



纳米科学技术大系
纳米安全性丛书

金属纳米材料 生物效应与安全应用

陈 真 孙红芳 赵宇亮 著



科学出版社
www.sciencep.com

纳米科学技术大系

纳米安全性丛书

-25

金属纳米材料生物效应 与安全应用

陈 真 孙红芳 赵宇亮



TB383

C655

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书分为4章,分别介绍纳米银、纳米铜、纳米锌、水溶性量子点共4种纳米材料的毒理学效应和安全性评价。内容涵盖这4种纳米材料的表征、应用和生物学效应研究。重点阐述了金属纳米材料与生物体间的相互作用,包括在体动物毒性、离体细胞毒性,对机体代谢及生态环境的影响,并通过对比不同粒径和表面性质的金属纳米颗粒的毒理学效应,阐述了尺寸效应和表面效应在金属纳米毒理学中所扮演的重要角色。

本书可供金属材料、生物、医学等领域相关专业的本科生、研究生和教学科研人员参考和阅读。

图书在版编目(CIP)数据

金属纳米材料生物效应与安全应用/陈真,孙红芳,赵宇亮著. —北京:科学出版社,2010

(纳米科学技术大系/白春礼总编·纳米安全性丛书/赵宇亮主编)

ISBN 978-7-03-028275-0

I. 金… II. ①陈…②孙…③赵… III. 金属材料:纳米材料-安全性-研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 132180 号

责任编辑:杨 震 张淑晓 沈晓晶 / 责任校对:张怡君

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

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>

北京佳信达欣艺术印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年7月第 一 版 开本:B5 (720×1000)

2010年7月第一次印刷 印张:13

印数:1—2 200 字数:242 000

定价:50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《纳米科学技术大系》编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩
总 编 白春礼
副总编 朱道本 解思深 范守善 侯建国 林 鹏
编 委 (按姓氏汉语拼音排序)
封松林 顾 宁 汲培文 李亚栋 梁 伟
梁文平 刘 明 强伯勤 万立骏 王 琛
薛其坤 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植
郑兰荪 周兆英 朱 星

《纳米安全性丛书》编委会

顾 问 白春礼 朱道本 刘元方 解思深 强伯勤
叶朝辉 陈和生 柴之芳 俞梦孙 张先恩
主 编 赵宇亮
编 委 (按姓氏汉语拼音排序)
曹竹安 常雪灵 陈春英 丰伟悦 高 滋
顾 宁 贾 光 金朝霞 雷 皓 李世普
李文新 廖明阳 任红轩 孙红芳 唐 萌
王 琛 王海芳 王友法 肖 杭 邢更妹
杨祥良 张 钧 张智勇 郑玉新 周平坤

《纳米科学技术大系》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、形成体系并实践，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时间和精力，更重要的是要有自己的学术思想和对这个学科领域的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。

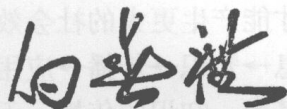
兴起于 20 世纪后期的纳米科技，给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前，各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国，纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此，国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学技术大系》，力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性，全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标，将涵盖纳米科学技术的所有领域，全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识；并长期组织专家撰写、

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，为提高全民科学素养做出贡献。

我代表《纳米科学技术大系》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所有同仁们。

同时希望您，尊贵的读者，如获此书，开卷有益！



中国科学院常务副院长

国家纳米科技指导协调小组首席科学家

二〇〇九年四月于北京

《纳米安全性丛书》序

我国科学家的高水平研究成果，大部分发表在国外的影响力学术刊物上。长期以来，最新知识总是在精通英语的发达国家首先传播，被他们的企业优先应用，率先开发出新性能、更安全的新产品，迅速占领发展中国家（如我国）的市场。我们之所以总是不得不跟踪别人的技术，自己缺乏技术创新能力，这是最重要的原因之一。在全球化的国际竞争中，这种局面不改变，中国的产业界和学术界将永远处于劣势地位。如何改变这种现状，是我们这个被叫做“科学家”的群体，应该承担的社会责任。

