

纳米气溶胶的呼吸毒性研究

李俊纲, 徐晶莹, 李晴暖, 李文新

(中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

关键词: 纳米; 气溶胶; 毒性

随着纳米科技的迅速发展, 纳米材料现已可以规模化生产, 弥散在空气中的纳米颗粒会形成纳米气溶胶(nanoaerosol), 有关纳米气溶胶的毒性问题引起了人们的巨大关注。美国国家行业安全与健康研究所给纳米气溶胶的定义是: 悬浮在气体中的纳米颗粒或纳米颗粒的聚合物所形成的气溶胶, 纳米颗粒聚合物的直径可以大于 100 nm, 但其所包含的纳米颗粒仍可表现出自己的物理、化学和生物性质, 如果纳米颗粒聚合物所包含的纳米颗粒未表现出自己的性质, 则不能称其为纳米气溶胶。事实上, 纳米气溶胶早已在大自然界存在并且来源很广, 如机动车尾气、电焊产生的气体、工业烟囱排出的浓烟, 以及垃圾燃烧、大雾、沙尘暴、空气光化学、森林火灾, 大规模研究和工业生产纳米材料等。在上世纪 90 年代纳米科技发展后, 有关纳米气溶胶对生命体潜在的毒性才得以初步研究。

1 对呼吸系统的毒性

纳米气溶胶颗粒进入生命体的主要途径是呼吸, 纳米气溶胶颗粒尺寸较小, 表面积较大, 吸附性强, 在生命体呼吸系统内的沉积率较高, 因此纳米气溶胶对肺部的毒性也较大。Ferin 等^[1]在 1992 年发表了一篇有关纳米材料气溶胶对实验鼠肺部毒性的文章, 把实验鼠分别暴露在相同密度(23 mg/m³)的纳米级 TiO₂(粒径 20 nm)和微米级 TiO₂(粒径 250 nm)的气溶胶中, 纳米级 TiO₂引起了肺部严重的炎症反应和显著的病理学变化, 而微米级 TiO₂引起的炎症反应和病理变化则较小, 并且纳米级 TiO₂在肺内沉积较严重, 清除也较困难, 这引起了毒理学家对纳米气溶胶毒性的重视, 从此揭开了有关纳米气溶胶毒性研究的序幕。Carl 等^[2]把一组实验大鼠置于密度为 50 μg/m³的微米级聚四氟乙烯(粒径大于 100 nm)气溶胶中, 把另一组实验大鼠置于相同密度的纳米级聚四氟乙烯(粒径为

20 nm)气溶胶中, 在暴露 15 min 后, 前者安然无恙, 后者在随后的 4 h 内大多死亡。Warheit 等^[3]用气管滴注法研究了单壁碳纳米管对实验大鼠的呼吸毒性, 每只大鼠按 1 或 5 mg/kg 的剂量滴注, 在滴注后 24 h、1 周、1 和 3 个月分别检测单壁碳纳米管对大鼠的呼吸毒性, 发现单壁碳纳米管致使大鼠肺部出现了短暂的炎症和细胞毒性, 组织病理学的结果是单壁碳纳米管在大鼠肺部产生了一系列非剂量依赖性多核肉芽瘤(multifocal granulomas)。Lam 等^[4]用气管滴注法研究了单壁碳纳米管对实验小鼠的呼吸毒性, 每只小鼠的滴注剂量是 0.1 或 0.5 mg, 组织病理学结果是, 在 7 d 后发现所有质量浓度的单壁碳纳米管都产生了剂量依赖性的上皮样肉芽瘤, 90 d 后这些损伤更加严重, 并且在一些实验动物中发现支气管周围的炎症和坏死延伸到肺泡间隔中。Muller 等^[5]用气管滴注法研究了多壁碳纳米管对实验大鼠的呼吸毒性, 每只大鼠的滴注剂量是 0.5、2 或 5 mg, 60 d 后, 仍有多壁碳纳米管(最低剂量的 80%)残存在肺内, 并且诱发了肺部炎症、纤维化反应, 表现为在支气管腔内出现富含胶原的肉芽瘤, 其周围伴有肺泡炎症, 此外, 多壁碳纳米管还诱发了实验大鼠肺部产生肿瘤坏死因子-α(TNF-α)。近一两年来, 国内也开展了有关纳米材料呼吸毒性的研究, 谢妮和董静等^[6-7]研究了纳米级石英粉(粒径 10 nm)和常规石英粉(粒径 < 5 μm)对实验大鼠肺部的呼吸毒性, 染毒剂量为 20 mg/只, 分别于染毒后 30 和 60 d 进行测定, 结果显示纳米级石英粉对大鼠表现出呼吸毒性, 但毒性没有微米级石英粉的毒性强。

