碳纳米材料的环境降解及其降解机制

刘卓苗¹, 徐东方¹, 魏永鹏¹, 徐立娜¹, 李玥¹, 党永辉¹, 王震宇^{2,3}, 赵建^{1,3*}

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. 江南大学, 环境污染过程与控制研究所, 无锡 214122

3. 青岛海洋科学与技术国家实验室, 海洋生态与环境科学功能实验室, 青岛 266071

*通讯作者, E-mail: jzhao@ouc.edu.cn

收稿日期: 2018-05-10; 接受日期: 2018-07-25; 网络版发表日期: 2018-12-21

国家自然科学基金(编号: 41573092, 41530642)、山东省自然科学基金(编号: JQ201805)、山东省海外泰山学者计划(编号: tshw20130955)和中央高校基本科研业务费专项(201841010)资助项目

摘要 碳纳米材料(carbon nanomaterials, CNMs)是一类具有优异物理化学特性的新型材料. CNMs在广泛应用过程中不可避免地进入环境, 对环境中的生物体造成一定危害. 同时, 环境中的CNMs在自然条件下可能会发生降解, 而降解后的CNMs由于材料结构和性质上的改变进而影响其生物毒性. 因此, 亟需对CNMs环境降解途径系统地进行探究和总结. 本综述围绕CNMs的生物降解和非生物降解这两种主要的降解方式展开. 生物降解包括酶降解、细菌降解和细胞降解, 非生物降解则重点阐述了光降解和(光)化学降解这两大过程. 通过系统总结降解的反应条件、降解终点、中间产物和终产物等降解特性, 最终揭示了CNMs环境降解的规律和机制. 此外, 我们结合尚未明了的降解机制和降解的环境限制条件对CNMs降解研究中面临的挑战和发展方向进行了展望. 本综述为深入理解CNMs的环境归趋和长期环境风险提供了重要的理论支持.

关键词 碳纳米材料, 生物降解, 非生物降解, 降解机制

1 引言

碳纳米材料(carbon nanomaterial, CNMs)是指至少有一个维度在纳米尺度的新型低维碳材料, 主要包括零维的富勒烯(fullerene)和碳量子点(carbon dots, CDs), 一维的碳纳米角(carbon nanohorns, CNHs)和碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs), 二维的石墨烯(graphene)及其衍生物氧化石墨烯(graphene oxide, GO)、还原型氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)等^[1]. 其中碳纳米管又分为单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)和多壁碳纳米管(multi-walled

carbon nanotubes, MWCNTs). 由于CNMs具有比表面积大、质轻、导电性好等优异特性引起广泛关注. 截至2017年, 开发并投入使用的CNMs种类达83种, 主要应用于纳米复合材料、油漆、能源储存及污水处理等方面^[2-4]. 与此同时, CNMs产量迅速增长, 仅CNTs全球年均产量已接近3000 t^[5]. 然而处理CNMs的常用方式局限于焚烧和填埋, 导致CNMs在环境中大量蓄积^[6].

CNMs进入环境中后, 会与天然有机质、共存污染物等环境介质发生一系列复杂的环境地球化学行为(如吸附、团聚、沉降、转化等), 同时对生物体产生

引用格式: Liu Z, Xu D, Wei Y, Xu L, Li Y, Dang Y, Wang Z, Zhao J. Environmental degradation of carbon nanomaterials and related degradation mechanisms. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 285–298, doi: 10.1360/N032018-00110

毒性效应^[7~10]。例如,当石墨烯及其衍生物进入水环境后会吸附水中的腐殖酸等物质,同时发生团聚、沉降,与细菌、藻类、植物、无脊椎动物和鱼类等水生生物接触或被水生生物吞噬,导致细胞膜损伤,引发生物毒性^[11]。由于CNMs的环境行为及生物毒性主要依赖其结构性质^[12],降解后CNMs的原有结构被破坏,进而从根本上改变其环境行为,影响其毒性效应^[13]。因此,研究CNMs的降解对评估CNMs的环境风险和生物毒性有重要意义。

多数CNMs因含有坚固的碳骨架导致其稳定性较强,自然条件下难被降解^[14,15]。但是也有一些CNMs,特别是其含氧衍生物(如GO)较易被降解。目前有研究表明,CNMs可在实验条件下被一些酶类、细菌、细胞等通过生物的方式降解转化^[16,17],也可在光照、化学试剂作用下发生降解^[18,19],最终生成CO₂和小分子物质。本文重点从生物和非生物这两大降解途径进行总结,并根据现阶段研究成果阐述CNMs的降解机制,以期为深入理解CNMs的环境归趋和长期生物毒性效应提供必要的数据和理论支持。

2 碳纳米材料的生物降解

CNMs的生物降解通过将CNMs与生物物质反应从而引发材料降解,根据反应生物的种类可分为酶降解、细菌降解和细胞降解,降解程度受CNMs种类和受试生物影响。上述3种降解途径中,酶降解CNMs的研究开展最早、研究最深入,进一步研究发现细菌和细胞均可有效降解CNMs。本节对这3种生物降解途径展开了深入阐述。

2.1 酶降解

目前,可降解CNMs的酶主要有辣根过氧化物酶(HRP)、髓过氧化物酶(MPO)、木质素过氧化物酶(LiP)和锰过氧化物酶(MnP)^[20],但上述4种酶需要在H₂O₂参与下才可发挥作用^[21]。值得注意的是,改性的线性支状漆酶聚合物在无H₂O₂存在下即可将C₆₀转化为含有羟基的衍生物^[22]。酶降解后的CNMs尺寸明显减小、热稳定性降低、结构缺陷增多。由于CNMs表面官能团的特性和分布的不确定性,目前技术水平难以给出CNMs的准确结构,因而对CNMs降解产物的检测存在一定难度。少数研究仅对CNMs部分转化降解

产物进行检测,发现CNMs可被转化降解为短链烷烃、单羧基化合物及含有少量苯环的芳香化合物等,随着反应进行最终生成CO₂^[23~25]。目前关于CNMs降解产物的生物效应以及CNMs降解效率的研究尚不完善,还需进一步探究。

酶降解CNMs的影响因素主要有以下4种:(1) CNMs的种类影响酶降解CNMs的效率(表1)^[26~34]。以HRP为例^[27],降解GO所需的时间明显低于CNTs,这是因为GO和CNTs结构中C-C组合方式不同,同时GO表面缺陷较多促进GO与HRP结合,有利于酶降解GO;对于CNTs,降解MWCNTs所需的时间长于SWCNTs,这可能是因为MWCNTs多层结构延长了HRP的降解时间和降解效率^[29]。(2) CNMs表面修饰官能团可提高降解CNMs的效率。例如,香豆素和邻苯二酚处理后得到的共价官能化的MWCNTs与HRP反应,材料表面出现大量缺陷、管长显著减小;相同HRP处理条件下,原始MWCNTs却没有发生降解^[35]。(3) 官能化程度和官能化种类影响CNMs的酶降解,同时CNMs官能化程度越高越易被降解。Zhao等^[28]在HRP降解MWCNTs的研究中发现,相同的降解条件和时间,羧基化程度高的MWCNTs(*c*-MWCNTs)降解产物尺寸更小;氮掺杂的MWCNTs(*n*-MWCNTs)中,所有石墨管壁均引入了氮官能化的缺陷位点,因而*n*-MWCNTs比直接氧化的MWCNTs(*o*-MWCNTs)更易被HRP降解。(4) 酶的种类影响降解CNMs的效率。上述4种酶分别用来降解同种CNMs时,MPO降解效率较高且降解速率较快^[26,30]。特别地,藜芦醇存在时LiP可降解RGO,但HRP却无法降解RGO^[29];MnP在14 d内可破坏难降解的SWCNTs结构中的碳骨架,但却不能降解羧基化的SWCNTs(*c*-SWCNTs)^[34,36]。酶降解CNMs表现出的差异与酶自身性质以及CNMs结构有关,降解机制将在3.1节阐述。