由于我们的母语不是英语，要求中国的企业家、负责产品设计和技术开发的研究人员以及科技管理部门和政策制定部门的政府工作人员，及时跟踪阅读国际学术刊物的相关英语论文，不是一个很现实的解决方案。因此，如果各个领域都有人组织专家，及时收集整理、归纳分析该领域的最新研究成果，不断编写出版成体系的中文书籍，把最新的知识提供给国内的需求者，如教育工作者，在学的研究生、大学生、中学生，产业界的新产品研发者，政府管理人员、政策制定和执行人员，科学普及者，基础科研人员，技术研发人员等，就会大大缩短有效利用最新科学研究成果来发展先进技术的周期，有助于我们抢占先机，在全球化的国际竞争中，占据有利地位。

这套《纳米安全性丛书》就是基于这个想法的一次尝试。

从国家利益来讲，基础研究不仅需要在国际公认的高水平学术刊物发表高质量研究论文，也应该为国内纳税人及时提供系统的知识财富，尤其是便于那些国际化程度还不很高的大量的中国企业尽早使用。

因此，我们在完成国家“973”项目研究的同时，组织全国十余个研究机构的一线科研人员收集整理国内外陆续发表的与纳米安全性相关的最新资料，近百人参与了这套（10本）纳米安全系列中文书籍的编写工作。我们希望这套丛书能够为读者提供最为广泛的纳米材料的毒理学知识和安全性应用的基础知识，其内容涵盖在我国大规模生产和使用的纳米材料、生产规模还不小但是安全性争议很大的纳米材料、自然界没有而是完全人造的纳米材料等。

纳米产品和纳米技术的安全性问题正在成为发达国家限制“市场准入”的策略。中国能否抢先制定、提出各种纳米材料和产品的安全指标，事关巨大国家利益。要实现这一点，就必须率先获取充分的基础研究数据，培养和建立我国在纳米安全领域的高水平专业队伍。我们希望这套资料，能够为保障国家纳米科技整

体发展所需的安全性和国际竞争力做出贡献。

经过四年多的努力，春天的播种在秋天里有了收获，现在把它们献给国内读者，供研究生、本科生、与纳米药物安全性相关领域的科研人员，尤其是纳米产品研发生产的相关企业管理人员、纳米医药销售及使用人员以及政府药品监督管理部门等使用。

感谢国家科技部及时部署的纳米安全性“973”项目(No. 2006CB705600)的支持!感谢“973”项目专家组的智慧和指导!感谢《纳米科学技术大系》提供的这个优秀的平台!感谢《纳米安全性丛书》编委会专家和丛书编写老师、同学们的长期坚持和努力!感谢科学出版社林鹏总编、杨震编辑和张淑晓编辑的辛勤劳动!同时敬请相关专家及广大读者批评指正，并将这套丛书广泛应用于您的基础科研、产品研发和市场开发等工作中。这套丛书将供国家相关部门、国内纳米企业和纳米研究者使用，为我国相关法律法规的制定提供科学依据的同时，也为建立国家的纳米安全性数据库奠定基础，为我国纳米技术产业的可持续发展做出贡献。

