

长江口-杭州湾海域金属基纳米颗粒: 沉积物中赋存特征与生物积累

张强强¹, 杨静媛¹, 徐淑君¹, 安云蕊¹, 高梦繁¹,
马新东², 陈景文¹, 李雪花¹

(1.大连理工大学 环境学院 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2.海南大学 南海海洋资源利用国家重点实验室, 海南 海口 570228)

摘要:近岸海域金属基纳米颗粒 (metal-based nanoparticles, MNPs) 的环境暴露可能对海洋生物产生不良影响。然而, MNPs 在近岸海域的赋存特征和尺寸分布仍有待解析, 其在海洋生物的积累规律也不清晰。本研究使用单颗粒电感耦合等离子体质谱, 分析了长江口-杭州湾海域 29 个采样点表层沉积物中铝、钛、钪、锌、铜、银基纳米颗粒 (Al-NP、Ti-NP、Ce-NP、Zn-NP、Cu-NP、Ag-NP) 的污染水平和尺寸分布。结果表明, 长江口-杭州湾海域沉积物中金属基纳米颗粒的数量浓度从高到低依次是 Al-NP、Ti-NP、Ce-NP、Zn-NP、Cu-NP、Ag-NP, 其中 Al-NP 和 Ce-NP 的高浓度点位均集中在长江入海口。此外, 针对年产量最大的 Ti-NP 和产品种类最多的 Ag-NP, 本研究定量表征了其在 6 种海洋软体动物和 3 种海洋鱼体内的污染水平和尺寸分布。结果表明, Ti-NP 在软体动物和鱼类中的数量浓度 (10^{12} particles/kg) (干重) 高于 Ag-NP ($10^9 \sim 10^{11}$ particles/kg), Ti-NP、Ag-NP 在软体动物中的粒径均值分别为 (71.6 ± 4.5) nm 和 (37.2 ± 7.4) nm。通过计算 MNPs 在海洋软体动物中基于数量的生物-沉积物积累因子 (number-based biota-sediment accumulation factors, *NBSAF*), 发现 Ag-NP 的 *NBSAF* 为 19.60 ± 8.93 , 而 Ti-NP 的 *NBSAF* 为 0.98 ± 0.52 。表明相比于 Ti-NP, 粒径较小的 Ag-NP 在软体动物中具有更强的生物积累性。本研究分析了沉积物和生物体中 MNPs 的污染水平和尺寸分布, 结果可为评价 MNPs 的海洋生态风险提供基础数据和理论依据。

关键词:金属基纳米颗粒; 单颗粒电感耦合等离子体质谱; 海洋沉积物; 海洋软体动物; 基于数量的生物-沉积物积累因子

中图分类号: P736; X171.5

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2025)02-0212-12

Occurrence characteristics in sediment and bioaccumulation for metal-based nanoparticles in the Yangtze River Estuary-Hangzhou Bay

ZHANG Qiangqiang¹, YANG Jingyuan¹, XU Shujun¹, AN Yunrui¹, GAO Mengfan¹,
MA Xindong², CHEN Jingwen¹, LI Xuehua¹

(1.Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering [MOE]School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2.State Key Laboratory of Marine Resource Utilization in South China Sea, Hainan University, Haikou 570228, China)

收稿日期: 2024-05-12, 修订日期: 2024-07-02

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (22176023); 辽宁省科技计划应用基础研究项目 (2023JH2/101700338)

作者简介: 张强强 (1998—), 男, 江西九江人, 硕士, 研究方向为纳米颗粒的生态毒理学, E-mail: qqzhang2021@163.com

通信作者: 李雪花 (1980—), 女, 黑龙江尚志人, 朝鲜族, 教授, 博士, 研究方向为面向纳米材料风险评估的计算毒理学, E-mail:

lixuehua@dlut.edu.cn

Abstract: Environmental exposure of metal-based nanoparticles (MNPs) in coastal area may adversely affect marine organisms. However, the occurrence characteristics and size distributions of MNPs in coastal area remain to be analyzed, and their bioaccumulation pattern in marine organisms is unclear. In this study, pollution levels and size distributions of aluminium, titanium, cerium, zinc, copper, and silver-based nanoparticles (Al-NP, Ti-NP, Ce-NP, Zn-NP, Cu-NP, Ag-NP) in the surface sediments of 29 sampling sites in the Yangtze River Estuary-Hangzhou Bay were analyzed using single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry. The results showed that the particle concentrations of MNPs in the sediments of the Yangtze River Estuary-Hangzhou Bay were Al-NP, Ti-NP, Ce-NP, Zn-NP, Cu-NP, Ag-NP in descending order, and the sites with high concentration of Al-NP and Ce-NP were concentrated in the Yangtze River Estuary, while there was no such a pattern for other MNPs. In addition, for the Ti-NP with the largest production volume and the Ag-NP with the widest range of products, this study quantitatively characterized their pollution levels and size distributions in six species of marine mollusks and three species of marine fishes. The results showed that the particle concentrations of Ti-NP in mollusks and fishes (10^{12} particles/kg, dry weight) were higher than that of Ag-NP ($10^9 - 10^{11}$ particles/kg), and the mean particle sizes of Ti-NP, Ag-NP in mollusks were (71.6 ± 4.5) nm and (37.2 ± 7.4) nm, respectively. By calculating the number-based biota-sediment accumulation factors (*NBSAF*) of MNPs in marine mollusks, it was found that the *NBSAF* of Ag-NP was 19.60 ± 8.93 , whereas the *NBSAF* of Ti-NP was 0.98 ± 0.52 , suggesting that Ag-NP with a smaller particle size had stronger bioaccumulation in mollusks compared to Ti-NP. In this study, the pollution levels and size distributions of MNPs in sediments and organisms were analyzed. The results provided basic data and theoretical basis for evaluating the marine ecological risk of MNPs.

Key words: metal-based nanoparticles; single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry; marine sediment; marine mollusks; number-based biota-sediment accumulation factors

金属基纳米颗粒 (metal-based nanoparticles, MNPs) 是指包括金属、金属氧化物和其他含金属的纳米颗粒^[1], 因其独特的物理化学特性而被广泛应用于各个领域。其中, 钛基纳米颗粒 (Ti-NP) 的年产量最大, 常被用于制造防晒霜、颜料等商业用品^[2], Chavan 等^[3] 估计到 2025 年 Ti-NP 的产量将达到每年 250 万吨。银基纳米颗粒 (Ag-NP) 的产品种类最多, 截至 2022 年, 全球已有超过 1000 种包含 Ag-NP 的消费产品 (纳米技术产品数据库 <https://product.statnano.com/>), Ag-NP 在生物医学、食品包装、个人护理产品和水消毒等领域均有应用^[4]。锌基纳米颗粒 (Zn-NP) 和铜基纳米颗粒 (Cu-NP) 常被用作涂层材料, 铝基纳米颗粒 (Al-NP) 和铈基纳米颗粒 (Ce-NP) 则是两种常用的抛光研磨材料^[5-7]。MNPs 的广泛应用导致其不可避免地进入海洋环境, 尤其是近岸海域。近岸海域 MNPs 的主要来源包括河流输入、水产养殖、海上运输、观光旅游等^[8-9]。MNPs 在近岸海域的暴露可能对海洋生物造成不良影响。研究指出, MNPs 会引发牡蛎、贻贝