2.2 细菌降解

细菌在自然界中广泛存在,从土壤、水体等自然环境中可分离出降解CNMs的细菌^[37]。如表2所示^[38~45],希瓦氏菌(*Shewanella*)和大肠杆菌(*Escherichia coli*)是两类能够有效降解GO的细菌,能通过提供电子并进行胞外转移电子的方式还原GO^[38,40]。细菌降解CNMs过程中,氧气是至关重要的影响因素。Salas等^[38]的研究表明,希瓦氏菌还原GO需要无氧的环境,无氧反应72 h可将GO还原;而Wang等^[39]发现,氧气可加速

表 1 酶对碳纳米材料的降解

Table 1 Biodegradation of CNMs by different enzymes

酶种类	CNMs	辅助反应物	反应时间	降解结果	文献
HRP	c-SWCNTs	H ₂ O ₂ (40 μM)	84 d	随反应时间的增加, 材料尺寸逐渐变小, 长度逐渐变短, 形成大量缺陷	[16]
	c-SWCNTs	H ₂ O ₂ (80 μM)	10 d	生成含苯环的芳香化合物(如本丙烯酸)和少量 CO ₂	[26]
	SWCNTs	H ₂ O ₂ (80 μM/800 μM)	10 d	不能降解	
	c-SWCNTs	H ₂ O ₂ (800 μM)	60 d	拉曼光谱D-G峰在7 d时明显减弱, 30 d开始基本消失, 60 d完全降解	[27]
	c-MWCNTs	H ₂ O ₂ (800 μM)	60 d	拉曼光谱D-G峰变化不明显, 降解效率不高	
	MWCNTs	H ₂ O ₂ (80 μM)	80 d	内壁氧化微弱, 平均约3层被降解	
	c-MWCNTs	H ₂ O ₂ (80 μM)	80 d	材料直径和长度减小, 拉曼光谱D-G峰值比减小, 平均降解约7~8层	[28]
	n-MWCNTs	H ₂ O ₂ (80 μM)	80 d	管状结构基本消失, 仅残余一些无定型碎片, 无D、G峰出现, 被完全降解	
	GO	H ₂ O ₂ (40 μM)	20 d	结构中缺陷增多, 表面形成大量不规则孔洞, 厚度变小	[29]
MPO	RGO	H ₂ O ₂ (40 μM)	20 d	不能被HRP氧化	
	SWCNTs	H ₂ O ₂ (少量)	6 d	材料吸光度减小, 光学性质被破坏	[17]
	o-SWCNTs	H ₂ O ₂ 、抗坏血酸、谷胱甘肽等水溶性抗氧化剂	4 d	抗坏血酸、谷胱甘肽减弱MPO对材料的降解	[21]
	o-SWCNTs	H ₂ O ₂ , NaBr	24 h	H ₂ O ₂ 和NaBr促进材料的降解, 24 h后拉曼光谱D-G峰值比增加, sp ³ 缺陷增多	[20]
	PEG官能化SWCNTs	NaCl, H ₂ O ₂	7 d	体内外条件下均可降解材料, 拉曼光谱D-G峰值比增加	[30]
LiP	负载纳米金的氮掺杂的碳纳米管杯	NaClO, H ₂ O ₂	20 d	MPO有效地将氮掺杂的碳纳米管杯“打开”, 从而将石墨的杯层结构完全降解	[31]
	c-SWCNTs	H ₂ O ₂ (40 μM)	20 d	管状结构消失, 溶液变澄清, 材料被有效降解	[32]
	GO, RGO	藜芦醇, H ₂ O ₂	3 d	藜芦醇促进酶降解RGO, 3 d后材料基本完全降解	[33]
MnP	SWCNTs	H ₂ O ₂	14 d	石墨结构被氧化, 拉曼光谱D-G峰值比增加, 材料明显被降解	[34]
	c-SWCNTs	H ₂ O ₂	14 d	无降解现象	

GO的还原, 有氧条件下反应4 h时GO悬液颜色已明显改变. 除了对CNMs有还原作用外, 细菌还可氧化CNMs. Zhu等^[46]研究发现嗜酸异养菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans CFMI-1*)能将石墨氧化为GO. 值得注意的是, 当两种及以上的细菌同时存在时, CNMs降解效率大幅提升. Zhang等^[43]在研究伯克氏菌(*Burkholderia kururiensis*)、代尔夫特食酸菌(*Delftia acidovorans*)、嗜麦芽寡养单胞菌(*Stenotrophomonas maltophilia*) 3种细菌降解MWCNTs时发现, 两种或两种以上菌株共存时降解MWCNTs产生CO₂的量是单个菌株降解的10倍. 此外, 在细菌降解CNMs过程中, 外加碳源能保证

降解反应的进行. Liu等^[42]在茶存在下使用茶降解菌降解石墨烯及其衍生物, 一段时间后石墨烯及其衍生物表面发生非均匀氧化, 破碎的片层脱落, 在材料表面形成大量孔洞; 由于GO表面缺陷程度高于RGO和石墨烯, GO的降解程度高于其他两种材料. 然而, 并非所有细菌都能有效地降解CNMs. Avanasì等^[14]将C₆₀与土壤混合754 d后发现C₆₀很难被土壤中的微生物矿化; Chae等^[15]使用叶杆菌属菌株降解C₆₀, 203 d后C₆₀团聚体尺寸虽减小, 但并无明显降解现象. 细菌降解CNMs主要与电子转移有关, 详细机理将在3.2节阐述.

与细菌类似, 真菌也是广泛存在于自然界中的微

表 2 细菌对碳纳米材料的降解

Table 2 Biodegradation of CNMs by bacteria

细菌	CNMs	反应条件	降解结果	文献
希瓦氏菌(<i>Shewanella</i>)	GO	厌氧72 h	反应产物层数减小, 95% GO被还原, 但仍有部分羟基存在于片层中	[38]
		有氧48 h	反应4 h后GO悬液颜色变黑, 反应产物电化学特性明显优于原始GO	[39]
大肠杆菌(<i>Escherichia coli</i>)		48 h	羟基和碳氧双键被还原, 含氧官能团减少约60%, 片层中形成大量sp ² 碳结构	[40]
		72 h	尺寸减小, 表面缺陷增多, 形成少层石墨烯	[41]
萘降解菌(<i>Naphthalene-degrading bacteria</i> , unclassified)		14 d	含氧量降低, 破裂成小块, 表面形成大量孔洞	[42]
伯克氏菌(<i>Burkholderia kururiensis</i>)	MWCNTs	7 d	生成含苯环的小分子化合物, 并伴随CO ₂ 生成; 单种菌对MWCNTs降解的程度小于两种菌共存, 两种菌共存可促进MWCNTs降解	[43]
代尔夫特食酸菌(<i>Delftia acidovorans</i>)				
嗜麦芽寡养单胞菌(<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>)				
<i>Trabusiella guamensis</i>		14个月	外壁形成含氧官能团, 表面粗糙变形	[37]
分支杆菌(<i>Mycobacterium vanbaalenii</i> PYR-1)		25 d	MWCNTs中无序碳和无定形碳密度增加	[44]
萘降解菌(<i>Naphthalene-degrading bacteria</i> , unclassified)	石墨烯 RGO	14 d	两种材料均被氧化, 碳氧单键和碳氧双键含量增加, 石墨烯的氧化程度小于RGO	[42]
土壤细菌(unclassified)	C ₆₀	754 d	有少量CO ₂ 产生, 在土壤中难以被矿化降解	[14]
叶杆菌菌株(<i>Phyllobacterium sp.strain</i>)		203 d	团聚体尺寸减小, 但无大量CO ₂ 产生	[15]
农业土壤细菌(unclassified)	C ₆₀ Fullerols	65 d	富含有机物的黏土中约56.3%的富勒醇被矿化	[45]

生物, 目前关于真菌对CNMs降解的研究说法不一. Schreiner等^[23]将胶质射脉革菌(*Phlebia tremellosa*)、白腐菌(*Trametes versicolor*)与富勒醇共同培养32周后发现, 真菌可利用富勒醇为碳源维持自身正常生长, 同时释放出CO₂; 但Parks等^[47]将真菌*T. versicolor*和¹⁴C标记的SWCNTs共同培养168 d, 在收集的CO₂中未检测到¹⁴C, 说明*T. versicolor*不能将SWCNTs矿化为CO₂. 目前关于真菌降解CNMs的机理尚不清楚, 需要进一步研究.