赵宇亮

《纳米安全性丛书》编委会

中国科学院纳米生物效应与安全性重点实验室

高能物理研究所

国家纳米科学中心

二〇〇九年十二月于北京

前 言

纳米材料是指三维空间尺度至少有一维处于纳米量级(1~100 nm)的材料,其尺寸介于原子、分子和宏观体系之间。由于其较小的尺度和较大的比表面积,它具有多种不同于常规宏观材料的特殊性质。纳米尺寸物质是联系原子、分子和宏观体系的中间环节。随着纳米科学和纳米技术的飞速发展,凭借着纳米材料所带来的诸多奇特性质,越来越多的纳米物质正在走出实验室,进入人们的日常生活。目前已经实现工业化生产的纳米材料多达上百种,各种形式和性质的纳米尺度物质已经被广泛地应用于化工、涂料、纺织、化妆品、医药制剂等多个领域。然而,随着进入生活中的纳米物质越来越多,人们可能通过误食、吸入、药物注射等多种途径直接或间接地摄入某些具有特殊性质的纳米物质。与常规大尺寸物质相比,具有相同化学组成的纳米物质可能会表现出多种完全不同的生物效应,但目前对纳米材料的健康和环境的效应还知之甚少。为了使纳米科学和纳米技术真正造福于人类,而不是重走“先发展,后治理”的老路,科学家们希望在发展纳米科技的同时,同步开展纳米生物效应和安全性的研究,以便为纳米产业的规模化发展提出前瞻性的意见和建议。

本书对目前被广泛应用的纳米银、纳米铜、纳米锌、水溶性量子点等4种纳米材料的毒理学研究报道进行归纳整理,分别从性质表征、安全性评价、毒理学效应研究等方面阐述尺寸效应和表面效应在金属纳米毒理学中所起的重要作用。由于书中大量的数据结果源于我们实验室前期的研究工作,因此认识水平具有局限性,编写上可能有偏颇甚至错误之处,欢迎读者批评指正。

作 者

2010年1月

1.4.2 纳米银对多种细胞模型的毒性	43
1.4.3 纳米银的分子生物学效应	50
1.4.4 毒性效应机制	51
1.5 纳米银的生态毒性	53
1.5.1 纳米银的环境剂量水平估算	56
1.5.2 纳米银对环境中微生物的影响	57
1.5.3 纳米银对植物的影响	59
1.5.4 纳米银对土壤和水体中浮游生物和鱼类的影响	70
参考文献	73

目 录

《纳米科学技术大系》序

《纳米安全性丛书》序

前言

第 1 章 纳米银的毒理学效应	1
1.1 纳米银的制备	1
1.1.1 化学还原法	2
1.1.2 微生物合成法	5
1.1.3 纳米银的稳定化	7
1.1.4 其他制备技术	13
1.1.5 表面固定化纳米银的制备	16
1.2 纳米银的应用	21
1.2.1 纳米银的抗菌性能	21
1.2.2 纳米银在医疗方面的应用	23
1.2.3 纳米银在生活方面的应用	24
1.2.4 借助纳米银的表面增强拉曼光谱	24
1.2.5 借助纳米银的金属增强荧光	25
1.3 纳米银的生物毒性与安全性评价	25
1.3.1 概述	25
1.3.2 在体生物毒性	28
1.4 纳米银的细胞毒性与机理探索	41
1.4.1 细胞毒性评价方法	41
1.4.2 纳米银对多种细胞的毒性效应	43
1.4.3 纳米银的分子生物学效应	58
1.4.4 毒性效应机制	61
1.5 纳米银的生态毒性	65
1.5.1 纳米银的环境剂量水平估算	66
1.5.2 纳米银对环境中微生物的影响	67
1.5.3 纳米银对植物的影响	69
1.5.4 纳米银对土壤和水体中浮游生物和鱼类的影响	70
参考文献	73

