

环境及生物样品中磁性微纳颗粒分析方法的研究进展

刘琳^{1,2} 杨航^{1,2} 黄妮^{1,2} 刘倩^{*1,2} 江桂斌^{1,2}

¹(中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)

²(中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049)

摘 要 磁性颗粒(Magnetic particles, MPs)广泛存在于多种环境介质中,具有环境赋存浓度高和来源复杂等特性。近十年,随着 MPs 分离技术和检测方法的快速发展,关于人体内存在外源性 MPs 的报道层出不穷。其中,在人脑和血液中检测出 MPs 的报道引起了人们对健康风险的高度关注,尤其是 MPs 的赋存可能与阿尔兹海默病等神经退行性疾病的发生存在潜在关联。因此,对环境和生物介质中的 MPs 开展全面分析是理解其物理化学性质、了解其生物地球化学循环过程以及评估其环境和健康风险的重要基础。本文系统地总结了 MPs 在不同环境介质及生物体中的赋存情况,归纳了近年来 MPs 的分离手段、表征手段、定性及定量分析方法和溯源技术,并对 MPs 分析技术的未来发展前景进行了展望。

关键词 磁性颗粒; 环境赋存; 分离; 环境样品; 生物样品; 评述

磁性颗粒(Magnetic particles, MPs)广泛存在于多种环境介质中,其来源较复杂,主要包括天然源、工程源和意外人为源。其中,天然源 MPs 来自多种天然含铁矿物;工程源 MPs 是为特定用途设计合成的颗粒;意外人为源 MPs 是伴随人为活动无意释放的颗粒^[1]。与传统的环境颗粒物相比,MPs 具有独特的化学成分和磁学性质。环境中的 MPs 多含有生物体所必需的铁元素,并可通过化合价的变化参与生物体内的稳态调节过程^[2-3]。研究表明,铁(Fe)与活性氧(ROS)的产生和致病性之间密切相关,人体暴露于含铁颗粒很可能严重危害其健康^[4-10]。此外,有研究表明,MPs 可能具有很强的神经毒性,会引发与 Fe²⁺相关的氧化损伤和 β -淀粉样蛋白错误折叠,这被认为与阿尔茨海默病等神经退行性疾病的发生存在潜在关联^[11-13]。近年来,研究者在人类的大脑和心脏中发现了人为源磁性纳米颗粒的存在^[14-15],也证实了人血清和胸腔积液样本中存在外源磁性纳米颗粒^[16],这些研究表明环境中的磁性纳米颗粒能够进入人体循环系统,甚至进入脑组织。因而,环境中 MPs 的污染引起了人们的广泛关注。同时,MPs 具有独特的磁学性质,相比于传统颗粒,MPs 具有可分离的特征,可对其进行单独的表征及定量分析,进而评估其健康风险,这对大气中关键毒性组分的研究具有重要意义。

然而,环境中 MPs 的来源较复杂,不同来源的 MPs 由于形成过程不同,其粒径大小、形貌、化学种类、同位素指纹和伴生元素等方面都具有不同特征^[17-20]。例如,空气中的球形 MPs 主要来自人为燃烧活动,包括机动车尾气、火力发电、焚烧炉和钢铁厂等^[14,18,21-22];片状和不规则形态的 MPs 通常来自摩擦过程和自然形成过程^[20-23]。MPs 的迁移和转化行为会受到其物理化学性质的影响,包括形态结构、化学元素、同位素组成和晶体结构等。因此,利用化学分析的手段对环境介质和生物体内的 MPs 进行定性和定量表征并追溯其来源,对理解其物理化学性质、研究其生物地球化学循环过程以及评估其环境和健康风险都具有重要意义。本文系统综述了近年来环境及生物样品(尤其是人体组织样品)中 MPs 的赋存情况及分析方法,包括分离方法、表征手段、定性及定量分析方法和溯源技术的研究进展。

1 MPs 在环境及生物样品中的赋存情况

1.1 大气环境中 MPs 的赋存情况

由于呼吸暴露是人体外部暴露的主要途径^[24],并且 MPs 是大气细颗粒物的主要成分之一^[18],因此大气环境中 MPs 的赋存情况(电子版文后支持信息表 S1)受到了广泛关注。据报道,在希腊塞萨洛尼基的大气颗粒物中,MPs 的占比超过 0.5%^[25],冰岛地区 PM₁₀ 中的 MPs 占比约为 1%~2%^[26]。Zhang 等^[18]发现北京城市地区的 PM_{2.5} 中 MPs 的占比为 0.06%~1.34%,并且燃煤源和道路交通源是城市大气 MPs 污染的主要来源;随后,通过大气中磁性纳米颗粒的日均浓度范围(30.5~162 ng/m³)预估出成人的每日吸入量为(16.6±7.3) (ng/kg)/d^[18]。Gonet 等^[27]发现路边灰尘中的 MPs 浓度为 0.18%~0.95%,并据此估计出城市居民可能暴露在 1.74~31 亿富铁磁性超细颗粒中;Liu 等^[28]的研究表明,室内灰尘中的 MPs 的含量可达到 4000 μg/g。这些研究表明 MPs 在大气环境中广泛存在,并存在较高的人群暴露风险,大气环境中 MPs 的污染问题值得高度重视。未来,应对大气环境中 MPs 的排放进行严格控制,并在日常生活中做好个人防护。

