



论 文

辽东湾海水中金属基纳米颗粒的赋存水平与环境风险

李欣雨¹, 李国新¹, 王昊^{1*}, 宋一乐¹, 王建军¹, 赵雅婷¹, 王储¹, 刘霞^{1,2}, 孙雪梅³, 赵建^{1,2*}

1. 中国海洋大学近海环境污染控制研究所, 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100

2. 青岛海洋科技中心, 海洋生态与环境科学功能实验室, 青岛 266237

3. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071

*通讯作者, E-mail: wanghaoouc@163.com; jzhao@ouc.edu.cn

收稿日期: 2023-11-21; 接受日期: 2024-02-05; 网络版发表日期: 2024-05-28

崂山实验室科技创新项目(编号: LSKJ202203901)、国家自然科学基金(编号: U2106213)、山东省重点研发计划(编号: 2020CXGC010703)、山东省“泰山学者”计划(编号: tsqn201909051)、自然资源部海洋生态环境科学与技术重点实验室开放基金(编号: MEEST202302)、山东省自然科学基金青年基金(编号: ZR2020QD128)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: 202172001, 202141003)资助项目

摘要 纳米科技的迅速发展使得纳米材料, 特别是金属基纳米颗粒(NPs)的环境污染问题备受关注. 海洋(特别是近海海湾)是金属基NPs重要的“汇”, 然而环境浓度的缺失阻碍了金属基NPs在海洋环境中的风险评估. 本文采用单粒子电感耦合等离子体质谱法(sp-ICP-MS)探究了辽东湾海水中Ag、Ti、Cu和Zn基NPs的赋存水平及空间分布, 并基于金属基NPs对海洋生物的预测无效应浓度(PNECs), 使用风险表征比(RCR)对4种金属基NPs在辽东湾的环境风险进行了评估. 结果表明, 使用sp-ICP-MS以稀释法(Ti、Cu和Zn基NPs)和浊点萃取法(Ag基NPs)可以实现对4种金属基NPs的准确定量, 回收率分别为97.1%、96.4%、95.3%和96.7%. 空间分布表明, 辽东湾中Ti基NPs的平均浓度最高(3.98×10^8 个/L), 其次为Ag、Cu和Zn基NPs; Ag基NPs在辽东湾西部沿岸浓度最高(6.81×10^7 个/L), 其他3种NPs则在北部沿岸大凌河口浓度最高, 分别为 1.87×10^9 (Ti基NPs)、 5.86×10^7 (Ag基NPs)和 2.12×10^7 个/L(Zn基NPs). 4种金属基NPs中, Ag基NPs的环境风险最高, 在所有调查的16个站位中, 有15个站位为“中风险”; 4种NPs的总体环境风险(RCR_{total})在所有调查站位均处于“中风险”, 且Ag基NPs对总体环境风险的贡献最大(>50%). 本研究将有助于科学认识辽东湾海域金属基NPs的赋存水平和客观评估其环境风险.

关键词 sp-ICP-MS, 金属基纳米颗粒, 赋存水平, 辽东湾, 环境风险

1 引言

纳米颗粒(NPs)被定义为粒径为1~100 nm的颗粒^[1]. 近年来, 纳米科技迅速发展, NPs已渗透于人类日

常生活及工业生产的各个方面. 全球NPs的市场规模已经从2000年10万~15万吨增长到2020年超过160万吨, 到2031年, 预计将增至近350万吨^[2]. 金属基NPs是最常见的纳米材料, 由于其优异的导电性、催化活

引用格式: Li X, Li G, Wang H, Song Y, Wang J, Zhao Y, Wang C, Liu X, Sun X, Zhao J. Occurrence and environmental risks of metal-based nanoparticles in Liaodong Bay. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 950–960, doi: 10.1360/SSC-2023-0220

性、光敏和热敏等特性被广泛应用于催化、生物医药、水处理、农业等领域^[3-6]。金属基NPs的广泛应用,使其不可避免地在生产、运输、储存、消费到最终处理处置的过程中进入环境^[7]。金属基NPs一旦进入环境,不仅造成环境污染,还将引发潜在的健康风险。因此,金属基NPs已经成为一类典型的新污染物,其在环境中的赋存、分布特征以及环境风险备受关注^[8]。

海洋是污染物重要的汇^[9]。陆源输入、近海人类活动(如海洋水产养殖、海上运输、石油工业和旅游业)具有向海洋输送金属基NPs的潜力,导致近海环境(特别是沿海海湾)被迫受其污染^[10,11]。然而,受限于检测方法的不完善,关于海洋中金属基NPs环境浓度还鲜有报道,极大地阻碍了对其环境风险的评估。单颗粒电感耦合等离子体质谱(*sp*-ICP-MS)能够同时分析NPs的元素组成、粒径分布和颗粒浓度,且具有分析动态范围广、检出限低、分析速度快的优点,是环境样品中金属基NPs定量强有力的工具^[12,13]。目前,*sp*-ICP-MS已经运用于淡水(如湖泊和河流)中金属基NPs的检测^[14,15]。然而,极少研究关注到海水中金属基NPs的检测和分布。目前,有且仅有5项研究使用*sp*-ICP-MS检测了海水中金属基NPs的环境分布。Azimzada等^[16]和Sanchís等^[17]检测到地中海和大西洋中Ce基NPs和Ti基NPs的浓度范围分别为 $7.5 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^8$ 和 $1.2 \times 10^8 \sim 3.8 \times 10^9$ 个/L,但上述两项研究并未确立金属基NPs较高效的检测方法。张春梅^[18]仅对辽东湾的大连近岸海域Ti和Ag基NPs进行了调查,结果表明,Ti基NPs(平均浓度 4.29×10^7 个/L)的浓度高于Ag基NPs(平均浓度 2.22×10^6 个/L),且均为湾内高于湾外,但该项研究并未对辽东湾全部海域的金属基NPs进行调查,无法全面真实地反映辽东湾金属基NPs的分布,且其建立的Ag基NPs的检测方法回收率较低。此外,本课题组^[19]前期的研究也关注到胶州湾和莱州湾中金属基NPs的污染,但仅对胶州湾1个站位进行了调查;对莱州湾的调查显示,调查的4种金属基NPs中,Ti基NPs浓度最高,可以达到 1.75×10^8 个/L,其次是Zn(3.79×10^7 个/L)、Ag(1.27×10^7 个/L)、Cu(0.65×10^7 个/L)基NPs,黄河口附近的金属基NPs的浓度最高^[20]。目前,对近海海湾中金属基NPs的研究仍然匮乏,且尚无统一且高效的检测方法。为了更全面地揭示海洋环境中金属基NPs的污染程度及环境风险,亟需建立可靠的海水中金属基NPs的检测方法,并基于此方法进