等海洋生物的炎症、细胞膜损伤和氧化应激等^[10-12]。Recordati 等^[13] 指出 MNPs 的毒性和积累高度依赖于尺寸, 尺寸较小的 MNPs 可能具有更高的生物积累性和更大的毒性。因此, 有必要分析近岸海域 MNPs 的污染水平及尺寸分布, 从而更好地了解 MNPs 的环境风险。

MNPs 的溶解、团聚会影响其数量浓度和尺寸等, 但这些转变可能不会影响 MNPs 的总质量。以往的研究多采用强酸等化学试剂对 MNPs 进行消解, 再通过电感耦合等离子体质谱 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 获取其质量浓度, 却忽略了 MNPs 的数量、尺寸等重要信息^[14]。单颗粒 ICP-MS (single-particle ICP-MS, sp-ICP-MS) 可以在不破坏 MNPs 纳米结构的基础上区分金属纳米颗粒与溶解离子产生的信号, 从而获取 MNPs 的数量浓度、粒径等信息。到目前为止, 大多数研究使用 sp-ICP-MS 表征了 MNPs 在湖泊、河流、雨水、污水等淡水环境中的浓度和尺寸, 海洋环境中 MNPs 的相关研究^[15-18] 较为欠缺。Dai 等^[19] 的

研究指出海水的高盐度可以破坏 MNPs 的稳定性,导致 MNPs 在海水中容易聚集并沉积在海洋沉积物中。然而,仅有少数研究通过 sp-ICP-MS 分析了海洋沉积物中 MNPs 的数量浓度和尺寸。例如, Li 等^[20] 定量分析了莱州湾沉积物中 Ti-NP、Zn-NP、Ag-NP、Cu-NP 的赋存特征。Tou 等^[21] 分析了长江口上海地区沉积物中 Ti-NP、Zn-NP 的数量浓度。但现有研究仅涉及 2 ~ 4 种 MNPs,对于常见的 Al-NP、Ce-NP 没有给予足够的关注。海洋沉积物为软体动物栖息提供了环境基础,沉积物中的 MNPs 可能经由呼吸、摄食等途径进入并积累在软体动物体内。目前,有研究使用 sp-ICP-MS 对软体动物体内的 MNPs 进行了定量表征,例如, Cu-NP、Ag-NP、Ti-NP、Zn-NP 在胶州湾长牡蛎 (*Crassostrea gigas*)、菲律宾蛤仔 (*Ruditapes philippinarum*) 等 5 种海洋软体动物中的数量浓度均值分别为 2.68×10^{10} particles/kg (湿重)、 2.50×10^{10} particles/kg (湿重)、 2.42×10^{10} particles/kg (湿重)、 1.23×10^{10} particles/kg (湿重)^[22-24]。然而,已有研究未充分考虑 MNPs 从沉积物到海洋生物的积累规律。由此可知, MNPs 在近岸海域的污染水平和尺寸分布尚有待研究,在海洋软体动物中的生物积累规律仍不清晰。

长江口-杭州湾沿海地区常住人口超过 4000 万,是工业迅速发展的地区^[25]。与此同时,长江口-杭州湾海域也面临着人口增长、工业发展所带来的 MNPs 污染问题。因此,本研究以长江口-杭州湾海域为目标区域,分析了该海域 29 个点位表层沉积物中 Al-NP、Ce-NP、Ti-NP、Ag-NP、Cu-NP、Zn-NP 的污染水平和粒径分布特征。分析了东海地区居民主要食用的 6 种软体动物 [菲律宾蛤仔、杂色蛤仔 (*Ruditapes variegata*)、厚壳贻贝 (*Mytilus coruscus*)、缢蛏 (*Sinonovacula constricta*)、长牡蛎、泥螺 (*Bullacta exarata*)] 和 3 种海洋鱼类 [银鲳 (*Pampus argenteus*)、小黄鱼 (*Larimichthys polyactis*)、绿鳍鱼 (*Chelidonichthys kumu*)] 样本中 Ti-NP、Ag-NP 的数量浓度和粒径^[26];通过计算基于数量的生物-沉积物积累因子 (number-based biota-sediment bioaccumulation factors, NBSAF),探究了

目前年产量最大的 Ti-NP 和产品种类最多的 Ag-NP 在海洋软体动物体内的生物积累性。研究结果提供了 MNPs 在近岸海域的数量浓度、粒径等信息,可为进一步研究 MNPs 在近岸海域中的环境风险提供数据支撑和理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究地区、样本采集与预处理

2022 年 10 月在长江口-杭州湾海域 (29 个点位),使用表层采泥器 (表层 2 cm) 采集了表层沉积物样本。基于网格布点法设置的采样点位见 表 1。使用真空冷冻干燥机 (Biocool, FD-1A-50) 对样本 (100 g/个) 进行干燥,使用研钵将沉积物样品捣碎后通过 80 目尼龙筛进一步过滤杂质,处理完成的沉积物置于 -20 ℃ 下保存。生物样本:从上海、南通、盐城、宁波、舟山周边海域采用拖网方式采集了 9 种生物样本。6 种软体动物各取 10 只,3 种鱼类各取 1 只分离肌肉组织。使用超纯水 (上海涑科仪器有限公司, OKP-S020) 冲洗生物表面,并使用搅碎机 (福菱科技有限公司, FL-001) 将生物样本研磨均匀,在 -20 ℃ 下冷冻待进一步分析。

表 1 长江口-杭州湾表层沉积物采样地理位置信息
Tab.1 Information on the geographical location of surface sediments sampled in the Yangtze River Estuary-Hangzhou Bay

点位	经度(°E)	纬度(°N)	点位	经度(°E)	纬度(°N)
S1	121°33′	29°30′	S16	121°52′	32°21′
S2	121°36′	29°10′	S17	121°37′	32°32′
S3	121°59′	29°59′	S18	121°12′	32°36′
S4	122°03′	30°24′	S19	122°30′	31°15′
S5	121°38′	30°22′	S20	122°19′	31°05′
S6	121°03′	30°26′	S21	122°41′	31°05′
S7	121°22′	30°37′	S22	123°10′	30°55′
S8	121°43′	30°46′	S23	122°45′	30°45′
S9	121°32′	31°30′	S24	121°23′	30°38′
S10	121°52′	31°25′	S25	121°10′	30°10′
S11	122°02′	31°22′	S26	121°46′	29°53′
S12	122°14′	31°36′	S27	121°31′	29°44′
S13	121°46′	31°41′	S28	121°21′	29°01′
S14	122°02′	31°53′	S29	121°10′	29°31′
S15	121°37′	32°09′			