第2章 纳米铜的毒理学效应	87
2.1 纳米铜的表征与分散	88
2.1.1 尺寸表征	88
2.1.2 纯度表征	91
2.1.3 比表面积表征	93
2.1.4 纳米铜的分散	95
2.2 纳米铜的口服毒理学效应	101
2.2.1 纳米铜的急性经口毒性	101
2.2.2 肝损伤	104
2.2.3 肾损伤	106
2.2.4 脾损伤	109
2.3 纳米铜的超高反应活性与其经口生物毒性的关系	112
2.3.1 纳米铜的生物毒性与尺寸的关系	112
2.3.2 尺寸决定铜颗粒的化学反应活性	112
2.3.3 口服纳米铜对体内电解质平衡的影响	114
2.3.4 纳米铜在体内的代谢与清除	116
2.3.5 纳米铜超高反应活性导致代谢性碱中毒和铜离子超载	118
2.3.6 纳米铜毒性的解毒与预防	120
2.3.7 从离体到在体的外推	120
2.4 纳米铜对代谢的影响	121
2.4.1 代谢组学与纳米毒理学	121
2.4.2 纳米铜对内源性代谢物的影响	122
2.5 纳米铜的细胞毒理学效应	132
2.5.1 纳米铜在培养基中的离子化反应	133
2.5.2 纳米铜对人肾小管上皮细胞 (HK-2) 的毒理学效应	138
2.5.3 纳米铜对人肝癌细胞系细胞的毒理学效应	141
2.5.4 纳米铜对肺泡Ⅱ型上皮细胞 A549 的细胞毒性	149
参考文献	151
第3章 纳米锌的经口毒性	156
3.1 纳米锌的表征	157
3.1.1 粒径表征	157
3.1.2 纯度表征	157
3.2 纳米锌的急性经口毒性	158
3.2.1 急性经口毒性	159
3.2.2 对血液学的影响	163

3.2.3 不同尺寸锌颗粒的经口毒性效应比较	165
参考文献	167
第4章 水溶性量子点纳米颗粒的体内分布与代谢途径	170
4.1 水溶性量子点的生物学应用与潜在毒性	170
4.1.1 量子点的生物学应用	171
4.1.2 水溶性量子点的潜在毒性	173
4.2 水溶性 SiO ₂ 包壳量子点的表征	177
4.2.1 尺寸表征	177
4.2.2 荧光光谱表征	178
4.2.3 稳定性表征	178
4.2.4 体内量子点含量与组织分布的表征	179
4.3 水溶性量子点在体内的生物学行为探索	180
4.3.1 水溶性 SiO ₂ 包壳量子点的体内代谢行为	181
4.3.2 水溶性 SiO ₂ 包壳量子点在体内的组织分布	182
4.3.3 水溶性 SiO ₂ 包壳量子点在体内聚集状态的改变	185
4.3.4 体内聚集状态决定代谢途径	189
参考文献	190

到另外一个新的问题：纳米技术是否像化工革命一样造成环境污染、生态破坏以及给人类带来各种疾病。目前，与众多对纳米粒的正面生物效应研究相对的，是对纳米银对人体和环境潜在毒性的担忧。并且由于银离子和纳米银粒子的毒性，其在有机体内的吸收、分布和相互作用研究数据不足，此类产品的使用和处理没有一定的安全规范。虽然目前为减少纳米银对日常使用的纳米科技产品的安全性产生多少影响，一些制造商利用安全无毒的角度考虑，在纳米科技进一步深入人们的生产生活之前，必须对人类的健康和安全以及对人类以外的生物区和生态系统的潜在影响进行一个综合评估，是十分有必要的。认识 and 解决这一问题，也是促进和保护纳米技术健康和可持续发展的必要条件。

1.1 纳米银的制备

近年来，由于过度使用抗生素导致细菌对抗生素的抵抗力增强，而随纳米科技创立的深入，银的抗菌性能又回到了研究的前沿。一方面，纳米银粒子具有较大的比表面积和表面能，抗菌性能远优于普通银粒和银盐，并表现出良好的生物相容性，因而被广泛应用于医药卫生方面。除此之外，研究表明，纳米银具有独特的电学性能、光学性能及催化活性，并可作为表面增强拉曼光谱的基底。因此，关于纳米银的制备和应用得到普遍关注。另一方面，纳米银的抗菌性能