一步探究近海海湾金属基NPs的赋存水平及分布特征。

金属基NPs进入海洋后,可以对海洋环境中的浮游生物、贝类、鱼类等产生毒性效应,对海洋生态系统造成危害^[21]。研究表明,TiO₂ NPs可以通过内吞作用进入海水小球藻(*Chlorella vulgaris*),诱导微藻产生氧化应激从而抑制细胞生长^[22];ZnO NPs能够吸附在日本虎斑猛水蚤(*Tigriopus japonicus*)的外骨骼上,导致其发育迟缓、繁殖率下降,甚至个体死亡^[23];Ag NPs可以被牡蛎(*Crassostrea angulata*)幼虫摄食,并在其体内发生蓄积和溶解,从而抑制牡蛎幼虫的生长^[24]。尽管金属基NPs的海洋生物毒性备受关注,然而其在海洋中的环境风险还知之甚少。目前,风险表征比率(RCR)是评价污染物环境风险的有效手段,已经被广泛应用于有机污染物(如双酚A、全氟烷基化合物、卤代阻燃剂)^[25,26]、重金属(如Ni、Cu、Zn)^[27]等污染物的环境风险评估中。本课题组^[20]前期的研究根据金属基NPs的实测浓度评估了金属基NPs的海洋环境风险,结果表明莱州湾中Ti和Ag基NPs在黄河口附近的环境风险处于“高风险”水平。然而,金属基NPs的海洋环境风险评估仍处于初步认识阶段,不同海域的环境风险亟需研究。

辽东湾位于中国辽宁省沿岸,是渤海湾最大的海湾,也是中国纬度最高的半封闭海湾,面积约27万km²,作为东北地区唯一的沿海区域,是贝类、蟹类的重要产卵和繁殖栖息地,已成为我国重要的经济发展地区^[28-30]。辽东湾沿岸包括大连、锦州、营口、盘锦和葫芦岛5个城市,由于人口众多,沿海重工业、水产养殖业发达,加之水体交换差、易受人类活动影响,已造成辽东湾海域受到不同程度的污染,对沿海生态系统平衡和人类产生潜在威胁^[28]。为进一步了解金属基NPs的赋存、分布及环境风险,本研究以辽东湾为目标海域,以Ag、Cu、Ti和Zn基NPs为典型的金属基NPs,对该海域海水中的金属基NPs进行检测,同时结合前期研究得到的金属基NPs对海洋生物的预测无效应浓度(PNECs)对其进行环境风险评估^[20],旨在:(1)基于*sp*-ICP-MS技术,确立一种可靠的海水金属基NPs的检测方法;(2)探究辽东湾表层海水中Ag、Cu、Ti和Zn基NPs的赋存水平及空间分布,并揭示潜在污染源;(3)利用RCR评价辽东湾中金属基NPs的环境风险。本研究将有助于更好地了解海洋环境中金属基NPs的赋存水平、污染特征及环境风险。

2 实验部分

2.1 研究区域和样品采集

辽东湾位于渤海东北部, 沿海岸线有15条河流入海, 其中流入营口、盘锦和锦州境内海域的大辽河、辽河、大凌河和小凌河入海径流量占辽东湾河流入海总径流量的90%。此外, 葫芦岛市有工业污染源直排口、混排口和港口共计8个排放口^[31]。于2023年4月采集辽东湾16个站位的表层海水(图1, 表S1, 网络版补充材料)。采样站位的布设遵循近岸高密度、远岸低密度, 且各区域分布均匀。在每个采样站, 使用塑料采水器采集海平面以下1 m处的海水样品2.5 L, 置于棕色玻璃瓶中, 4℃避光保存。

2.2 海水中金属基NPs的检测方法

使用商品化的金属基NPs (Ag、TiO₂、CuO和ZnO NPs)对回收率和粒径分布进行了分析验证, 表S2列出了4种金属基NPs的具体信息。使用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100Plus, 日本)对4种金属基NPs分别进行表征, 并使用Nano Measure软件对NPs的粒径分布进行统计。将4种金属基NPs以10⁶个/mL的浓度加入海水中, 稀释10倍(Ti基NPs)或50倍(Cu和Zn基NPs), 使用配有Syngistix Nano模块的ICP-MS (PerkinElmer, NexION 350D, 美国)进行sp-ICP-MS分析。因sp-ICP-MS在高离子强度的水溶液中测定Ag基NPs时会出现射频干扰, 因此使用浊点萃取法富集Ag基NPs以避免干扰^[32,33]。具体的方法为将100 μL的二乙二醇单[(1,1,3,3-四甲基

丁基)苯基]醚(TX-114, 10%)加入8 mL含有Ag基NPs (10 mg/L)的加标海水中, 进行水浴加热(40℃, 40 min), 然后离心(4865 × g, 6 min), 将有机相分离后, 加入600 μL无水乙醇以分散有机相, 最后使用去离子水将样品稀释至4 mL, 超声30 min后, 使用sp-ICP-MS检测。根据经稀释法测得的金属基NPs (TiO₂、ZnO、CuO NPs)和经浊点萃取后的标准Ag NPs的浓度, 使用式(1)计算金属基NPs的回收率:

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{T_m - T_0}{T_i} \quad (1)$$

其中, T_m 和 T_0 分别为加入标准金属基NPs样品和未加入标准金属基NPs的空白样品中金属基NPs的浓度(个/mL), T_i 为标准金属基NPs浓度(个/mL)。

2.3 sp-ICP-MS分析

将稀释(Ti、Cu和Zn基NPs)或浊点萃取(Ag NPs)后的海水样品水浴超声30 min, 使用sp-ICP-MS进行分析。sp-ICP-MS分析的工作参数如表S3所示。假定Ag、Cu、Ti和Zn基NPs的化学成分为Ag、CuO、TiO₂和ZnO NPs, 并假设4种金属基NPs均为球形。Ag、CuO、TiO₂和ZnO NPs的仪器检出限分别为43、102、35和63个/mL。根据Li等^[20]的方法对金属基NPs的质量浓度进行换算。

2.4 辽东湾金属NPs环境风险评价

本研究采用RCR评估辽东湾海水中金属基NPs的

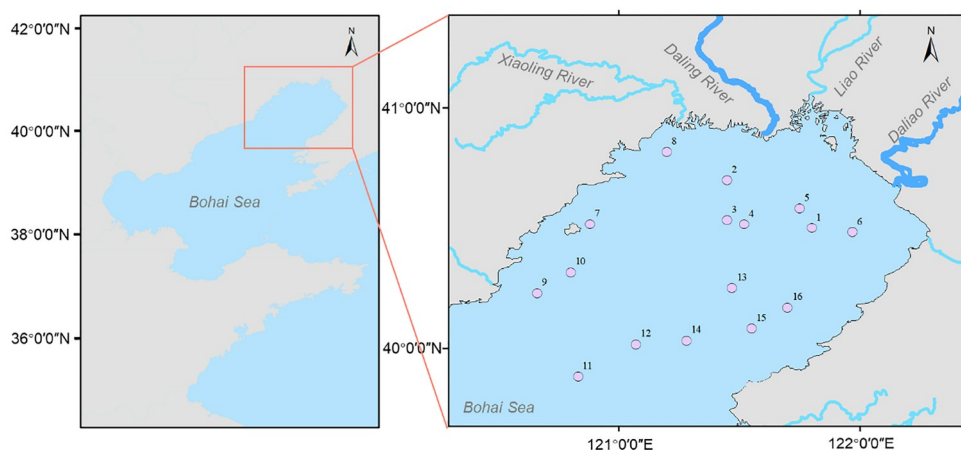


图1 辽东湾16个采样站点和河流分布图(网络版彩图)

Figure 1 Map of 16 sampling stations and river distribution in Liaodong Bay (color online).

