



纳米科学技术大系
纳米安全性丛书

二氧化硅和氧化锌纳米材料 生物效应与安全应用

丰伟悦 王海芳 等 编著



科学出版社
www.sciencep.com

纳米科学技术大系

纳米安全性丛书

二氧化硅和氧化锌纳米材料 生物效应与安全应用

丰伟悦 王海芳等 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

二氧化硅和氧化锌纳米材料是我国工业生产规模较大的纳米粉体材料。人们对其使用安全性问题极其关注。本书分为两篇,分别介绍了二氧化硅和氧化锌纳米材料的生物效应与安全应用研究进展,各篇首先对相应纳米材料的制备、应用、性质和表征进行了简单的介绍,其次从暴露的方式、整体/器官毒性和机理、细胞毒性和生态毒性等方面就目前的研究进展和研究重点予以介绍。最后,对两种纳米材料的毒性的解决方案,以及今后的相关研究方向进行了探讨。

本书可供研究生、本科生以及与纳米材料研究、生产相关的科研人员、生产管理人员及政府相关监督管理部门使用。

图书在版编目(CIP)数据

二氧化硅和氧化锌纳米材料生物效应与安全应用/丰伟悦,王海芳等编著. —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 978-7-03-026746-7

I. 二… II. ①丰…②王… III. ①氧化硅-纳米材料-安全性-研究
②氧化锌-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020841号

责任编辑:杨震 张淑晓 沈晓晶 / 责任校对:朱光光

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>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年2月第一版 开本:B5(720×1000)

2010年2月第一次印刷 印张:14 3/4

印数:1—2 200 字数:273 000

定价:58.00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，最新的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，率先开发出高性能、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，为我国相关政策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

二氧化硅和氧化锌纳米材料属于新型无机纳米材料，它们具有卓越的体积效应、量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应，展现出特殊的光、电、磁等特性，在橡胶、涂料、光化学、催化和生物医学等领域有着诱人的应用前景。但是，在进行纳米材料的生产、开发和利用的同时，我们也需要就这些新型纳米材料对人类和生态环境的影响予以研究和评估，这是保障纳米产业可持续发展的重要环节。例如，职业接触二氧化硅会导致硅肺，接触氧化锌可能会染上锌铸造热等，那么，材料纳米化后，类似的问题是否会出现？纳米材料进入生物体后，材料独特的物理化学特性是否会引入新的未知的生物反应？这些问题都是与人体健康密切相关的重要问题。迄今，已经有相当多的研究结果发表。《二氧化硅和氧化锌纳米材料生物效应与安全应用》一书整理和总结了相关研究结果，以期对两种纳米材料的安全性研究提供参考。

本书分为两篇，分别介绍二氧化硅和氧化锌纳米材料目前在生物效应与安全性研究方面的进展情况。

第一篇介绍了二氧化硅纳米材料的生物效应与安全性研究工作，共分 8 章。第 1、第 2 章简要介绍了二氧化硅纳米材料的理化特性及应用、制备方法、常用的表征技术及在各行业领域中的应用；第 3 章从纳米材料的应用所涉及的暴露途径介绍了生物体暴露于二氧化硅纳米材料的特点及相应的可能转运途径；第 4~7 章介绍了二氧化硅纳米材料暴露后对肺脏、心血管系统、免疫系统和其他组织器官的影响；第 8 章总结了二氧化硅纳米材料的表面特性与其生物效应的相关性，探讨了降低二氧化硅纳米材料毒性的方案以及纳米材料安全性研究的重点。该部分由中国科学院高能物理研究所的丰伟悦等同志承担编著。

第二篇介绍了氧化锌纳米材料的生物效应与安全性研究工作，共分 8 章。第 9 章介绍了氧化锌纳米材料的制备和表面改性；第 10 章介绍了氧化锌纳米材料的特性与表征技术；第 11 章介绍了氧化锌纳米材料的应用领域；第 12 章介绍了氧化锌和锌离子的毒性，为后面介绍氧化锌纳米材料的毒性和机理分析提供基础；第 13、第 14 章介绍了氧化锌纳米材料在生物体和环境中的转运和初步的细胞和动物毒性研究；第 15 章介绍了氧化锌纳米材料生态毒理的初步研究结果；