2.3 细胞降解

由2.1节知, MPO等过氧化物酶可有效降解CNMs^[48], 现有研究表明, 能够产生这些酶的细胞同样可以有效降解CNMs. 如表3所示^[49-58], 中性粒细胞是骨髓分泌出的一种造血干细胞, 可通过自身产生的过氧化物酶杀死入侵的微生物^[58,59]. Kagan等^[49]发现中性粒细胞可产生MPO从而破坏SWCNTs原有的纤维状结构. 反应持续24 h, 大块SWCNTs结构消失, SWCNTs转化为短链三羧化烷烃等小分子物质, 缓解SWCNTs

引发的肺部炎症问题. 与此类似, Andón等^[51]发现同为骨髓造血干细胞嗜酸性粒细胞在H₂O₂或NaBr存在时, 产生的嗜酸性粒细胞过氧化物酶(EPO)可氧化SWCNTs, 在管壁和管底部形成羟基或羧基, 增加SWCNTs结构缺陷. 另一种广泛存在于动物肺、肝、肾、脾中的巨噬细胞通过吞噬作用将CNMs吞入体内, 经过一系列胞内反应将CNMs降解转化^[53,52]. 例如, El-grabli等^[55]在巨噬细胞降解纳米氧化铁修饰的MWCNTs的研究中发现, 纳米氧化铁修饰的MWCNTs石墨壁表面形成孔洞, 破坏了石墨的固有结构. Zhang等^[54]发现巨噬细胞破坏CNHs原有的角形和球形结构, 反应24 h约30%的CNHs消失. 值得注意的是, 上述几种细胞均为动物体受外界刺激后产生的吞噬性细胞, 在体内外培养条件下能对CNMs做出响应产生强氧化性物质以降解CNMs. 除此之外, Nunes等^[50]研究体内降解官能化的CNTs时发现, 大脑皮层小胶质细胞通过内化作用引起氨基化及羧基化的CNTs在90 d内部分降解, 其中反应前两周, 表面羧基化的CNTs的降解速率高于氨基化的CNTs, 但随着反应时间的增加, 两种

表 3 碳纳米材料的细胞降解

Table 3 Biodegradation of CNMs by cells

细胞种类	产生酶/自由基	CNMs	降解现象/结果	文献
中性粒细胞	MPO、NADPH氧化酶	<i>c</i> -SWCNTs	侧壁石墨被氧化, 纤维结构几乎消失, 块状的纳米管消失, 产生短链的烯烃或烷烃; 降解产物的免疫毒性减小	[49]
小胶质细胞	—	氨基官能化MWCNTs	材料结构变形, 管状结构消失, 管长变短, 碳结构严重破坏	[50]
嗜酸性细胞	EPO	SWCNTs	SWCNTs管壁和管底部形成羟基、羧基, 96 h后SWCNTs悬液变透明	[51]
RAW 264.7巨噬细胞	—	羧基化GO	共聚焦拉曼光谱显示24 h即被巨噬细胞吞噬, 7 d后被吞噬的材料缺陷明显增多	[52]
肺巨噬细胞	NADPH氧化酶	<i>o</i> -SWCNTs	28 d后肺泡中的材料明显消失, 纳米管平均长度变短, 半导体的吸光度降低, 拉曼光谱D-G峰比值增加	[53]
RAW 264.7巨噬细胞、THP-1分化的巨噬细胞	—	CNHs	在9 d内30% CNHs被降解, 表面出现大量缺陷及含氧官能团, 降解从边缘处向中心进行, 产物诱发低的免疫响应	[54]
THP-1分化的巨噬细胞	·OH	MWCNTs/Fe@MWCNTs	管壁表面出现大量孔洞, 168 h后管的厚度减少了15%	[55]
原代小胶质细胞	—	<i>o</i> -MWCNTs <i>o</i> -MWCNT-NH ₃ ⁺ MWCNT-NH ₃ ⁺	90 d后三种材料拉曼光谱D-G峰比值均降低, 其中氧化的材料变化较氨基化材料降解明显	[56]
巨噬细胞	MPO、NADPH氧化酶	免疫球蛋白G修饰的SWCNTs	未修饰的SWCNTs在48 h内被显著降解, 原始的纤维状结构消失; 免疫球蛋白G修饰后加速了细胞对材料的摄取, 因而提高了降解效率	[57]
中性粒细胞	MPO、NADPH氧化酶、胞外诱捕网	GO	反应6 h后GO拉曼光谱D-G峰明显降低, GO迅速被降解	[58]

CNTs最终的降解效率无明显差异. 不同类型的细胞降解CNMs的机制不同, 细胞降解CNMs的详细机制在4.3节进行详细阐述.

除酶、细菌、细胞可降解CNMs外, 有研究发现将野生萝卜片放入GO悬液中, 室温下培养48 h后GO明显被还原^[60]. 这一研究为生物降解CNMs提供了新思路, 但目前关于CNMs生物降解的研究大多还停留在微生物阶段, 探索使用植物或小型动物降解转化CNMs有助于更进一步了解CNMs的生物效应和环境归趋.

3 碳纳米材料的非生物降解

目前关于CNMs非生物降解的研究主要包括光降解和化学降解, 其中光降解主要通过光照, 或者在光照的同时加入H₂O₂或芬顿试剂(Fe²⁺和H₂O₂)等化学试剂引发CNMs的降解; 化学降解则主要依靠化学试剂的

强氧化性或还原性, 改变CNMs化学结构、官能团种类和数量. 本节系统地总结了CNMs的光降解和化学降解, 揭示了CNMs在环境迁移过程中可能的降解转化过程, 为探究CNMs的环境归趋提供理论依据.

3.1 光降解

光照可使CNMs转化为小分子物质, 同时伴随CO₂生成^[18]. CNMs的光降解见表4^[61~70]. 当改变反应条件时, 光降解CNMs的效率也随之改变. 光照暴露并且加入H₂O₂或芬顿试剂均会促进GO降解. Hou等^[62]深入研究光降解GO发现, 光照同时加入H₂O₂使GO降解率提高约15%; Bai等^[25]对GO光照同时加入芬顿试剂, 反应1 d即产生了氧化中间产物, 3 d后GO完全降解为CDs. 除光芬顿反应外, 光氯化作用也会破坏CNMs结构. Du等^[64]将GO置于含有Cl⁻的模拟废水中, 同时使用模拟的太阳光照射废水, 8 h后GO中C—O—C、C—OH等含氧官能团减少, 通过扫描电子显微镜发现大量破碎化