环境风险: 基于辽东湾的金属基NPs的实测颗粒浓度换算得到的环境质量浓度(EC) ($\mu\text{g/L}$)以及金属基NPs对海洋生物的PNECs ($\mu\text{g/L}$)通过式(2)计算得到RCR^[34].

$$\text{RCR} = \frac{\text{EC}}{\text{PNEC}} \quad (2)$$

$\text{RCR} < 0.01$ 、 $0.01 < \text{RCR} < 0.1$ 、 $0.1 < \text{RCR} < 1$ 和 $\text{RCR} > 1$ 分别表示极低、低、中、高风险^[35]. 由于不同类型的金属基NPs在海洋环境中是共存的, 因此, 使用式(3)对4种金属基NPs的总体RCR ($\text{RCR}_{\text{total}}$, 定义为每种NPs的RCR之和)进行计算, 以充分评估金属基NPs共暴露后的总体环境风险^[36].

$$\text{RCR}_{\text{total}} = \sum_{i=1}^n \text{RCR}_i \quad (3)$$

2.5 质量保证与质量控制

本研究的全过程避免使用与金属有关的材料, 以尽量减少金属基NPs的引入. 在整个实验室分析过程中进行严格的质量控制程序, 样品的储存、预处理均使用透明玻璃或塑料容器. 检测过程中, 定期进行仪器校准和背景检测(Ag、CuO、TiO₂和ZnO NPs分别为240、418、762和611个/mL), 以避免仪器污染、样品交叉污染和空气污染.

2.6 统计分析

在本研究中, 分别对4个独立的样品进行sp-ICP-MS分析. 使用SPSS 26.0进行单因素方差法(ANOVA)和最小显著性差异法(LSD)检验($p < 0.05$ 具有显著性差异). 利用ArcGIS 10.8软件的反距离权重插值法对金属基NPs的环境浓度进行空间分布分析. 使用软件Origin 2021、ArcGIS 10.8和Figdraw进行绘图.

3 结果与讨论

3.1 海水中金属基NPs的检测方法

使用商品化的Ag、TiO₂、CuO和ZnO NPs进行加标回收率检测. 首先, 对商品化金属基NPs的表面形貌和粒径进行表征(图2). TEM图像表明, 金属基NPs的平均粒径分别为28.5 nm (Ag NPs)、70.2 nm (TiO₂ NPs)、85.0 nm (CuO NPs)、56.5 nm (ZnO NPs) (图

2a~d). 基于sp-ICP-MS测定的金属基NPs粒径与TEM图像的结果一致(图2e~h). 为了避免高离子强度在测试过程中带来的干扰, 本研究采用浊点萃取法来提取海水中的Ag基NPs. 加标回收实验结果显示, 浊点萃取法能够有效富集Ag NPs, 且成功规避了离子干扰, 回收率为 $97.1\% \pm 2.2\%$ (图2e). 此外, 本研究所采用的稀释法可以准确对海水中TiO₂、CuO和ZnO NPs进行定量分析, 回收率分别为 $96.4\% \pm 4.7\%$ 、 $95.3\% \pm 3.1\%$ 和 $96.7\% \pm 1.6\%$ (图2f~h). 以上结果表明, sp-ICP-MS可以对海水中的金属基NPs进行精准定量分析.

3.2 辽东湾海水中金属基NPs的环境浓度

基于建立的海水中金属基NPs的检测方法, 对辽东湾海水(16个站位)中Ag、Ti、Cu和Zn基NPs的颗粒浓度进行了检测(图3). 结果显示, 各检测站位金属基NPs的平均浓度由高到低依次为Ti基NPs (3.98×10^8 个/L; 范围: $5.83 \times 10^7 \sim 1.87 \times 10^{10}$ 个/L) > Ag基NPs (2.29×10^7 个/L; 范围: $0.86 \times 10^7 \sim 6.56 \times 10^7$ 个/L) > Cu基NPs (2.10×10^7 个/L; 范围: $0.13 \times 10^7 \sim 5.68 \times 10^7$ 个/L) > Zn基NPs (1.06×10^7 个/L; 范围: $0.26 \times 10^7 \sim 2.06 \times 10^7$ 个/L) (图3a~d). 在4种金属基NPs中, Ti基NPs的浓度最高, 这可能是由于: (1) Ti基NPs的产量最高, 且广泛应用于人类的日常生活中(如颜料、化妆品等)^[37~43]; (2) 含Ti矿物普遍分布于自然环境中, 通过自然风化等作用也会释放到海洋等环境中^[44]. 张春梅^[18]于2019~2020年对辽东湾大连近岸海域的Ti和Ag基NPs进行了调查, 结果同样证实Ti基NPs的浓度最高, 但是该研究中Ag基NPs的浓度(2.22×10^6 个/L)显著低于本研究, 这可能是由于本研究使用浊点萃取法来富集海水中的Ag基NPs, 避免了仪器干扰所带来的影响. 此外, Li等^[28]于2021年对莱州湾金属基NPs (Ag、Ti、Cu和Zn基NPs)的研究中也发现Ti基NPs的浓度最高 (1.75×10^8 个/L), 且浓度范围与本研究相似. 然而, 在该研究中, Cu基NPs的浓度(0.65×10^7 个/L)显著低于本研究^[28], 这可能是由于辽东湾西北部、北部沿海地区重工业发达, 受到石化企业、金属冶炼企业的影响, 导致辽东湾Cu基NPs浓度偏高^[29].

进一步分析发现, 相比于其他站点, 辽东湾海水中Cu、Ti和Zn基NPs主要富集在2号站位, 浓度分别为 5.68×10^7 、 1.87×10^{10} 和 1.72×10^7 个/L. 2号站位位

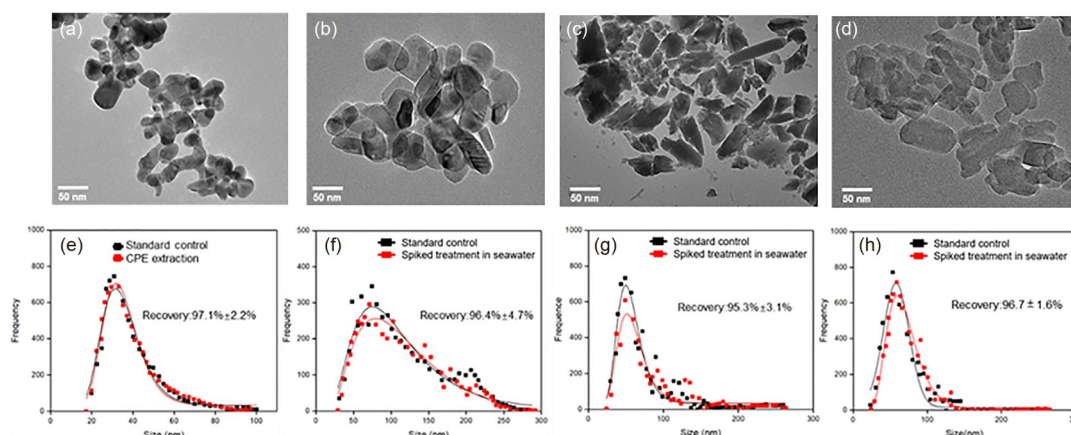


图 2 商品化金属基NPs的TEM图像和加标回收率. (a~d) Ag、TiO₂、CuO和ZnO NPs的TEM图像. (e~h) 海水中Ag、TiO₂、CuO和ZnO NPs的粒径分布及加标回收率, 其中, “Standard control”为加标NPs在去离子水中的 sp -ICP-MS结果(网络版彩图)

Figure 2 TEM images, size distribution and recovery of commercial metal-based NPs. (a~d) TEM images of Ag, TiO₂, CuO and ZnO NPs, respectively. (e~h) Recovery and size distribution of Ag, TiO₂, CuO and ZnO NPs, respectively, and the “Standard control” is the sp -ICP-MS result of spiked NPs in deionized water (color online).