1.2 标准品、化学品和试剂

纳米材料: 原始粒径 50 nm、100 nm 数量浓度分别为 1.10×10^7 particles/mL、 8.66×10^6 particles/mL 的金纳米颗粒分散液购买自美国珀金埃尔默公司(PerkinElmer); 原始粒径 30 nm 的银纳米颗粒分散液购买自美国 Sigma-Aldrich 公司; 原始粒径 20 nm 的钛纳米颗粒分散液购买自南京先丰纳米科技有限公司; 原始粒径 50 nm 的纳米二氧化钛粉末购买自美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST); 原始粒径 50 nm 的纳米氧化锌、20 ~ 50 nm 纳米氧化铈、40 nm 纳米氧化铜、30 nm 纳米氧化铝粉末均购买自上海阿拉丁生化科技有限公司。

生物样本中 MNPs 提取实验试剂: 蛋白酶 K 购买自德国 Sigma-Millipore 公司; 25% 四甲基氢氧化铵(tetramethylammonium hydroxide, TMAH) 购买自上海麦克林生化科技股份有限公司; 十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)和碳酸氢铵(分析纯)购买自上海阿拉丁生化科技有限公司; 30% 过氧化氢购买自上海国药集团化学试剂有限公司; 氢氧化钠(分析纯)购买自天津科密欧化学试剂有限公司。

1.3 sp-ICP-MS 提取 MNPs 的仪器参数

使用 sp-ICP-MS 测定样品中 MNPs 的参数见表 2。

表 2 分析 6 种 MNPs 的 sp-ICP-MS 参数设置
Tab.2 sp-ICP-MS parameter settings for analysing six MNPs

分析元素	Al	Ti	Ce	Zn	Cu	Ag
质量数	27	48	140	66	63	107
质量分数/(%)	53	60	81	79	80	100
密度/g·cm ⁻³	2.7	4.51	6.69	7.14	8.92	10.49
样品流速/mL·min ⁻¹	0.393	0.414	0.360	0.344	0.414	0.409
传输效率TE/(%)	4.27	5.26	5.07	5.09	4.55	4.56
雾化器流速/mL·min ⁻¹	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96
驻留时间/μs	50	50	50	50	50	50
扫描时间/s	100	100	100	100	100	100
检测限/nm	23	25	10	21	22	13

1.4 沉积物中 MNPs 的提取与方法验证

沉积物中 MNPs 前处理的流程^[20]如下: 准

确称取 100 mg 干燥的沉积物样本($n=3$), 使用水浴式超声仪(昆山市超声仪器有限公司, KQ-500E)超声处理 30 min, 之后使用离心机(湖南湘仪有限公司, H1750R)在 2000 rpm 下离心 10 min, 最后取液面 1 ~ 2 cm 上清液稀释至 10 mL 用于 sp-ICP-MS (PerkinElmer, Nexion 2000G)分析。

加标回收实验: 首先称取经 450 °C 高温处理过的硅藻土 100 mg ($n=3$), 分别加入粒径为 50 nm、100 nm 的金纳米颗粒 (Au-NP), 使得 Au-NP 在硅藻土中的数量浓度分别为 4×10^9 particles/kg、 4×10^{10} particles/kg、 2×10^{11} particles/kg, 据此评估该方法对沉积物中不同浓度、不同粒径 Au-NP 的提取效率。MNPs 加标回收实验分组如下: 第一组, 在离心管中加入 10 mg 金属纳米颗粒粉末和 100 mg 沉积物, 使用沉积物中 MNPs 的前处理方法, 进行提取后测试上清液中 MNPs 的数量浓度 [C_s /(particles/kg)]; 第二组, 在离心管中加入 10 mg 金属纳米颗粒粉末 (Al-NP、Ce-NP、Ti-NP、Cu-NP、Ag-NP、Zn-NP) 和 100 mg 硅藻土, 提取后测试上清液中 MNPs 的数量浓度 [C_m /(particles/kg)]; 第三组, 在离心管中加入 100 mg 沉积物, 提取后测试上清液中 MNPs 的数量浓度 [C_0 /(particles/kg)]。进而, 通过公式(1)计算 MNPs 的回收率:

$$\text{Recovery} = \frac{C_s - C_0}{C_m} \times 100\% \quad (1)$$

1.5 生物样本 MNPs 的提取与方法验证

生物样本中 Ti-NP 提取方法^[27]如下: 第一步, 使用超声破碎机(宁波新芝生物科技有限公司, JY92-IIN)将 0.5 g(干重)生物样本($n=5$)在 1 mL 超纯水中均质化 5 min; 第二步, 加入 1 mL 超纯水稀释, 超声 10 min 分解组织; 第三步, 加入 5 mL 酶溶液 [0.05% (w/v) 蛋白酶 K、50 mM 碳酸氢铵、0.05% (w/v) SDS], 置于气浴恒温振荡器(杭州旌斐仪器科技有限公司, SHZ-82)上孵育 (37 °C、300 rpm) 10 h; 第四步, 使用 30% H₂O₂ 在 pH 7.5 ~ 8.0、90 °C 条件下水浴消解 1 h 并重复 3 次以去除生物残留物 (H₂O₂: 样本=1 : 1, v/v); 第五步, 在消解液中加入 5 mL 0.05 % SDS 溶液, 将悬浮液超声 10 min 并通过 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜(比克曼生物科技有限公司); 第六

步,使用氢氧化钠溶液调节 pH 至 8.0 ~ 8.5。

生物样本中 Ag-NP 提取方法^[28]: 第一步,称取 0.5 g(干重)生物样本($n=5$)加入 1 mL 20% (w/w) TMAH,并涡旋 30 s;第二步,将样本超声处理 30 min 加速生物组织分解并防止颗粒聚集,迅速将样本放置在气浴恒温振荡器上孵育 24 h (37 °C, 200 rpm),使生物组织与 TMAH 充分相互作用;第三步,在样本孵育完成后将样本再超声处理 30 min, 2000 rpm 下离心 10 min 以分离溶液和悬浮颗粒物杂质;第四步,使用超纯水润洗离心管底部 3 次后与上清液混合,混合液通过 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜并定容至 10 mL。

加标回收实验: 使用 sp-ICP-MS 分别测定钛、银纳米颗粒分散液的粒径和数量浓度,记为标准品的粒径和数量浓度。将已知粒径和数量浓度的钛、银纳米颗粒分散液加入斑马鱼(购买自国家斑马鱼资源中心)肌肉组织匀浆液中,分别使用以上两种方法提取钛、银纳米颗粒,再次测定粒径和数量浓度,通过提取前后粒径和数量浓度的变化来评估该前处理方法的适用性。同时设置一组加入钛、银纳米颗粒分散液,但不含斑马鱼肌肉组织匀浆液的对照组,用于验证生物基质是否会对 sp-ICP-MS 测定结果造成影响。

MNPs 在软体动物体内的 NBSAF 计算公式如下:

$$NBSAF = \frac{N_{\text{mollusk}}}{N_{\text{sediment}}} \quad (2)$$

式中: N_{mollusk} 表示 MNPs 在软体动物体内的数量浓度 (particles/kg); N_{sediment} 表示 MNPs 在海洋沉积物中的数量浓度 (particles/kg)。