第 1 章 纳米银的毒理学效应

在古代人们就知道,银是一种有效的杀菌剂,可以应用稀释的银盐清洗眼睛来预防性治疗早期的眼部炎症也可将其用于处理烧伤创面等。近几十年来,银的抗菌活性被进一步研究,银盐、可溶性银化合物、含银的离子交换剂、比表面积极大的胶态银等均得到了广泛应用。而到了 21 世纪,学科交叉、纳米科技迅速发展,纳米银已经逐渐渗透到我们的日常生活中,如纺织品、洗涤和洗浴用品、容器餐具、婴儿用品、除臭剂、加湿器、空调、冰箱、洗衣机以及水质净化等。另外,随着纳米技术和纳米材料在医学领域的渗透,纳米银作为抗菌材料在医用导管、手术器械、牙科抗菌材料、生殖健康、计划生育用具以及创伤敷料等方面的应用也日趋广泛。今后,人们在工作和生活中使用和接触纳米材料的机会将越来越多。

在未来的十年里,纳米银科技产品的应用很有可能会进一步急剧增长。而在纳米科技的优点和潜在的巨大经济市场被逐渐意识到的同时,科学家们开始意识到另外一个新的问题:纳米技术是否会像工业革命一样造成环境污染、生态破坏以及给人类带来各种疾病。目前,与众多对纳米银的正面生物效应研究相对的,是对纳米银对人体和环境潜在毒性的忽视,并且由于银离子和纳米银粒子的毒性,其在有机体内的吸收、分布和相互作用等数据不足,此类产品的使用和处理没有一定的安全规范。虽然到目前为止,公众并未对日常使用的纳米科技产品的安全性产生多少质疑,但是从健康和社会安全的角度考虑,在纳米科技进一步深入人们的生产生活之前,对其对人类的健康和安全以及对人类以外的生物区和生态系统的潜在影响做出一个综合性评价,是十分有必要的。认识 and 解决这一问题,也是促进和保障纳米科技健康和可持续发展的必要条件。

1.1 纳米银的制备

近年来,由于过度使用抗生素导致细菌对抗生素的抵抗力增强,而随着纳米科技研究的深入,银的抗菌性能又回到了研究的前沿。一方面,纳米银粒子具有较大的比表面积和表面能,抗菌性能远远优于普通银粒和银盐,并表现出良好的生物相容性,因而被广泛应用于医药卫生方面。除此之外,研究表明,纳米银具有独特的电学性能、光学性能和催化活性,并可作为表面增强拉曼光谱的基底。因此,关于纳米银的制备和应用得到普遍关注。另一方面,纳米银性能的优劣取

决于银纳米粒子的尺寸和形状,因此,如何得到粒径和形态满足应用要求的纳米银,成为纳米银制备研究中的一大难题和重点。

目前,纳米银的制备方法主要有化学还原法、微生物合成法以及光还原和高能射线还原法等。其中,化学还原法的研究最为深入和成熟,应用最为广泛。另外,具有特殊用途的纳米银表面修饰材料以及银-聚合物纳米复合材料的制备也得到重视。这些制备方法将在下文进行详细介绍。

1.1.1 化学还原法

化学还原法是目前制备纳米银胶态溶液最常用的方法。它主要是在液相中,使用适当的还原剂将 Ag^+ 还原成 Ag^0 , 并生长得到纳米银的方法。此法制得的纳米银粒度分布宽、易团聚,因此常需加入适量稳定剂,如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等来降低银颗粒的团聚程度。

纳米银的大小和形貌主要是由其形成过程中的成核速率和核生长速率决定的,而成核速率和核生长速率依赖于反应物浓度、温度、pH、还原剂和稳定剂种类等,因此,可以通过改变这些因素来达到控制产物粒子的大小和形貌的目的。如樊新等^[1]以 NaBH_4 作为还原剂, AgNO_3 为反应前驱物, PVP 为分散保护剂,利用超声振荡并加以剧烈搅拌制备纳米银粉,并采用紫外-可见吸收光谱表征不同反应物浓度、配比条件下得到的纳米银,得到制备纳米银粒子的最佳条件为: AgNO_3 初始浓度 0.2 mol/L; AgNO_3 /PVP 物质的量配比 1 : 1.5; 在 45 °C 下反应时间 30 min。在此最佳条件下获得了粒径分布范围窄、平均粒径为 18 nm、分散性好、纯相立方晶系球形纳米银粉。另外,郭慧尔等^[2]采用鞣酸还原法,得到不同形貌的纳米银结构体,并且发现反应物滴加的先后顺序和 PVP 的加入与否对生成物形貌的影响最大。因此,反应物配比、浓度和表面活性剂等均可极大地影响制得纳米银的粒径、粒径分布和形态。