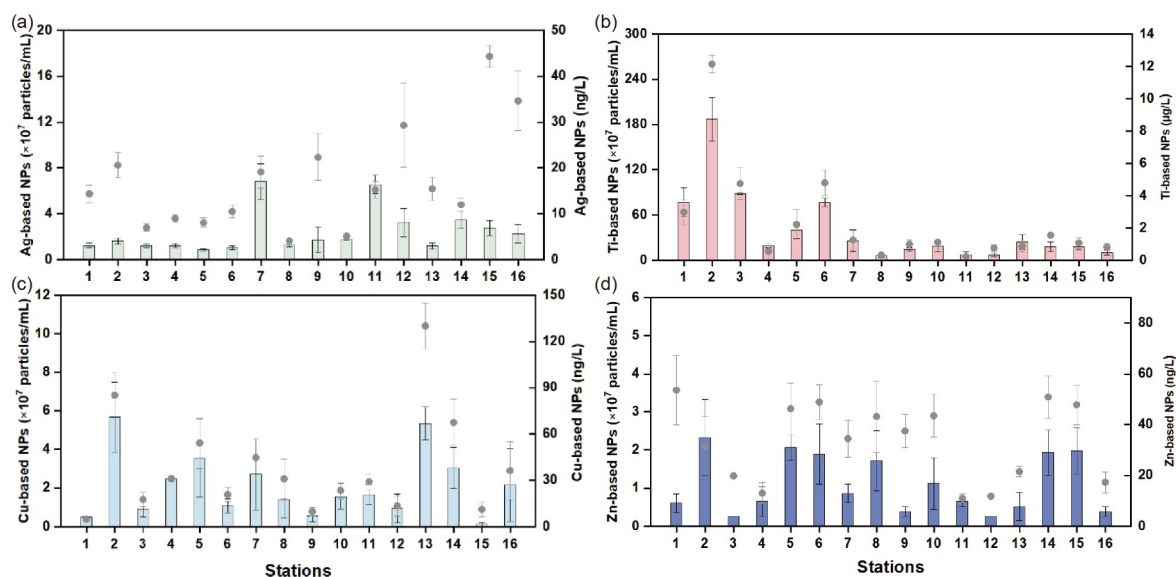


图 3 辽东湾海水样品中金属基NPs的颗粒和质量浓度. (a) Ag基NPs; (b) Ti基NPs; (c) Cu基NPs; (d) Zn基NPs. 颗粒浓度以柱状图表示, 质量浓度以点状图表示(网络版彩图)

Figure 3 Particle and mass concentrations of metal-based NPs in seawater of Liaodong Bay. Particle and mass concentrations of (a) Ag-, (b) Ti-, (c) Cu- and (d) Zn-based NPs, respectively. The particle concentrations are shown in columns, and the mass concentrations are shown in points (color online).

于大凌河入海口附近, 大凌河是国家重点陆源入海排污口, 全河段为劣V类水质, 汇入了大量生活污水、生产废水. 此外, 该河流径流量近年来日趋减少, 水体的稀释和自净能力大大降低, 导致了大凌河携带大量的金属基NPs流入近海^[28].

3.3 金属基NPs的空间分布

辽东湾海水中Ag、Ti、Cu和Zn基NPs的空间分布如图4所示. Ag基NPs在辽东湾西部沿岸(葫芦岛市)和菊花岛附近浓度最高(6.81×10^7 个/L), 其空间分布则表现出沿辽东湾东北部向西南部方向浓度逐渐增高的

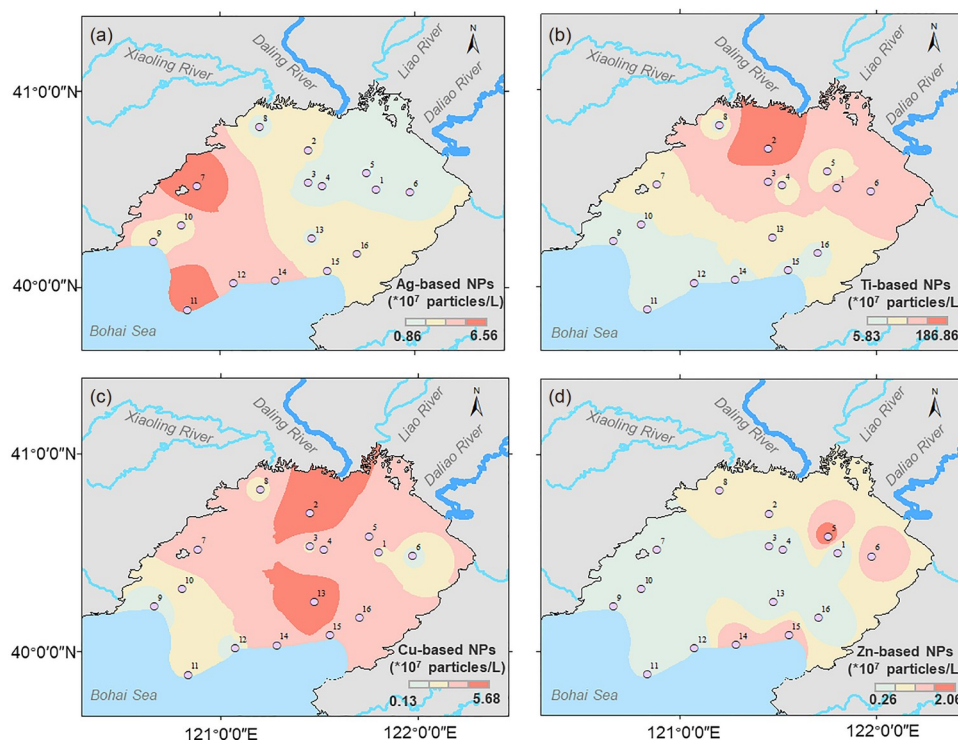


图 4 辽东湾海水中金属基NPs的空间分布. (a) Ag基NPs; (b) Ti基NPs; (c) Cu基NPs; (d) Zn基NPs (网络版彩图)

Figure 4 Spatial distribution of metal-based NPs in seawaters of Liaodong Bay. (a) Ag-based NPs; (b) Ti-based NPs; (c) Cu-based NPs; (d) Zn-based NPs (color online).

