, Diendorf J, Köller M, Epple M. *Chem Mater*, 2010, 22: 4548–4554
- 67 Yu SJ, Yin YG, Chao JB, Shen MH, Liu JF. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 403–411
- 68 Grillet N, Manchon D, Cottancin E, Bertorelle F, Bonnet C, Broyer M, Lermé J, Pellarin M. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 2274–2282
- 69 Yin Y, Yang X, Zhou X, Wang W, Yu S, Liu J, Jiang G. *J Environ Sci*, 2015, 34: 116–125
- 70 Yu S, Yin Y, Zhou X, Dong L, Liu J. *Environ Sci-Nano*, 2016, 3: 883–893
- 71 Xiu ZM, Ma J, Alvarez PJJ. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 9003–9008

- 72 Xiu Z, Zhang Q, Puppala HL, Colvin VL, Alvarez PJJ. *Nano Lett*, 2012, 12: 4271–4275
- 73 Shen MH, Zhou XX, Yang XY, Chao JB, Liu R, Liu JF. *Sci Rep*, 2015, 5: 9674
- 74 Kent RD, Oser JG, Vikesland PJ. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 8564–8572
- 75 Levard C, Reinsch BC, Michel FM, Oumahi C, Lowry GV, Brown GE Jr.. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 5260–5266
- 76 Liu J, Pennell KG, Hurt RH. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 7345–7353
- 77 Zhang Y, Xia J, Liu Y, Qiang L, Zhu L. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 13283–13290
- 78 Thalmann B, Voegelin A, Morgenroth E, Kaegi R. *Environ Sci-Nano*, 2016, 3: 203–212
- 79 Baalousha M, Arkill KP, Romer I, Palmer RE, Lead JR. *Sci Total Environ*, 2015, 502: 344–353
- 80 Kim B, Park CS, Murayama M, Hochella MF Jr.. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 7509–7514
- 81 Kaegi R, Voegelin A, Sinnet B, Zuleeg S, Hagendorfer H, Burkhardt M, Siegrist H. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 3902–3908
- 82 Lombi E, Donner E, Taheri S, Tavakkoli E, Jämting ÅK, McClure S, Naidu R, Miller BW, Scheckel KG, Vasilev K. *Environ Pollut*, 2013, 176: 193–197
- 83 Kaegi R, Voegelin A, Ort C, Sinnet B, Thalmann B, Krismer J, Hagendorfer H, Elumelu M, Mueller E. *Water Res*, 2013, 47: 3866–3877
- 84 Ma R, Levard C, Judy JD, Unrine JM, Durenkamp M, Martin B, Jefferson B, Lowry GV. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 104–112
- 85 Thalmann B, Voegelin A, Sinnet B, Morgenroth E, Kaegi R. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 4885–4892
- 86 Lowry GV, Espinasse BP, Badireddy AR, Richardson CJ, Reinsch BC, Bryant LD, Bone AJ, Deonaraine A, Chae S, Therezien M, Colman BP, Hsu-Kim H, Bernhardt ES, Matson CW, Wiesner MR. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 7027–7036
- 87 Reinsch BC, Levard C, Li Z, Ma R, Wise A, Gregory KB, Brown GE Jr., Lowry GV. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 6992–7000
- 88 Levard C, Hotze EM, Colman BP, Dale AL, Truong L, Yang XY, Bone AJ, Brown GE Jr., Tanguay RL, Di Giulio RT, Bernhardt ES, Meyer JN, Wiesner MR, Lowry GV. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 13440–13448
- 89 Starnes DL, Unrine JM, Starnes CP, Collin BE, Oostveen EK, Ma R, Lowry GV, Bertsch PM, Tsyusko OV. *Environ Pollut*, 2015, 196: 239–246
- 90 Thalmann B, Voegelin A, von Gunten U, Behra R, Morgenroth E, Kaegi R. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 10911–10919
- 91 Li L, Wang Y, Liu Q, Jiang G. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 188–196
- 92 Li L, Zhou Q, Geng F, Wang Y, Jiang G. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 13342–13350
- 93 Scheckel KG, Luxton TP, El Badawy AM, Impellitteri CA, Tolaymat TM. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 1307–1312
- 94 Levard C, Mitra S, Yang T, Jew AD, Badireddy AR, Lowry GV, Brown GE Jr.. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 5738–5745
- 95 Chambers BA, Afroz ARMN, Bae S, Aich N, Katz L, Saleh NB, Kirisits MJ. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 761–769
- 96 Garg S, Rong H, Miller CJ, Waite TD. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 3890–3896
- 97 Impellitteri CA, Tolaymat TM, Scheckel KG. *J Environ Qual*, 2009, 38: 1528–1530
- 98 Nichols JW, Brown S, Wood CM, Walsh PJ, Playle RC. *Aquatic Toxicol*, 2006, 78: 253–261
- 99 Kaegi R, Voegelin A, Sinnet B, Zuleeg S, Siegrist H, Burkhardt M. *Sci Total Environ*, 2015, 535: 20–27
- 100 Yin Y, Xu W, Tan Z, Li Y, Wang W, Guo X, Yu S, Liu J, Jiang G. *Environ Pollut*, 2017, 220: 955–962
- 101 Yin Y, Tan Z, Hu L, Yu S, Liu J, Jiang G. *Chem Rev*, 2017, 117: 4462–4487
- 102 Croteau MN, Dybowska AD, Luoma SN, Misra SK, Valsami-Jones E. *Environ Chem*, 2014, 11: 247–256
- 103 Zhao CM, Wang WX. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 11345–11351

Natural formation and transformation of silver nanoparticles in the aquatic environment

Sujuan Yu, Yongguang Yin, Jingfu Liu^{*}

State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

**Corresponding author (email: jfliu@rcees.ac.cn)*

Abstract: Silver nanoparticles (AgNPs) are well known for their excellent antibacterial ability and superior physiochemical properties, and are widely used in a growing number of applications, including home disinfectants, medical devices and water purificants. During the production, use and disposal of AgNP-containing products, AgNPs may be released into the environment. AgNPs are highly dynamic in aqueous systems. They could undergo different chemical and morphology transformation, which greatly affects their final fate, transport, distribution and potential bioeffects. The study on the fate and transformation of AgNPs in natural systems is the basis and prerequisite for the accurate assessment of environmental and biological safety of AgNPs. Herein, we reviewed the recent progress of the natural formation and transformation of AgNPs in the aquatic environment, including the chemical and biosynthesis of AgNPs, the aggregation, enrichment in water surface microlayer, oxidation and dissolution, sulfidation and chlorination of AgNPs in the aquatic environment. The prospects and possible directions in the field are also discussed.

Keywords: silver nanoparticles, natural formation, transformation, aquatic environment, bioeffects

doi: [10.1360/N032017-00064](https://doi.org/10.1360/N032017-00064)