



纳米科学与技术

生产与工作场所纳米颗粒 暴露监测指南

陈春英 陈 瑞 白 茹 赵宇亮 编著



科学出版社



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

生产与工作场所纳米颗粒暴露监测指南

陈春英 陈 瑞 白 茹 赵宇亮 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

纳米颗粒暴露现场的安全问题,是纳米科技走向产业化必须面临的核心问题,也是科技发达国家在可持续发展战略中,最为重视和优先考虑的问题。

我国正处在从纳米科技大国向纳米科技强国转化的关键时机,纳米技术相关产业的发展,是衡量这个转化过程是否成功的关键。为了支撑这个转化过程,我们在过去十余年的研究工作基础上,结合国际上的相关进展,在本书中针对生产场所以及工作场所中纳米颗粒的暴露监测以及相关安全性所涉及的各个方面,进行了系统全面的论述。首先,综述了生产场所以及工作场所中纳米颗粒暴露的相关知识,包括现场环境中颗粒物的表征方法、典型纳米材料生产现场的颗粒物暴露国内外重要研究进展等。其次,对暴露现场监测中的具体策略、技术方法和仪器设备进行了详细的阐述。最后,针对纳米颗粒暴露现场的风险评价和安全防护,根据已有的研究结果给出了不同纳米材料的空气暴露剂量阈值(建议值),提出了指导建议与操作方法。此外,本书附录部分还提供了近年来国内在纳米安全前沿领域产出的重要研究成果摘要。

本书可为相关专业的研究生与本科生、纳米科技领域的科研人员、气溶胶科学领域的研究人员、预防与劳动卫生工作者等提供参考,尤其是为我国纳米生产相关企业、政府监督管理部门在制定相关政策法规、建立纳米产业安全措施与防护方法上提供科学依据。

图书在版编目(CIP)数据

生产与工作场所纳米颗粒暴露监测指南/陈春英等编著. —北京:科学出版社,2015.9

(纳米科学与技术/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-045860-5

I. ①生… II. ①陈… III. ①纳米材料-超微粒子-有害物质-环境监测-指南 IV. ①X83-62②R134-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 226642 号

责任编辑:杨 震 刘 冉 / 责任校对:郑金红

责任印制:肖 兴 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 9 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 9 月第一次印刷 印张:12 3/4

字数:260 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

纳米科学技术是步入 21 世纪以来,一直受到人们广泛追捧的科技“宠儿”。纳米是一种几何尺寸的度量单位,1 纳米=百万分之一毫米。纳米技术是一门交叉性很强的综合学科,研究的内容涉及现代科技的广阔领域。与物理学、化学、材料学、生物学、电子学、力学等学科相互渗透,其中纳米材料的制备和研究是整个纳米科技的基础。在一定条件下,颗粒物质会随着尺寸的变小,能引起宏观物理性质上的变化,这被称作小尺寸效应,同时,纳米颗粒本身能够产生一系列新奇的性质上的变化,这些特有的性质可用于科技发展的方方面面。随着纳米科技的迅猛发展,各种人造纳米材料已经在医药、化妆品和电子等产品中广泛使用,而以商业性为目的的纳米相关材料的工业化生产与加工规模在逐渐增大,也已经越来越广泛。任何事物的出现与发展都有其两面性,纳米科技也不例外。那么随着纳米科技发展会带来哪些安全性上的问题呢?

总体来说,纳米科技还没有完全成熟,未来的发展与成熟还具有很大的不确定性。与纳米相关原材料及产品生产和加工现场颗粒物释放与暴露,已成为国内外政府部门以及企业管理人员高度关注的问题。与生产和实验室制备等直接相关的是处于工作一线的广大劳动人员,他们处于纳米科技的前线,属于最容易产生高暴露风险的人群。如果能够特异性降低此特定人群的风险概率,则可以从纳米科技全局上,大大增加纳米科技安全性系数,降低人们极端情况下的风险暴露概率,避免产生由现场暴露引发的健康危害及其对纳米科技可持续发展的损害。

