



微纳颗粒态新污染物与生物大分子的结合作用及效应

高彦征^{1*}, 杜祥瑞², 程浩¹, 徐燕星¹, 秦超¹, 胡小婕¹

1. 南京农业大学土壤有机污染控制与修复研究所, 南京 210095;

2. 南京农业大学公共管理学院, 南京 210095

* 联系人, E-mail: gaoyanzheng@njau.edu.cn

2024-06-18 收稿, 2024-08-07 修回, 2024-08-13 接受, 2024-08-14 网络版发表

国家杰出青年科学基金(41925029)和国家自然科学基金(U22A20590, 22161132011)资助

摘要 生物大分子分子量大、结构复杂, 对生命体的生命活动有着不可或缺的作用. 微纳米材料由于其优异的物理和化学性能, 在许多领域得到了广泛应用. 然而, 在其大量生产、使用和频繁处理过程中, 一些微纳颗粒态材料不可避免地流入环境, 并与环境中的生物大分子发生交互作用, 进而对生态安全和人群健康造成负面影响. 近年来, 微纳颗粒态污染物与生物大分子间的结合作用及效应已成为环境领域备受关注的研究热点, 相关研究取得一些进展. 微纳颗粒态污染物通过分子间疏水相互作用、静电力、 π - π 相互作用、氢键、范德华力等非共价键作用力与生物大分子发生结合. 微纳颗粒态污染物的自身性质(如空间构型、形状、表面化学性质和电荷分布)以及不同环境因素(如离子强度、pH和缓冲液浓度等)均会对两者间的结合产生显著影响. 有关结合效应的研究多集中于其对生物大分子构象、抗生素抗性基因(antibiotic resistance genes, ARGs)迁移的影响以及其对细胞和生命体的毒性效应. 与微纳颗粒态污染物结合引起DNA与蛋白质分子构象变化, 介导细胞性能改变, 从而对细胞分化与增殖等过程产生影响. 一些微纳颗粒态污染物与质粒结合促进了ARGs的迁移, 但该促进作用受浓度调控, 高浓度下微纳金属氧化物等部分微纳颗粒态污染物则会因为其自身团聚作用表现出对ARGs迁移的抑制效应. 此外, 其与胞内生物大分子的结合作用还表现出与长期或慢性疾病的相关性. 未来应聚焦更多种类的微纳颗粒态污染物, 拓展其与不同类型生物大分子间结合效应研究.

关键词 微纳颗粒态污染物, 生物大分子, 结合作用, 结合效应, 抗生素抗性基因

在过去五十年中, 微纳米技术的快速发展导致了许多微纳米材料的诞生, 其应用广泛, 应用领域涵盖农业、医药、食品、纺织等^[1]. 截至2022年, 全球微纳米材料的市场规模已超过550亿美元^[2], 其中使用最为广泛的微纳米材料包括TiO₂纳米颗粒、SiO₂纳米颗粒、银纳米颗粒(silver nanoparticle, AgNPs)、锌纳米颗粒(zinc nanoparticle, ZnNPs)和其他碳质微纳米材料^[3]. 随着微纳米产品的生产、运输与磨损, 微纳颗粒态物质不可避免地被释放到环境中^[4]. 与此同时, 塑料污染释

放出来的较大塑料碎片可以通过物理、化学和生物降解等过程进一步分解成更小的碎片, 即微塑料或纳米塑料. 微纳米塑料是一大类合成聚合物, 在日常生活中被经常使用, 为社会带来了巨大的效益. 然而, 约79%的塑料最终却进入垃圾填埋场、河流、海洋和其他自然系统^[5]. 大型塑料碎片的分解, 无论是通过紫外线照射和机械磨损, 还是通过生物腐蚀, 都可能导致小塑料物品的产生, 甚至形成微纳米级颗粒, 也称为二次不良物质^[6]. 微纳米产品的大量消费和塑料废弃物的不当处理

引用格式: 高彦征, 杜祥瑞, 程浩, 等. 微纳颗粒态新污染物与生物大分子的结合作用及效应. 科学通报, 2024, 69: 4245–4256

Gao Y Z, Du X R, Cheng H, et al. Binding and its effects of micro/nano-particulate emerging contaminants with biomacromolecules (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 4245–4256, doi: [10.1360/TB-2024-0655](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0655)

导致了微纳颗粒态物质广泛的环境积累,威胁着生态安全和人类健康^[7].近年来,微纳颗粒态物质在全球多种环境介质中被检出,它们自身的环境危害以及与其他污染物的动态复合效应逐渐受到人们广泛关注.微纳颗粒态物质也以“污染物”的身份成为了国内外学者重点关注的研究对象.

微纳颗粒态污染物主要指粒径在微米或纳米尺度的污染物,是目前国际上备受关注的新兴污染物之一.“新兴污染物”或“新兴环境污染物”指的是一类化学物质或材料,它们对人类健康或环境构成了可察觉的、潜在的或实际的威胁,且这些威胁尚未有明确的、已公布的健康标准作为参照^[8].而微纳颗粒态物质,在某些特定条件下,所具备的潜在环境和健康影响恰好匹配了这一定义.比如, TiO_2 在土壤中可能是无害的,但一旦其添加表面涂层,则可能会造成水环境问题^[9].此外,一些水生生物,特别是鳟鱼,暴露于纳米 TiO_2 后容易引发其产生氧化应激反应以及相关病理变化^[10].

生物大分子是由一种或多种小分子物质(如单糖、氨基酸、核苷酸等)以多种价键连接而成的大型生物聚集体,主要包括核酸、蛋白质、多糖等物质,在生物体的生命活动中发挥了重要作用^[11].而污染物引发人体健康风险的主要原因往往与其导致生物体中脱氧核糖核酸(DNA)、蛋白质、酶等生物大分子的结构和功能发生变化有关^[12].因此,探究污染物与各种生物大分子间的结合作用及效应已成为了解其如何危害人体健康的关键前提之一.

为进一步探明微纳颗粒态污染物对人体产生的诸如生殖毒性、代谢毒性、内分泌干扰、“三致(致畸、致癌、致突变)”毒性、抗生素耐药等危害效应及其机理,并寻求其有效预防与控制方法,近年来,学者围绕微纳颗粒态污染物与生物大分子间的结合作用及效应这一科学问题,开展系列探索,取得了一些重要进展.相关研究在两者的结合方式、结合机制、影响结合的关键因子以及两者结合所产生的效应等诸多方面填补了该领域研究空白.然而,此类研究所涉及的污染物种类繁多,所揭示的效应及机制复杂,目前,尚缺乏有效的梳理与总结.基于此,本文从“结合作用”与“结合效应”两方面,分别对微纳颗粒态污染物与生物大分子的结合作用及其效应进行综述,并在此基础上指出了现有研究尚存的不足与未来的研究方向,以期增进人们对微纳颗粒态污染物污染在分子生态效应方面的认识和理解,并为微纳米材料的安全使用提供参考依据.