除了上面提到的 NaBH_4 、鞣酸,常用的还原剂还有水合肼、柠檬酸盐、抗坏血酸盐、二甲基甲酰胺和多羟基化合物等。还原剂的种类和制备工艺也在很大程度上影响纳米银的粒径和稳定性。van Hoonacker 等^[3]比较了使用 NaBH_4 和柠檬酸钠作为还原剂制备的纳米银的大小和稳定性,设计了一系列不同还原剂/ AgNO_3 配比的实验,并通过紫外-可见吸收光谱来表征刚制备的和储存一段时间后的纳米银溶胶。研究表明,使用柠檬酸钠作为还原剂得到的纳米银颗粒较大(直径约为 40 nm),可稳定储存很长时间。而使用 NaBH_4 可以得到更小粒径的纳米银,但是在储存过程中,粒子间有交互成核和 Ostwald 熟化过程发生。

对于大多数化学还原法来说,使用强还原剂如 NaBH_4 , 可以产生粒径较小的单分散的纳米银粒子,但这些小粒子很容易发生团聚,粒径不易控制。而使用弱还原剂如柠檬酸等,不仅还原速率慢,而且得到的纳米银粒径分布范围宽。因

此为了得到粒径可控的纳米银胶体粒子,通常采用两步制备法。该法首先使用强还原剂得到粒径小的均匀纳米银粒子,然后使这些粒子在弱还原剂中进一步还原生长。例如,在 NaBH_4 中还原得到的 20 nm 纳米银晶种,在柠檬酸钠的进一步还原中,生长成为 170 nm 较稳定的纳米银^[4,5]。虽然有报道称用这种方法得到了粒径为 20~45 nm 到 120~170 nm 不等的纳米银,但是产物粒子是多分散的,粒径极不均匀。

为了得到粒径和形态可控、单分散性好的纳米银,人们做了各种努力,改进已有制备方法,研究新技术,以求用最简单、最环保的方法制得所需产物。目前研究的热点主要有三个方面:①研究新的还原剂;②研究新的稳定剂,阻止纳米粒子间的团聚;③研究各种特殊手段,如使用光照、射线、超声等。

在过去的几十年里,绿色化学和化学过程越来越受到人们的重视。在使用传统化学试剂时,往往会伴随着环境毒性和生物危害性。因此,研究纳米银的绿色制备方法吸引了人们的兴趣。寻找可用的无毒、环境友好、可再生试剂等,都是这方面研究的重点课题。从绿色化学角度看,制备过程中可改进的有合成溶剂的选择,环境友好的还原剂和无毒稳定剂的研究发现等。在还原剂的研究方面,近几年主要使用天然产物,如糖类、植物提取液以及细菌、真菌等。

1) 还原糖的使用

众所周知,葡萄糖可以还原银氨溶液得到银单质,该过程称为 Tollens 过程,又称银镜反应。再加上葡萄糖天然无毒、价格低廉、容易获得、生物安全性良好,因而科研工作者考虑在这个反应基础上进行改进来制备纳米银。在近几年中,利用 Tollens 过程一步合成粒径可控纳米银的方法多有报道。例如,Yin 等^[6]采用这种方法,制得了粒径为 20~50 nm 的稳定纳米银粒子。另外,通过控制初始原料配比,也可以得到粒径为 60~80 nm 的纳米银膜^[7]。使用稳定剂,则可得到在 100~1200 nm 范围内粒径可控的稳定纳米银^[8]。