1.2 水生环境中 MPs 的赋存情况

水生环境中的 MPs 主要来自大气沉降、沉积物释放和趋磁细菌等生物的合成作用。水生环境中 MPs 的研究多集中在沉积物磁化率(电子版文后支持信息表 S1)和水体污染物去除方面。Watkins 等^[29]发现北大西洋沉积物的磁化率范围为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$; Schmidt 等^[30]利用表层沉积物的磁性特征来识别大西洋的主要沉积物来源和路径并推测沉积过程,同时对气候和海洋学变化进行推测,发现南大西洋表层沉积物的磁化率范围为 $5 \times 10^{-8} \sim 100 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$; Wang 等^[31]通过对中国黄海及渤海海域表层沉积物的粒径和磁性分布特征进行分析,明确了渤海和黄海表层沉积物的来源、输送路径和主要分布限制。此外,工程 MPs 可作为吸附材料被应用于水体中污染物的去除和水体环境修复^[32-33]。例如, Nassar 等^[34]发现小尺寸的 MPs 可以有效吸附废水中的重金属离子; Pan 等^[35]利用磁性纳米颗粒去除废水中的 Cr⁶⁺,去除率接近 80%。MPs 进入水生环境后可能会经历形貌重塑、价态转变和粒子生长等转化过程^[36-38]。Guo 等^[36]发现水可对天然磁性氧化铁颗粒进行重塑,从而使其产生独特的八面体或菱形十二面体等形态轮廓。但是,由于水体中的 MPs 浓度极低,由此引起的环境及健康问题的关注度较低,因此鲜有关于其赋存水平的报道。然而,水生环境中的 MPs 会在水生生物体内累积^[39-41],并可能同其它颗粒态组分一样通过食物链进行传递^[42-44],进而影响动物及人体健康,因此其赋存水平仍是值得关注的方向。

1.3 土壤环境中 MPs 的赋存情况

土壤环境中的 MPs 包括经过长期自然过程形成的内源性 MPs 以及通过人为活动排放的外源性 MPs^[20]。土壤中内源性 MPs 是通过长期自然进化过程形成的,是记录古气候的重要载体,通过对土壤磁化率数据进行分析,可以反映当地在一定的历史时期内的气候变化情况及地壳运动情况^[45-47]。目前,土壤中 MPs 的含量多通过磁化率的形式进行描述(电子版文后支持信息表 S1)。例如, Maher 等^[48]对多地进行了土壤磁化率研究,发现俄罗斯大草原地区的土壤磁化率水平约为 $10 \times 10^{-8} \sim 20 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$,我国黄土高原地区土壤磁化率约为 $90 \times 10^{-8} \sim 370 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ^[45],并通过分析土壤磁化率水平,推测当地长时间尺度的降雨量变化。与直接测量土壤磁化率不同, Liu 等^[20]通过循环磁萃取的方式将土壤中的颗粒物进行富集分离,并利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)以 Fe 含量对 MPs 进行定量,发现青藏高原路旁土壤环境中 MPs 含量为 0.21~5.96 mg/g,并且土壤中 MPs 的含量受人为活动的影响很大,受交通排放影响严重区域的 MPs 含量可达(2.05±1.50) mg/g。有研究表明,土壤中低浓度的 MPs 可以作为肥料,促进植物生长^[49];而高浓度的 MPs 暴露可能诱导植物根系中 ROS 的积累,从而对植物产生毒性效应^[50]。因此,从食品安全及植物学的角度,土壤环境中 MPs 的赋存情况也值得关注。

1.4 人体内 MPs 的赋存情况

磁性纳米颗粒可通过呼吸系统进入肺部,并可通过血液循环迁移至肺外器官(电子版文后支持信息表 S1)。研究者利用不同的检测方法在人的大脑^[14]、心脏^[15]、胸腔积液^[16]、胎盘^[51]和皮肤^[52]等组织器官中均检出了 MPs。Maher 等^[14]在 2016 年发现人脑中存在外源性 MPs,其含量约为 0.2~12 μg/g(干组

织),直径在 10~150 nm 之间。随后,在人类心脏中也观察到这种磁性纳米颗粒,主要存在于肌纤维中,其浓度和粒子数分别为 $0.2\sim 1.7\ \mu\text{g/g}$ 和 $2\times 10^9\sim 22\times 10^9/\text{g}$ ^[15]。此外,人类胎盘和发育中的胎儿也面临着磁性纳米颗粒暴露风险。在人羊水中检测到含有复杂成分的大尺寸纳米颗粒(亚微米颗粒),这可能是工业过程相关颗粒污染物排放所致^[53]。在健康产后的胎盘中检出强磁性纳米颗粒,这说明吸入的纳米颗粒可以转移到远端器官中^[51],并在体内被组织的吞噬细胞吸收,对母体和胎儿造成威胁。Lu 等^[16]通过多维化学指纹识别技术对人血清和胸腔积液中细颗粒物的来源进行分析,明确了外源性细颗粒物的存在,特别是高温燃烧产生的磁铁矿纳米颗粒,该研究为体内磁性纳米颗粒的来源提供了极具说服力的关键信息。一些 MPs 在人体样品以及环境中^[54-58]的赋存的具体情况见电子版文后支持信息表 S1。