2 纳米气溶胶产生毒性的机制

2.1 产生毒性的免疫机制 纳米气溶胶的颗粒在经呼吸道进入肺泡的过程中, 部分被黏膜纤毛系统清除, 部分被肺泡巨噬细胞吞噬, 致使巨噬细胞吞噬能力下降, 甚至杀死巨噬细胞, 从而可能导致肺炎和肺气肿等疾病。赵宇亮和柴之芳^[8]在对纳米碳管与肺泡巨噬细胞相互作用的研究中发现, 纳米碳管很容易进入巨噬

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10475109)

作者简介: 李俊纲, 博士研究生, 研究方向: 纳米材料安全性。

细胞,在低剂量时(2.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$),可以激活肺泡巨噬细胞的吞噬能力,但在高剂量时(20 $\mu\text{g}/\text{ml}$),则严重降低肺泡巨噬细胞对外源性毒物的吞噬能力。另外,大量的纳米颗粒聚合物,在超过巨噬细胞的吞噬能力后,会导致肺的表皮细胞长期处在纳米颗粒聚合物的围攻之下,从而会对肺的表皮细胞造成一定的损伤^[9],结果可能会诱发哮喘等疾病。

T 细胞是一类重要的免疫淋巴细胞,具有抗原识别功能。Bottini 等^[10]比较了原始多壁碳纳米管和氧化后的多壁碳纳米管对人的 T 细胞的毒性作用,发现两者对 T 细胞都有毒性,并且呈时间和剂量依赖性。在 400 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的剂量时,原始多壁碳纳米管对 T 细胞的毒性较弱,将其质量浓度稀释 10 倍,几乎不再表现出毒性;在相同剂量的条件下,氧化后的多壁碳纳米管对 T 细胞的毒性较强,通过细胞程序性死亡,致使 T 细胞生存能力锐减。T 细胞生存能力降低后,其对肿瘤抗原识别能力下降,这可能是肺部肿瘤产生的部分原因。

2.2 产生毒性的自由基机制 尺寸效应是纳米颗粒的一个十分重要的特性,在肺部沉积相同质量的纳米颗粒和微米颗粒时,纳米级颗粒的颗粒数和表面积要远大于微米级颗粒,这为产生自由基的化学反应提供了更多机会;另一方面,巨噬细胞被纳米颗粒激活发生吞噬作用时,其氧消耗量大增,使细胞外生成大量的活性氧。自由基产生的氧化应激(oxidative stress)影响到肺泡巨噬细胞和上皮细胞的正常功能,导致其细胞因子和氧化物的分泌以及渗透性的增加,使组织出现延续性炎症^[9]。氧化应激使组织产生炎症的内在原因可能是氧化应激诱导了一些基因的表达,这些基因通常被氧化还原敏感性转录因子激活,它们被激活后会表达出许多促炎产物如细胞因子、细胞黏附分子和免疫性炎症介导受体。过量的自由基造成的氧化应激还会直接损伤 DNA, Donaldson 等^[11-12]以质粒 DNA 为材料,研究了纳米颗粒 TiO_2 对 DNA 的损伤,结果在纳米颗粒 TiO_2 的表面检测到了自由基,并且自由基对 DNA 造成了损伤。

2.3 产生毒性分子的机制 纳米气溶胶颗粒沉积在肺部后,可能破坏细胞膜或直接通过细胞膜进入细胞内部,并且与细胞内的脂质、蛋白质和核酸等大分子发生相互作用,这样可能改变生物大分子的构型和构象,从而改变生物大分子的相应功能。Christie 等^[13-14]研究了水溶性富勒烯衍生物对细胞膜的损伤作用,发现富勒烯衍生物,能产生超氧阴离子,这些自由基通过脂质过氧化破坏细胞膜,使细胞丧失正常的功能,但 DNA

的质量浓度和线粒体的活力没有受到多大影响。细胞骨架由蛋白纤维组成,具有支撑细胞、物质转运、信息传递、细胞增殖和辅助基因表达等功能, Moller 等^[15]研究了几种纳米颗粒对巨噬细胞的细胞骨架的影响,发现高质量浓度纳米颗粒会使细胞骨架的正常功能丧失,表现为阻止细胞间物质转运过程,增加细胞的硬度,破坏巨噬细胞的吞噬能力,妨碍细胞增殖,这会导致肺部慢性炎症。

纳米颗粒一旦影响到细胞膜和细胞骨架的结构和功能,其就有可能穿过核膜进入细胞核,直接与 DNA 发生非共价相互作用, Lu 等^[16]用静态分子模型模拟法和量子力学模拟法研究了 B-DNA 和 (10,0) 碳纳米管的相互作用,认为碳纳米管周期性地镶嵌在 DNA 的大沟内。Dovbeshko 等^[17]用 Raman 和 FTIR 光谱法研究了 DNA 与单壁碳纳米管表面的相互作用,认为 DNA 包裹在单壁碳纳米管的周围。Zheng 等^[18]研究发现包裹碳纳米管的单链 DNA(ssDNA)有序列依赖性。与 DNA 相互作用的纳米颗粒不仅会影响 DNA 的复制、转录,还可能致使 DNA 发生突变或断裂。许多研究都表明富勒烯及其衍生物具有良好的生物活性,在某些条件下(如光诱导)不仅能产生自由基损伤细胞膜,还能促使 DNA 的选择性断裂^[19-21]。