除了葡萄糖,其他的还原糖也可作为还原剂。Libor Kvítek 等^[9]即以 Tollens 过程为基础,使用还原糖一步制得粒径可控的纳米银。反应分别使用 4 种还原糖:五碳醛糖戊醛糖、六碳醛糖葡萄糖、六碳酮糖果糖和二糖麦芽糖,在 pH 12.5、室温 20℃、磁力搅拌条件下进行,反应需时 3~10 min。研究表明,混合物中氨的浓度、还原糖的种类是控制纳米银粒径的主要因素(图 1-1)。反应混合物中氨浓度从 0.2 mol/L 降低至 0.005 mol/L 的过程中,戊醛、葡萄糖和麦芽糖还原得到的纳米银粒径从约 380 nm 减小到约 45 nm(图 1-2)。在氨浓度同为 0.005 mol/L 的条件下,4 种糖的电化学性能和结构不同,导致得到不同粒径的纳米银,其中,果糖还原得到的纳米银粒径约 170 nm,而由葡萄糖得到的粒径仅为 60 nm,这与酮的还原性相对于醛较弱一致;还原糖中碳数目的不同对银的影响不甚明显,戊醛糖试剂也可得到粒径为 60 nm 的纳米银,与葡萄糖相近;

作为二糖的麦芽糖相对于葡萄糖则可得到更小的纳米银粒子，约 45 nm，这种差异主要是由麦芽糖在碱性环境下水解，生成了几乎双倍的葡萄糖，而使得实际还原剂浓度增大引起的。此后，他们又研究了不同 pH 和其他的还原糖——半乳糖和乳糖，得到了粒径为 25~50 nm 的接近单分散的纳米银^[10]。采用这种方法制备纳米银粒子，不需加入任何表面活性剂，简单方便，易于控制，并且得到的纳米银溶胶稳定性良好，可应用于工业生产。

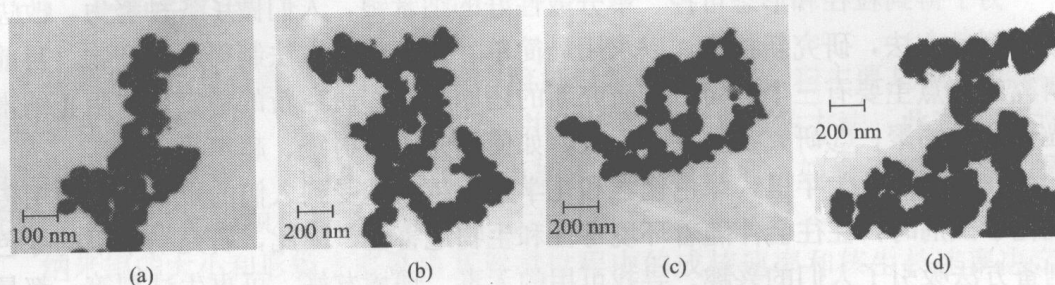


图 1-1 氨初始浓度为 0.02 mol/L (a)、0.05 mol/L (b)、0.1 mol/L (c)、0.2 mol/L (d) 时，使用葡萄糖还原 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 制得的纳米银 TEM 图像^[9]

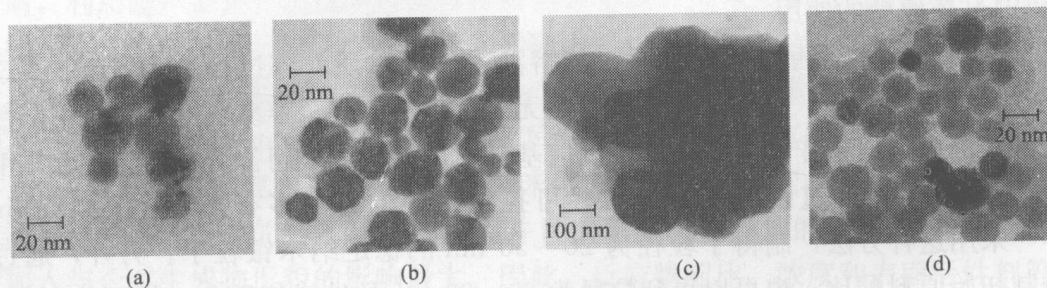


图 1-2 氨初始浓度为 0.005 mol/L 时，使用葡萄糖 (a)、戊醛糖 (b)、果糖 (c)、麦芽糖 (d) 还原 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 制得的纳米银 TEM 图像^[9]