MNPs 从软体动物到海洋鱼类的基于数量的营养转移因子 (number-based trophic transfer factors, *NTTF*) 计算公式如下:

$$NTTF = \frac{N_{\text{fish}}}{N_{\text{mollusk}}} \quad (3)$$

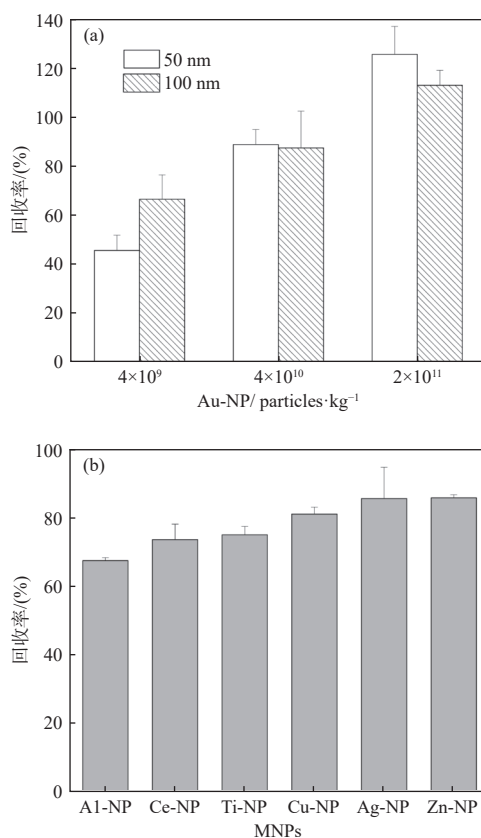
式中: N_{fish} 表示 MNPs 在鱼体内的数量浓度 (particles/kg); N_{mollusk} 表示 MNPs 在软体动物体内的数量浓度 (particles/kg)。

2 结果与讨论

2.1 海洋沉积物中 MNPs 的污染水平与尺寸分布

Au-NP 加标回收率范围为 46.0% ~ 124.0%

(图 1a), 表明这种 MNPs 前处理方法可用于沉积物中不同数量浓度的 Au-NP 的提取。在目标 MNPs 的基质加标回收实验中, 6 种 MNPs 的回收率范围为 67.6% ~ 86.0% (图 1b), 表明该方法适用于海洋沉积物中 Al-NP、Ce-NP、Ti-NP、Cu-NP、Ag-NP、Zn-NP 共 6 种 MNPs 数量浓度的定量分析。



注: (a) 沉积物中加入低 (4×10^9 particles/kg)、中 (4×10^{10} particles/kg)、高 (2×10^{11} particles/kg) 数量浓度的 Au-NP 回收率; (b) 6 种 MNPs 在沉积物中的回收率

图 1 沉积物中 MNPs 的回收率实验

Fig. 1 Recovery experiment for MNPs in sediments

长江口—杭州湾海域 29 个点位 MNPs 的污染水平如图 2a—图 2f 所示。Al-NP 在该海域沉积物中具有最高的浓度, 其次是 Ti-NP、Ce-NP、Zn-NP、Cu-NP、Ag-NP, 检出浓度平均值顺序为 Al-NP (6.72×10^{14} particles/kg) > Ti-NP (3.43×10^{12} particles/kg) > Ce-NP (7.67×10^{11} particles/kg) > Zn-NP (3.80×10^{10} particles/kg) > Cu-NP (1.85×10^{10} particles/kg) > Ag-NP (7.78×10^9 particles/kg)。到目前为止, 海洋沉积物中 MNPs 污染水平的相

关研究十分有限。Li 等^[20] 分析了莱州湾海水及沉积物中 Ti-NP、Zn-NP、Cu-NP、Ag-NP 4 种 MNPs 的数量浓度, Tou 等^[21] 分析了长江口 Ti-NP、Zn-NP 的数量浓度。对比前人研究发现(图 3c), 长江口-杭州湾海域 Ti-NP、Cu-NP、Ag-NP 数量浓

度均值与莱州湾地区接近, 而 Zn-NP 的数量浓度均值(3.80×10^{10} particles/kg)相比于莱州湾地区(1.61×10^{12} particles/kg)和长江口地区的 Zn-NP 数量浓度(10^{12} particles/kg)偏低。

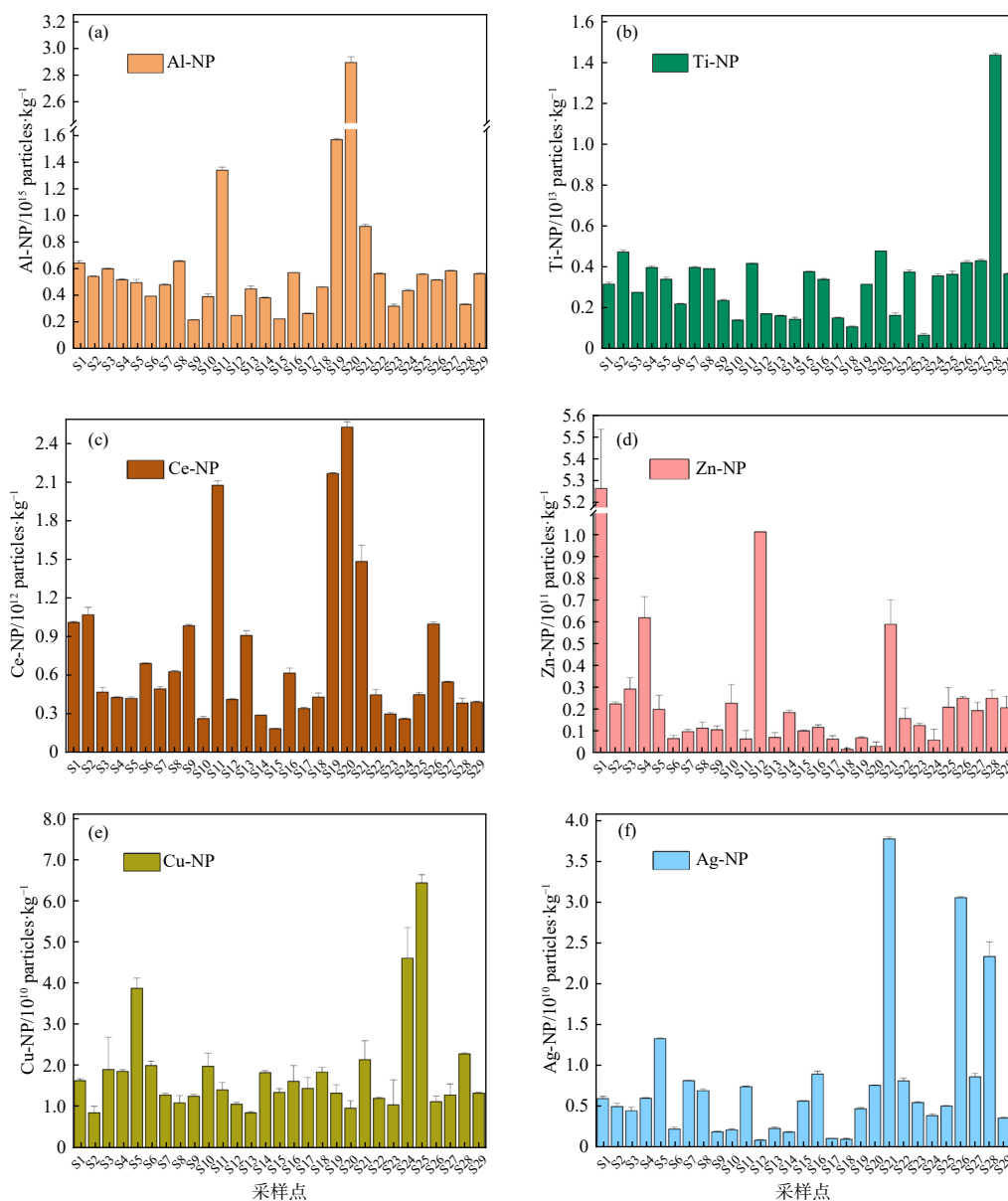


图2 长江口-杭州湾海域 29 个沉积物样本中 MNPs 的数量浓度

Fig. 2 Particle concentrations of MNPs in 29 sediment samples from the Yangtze River Estuary-Hangzhou Bay