表 4 碳纳米材料的光降解

Table 4 Photodegradation of CNMs

光照波长 (nm)	CNMs	反应物/降解条件	降解结果	文献
185	GO	H ₂ O ₂ , FeCl ₃	材料破碎成低分子中间产物, 28 d后完全转化为CO ₂	[61]
290~700		无	材料转化为CO ₂ 、RGO类似物和碎片状低分子质量的物质	[18]
290~700		H ₂ O ₂	48 h后85%的材料转化为CO ₂	[62]
310~390		pH 6~7至2~3	材料水力学直径急剧增加, 发生团聚, 羰基官能团质子化	[63]
		pH 11~12	材料水力学直径减小, 光化学还原显著	
320~400		H ₂ O ₂ , FeCl ₃	3 d后完全降解, 产生CDs, 产物中含有大量多环芳烃	[25]
>295	MWCNTs	Cl ₂	GO在光氯作用下被降解转化为小分子物质和CO ₂	[64]
185		H ₂ O ₂ , FeCl ₃	材料被降解, 释放出95.8%的总有机碳	[65]
254		无	材料物理结构发生改变, 但没有被矿化	[66]
365		H ₂ O ₂ , FeSO ₄	管壁共轭 π -成键电子对被破坏, 石墨化程度及热稳定性降低	[67]
315		H ₂ O ₂	产生CO ₂ , 失去含氧官能团, SWCNTs团聚	[68]
365		甲苯溶液	6 h 后, 碳sp ² 结构迅速恢复, 材料结构重排, 形成更多重叠的片层, 石墨烯被还原	[69]
254	C ₆₀	无	产生一种含氧的60碳笼状物	[24]
350		NaCl、腐殖酸	C ₆₀ 表面被氧化生成大量羟基, 中间产物与富勒醇类似; 腐殖酸存在时, 不能被光转化降解	[70]

的GO片层. pH也是影响CNMs光降解的因素之一. Andryushina等^[63]在光降解GO的研究中发现, 当溶液pH为2~3时GO表面羧基基团发生质子化作用, GO片层团聚但并无降解; 而pH为11~12时GO颗粒表面芳香结构和皱缩的GO片层之间发生 π - π 堆叠, GO被还原. 同样, CNMs尺寸大小影响光降解效果, 这可能因为小尺寸CNMs拥有较大的比表面积, 增加了与光的接触面积、更易与活性氧接触, 促进CNMs的光降解^[71].

光降解CNMs的效率明显高于生物降解CNMs, 但光降解往往在光照波长 $\lambda < 390$ nm的紫外光照射下才能有效进行^[65-69]. 由于大气层对紫外光的截留作用, 自然条件下光照强度较低, 减缓了降解CNMs的效率. 同时, 环境中存在大量天然有机质, 可能与CNMs发生物理吸附或化学反应, 导致CNMs光降解速率减小^[70]. 天然有机质与CNMs之间作用复杂, 目前关于天然有机质影响CNMs光降解的机制仍需进一步研究.

3.2 化学降解

化学试剂可引发CNMs氧化还原反应, 导致CNMs结构、官能团种类和数量改变^[72-74]. 有研究表明, 高

温、强酸碱等非自然条件作用能使CNMs表面含氧官能团增加、sp³杂化碳增多^[75]. 进一步研究发现, CNMs可在芬顿试剂作用下发生降解. 例如, Feng等^[73]将¹⁴C标记的少层石墨烯与芬顿试剂反应, 发现高浓度芬顿试剂(200 mM H₂O₂, 50 μ M Fe³⁺)将少层石墨烯完全降解为CO₂. 臭氧(O₃)由于具有强氧化性, 也能降解CNMs^[76-78]. 以SWCNTs为例, O₃可移除其表面的 π -共轭结构, 反应72 h后SWCNTs表面含氧量增加600%, 同时伴随大量羧基生成^[79]. 单独铁离子或H₂O₂同样可以引起CNMs降解. Wang等^[72]发现低浓度Fe²⁺ (0.32 mM)促使GO表面形成大量含氧官能团, 增加了材料结构缺陷. Xing等^[19]使用H₂O₂并模拟环境中H₂O₂的浓度与石墨烯反应25 h后, 发现材料表面出现孔洞, 拉曼光谱D-G峰值比先增加后减小, 碳结构被破坏. 而S²⁻等具有还原性的物质则可将氧化石墨烯还原, 恢复材料的石墨结构, 增加材料的疏水性^[80].

CNMs化学降解的难易程度受材料稳定性影响. 例如, 富勒烯的反应活性强于CNTs和石墨烯, 在水中长时间搅拌即可引入羟基^[68]; 而由于CNTs稳定性略高于富勒烯, 在O₃氧化、酒精催化加热条件下才能破坏

CNTs稳定的碳结构^[74,81]。除此之外,材料粒径也是影响降解的重要因素。小粒径CNMs由于具有更大的比表面积,与反应物接触机率更高,因而更易发生降解^[82]。

4 碳纳米材料的降解机理

探究CNMs的降解机理对改进CNMs降解方式,提高CNMs降解效率具有重要意义。本节参考相关文献,对CNMs的酶降解、细菌降解以及光催化降解机理进行总结,为深入探究CNMs降解提供理论依据。

4.1 酶降解机理

HRP、MPO、LiP和MnP4种过氧化物酶均可有效降解CNMs,降解CNMs的机制首先与酶自身特性有关。HRP是从辣根中提取的一种氧化性强的过氧化物酶,结构中包含亚铁血红素单体($-\text{Fe}^{\text{III}}$)。如图1所示

黑线代表4种酶降解的共同过程,如HRP,首先 H_2O_2 激发HRP活性,促使 $-\text{Fe}^{\text{III}}$ 转化为化合物1 ($-\text{Fe}^{\text{IV}}=$),随后化合物1与体系中的CNMs发生单电子转移生成化合物2 ($-\text{Fe}^{\text{IV}}=$),同时CNMs表面出现大量含氧官能团;随着反应进行,化合物2继续与CNMs反应,促使CNMs表面缺陷增多,原始碳结构受损^[29,73]。MPO是从中性粒细胞中提取出的含有血红素辅基的血红素蛋白酶,其结构中同样含有 $-\text{Fe}^{\text{III}}$,与CNMs作用过程与HRP类似;但不同的是,MPO在 Cl^- 存在时会催化生成强氧化性 HClO 氧化CNMs,改变CNMs尺寸、促使CNMs表面形成大量含氧官能团^[21,29]。LiP是一种含有 $-\text{Fe}^{\text{III}}$ 的酶,氧化CNMs的过程与前两种酶类似;但溶液中 H_2O_2 过量时,如图1红线部分,LiP生成的化合物1会转化为新的化合物3 ($-\text{Fe}^{\text{III}}$),破坏正常的酶循环反应,减缓酶降解CNMs的速率。但当加入藜芦醇(VA)时,化合物3重新转化为初始酶结构,LiP氧化降解CNMs的反应得以正常进行^[33]。这种过量 H_2O_2 引发化合物1向3转变的现象仅在LiP降解反应体系中存在。特别地,MnP在 H_2O_2

作用下虽然进行与前几种酶类似的循环反应,但MnP提供的 Mn^{2+} 是引起CNMs降解的主要因素,如图1蓝线所示。Zhang等^[34]在MnP降解SWCNTs研究中提出, Mn^{2+} 与中间产物反应产生 Mn^{3+} ,而 Mn^{3+} 具有极强的氧化性,直接或间接地将SWCNTs氧化成含有苯环的小分子物质。值得注意的是,当MnP与 o -SWCNTs反应时, Mn^{2+} 会与其表面含氧官能团络合,抑制其降解效率^[36]。

图1 酶催化降解的主要机理。黑线代表4种酶降解CNMs的共同过程;黄线代表MPO促进CNMs降解过程中 Cl^- 催化反应;蓝线代表MnP降解CNMs关键过程;红线代表藜芦醇缓解 H_2O_2 对LiP降解的抑制(网络版彩图)

Figure 1 Enzyme biodegradation mechanism. Black lines represent the same processes of different enzymes; yellow line is the catalytic reaction by Cl^- produced by MPO; blue lines are the crucial processes for MnP biodegradation; red lines are the ways for VA to reduce the restrain of LiP that produced by H_2O_2 (color online).