3 纳米气溶胶呼吸毒性研究中存在的问题和展望

由于纳米气溶胶呼吸毒性的研究开展时间不长,其中还存在着大量的问题尚待解决。其一,在捕获和表征等方面的困难。纳米气溶胶的颗粒具有易黏附和易团聚的特性,实验中捕获到的纳米气溶胶颗粒与生命体真实吸入的颗粒有较大差别。由于缺乏对各种纳米颗粒统一而系统的表征,所得实验结果往往缺乏统一性和系统性。其二,对纳米气溶胶颗粒的生物学活性及其与生命体相互作用的机制还不清楚。如富勒烯在光诱导条件下会表现出毒性,但在修饰和包埋后却是很好的自由基吸收剂^[22]。其三,某些实验技术上的困难。目前,研究人员主要用气管滴注染毒法模拟自然吸入染毒法来研究纳米气溶胶的呼吸毒性,这种方法操作上简单实用,费用较小,对实验员安全,每个动物的染毒剂量比较准确,但这种方法存在着在短时间内,使实验动物呼吸系统局部大剂量染毒的问题^[23]。纳米气溶胶颗粒在这种条件下表现出来的毒性与实际情况还有较大的差距。自然吸入染毒法与实际情况最接近,但存在着气溶胶的稳定性、安全防护和染毒剂量的定量等问题。

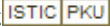
随着人工纳米材料工业化进程的加快,纳米材料的广泛应用与行业安全性的矛盾将会越来越突出,特别是纳米气溶胶的颗粒很容易进入生态系统,在生态系统中累积到一定程度可能会带来生态灾难,这引起了全球对纳米气溶胶安全性研究的迅速升温。纳米气溶胶的沉降和扩散规律、在生命体内的分布和代谢、与生物大分子的相互作用机制、产生毒性的剂量效应和时间效应等可能是将来纳米气溶胶呼吸毒性研究的主要方向。

参考文献:

- [1] Ferin J, Oberdorster G, Penney DP. Pulmonary retention of ultrafine and fine particles in rats. *Am J Respir Cell Mol Biol*, 1992, 6: 535-542.
- [2] Carl JJ, Jacob NF, Pamela M, et al. Pulmonary effects induced by ultrafine PTFE particles. *Toxicol Appl Pharm*, 2000, 168: 203-215.
- [3] Warheit DB, Laurence BR, Reed KL, et al. Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats. *Toxicol Sci*, 2004, 77: 117-125.
- [4] Lam CW, James JT, Cluskey RM, et al. Pulmonary toxicity of Single-wall carbon nanotubes in Mice 7 and 90 days after intratracheal instillation. *Toxicol Sci*, 2004, 77: 126-134.
- [5] Muller J, Huaux F, Moreau N, et al. Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes. *Toxicol Appl Pharm*, 2005, 207: 221-231.
- [6] 谢妮,董静,金一和. 石英粉粒径与肺损伤作用关系的实验研究. *中国公共卫生*, 2004, 20: 698-699.
- [7] 董静,陈莹,金一和,等. 纳米 SiO₂ 与常规 SiO₂ 粉尘致肺纤维化作用的研究. *卫生毒理学杂志*, 2004, 18: 215-217.
- [8] 赵宇亮,柴之芳. 纳米生物效应研究进展. *中国科学院院刊*, 2005, 20: 194-199.
- [9] Donaldson K, Li XY, MacNee W. Ultrafine (nanometer) particle mediated lung injury. *J Aerosol Sci*, 1998, 29: 553-560.
- [10] Bottini M, Bruckner S, Nika K. Multi-walled carbon nanotubes induce T lymphocyte apoptosis. *Toxicol Lett*, 2006, 160: 121-126.
- [11] Donaldson K, Beswick PH, Gilmour PS. Free radical activity associated with the surface of particles: a unifying factor in determining biological activity? *Toxicol Lett*, 1996, 88: 293-298.
- [12] Gilmour PS, Brown D, Beswick PH, et al. Surface free radical activity of PM10 and ultrafine titanium dioxide: a unifying factor in their toxicity? *Ann Occup Hyg*, 1997, 41 (Suppl 1): 32-38.
- [13] Christie MS, Andre MC, Kevin DA. Nano-C60 cytotoxicity is due to lipid peroxidation. *Biomaterials*, 2005, 26: 7587-7595.
- [14] Christie MS, John DF, Wenh G. The differential cytotoxicity of water-soluble fullerenes. *Nano Lett*, 2004, 4: 1881-1887.
- [15] Moller W, Hofer T, Ziesenis A, et al. Ultrafine particles cause cytoskeletal dysfunction in macrophages. *Toxicol Appl Pharm*, 2002, 182: 197-207.
- [16] Lu G, Maragakis P, Kasiras E. Carbon nanotube interaction with DNA. *Nano Lett*, 2005, 5: 897-900.
- [17] Dovbeshko GI, Repnytska OP, Obratsova ED, et al. DNA interaction with carbon nanotube: a SEIRA study. *Chem Phys Lett*, 2003, 372: 432-437.
- [18] Zheng M, Jagota A, Strano MS, et al. Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependent DNA assembly. *Science*, 2003, 302: 1545-1548.
- [19] Nakajima N, Nishi C, Li FM, et al. Photo-induced cytotoxicity of water-soluble fullerene. *Fullerene Sci Technol*, 1996, 4: 1-19.
- [20] An YZ, Chen CHB, Anderson JL, et al. Sequence-specific modification of guanosine in DNA by a C60 -linked deoxyoligonucleotide: evidence for a non-singlet oxygen mechanism. *Tetrahedron*, 1996, 52: 5179-5189.
- [21] Liu Y, Zhao YZ, Chen Y. A water-soluble β -cyclodextrin derivative possessing a fullerene tether as an efficient photodriven DNA-cleavage reagent. *Tet Lett*, 2005, 46: 2507-2511.
- [22] Li X, Takada H, Maeda K, et al. Antioxidant effects of water-soluble fullerene derivatives against ultraviolet ray or peroxy lipid through their action of scavenging the reactive oxygen species in human skin keratinocytes. *Biomed Pharmacother*, 2005, 59: 351-358.
- [23] Driscoll KE, Costa DL, Hatch G, et al. Intratracheal instillation as an exposure technique for the evaluation of respiratory tract toxicity: uses and limitations. *Toxicol Sci*, 2000, 55: 24-35.