2 MPs 的分离方法

与传统环境颗粒相比,MPs 的特殊性质使其可以从样品中分离,进而实现单一物种的定性和定量分析及风险评估。同时,由于对复杂基质样品(如环境样品和生物样品)中的 MPs 组分进行直接分析较困难,因此 MPs 分离和纯化方法的开发尤为重要。首先,由于 MPs 具有磁学特性,因此可通过外加磁场的方式实现溶液中 MPs 的直接富集和分离。如 Sutto^[59]在对工业燃煤飞灰中的磁性纳米颗粒进行分析时,采用磁力搅拌器中的磁铁对溶液中的磁性成分进行了直接吸附(图 1A~1C)。该种磁分离方法简便高效,适用于 MPs 浓度较高的样品,因此也被广泛应用于水体中磁性吸附剂材料的回收^[60-65]。为了简化提取工艺,提高提取效率,研究人员开发了一系列磁性提取装置。例如, Hounslow 等^[66]设计了一种磁性探针提取装置,简化了提取过程(图 1D); Schumacher 等^[67]设计了流动血液中磁性纳米颗粒的磁回收装置(图 1E 和 1F); Zhang 等^[18]开发了一种与 3D 打印技术集成的循环磁萃取系统,进一步增强了 MPs 的提取效果和提取效率(图 1G 和 1H)。随着磁性提取分离技术的不断发展,可在不同的应用场景中选择合适的技术对 MPs 进行分离。在 MPs 含量较高且基质简单的样品中,直接吸附法具有简便快捷的优势;在

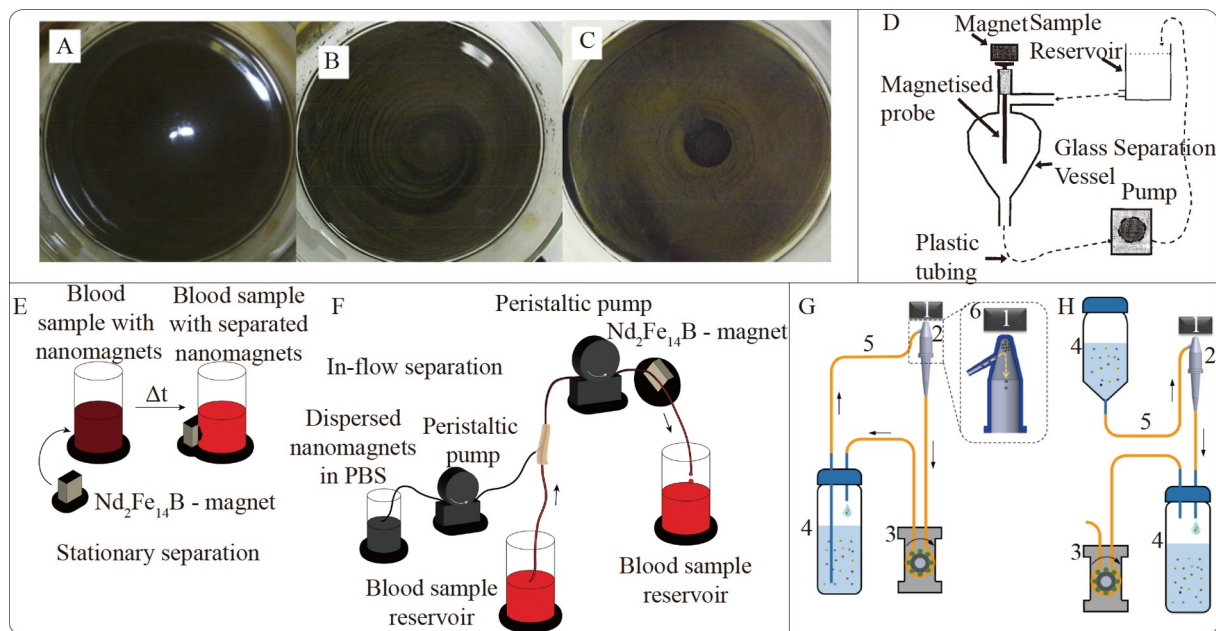


图1 磁性颗粒(MPs)的分离方法:(A~C)采用磁力搅拌器对燃煤飞灰溶液中磁性成分的直接富集^[59];(D)磁化探针磁性提取装置示意图^[66];(E、F)固定及流动血液中磁性分离装置示意图^[67];(G、H)自动提取模式及半自动提取模式循环磁分离装置示意图^[18]

Fig.1 Separation methods of magnetic particles (MPs): (A~C) Direct enrichment of magnetic components in coal-fired fly ash solution using a magnetic stirrer^[59]; (D) Schematic diagram of the magnetization probe magnetic extraction device^[66]; (E, F) Schematic diagrams of magnetic separation devices in fixed and flowing blood^[67]; (G, H) Schematic diagrams of the cyclic magnetic separation device in automatic extraction mode and semi-active extraction mode^[18]

MPs 含量较低的样品中,循环磁萃取系统可以降低 MPs 在分离过程中的损失,有助于 MPs 的定量分析。

实际的环境及生物样品的基质复杂,为了顺利进行磁性提取操作,首先需确保样品在溶液中保持良好的分散状态,因此需要对部分样品进行前处理。大气颗粒物样品通常被收集在石英薄膜上,可采用高浓度 KOH 溶液将石英膜溶解,进而将颗粒物分散至溶液体系中^[18,68]。对于生物样品,血液和生物组织可采用酶水解(如核酸酶和蛋白酶 K)和化学消化(如四甲基氢氧化铵)等方法进行前处理^[14,16,52]。现有的研究表明,磁性提取过程不会大幅改变 MPs 的形态,这将有助于后续的颗粒物形貌分析^[18]。