MNPs 粒径分布如图 4a—图 4f 所示, Ti-NP 的范围为 81.5 ~ 109.3 nm, Cu-NP 为 50.5 ~ 163.8 nm、Al-NP 为 51.9 ~ 75.2 nm、Zn-NP 为 35.1 ~ 68.7 nm。相比之下, Ce-NP 和 Ag-NP 的粒径更小, 范围也更窄, 分别为 20.4 ~ 26.9 nm 和

19.5 ~ 24.2 nm。本研究分析的部分 MNPs 的尺寸与商业纳米材料接近, 包括防晒霜(TiO₂: 80 ~ 110 nm)、抛光液(CeO₂: < 25 nm, Al₂O₃: 50 ~ 100 nm)、杀菌剂(Ag-NP: 25 ~ 50 nm)、包装膜防护涂层(Zn-NP: 37 nm、67 nm)等^[6-7, 29-31],

Ding 等^[32]的研究表明,高岭矿石中天然 Al-NP 的粒径范围为 140.7 ~ 174.5 nm,远远大于本研究中 Al-NP 的粒径,因此推测长江口-杭州湾海域的 Ti-NP、Ce-NP、Al-NP、Ag-NP、Zn-NP 主要是人工纳米颗粒。此外,Alam 等^[33]识别的木材灰烬中天然 Cu-NP 的粒径范围为 80 ~ 160 nm。在长江口-杭州湾海域 29 个采样点中,26 个采样点沉积物中 Cu-NP 的粒径范围为

83.0 ~ 163.8 nm,仅 3 个点位的 Cu-NP 粒径小于 80 nm,表明该海域 Cu-NP 可能以天然纳米颗粒为主。实际上,天然纳米颗粒往往在单个 MNP 中含有多种元素,而人工纳米颗粒通常只含一种元素且粒径较小(通常小于 100 nm)^[17]。因此,后续的研究可以通过这种方法对天然纳米颗粒和人工纳米颗粒加以识别。

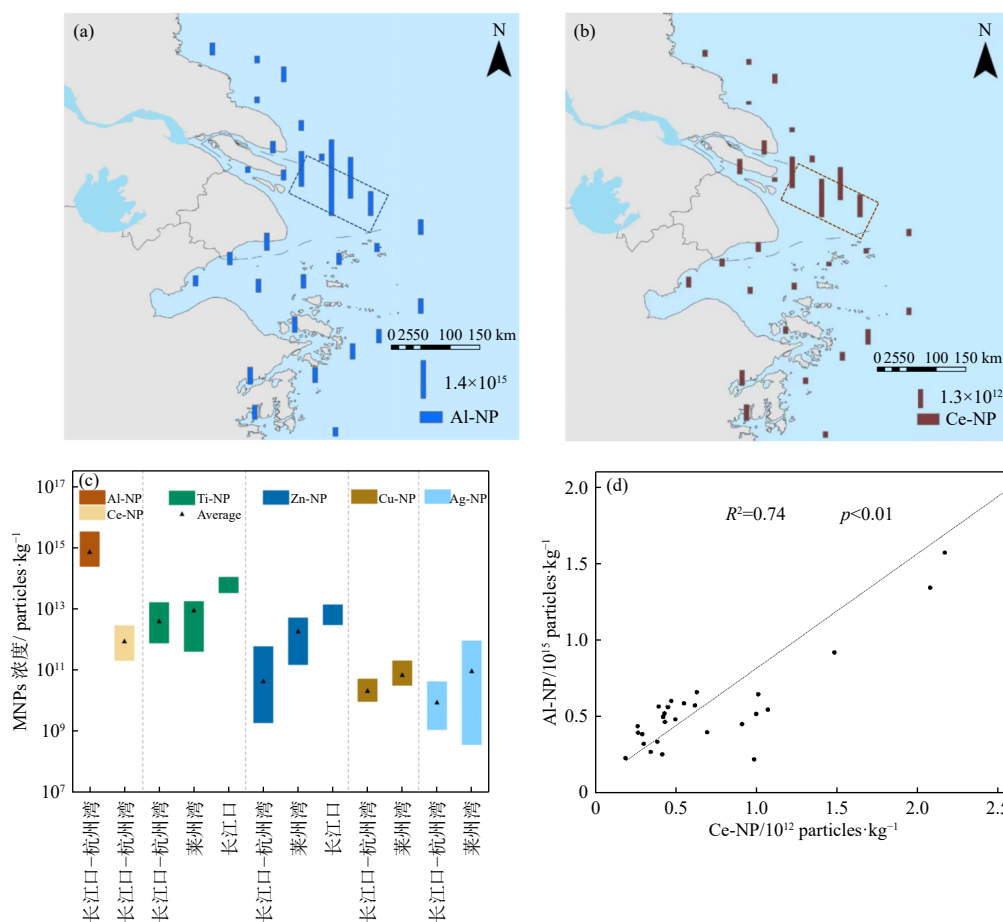


图3 Al-NP(a)和 Ce-NP(b)在长江口-杭州湾海域的浓度/(particles/kg)分布; (c) 本研究的长江口-杭州湾海域、前人研究的莱州湾及长江口地区沉积物中 MNPs 数量浓度对比; (d) 长江口-杭州湾海域 Al-NP 和 Ce-NP 数量浓度之间的斯皮尔曼相关性

Fig. 3 Distributions of Al-NP(a) and Ce-NP(b) concentration /(particles/kg) in the Yangtze River Estuary - Hangzhou Bay; (c) Comparison of particle concentrations of MNPs in sediments from the Yangtze River Estuary-Hangzhou Bay in this study, Laizhou Bay and the Yangtze River Estuary in previous studies; (d) Spearman correlation between the particle concentrations of Al-NP and Ce-NP in the Yangtze River Estuary-Hangzhou Bay

2.2 海洋沉积物中 MNPs 的分布规律

通过 MNPs 在长江口-杭州湾海域的数量浓度分布(图 3a 和图 3b)发现, Al-NP 和 Ce-NP 在长江入海口及其周边检出浓度(Al-NP: $9.19 \times$