1 微纳颗粒态新污染物与生物大分子的结合作用

环境中的污染物通过摄取、吸入或者皮肤接触等途径进入人体^[13],部分可通过参与化学反应被代谢,而剩下的部分则会留在人体中,成为“致毒因子”.它们会与生物大分子上的活性位点结合,干扰其有效功能,进而产生致毒效应.比如:聚苯乙烯纳米颗粒(polystyrene nanoparticles, PS-NPs)与蛋白质结合,引起了细胞功能障碍、细胞死亡及免疫反应^[14-16];量子点(quantum dots, QDs)与DNA分子结合^[17],影响DNA转录,导致染色体及其基因突变^[18]、诱发癌症^[19],损害人体生殖功能等.因此,梳理、总结微纳颗粒态污染物与生物大分子间的结合方式、作用机理及关键影响因素对于了解其致毒致病机理具有重要参考意义.

1.1 微纳颗粒态新污染物与生物大分子间的结合方式

如图1所示,微纳颗粒态污染物与生物大分子间的结合主要由非共价相互作用介导.非共价相互作用主要包括疏水相互作用、 π - π 相互作用、静电相互作用等.在这些作用力单独或共同驱动下,微纳颗粒态污染物能够与生物大分子发生紧密结合,从而影响生物大分子的功能和活性.

1.1.1 疏水相互作用

疏水作用力产生于分子间的非极性相互作用.当微纳颗粒态污染物与生物大分子接触时,其非极性部分与生物大分子中的疏水区域相互作用,进而使两者紧密结合.Zuo等人^[20,21]通过分子动力学模拟方法,研究了蛋白质HP35、胰蛋白以及具有WW结构域的蛋白质和单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNT)间的结合作用,发现碳纳米管(carbon nanotube, CNTs)可以通过疏水作用与蛋白质的疏水核心结合,进而与蛋白质形成了稳定的复合物.Luan等人^[22]通过模拟计算方法同样发现,石墨炔通过疏水作用与HIV-1整合酶蛋白四种变体(Sim-1、Sim-2、Sim-3和Sim-4)发生了结合作用.

1.1.2 π - π 相互作用

π - π 相互作用是两个 π 电子云之间的相互作用力,芳香族分子(如DNA碱基、色氨酸、组氨酸、苯丙氨酸等)之间存在 π - π 相互作用^[23],因此,当微纳颗粒态污染物含有芳香结构时,其上的 π 电子云可以与生物大分子

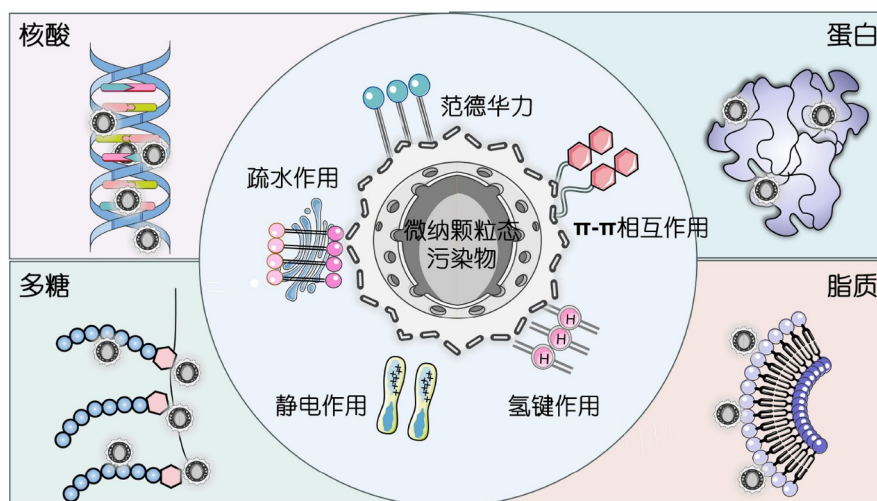


图1 (网络版彩色)微纳颗粒态污染物与常见生物大分子间的结合方式

Figure 1 (Color online) The interaction modes between micro-nano particulate pollutants and biological macromolecules

的 π 电子云相互作用, 进而导致两者结合. Chen等人^[24]研究证实, SWCNT可通过 π - π 相互作用有效吸附1-苊丁酸N-羧基琥珀酰亚胺酯, 从而实现多壁碳纳米管与金属硫蛋白和链霉亲和素蛋白的有效结合^[25,26]. Kong等人^[27]研究发现石墨烯量子点通过 π - π 相互作用与DNA上的碱基发生结合作用. Zuo等人^[20]则发现, 在石墨烯吸附蛋白质HP35的过程中, 呈片状结构的石墨烯分子和HP35芳香族残基之间形成的 π - π 相互作用是两者结合的关键机制.

1.1.3 静电相互作用

生物大分子表面通常具有比较强的负电性, 部分带正电的微纳颗粒态污染物表面分布的电荷可与生物大分子上分布的电荷相互吸引、产生静电相互作用, 进而导致二者结合. Wu等人^[28]发现, 单链DNA(ssDNA)的负电荷和氨基二氧化硅颗粒表面的正电荷之间的静电吸引力是影响DNA吸附到氨基表面的最重要因素. Kulp等人^[29]则发现, 金纳米颗粒(AuNPs)与多肽分子的结合主要源于该颗粒与多肽分子上带负电的氨基酸形成了静电引力.

1.1.4 多种作用力共同作用

一般而言, 微纳颗粒态污染物表面基团多较为丰富, 而生物大分子空间构象复杂, 结构内含有多种类型的化学键和官能团, 其带电性、亲疏水性以及与微纳颗粒态污染物相互作用形成氢键的能力也都各不相同, 因此二者之间的结合是一个复杂的、多种作用力协同作用的过程. 如表1所示, 微纳颗粒态污染物与生物大

分子间的结合多涉及2种及以上的非共价作用(包括分子间疏水作用、静电作用、 π - π 作用、氢键及范德华力等). Hu等人^[30]研究发现, 金属氧化物纳米颗粒(metal oxide nanoparticles, MONPs)可与pUC19质粒的磷酸骨架或碱基通过多种非共价作用(如配位作用、氢键或范德华相互作用)发生结合. 此外, 其通过分子模拟计算等方法进一步研究发现, 纳米颗粒态ZnO和TiO₂分别通过配位作用和氢键作用与磷酸骨架PO₄²⁻结合, 纳米颗粒态Al₂O₃则可能通过更强的H-O共价相互作用与质粒DNA磷酸骨架结合, 三种MONPs与pUC19质粒的结合方式不同, 结合能力依次排序为Al₂O₃>ZnO>TiO₂.