3 MPs 的表征方法

MPs 的形貌和粒径通常通过电子显微技术进行表征(电子版文后支持信息表 S2)^[18,20-21,23,52,69]。配备有能量色散 X 射线光谱仪(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)和电子能量损失谱(Electron energy loss spectroscopy, EELS)的透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)和扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)可用于 MPs 的直接表征,不仅能直观地提供 MPs 的形貌信息,还能对颗粒物的元素组成进行分析^[13,15-16,18,25,52,69-71]。电子显微镜技术最大的优势在于可将颗粒物的信息可视化,能够对颗粒物的形貌进行细致研究,但也存在成像范围小和研究区域较有限的问题。动态光散射(Dynamic light scattering, DLS)、纳米颗粒跟踪分析仪(Nanoparticle tracking analyzer, NTA)和小角 X 射线散射(Small angle X-ray scattering, SAXS)通常用于研究颗粒尺寸,也可用于测定 MPs 的尺寸。其中,DLS 技术不会损伤样品,并具有用时短和可信度高的特性^[37]; SAXS 技术适用于较小颗粒的尺寸和微观结构分析^[72]。这两种技术通常被用于 MPs 材料分析,较少用于浓度较低的环境及生物样品的尺寸测量。NTA 技术适用于颗粒物含量较低的溶液样品,尤其适用于环境及生物样品分析^[18]。除常规分析外,基于 MPs 的磁学特性,与磁性技术相结合的显微镜方法也可用于 MPs 的精准识别和检测,例如,洛伦兹显微镜(Lorentz microscopy, L-TEM)^[73]、磁光克尔显微镜(Magneto-optic kerr microscopy, MOKE)^[74-75]和磁力显微镜(Magnetic force microscopy, MFM)^[76-80]等,但这些技术目前多被用于铁磁性材料的表征,在环境 MPs 表征方面极具应用潜力。最近, Liu 等^[19]开发了一种基于电子显微镜图像的深度神经网络模型,用于区分人为和天然 MPs,为颗粒形态指纹的应用提供了新思路。

4 MPs 的定性分析方法

对 MPs 的化学物种进行准确表征对于阐明其在环境和体内的转化过程至关重要。环境 MPs 具有复杂的化学组成,主要包括磁铁矿(Fe_3O_4)、磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)和零价铁(Fe^0)等。区分磁性纳米颗粒成分的关键在于元素种类和价态的识别。表 2 中列举了部分常用于环境及生物样品中 MPs 的定性分析技术。具体而言,X 射线吸收结构(X-ray absorption spectroscopy, XAS)光谱^[13,81],尤其是 X 射线吸收近边结构(X-ray absorption near edge structure, XANES)通过对 Fe 的 K 边缘进行 XAS 谱图分析,进而对铁相物质进行定性分析,因而被广泛应用于 MPs 的成分分析^[82-83]。此外,配备在透射电子显微镜上的 EELS 常被用于研究元素的化学价态和粒子的电子结构,为颗粒物的电子态密度和磁性能分析提供了有效的数据支撑,进而确定 MPs 的化学组成^[13-14,45,71,81]。高分辨电子显微图片的快速傅里叶变换(Fast Fourier transforms, FFT)可用于确定优势晶格间距,有助于对 MPs 的化学物种进行识别^[14,18,82]。此外,X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)可根据图谱的峰位和峰形获得样品表面元素成分、化学态和分子结构等信息,有助于确定 MPs 的元素组成和含量^[18,84]; X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术可利用已知波长的特征 X 射线,通过测量 θ 角计算出晶面间距,以确定 MPs 种类^[45,83,85-87]; 拉曼光谱法可根据吸收峰位置确定矿物成分,进而确定 MPs 种类^[88]; 穆斯堡尔谱(Mössbauer spectroscopy)技术可以通过对比 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱图确定铁的价态,具有灵敏度高且无损的特性^[83,85,89]。这些技术都可用于鉴定特定 MPs 的结构和化学形态,但也都存在一定的局限性(表 2),需要根据实际的样品情况进行选择。Li 等^[83]利用 XRD、XANES 和穆斯堡尔谱技术,对钢铁厂排放的 MPs 成分进行了分析,发现磁铁矿颗粒是其中的主要成分,这与人体内发现的 MPs 成分一致,因此钢铁企业应控制 MPs 排放。

5 MPs 的定量分析方法

对污染物的精准定量分析是了解其环境效应和生物学效应的关键前提。本文对目前环境、生物组织和活体样本中 MPs 的主要定量分析方法进行了总结(电子版文后支持信息表 S2)。

5.1 基于磁学性能的 MPs 定量方法

对于 MPs 含量较低的样品而言,由于 MPs 较分散,耦合作用较弱,样品的总磁矩与分散的 MPs 磁矩之和并不相等。超导量子干涉器件(Superconducting quantum interference device, SQUID)^[90-91]和巨磁阻效应(Giant magneto resistance, GMR)^[92]传感器可用于区分聚集和分散的纳米颗粒的磁性。SQUID 在磁性磁检测过程中具有高灵敏度和高空间分辨率,可将磁通转化为电压,测量微弱的磁信号,可用于测量样品的饱和等温剩磁(Saturation isothermal remanence, SIRM),实现 MPs 的定量分析及在样品中的定位^[14-15,25,52,93-94];然而,该方法需要在超低温和真空条件下操作,并且只能用于固体样品分析。该方法目前可应用于冷冻干燥后的生物组织样品中,对评估 MPs 的暴露水平具有重要意义^[14-15,52,93]。Maher 等^[14]利用该方法首次量化评估了人脑中 MPs,含量为 0.2~12 $\mu\text{g/g}$ (干重)。与之相比, GMR 传感器可在室温下工作,成本低,但其灵敏度也相对较低,并且需要温度校准或补偿,主要用于检测样品中是否存在磁性材料,难以应用于环境及生物样品的检测。