作用下虽然进行与前几种酶类似的循环反应,但MnP提供的 Mn^{2+} 是引起CNMs降解的主要因素,如图1蓝线所示。Zhang等^[34]在MnP降解SWCNTs研究中提出, Mn^{2+} 与中间产物反应产生 Mn^{3+} ,而 Mn^{3+} 具有极强的氧化性,直接或间接地将SWCNTs氧化成含有苯环的小分子物质。值得注意的是,当MnP与 o -SWCNTs反应时, Mn^{2+} 会与其表面含氧官能团络合,抑制其降解效率^[36]。

CNMs与酶接触时,CNMs表面带负电的官能团通过静电作用与酶上带正电的氨基酸残基结合,结合后的CNMs因更靠近酶中血红素结构而易被降解^[33]。由于官能化的CNMs表面及边缘缺陷增多,酶的亲水位点更易与其结合,所以更易被酶降解。特别的,多层CNMs的降解是逐层进行的。Zhao等^[28]在酶降解MWCNTs的研究中指出,降解首先从纳米管外壁缺陷处开始,随后一层一层剥落,这种降解方式在一定程度上减缓了降解速率。

4.2 细菌降解机理

细菌主要通过与CNMs之间发生电子转移导致材料降解。多数情况下,细菌作为电子供体向CNMs传递电子。例如,希瓦氏菌细胞新陈代谢产生的电子一方面可依次由内膜细胞色素(如CymA)-周质细胞色素(如MtrA、MtrD)-外膜细胞色素(如MtrC、MtrF、OmcA)

转移到细胞外^[38,39,41,83], 另一方面可通过细胞自分泌的可溶性氧化还原电子介质传递电子^[84]. 以胞外GO为例(图2), 其作为单电子受体接受电子, C-C和C=O上价电子分别发生 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 跃迁, GO表面电子共轭状态改变, 碳的 sp^2 结构得到恢复, GO被还原^[41]. 此外, 细菌还能作为电子受体接受CNMs提供的电子. Liu等^[42]发现, RGO可以向细菌提供电子而被氧化, 其氧化程度可达24%. 值得注意的是, 只有当细菌与CNMs接触时才会发生上述电子转移现象, 细菌单独存在时并无电子释放.

除此之外, 细菌受CNMs胁迫产生的过氧化物酶也能促进细菌降解CNMs. Chouhan等^[37]发现MWCNTs对细菌*T. guamensis*应激作用产生的过氧化物酶表现出强的亲和力, 同时酶上活性位点构象改变, 增强细菌对MWCNTs胁迫的适应性, 从而提升细菌对MWCNTs的催化活性. 但细菌胁迫产生的过氧化物酶是否可单独降解CNMs尚无明确说明, 需要进一步研究.

CNMs具有生物相容性, 因而能在表面吸附细菌, CNMs与细菌的反应首先从表面、边缘或缺陷处进行. 以GO为例, 细菌处理后的GO表面C-C等化学键断裂形成大量孔洞, 同时羧基等含氧官能团氧化生成 CO_2 ,

GO片层结构破碎^[41]. 随着降解的进行, GO表面破损程度加剧, 最终破碎成碎片状^[42]. 然而, 细菌降解CNMs是否需要氧气参与存在一定的争议. 有研究指出, 由于细菌与CNMs之间存在电子转移, 而氧能优先接受电子, 因此细菌降解CNMs需要保证严格的无氧环境^[38]. 相反, 有研究表明, 细菌呼吸消耗大量氧气, 即使在剧烈振荡的条件下也会维持体系的缺氧氛围, 同时适量氧气可维持细菌正常生长, 从而促进细菌降解CNMs^[39]. 因此, 氧气在细菌降解CNMs的过程中究竟起到何种作用还需要进一步探究.

4.3 细胞降解机理

由表3可知, 中性粒细胞、巨噬细胞、嗜酸性粒细胞和小胶质细胞能有效降解CNMs. 对于不同的细胞, CNMs的降解机制存在差异. 中性粒细胞与巨噬细胞的降解机制类似, 通过吞噬作用将材料吞入胞内后, 分泌MPO和NADPH氧化酶(还原型辅酶II)对材料进行降解^[57]. 其中细胞通过MPO降解的机制与4.1节中酶降解机制一致; 细胞分泌NADPH氧化酶对材料降解主要是由于NADPH可产生超氧化物或 NO^* (一氧化氮), 在诱导型一氧化氮合酶(iNOS)作用下进一步产生过氧化亚硝酸盐($ONOO^-$)导致材料降解^[53]. 与吞噬细胞不同

图2 细菌对GO的降解. 细菌产生的电子和氧化酶与GO表面官能团作用, 导致苯环开裂、官能团转化, 使GO表面形成孔洞, GO片层破碎. 在这个过程中细菌利用部分GO转化为生长所需的物质及 CO_2 . 图中CymA、MtrA、MtrD、MtrC、MtrF、OmcA分别为电子传递过程中细胞内膜、周质、外膜上所需的细胞色素(网络版彩图)

Figure 2 Biodegradation of GO by bacteria. Upon contacting with the surface of GO, bacteria release enzymes and negative charges, which react with the benzene rings and functional groups in GO, leading to cracking of benzene ring and transformation of functional groups, as well the formation of holes or pieces. At the same time, a part of GO is transformed into CO_2 and biomass of bacteria. CymA, MtrA, MtrD, MtrC, MtrF, and OmcA are the cytochromes required in intracellular, periplasmic and outer membrane during the electron transfer process (color online).

的是,中性粒细胞还可以产生包含MPO等蛋白酶的胞外诱捕网释放到胞外对材料进行降解^[58]。嗜酸性粒细胞对CNMs的降解则是通过分泌EPO进行, EPO同样作为一种过氧化物酶, 其降解CNMs的机制与4.1节中酶降解机制类似^[51]。小胶质细胞是中枢神经系统重要的免疫屏障, 同样可转化降解CNMs, 但目前关于小胶质细胞降解CNMs的文献中并没有对降解机制进行深入讨论^[50,56], 需要进一步研究。

4.4 光降解和化学降解机理

光降解和化学降解CNMs过程中产生的活性氧是诱发降解的主要因素。本节选取具有代表性的光芬顿降解、光氯降解及O₃和卤素降解阐述上述几种条件下CNMs的降解机理。

4.4.1 光降解机理

CNMs结构中含有大的离域π键, 有较强的吸收光的能力和一定的光反应活性^[61]。紫外光具有较高能量, 可激发电子跃迁, 因而引起CNMs降解的光一般为紫外光^[65~69]。光照主要通过诱发CNMs表面产生电子-空穴对和活性氧而引起材料降解转化。以CNTs为例

(图3-①), CNTs的疏水性π-共轭sp²杂化碳中的电子在光照作用下激发至π*导带, 在π*价带处形成空穴, 这种自身光生电子的作用导致CNTs自催化还原^[68]。除此之外, 含有大离域π键的CNTs具有较强的光反应活性, 吸收光后表面电子发生跃迁, 并被氧气等物质接受形成超氧自由基等活性氧促使CNTs降解转化^[85]。特别的, 高能激光可促使CNTs悬液中的H₂O发生电离产生水合电子e_{aq}⁻, 促使CNTs发生光脱羧反应。但需要注意的是, 这种水电离产生水合电子的过程仅在高能激光作用下才可发生, 自然条件下不能进行^[18]。

光照的同时加入芬顿试剂会发生以下反应从而产生大量羟基自由基(·OH) (式(1)~(3)):

·OH是CNMs转化的关键因素^[67]。以CNTs为例(图3-②): 一方面, ·OH在材料的缺陷位点引入羧基, 随后羧基在·OH作用下进一步氧化为CO₂和H₂O; 另一方面, ·OH与材料上的不饱和碳键发生亲电加成反应, 产生羟基化CNTs, 在·OH强氧化性作用下CNTs上的羟

图3 光降解CNTs。CNTs在紫外光照作用下首先转化为氧化中间产物, 进一步反应形成残余碎片和小分子物质。光照诱发CNTs降解主要有两个途径: ① CNTs在光照作用下产生电子-空穴对导致CNTs还原^[66]; ② 光芬顿反应产生羟基自由基, 与CNTs发生亲电加成反应^[67] (网络版彩图)

Figure 3 Photodegradation of CNTs. CNTs are firstly transformed into oxidative intermediate products under UV light, and further, residual fragments and small molecules. There are two pathways for CNTs photocatalytic degradation: ① Electron-hole pairs are produced by CNTs under illumination [66], including the reduction of CNTs; ② Electrophilic addition between CNTs and hydroxyl radicals, which are produced by photo-assisted Fenton process [67] (color online).