1.2 微纳颗粒态新污染物与生物大分子结合的关键影响因素

生物大分子往往具有极为复杂的三维结构, 包括不同类型的折叠、卷曲和螺旋等形态, 是影响其与微纳颗粒态污染物互作的关键因素之一. 因此, 在深入探究不同微纳颗粒态污染物与生物大分子之间的结合作用时, 应全面考虑上述各种因素, 以确保所得结论的准确性与可靠性. 生物大分子复杂的结构使其具有高度的特异性和选择性, 能够精确地与特定的分子发生结合作用. 微纳颗粒态污染物与生物大分子发生结合作用的前提就需其具备这些特性. 首先, 污染物分子需具备合适的空间构型, 如小体积和高柔性, 从而可以与生物大分子复杂结构中的特定位点发生结合作用. 比如, 与质粒结合时, 石墨烯量子点(graphene quantum dots,

表 1 微纳颗粒物与生物大分子结合的主要方式与影响因素

Table 1 The interaction modes and related influencing factors between micro-nano particulates and biological macromolecules

微纳颗粒物种类	生物大分子	结合类型	结合位点	影响因素	参考文献
金纳米颗粒	单链DNA	化学键相互作用、范德华力、疏水相互作用	碱基	温度、pH、纳米粒径、盐浓度	[31]
氧化石墨烯	单链DNA	π - π 相互作用	碱基	温度、pH、纳米粒径、盐浓度	[31]
金属纳米颗粒	双链DNA	化学键相互作用、静电作用	磷酸基团、碱基		[32]
金属氧化物纳米颗粒	DNA	静电作用、配位作用	磷酸基团	pH、盐浓度	[33]
碳纳米管	DNA	π - π 相互作用和氢键	碱基		[34]
二氧化硅纳米颗粒	DNA	氢键和静电作用	碱基	pH、盐浓度	[28]
二硫化钼/二硫化钨	DNA	π - π 相互作用和氢键	碱基	盐浓度	[35]
聚多巴胺纳米颗粒	DNA	π - π 相互作用	磷酸基团	pH、盐浓度	[36]
石墨烯	DNA	π - π 相互作用	碱基		[37]
二氧化钛纳米颗粒	DNA	静电作用吸附	磷酸基团、碱基	温度、pH	[38]
铁氧化物纳米颗粒	转铁蛋白	范德华力、疏水相互作用	氨基酸	纳米颗粒粒径、表面曲率	[39]
金纳米颗粒	血蛋白	疏水相互作用	氨基酸	纳米颗粒粒径、浓度	[40]
石墨烯纳米片	钙调蛋白	氢键、疏水相互作用	氨基酸	盐浓度	[41]
碳基纳米材料	血浆蛋白	疏水相互作用	氨基酸	纳米颗粒氧化官能团密度、尺寸和表面积	[42]

GQDs)表面丰富的活性位点使得其可以直接与DNA磷酸基团结合;此外,GQDs分子的平面结构也使其可以嵌插进质粒DNA双链并与碱基结合^[43]。Zuo等人^[20]发现在石墨烯和HP35吸附的过程中,因石墨烯柔软度高,其可以通过调整自身形状来更好地适应芳香族残基,进而形成更强的 π - π 相互作用。

其次,污染物需具备能够与生物大分子相互作用的官能团。这些官能团通过与生物大分子上的一些特定部位发生相互作用,进而使污染物与其紧密结合。比如,Gessner等人^[44]研究了官能团对聚苯乙烯纳米颗粒吸附蛋白质的影响,其发现蛋白质更易吸附在带有酸性官能团的纳米颗粒表面,而白蛋白和免疫球蛋白G则优先吸附在含有强碱性(-NH₂)或弱酸性(-COOH)官能团的纳米颗粒表面。同样地,铁氧化物(iron oxide nanoparticles, IONPs)和金属有机骨架材料(metal-organic frame, MOFs)也可凭借其表面官能团的正电荷与质粒DNA分子表面带的负电荷产生高亲和力,从而通过磷酸基团与其发生吸附作用^[45]。

此外,正如表1所示,生物大分子与微纳颗粒态污染物间的结合作用还受污染物特性(如尺寸、形状、修饰程度等)以及环境因素(如离子强度、pH和缓冲溶液浓度等)所影响^[46]。比如,Sheng等人^[47]发现金属阳离子改性蒙脱石因具有较高的比表面积和阳离子交换量,

其吸附DNA的性能远高于普通蒙脱石。Roman等人^[48]和Ganji^[49]通过分子计算模拟发现,CNTs的螺旋结构会影响其与带有不同电荷的氨基酸的结合作用,当CNTs接触到氨基氮活性位点时结合作用最强。Sacchetti等人^[50]发现,利用聚乙二醇以不同方式(包被或官能化)修饰SWCNT会显著影响其吸附蛋白质的程度。而关于环境因素,我们前期研究发现热塑性聚氨酯微塑料(thermoplastic polyurethane, TPU)对DNA的吸附过程容易受外界环境因素如环境温度、pH和电解质浓度等影响。在供试温度范围(15~35℃)内,TPU对DNA的吸附量在25℃时最大,且吸附量会随着pH(3.0~9.0)和电解质(NaCl)浓度升高而降低。

2 微纳颗粒态新污染物与生物大分子的结合效应

微纳颗粒态污染物的人体健康风险已成为备受瞩目的研究热点之一。特别是其与生物大分子之间的结合效应,更是引起了学术界的高度关注。微纳颗粒态污染物与生物大分子间的结合效应涵盖多个方面,包括其对生物大分子构象的作用、对抗生素抗性基因(antibiotic resistance genes, ARGs)迁移的影响、对细胞或生命体生命活动的干预,以及可能引发的长期或慢性病风险(表S1)。

2.1 影响生物大分子构象

微纳颗粒态污染物与生物大分子结合后会引发生物大分子中受胁迫的区域暴露出来,进而引起生物大分子结构发生改变。研究发现,微纳颗粒态污染物(如碳微纳米颗粒、微纳米塑料等)能够引起包含DNA和蛋白质在内的许多生物大分子的二级甚至更高级结构发生变化^[51],从而影响其聚集动力学、酶活性、与配体结合能力等生物功能及活性^[22]。

目前,光谱学技术是分析与污染物交互后生物大分子构型、构象变化的主流方法。Zhong等人^[52]利用X射线吸收近边缘结构光谱研究了蛋白质在SWCNT上的吸附,发现SWCNT通过疏水作用吸附蛋白质,并使蛋白质的二级与三级结构发生扭曲。Liu等人^[53]利用多种光谱技术和透射电子显微镜研究了水溶性羟基化SWCNT(SWCNTS-OH)与人血清白蛋白(human serum albumin, HSA)的结合作用,结果表明,SWCNTS-OH可以在一定程度上导致HSA的分子结构被拉伸。

此外,借助计算模拟技术手段可以较为直观地观察二者间的结合过程及各类动态变化。如Lacerda等人^[40]发现人血液蛋白(白蛋白、纤维蛋白原、 γ 球蛋白、组蛋白和胰岛素)在与金纳米颗粒结合时引起氨基酸残基暴露,导致蛋白质二级结构发生改变。Zuo等人^[20]发现,HP35吸附至石墨烯后,失去了大部分天然的二级和三级结构。Meng等人^[54]在研究血浆蛋白分子在CNTs无纺布膜表面的吸附行为时发现,该材料对纤维蛋白原分子具有较强的吸附作用,被吸附的纤维蛋白原分子形成条索状结构,抑制了不同血浆蛋白间的协同作用。

总体来说,不同种类生物大分子在与微纳颗粒态污染物发生结合作用后,其结构变化呈现出多样性。然而,这些变化对生物大分子结构的影响因种类而异,目前相关研究仅关注微纳颗粒态污染物对1~2类生物大分子结构的影响,未来研究还需补充其对其他种类生物大分子结构的影响作用。