对于 MPs 含量高的样品,振动样品磁强计(Vibrating sample magnetometer, VSM)^[69,95-100]和电子顺磁共振仪(Electron paramagnetic resonance, ESR)^[101]是较常用的分析仪器。VSM 可测量 MPs 的饱和磁化强度和磁滞回路,操作方便,对样品要求低;但是,振动可能破坏样品的结构和形态,影响后续的特征结果。ESR 对样品制备要求低,灵敏度高,但是对操作要求高,不能定量获得材料的磁矩,主要用于研究材料中不同组成成分的比例。此外, Gouy 磁天平也可用于测定磁化强度,但所需样品量较大,并且磁化强度和磁场强度缺乏线性关系,难以标定,目前较少用于 MPs 的定量分析^[95,102]。此外, X 射线吸收光谱^[13,81]和 X 光磁性圆二色性(X-ray magnetic circular dichroism, XMCD)^[103-104]也可用于 MPs 的定量分析,具有较高的分辨率和灵敏度。其中, XMCD 通过获取样品自旋和轨道磁矩,结合成像技术可用于铁基 MPs 的定位识别,但在仪器设备、样品制备和数据处理等方面要求均较高。

在生物体内的直接监测过程中,常用的成像方法包括磁共振成像(Magnetic resonance imaging, MRI)^[105]和磁粒子成像(Magnetic particle imaging, MPI)^[106-107]。MRI 可获取磁性纳米颗粒与周围背景的混合信号,而 MPI 可获得磁性纳米颗粒的动态位置分布和相对丰度^[108]。这两种成像技术及其联用技术被广泛应用于临床和科研领域。与之相比,穆斯堡尔谱^[89,109-110]和磁感应磁声层析成像(Magnetic induction magnetoacoustic tomography, MAT-MI)^[111-114]的灵敏度、分辨率和成像速度均低于 MPI,并且穆斯堡尔谱需采用 γ 射线,因此更常用于材料研究和工业领域。值得注意的是,基于磁学性能的 MPs 定量方法是一种直接定量分析方法,并未对样品进行前处理,样品中存在的其它物质可能影响 MPs 之间的耦合效应和 MPs 对磁场的信号响应,进而干扰基于磁学性质的定量分析。因此,定量分析 MPs 时需要依据实际情况选择相应的方法。

5.2 基于化学成分的 MPs 定量方法

环境样本(如土壤、大气颗粒物和沉积物等)和生物组织样本(如人脑等)都可检出一一定量的磁性指标,如磁化率、非磁滞剩余磁化强度和饱和等温剩磁等。然而,这些结果并不能直接反映样品中 MPs 的真实磁性能和含量,因此,对样品进行分离纯化和化学成分测定非常必要。电感耦合等离子体质谱(Inductively coupled plasma-mass spectrometer, ICP-MS)和电感耦合等离子体原子发射光谱(Inductively coupled plasma-optical emission spectrometer, ICP-OES)是进行化学成分分析的首选仪器^[18,20,69]。对不同样品中的 MPs 进行磁提取后,可进一步对其进行消解,然后采用 ICP-MS 或 ICP-OES 进行定量分析。ICP-MS 的定量范围通常为 ppb(10^{-9})级别,适用于 MPs 浓度较低的生物样品分析; ICP-OES 的定量范围通常为 ppm(10^{-6})级别,适用于 MPs 浓度较高的环境样品分析。这种基于化学成分的精准定量分析方法可为评估 MPs 真实的生态环境效应和生物毒性效应研究提供基础数据。目前,基于化学成分的 MPs 定量方法并未被广泛应用于环境及生物样品分析,这是因为与磁学定量分析方法相比,化学成分分析的样品前

处理过程较复杂,MPs 在分离过程中的回收率低。在实际研究中,基于磁性手段的定量方法更常用。化学定量方法能提供更多维的 MPs 元素指纹信息,如 MPs 的伴生元素种类、含量及同位素信息,这对于 MPs 的来源解析和毒性评估等工作具有重要意义,因此,基于化学成分的 MPs 定量方法将会有更广阔的应用前景。

6 MPs 的溯源方法

基于上述 MPs 的表征及定性定量方法,研究人员尝试采用多种方法对 MPs 的来源进行解析,但是对环境及生物样品中的 MPs 进行精准溯源目前仍是一个挑战。有研究者根据颗粒物的形貌和化学组成,推测颗粒物的形成过程,进而判断其来源^[14,18,23,115-117]。例如, Maher 等^[14]基于 MPs 的形貌结构和晶格信息,推测人脑中的 MPs 可能来自燃烧过程。但是,该方法只能针对单一颗粒进行分析,难以应用于颗粒物含量高的环境样品。Liu 等^[19]根据不同来源 MPs 的形貌特征,开发了一种深度学习模型,该模型可用于 TEM 图像中 MPs 的识别与分类,并可对 PM_{2.5} 中天然源与人为源(如交通源和燃煤源)的 MPs 进行有效区分。该研究揭示了不同季节及不同污染程度的大气中 MPs 的来源,为细颗粒物溯源提供了一种简便的新技术,也将深度学习方法应用于环境科学研究。

此外,单颗粒电感耦合等离子体飞行时间质谱(Single particle inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry, spICP-TOF-MS)可提供单个颗粒的多元素指纹信息,反映其来源^[21,117-118],但颗粒在环境中的迁移和转换过程可能会影响特征微量元素的组成^[119],该方法还存在伪信号和数据处理量大等问题^[1],因而基于化学成分的颗粒物来源示踪方法的实际应用仍具有挑战性。稳定同位素技术是一种广泛应用于地球科学、考古学和环境科学的强大分析工具,常被用于污染物追踪及化学反应进程评估等^[120-121]。同位素分馏通常发生在物质的自然转化过程、意外生成过程或工业合成过程中,使得不同来源的颗粒产物具有独特的同位素指纹^[122-124]。Yang 等^[125]利用多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICPMS)技术对不同来源的 MPs 进行 Fe-O 二维同位素指纹分析,构建了全面的环境 MPs 同位素数据库,并结合机器学习方法,开发了多层次机器学习模型(图 2A~2C)辅助多维同位素指纹技术,实现了 MPs 来源的快速精准识别(图 2D~2F),为环境颗粒污染物的示踪提供了一种可行的新方法。