趋势(图4a)。这表明, Ag基NPs的空间分布可能受葫芦岛市近岸的有色金属冶炼行业的工业污染源直排口、混排口和港口影响较大, 另外五里河、赤山河和莲山河也流经葫芦岛市, 多条河流携带大量的含Ag工业废水入海, 加之该海域水循环不良, 导致Ag基NPs难以稀释扩散, 从而趋于聚集于菊花岛(站位7)附近海域^[28]。Ti、Cu和Zn基NPs在辽东湾北部(大凌河、锦州市)和东部沿岸(辽河、大辽河和营口市)浓度最高, 分别为 1.87×10^9 个/L (Ti基NPs)、 5.86×10^7 个/L (Cu基NPs)和 2.12×10^7 个/L (Zn基NPs), 沿辽东湾东北部向西南部方向浓度逐渐降低(图4b, c)。由于受到石油和氯碱化工工业废水的严重污染, 大凌河的输入可能是Ti基NPs和Cu基NPs的主要来源^[30]; 并且, 辽河和大辽河的输入、葫芦岛市有色金属冶炼行业(葫芦岛锌厂每年向辽东湾排放含Zn废水可达1396 t)的工业废水以及锦州港的港口作业活动可能是辽东湾Cu基和Zn基NPs的潜在来源^[29]。以上结果表明, 辽东湾北部的入海河流是辽东湾中金属基NPs的潜在来源。此外, 由于辽东湾

北部封闭的潮汐沉积不利于污染物的扩散^[45], 导致陆源金属基NPs的输入超出海水交换过程的自净能力, 使得辽东湾北部形成明显的金属基NPs污染带^[46]。在一些非沿岸站点也检测到高浓度的金属基NPs (Cu基NPs: 站位13; Zn基NPs: 站位5、6、14、15), 可能来源于当地港口和水产养殖的输入^[47]。

辽东湾金属基NPs的平均粒径如图5所示。辽东湾Ag、Ti、Cu和Zn基NPs的平均粒径分别为34.9~66.3、108.5~168.5、67.1~137.2和83.5~150.5 nm (图5a~d)。检测到的金属基NPs的粒径与个人护理产品(如TiO₂、ZnO)、食品添加剂(如TiO₂、Ag)、包装材料(如TiO₂)和纳米农药(如CuO)等商业纳米材料的粒径一致^[48~50], 这表明人类日常活动是海湾环境中金属基NPs的重要潜在来源。此外, 空间分布显示, Ag基NPs沿湾顶向湾口方向粒径没有发生显著变化(图5a), 而对于Ti、Cu和Zn基NPs则呈现出沿湾顶向湾口方向粒径逐渐增大的趋势(图5b~d)。这可能是由于距离河口越远, 海水离子强度越大, 使得Ti、Cu和Zn基NPs更容易发生团

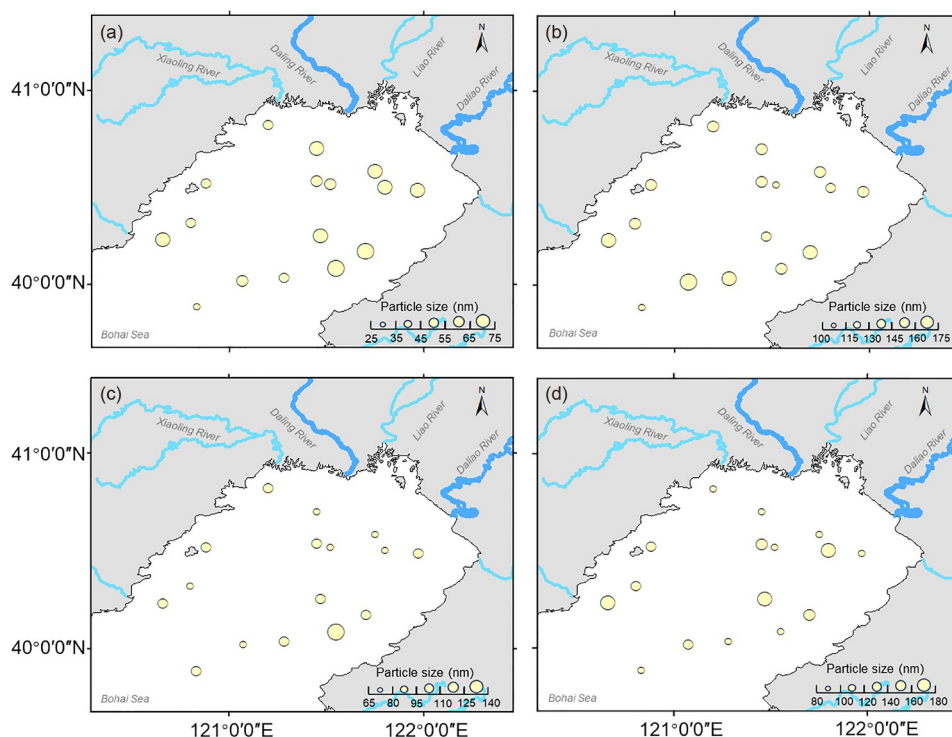


图5 辽东湾海水中金属基NPs平均粒径的空间分布. (a) Ag基NPs; (b) Ti基NPs; (c) Cu基NPs; (d) Zn基NPs (网络版彩图)

Figure 5 Particle size distributions of metal-based NPs in seawater of Liaodong Bay. (a) Ag-based NPs; (b) Ti-based NPs; (c) Cu-based NPs; (d) Zn-based NPs (color online).

聚^[51,52]. 此外, 相较于Ag基NPs, 不同站位的Cu和Zn基NPs的粒径差异更大, 这可能是由于Cu和Zn基NPs在海洋环境中更易溶解^[53].

3.4 金属基NPs的环境风险评价

本研究进一步对辽东湾16个站位海水中金属基NPs的环境风险进行了评估. 通过将本研究前期测得的颗粒浓度进行质量换算, 得到Ag、Ti、Cu和Zn基NPs的EC, 范围分别为4.11~44.32 ng/L (中位数为14.81 ng/L)、0.22~12.14 $\mu\text{g/L}$ (中位数为1.10 $\mu\text{g/L}$)、4.77~30.07 ng/L (中位数为29.90 ng/L)和11.01~53.49 ng/L (中位数为35.93 ng/L) (图3a~d). 基于本研究获得的金属基NPs的EC及本课题组^[20]前期研究得到的Ag (72.8 ng/L)、TiO₂ NPs (72.0 $\mu\text{g/L}$)、CuO NPs (7.83 $\mu\text{g/L}$)和ZnO NPs (2.66 $\mu\text{g/L}$)的PNECs, 使用RCR对辽东湾16个站位海水中金属基NPs的环境风险进行了评估(图6a~d). 结果表明, 在辽东湾所有站位中, 平均RCR值的排序依次为Ag基NPs (平均值0.23; 范围: 0.06~0.61) > Ti基NPs