第 16 章探讨了降低氧化锌纳米材料毒性的方法、安全合理的职业防护措施、解毒方式以及安全性研究的方向等。该部分主要由上海大学纳米化学与生物学研究所的王海芳等同志承担编著。

作者的研究工作得到了国家自然科学基金和国家“973”计划等有关项目的支持，得到了众多专家学者的指教和帮助，在此一并表示感谢。

限于作者的学术水平，书中有遗漏甚至错误之处，敬请读者批评指正。

丰伟悦 王海芳

2010 年春于北京

目 录

《纳米科学技术大系》序

《纳米安全性丛书》序

前言

第一篇

二氧化硅纳米材料的生物效应与安全应用

| | |
|-------------------------------------|----|
| 第 1 章 二氧化硅纳米材料的理化特性及应用 | 3 |
| 1.1 纳米二氧化硅的理化特性 | 4 |
| 1.1.1 结构特性 | 4 |
| 1.1.2 化学特性 | 4 |
| 1.1.3 光学特性 | 6 |
| 1.1.4 催化特性 | 6 |
| 1.2 纳米二氧化硅的应用 | 6 |
| 1.2.1 在橡胶中的应用 | 6 |
| 1.2.2 在陶瓷制品中的应用 | 7 |
| 1.2.3 在润滑剂中的应用 | 7 |
| 1.2.4 在光学领域中的应用 | 7 |
| 1.2.5 在涂料中的应用 | 8 |
| 1.2.6 在生物学中的应用 | 9 |
| 1.2.7 其他应用..... | 19 |
| 1.3 展望..... | 19 |
| 参考文献 | 19 |
| 第 2 章 二氧化硅纳米材料的制备与表征 | 22 |
| 2.1 纳米二氧化硅的制备..... | 22 |
| 2.1.1 气相法..... | 22 |
| 2.1.2 湿法..... | 23 |
| 2.2 纳米二氧化硅的表征..... | 31 |
| 2.2.1 纳米二氧化硅成分分析..... | 31 |
| 2.2.2 粒径分析..... | 35 |

| | | |
|------------|--------------------------|-----------|
| 2.2.3 | 形貌分析 | 36 |
| 2.2.4 | 结构分析 | 38 |
| | 参考文献 | 39 |
| 第3章 | 纳米二氧化硅的暴露途径与生物转运 | 43 |
| 3.1 | 纳米二氧化硅的暴露途径 | 43 |
| 3.1.1 | 呼吸暴露及肺部沉积 | 43 |
| 3.1.2 | 其他暴露途径 | 46 |
| 3.2 | 纳米二氧化硅的生物转运 | 47 |
| 3.2.1 | 纳米二氧化硅与生物膜 | 48 |
| 3.2.2 | 纳米二氧化硅的生物转运 | 50 |
| | 参考文献 | 52 |
| 第4章 | 纳米二氧化硅的肺脏毒性 | 54 |
| 4.1 | 二氧化硅粉尘表面结构与毒性 | 54 |
| 4.2 | 二氧化硅肺脏毒性的流行病学研究 | 55 |
| 4.3 | 纳米二氧化硅在呼吸系统的沉降、清除和转运 | 56 |
| 4.4 | 纳米二氧化硅致肺脏毒性反应 | 58 |
| 4.4.1 | 自由基致脂质过氧化损伤 | 58 |
| 4.4.2 | 细胞因子与炎症反应 | 60 |
| 4.4.3 | 肺部细胞损伤和凋亡 | 64 |
| 4.4.4 | 肺部纤维化形成 | 66 |
| 4.5 | 纳米二氧化硅与微米二氧化硅毒性作用比较 | 70 |
| | 参考文献 | 72 |
| 第5章 | 纳米二氧化硅的心血管毒性研究 | 77 |
| 5.1 | 二氧化硅致心血管毒性的流行病学研究 | 77 |
| 5.2 | 吸入纳米二氧化硅的肺外转运对心血管系统的潜在危害 | 80 |
| 5.3 | 纳米二氧化硅对心血管系统毒性的研究 | 81 |
| 5.3.1 | 致氧化损伤及血液流变学改变 | 81 |
| 5.3.2 | 致内皮系统紊乱 | 83 |
| 5.3.3 | 对心脏功能及心肌电生理的影响 | 85 |
| 5.3.4 | 血栓性心血管系统疾病 | 89 |
| 5.4 | 展望 | 90 |
| | 参考文献 | 91 |
| 第6章 | 纳米二氧化硅的免疫毒性研究 | 95 |
| 6.1 | 纳米二氧化硅与免疫系统的相互作用 | 95 |
| 6.1.1 | 机体免疫系统识别并清除纳米二氧化硅 | 95 |