7 总结与展望

MPs 已被证实具有毒性效应,由于其在环境(尤其是大气环境)中广泛存在,可通过多种暴露途径进入人体,危害人类健康。因此,对环境中的 MPs 进行定性及定量分析,在环境科学、生命科学、毒理学和环境地球化学等领域都具有重要意义。发展适当的 MPs 分析技术有助于 MPs 污染情况的评估及毒性研究。为了准确评估 MPs 的暴露风险,需要阐明其不同环境介质(包括空气、水、土壤和生物组织)中的赋存水平。因此,应发展更高效的 MPs 提取技术,以实现不同介质中 MPs 的高效分离,并基于物种组成实现不同 MPs 的有效区分。

目前,MPs 分析方法多集中于传统的颗粒物和材料的表征方法和传统的磁学参数测量,缺乏对 MPs 进行快速、高效、全面表征的新技术。此外,MPs 的溯源是十分重要的研究领域,对于了解 MPs 的环境行为和评估其产生的健康风险至关重要。目前,受限于 MPs 分析方法的发展,该领域还存在很多空白。MPs 的形貌、元素和同位素指纹可能是追溯其环境来源的有效工具。在此过程中,机器学习有望与新的分析方法结合,成为分析 MPs 来源、探究其分布规律和评估其健康风险的有力工具。

总之,发展和改进 MPs 的分析方法对深入探究 MPs 的环境行为并进行风险防控至关重要。未来,可通过综合环境科学、毒理学、材料科学和工程学等多学科的方法,制定出更完备的 MPs 分析方法。

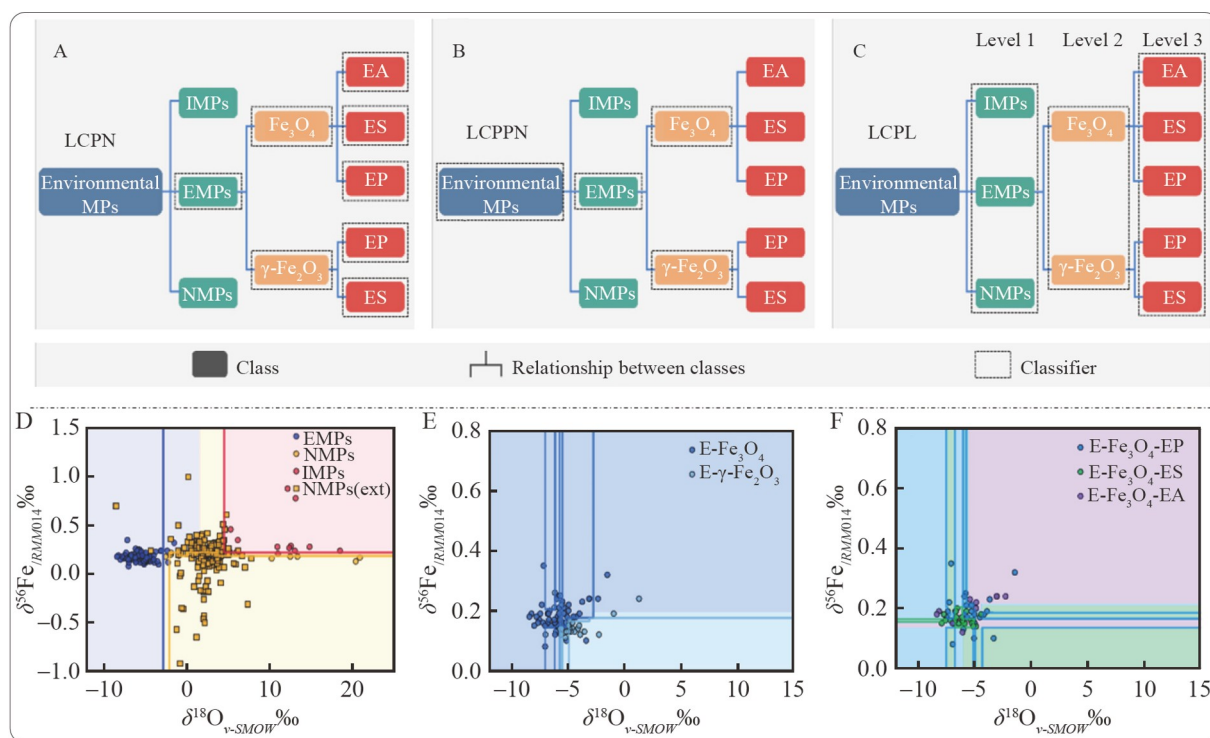


图2 应用于MPs的多层次机器学习模型辅助Fe-O同位素指纹技术^[125]: (A~C)多层次机器学习模型, 包括节点层次分类器(LCPN)、父节点层次分类器(LCPNP)和级别层次分类器(LCPL); (D~F)基于Fe-O二维同位素指纹的多层次机器学习模型用于MPs的来源区分: (D)3个MPs来源的分类边界和预测结果(工程源、天然源和意外人为源); (E)2种工程MPs化学物种的分类边界和预测结果; (F)3种不同合成方法合成的工程源Fe₃O₄的分类边界和预测结果

Fig.2 Hierarchical machine learning-aided Fe-O isotopic fingerprinting approach for analysis of MPs^[125]: (A~C) Schematic of hierarchical classification machine learning model, including local classifier per node (LCPN), local classifier per parent node (LCPNP), and local classifier per level (LCPL); (D~F) Hierarchical machine learning-aided iron-oxygen isotopic fingerprinting approach for source distinguishing of MPs: (D) Classification boundary of three sources and predicted results (Engineered, natural and incidental); (E) Classification boundary and predicted results of the chemical species of engineered MPs; (F) Classification boundary and predicted results of the synthetic method of engineered-Fe₃O₄