(收稿日期:2006-03-30)

纳米气溶胶的呼吸毒性研究

作者: 李俊纲, 徐晶莹, 李晴暖, 李文新
作者单位: 中国科学院上海应用物理研究所, 上海, 201800
刊名: 毒理学杂志 
英文刊名: JOURNAL OF TOXICOLOGY
年, 卷(期): 2006, 20(6)
引用次数: 0次

参考文献(23条)

1. [Ferin J, Oberdorster G, Penney DP Pulmonary retention of ultrafine and fine particles in rats](#) 1992
2. [Carl JJ, Jacob NF, Pamela M Pulmonary effects induced by ultrafine PTFE particles](#) 2000
3. [Warheit DB, Laurence BR, Reed KL Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats](#) 2004
4. [Lam CW, James JT, Cluskey RM Pulmonary toxicity of Single-wall carbon nanotubes in Mice 7 and 90 days after intratracheal instillation](#) 2004
5. [Muller J, Huaux F, Moreau N Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes](#) 2005
6. 谢妮, 董静, 金一和, 石英粉尘粒径与肺损伤作用关系的实验研究[期刊论文]-中国公共卫生 2004(6)
7. 董静, 陈莹, 金一和, 陈杰, 纳米SiO₂与常规SiO₂粉尘致肺纤维化作用的研究[期刊论文]-卫生毒理学杂志 2004(4)
8. 赵宇亮, 柴之芳, 纳米生物效应研究进展[期刊论文]-中国科学院院刊 2005(3)
9. [Donaldson K, Li XY, MacNee W Ultrafine \(nanometer\)particle mediated lung injury](#) 1998
10. [Bottini M, Bruckner S, Nika K Multi-walled carbon nanotubes induce T lymphocyte apoptosis](#) 2006
11. [Donaldson K, Beswick PH, Gilmour PS Free radical activity associated with the surface of particles:a unifying factor in determining biological activity?](#) 1996
12. [Gilmour PS, Brown D, Beswick PH Surface free radical activity of PM10 and ultrafine titanium dioxide:a unifying factor in their toxicity?](#) 1997(z1)
13. [Christie MS, Andre MG, Kevin DA Nano-C60 cytotoxicity is due to lipid peroxidation](#) 2005
14. [Christie MS, John DF, Wenh G The differential cytotoxicity of water-soluble fullerenes](#) 2004
15. [Moller W, Hofer T, Ziesenis A Ultrafine particles cause cytoskeletal dysfunction in macrophages](#) 2002
16. [Lu G, Maragakis P, Kasiras E Carbon nanotube interaction with DNA](#) 2005
17. [Dovbeshko GI, Repnytska OP, Obraztsova ED DNA interaction with carbon nanotube:a SEIRA study](#) 2003
18. [Zheng M, Jagota A, Strano MS Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependent DNA assembly](#) 2003
19. [Nakajima N, Nishi C, Li FM Photo-induced cytotoxicity of water-soluble fullerene](#) 1996
20. [An YZ, Chen CHB, Anderson JL Sequence-specific modification of guanosine in DNA by a C60 -Linked deoxyoligonucleotide:evidence for a non-singlet oxygen mechanism](#) 1996
21. [Liu Y, Zhao YZ, Chen Y A water-soluble β-cyclodextrin derivative possessing a fullerene tether as an efficient photodriven DNA-cleavage reagent](#) 2005
22. [Li X, Takada H, Maeda K Antioxidant effects of watersoluble fullerene derivatives against ultraviolet ray or peroxy lipid through their action of scavenging the reactive oxygen species in](#)