(平均值0.03; 范围: 3.09×10^{-3} ~0.17) > Zn基NPs (平均值0.01; 范围: 4.14×10^{-3} ~0.02) > Cu基NPs (平均值 4.86×10^{-3} ; 范围: 6.09×10^{-4} ~0.02) (图6a~d). 在4种金属基NPs中, 辽东湾海域Ag基NPs的环境风险最高, 16个站位中有15个站位被评估为“中风险”(0.1 $\leq$ RCR < 1), 1个站位被评估为“低风险”(0.01 $\leq$ RCR < 0.1) (图6a). 环境风险最低的为Cu基NPs, 所有检测站位Cu基NPs的风险水平平均极低(RCR < 0.01) (图6c), 这是因为Cu基NPs的环境浓度(4.77~130.07 ng/L)远低于其对海洋物种的PNEC. 对于辽东湾中Ti基NPs来说, 仅有站位2被评估为“中风险”, 其他站位均为“低风险”(图6b). 此外, 辽东湾站位3、4、11、12、13、16海水中的Zn基NPs被评估为“极低风险”, 其余10个站位均为“低风险”(图6d). 本研究的结果与Garner和Keller^[54]通过模型估算所得结论一致, 即海洋环境中Ag NPs的风险高于TiO₂、CuO和ZnO NPs. 相比于其他站点, 站位2的海水中Ti、Cu、Zn基NPs有较高风险, 这是由于3种NPs在站位2 (大凌河河口)更高的环境浓度(图3b~d). 这一

结果表明, 大凌河输入的金属基NPs已经对该区域的海洋生物产生了潜在风险, 因此, 需要进一步关注大凌河的水质情况, 加强该河段的水体污染治理。

在真实的海洋环境中金属基NPs环境风险受多种因素的影响。首先, 在海洋环境中金属基NPs不可避免地会发生转化, 进而改变其迁移和生物利用度。例如, 溶解、光化学转化、氧化还原过程可能会增强NPs的生物毒性, 而沉淀、吸附、硫化、生物介导的转化过程可能会钝化NPs, 降低环境风险^[55,56]。其次, 金属基NPs的环境风险还可能受水质条件的影响, 例如, 在有氧环境中, 金属基NPs (Cu、ZnO、Ag NPs)会释放出金属离子, 从而增强其对水生生物的毒性, 而在无氧条件下金属离子的释放则可以忽略不计^[43]。环境中的溶解性有机物(富里酸和腐殖酸)能增强金属基NPs (CuO、ZnO、TiO₂ NPs)产生活性氧物质, 从而增加其环境风险^[57]。最后, 金属基NPs与共存污染物的相互作用也可能改变其环境风险。例如, TiO₂ NPs与有机氯污染物共存会增强TiO₂ NPs对微藻(*Chlorella pyrenoidosa*)的毒性^[58]。因此, 充分考虑金属基NPs的上述环境过程, 建立更完备的风险评估模型, 将有助于更加准确评估NPs的海洋环境风险。

在真实海洋环境(如辽东湾)中, 生物会同时暴露

于不同的金属基NPs, 因此, 本研究进一步评估金属基NPs共暴露后的环境风险。如图6e所示, 辽东湾海域所有调查站位的总体环境风险均处于“中风险”(RCR_{total}: 0.12~0.64), 站位2 (大凌河口附近海域)风险最高, RCR_{total}为0.64 (图6f), 这是由于4种金属基NPs在该站位均有更高的环境风险。此外, 我们还计算了不同金属基NPs共暴露对于总体环境风险的贡献(图6f)。整体而言, Ag基NPs对辽东湾环境风险的贡献最大(>50%), 其次是Ti、Zn和Cu基NPs。例如, 对于环境风险最高的站位2, Ag基NPs的贡献最大(59.70%), 其次是Ti基NPs (35.53%)、Zn基NPs (2.48%)和Cu基NPs (2.29%) (图6f)。需要注意的是, 本研究仅是将4种金属基NPs的环境风险进行了相加, 不同种类金属基NPs的联合作用除相加作用外, 还有多种作用效果(如独立作用、相乘作用和拮抗作用)。Ye等^[59]发现, CuO和ZnO NPs对斜角藻(*Scenedesmus obliquus*)的联合毒性表现为独立作用。然而, CuO和ZnO NPs共同暴露于大型溞, 联合毒性大于CuO和ZnO NPs的单一毒性, 表现为相乘作用^[60], 这可能导致多种NPs的环境风险被低估。相反, 在CuO和Ag NPs对虹鳉鱼(*Oncorhynchus mykiss*)的联合毒性表现为拮抗作用, 这会导致其环境风险被高估^[61]。海洋环境中金属基NPs的联合暴露对生物的毒

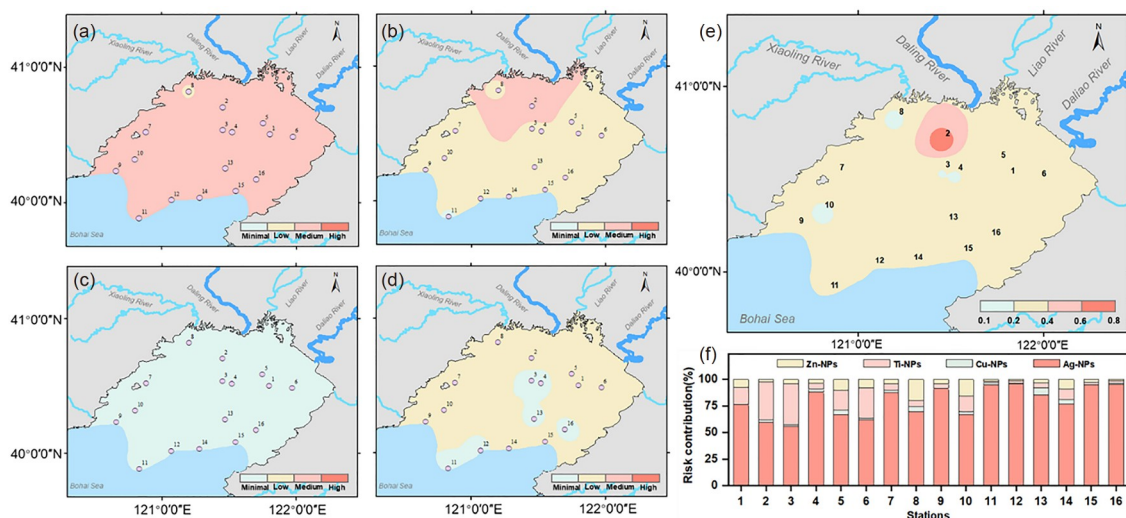


图 6 辽东海水中金属基NPs的环境风险评价。(a~d) Ag、Ti、Cu和Zn基NPs的环境风险评估;(e) 4种金属基NPs共暴露的环境风险;(f) 4种金属基NPs共暴露对环境风险的贡献。RCR分为4个水平: RCR < 0.01 (极低风险), 0.01 ≤ RCR < 0.1 (低风险), 0.1 ≤ RCR < 1 (中风险), RCR ≥ 1 (高风险) (网络版彩图)

Figure 6 Risk assessment of metal-based NPs in seawaters of Liaodong Bay. (a~d) The risk assessment of Ag-, Ti-, Cu- and Zn-based NPs, respectively. (e) The RCR_{total} values of four metal-based NPs. (f) The risk contributions of four metal-based NPs. The RCR values are divided into four levels: RCR < 0.01 (minimal risk), 0.01 ≤ RCR < 0.1 (low risk), 0.1 ≤ RCR < 1 (medium risk), and RCR ≥ 1 (high risk) (color online).