| | |
|-------------------------------|-----|
| 6.1.2 纳米二氧化硅的免疫毒性 | 97 |
| 6.2 纳米二氧化硅免疫毒性的主要作用机制 | 102 |
| 6.2.1 自由基损伤学说 | 103 |
| 6.2.2 细胞表面受体介导的二氧化硅毒性 | 103 |
| 6.2.3 溶酶体的通透性改变 | 105 |
| 参考文献 | 105 |
| 第7章 纳米二氧化硅暴露对其他器官系统的影响 | 108 |
| 7.1 纳米二氧化硅暴露对肝肾系统的影响 | 108 |
| 7.1.1 纳米二氧化硅暴露对肾功能的影响 | 108 |
| 7.1.2 纳米二氧化硅引起肝肾细胞的毒性作用 | 110 |
| 7.1.3 纳米二氧化硅引起肝肾组织的氧化性损伤 | 111 |
| 7.2 纳米二氧化硅暴露对神经系统的影响 | 112 |
| 7.2.1 纳米二氧化硅进入神经系统的途径 | 113 |
| 7.2.2 纳米二氧化硅的神经毒性效应 | 114 |
| 7.3 纳米二氧化硅的其他生物效应 | 115 |
| 7.3.1 纳米二氧化硅暴露的生殖遗传毒性初步研究 | 115 |
| 7.3.2 纳米二氧化硅的抗菌作用 | 116 |
| 参考文献 | 116 |
| 第8章 解决方案探索 | 119 |
| 8.1 二氧化硅表面化学与生物效应 | 119 |
| 8.2 纳米二氧化硅毒性消除的化学与物理研究 | 123 |
| 8.2.1 改变纳米颗粒表面的反应基因 | 123 |
| 8.2.2 改变纳米颗粒的表面电荷 | 124 |
| 8.3 纳米二氧化硅的安全防护 | 124 |
| 8.4 纳米二氧化硅损伤的治疗 | 124 |
| 8.5 纳米二氧化硅安全性研究展望 | 125 |
| 参考文献 | 125 |

第二篇

氧化锌纳米材料的生物效应与安全应用

| | |
|----------------------------|-----|
| 第9章 氧化锌纳米材料的制备及表面改性 | 131 |
| 9.1 氧化锌纳米材料的合成制备 | 131 |
| 9.1.1 物理法 | 131 |
| 9.1.2 化学法 | 132 |
| 9.2 ZnO 纳米颗粒的分散和改性 | 138 |