23. [Driscoll KE, Costa DL, Hatch G Intratracheal instillation as an exposure technique for the evaluation of respiratory tract toxicity:uses and limitations 2000](#)

相似文献(10条)

1. 期刊论文 [颜翠平, 陈海森, 张明星 纳米气溶胶的净化技术 -中国粉体技术2009, 15\(5\)](#)

针对目前人工纳米材料的广泛应用而造成大量的纳米气溶胶颗粒进入大气中危害环境和人类的健康的问题, 本文中论述了纳米气溶胶的性质及其分类, 根据国内外文献的报道, 分析了纳米气溶胶净化技术的研究现状及影响因素, 提出凝并技术与过滤净化技术相结合将是纳米气溶胶净化技术的发展趋势, 并提供了具体方案, 为纳米气溶胶净化工艺的选择提供了指导性参考。

2. 会议论文 [张元勋, 杨传俊, 陆文忠, 杨永兴, 张桂林, 李燕 室内空气溶胶纳米颗粒物的粒径分布特征研究 2007](#)

研究室内空气溶胶纳米颗粒物的环境行为和污染特征对室内空气质量具有重要意义。本项目采用MSP公司生产的WPS11000XP宽范围粒径谱仪测量粒径介于10~10000nm的气溶胶纳米颗粒物, 主要探讨粒径在10~500nm间的气溶胶纳米颗粒物在不同室内条件的粒径分布特征。研究发现, 超细颗粒物(纳米粒径10~50nm)对总粒子数浓度贡献较大, 而细颗粒物(500nm~10um)对总粒子质量浓度贡献较大, 导致室内颗粒物粒子质量浓度通常比室外低, 表现出室内外污染以纳米粒径超细颗粒物为主的特点。抽烟明显增大纳米颗粒物粒子数浓度和粒子质量浓度。研究表明, 室内空气质量对人体健康的影响可能超过室外, 应当引起足够的重视和关注。

3. 学位论文 [邹志慧 纳米银离子对铜绿假单胞菌生物被膜的细菌死亡率及其结构的影响 2009](#)

第一部分: [目的]模拟体内环境, 体外建立细菌生物被膜模型, 为进一步深入研究细菌生物被膜生物学特点提供基础。 [方法]将粘附载体置于气溶胶法和摇床法模拟体内细菌生物被膜形成的微环境中, 将铜绿假单胞菌菌株培养3天后, 取出标本分别进行FITC-ConA染色及SYTO9/PI染色, 然后分别进行荧光显微镜检测及激光共聚焦检测, 观察细菌生物被膜的形成情况; 进行电子显微镜扫描观察形成的细菌生物被膜的形态特点。 [结果]在气溶胶的微环境下, FITC-ConA染色后在荧光显微镜观察到明亮成片状的细菌生物被膜; SYTO9/PI染色后在激光共聚焦检测, 观察到片状, 层叠如积云状, 棉絮样的细菌生物被膜; 在电子显微镜扫描观察到大量细菌成团聚集, 团状从生突出表面, 具有立体结构的细菌生物被膜。在摇床法的微环境下, 用三种检测方法都观察到成流线性状的细菌生物被膜。 [结论]运用气溶胶法、摇床法可成功建立分别模拟体内呼吸系统及循环、泌尿系统的微环境下生物被膜形成模型。 第二部分: [目的]探讨纳米银离子对细菌生物被膜(Biofilm, BF)的细菌死亡率及其空间结构的影响。 [方法]采用摇床法, 以纳米银离子含量不同的乙烯-醋酸乙烯酯(Ethylene-Vinyl acetate, EVA)塑料为细菌粘附载体, 模拟体内铜绿假单胞菌(P. aeruginosa, PA)BF形成的微环境, 建立体外BF模型; 将培养3d的空白标本分别在扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)下及用FITC-ConA染色后荧光显微镜下观察不含纳米银EVA中BF的形成情况; 将生长0.5、1、2、3、5d的BF模型进行SYTO9/PI染色, 激光共聚焦扫描电镜(confocal laser scanning microscopy, CLSM)下摄取不同层面的图像, 然后应用Image Pro Plus6.0分析软件分析不同干预条件下PA01菌株BF的细菌的死亡率和应用ISA分析软件获得PA01菌株BF的相关空间结构参数定量化数据。 [结果]①运用SEM及荧光显微镜的方法, 在以不含纳米银EVA塑料为细菌粘附载体上培养3d的标本中均观察到流线性状的BF形成。②Image Pro Plus6.0分析软件定量化分析显示, 纳米银离子含量、作用时间对PA01菌株BF的细菌死亡率均有明显影响(F=84.62, 85.67, p<0.0001); 不同时间组含有纳米银离子材料的PA01菌株BF的细菌死亡率均显著高于空白对照组(P<0.05); 纳米银离子含量不同的2种材料上PA01菌株BF的细菌死亡率无明显影响(P>0.05); 纳米银离子含量不同的(0、0.05%、0.1%)材料上PA01菌株的BF, 其第1、2、3天细菌死亡率均分别显著高于第0.5、5d的细菌死亡率(P<0.05); 含纳米银离子0.1%的材料上BF在作用的第2天其细菌死亡率最高(88.53±1.88)%。③ISA软件定量化分析显示, 银离子含量、作用时间对BF空间结构均有明显影响, 不同时间组含有纳米银离子材料上BF的区域孔率(Areal Porosity, AP)、平均扩散距离(Average Diffusion Distance, ADD)及结构熵(Textural Entropy, TE)影响的均显著高于空白对照组(P<0.05), 但2种纳米银离子材料上BF的AP、ADD及TE的影响无统计学差异(P>0.05)。随着培养时间的延长, 各含纳米银离子材料组PA01菌株BF的AP值、ADD值无明显变化趋势, 同一时间组的含有纳米银离子材料组PA01菌株BF的AP值都高于空白对照组的AP值; 同一时间组的含有纳米银离子材料组PA01菌株BF的ADD值都低于空白对照组的ADD值。各含纳米银离子材料组PA01菌株BF的TE值随着时间的延长, 都呈先升高后降低的趋势, 2d组都为最高值; 同一时间组的TE值随着含纳米银离子的增加都呈降低趋势。④随着时间的延长, 各含纳米银离子材料组PA01菌株BF的平均厚度都呈先升高后降低的趋势, 3d组都达最高值; 纳米银离子的含量对BF厚度的影响无统计学差异(F=2.11, p>0.1), 作用时间对BF厚度的影响有统计学差异(F=985.81, p<0.001)。 [结论]①运用摇床法成功建立了体外PA01菌株BF模型; ②纳米银离子对PA01菌株BF内的细菌有明显杀灭作用, 对PA01菌株BF空间结构有显著的影响。