2) 植物提取液的使用

除了还原糖，植物体或植物的浸取液、汁液也可以用来制备纳米贵金属材料。与传统的化学合成方法相比，它具有操作简单、反应温和、无毒副产物排出等优点，且反应原料廉价易得，同时制备的纳米银与生物体又具有很好的生物相容性，因此是一种制备纳米银的绿色合成方法，目前受到了越来越多的科研工作者的青睐。

生物大分子特有的官能团，如位于细胞壁上的肽聚糖基体上的活性基团——糖类中的羟基、氨基酸残基中的羧基等，可以对银离子进行络合吸附，而半缩醛上的自由醛基、还原糖中的羟基，都可以使银离子发生原位还原，再加上基体对

银粒子运动的空间限制,有助于分散和保护纳米银。

在 Shankar 等^[11]的报道中,使用天竺葵叶片提取液在细胞外合成了纳米银。将硝酸银溶液加至天竺葵叶片提取液中后,很快可以观察到银离子的还原,生成高稳定性的纳米银晶体。透射电子显微镜(TEM)显示,纳米银的粒径分布在16~40 nm且组装成拟线形超结构。且使用天竺葵叶片提取液的还原速率要快于使用真菌——尖孢镰刀菌(*Fusarium oxysporum*)的,文章还展望了通过继续的研究和发现,使纳米粒子的生物合成法达到普通化学合成法那样的高速率的前景。

Gardea-Torresdey 等^[12]使用活的紫花苜蓿植物制备纳米银,即将紫花苜蓿的种子除菌后放在富含银的固体培养基中培养生长。X射线吸收光谱和透射电子显微镜研究证实,银被紫花苜蓿的根吸收,并传输到茎,生成的银原子在植物组织中自组装成纳米粒子和各种水平的组合体。由于这是第一个在活生物体内合成纳米银的报道,因此很多机理尚不明确,有待阐明。

Vigneshwaran 等^[13]将生长有真菌——凤尾菇(*Pleurotus sajor-caju*)的红花茎浸泡液加入硝酸银溶液中,置于37℃的黑暗环境中培养10天,制得平均粒径为30.5 nm的均匀球形纳米银粒子。推测其原理为红花提取液中的还原糖将硝酸银还原为纳米银粒子,与此同时,真菌分泌的蛋白质将生成的纳米粒子保护起来,生成蛋白质-纳米银核壳结构。这种方法将植物与真菌结合来制备纳米银。

植物性组分中的葡萄糖、果糖和淀粉等,已被广泛应用于还原金属离子生成纳米材料的过程中;而植物茎、皮等中含有的鞣酸也已被应用于提高反应进程。但目前,直接应用植物体制备纳米银的报道不多,很多机理和应用也尚待阐明,但这种生物方法,不需要添加其他还原剂和表面活性剂,且无毒性副产物、原料价廉易得,具有低成本、低消耗、低污染等各种优点,因此有很好的研究前景。

1.1.2 微生物合成法

随着一些微生物被证实具有还原金属离子的能力,人们意识到可以利用微生物来制备纳米级的单质银。这一新兴方法因具有微生物原料来源广泛、生物还原条件温和、产物纳米颗粒不易团聚以及过程中所需加入的化学试剂和产生的有毒副产物少等特点而备受关注。微生物还原金属离子有两种不同的机理:微生物的酶催化机理和非酶还原机理^[14]。

酶催化过程主要是微生物体所产生的酶(如细胞周质中的氢化酶)起催化作用,作为电子传递体将氢气、甲酸盐等还原性物质的电子传递给金属离子,使之被还原。生物酶催化还原的位点可以在细胞周质中、细胞外表面和细胞体外。不