性效应及致毒机制极为复杂, 因此, 进一步探究不同类型金属基NPs之间的相互作用, 有助于更加精确地评估海洋环境中多种NPs的复合环境风险。

4 结论

本研究使用 sp -ICP-MS探究了辽东湾海水中Ag、Ti、Cu和Zn基NPs的赋存水平及分布, 并基于金属基NPs对海洋生物的PNECs, 使用RCR对4种金属基NPs在辽东湾的环境风险进行了评估。研究发现, (1) 通过稀释法(Ti、Cu和Zn基NPs)和浊点萃取法(Ag基NPs)实现了使用 sp -ICP-MS对Ag、Ti、Cu和Zn基NPs的准确定量, 加标回收率均在95%以上。(2) 辽东湾海水中, Ti基NPs的浓度最高, 其余3种金属基NPs从高到底依次

为Ag、Cu和Zn基NPs; 空间分布表明, 大凌河口金属基NPs的浓度最高, 且近岸浓度高于远海, 河流输入可能是辽东湾中金属基NPs的潜在来源。(3) 在辽东湾所有16个站位中, Ag基NPs的环境风险最高, 有15个站位为“中风险”; 所有站位4种金属基NPs的总体环境风险均处于“中风险”水平, 且大凌河口的环境风险最高, 其中Ag基NPs对总体环境风险的贡献最大。本研究有助于评估海洋环境中金属基NPs的环境和生态风险。此外, 由于海洋环境中金属基NPs形态多样, 不同价态及形态的金属基NPs的毒性也大不相同。因此, 未来需要关注在较低的环境浓度下, 海洋环境样品中不同形态金属基NPs的形态分析。同时, 需进一步明确金属基NPs在海洋环境中的转化过程, 对促进海洋环境中金属基NPs环境风险的准确评估具有重要意义。

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com。补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责。

参考文献

- 1 Ijaz I, Gilani E, Nazir A, Bukhari A. *Green Chem Lett Rev*, 2020, 13: 223–245
- 2 Keller AA, Ehrens A, Zheng Y, Nowack B. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18: 834–837
- 3 Feng Y, Dai L, Wang Z, Peng Y, Duan E, Liu Y, Jing L, Wang X, Rastegarpanah A, Dai H, Deng J. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 8722–8732
- 4 Qian J, Gao X, Pan B. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 8509–8526
- 5 Turiel-Fernández D, Gutiérrez-Romero L, Corte-Rodríguez M, Bettmer J, Montes-Bayón M. *Anal Chim Acta*, 2021, 1159: 338356
- 6 Tian L, Shen J, Sun G, Wang B, Ji R, Zhao L. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 13137–13146
- 7 Holden PA, Gardea-Torresdey JL, Klaessig F, Turco RF, Mortimer M, Hund-Rinke K, Cohen Hubal EA, Avery D, Barceló D, Behra R, Cohen Y, Deydier-Stephan L, Ferguson PL, Fernandes TF, Herr Harthorn B, Henderson WM, Hoke RA, Hristozov D, Johnston JM, Kane AB, Kapustka L, Keller AA, Lenihan HS, Lovell W, Murphy CJ, Nisbet RM, Petersen EJ, Salinas ER, Scheringer M, Sharma M, Speed DE, Sultan Y, Westerhoff P, White JC, Wiesner MR, Wong EM, Xing B, Steele Horan M, Godwin HA, Nel AE. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 6124–6145
- 8 Sengul AB, Asmatulu E. *Environ Chem Lett*, 2020, 18: 1659–1683
- 9 Hochella MF Jr., Mogk DW, Ranville J, Allen IC, Luther GW, Marr LC, McGrail BP, Murayama M, Qafoku NP, Rosso KM, Sahai N, Schroeder PA, Vikesland P, Westerhoff P, Yang Y. *Science*, 2019, 363: eaau8299
- 10 Shah BR, Mraz J. *Rev Aquacult*, 2020, 12: 925–942
- 11 Shingala J, Shah V, Dudhat K, Shah M. *J Pet Explor Prod Technol*, 2020, 10: 3993–4006
- 12 Bolea E, Jimenez MS, Perez-Arantegui J, Vidal JC, Bakir M, Ben-Jeddou K, Gimenez-Ingalaturre AC, Ojeda D, Trujillo C, Laborda F. *Anal Methods*, 2021, 13: 2742–2795
- 13 Jiang C, Liu S, Zhang T, Liu Q, Alvarez PJJ, Chen W. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 7426–7447
- 14 Nabi MM, Wang J, Erfani M, Goharian E, Baalousha M. *Environ Sci-Nano*, 2023, 10: 718–731
- 15 Wu S, Zhang S, Gong Y, Shi L, Zhou B. *J Hazard Mater*, 2020, 382: 121045
- 16 Azimzada A, Jreije I, Hadioui M, Shaw P, Farner JM, Wilkinson KJ. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 9836–9844
- 17 Sanchis J, Jiménez-Lamana J, Abad E, Szpunar J, Farré M. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 3969–3978
- 18 Zhang C. Research on analysis methods of metal nanoparticles in the Liaodong Bay area. *Dissertation for Master's Degree*. Dalian: Dalian