4. 期刊论文 [胡玉安, 韩燕, 张连众, HU Yuan, HAN Yan, ZHANG Lian-zhong 重力场中粘性纳米液滴气溶胶间的碰并 - 河南师范大学学报\(自然科学版\)2005, 33\(4\)](#)

研究重力场中粘性纳米气溶胶液滴之间的碰并问题。重力场中, 纳米液滴之间的碰并属于低Peclet数情况, 可以使用奇异扰动理论中的匹配渐近展开法, 以求求解粘性纳米液滴气溶胶间的对分布方程, 得到了该条件下碰并率的三阶渐近展式。

5. 会议论文 [杨毅, 王正萍, 陈守文, 周先国 纳米TiO2粉尘的湿法捕集与表征 2008](#)

结合泡沫吸收除尘原理和雾滴湍流冲击原理等多种粉尘捕集原理, 自制出一种新型纳米粉尘湿法捕集装置, 可对空气中纳米粉尘进行有效采集。对装置的采集原理及各部件均进行了深入分析和详细介绍。根据绘制的纳米TiO₂吸光度与浓度的工作曲线, 应用分光光度法测定捕集液中纳米TiO₂粉尘的浓度, 进而准确把握被采集区域空气中纳米TiO₂粉尘的浓度。分别用纳米粒度仪和电子显微镜对装置采集到的纳米TiO₂粉尘与实际生产纳米TiO₂产品进行表征, 结果发现两者在粒度分布和形貌等方面均表现出很好的一致性。

6. 期刊论文 [仁毅志, 张连众, 陈学农 重力场中Hamaker势对纳米气溶胶对分布函数的影响 - 南开大学学报\(自然科学版\)2003, 36\(3\)](#)

本文从研究重力场中碰并面外无势力纳米气溶胶粒子之间的碰并出发, 重力场中, 纳米气溶胶粒子之间的碰并属于低peclet数高Knudsen数情况。求解纳米气溶胶间的对分布方程, 得到了该条件下对分布函数的解析解, 将结果和含有实力作用的匹配渐近展开法得到的三阶展式的情况做了比较, 确定了该条件下Hamaker势力对对分布函数的贡献。

7. 会议论文 [唐荣军, 刘国宏, 左伯莉 纳米材料催化发光测定气溶胶硫二甘醇的研究 2008](#)

应用溶胶-凝胶法结合超临界流体干燥技术, 合成纳米MgO材料。基于MgO纳米材料催化氧化硫二甘醇产生催化发光的现象, 建证了一种检测环境中微量硫二甘醇的方法。在分析波长460nm处检测, 线性范围80 μg/mL~5500 μg/mL, R=0.9996, 检出限为50 μg/mL(S/N=3)。应用本方法可以快速测定环境中微量硫二甘醇。

8. 学位论文 [黄超 燃爆消减剂的理论与应用基础研究 2006](#)