其实,大气可吸入颗粒物污染本身就包括纳米级颗粒物的污染问题,并日益引起各国的高度重视。大气环境科学研究已侧重于针对 $PM_{2.5}(\leq 2.5 \mu m)$ 甚至超细颗粒物(纳米)对环境的危害研究,同时,人们早已意识到大气超细颗粒物污染与心血管疾病之间的重要联系。类似于大气污染,不同工业生产现场存在不同程度的气溶胶污染,众多工作环境中存在粉尘或纳米级颗粒物的污染,如广为人知的吸入金属加工过程中的金属烟雾,能使工人患帕金森病的概率大大高于普通人;诸如煤矿、钛白粉厂、矿石厂和石棉相关企业由长时间吸入粉尘而造成的矽肺、肺气肿或肺癌等肺病早已为人所熟知。另外,2014 年 8 月发生的昆山中荣金属制品有限公司抛光二车间特别重大铝粉尘爆炸事故,从现场颗粒释放暴露影响健康的问题直接上升到了重大生产责任事故,令人痛心。这与企业对粉尘颗粒的控制缺乏必要

监测,没有及时清理工艺设备或通风系统中的粉尘,金属粉尘悬浮于空中聚集到一定程度时,达到爆炸浓度极限密切相关。纳米生产相关现场可能存在类似的问题,由于纳米颗粒的特殊性,不仅需要考虑呼吸暴露,同时需要考虑通过其他路径产生的暴露方式,比如皮肤污染。在某些实例中,已经发现不能明显区分纳米颗粒与其他污染物造成的暴露以及潜在的健康危害,如果不能正确地表征纳米颗粒物的释放与暴露情况,则很容易造成错误的结论。评价方法的空白使人们很容易把其他因素引起的综合效应,一概归咎于纳米颗粒。因此,针对纳米生产与工作现场颗粒暴露情况的研究工作,可以正确地评估纳米颗粒的释放和空气动力学行为,为建立合理的职业防护方案提供技术指导,为建立纳米颗粒职业暴露阈值提供重要依据。使纳米科技更贴近实际,不至于重走新兴技术出现就易被“妖魔化”的老套道路。

目前,针对纳米生产场所以及现场安全生产和职业防护的相关管理规范、政策或指南在国内几乎是空白。基于这种现实情况,本书从社会实际需求与科学技术发展的角度,根据自己的研究成果,综合了世界范围内特别是欧盟、美国与日本的经验总结,编著形成了《生产与工作场所纳米颗粒暴露监测指南》一书。本书定位于基础与应用相结合,总体分为七章,主要涵盖以下内容,首先综述了纳米颗粒现场暴露的相关知识,探讨现场监测的必要性,包括现场颗粒的具体表征方法总结,同时对已有典型纳米颗粒的现场研究成果进展进行分类总结;其次,对暴露现场监测中的具体策略、方法和仪器进行了尤为详尽的阐述,涵盖具体策略、现场监测实施步骤及监测结果录入表格信息等,以期让现场监测人员能够在实际工作中灵活运用,获得生产与工作场所纳米颗粒的环境释放与团聚行为的动态变化规律,为后续建立相应的职业防护和职业风险评估提供基础数据。最后,本书针对纳米颗粒暴露现场的风险评估和安全防护,给出了具体的指导建议与操作方法。此外,本书汇聚了近年来我国在纳米安全领域所做出的创新成果,这些成果为纳米颗粒暴露的现场安全研究提供必要的毒理学与安全性评价的知识,纳米安全的知识体系是建立科学客观评价纳米产品安全性的基石。

在全球化发展的今天,高科技的健康稳定发展代表了一个国家、一个民族的希望,而高科技发展过程中可能遇到的某些问题不是一国一己所能解决的。作为纳米科技从业人员,自身能力与知识都是有限的,我们希望能在纳米颗粒暴露现场监测与评估方面抛砖引玉,与国内外同行一道,建立相应的理论与规范,为纳米科技的发展保驾护航。

本书由国家纳米科学中心陈春英、陈瑞、白茹、赵宇亮等研究人员共同起草编写,总结了我们过去十余年的研究成果,吸取了国际上的重要研究进展,汇聚了科研人员多年来的工作与思考。近几年来,作者的研究工作得到了科技部重大研究

计划、国家自然科学基金、中国科学院和欧盟第七框架纳米安全研究项目的支持,得到了国内众多专家学者的指教和帮助,在此一并表示感谢。在本书即将出版之际,对参与本书编写和整理以及相关生产现场工作的所有老师和同学表示衷心的感谢!感谢在书稿的编辑和出版过程中付出辛苦努力的杨震编辑和刘冉编辑。