References

- [1] YANG H, LIU L, SHU Z, ZHANG W, HUANG C, ZHU Y, LI S, WANG W, LI G, ZHANG Q, LIU Q, JIANG G. *J. Environ. Sci.*, 2025, 152: 188-202.
- [2] GONET T, MAHER B A. *Environ. Sci. Technol.*, 2019, 53(17): 9970-9991.
- [3] SMITH M A, HARRIS P L R, SAYRE L M, PERRY G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1997, 94(18): 9866-9868.
- [4] GILMOUR P S, BROWN D M, LINDSAY T G, BESWICK P H, MACNEE W, DONALDSON K. *Occup. Environ. Med.*, 1996, 53(12): 817-822.
- [5] GHIO A J, KENNEDY T P, WHORTON A R, CRUMBLISS A L, HATCH G E, HOIDAL J R. *Am. J. Physiol.*, 1992, 263(5): L511-L518.
- [6] VALAVANIDIS A, SALIKA A, THEODOROPOULOU A. *Atmos. Environ.*, 2000, 34(15): 2379-2386.
- [7] AUST A E, BALL J C, HU A A, LIGHTY J S, SMITH K R, STRACCIA A M, VERANTH J M, YOUNG W C. *HEI Res. Rep.*, 2002, 110: 1-65.
- [8] GHIO A J, COHEN M D. *Inhalation Toxicol.*, 2005, 17(13): 709-716.
- [9] LI K, REICHMANN H. *J. Neural Transm.*, 2016, 123(4): 389-399.
- [10] PELCLOVA D, ZDIMAL V, KACER P, FENCLOVA Z, VLCKOVA S, SYSLOVA K, NAVRATIL T, SCHWARZ J, ZIKOVA N, BAROSOVA H, TURCI F, KOMARC M, PELCL T, BELACEK J, KUKUTSCHOVA J, ZAKHAROV S. *J. Breath Res.*, 2016, 10(1): 016004.
- [11] PANKHURST Q, HAUTOT D, KHAN N, DOBSON J. *J. Alzheimer's Dis.*, 2008, 13(1): 49-52.