本文提出两个新概念:“临爆点”和“燃爆消减剂”, 并根据理论与实验研究, 遴选出燃爆消减剂的有效成分-ZrO₂。“临爆点”是可燃物凝聚相与其蒸汽处于平衡状态时, 可燃物的饱和蒸汽压为LEL值时的温度(T<0₀)。“燃爆消减剂”是在一段时间内, 能遏制可燃气体爆炸或降低爆炸威力和速度, 并能熄灭火焰的材料。在工业生产、仓储、运输业中接触易燃物质的场所比比皆是, 易燃物质泄漏后, 首先喷洒燃爆消减剂, 然后进行处理, 将避免或减少爆炸和火灾的发生。爆炸与火灾紧密相连, 一方面易燃物质泄露, 遇火源引起爆炸可产生2200 K的爆温, 可以引发火灾; 另一方面火灾

可能造成易燃物质分解, 导致爆燃、爆轰。爆炸与燃烧本质有相同的一面, 都是氧化还原反应、链反应机理, 不同的是氧化剂与还原剂接触方式不同, 造成了反应速率的差异, 因此我们可以用相同的方法来防止或减少燃烧和爆炸的发生。

本文首先从非常温(高于室温)下爆炸极限的测定入手。爆炸极限是重要的危险性评价参数, 常温下爆炸极限数据已很充足, 非常温下爆炸极限数据却少见。而环境温度高于常温的例子在生产部门中比比皆是, 测定非常温(高于室温)下的爆炸极限有意义。本文用20升的爆炸容器, 在298 K~483 K范围内测定了正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇及醇水体系的LEL值和UEL值。发现LEL值均随温度的增高而减小, UEL值随温度的增高而增大。并用回归分析的方法得出各种体系爆炸极限随温度变化的规律。

闪点也是重要的危险性评价参数, 它与爆炸极限描述的对象虽然不同, 但发生反应的本质都是气体。在爆炸下限对应温度($T_c, 0$)与闪点比较时发现: 闪点与爆炸下限作为危险性判据有差异。通过比较闪点与爆炸下限表现危险性的准确度, 认为爆炸下限的对应温度 $T_c, 0$ 作为危险性的判据, 应用方便广泛、数据可信度高、更准确。引入了临爆点的概念, 提出将临爆点作为危险性评估参数的新观点。并提出临爆点计算的方法与公式。

测定不同温度下可燃物爆炸极限是燃爆消减剂研究的基础。燃爆消减剂主要功能是防爆, 但也有灭火的作用。通过分析现有灭火剂的灭火效能和灭火机理, 可以推测哈龙替代品、干粉灭火剂和气溶胶灭火剂三种灭火剂可能具有防爆功能, 其中有代表性的品种为细水雾、惰性气体和冷气溶胶。本文除了对细水雾、 CO_2 惰性气体灭火性能进行了分析外, 重点对纳米冷气溶胶防爆防火性能进行了探讨。本文从实验和理论两个方面论证了, CO_2 在扑灭天然气火灾时并非惰性, 它可以与天然气反应生成醇、醛、酮和酸等物质。进一步认识了 CO_2 的灭火性质、灭火范围, 并得出了 CO_2 不适合作为燃爆消减剂的结论。

细水雾与热气溶胶由于本身固有的性质不适合作为燃爆消减剂, 冷气溶胶应该成为燃爆消减剂研究重要方向, 纳米材料性能奇特, 且易形成冷气溶胶, 是燃爆消减剂研究的重要内容。本文先对燃爆消减剂的性能进行了理论分析。计算了纳米气溶胶的沉降速度、灭火效能, 用HYPERCHEM程序计算了15种氧化物与甲烷燃烧产生的自由基相互作用的能量变化, 筛选出可能成为燃爆消减剂的材料—— ZrO_2 。采用CASTEP模块进行了相关计算, 得到了 ZrO_2 与自由基相互作用的能带结构、态密度图形, 进一步证实了 ZrO_2 能与自由基作用的结论。

实验研究同样得出 ZrO_2 能与自由基作用的结论。本文对18种纳米粉体所形成的气溶胶阻止甲烷燃烧反应的性能进行了实验研究, 纳米微晶的直径用XRD和TEM测定, 可燃物气体浓度用气相色谱仪等仪器测定。实验发现 ZrO_2 纳米粉体形成的气溶胶对甲烷的燃烧反应有显著的阻燃效果。通过 ZrO_2 气溶胶与哈龙灭火剂、丙烷、CO阻燃效果对比得出: ZrO_2 的阻燃机理, 属于抑制型阻燃机理。本文还对 ZrO_2 纳米粉体阻爆、消爆性能进行了研究, 测得一元醇系列消爆的最低用量。

多重防护是安全管理的一个原则, 使用燃爆消减剂是多重防护的一个方面。本研究认为: ZrO_2 纳米冷气溶胶燃爆消减剂可以成为较为理想的防爆防火用品, 它的研制与使用将填补燃爆消减剂的空白, 在安全管理方面必将发挥重要的作用。