2.2 影响ARGs迁移

受人类活动影响,环境中抗生素选择压力持续存在,ARGs丰度逐渐增大。2013年,Mao等人^[55]和Zhang等人^[56]在胞内DNA/胞外DNA概念基础上,分别提出了胞内抗生素抗性基因(intracellular antibiotic resistance genes, iARGs)和胞外抗生素抗性基因(extracellular anti-

biotic resistance genes, eARGs)的概念。环境因素和自身性质的差异使iARGs与eARGs具有截然不同的环境分布及基因转移特征^[57]。其中,胞外DNA(extracellular deoxyribonucleic acid, eDNA)来自于生物体的细胞裂解或主动分泌,广泛存在于各种环境(包括土壤^[58]、水^[59]和沉积物)中,可以作为eARGs的载体,被微生物摄入和利用,并通过水平转移完成基因交换。iARGs会随着耐药细菌的增殖而扩增,并通过垂直迁移从亲代传递给子代,也会通过接合和转导的方式在物种内和物种间迁移^[60]。因此,微纳颗粒态污染物可以通过与eDNA结合成为ARGs迁移的运输/阻断载体(图2(a)),与宿主细胞膜上的磷脂分子结合促进或阻断ARGs输送(图2(b)),与宿主细胞内的生物大分子结合引起系列应激反应(图2(c)),从而对ARGs的迁移产生影响^[61]。

2.2.1 促进ARGs迁移

大量研究表明,微纳米颗粒-DNA复合物的形成是其介导基因转移的关键机制之一^[62]。有报道称,质粒DNA-GQDs复合物的形成为ARGs转移至受体细胞内创造了机会,导致ARGs转化效率与频率提升^[43]。Chung等人^[63]也报告了类似的现象,他们发现与GQDs结合可将质粒DNA-肽复合物转移进细胞的效率提高近8倍。这一机制同样适用于低浓度IONPs和土壤矿物对ARGs迁移的影响,Wang等人发现,在低浓度下随着IONPs浓度的增加,其吸附质粒DNA的量也不断提升,这些微纳颗粒态物质可携带ARGs进入受体细胞,进而使转化过程得到促进^[45,64]。

通常,膜结构的改变(例如,脂质或蛋白质的减少)会使细胞膜形成纳米孔或使膜通透性提升^[65]。因此,微纳颗粒与细胞膜上脂多糖、磷脂等生物分子结合可以影响细胞膜的流动性,进而引发细胞膜结构和通透性的变化^[66],最终对ARGs的水平转移产生影响。Hu等人^[66]研究发现,PS颗粒可以通过范德华力和强吸引力与细胞膜中的脂质发生结合,诱导细胞膜上的孔形成和膜通透性增加,提升了质粒进入受体细胞的效率,进而促进ARGs的水平转移。Zhang等人^[67]通过透射电子显微镜观察发现氧化铜纳米颗粒(CuO-NPs)与细胞膜结合导致细胞膜损伤,其进一步分析相关功能基因和蛋白质表达水平,发现CuO-NPs主要通过增加细胞膜通透性促进了ARGs的水平转移。

此外,微纳颗粒态污染物与胞内DNA、蛋白等结合,还会引起受体细胞发生氧化应激反应、调控其群体感应信号(图2(c)),这会间接促进ARGs的接合转移

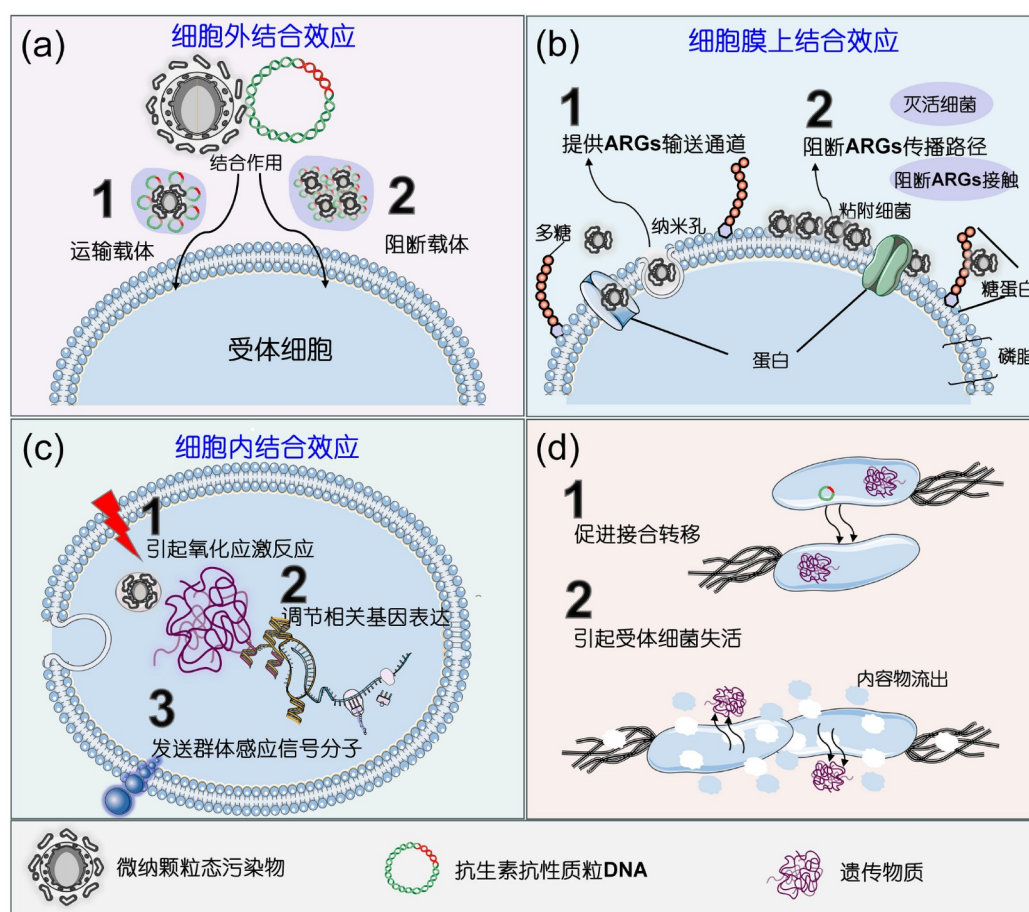


图2 (网络版彩色)微纳颗粒态污染物与生物大分子的结合效应(以ARGs为例)。(a) 微纳颗粒态污染物与eDNA结合对ARGs迁移的载体作用; (b) 微纳颗粒态污染物与细胞膜上生物大分子结合对ARGs迁移的促进/阻断作用; (c) 微纳颗粒态污染物与宿主细胞内生物大分子结合引起系列效应; (d) 微纳颗粒态污染物与生物大分子结合对ARGs接合转移及受体细菌活性的影响

Figure 2 (Color online) Binding effects of micro-nano particulate pollutants to biological macromolecules (taking ARGs as an example). (a) The binding effects of micro-nano particulate pollutants to eDNA on ARGs migration; (b) the accelerative/blocked effects of micro-nano particulate pollutants binding to biological macromolecules on ARGs migration; (c) the effects caused by micro-nano particulate pollutants binding to biological macromolecules in host cells; (d) the effects of micro-nano particulate pollutants binding to biological macromolecules on the conjugative transfer of ARGs and the activity of receptor bacteria

(图2(d1)). Qiu等人^[68]发现, 纳米铝可以通过刺激细菌的氧化应激-反应系统、提升共轭基因表达来提高ARGs的接合效率。Xu等人^[69]则发现二硫化钼纳米片通过引起受体细胞膜通透性提升、胞内活性氧增加、胞外聚合物分泌等机制促进RP4质粒介导的接合转移。