基转化为醌, 醌基又转化生成羧基, 最终羧基被氧化分解为 CO_2 和 H_2O ^[25]. 相比于正常的芬顿反应($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + -\text{OH}$), 光芬顿反应由于产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 而能更有效地降解CNMs.

光氯作用降解CNMs主要依赖于反应过程中产生具有强氧化性的卤素自由基. 光照诱导 HClO 体系中的 ClO^- 产生 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ (反应式(4))^[64], $\text{Cl}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 进一步反应生成的 $\text{ClO}\cdot$. $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{ClO}\cdot$ 具有强氧化性, 更易攻击CNMs的活性位点, 向CNMs结构中引入大量羧基等含氧官能团, 进一步转化生成 CO_2 和含苯环的小分子物质.

特别地, 当UV照射 O_3 -CNMs混合体系时, UV可促使体系中产生更多 $\cdot\text{OH}$, 相比于单独的 O_3 氧化降解CNMs, 提升了降解效率^[76,78]. 但UV催化下 O_3 降解CNMs的机制没有发生改变, 反应中间产物也与 O_3 单独作用时一致, O_3 降解CNMs的机制将在本文4.4.2节中详细阐述.

4.4.2 化学降解机理

O_3 具有强氧化性, 可通过亲电取代、偶极加成的方式直接氧化污染物, 也可在 O_3 化过程中产生 $\cdot\text{OH}$ 或 $\text{O}\cdot$ 间接氧化污染物^[86]. Li等^[76]在 O_3 降解SWCNTs的研究中指出, 一方面 O_3 直接攻击SWCNTs表面 $\text{C}=\text{C}$, 另一方面通过产生 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{C}=\text{C}$ 反应, $\text{C}=\text{C}$ 在自由基作用下先转化为 $-\text{C}-\text{OH}$, 随后进一步被氧化为 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{COOH}$, 如反应式(5).

与 O_3 类似, 卤素原子同样具有强氧化性. 卤化物可产生活性卤素化合物(如 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Br}\cdot$ 、 Cl^- 等)^[87], 有研究表明这些强氧化性的活性卤素化合物可降解微囊藻毒素^[88]. Du等^[64]在 Cl_2 降解GO的研究中指出, Cl_2 产生 $\text{Cl}\cdot$ 氧化GO, 增加GO表面 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{OH}$ 数量. 除此之外, 过硫酸盐可产生具有强氧化性的过硫酸根离子自由基而被广泛地应用在化合物的降解中^[89], 但目前关于过硫酸盐氧化降解CNMs的研究还鲜有报道.

化学降解的方式能高效迅速降解CNMs, 但自然体系中污染物种类复杂, CNMs与其他污染物共存生

成新的难降解污染物, 因此研究自然条件下CNMs的降解十分必要. 除此之外, 化学降解需要加入大量化学试剂, 以(光)芬顿反应为例, Fe^{2+} 虽然提升了降解效率, 但反应后生成大量铁泥对环境造成二次污染, 因此寻找高效绿色降解CNMs途径有着十分重要意义.

5 结论与展望

CNMs的降解转化分为生物降解和非生物降解两种. 首先, 从生物体中分离出的酶, 特别是含有血红素蛋白的酶, 能氧化降解CNMs; 细菌则通过电子转移或产生活性氧降解CNMs; 一些能够释放MPO等酶的细胞(如中性粒细胞等)及巨噬细胞也能降解CNMs. 生物降解CNMs对环境产生影响较小, 是一种相对绿色的降解方式. 但酶和细胞培养条件较严格, 同时需要加入 H_2O_2 等物质辅助反应; 相比之下, 细菌培养简单、繁殖迅速、降解所需的环境条件易满足, 是一种相对理想的降解方式. 其次, 虽然(光)化学降解CNMs效果显著, 但降解过程中引入其他离子(如 Fe^{2+}), 可能造成环境二次污染. 降解过程中, CNMs结构、官能化程度也是重要的影响因素. 研究表明, 相比于CNTs和石墨烯, GO更容易降解; 官能化的CNMs由于表面官能团丰富、缺陷较多, 为反应提供了更多的活性位点, 因而也易被降解. 最后, CNMs降解过程中的中间产物及终产物的毒性和环境效应的研究尚不完善, 涉及CNMs降解产物生物毒性的研究对产物毒性的评估结果不同. 有研究表明, 生物或非生物方式降解GO、 C_{60} 、少层石墨烯的产物分别对支气管上皮细胞系BEAS-2B、大肠杆菌、大型蚤的生物毒性明显减小, CNTs降解产物诱发的肺部免疫反应降低^[13,24,58]; 但也有研究表明GO光氯作用后对铜绿假单胞菌的抗菌性显著增加^[64]. 上述研究中的受试生物种类存在一定的局限性, 因此结论存在一定的片面性, 需要进一步研究.

由此, 针对CNMs降解研究提出以下4点展望. (1) 探索高效绿色的方法降解CNMs. 可考虑将化学方法和生物方法相结合, 一方面采用化学降解的方式提高CNMs降解效率, 另一方面使用细菌、酶等生物(如能够吸附 Fe^{2+} 的铜绿假单胞菌^[90]等)消耗参与降解的化学物质, 保证CNMs高效降解的同时减小对环境的二次污染. (2) 提高CNMs含氧量和官能化程度. CNMs官能化后可提供更多反应活性位点, 缩短CNMs与反应

活性中心的距离, 同时表面修饰的官能团可改变 CNMs 的理化性质(如亲水性), 有效促进 CNMs 降解. (3) 确定 CNMs 降解产物的种类及降解终点. CNMs 结构复杂, 极少数关于 CNMs 降解产物的研究仅对部分产物进行检测. CNMs 降解反应的终产物, CNMs 达到降解终点的状态, 完全降解生成 CO_2 所需的反应条件, 自然环境中 CNMs 的存留时间及最终的环境归趋也亟需进一步探究. 目前常用傅里叶红外光谱仪、拉曼光谱仪、X 射线光电子能谱等检测 CNMs 结构的变化, 同

位素标记、气相(液相)色谱-质谱连用可有效确定降解产物及降解过程. (4) 探究自然条件下降解 CNMs 的过程以及中间产物和终产物的生物效应. 自然环境中存有大量有机物和无机物, 可同 CNMs 发生吸附、团聚等作用改变 CNMs 的可降解性, 因此探究 CNMs 与其他污染物共存下的降解是非常必要的. 同时, 使用不同受试生物(如藻类、动物细胞、植物等)探究降解中间产物和终产物生物效应, 为评估 CNMs 降解产物的安全性及 CNMs 的环境归趋提供理论依据.