$10^{14} \sim 1.34 \times 10^{15}$ particles/kg; Ce-NP: $1.49 \times 10^{12} \sim 2.53 \times 10^{12}$ particles/kg) 高于长江口-杭州湾海域其他点位(Al-NP: $2.18 \times 10^{14} \sim 6.59 \times 10^{14}$ particles/kg; Ce-NP: $1.89 \times 10^{11} \sim 1.07 \times$

10^{12} particles/kg)。研究表明, 长江在上海段冬季的盐度小于 5, 而在入海口区域盐度约为 25, 因此推测长江中含有的 Al-NP 和 Ce-NP 在进入高盐度的海水后会产生聚集现象, 这种聚集导致了 Al-NP 和 Ce-NP 在长江入海口区域的沉积^[34]。

同样, Li 等^[20]的研究也发现, Ti-NP 在黄河入海口数量浓度较高, 其原因也是黄河中富含的 Ti-NP 在高盐度海水中聚集并沉积。

对 6 种 MNPs 的数量浓度进行斯皮尔曼相关性分析(图 3d)发现, Al-NP 和 Ce-NP 在长江口



图 4 长江口-杭州湾海域 29 个沉积物样本中 MNPs 的粒径分布

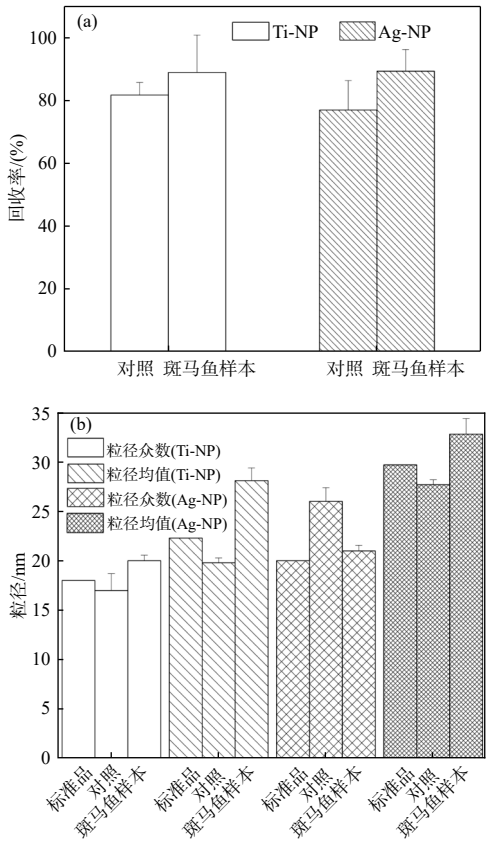
Fig. 4 Particle size distribution of MNPs in 29 sediment samples from the Yangtze River Estuary-Hangzhou Bay

-杭州湾海域 28 个采样点沉积物(S20 数据点为离群点)的数量浓度分布呈现显著相关性($r^2 = 0.74$, $p < 0.01$), 其余 MNPs 之间则无显著相关性。天然铝土矿石中同时存在的铈、钛等金属^[35]可能是 Al-NP 和 Ce-NP 的数量浓度在长江口-杭州湾海域呈现相关性的原因。然而, 粒径分析结果表明, 本研究中 Al-NP 和 Ce-NP 的粒径远远小于其在天然矿石中的粒径, 相反, 得出的粒径与人工纳米 Al_2O_3 、 CeO_2 的粒径相吻合。纳米 Al_2O_3 、 CeO_2 是抛光企业常用的两种抛光研磨材料^[6-7], 仅上海地区就存在超过 1800 家抛光厂, 因此推测这些抛光企业排放的废水可能是 Al-NP 和 Ce-NP 的数量浓度在长江口-杭州湾海域呈现显著相关性, 且高浓度点位集中分布在长江入海口的原因。

2.3 软体动物和鱼体内 MNPs 的污染水平与尺寸分布

Ag-NP、Ti-NP 斑马鱼生物肌肉组织加标回收率实验结果如图 5a 所示, Ag-NP、Ti-NP 的数量浓度回收率分别为 $89.5\% \pm 6.9\%$ 、 $89.1\% \pm 19.1\%$, 同时图 5b 表明这两种金属纳米颗粒的粒径众数与粒径均值在较小范围内波动 (Ag-NP: 1 ~ 3 nm; Ti-NP: 1 ~ 6 nm), 说明该方法适用于生物样本中 Ag-NP、Ti-NP 数量浓度、粒径的分析。

采用该方法对长江口-杭州湾海域 6 种海洋软体动物和 3 种鱼体内的 Ag-NP、Ti-NP 进行了表征, 结果列于表 3。海洋软体动物和鱼体内 Ti-



注: (a) 斑马鱼肌肉组织 Ti-NP、Ag-NP 数量浓度回收率实验;
(b) 对照、斑马鱼样本相对于标准品粒径众数和粒径均值的变化

图 5 生物样本中 MNPs 的回收率实验

Fig. 5 Recovery experiments of MNPs in biological samples

NP 数量浓度 (10^{12} particles/kg) (干重) 远高于 Ag-NP (软体动物: 10^{11} particles/kg, 鱼类:

表 3 长江口-杭州湾软体动物与鱼类 Ti-NP、Ag-NP 的浓度与粒径

Tab.3 Concentration and particle size of Ti-NP and Ag-NP in mollusks and fish from the Yangtze River Estuary- Hangzhou Bay

样本名	Ti-NP		Ag-NP	
	浓度/ $\times 10^{12}$ particles $\cdot\text{kg}^{-1}$	平均粒径/nm	浓度/ $\times 10^{11}$ particles $\cdot\text{kg}^{-1}$	平均粒径/nm
杂色蛤仔 <i>Ruditapes variegata</i>	6.42 ± 1.69	73.9 ± 3.1	1.93 ± 0.45	29.2 ± 2.2
缢蛏 <i>Sinonovacula constricta</i>	3.49 ± 0.73	79.3 ± 5.6	2.26 ± 0.40	32.9 ± 5.4
菲律宾蛤仔 <i>Ruditapes philippinarum</i>	4.05 ± 2.16	69.8 ± 13.0	2.23 ± 0.06	30.4 ± 4.0
厚壳贻贝 <i>Mytilus coruscus</i>	2.56 ± 1.19	67.1 ± 7.2	0.86 ± 0.09	41.2 ± 5.1
长牡蛎 <i>Crassostrea gigas</i>	1.20 ± 0.11	68.1 ± 5.2	1.13 ± 0.07	46.9 ± 5.3
泥螺 <i>Bullacta exarata</i>	2.40 ± 0.18	71.3 ± 2.4	0.74 ± 0.10	42.8 ± 3.5
银鲳 <i>Pampus argenteus</i>	1.87 ± 0.53	94.2 ± 3.8	$(3.11 \pm 0.57) \times 10^{-2}$	29.8 ± 1.0
小黄鱼 <i>Larimichthys polyactis</i>	0.35 ± 0.21	87.5 ± 5.0	$(4.10 \pm 1.25) \times 10^{-2}$	28.3 ± 2.2
绿鳍鱼 <i>Chelidonichthys kumu</i>	0.59 ± 0.35	91.8 ± 7.5	$(2.61 \pm 0.38) \times 10^{-2}$	31.4 ± 4.1