由于纳米生产场所以及纳米相关工作场所的现场监测及安全性评价与风险评估在国内外都尚处于起步阶段,新的研究结果与知识理念不断涌现,同时也限于作者的学术水平,书中难免有遗漏、偏颇甚至错误之处,敬请读者批评指正。

作者

2015年9月

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 总述	1
1.1 什么是纳米颗粒/纳米材料?	2
1.2 为什么要进行暴露评价?	2
1.3 何谓潜在的风险?	3
第 2 章 暴露现场纳米颗粒表征	4
2.1 纳米颗粒表征	4
2.1.1 概述	4
2.1.2 纳米颗粒表征面临的挑战	4
2.1.3 纳米颗粒理化性质	5
2.1.4 表征方法	6
2.1.5 总结	11
2.2 纳米颗粒的聚集与团聚	12
第 3 章 纳米颗粒暴露途径与暴露事件	15
3.1 引言	15
3.1.1 暴露	15
3.1.2 纳米颗粒的潜在暴露	15
3.1.3 暴露评估指标	17
3.2 工作场所暴露途径	17
3.2.1 呼吸暴露	17
3.2.2 皮肤暴露	18
3.2.3 经口摄入	18
3.3 典型纳米材料生产场所暴露评估	18
3.3.1 现场纳米颗粒暴露种类	18
3.3.2 碳纳米管暴露及其风险评估	19
3.3.3 富勒烯暴露及其风险评估	25
3.3.4 二氧化钛纳米颗粒暴露及其风险评估	27
3.3.5 纳米复合材料加工过程纳米颗粒暴露及其风险评估	29

第4章 纳米颗粒暴露监测流程及相关仪器	38
4.1 纳米颗粒呼吸暴露监测要点	38
4.1.1 概述	38
4.1.2 区分释放的颗粒物与背景颗粒物	38
4.1.3 颗粒物粒径检测	39
4.1.4 最大可检测颗粒尺寸上限	39
4.1.5 颗粒物释放的时空变化	40
4.1.6 测量参数	40
4.1.7 高长径比的纳米颗粒暴露评估	40
4.2 纳米颗粒现场监测仪器介绍	41
4.2.1 撞击分级采样器	41
4.2.2 锥形元件振荡微量天平	41
4.2.3 扫描电迁移率粒径谱仪	41
4.2.4 静电低压撞击器	42
4.2.5 粒子计数器	42
4.2.6 纳米颗粒表面积浓度监测仪	42
4.3 纳米材料生产过程中潜在颗粒释放评估	43
4.3.1 释放源辨识	43
4.3.2 颗粒数量浓度检测	44
4.4 区域空气采样及个人暴露空气采样	44
4.4.1 区域空气采样	44
4.4.2 个人暴露空气采样	45
4.4.3 其他可选采样	45
4.4.4 质量控制	46
4.4.5 数据分析	46
4.5 空气中人造纳米材料的暴露评价	50
4.5.1 监测指标	50
4.5.2 背景及其他来源的纳米颗粒	51
4.5.3 需要考虑颗粒的大小上限	52
4.5.4 纤维状或高长径比的纳米材料	52
4.5.5 浓度随空间和时间变化	52
第5章 纳米颗粒暴露防护建议	54
5.1 控制方法	54
5.1.1 概述	54
5.1.2 风险控制方法	55

5.1.3	纳米颗粒的过滤	55
5.1.4	技术控制措施	56
5.1.5	其他事项	58
5.2	针对碳纳米管(CNTs)的防护建议	59
5.2.1	工程控制	59
5.2.2	工人教育与培训	62
5.2.3	清洗和处理	62
5.2.4	个人防护服	62
5.2.5	口罩	63
第 6 章	职业暴露风险评价方法	65
6.1	职业暴露因素和风险管理措施	65
6.2	用测量和模拟的方法进行暴露评价	65
6.2.1	概述	65
6.2.2	工作场所暴露评价的分级标准	67
6.2.3	需要的核心信息	67
6.2.4	测量数据的使用	68
6.2.5	测量数据的选择和分析	69
6.2.6	急性暴露	75
第 7 章	总结与展望	78
附录 1	国内纳米安全与暴露现场监测文献汇编	80
附录 2	中英文术语对照表	152
附录 3	生产与工作场所纳米颗粒暴露监测与评估案例	154
附录 4	典型现场暴露监测文献数据汇编	155
附录 5	监测仪器分类汇编	162
附录 6	暴露现场检测数据记录表	163
参考文献		178