参考文献

- Li L, Wen Y, Xu Q, Xu L, Liu D, Liu G, Huang Q. *Curr Pharm Des*, 2015, 21: 3191–3198
- Jariwala D, Sangwan VK, Lauhon LJ, Marks TJ, Hersam MC. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2824–2860
- Săndulescu R, Tertiș M, Cristea C, Bodoki E. *Biosensors-Micro Nanoscale Appl*, 2015, 5–7
- Lu X, Yim WL, Suryanto BHR, Zhao C. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2901–2907
- Ghaffarzadeh K. Graphene, 2D Materials and Carbon Nanotubes: Markets, Technologies and Opportunities. <http://www.idtechex.com/research/reports/graphene-2d-materials-and-carbon-nanotubes-markets-technologies-and-opportunities-2017-2027-000530.asp>
- Farré M, Sanchis J, Barceló D. *TrAC Trends Anal Chem*, 2011, 30: 517–527
- Felix LC, Ede JD, Snell DA, Oliveira TM, Martinez-Rubi Y, Simard B, Luong JHT, Goss GG. *Carbon*, 2016, 104: 78–89
- Pissuwan D, Somkid K, Kongseng S, Sukwong P, Yoovathaworn K. *Micro Nano Lett*, 2016, 11: 183
- Wu W, Yan L, Wu Q, Li Y, Li Q, Chen S, Yang Y, Gu Z, Xu H, Yin ZQ. *Nanotoxicology*, 2016, 10: 1329–1340
- Zhao J, Cao X, Wang Z, Dai Y, Xing B. *Water Res*, 2017, 111: 18–27
- Zhao J, Wang Z, White JC, Xing B. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 9995–10009
- Duan G, Kang SG, Tian X, Garate JA, Zhao L, Ge C, Zhou R. *Nanoscale*, 2015, 7: 15214–15224
- Lu K, Huang Q, Wang P, Mao L. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 8558–8565
- Avanasi R, Jackson WA, Sherwin B, Mudge JF, Anderson TA. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 2792–2797
- Chae SR, Hunt DE, Ikuma K, Yang S, Cho J, Gunsch CK, Liu J, Wiesner MR. *Water Res*, 2014, 65: 282–289
- Allen BL, Kichambare PD, Gou P, Vlasova II, Kapralov AA, Konduru N, Kagan VE, Star A. *Nano Lett*, 2008, 8: 3899–3903
- Vlasova II, Sokolov AV, Chekanov AV, Kostevich VA, Vasilyev VB. *Russ J Bioorg Chem*, 2011, 37: 453–463
- Hou WC, Chowdhury I, Goodwin Jr. DG, Henderson WM, Fairbrother DH, Bouchard D, Zepp RG. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 3435–3443
- Xing WL, Lalwani G, Rusakova I, Sitharaman B. *Part Part Syst Charact*, 2014, 31: 745–750
- Farrera C, Bhattacharya K, Lazzaretto B, Andón FT, Hultenby K, Kotchey GP, Star A, Fadeel B. *Nanoscale*, 2014, 6: 6974–6983
- Kotchey GP, Gaugler JA, Kapralov AA, Kagan VE, Star A. *J Mater Chem B*, 2012, 1: 302–309
- Gitsov I, Simonyan A, Wang L, Krastanov A, Tanenbaum SW, Kiemle D. *J Polym Sci A*, 2012, 50: 119–126
- Schreiner KM, Filley TR, Blanchette RA, Bowen BB, Bolskar RD, Hockaday WC, Masiello CA, Raebiger JW. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 3162–3168
- Lee J, Cho M, Fortner JD, Hughes JB, Kim JH. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 4878–4883
- Bai H, Jiang W, Kotchey GP, Saidi WA, Bythell BJ, Jarvis JM, Marshall AG, Robinson RAS, Star A. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 10519–10529
- Allen BL, Kotchey GP, Chen Y, Yanamala NVK, Klein-Seetharaman J, Kagan VE, Star A. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 17194–17205
- Russier J, Ménard-Moyon C, Venturelli E, Gravel E, Marcolongo G, Meneghetti M, Doris E, Bianco A. *Nanoscale*, 2011, 3: 893–896
- Zhao Y, Allen BL, Star A. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 9536–9544
- Kotchey GP, Allen BL, Vedala H, Yanamala N, Kapralov AA, Tyurina YY, Klein-Seetharaman J, Kagan VE, Star A. *ACS Nano*, 2011, 5: 2098–2108

- 30 Bhattacharya K, Sacchetti C, El-Sayed R, Fornara A, Kotchey GP, Gaugler JA, Star A, Bottini M, Fadeel B. *Nanoscale*, 2014, 6: 14686–14690
- 31 Zhao Y, Burkert SC, Tang Y, Sorescu DC, Kapralov AA, Shurin GV, Shurin MR, Kagan VE, Star A. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 675–684
- 32 Lalwani G, Xing W, Sitharaman B. *J Mater Chem B*, 2014, 2: 6354–6362
- 33 Chandrasekaran G, Choi SK, Lee YC, Kim GJ, Shin HJ. *J Indust Eng Chem*, 2014, 20: 3367–3374
- 34 Zhang C, Chen W, Alvarez PJJ. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 7918–7923
- 35 Chen M, Qin X, Zeng G. *Trends Biotech*, 2017, 35: 836–846
- 36 Chen M, Qin X, Li J, Zeng G. *RSC Adv*, 2016, 6: 3592–3599
- 37 Chouhan RS, Qureshi A, Yagci B, Gülgün MA, Ozguz V, Niazi JH. *Chem Eng J*, 2016, 298: 1–9
- 38 Salas EC, Sun Z, Lüttge A, Tour JM. *ACS Nano*, 2010, 4: 4852–4856
- 39 Wang G, Qian F, Saltikov CW, Jiao Y, Li Y. *Nano Res*, 2011, 4: 563–570
- 40 Akhavan O, Ghaderi E. *Carbon*, 2012, 50: 1853–1860
- 41 Gurunathan S, Han JW, Eppakayala V, Kim JH. *Colloids Surfs B*, 2013, 102: 772–777
- 42 Liu L, Zhu C, Fan M, Chen C, Huang Y, Hao Q, Yang J, Wang H, Sun D. *Nanoscale*, 2015, 7: 13619–13628
- 43 Zhang L, Petersen EJ, Habteselassie MY, Mao L, Huang Q. *Environ Pollut*, 2013, 181: 335–339
- 44 You Y, Das KK, Guo H, Chang CW, Navas-Moreno M, Chan JW, Verburg P, Poulson SR, Wang X, Xing B, Yang Y. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 2068–2076
- 45 Berry TD, Filley TR, Clavijo AP, Bischoff Gray M, Turco R. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 1387–1394
- 46 Zhu C, Liu L, Fan M, Liu L, Dai B, Yang J, Sun D. *RSC Adv*, 2014, 4: 55044–55047
- 47 Parks AN, Chandler GT, Ho KT, Burgess RM, Ferguson PL. *Environ Toxicol Chem*, 2015, 34: 247–251
- 48 Kotchey GP, Zhao Y, Kagan VE, Star A. *Adv Drug Deliver Rev*, 2013, 65: 1921–1932
- 49 Kagan VE, Konduru NV, Feng W, Allen BL, Conroy J, Volkov Y, Vlasova II, Belikova NA, Yanamala N, Kapralov A, Tyurina YY, Shi J, Kisin ER, Murray AR, Franks J, Stolz D, Gou P, Klein-Seetharaman J, Fadeel B, Star A, Shvedova AA. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 354–359
- 50 Nunes A, Bussy C, Gherardini L, Meneghetti M, Herrero MA, Bianco A, Prato M, Pizzorusso T, Al-Jamal KT, Kostarelos K. *Nanomedicine*, 2012, 7: 1485–1494
- 51 Andón FT, Kapralov AA, Yanamala N, Feng W, Baygan A, Chambers BJ, Hultenby K, Ye F, Toprak MS, Brandner BD, Fornara A, Klein-Seetharaman J, Kotchey GP, Star A, Shvedova AA, Fadeel B, Kagan VE. *Small*, 2013, 9: 2721–2729
- 52 Girish CM, Sasidharan A, Gowd GS, Nair S, Koyakutty M. *Adv Healthc Mater*, 2013, 2: 1489–1500
- 53 Kagan VE, Kapralov AA, St. Croix CM, Watkins SC, Kisin ER, Kotchey GP, Balasubramanian K, Vlasova II, Yu J, Kim K, Seo W, Mallampalli RK, Star A, Shvedova AA. *ACS Nano*, 2014, 8: 5610–5621
- 54 Zhang M, Yang M, Bussy C, Iijima S, Kostarelos K, Yudasaka M. *Nanoscale*, 2015, 7: 2834–2840
- 55 Elgrabli D, Dachraoui W, Ménard-Moyon C, Liu XJ, Bégin D, Bégin-Colin S, Bianco A, Gazeau F, Alloyeau D. *ACS Nano*, 2015, 9: 10113–10124
- 56 Bussy C, Hadad C, Prato M, Bianco A, Kostarelos K. *Nanoscale*, 2015, 8: 590–601
- 57 Ding Y, Tian R, Yang Z, Chen J, Lu N. *J Mater Sci*, 2017, 28: 7
- 58 Mukherjee SP, Gliga AR, Lazzaretto B, Brandner B, Fielden M, Vogt C, Newman L, Rodrigues AF, Shao W, Fournier PM, Toprak MS, Star A, Kostarelos K, Bhattacharya K, Fadeel B. *Nanoscale*, 2018, 10: 1180–1188
- 59 Reber LL, Gillis CM, Starkl P, Jönsson F, Sibilano R, Marichal T, Gaudenzio N, Bérard M, Rogalla S, Contag CH, Bruhns P, Galli SJ. *J Exp Med*, 2017, 214: 1249–1258
- 60 Kuila T, Bose S, Khanra P, Mishra AK, Kim NH, Lee JH. *Carbon*, 2012, 50: 914–921
- 61 Zhang CZ, Li T, Yuan Y, Xu J. *Chemosphere*, 2016, 153: 531–540
- 62 Hou WC, Henderson WM, Chowdhury I, Goodwin DG Jr., Chang X, Martin S, Fairbrother DH, Bouchard D, Zepp RG. *Carbon*, 2016, 110: 426–437
- 63 Andryushina NS, Stroyuk OL, Yanchuk IB, Yefanov AV. *Colloid Polym Sci*, 2014, 292: 539–546
- 64 Du T, Adeleye AS, Keller AA, Wu Z, Han W, Wang Y, Zhang C, Li Y. *Water Res*, 2017, 124: 372–380
- 65 Bitter JL, Yang J, Beigzadeh Milani S, Jafvert CT, Fairbrother DH. *Environ Sci-Nano*, 2014, 1: 324–337
- 66 Li T, Zhang CZ, Fan X, Li Y, Song M. *Chem Eng J*, 2017, 323: 37–46