- University of Technology, 2021 (in Chinese) [张春梅. 辽东湾海域金属纳米颗粒分析方法研究. 硕士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2021]
- 19 Xu L, Wang Z, Zhao J, Lin M, Xing B. *Environ Pollut*, 2020, 260: 114043
 - 20 Li G, Liu X, Wang H, Liang S, Xia B, Sun K, Li X, Dai Y, Yue T, Zhao J, Wang Z, Xing B. *Water Res*, 2023, 242: 120242
 - 21 Baker TJ, Tyler CR, Galloway TS. *Environ Pollut*, 2014, 186: 257–271
 - 22 Xia B, Sui Q, Sun X, Han Q, Chen B, Zhu L, Qu K. *J Hazard Mater*, 2018, 346: 1–9
 - 23 Lai RWS, Kang HM, Zhou GJ, Yung MMN, He YL, Ng AMC, Li X, Djurišić AB, Lee JS, Leung KMY. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 6917–6925
 - 24 Zhang L, Wang WX. *Sci Total Environ*, 2023, 858: 159965
 - 25 Meslin M, Beausoleil C, Zeman FA, Antignac JP, Kolossa-Gehring M, Rousselle C, Apel P. *Toxics*, 2022, 10: 228
 - 26 Navarro I, de la Torre A, Sanz P, Fernández C, Carbonell G, Martínez MÁ. *Chemosphere*, 2018, 210: 147–155
 - 27 Han S, Naito W, Masunaga S. *Water Air Soil Pollut*, 2016, 227: 480
 - 28 Li Y, Han F, Li Y. *Environ Protect Circular Eco*, 2008, 28: 25–30 (in Chinese) [李宇斌, 韩菲, 李艳. 环境保护与循环经济, 2008, 28: 25–30]
 - 29 Zhang A, Wang L, Zhao S, Yang X, Zhao Q, Zhang X, Yuan X. *Regional Studies Mar Sci*, 2017, 11: 32–42
 - 30 Wang Z, Zheng H, Mei X, Meng X, Xu T, Wang Z, Mi B, Lan X, Wang F, Wang S, Sun J, Shang L. *Quater Int*, 2021, 589: 55–67
 - 31 Zhang A, Zhao S, Wang L, Yang X, Zhao Q, Fan J, Yuan X. *Mar Pollut Bull*, 2016, 113: 592–599
 - 32 Thio BJR, Montes MO, Mahmoud MA, Lee DW, Zhou D, Keller AA. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 6985–6991
 - 33 Wimmer A, Urstoeger A, Funck NC, Adler FP, Lenz L, Doeblinger M, Schuster M. *Water Res*, 2020, 171: 115399
 - 34 Coll C, Notter D, Gottschalk F, Sun T, Som C, Nowack B. *Nanotoxicology*, 2016, 10: 436–444
 - 35 Chen Y, Jiang C, Wang Y, Song R, Tan Y, Yang Y, Zhang Z. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 14439–14451
 - 36 Ren S, Dong F, Liu J, Bekele TG, Wang Y, Zhao H, Chen J, Tan F, Wang X. *Water Res*, 2022, 222: 118944
 - 37 Zhu L, Booth AM, Feng S, Shang C, Xiao H, Tang X, Sun X, Zhao X, Chen B, Qu K, Xia B. *Environ Sci-Nano*, 2022, 9: 1591–1604
 - 38 Riedle S, Pele LC, Otter DE, Hewitt RE, Singh H, Roy NC, Powell JJ. *Part Fibre Toxicol*, 2017, 14: 51
 - 39 Santaella C, Allainmat B, Simonet F, Chanéac C, Labille J, Auffan M, Rose J, Achouak W. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 5245–5253
 - 40 Guo Q, Ma Z, Zhou C, Ren Z, Yang X. *Chem Rev*, 2019, 119: 11020–11041
 - 41 Xie Y, Zhang M, Bin Q, Xie S, Guo L, Cheng F, Lv W. *Biosens Bioelectron*, 2020, 150: 111949
 - 42 Myung S, Takahashi N, Komaba S, Yoon CS, Sun Y, Amine K, Yashiro H. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 3231–3241
 - 43 Tryba B, Morawski AW, Inagaki M. *Appl Catal B-Environ*, 2003, 41: 427–433
 - 44 Gondikas AP, Kammer F, Reed RB, Wagner S, Ranville JF, Hofmann T. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 5415–5422
 - 45 Wei H, Zhao L, Feng S. *Chin J Ocean Limnol*, 2001, 19: 119–127
 - 46 Kong X, Ye S. *Mar Pollution Bull*, 2014, 80: 245–249
 - 47 Xu L, Cao L, Huang W, Liu J, Dou S. *Environ Pollut*, 2021, 278: 116874
 - 48 de la Calle I, Menta M, Klein M, Séby F. *Talanta*, 2017, 171: 291–306
 - 49 Li P, Su M, Wang X, Zou X, Sun X, Shi J, Zhang H. *J Environ Sci*, 2020, 88: 248–259
 - 50 Suwanroek W, Sumranjit J, Wutikhun T, Siripinyanond A. *J Anal At Spectrom*, 2022, 37: 759–767
 - 51 Wang X, Adeleye AS, Wang H, Zhang M, Liu M, Wang Y, Li Y, Keller AA. *Water Res*, 2018, 146: 98–108
 - 52 Fang J, Xu M, Wang D, Wen B, Han J. *Water Res*, 2013, 47: 1399–1408
 - 53 Odzak N, Kistler D, Behra R, Sigg L. *Environ Pollut*, 2014, 191: 132–138
 - 54 Garner KL, Keller AA. *J Nanopart Res*, 2014, 16: 2503
 - 55 Zhang J, Guo W, Li Q, Wang Z, Liu S. *Environ Sci-Nano*, 2018, 5: 2482–2499
 - 56 Abbas Q, Yousaf B, Amina B, Ali MU, Munir MAM, El-Naggar A, Rinklebe J, Naushad M. *Environ Int*, 2020, 138: 105646
 - 57 Li Y, Niu J, Shang E, Crittenden JC. *Water Res*, 2016, 98: 9–18
 - 58 Zhang S, Deng R, Lin D, Wu F. *Nanotoxicology*, 2017, 11: 1115–1126
 - 59 Ye N, Wang Z, Fang H, Wang S, Zhang F. *J Environ Sci Health Part A*, 2017, 52: 555–560
 - 60 Yu Q, Wang Z, Wang G, Peijnenburg WJGM, Vijver MG. *Environ Pollut*, 2022, 292: 118413
 - 61 Auclair J, Turcotte P, Gagnon C, Peyrot C, Wilkinson KJ, Gagné F. *Nanomaterials*, 2023, 13: 311

Occurrence and environmental risks of metal-based nanoparticles in Liaodong Bay

Xinyu Li¹, Guoxin Li¹, Hao Wang^{1*}, Yile Song¹, Jianjun Wang¹, Yating Zhao¹, Chu Wang¹, Xia Liu^{1,2}, Xuemei Sun³, Jian Zhao^{1,2*}

¹ Institute of Coastal Environmental Pollution Control, Key Laboratory of Marine Environment and Ecology (Ministry of Education), Ocean University of China, Qingdao 266100, China

² Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao Marine Science and Technology Center, Qingdao 266237, China

³ Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China

*Corresponding authors (email: wanghaoouc@163.com; jzhao@ouc.edu.cn)

Abstract: The rapid development of nanotechnology has raised great concern about the environmental pollution caused by nanoparticles (NPs), especially metal-based NPs. The marine environment (especially the coastal bay) serves as an important sink of metal-based NPs. However, the lack of environmental concentration hinders the risk assessment of metal-based NPs in marine environments. In this study, single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (*sp*-ICP-MS) was used to investigate the occurrence and distribution of Ag, Ti, Cu, and Zn-based NPs in the seawater of Liaodong Bay. Based on the predicted no-effect concentrations (PNECs) of metal-based NPs on marine organisms and using the risk characterization ratio (RCR), the environmental risks of these four types of metal-based NPs in Liaodong Bay were assessed. The results showed that *sp*-ICP-MS could be used to accurately quantify four types of metal-based NPs by dilution (for Ti, Cu, and Zn-based NPs) and cloud point extraction (for Ag-based NPs). The recoveries were 97.1%, 96.4%, 95.3%, and 96.7%, respectively. The spatial distribution revealed that the average concentration of Ti-based NPs (3.98×10^8 particles/L) in Liaodong Bay was the highest, followed by Ag-, Cu-, and Zn-based NPs. Ag-based NPs exhibited the highest concentration (6.81×10^7 particles/L) in the western coast of Liaodong Bay, while the other three types of NPs showed higher concentrations at the estuary of Daling River in the northern coast of Liaodong Bay, with concentrations of 1.87×10^9 (Ti-based NPs), 5.86×10^7 (Ag-based NPs), and 2.12×10^7 particles/L (Zn-based NPs). Among the four types of metal-based NPs, Ag-based NPs showed the highest environmental risk, with 15 of the 16 stations assessed as “medium risk”. The total environmental risks (RCR_{total}) of the four metal-based NPs were assessed as “medium risk” at all stations, and Ag-based NPs contributed the most to the total environmental risk (>50%). This study will contribute to a better understanding of the occurrence of metal-based NPs and objectively assess their environmental risks in Liaodong Bay.

Keywords: *sp*-ICP-MS, metal-based nanoparticles, occurrence, Liaodong Bay, environmental risk

doi: [10.1360/SSC-2023-0220](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0220)