第 1 章 总 述

纳米材料(Nanomaterials)因其诸多优异的性能而被广泛应用于微电子、化工、环境、能源、国家安全及生物医学领域。纳米科技正处于飞速发展的阶段,但与此同时,随着纳米材料及其相关产品的大量生产以及在人们生产生活中日渐广泛的应用,使得纳米材料从生产过程到形成产品都有可能进入人们的生活,再经过废弃处理进入环境,在这一完整的生命周期(Life Cycle)内都存在产生职业暴露和人群暴露的风险概率,其可能产生的潜在健康风险日益受到广泛重视。美国国家科技委员会下属的纳米科技委员会(National Science and Technology Council, Committee on Technology, Subcommittee on Nanoscale Science, Engineering, and Technology)于 2011 年 10 月颁布了针对纳米安全领域的美国国家纳米技术计划——环境、健康与安全研究战略,从国家科技战略的角度重视纳米安全研究领域的发展^[1]。欧盟劳动卫生与保护机构(European Agency for Safety and Health at Work)曾在物理、化学、生物及社会心理领域中,遴选了十大潜在影响劳动保护的危害因素,其中三项分别是:①纳米颗粒物和超细颗粒物;②柴油机尾气;③人造矿物纤维,这三项本质上具有相似性,即都属于难溶性颗粒或纤维。其遴选的理由是基于现有的资料得出的普遍结论,纳米材料相关的颗粒物和超细颗粒物具有潜在的健康危害^[2]。

通常情况下,纳米材料在正常使用时,因不产生暴露也就不会引起健康风险,如纳米材料形成复合材料加工成计算机电路板,正常使用电路板时并不会产生纳米材料导致的相应危害。然而,对于各个不同的生产制造环节,这些纳米材料的大批量生产过程,以及含有纳米材料的复合物被加工的过程,如铣削、加工、打磨及研磨等工序,都存在纳米材料对工人潜在的释放暴露风险。为了阐明纳米颗粒的暴露风险并对其进行评估,需要制定规范性的暴露评估流程与方案,从而指导如何实施暴露监测,需要测定哪些数据,需要备案哪些材料,如何分析测量结果以及如何进行结果评估。这些问题的解答与规范性操作可以增强测量间的可重复性(同一地点不同时间的监测),或不同地点测量间数据的可比性,同时增强监测结果的有效性和结论的说服力。

本指南综述了针对纳米材料生产加工过程中进行暴露监测的相关事项,包括已有方案,纳米颗粒暴露方式与暴露事件,现场相关监测流程及相关防护研究。首先对在阅读本指南时可能遇到的一些共性问题,进行阐释。

1.1 什么是纳米颗粒/纳米材料?

纳米颗粒通常是指至少一个尺度处于纳米级大小的颗粒,根据 ISO /TR 27628 定义,纳米颗粒是直径(可以从几何学、空气动力学、迁移率、投影面积甚至其他方法计算得到)小于 100 nm 的颗粒。这些颗粒的来源可能是自然产生,如火山灰、海风等;也可能是人类生产生活产生,比如纳米材料产品、香烟燃烧、柴油机尾气、切割和焊接产生的烟雾及燃烧等。人造纳米颗粒(Engineered Nanoparticles)是指人为加工或设计获得的具有独特性状的纳米颗粒。纳米材料是泛指外部尺寸或内部结构在纳米级大小的材料,不同于非纳米级的同类物质,纳米材料/纳米粒子具有特有的性状和特征,例如金属或金属氧化物、炭黑、碳纳米管、富勒烯、硅酸盐、有机纳米颗粒或纳米复合材料等。纳米颗粒通常是指单独的颗粒,而不涉及其聚合或团聚后的存在形式,而在现实中,通常将纳米颗粒团聚后的存在状态作为纳米物质,所以纳米颗粒包含了团聚或聚合后存在的情况。