2.2.2 抑制ARGs迁移

ARGs的传播与扩散同时涉及其水平转移和垂直转移两个过程。垂直转移是指亲代微生物将ARGs传递给子代的过程^[70]。尽管iARGs可受细胞膜和细胞壁保护, 规避了其受恶劣环境条件影响, 但这些条件可能导致细胞死亡并将iARGs释放至胞外环境。因此, 如果细胞膜受损, 细菌内容物如离子、蛋白、还原糖、核酸

等从破损处流出^[71], 最终导致耐药菌失活、无法完成迭代, 便会抑制ARGs的垂直转移。比如, AgNPs与细胞膜上脂蛋白结合后, 导致受体细菌ROS过量产生, 引起细胞膜损伤和受体菌失活, 抑制ARGs垂直转移^[72]。在微纳颗粒态污染物内化至耐药菌胞内的过程中, 这些物质会与胞内的DNA、蛋白质等关键成分发生结合, 从而显著干扰细菌原本有序的生理功能, 触发细菌的应激反应机制, 导致细菌失去活性, 内容物流出(图2(d2)), 最终抑制ARGs垂直转移^[73]。

此外, 与微纳颗粒态物质结合后, 承载ARGs的载体(如质粒等)的形态与结构会发生显著改变, 这直接影响了载体进入细胞的效率^[74]。比如, MONPs^[30]和高浓

度土壤矿物^[64]与pUC19质粒磷酸基团和碱基结合后,形成了大尺寸团聚体(粒径达2 μm),使其无法进入大肠杆菌胞内(该细菌大小仅1 μm),从而抑制了ARGs水平转移。也有研究表明,高浓度IONPs与土壤矿物本身会发生团聚^[75],比表面积急剧减少以及细胞内化程度的降低一方面会减弱其对受体细胞的刺激作用,另一方面也使其无法有效承载ARGs进入细菌胞内,最终导致ARGs的迁移被抑制^[45]。此外,微纳颗粒态污染物与DNA结合还会引起抗生素抗性质粒裂解,显著降低其有效性,进而抑制ARGs迁移。比如,氧化石墨烯展现为一种独特的片状结构,该结构使其具备嵌入质粒双链,并通过 π - π 相互作用与质粒碱基结合的能力。Xu等人^[76]通过琼脂糖凝胶电泳实验揭示了氧化石墨烯与质粒间的结合会导致质粒的双链结构出现裂口或解旋为单链,从而显著降低了质粒进入宿主细胞的效率。

2.3 影响细胞或生命体的生命活动

细胞膜是微纳颗粒态污染物进入细胞的第一道屏障,细胞膜上含有大量的脂多糖(LPS)、蛋白质和磷脂,当微纳颗粒态污染物接触细胞表面时便可能与这些生物分子发生结合作用,致使这些生物大分子活性降低,进而影响细胞膜正常功能以及后续细胞或生命体的生命活动。Rossi等人^[16]利用模型研究了PS颗粒对细胞膜的影响,其发现PS易渗透、溶解进脂质膜中,影响膜侧向组织、蛋白活性,进而影响细胞功能。Jiang等人^[77]发现, Al_2O_3 、 TiO_2 和 ZnO 纳米颗粒会吸附细菌细胞膜上的蛋白质,诱导蛋白质二级结构变化,引起细胞损伤。Faghihzadeh等人^[78]通过傅里叶变换红外光谱在分子水平上探究了细菌-纳米颗粒间的结合作用,发现纳米颗粒或其释放的离子可与蛋白质和酶中的氨基酸以及DNA或RNA中的磷酸基团发生结合,进而改变这些生物大分子的结构,最终对细菌产生了毒性作用。Shams等人^[79]研究发现,SWCNT可以通过疏水相互作用与细胞膜中的肌动蛋白结合,并在细胞膜表面滑动或旋转,进而影响细胞生长和增殖速度。此外,表面呈正电性的微纳颗粒态污染物更易通过静电相互作用结合到细胞膜上,对细胞的毒性更强。比如,Fröhlich^[80]发现带有阳离子的纳米颗粒的细胞毒性更强,更易导致细胞膜完整性破坏,并导致孔隙的产生,进而导致线粒体和溶酶体损伤。

当微纳颗粒态污染物突破细胞膜的屏障进入细胞内部后,很容易与胞质液中存在的蛋白质发生结合作

用,形成微纳颗粒-蛋白质复合物,诱导细胞生理变化。例如,SWCNT通过与肺表面活性物质蛋白A(surfactant protein-A, SP-A)和D(surfactant protein-D, SP-D)结合,导致肺中可利用SP-A和SP-D缺失,进而引起细胞炎症^[81]。

2.4 诱导长期或慢性疾病

通常,微纳颗粒态污染物可以通过内吞作用被人体细胞吸收或通过吞噬作用被原核细胞吸收^[82]。进入细胞后,微纳颗粒态污染物可以与细胞内成分(如DNA、核糖体和蛋白)结合,干扰细胞正常的运行机制,通过引起氧化应激反应、基因突变和异常表达等,最终导致细胞失活^[73]。因此,微纳颗粒态污染物与胞内生物大分子的结合会诱导长期或慢性疾病。研究人员发现,直径< 50 nm的纳米颗粒更易吸附人血液中的蛋白,这一过程可能会提升血液黏度和血液凝固能力,进而引发心脑血管疾病^[40]。Jo等人^[83]也同样发现,石墨烯纳米片与凝血蛋白结合会诱导血液凝固,进而可能诱发血液疾病。Xu等人^[84]则发现,GQDs可以在碱基对之间插入DNA双链,导致DNA链断裂,进而产生间接或继发性遗传毒性。

3 展望

微纳米技术是当今科学研究的一个热点领域。微纳颗粒态污染物因其不寻常的物理化学特性(如小尺寸、高表面积、化学成分、结晶度、表面反应性、溶解度、聚集行为等)受到了广泛关注。尽管这些特性使此类物质在人类生产、生活过程中展现出了独特且优异的性能,但随其流入环境,这些特性有时也使其对生态安全及人体健康造成了显著威胁。近年来,微纳颗粒态污染物与生物大分子的结合作用及其效应研究已成为环境领域关注的热点问题之一。一方面,微纳颗粒态污染物通过多种非共价作用力(如疏水相互作用、静电力、 π - π 相互作用、氢键、范德华力等)与生物大分子发生结合,并不同程度地受到自身性质(如空间构型、形状、表面化学性质、表面电荷分布等)以及不同环境因素(如离子强度、pH和缓冲液浓度等)影响。另一方面,微纳颗粒态污染物与生物大分子结合会引起DNA与蛋白质分子构象变化,介导细胞性能改变,从而对细胞分化与增殖等过程产生影响。此外,部分微纳颗粒态污染物(如微纳金属氧化物)能与质粒结合促进其ARGs的迁移,但易受浓度调控,在高浓度下易发

生自身团聚进而表现出对ARGs迁移的抑制效应. 并且, 二者的结合还表现出与长期或慢性疾病的相关性.

然而, 迄今相关研究多关注微纳颗粒态污染物与DNA和蛋白间的结合, 关于其与多糖分子结合的研究还较少. 未来可针对开展有关微纳颗粒态污染物与多糖互作效应及其机制研究. 其次, 在微纳颗粒态污染物

分子生态效应相关研究中, 主要关注了微塑料、石墨烯、纳米管、金属基与氧化金属基纳米颗粒等较少种类的微纳颗粒态污染物, 对于结合效应的研究也多重点侧重于其与生物大分子结合对ARGs水平转移的影响. 未来研究可聚焦更多种类的微纳颗粒态污染物, 拓展其与不同类型生物大分子的结合效应研究.