| | |
|-----------------------------|-----|
| 参考文献 | 140 |
| 第 10 章 氧化锌纳米材料的特性与表征 | 143 |
| 10.1 氧化锌的性质 | 143 |
| 10.2 氧化锌纳米材料的性质 | 145 |
| 10.2.1 纳米效应 | 145 |
| 10.2.2 氧化锌纳米颗粒的光学特性 | 145 |
| 10.2.3 氧化锌纳米颗粒的电学特性 | 149 |
| 10.2.4 氧化锌纳米材料的光催化特性 | 152 |
| 10.2.5 氧化锌材料的其他特性 | 153 |
| 10.3 氧化锌纳米材料的表征 | 153 |
| 10.3.1 扫描电子显微镜 | 154 |
| 10.3.2 透射电子显微镜 | 154 |
| 10.3.3 X 射线衍射分析 | 155 |
| 10.3.4 X 射线光电子谱 | 157 |
| 10.3.5 光致发光谱 | 159 |
| 10.3.6 激光粒度分析 | 159 |
| 参考文献 | 161 |
| 第 11 章 氧化锌纳米材料的应用 | 164 |
| 11.1 氧化锌纳米材料的应用概述 | 164 |
| 11.2 取代微米氧化锌的应用 | 166 |
| 11.2.1 橡胶工业中的应用 | 166 |
| 11.2.2 化妆品中的应用 | 166 |
| 11.2.3 涂料中的应用 | 167 |
| 11.2.4 陶瓷中的应用 | 168 |
| 11.2.5 在其他领域的应用 | 168 |
| 11.3 氧化锌纳米材料独特的应用 | 168 |
| 11.3.1 发光材料中的应用 | 168 |
| 11.3.2 光电学中的应用 | 169 |
| 11.3.3 新能源开发中的应用 | 169 |
| 11.3.4 光催化中的应用 | 169 |
| 11.3.5 传感性方面的应用 | 170 |
| 参考文献 | 170 |
| 第 12 章 氧化锌和锌离子的毒性 | 172 |
| 12.1 氧化锌的毒性 | 172 |
| 12.2 锌离子的毒性 | 174 |

| | |
|----------------------------------|-----|
| 参考文献 | 176 |
| 第 13 章 氧化锌纳米材料在生物体和环境中的转运 | 178 |
| 13.1 氧化锌纳米材料的团聚 | 178 |
| 13.2 氧化锌纳米颗粒的生物分布和清除 | 179 |
| 13.3 氧化锌纳米颗粒在生物环境中的转化 | 180 |
| 参考文献 | 182 |
| 第 14 章 氧化锌纳米材料的细胞和动物毒性 | 184 |
| 14.1 氧化锌纳米材料的细胞毒性及其机制 | 184 |
| 14.1.1 氧化锌纳米材料的细胞毒性 | 184 |
| 14.1.2 氧化锌纳米材料细胞毒性的机理 | 187 |
| 14.2 氧化锌纳米材料的呼吸毒性 | 190 |
| 14.2.1 氧化锌纳米材料对肺部细胞的毒性 | 190 |
| 14.2.2 氧化锌纳米材料对小鼠的呼吸毒性 | 191 |
| 14.3 氧化锌纳米材料的经口毒性 | 193 |
| 14.4 氧化锌纳米材料的皮肤毒性 | 195 |
| 14.5 氧化锌纳米材料的免疫毒性 | 196 |
| 14.5.1 氧化锌纳米材料对免疫细胞的毒性 | 196 |
| 14.5.2 氧化锌纳米材料对小鼠免疫系统的损伤 | 197 |
| 14.6 氧化锌纳米材料的遗传毒性 | 198 |
| 参考文献 | 199 |
| 第 15 章 氧化锌纳米材料的生态毒性 | 202 |
| 15.1 氧化锌纳米材料对细菌的毒性 | 202 |
| 15.2 氧化锌纳米材料对原生动物的毒性 | 205 |
| 15.3 氧化锌纳米材料对植物的毒性 | 205 |
| 15.4 氧化锌纳米材料对动物的毒性 | 206 |
| 参考文献 | 208 |
| 第 16 章 氧化锌纳米材料毒性的解决方案 | 210 |
| 16.1 氧化锌纳米材料的尺寸效应和毒理机制 | 210 |
| 16.2 降低氧化锌纳米材料毒性的方法 | 212 |
| 16.3 氧化锌纳米材料的职业防护 | 213 |
| 16.4 氧化锌纳米材料中毒的治疗 | 214 |
| 16.5 氧化锌纳米材料安全性研究的展望 | 214 |
| 参考文献 | 215 |

第一篇

二氧化硅纳米材料的生物 效应与安全应用