通常情况下,纳米颗粒的暴露途径分为呼吸道吸入、皮肤接触或者消化道摄入,而通过呼吸进入人体是工作场所最为可能的暴露方式。流行病学研究发现超细颗粒物可以引起肺部疾病、免疫系统及心血管系统损伤,所以,呼吸暴露是当前的研究热点。

纳米颗粒暴露主要分为职业暴露、消费品暴露及环境暴露。其中,职业暴露是纳米颗粒暴露中剂量最高、危险系数最大的环节,例如气相合成或者在粉末状材料运输包装等工作过程。当然,在清洁和维护过程或者纳米材料生命周期中的其他阶段也可能造成人体暴露,比如使用油漆、涂料时的喷雾操作,切割或锯铣纳米复合材料过程,以及材料废弃、丢弃过程。

通常如二氧化钛或者炭黑等材料都是工业化生产,这些材料产生纳米气溶胶后的成分及性质都相对比较均一,而很多情况下现场有多种材料的合成,所以环境气溶胶中的颗粒成分复杂且变化很大。在研究纳米材料的环境暴露时,需要同时考虑不同来源的纳米颗粒成分,例如,柴油机车尾气、交通、加热设备、高温装置,甚至环境中其他非纳米颗粒产生源,如沙尘等。

1.2 为什么要进行暴露评价?

为了使纳米科技能够得到广泛认可,需要对可能产生的释放、暴露情况进行风险评估,相关暴露风险及预防控制知识对于风险评估和管理极其重要,当然,没有暴露就不会有风险。暴露评价通常是基于多个原因开展,首先,揭示暴露产生的释放源并对释放过程进行表征;其次,评估防护措施的有效性;第三,检测是否符合相

关职业防护暴露阈值或者自定的参考标准;暴露评价也可用于建立释放暴露研究模型。总之,暴露评价的目的决定了评价过程中所采取的程序、实施过程及后续结果的判定。

1.3 何谓潜在的风险?

纳米材料相对于大尺寸材料具有很多不同的特性,一些研究表明,纳米颗粒/材料比微米大小的材料对健康具有更大的危害,这些危害可能存在于纳米材料整个生命周期的不同阶段,比如工人可能在生产、运输、储存或废弃处理阶段受到暴露;消费者可能在使用过程中暴露于纳米材料;纳米材料可通过释放进入环境,如工作环境、家庭、室外等;另外,进入外界环境的纳米材料可能会对土壤、水源、空气及动植物产生影响,环境污染同样可影响人体健康。纳米科技是一场影响社会与经济的科技革命,新技术可以解决问题,同样也可能产生新的潜在风险,形成负面的社会认知。科学家与社会学家应该鼎力合作,共同正确处理纳米材料风险暴露问题。

总之,纳米科技的发展既存在机遇,同时又迎接新的挑战。纳米颗粒现场释放暴露评估是纳米安全研究的前沿领域,必须从负责任的角度做好相关研究工作,建立科学评估规范和防护方法,为纳米安全性研究提供理性指导,从而真正让纳米科技服务国家,造福人类,这也是我们科学工作者的社会责任。

第 2 章 暴露现场纳米颗粒表征

2.1 纳米颗粒表征

2.1.1 概述

从基础研究到应用研究,从产品的生产、加工到商业化,纳米颗粒的物理化学性质表征都起着重要作用,也面临巨大挑战,例如,当气溶胶中混有纤维状颗粒时,就不能简单使用适于球形颗粒表征的仪器进行相关表征。此外,化学成分相近的纳米颗粒也可能导致截然不同的健康效应。与其他化学物质类似,纳米颗粒的物理化学性质是研究其安全性的重要参数,需详细阐明。从实验研究到安全性评价,以及制定的安全性评估方法,最终是为了降低纳米颗粒暴露风险,保护环境安全和人类健康。