参考文献

- 1 Malakar A, Kanel S R, Ray C, et al. Nanomaterials in the environment, human exposure pathway, and health effects: A review. *Sci Total Environ*, 2021, 759: 143470
- 2 Kumar R, Manna C, Padha S, et al. Micro(nano)plastics pollution and human health: How plastics can induce carcinogenesis to humans? *Chemosphere*, 2022, 298: 134267
- 3 Wang Y, Lei C, Lin D. Environmental behaviors and biological effects of engineered nanomaterials: Important roles of interfacial interactions and dissolved organic matter. *Chin J Chem*, 2021, 39: 232–242
- 4 Chen F R, Xu Y N, Du H, et al. Nanomaterials and environmental antimicrobial resistance: Propagation and inhibition of antibiotic resistance gene flow in the soil-plant system (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 4206–4223 [陈菲然, 许一诺, 杜昊, 等. 纳米材料与环境抗生素耐药性: 抗性基因流在土壤-植物系统中的迁移与阻断. 科学通报, 2022, 67: 4206–4223]
- 5 Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700782
- 6 Ivleva N P. Chemical analysis of microplastics and nanoplastics: Challenges, advanced methods, and perspectives. *Chem Rev*, 2021, 121: 11886–11936
- 7 Strungaru S A, Jijie R, Nicoara M, et al. Micro- (nano) plastics in freshwater ecosystems: Abundance, toxicological impact and quantification methodology. *TrAC Trends Anal Chem*, 2019, 110: 116–128
- 8 El-Kalliny A S, Abdel-Wahed M S, El-Zahhar A A, et al. Nanomaterials: A review of emerging contaminants with potential health or environmental impact. *Discover Nano*, 2023, 18: 68
- 9 Fiordaliso F, Bigini P, Salmona M, et al. Toxicological impact of titanium dioxide nanoparticles and food-grade titanium dioxide (E171) on human and environmental health. *Environ Sci-Nano*, 2022, 9: 1199–1211
- 10 Singh S, Prasad S M, Bashri G. Fate and toxicity of nanoparticles in aquatic systems. *Acta Geochim*, 2023, 42: 63–76
- 11 Xia Q C, Zeng R. Protein Chemistry and Proteomics (in Chinese). Beijing: Science Press, 2004 [夏其昌, 曾嵘. 蛋白质化学与蛋白质组学. 北京: 科学出版社, 2004]
- 12 Gao Y Z, Zhang X W, Zhu L Z. Frontiers and perspectives in biomacromolecule and pollutant interaction (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 4155–4158 [高彦征, 张效伟, 朱利中. 污染物与生物大分子互作及效应研究前沿与展望. 科学通报, 2022, 67: 4155–4158]
- 13 Sopian N A, Jalaludin J, Abu Bakar S, et al. Exposure to particulate PAHs on potential genotoxicity and cancer risk among school children living near the petrochemical industry. *Int J Environ Res Public Health*, 2021, 18: 2575
- 14 Qin C, Cheng H, Yang B, et al. Binding of phthalates with nuclease increases DNA enzymatic degradation and implication for antibiotic resistance. *Environ Chem Lett*, 2023, 21: 31–39
- 15 Sun H, Yang B, Li Q, et al. Polystyrene nanoparticles trigger aberrant condensation of TDP-43 and amyotrophic lateral sclerosis-like symptoms. *Nat Nanotechnol*, 2024, doi: 10.1038/s41565-024-01683-5
- 16 Rossi G, Barnoud J, Monticelli L. Polystyrene nanoparticles perturb lipid membranes. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 241–246
- 17 Cho H, Bae G, Hong B H. Engineering functionalization and properties of graphene quantum dots (GQDs) with controllable synthesis for energy and display applications. *Nanoscale*, 2024, 16: 3347–3378
- 18 Qin C, Hu X, Waigi M G, et al. Amino and hydroxy substitution influences pyrene–DNA binding. *Sci Total Environ*, 2020, 725: 138542
- 19 Liu K, Jiang J, Lin Y, et al. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons, DNA methylation and heart rate variability among non-current smokers. *Environ Pollution*, 2021, 288: 117777
- 20 Zuo G, Zhou X, Huang Q, et al. Adsorption of villin headpiece onto graphene, carbon nanotube, and C60: Effect of contacting surface curvatures on binding affinity. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 23323–23328
- 21 Zuo G, Huang Q, Wei G, et al. Plugging into proteins: Poisoning protein function by a hydrophobic nanoparticle. *ACS Nano*, 2010, 4: 7508–7514
- 22 Luan B, Huynh T, Zhou R. Potential interference of protein–protein interactions by graphyne. *J Phys Chem B*, 2016, 120: 2124–2131
- 23 Wang C, Hou J F, Yang Y L. Molecular mechanisms of interface interactions between nanomaterials and proteins (in Chinese). *Acta Phys-Chim*