10^9 particles/kg)。这与在该海域分析的沉积物中 Ti-NP 数量浓度(平均值: 3.43×10^{12} particles/kg)远高于 Ag-NP 的数量浓度(平均值: 7.78×10^9 particles/kg)相吻合。Ti-NP 在海洋软体动物、鱼体内的粒径显著高于 Ag-NP ($p < 0.01$)。这与在该海域分析的沉积物中 Ti-NP 粒径(81.5 ~ 109.3 nm)远高于 Ag-NP 的粒径(19.5 ~ 24.2 nm)相吻合。此外, Ti-NP 在鱼体内的粒径显著高于其在海洋软体动物的粒径($p < 0.05$), Ag-NP 在鱼体内的粒径则和海洋软体动物的粒径接近。这可能与 MNPs 在生物体内的聚集和溶解有关^[36]。

2.4 MNPs 在软体动物和鱼体内的积累规律

通过公式(2), 计算了海洋软体动物体内 MNPs 的 *NBSAF*。如图 6 所示, 对于这 6 种软体动物, Ti-NP 的 *NBSAF* 值范围为 0.35 ~ 1.87, 其中 Ti-NP 在杂色蛤仔 (1.87 ± 0.49)、菲律宾蛤仔 (1.18 ± 0.63)、缢蛏 (1.02 ± 0.73) 中的 *NBSAF* 值大于 1, 表明 Ti-NP 可经由海洋沉积物积累在这 3 种软体动物体内。此外, Ag-NP 的 *NBSAF* 值范围为 9.5 ~ 29.0, Ag-NP 在杂色蛤仔、菲律宾蛤仔、缢蛏的 *NBSAF* 显著高于泥螺、长牡蛎、厚壳贻贝 ($p < 0.01$), 表明 Ag-NP 在这 3 种软体动物体内的积累能力更强。Ag-NP 在 6 种软体动物体内的 *NBSAF* 显著高于 Ti-NP ($p < 0.01$), 表明 Ag-NP 比 Ti-NP 更易积累在软体动物体内。

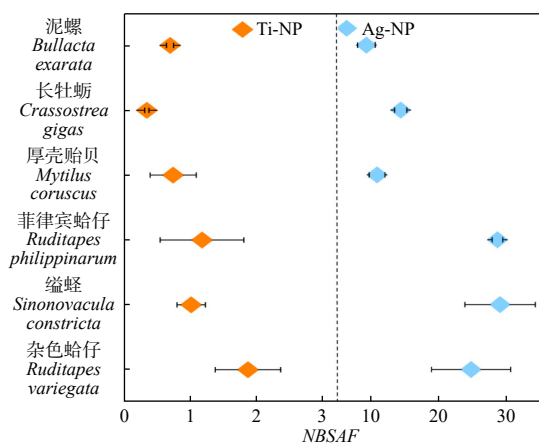


图 6 6 种海洋软体动物体内 Ti-NP、Ag-NP 基于数量的生物-沉积物积累因子

Fig. 6 Number-based biota-sediment accumulation factors for Ti-NP, Ag-NP in six species of marine mollusks

前人研究指出软体动物作为一种滤食性动物, 其通过鳃等器官过滤环境中的浮游生物作为食物来源^[37], 因而尺寸可能是决定环境中颗粒态污染物进入软体动物的关键性因素。本研究中, Ag-NP 在软体动物的平均粒径 [(37.2 ± 7.4) nm] 远小于 Ti-NP [(71.6 ± 4.5) nm], 据此推测较小尺寸的 Ag-NP 更容易在海洋软体动物中积累。同样, Dai 等^[38] 的研究也发现牡蛎对尺寸更小的纳米铜颗粒的吸收速率高于微米铜颗粒。此外, 生物(如细菌)体内的 Ag^+ 可以通过肽和细胞色素的电子转移形成小尺寸的 Ag-NP^[39]。 Ag^+ 在生物体内的转化也可能是 Ag-NP 在软体动物体内具有更高 *NBSAF* 的原因。

进一步使用公式(3), 计算了从软体动物到海洋鱼类的 *NTTF*。结果表明, Ti-NP 从软体动物到海洋鱼类的 *NTTF* 为 0.28, 而 Ag-NP 在这两个营养级之间的 *NTTF* 为 0.02, 表明 Ti-NP、Ag-NP 在本研究的 6 种软体动物和 3 种鱼类之间没有观察到生物放大现象。实际上, 本研究中鱼类样本数量有限, 这使得鱼体内的 MNPs 数量浓度的测定值具有不确定性。此外, 计算 *NTTF* 时, 通常需要基于存在捕食与被捕食关系的两个营养级的生物进行计算。然而, 本研究中鱼类与软体动物的捕食关系不够明确, 3 种鱼类的食物来源包括软体动物、浮游生物等多个物种, 这导致了 *NTTF* 计算值的不确定性。因此, 未来在开展 *NTTF* 的相关研究时, 有必要选择足够数量的高营养级生物与该生物具有主要捕食关系的低营养级生物作为研究对象。

3 结论

(1) 本研究以长江口-杭州湾为目标海域, 分析了该海域 29 个采样点表层沉积物中 Al-NP、Ce-NP、Ti-NP、Zn-NP、Cu-NP、Ag-NP 的污染水平与尺寸分布。沉积物中 MNPs 的数量浓度由高到低依次是 Al-NP > Ce-NP > Ti-NP > Zn-NP > Cu-NP > Ag-NP。Al-NP、Ce-NP 在长江入海口附近的数量浓度较高, 可能是抛光企业废水排放进入海水导致的。软体动物中 Ti-NP 的数量浓度远高于 Ag-NP, Ti-NP、Ag-NP 在软体动物中的粒径均值分别为 (71.6 ± 4.5) nm 和 $(37.2 \pm$

7.4) nm。

(2) Ti-NP 在 6 种软体动物体内的 *NBSAF* 值为 0.98 ± 0.52 , 而 Ag-NP 的 *NBSAF* 值为 19.60 ± 8.93 , 表明小粒径的 Ag-NP 更容易在软体动物体内积累。Ag-NP 和 Ti-NP 在杂色蛤仔、菲律宾蛤仔、缢蛭的 *NBSAF* 显著高于其余 3 种软体动物, 因而在它们体内的积累能力更强。

参考文献:

- [1] YIN X J, LAI Y K, DU Y Q, et al. Metal-based nanoparticles: a prospective strategy for *Helicobacter pylori* treatment[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2023, 18: 2413-2429.
- [2] SHI H B, MAGAYE R, CASTRANOVA V, et al. Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data [J]. *Particle and Fibre Toxicology*, 2013, 10(1): 15.
- [3] CHAVAN S, SARANGDHAR V, NADANATHANGAM V. Toxicological effects of TiO₂ nanoparticles on plant growth promoting soil bacteria[J]. *Emerging Contaminants*, 2020, 6: 87-92.
- [4] REZVANI E, RAFFERTY A, MCGUINNESS C, et al. Adverse effects of nanosilver on human health and the environment[J]. *Acta Biomaterialia*, 2019, 94: 145-159.
- [5] WANG S S, ZHAO M Y, ZHOU M, et al. Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: a critical review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 820-834.
- [6] LIMAN R, ACIKBAS Y, CIĞERCI İ H. Cytotoxicity and genotoxicity of cerium oxide micro and nanoparticles by Allium and Comet tests[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 168: 408-414.
- [7] STĘPNIOWSKI W J, DUREJKO T, MICHALSKA-DOMAŃSKA M, et al. Characterization of nanoporous anodic aluminum oxide formed on laser pre-treated aluminum[J]. *Materials Characterization*, 2016, 122: 130-136.
- [8] SHAH B R, MRAZ J. Advances in nanotechnology for sustainable aquaculture and fisheries[J]. *Reviews in Aquaculture*, 2020, 12(2): 925-942.
- [9] SHINGALA J, SHAH V, DUDHAT K, et al. Evolution of nanomaterials in petroleum industries: application and the challenges[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2020, 10(8): 3993-4006.
- [10] D'AGATA A, FASULO S, DALLAS L J, et al. Enhanced toxicity of "bulk" titanium dioxide compared to "fresh" and "aged" nano-TiO₂ in marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*)[J]. *Nanotoxicology*, 2014, 8(5): 549-558.
- [11] SAIDANI W, SELLAMI B, KHAZRI A, et al. Metal accumulation, biochemical and behavioral responses on the Mediterranean clams *Ruditapes decussatus* exposed to two photocatalyst nanocomposites (TiO₂ NPs and AuTiO₂NPs)[J]. *Aquatic Toxicology*, 2019, 208: 71-79.
- [12] SUREDA A, CAPÓ X, BUSQUETS-CORTÉS C, et al. Acute exposure to sunscreen containing titanium induces an adaptive response and oxidative stress in *Mytilus galloprovincialis*[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 149: 58-63.
- [13] RECORDATI C, MAGLIE M D, BIANCHESSI S, et al. Tissue distribution and acute toxicity of silver after single intravenous administration in mice: nano-specific and size-dependent effects[J]. *Particle & Fibre Toxicology*, 2015, 13(1): 12.
- [14] ABDOLAHPUR MONIKH F, CHUPANI L, ARENAS-LAGO D, et al. Particle number-based trophic transfer of gold nanomaterials in an aquatic food chain[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 899.
- [15] NABI M M, WANG J J, ERFANI M, et al. Urban runoff drives titanium dioxide engineered particle concentrations in urban watersheds: field measurements[J]. *Environmental Science: Nano*, 2023, 10(3): 718-731.
- [16] WU S M, ZHANG S H, GONG Y, et al. Identification and quantification of titanium nanoparticles in surface water: a case study in Lake Taihu, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121045.
- [17] AZIMZADA A, JREIJE I, HADIOUI M, et al. Quantification and characterization of Ti-, Ce-, and Ag-nanoparticles in global surface waters and precipitation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(14): 9836-9844.
- [18] CERVANTES-AVILÉS P, KELLER A A. Incidence of metal-based nanoparticles in the conventional wastewater treatment process[J]. *Water Research*, 2021, 189: 116603.
- [19] DAI H L, HAN T, CUI J T, et al. Stability, aggregation, and sedimentation behaviors of typical Nano metal oxide particles in aqueous environment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 316: 115217.
- [20] LI G X, LIU X, WANG H, et al. Detection, distribution and environmental risk of metal-based nanoparticles in a coastal bay[J]. *Water Research*, 2023, 242: 120242.
- [21] TOU F, WU J Y, FU J Q, et al. Titanium and zinc-containing nanoparticles in estuarine sediments: occurrence and their environmental implications[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142388.
- [22] SUN Y, YANG Y, TOU F Y, et al. Extraction and quantification of metal-containing nanoparticles in marine shellfish based on single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry technique[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127383.
- [23] ZHOU Q F, LIU L H, LIU N, et al. Determination and charac-

- terization of metal nanoparticles in clams and oysters[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 198: 110670.
- [24] GRASSO A, FERRANTE M, MOREDA-PIÑEIRO A, et al. Dietary exposure of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) from canned seafood by single particle ICP-MS: balancing of risks and benefits for human health[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 231: 113217.
- [25] 占发旺, 谢家桢, 郑江玲, 等. 长江口-杭州湾海洋生物中双酚A和三氯生的浓度分布特征[J]. *中国环境监测*, 2023, 39(4): 71-78.
- [26] 冉茂霞, 莫晓, 史永富, 等. 东海三门湾主要海产品中典型重金属累积状况[J]. *生态毒理学报*, 2024, 19(2): 349-358.
- [27] ABDOLAHPUR MONIKH F, CHUPANI L, ZUSKOVÁ E, et al. Method for extraction and quantification of metal-based nanoparticles in biological media: number-based biodistribution and bioconcentration[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(2): 946-953.
- [28] YU Q, ZHANG Z Y, MONIKH F A, et al. Trophic transfer of Cu nanoparticles in a simulated aquatic food chain[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 242: 113920.
- [29] DE LA CALLE I, MENTA M, KLEIN M, et al. Towards routine analysis of TiO₂ (nano-)particle size in consumer products: Evaluation of potential techniques[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 147: 28-42.
- [30] LIU L, YANG P F, LI J Y, et al. Temperature-controlled cross-linking of silver nanoparticles with diels-alder reaction and its application on antibacterial property[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 403: 435-440.
- [31] LAHTINEN K, KÄÄRIÄINEN T, JOHANSSON P, et al. UV protective zinc oxide coating for biaxially oriented polypropylene packaging film by atomic layer deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 570: 33-37.
- [32] DING K B, LIANG S X, XIE C D, et al. Discrimination and quantification of soil nanoparticles by dual-analyte single particle ICP-QMS[J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(30): 10745-10753.
- [33] ALAM M, ALSHEHRI T, WANG J J, et al. Identification and quantification of Cr, Cu, and As incidental nanomaterials derived from CCA-treated wood in wildland-urban interface fire ashes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130608.
- [34] 吕行行. 长江口盐水入侵的预报精度提升及其对人类活动的响应[D]. 上海: 华东师范大学, 2020.
- [35] 龙克树. 黔北新民铝土矿中稀土富集地质特征及其富集机制研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020.
- [36] LEVY M, LUCIANI N, ALLOYEAU D, et al. Long term in vivo biotransformation of iron oxide nanoparticles[J]. *Biomaterials*, 2011, 32(16): 3988-3999.
- [37] CORAMI F, ROSSO B, ROMAN M, et al. Evidence of small microplastics (<100 μm) ingestion by Pacific oysters (*Crassostrea gigas*): a novel method of extraction, purification, and analysis using Micro-FTIR[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 160: 111606.
- [38] DAI L N, SYBERG K, BANTA G T, et al. Effects, uptake, and depuration kinetics of silver oxide and copper oxide nanoparticles in a marine deposit feeder, *Macoma balthica*[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1(7): 760-767.
- [39] VASYLEVSKYI S I, KRACHT S, CORCOSA P, et al. Formation of silver nanoparticles by electron transfer in peptides and c-cytochromes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(21): 5926-5930.

(本文编辑: 胡莹莹)