已有研究表明,与宏观尺度的材料相比,具有相同化学组分的纳米材料拥有不同的理化特性,这与纳米颗粒的尺寸、形状和表面特性有关。因此,需要对纳米颗粒进行详细的物理化学性质表征,这也是研究纳米颗粒安全性的前提条件。对于使用不同制备方法得到的相同纳米材料,更加需要详细的表征以阐明不同方法以及引起的生物效应之间的差异,例如碳纳米管(Carbon Nanotubes),可以通过多种方法制备,且形状差异很大,引起的毒理学效应也不同^[3,4]。Zuin 等强调,对碳纳米管、富勒醇、金属氧化物(如二氧化钛、氧化铁)、二氧化硅、量子点(Quantum Dot)等纳米材料的毒性研究,需要对其理化性质进行详细表征,然后再研究其产生的生物效应^[5]。在理想情况下,纳米材料的生物效应研究应当以详细的理化性质数据为基础。

2.1.2 纳米颗粒表征面临的挑战

1. 纳米颗粒的理化性质表征是其毒性评估的前提

毒性研究中只需使用少量的纳米颗粒,这就要求所选用的纳米颗粒具有代表性,可以代表整体样品的性质。例如 Powers 等详细讨论了研究中粉末样品的取样、制样、常见错误以及解决办法^[6]。在暴露前对纳米颗粒进行物理化学性质表征,在液体中分散或通过气溶胶形式分散的纳米颗粒,它们的性质会随着时间的和周围环境的变化而变化,这些性质在进行毒性研究时也会不断发生改变。因此,在不

同实验阶段对纳米颗粒的表征对于理解纳米颗粒的暴露特性非常重要。此外,纳米颗粒在干或湿的介质中都容易团聚,其尺寸、表面积、浓度和尺寸分布是毒理学评价的重要参数,需要根据实际暴露情况进行实时检测^[7,8]。

2. 纳米颗粒在时间与空间变化时的性质表征

在纳米颗粒的生产或者供货环节对其进行表征是获得理化参数最直接和最易实现的方法,然而对于环境中的纳米颗粒,这些数据不能完全代表材料的特性,例如不能完全代表颗粒在空气中或在体内、体外生理环境中的特性。如果完全依赖初始的表征数据,将极大地限制结果的可比性和可信度。

对实验前、中、后三个阶段的纳米颗粒进行表征,可以为剂量-效应以及由材料特性所产生的作用提供高质量的数据支撑。其中实验后进行的表征尤为重要,因为它体现了实验前后纳米颗粒理化性质的变化,包括团聚、生物分子的物理吸附或化学吸附、表面化合物的变化等。因此,有必要增加实验后表征的数据。但在多数情况下,实验中进行的表征对于比较实验结果更为重要。

以下将详细介绍纳米颗粒的表征方法,目前面临的挑战是纳米颗粒成分通常含量较低,可能低于仪器的检测限;同时,还需要考虑纳米颗粒在空间及时间分辨率下的分布情况。

2.1.3 纳米颗粒理化性质

评估纳米颗粒风险前,需根据理化特性可能引起的结果确定要检测的理化参数种类,这需要多种表征方法联用来实现,以支持材料的质量控制、暴露、毒性和风险评估。通常在气溶胶暴露评估中使用的方法是检测纳米颗粒在工作场所和环境中的质量浓度,该方法使用抽气泵将样品抽滤到采样膜上进行测定,这不是评价纳米颗粒暴露的最好方法。纳米毒理学研究表明,质量浓度不是评估纳米颗粒吸入毒性的最适参数。目前环境领域设计的监测仪器适用于 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$ 等,不适用于精确检测空气动力学直径小于 $1\mu m$ 的颗粒浓度。后续研发的监测仪器逐渐使用其他指标来表征纳米颗粒气溶胶,除质量浓度外,还包括纳米颗粒的数量和表面积,以及与颗粒形状相关的测量参数。

研究纳米颗粒毒性效应时,其理化性质对结果和结论具有关键作用。2005年,国际生命科学院研究基金会/风险科学院召集专家工作组,推荐了人造纳米材料风险评估中的理化性质参数种类,如颗粒的粒径、粒径分布、团聚状态、形状、晶体结构、化学组成、表面积、表面化学物质、表面电荷和多孔性^[9]。随后,欧洲化学生态毒理学和毒理学会于2005年11月召开了旨在加强颗粒表征工作的研讨会,会议指出,众多理化参数可影响纳米颗粒的毒性,包括化学组成、溶解性、表面积和表面特性、粒径、粒径分布以及颗粒形状,这些参数在很大程度上决定了纳米材料