- Sin, 2017, 33: 63–79 [王琛, 侯静菲, 杨延莲. 纳米材料-蛋白质界面相互作用的分子机制. 物理化学学报, 2017, 33: 63–79]
- 24 Chen R J, Zhang Y, Wang D, et al. Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 3838–3839
 - 25 Guo Z, Sadler P J, Tsang S C. Immobilization and visualization of DNA and proteins on carbon nanotubes. *Adv Mater*, 2010, 10: 701–703
 - 26 Balavoine F, Schultz P, Richard C, et al. Helical crystallization of proteins on carbon nanotubes: A first step towards the development of new biosensors. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 1912–1915
 - 27 Kong Z, Hu W, Jiao F, et al. Theoretical evaluation of DNA genotoxicity of graphene quantum dots: A combination of density functional theory and molecular dynamics simulations. *J Phys Chem B*, 2020, 124: 9335–9342
 - 28 Wu J, Wang H, Zhu A, et al. Adsorption kinetics of single-stranded DNA on functional silica surfaces and its influence factors: An evanescent-wave biosensor study. *ACS Omega*, 2018, 3: 5605–5614
 - 29 Kulp III J L, Sarikaya M, Spencer Evans J. Molecular characterization of a prokaryotic polypeptide sequence that catalyzes Au crystal formation. *J Mater Chem*, 2004, 14: 2325–2332
 - 30 Hu X, Yang B, Zhang W, et al. Plasmid binding to metal oxide nanoparticles inhibited lateral transfer of antibiotic resistance genes. *Environ Sci-Nano*, 2019, 6: 1310–1322
 - 31 Sleggerova J, Rehor I, Havlik J, et al. Nanodiamonds as intracellular probes for imaging in biology and medicine. In: Prokop A, Iwasaki Y, Harada A, eds. *Intracellular Delivery II. Fundamental Biomedical Technologies*. Dordrecht: Springer, 2014, 7: 363–401
 - 32 He Q, Wu Q, Feng X, et al. Interfacing DNA with nanoparticles: Surface science and its applications in biosensing. *Int J Biol Macromol*, 2020, 151: 757–780
 - 33 Liu B, Liu J. Comprehensive screen of metal oxide nanoparticles for DNA adsorption, fluorescence quenching, and anion discrimination. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 24833–24838
 - 34 Iliafar S, Mittal J, Vezenov D, et al. Interaction of single-stranded DNA with curved carbon nanotube is much stronger than with flat graphite. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 12947–12957
 - 35 Lu C, Liu Y, Ying Y, et al. Comparison of MoS₂, WS₂, and graphene oxide for DNA adsorption and sensing. *Langmuir*, 2017, 33: 630–637
 - 36 Meng Y, Liu P, Zhou W, et al. Bioorthogonal DNA adsorption on polydopamine nanoparticles mediated by metal coordination for highly robust sensing in serum and living cells. *ACS Nano*, 2018, 12: 9070–9080
 - 37 Le D, Kara A, Schröder E, et al. Physisorption of nucleobases on graphene: A comparative van der Waals study. *J Phys-Condens Matter*, 2012, 24: 424210
 - 38 Zhang X, Wang F, Liu B, et al. Adsorption of DNA oligonucleotides by titanium dioxide nanoparticles. *Langmuir*, 2014, 30: 839–845
 - 39 Mahmoudi M, Shokrgozar M A, Sardari S, et al. Irreversible changes in protein conformation due to interaction with superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Nanoscale*, 2011, doi: 10.1039/c0nr00733a
 - 40 Lacerda S H D P, Park J J, Meuse C, et al. Interaction of gold nanoparticles with common human blood proteins. *ACS Nano*, 2010, 4: 365–379
 - 41 Feng M, Bell D R, Luo J, et al. Impact of graphyne on structural and dynamical properties of calmodulin. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 10187–10195
 - 42 Wang J, Quershi W A, Li Y, et al. Analytical methods for nano-bio interface interactions. *Sci China Chem*, 2016, 59: 1467–1478
 - 43 Hu X, Xu Y, Liu S, et al. Graphene quantum dots nonmonotonically influence the horizontal transfer of extracellular antibiotic resistance genes via bacterial transformation. *Small*, 2023, 19: 2301177
 - 44 Gessner A, Lieske A, Paulke B, et al. Functional groups on polystyrene model nanoparticles: Influence on protein adsorption. *J Biomed Mater Res*, 2003, 65A: 319–326
 - 45 Wang T, Xu Y, Ling W, et al. Dissemination of antibiotic resistance genes is regulated by iron oxides: Insight into the influence on bacterial transformation. *Environ Int*, 2024, 185: 108499
 - 46 Kirtane A, Atkinson J D, Sassoubre L. Design and validation of passive environmental DNA samplers using granular activated carbon and montmorillonite clay. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 11961–11970
 - 47 Sheng X, Qin C, Yang B, et al. Metal cation saturation on montmorillonites facilitates the adsorption of DNA via cation bridging. *Chemosphere*, 2019, 235: 670–678
 - 48 Roman T, Diño W A, Nakanishi H, et al. Amino acid adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Eur Phys J D*, 2006, 38: 117–120
 - 49 Ganji M D. Density functional theory based treatment of amino acids adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Diamond Relat Mater*, 2009, 18: 662–668
 - 50 Sacchetti C, Motamedchaboki K, Magrini A, et al. Surface polyethylene glycol conformation influences the protein corona of polyethylene glycol-modified single-walled carbon nanotubes: potential implications on biological performance. *ACS Nano*, 2013, 7: 1974–1989
 - 51 Wu Y L, Putcha N, Ng K W, et al. Biophysical responses upon the interaction of nanomaterials with cellular interfaces. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 782–791

- 52 Zhong J, Song L, Meng J, et al. Bio-nano interaction of proteins adsorbed on single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 2009, 47: 967–973
- 53 Liu S F, Yin J F, Song M Y, et al. Interaction between water-soluble hydroxylated single-wall carbon nanotubes and human serum albumin (in Chinese). *Chem J Chin Univ*, 2009, 30: 1733–1738 [刘淑芳, 尹俊发, 宋茂勇, 等. 水溶性羟基化单壁碳纳米管与人血清白蛋白之间的相互作用研究. *高等学校化学学报*, 2009, 30: 1733–1738]
- 54 Meng J, Hu X, Wen T, et al. Interactions to plasm protein and application potentials of carbon nanotubes in blood-contacting medical devices. *Nano Res*, 2023, 16: 12506–12515
- 55 Mao D, Luo Y, Mathieu J, et al. Persistence of extracellular DNA in river sediment facilitates antibiotic resistance gene propagation. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 71–78
- 56 Zhang Y, Snow D D, Parker D, et al. Intracellular and extracellular antimicrobial resistance genes in the sludge of livestock waste management structures. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 10206–10213
- 57 Zarei-Baygi A, Smith A L. Intracellular versus extracellular antibiotic resistance genes in the environment: Prevalence, horizontal transfer, and mitigation strategies. *Bioresource Tech*, 2021, 319: 124181
- 58 Vuillemin A, Horn F, Alawi M, et al. Preservation and significance of extracellular DNA in ferruginous sediments from Lake Towuti, Indonesia. *Front Microbiol*, 2017, 8: 1440
- 59 Zhang X, Li J, Yao M C, et al. Unrecognized contributions of dissolved organic matter inducing photodamages to the decay of extracellular DNA in waters. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 1614–1622
- 60 von Wintersdorff C J H, Penders J, van Niekerk J M, et al. Dissemination of antimicrobial resistance in microbial ecosystems through horizontal gene transfer. *Front Microbiol*, 2016, 7: 173
- 61 Zhang Y, Li A, Dai T, et al. Cell-free DNA: A neglected source for antibiotic resistance genes spreading from WWTPs. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 248–257
- 62 An H, Jin B. Prospects of nanoparticle–DNA binding and its implications in medical biotechnology. *Biotechnol Adv*, 2012, 30: 1721–1732
- 63 Chung S, Revia R A, Zhang M. Graphene quantum dots and their applications in bioimaging, biosensing, and therapy. *Adv Mater*, 2021, 33: 1904362
- 64 Hu X, Sheng X, Zhang W, et al. Nonmonotonic effect of montmorillonites on the horizontal transfer of antibiotic resistance genes to bacteria. *Environ Sci Technol Lett*, 2020, 7: 421–427
- 65 Leroueil P R, Hong S, Mecke A, et al. Nanoparticle interaction with biological membranes: Does nanotechnology present a Janus face? *Acc Chem Res*, 2007, 40: 335–342
- 66 Hu X, Waigi M G, Yang B, et al. Impact of plastic particles on the horizontal transfer of antibiotic resistance genes to bacterium: Dependent on particle sizes and antibiotic resistance gene vector replication capacities. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 14948–14959
- 67 Zhang S, Wang Y, Song H, et al. Copper nanoparticles and copper ions promote horizontal transfer of plasmid-mediated multi-antibiotic resistance genes across bacterial genera. *Environ Int*, 2019, 129: 478–487
- 68 Qiu Z, Yu Y, Chen Z, et al. Nanoalumina promotes the horizontal transfer of multiresistance genes mediated by plasmids across genera. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 4944–4949
- 69 Xu Z, Hu S, Zhao D, et al. Molybdenum disulfide nanosheets promote the plasmid-mediated conjugative transfer of antibiotic resistance genes. *J Environ Manage*, 2024, 358: 120827
- 70 Han X, Ma X L, Chao S L, et al. Influence of nanomaterials on the spread of environmental antibiotic resistance genes (in Chinese). *Asian J Ecotoxicol*, 2019, 14: 46–54 [韩雪, 马晓琳, 晁韶良, 等. 纳米材料对环境抗生素抗性基因污染扩散影响的研究进展. *生态毒理学报*, 2019, 14: 46–54]
- 71 Zhao Y, Tian Y, Cui Y, et al. Small molecule-capped gold nanoparticles as potent antibacterial agents that target gram-negative bacteria. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 12349–12356
- 72 Lu J, Wang Y, Jin M, et al. Both silver ions and silver nanoparticles facilitate the horizontal transfer of plasmid-mediated antibiotic resistance genes. *Water Res*, 2020, 169: 115229
- 73 Gupta A, Mumtaz S, Li C H, et al. Combatting antibiotic-resistant bacteria using nanomaterials. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 415–427
- 74 Cai P, Huang Q, Chen W, et al. Soil colloids-bound plasmid DNA: Effect on transformation of *E. coli* and resistance to DNase I degradation. *Soil Biol Biochem*, 2007, 39: 1007–1013
- 75 Baalousha M. Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter. *Sci Total Environ*, 2009, 407: 2093–2101
- 76 Xu L, Zhao J, Liu Z, et al. Cleavage and transformation inhibition of extracellular antibiotic resistance genes by graphene oxides with different lateral sizes. *Sci Total Environ*, 2019, 695: 133932
- 77 Jiang W, Yang K, Vachet R W, et al. Interaction between oxide nanoparticles and biomolecules of the bacterial cell envelope as examined by infrared spectroscopy. *Langmuir*, 2010, 26: 18071–18077