- 67 Fan CL, Li W, Li X, Zhao SJ, Zhang L, Mo YJ, Cheng RM. *Chin Sci Bull*, 2007, 52: 2054–2062
- 68 Hou WC, He CJ, Wang YS, Wang DK, Zepp RG. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 3494–3502
- 69 Ren M, Wang X, Dong C, Li B, Liu Y, Chen T, Wu P, Cheng Z, Liu X. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 24056–24062
- 70 Hwang YS, Li Q. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 3008–3013
- 71 Chan SP, Chen G, Gong XG, Liu ZF. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 086403
- 72 Wang F, Wang F, Gao G, Chen W. *Environ Toxicol Chem*, 2015, 34: 1975–1982
- 73 Feng Y, Lu K, Mao L, Guo X, Gao S, Petersen EJ. *Water Res*, 2015, 84: 49–57
- 74 Asyadi Azam M, Ambri Mohamed M, Shikoh E, Fujiwara A. *Jpn J Appl Phys*, 2010, 49: 02BA04
- 75 Chen G, Sumanasekera GU, Pradhan BK, Gupta R, Eklund PC, Bronikowski MJ, Smalley RE. *J Nanosci Nanotechnol*, 2002, 2: 621–626
- 76 Li M, Boggs M, Beebe TP, Huang CP. *Carbon*, 2008, 46: 466–475
- 77 Leconte N, Moser J, Ordejón P, Tao H, Lherbier A, Bachtold A, Alsina F, Sotomayor Torres CM, Charlier JC, Roche S. *ACS Nano*, 2010, 4: 4033–4038
- 78 Huh S, Park J, Kim YS, Kim KS, Hong BH, Nam JM. *ACS Nano*, 2011, 5: 9799–9806
- 79 Simmons JM, Nichols BM, Baker SE, Marcus MS, Castellini OM, Lee CS, Hamers RJ, Eriksson MA. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 7113–7118
- 80 Xia T, Fortner JD, Zhu D, Qi Z, Chen W. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 11468–11475
- 81 Labille J, Masion A, Ziarelli F, Rose J, Brant J, Villieras F, Pelletier M, Borschneck D, Wiesner MR, Bottero JY. *Langmuir*, 2009, 25: 11232–11235
- 82 Hou WC, Jafvert CT. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 362–367
- 83 Shi L, Squier TC, Zachara JM, Fredrickson JK. *Mol Microbiol*, 2007, 65: 12–20
- 84 Tegou E, Magana M, Katsogridaki AE, Ioannidis A, Raptis V, Jordan S, Chatzipanagiotou S, Chatzandroulis S, Ornelas C, Tegos GP. *Biomaterials*, 2016, 89: 38–55
- 85 Bian J, Xi L, Li J, Xiong Z, Huang C, Lange KM, Tang J, Shalom M, Zhang RQ. *Chem Asian J*, 2017, 12: 1005–1012
- 86 Vel Leitner NK, Roshani B. *Water Res*, 2010, 44: 2058–2066
- 87 Li JL. Theoretical investigations on the mechanisms for several important haloid atomic radical-molecule reactions. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Jilin: Jilin University, 2007 (in Chinese) [李吉来. 几类重要卤素原子自由基-分子反应机理的理论研究. 博士学位论文. 吉林: 吉林大学, 2007]
- 88 Parker KM, Reichwaldt ES, Ghadouani A, Mitch WA. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 8505–8513
- 89 Vidya Lekshmi KP, Yesodharan S, Yesodharan EP. *Eur Chem Bull*, 2017, 6: 177–191
- 90 Parikh SJ, Mukome FND, Zhang X. *Colloids Surfs B*, 2014, 119: 38–46

Environmental degradation of carbon nanomaterials and related degradation mechanisms

Zhuomiao Liu¹, Dongfang Xu¹, Yongpeng Wei¹, Lina Xu¹, Yue Li¹, Yonghui Dang¹,
Zhenyu Wang^{2,3}, Jian Zhao^{1,3*}

¹ Key Lab of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Institute of Costal Environmental Pollution Control, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

² School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

³ Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Marine Ecology and Environmental Science Laboratory, Qingdao 266071, China

*Corresponding author (email: jzhao@ouc.edu.cn)

Abstract: Carbon nanomaterials (CNMs) with unique physicochemical properties are widely applied in various fields, thus inevitably being released into the environment and posing threat to organisms and human beings. Simultaneously, CNMs in the environment could be degraded under natural conditions, and the toxicity of CNMs to organisms will be altered because of the changes in the structural and surface properties of CNMs. Therefore, a systematical summarization on the environmental degradation of CNMs is in urgent need. In this review, degradation routes of CNMs were addressed by dividing into biodegradation and abiotic degradation. Biodegradation included enzymatic degradation, microbial degradation, and cell degradation, while abiotic degradation included photodegradation and chemical (photochemical) degradation. All the above degradation routes were elaborated in the present review. The degradation of CNMs in different natural conditions was thoroughly summarized, and the degradation mechanisms were also concluded. In addition, current challenges on the investigations of CNMs degradation were prospected. The review could provide important information for better understanding the environmental fates and biological effects of CNMs.

Keywords: carbon nanomaterials, biodegradation, abiotic degradation, degradation mechanism

doi: [10.1360/N032018-00110](https://doi.org/10.1360/N032018-00110)