9. 期刊论文 黄超, 杨绪杰, 陆路德, 汪信 纳米冷气溶胶防火防爆剂的效能 -煤矿安全2002, 33(12)

多重保护是安全管理的一个原则, 使用防火防爆剂是多重保护的一个方面。本文从不同侧面理论分析了纳米冷气溶胶防火防爆剂的性能, 认为纳米冷气溶胶防火防爆剂是较为理想的防火防爆用品, 它的研制与使用将填补防爆剂的空白, 在煤矿安全管理方面将发挥重要的作用。

10. 学位论文 陶有胜 孔径受控沸石的合成、表征及机理研究 2005

沸石又名分子筛, 作为重要的多孔结晶固体材料, 在化工、环保、国防等方面得到广泛应用。但自然沸石矿物及目前人工合成的沸石只含有0.3-1.3纳米的微孔。由于沸石的孔径在分子大小范围内, 在石油化工、分离提纯等工业过程中存在着扩散障碍和较大的压降, 从而减少反应速度和产生较大能耗。如果在沸石结构上, 加入可受控的孔径范围在2-50纳米的介(中)孔, 合成具有新型结构的孔径可控的介(中)孔沸石, 则兼有沸石和中分子筛的优点, 将是一种新的纳米孔性结构沸石, 能克服传统沸石的上述缺点, 是人们长期以来期盼的理想功能材料, 有着巨大的应用前景和学术意义。世界各国特别是一些先进工业国家如日本、美国、荷兰、德国等正在积极研制这种新型纳米孔性结构沸石。这不仅是因为该材料在传统工业领域的巨大使用价值, 更是因为沸石的孔性结构在纳米范围, 它作为纳米多孔性功能材料而再次受到人们的重视。本研究首先从我国几种不同高岭土矿物材料和含Si、Al化学试剂中筛选适宜的Si源、Al源, 以有机气溶胶和碳溶胶为结构模板剂, 对合成孔径受控沸石及表征、合成机理进行了研究。通过溶胶合成化学, 在纳米尺度上对模板剂设计, 可以实现孔径受控沸石的铸型合成。在此基础上, 对这一合成新思路拓展到其它纳米结构矿物材料设计、甚至众多非硅体系的纳米结构材料设计的前景作了论述。

以有机气溶胶为模板剂, 合成了具有高结晶率孔径受控ZSM-5沸石。其微孔结构(比面积、微孔容积和微孔孔径)与普通ZSM-5沸石相同; 孔径受控ZSM-5沸石还具有普通ZSM-5沸石没有的特有的介孔(中孔)结构: 0.07-0.10 cm^3/g 的介孔容积和9-25nm的介孔孔径。

以碳气溶胶为模板剂, 同样合成了具有高结晶率孔径受控ZSM-5沸石。其微孔结构与普通ZSM-5沸石相同, 但其介孔(中孔)结构不同于有机气溶胶为模板剂合成的沸石, 具有0.15-0.20 cm^3/g 的介孔容积和9-11nm的介孔孔径。以碳气溶胶为模板剂合成的沸石的介孔容积比以有机溶胶为模板剂合成的沸石的介孔容积大, 介孔更加均匀。

以有机气溶胶为模板剂, 合成了具有高结晶率孔径受控A型(LTA)沸石。其微孔结构与普通A型沸石相同, 而孔径受控A型沸石具有普通A型沸石没有的特有的介孔(中孔)结构: 0.43 cm^3/g 的介孔容积和约15nm的介孔孔径。 ZSM-5(MFI)沸石属高Si沸石, A型(LTA)沸石属高Al沸石。他们在结晶构造、孔性结构以及应用等方面具有代表性。因此, 本孔径受控沸石的合成技术具有实际推广意义, 可推广到其它类型的沸石合成中。

合成机理研究表明, 孔径受控沸石的骨架结构在受制约的纳米尺度空间保持不变。在孔径可控沸石的合成过程中, 有机溶胶和碳溶胶分别具有软、硬性的纳米结构骨架, 起到模板的作用。与未受空间制约条件下的合成相比, 晶化速率减小, 但对最终结晶度(率)没有不良影响。沸石合成涉及各种条件下液相到固相的相变和非晶胶质到纳米级微结晶粒的生成、成长过程, 十分复杂, 沸石结晶机理尚未完全解明。本研究从纳米尺度上展开孔径受控沸石的合成及机理研究是一项十分新颖和具有开创性的研究工作。

孔径受控沸石同时兼有沸石分子筛的微孔结构和介孔氧化硅材料的大孔道结构。因此, 孔径受控沸石在大分子催化反应、大分子吸附反应等方面, 具有优越性。孔径受控沸石的合成, 可以进一步通过对模板结构的合理设计和合成条件的最佳化而得到优化。这将为更好地研究纳米结构沸石的物理化学性能创造条件。此外, 孔径受控沸石的应用研究, 将是本课题今后研究的一个方向。

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_wsdlxzz200606024.aspx

下载时间: 2010年4月13日