-
- 78 Faghihzadeh F, Anaya N M, Schiffman L A, et al. Fourier transform infrared spectroscopy to assess molecular-level changes in microorganisms exposed to nanoparticles. [Nanotechnol Environ Eng](#), 2016, 1: 1
- 79 Shams H, Holt B D, Mahboobi S H, et al. Actin reorganization through dynamic interactions with single-wall carbon nanotubes. [ACS Nano](#), 2014, 8: 188–197
- 80 Fröhlich E. The role of surface charge in cellular uptake and cytotoxicity of medical nanoparticles. [Int J Nanomed](#), 2012, 7: 5577–5591
- 81 Salvador-Morales C, Townsend P, Flahaut E, et al. Binding of pulmonary surfactant proteins to carbon nanotubes; potential for damage to lung immune defense mechanisms. [Carbon](#), 2007, 45: 607–617
- 82 He W, Xing X, Wang X, et al. Nanocarrier-mediated cytosolic delivery of biopharmaceuticals. [Adv Funct Mater](#), 2020, 30: 1910566
- 83 Jo B C, Yoon H J, Ok M R, et al. Molecular dynamics simulation of cytotoxicity of graphene nanosheets to blood-coagulation protein. [Biointerphases](#), 2017, 12: 01A403
- 84 Xu L, Dai Y, Wang Z, et al. Graphene quantum dots in alveolar macrophage: Uptake-exocytosis, accumulation in nuclei, nuclear responses and DNA cleavage. [Part Fibre Toxicol](#), 2018, 15: 45
-

补充材料

表S1 微纳颗粒与生物大分子间的结合效应

本文以上补充材料见网络版csb.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.

Summary for “微纳颗粒态新污染物与生物大分子的结合作用及效应”

Binding and its effects of micro/nano-particulate emerging contaminants with biomacromolecules

Yanzheng Gao^{1*}, Xiangrui Du², Hao Cheng¹, Yanxing Xu¹, Chao Qin¹ & Xiaojie Hu¹¹ Institute of Organic Contaminant Control and Soil Remediation, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China;² College of Land Management, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China* Corresponding author, E-mail: gaoyanzheng@njau.edu.cn

The rapid advancement of micro and nanotechnology over the past five decades has led to the development of diverse micro and nano-materials, widely utilized in various sectors such as agriculture, medicine, food, and textiles. By 2022, the global market size for these materials had surpassed 55 billion US dollars, with TiO₂-NPs, SiO₂-NPs, AgNPs, and ZnNPs being among the most widely employed nano-materials. However, the production and transportation of micro- and nano-products inevitably result in the release of particulate matter into the environment. Meanwhile, the decomposition of plastic debris into micro- and nano-plastics poses significant threats to ecological systems and human health. In recent years, micro- and nano-particulate matter has been detected in global environmental media, with its environmental impact and synergistic effects with other pollutants garnering substantial attention and emerging as a focal point of current research.

Biomacromolecules, including nucleic acids, proteins, and polysaccharides, are crucial bio-molecules that play a vital role in the biological processes of living entities. Pollutants frequently cause changes in the structure and function of biomacromolecules including DNA and proteins, which might result in possible health hazards. Therefore, it is essential to study the mechanisms and impacts of the interaction between contaminants and biomacromolecules in order to understand the potential health risks they provide.

To elucidate the potential detrimental effects of micro-nano particulate pollutants on human health and their underlying mechanisms, as well as to develop effective prevention and control strategies, researchers have recently focused on the interaction between these pollutants and biomacromolecules. Significant progress has been made in this field, revealing that micro- and nano-particulate pollutants bind to biomacromolecules through non-covalent interactions, including inter-molecular hydrophobic interactions, electrostatic interactions, π - π interactions, hydrogen bonding, and van der Waals forces. The binding processes are significantly influenced by the pollutants' characteristic properties (such as spatial configuration, shape, surface chemistry, and surface charge distribution) and environmental factors (including ionic strength, pH, and buffer solution concentration). The binding of micro- and nano-particulate pollutants to biomacromolecules induces conformational changes in DNA and proteins, mediating alterations in cellular properties and affecting cell differentiation and proliferation. When certain micro-particles and nanoparticles bind to plasmids, the migration of antibiotic resistance genes (ARGs) is promoted, although this promotion is regulated by particle concentrations. At high concentrations, some micro-particles and nanoparticles, such as metal oxide nanoparticles, exhibit strong aggregation, consequently inhibiting ARG migration. Furthermore, the binding of intracellular biomacromolecules with micro- and nano-particulate pollutants has been associated with long-term or chronic diseases. This review comprehensively examines the binding effects of micro- and nano-particulate pollutants with biomacromolecules from the perspectives of “action” and “effects”.

Despite these advancements, most relevant studies have primarily focused on the binding between micro- and nano-particulate pollutants and DNA and proteins, with limited attention given to their interactions with polysaccharide molecules. Future research should explore the interactions between micro- and nano-particulate pollutants and polysaccharides, as well as their underlying mechanisms. Additionally, studies on the molecular ecological effects of micro- and nano-particulate pollutants have primarily concentrated on a limited number of pollutants, such as micro-plastics, carbon-based nanoparticles, and metal-based and metal-oxide nanoparticles. The binding effects have largely focused on the impact of bio-molecule interactions on the horizontal transfer of ARGs. Therefore, future investigations should encompass a broader range of micro- and nano-particulate pollutants and expand the scope of their binding effects with biomacromolecules.

micro/nano emerging contaminants, biomacromolecule, binding action, binding effects, antibiotic resistance genes (ARGs)

doi: [10.1360/TB-2024-0655](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0655)