- [12] HAUTOT D, PANKHURST Q A, KHAN N, DOBSON J. *Proc. R. Soc. B*, 2003, 270(Suppl_1): S62.
- [13] O'DAY P A, PATTAMMATTEL A, ARONSTEIN P, LEPPERT V J, FORMAN H J. *Environ. Sci. Technol.*, 2022, 56(11): 7006-7016.
- [14] MAHER B A, AHMED I A M, KARLOUKOVSKI V, MACLAREN D A, FOULDS P G, ALLSOP D, MANN D M A, TORRES-JARDÓN R, CALDERON-GARCIDUEÑAS L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2016, 113(39): 10797-10801.
- [15] CALDERÓN-GARCIDUEÑAS L, GONZÁLEZ-MACIEL A, MUKHERJEE P S, REYNOSO-ROBLES R, PÉREZ-GUILLÉ B, GAYOSSO-CHÁVEZ C, TORRES-JARDÓN R, CROSS J V, AHMED I A M, KARLOUKOVSKI V V, MAHER B A. *Environ. Res.*, 2019, 176: 108567.
- [16] LU D, LUO Q, CHEN R, ZHUANSUN Y, JIANG J, WANG W, YANG X, ZHANG L, LIU X, LI F, LIU Q, JIANG G. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 2567.
- [17] SHAO L, LIU P, JONES T, YANG S, WANG W, ZHANG D, LI Y, YANG C X, XING J, HOU C, ZHANG M, FENG X, LI W, BÉRUBÉ K. *Gondwana Res.*, 2022, 110: 347-369.
- [18] ZHANG Q, LU D, WANG D, YANG X, ZUO P, YANG H, FU Q, LIU Q, JIANG G. *Environ. Sci. Technol.*, 2020, 54(15): 9274-9284.
- [19] LIU L, CHEN T, ZHANG Q, ZHANG W, YANG H, HU X, XIAO J, LIU Q, JIANG G. *Environ. Sci. Technol.*, 2023, 57(43): 16465-16476.
- [20] LIU L, ZHANG Q, GUI J, ZHANG B, YANG H, LU D, CHEN Z, LIU Q, LI Z, JIANG G. *Environ. Sci.: Nano*, 2022, 9(2): 621-631.
- [21] XU M, NIU Z, LIU C, YAN J, PENG B, YANG Y. *Environ. Health*, 2023, 1(3): 180-190.
- [22] CUI W, MA Z, CHEN Y, LI S, WU D, CHEN X, SHAO Y, LIU Y, LI Q, CHEN J. *Environ. Health*, 2024, 2(6): 381-389.
- [23] YANG Y, VANCE M, TOU F, TIWARI A, LIU M, HOCHHELLA M F. *Environ. Sci.: Nano*, 2016, 3(3): 534-544.
- [24] WANG W, LIN Y, YANG H, LING W, LIU L, ZHANG W, LU D, LIU Q, JIANG G. *Environ. Sci. Technol.*, 2022, 56(11): 6857-6869.
- [25] KERMENIDOU M, BALCELLS L, MARTINEZ-BOUBETA C, CHATZIAVRAMIDIS A, KONSTANTINIDIS I, SAMARAS T, SARIGIANNIS D, SIMEONIDIS K. *Environ. Pollut.*, 2021, 271: 116309.
- [26] BALDO C, FORMENTI P, NOWAK S, CHEVAILLIER S, CAZAUNAU M, PANGUI E, DI BIAGIO C, DOUSSIN J F, IGNATYEV K, DAGSSON-WALDHAUSEROVA P, ARNALDS O, MACKENZIE A R, SHI Z. *Atmos. Chem. Phys.*, 2020, 20(21): 13521-13539.
- [27] GONET T, MAHER B A, KUKUTSCHOVÁ J. *Sci. Total Environ.*, 2021, 752: 141828.
- [28] LIU Z, PENG R, LV S, WANG A, ZHAO L, DONG S, YAN D, KELLER A A, HUANG Y. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2022, 9(5): 431-438.
- [29] WATKINS S J, MAHER B A. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, 214(3-4): 379-394.
- [30] SCHMIDT A M, VON DOBENECK T, BLEIL U. *Paleoceanography*, 1999, 14(4): 465-481.
- [31] WANG Y, WANG S, LIU M. *Cont. Shelf Res.*, 2017, 140: 84-95.
- [32] BHATERIA R, SINGH R. *J. Water Process Eng.*, 2019, 31: 100845.
- [33] GUTIERREZ A M, DZIUBLA T D, HILT J Z. *Rev. Environ. Health*, 2017, 32(1-2): 111-117.
- [34] NASSAR N N. *J. Hazard. Mater.*, 2010, 184(1-3): 538-546.
- [35] PAN Z, ZHU X, SATPATHY A, LI W, FORTNER J D, GIAMMAR D E. *Environ. Sci. Technol.*, 2019, 53(20): 11913-11921.
- [36] GUO H, BARNARD A S. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1(1): 27-42.
- [37] VIKESLAND P J, REBODOS R L, BOTTERO J Y, ROSE J, MASION A. *Environ. Sci.: Nano*, 2016, 3(3): 567-577.
- [38] KADAR E, BATALHA Í L, FISHER A, ROQUE A C A. *Sci. Total Environ.*, 2014, 487: 771-777.
- [39] ZHANG Y, ZHU L, ZHOU Y, CHEN J. *J. Environ. Sci.*, 2015, 30: 223-230.
- [40] HU J, WANG D, WANG J, WANG J. *Environ. Pollut.*, 2012, 162: 216-222.
- [41] SAYADI M H, MANSOURI B, SHAHRI E, TYLER C R, SHEKARI H, KHARKAN J. *Chemosphere*, 2020, 247: 125900.
- [42] DENG Ren-Quan, DONG Shi-Peng, LI Rui-Bin, MAO Liang. *Asian J. Ecotoxicol.*, 2023, 18(3): 202-212.
邓仁全, 董仕鹏, 李瑞宾, 毛亮. *生态毒理学报*, 2023, 18(3): 202-212.
- [43] SKJOLDING L M, WINTHER-NIELSEN M, BAUN A. *Aquat. Toxicol.*, 2014, 157: 101-108.
- [44] WANG Z, XIA B, CHEN B, SUN X, ZHU L, ZHAO J, DU P, XING B. *Environ. Sci.: Nano*, 2017, 4(2): 415-424.
- [45] AHMED I A M, MAHER B A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2018, 115(8): 1736-1741.
- [46] MAHER B A, POSSOLO A. *Glob. Planet. Change*, 2013, 111: 280-287.
- [47] MAHER B A, TAYLOR R M. *Nature*, 1988, 336(6197): 368-370.
- [48] MAHER B A, ALEKSEEV A, ALEKSEVA T. *Quat. Sci. Rev.*, 2002, 21(14-15): 1571-1576.
- [49] GHAFARIYAN M H, MALAKOUTI M J, DADPOUR M R, STROEVE P, MAHMOUDI M. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47(18): 10645-10652.

- [50] IANNONE M F, GROPPA M D, DE SOUSA M E, FERNÁNDEZ VAN RAAP M B, BENAVIDES M P. *Environ. Exp. Bot.*, 2016, 131: 77-88.
- [51] LIU N M, MIYASHITA L, MAHER B A, MCPHAIL G, JONES C J P, BARRATT B, THANGARATINAM S, KARLOUKOVSKI V, AHMED I A, ASLAM Z, GRIGG J. *Sci. Total Environ.*, 2021, 751: 142235.
- [52] MURROS K, WASILJEFF J, MACÍAS-SÁNCHEZ E, FAIVRE D, SOINNE L, VALTONEN J, POHJA M, SAARI P, PESONEN L J, SALMINEN J M. *Front. Med.*, 2019, 6: 123.
- [53] BAROŠOVÁ H, DVOŘÁČKOVÁ J, MOTYKA O, KUTLÁKOVÁ K M, PEIKERTOVÁ P, RAK J, BIELNIKOVÁ H, KUKUTSCHOVÁ J. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2015, 22(10): 7582-7589.
- [54] XIAO C, WANG Y, LIN J. *J. Asian Earth Sci.*, 2020, 196: 104373.
- [55] TANG Huai-Neng, WANG Yong-Hong, HUANG Qing-Hui. *Mar. Geol. Quat. Geol.*, 2021, 41(4): 1-12.
唐怀能, 王永红, 黄清辉. *海洋地质与第四纪地质*, 2021, 41(4): 1-12.
- [56] XUE P, CHANG L, WANG S, LIU S, LI J, SHI X, KHOKIATTIWONG S, KORNKANITNAN N. *Mar. Geol.*, 2019, 415: 105955.
- [57] HU P, HESLOP D, VISCARRA ROSSEL R A, ROBERTS A P, ZHAO X. *Earth-Sci. Rev.*, 2020, 203: 103028.
- [58] FRANKL A L, MAXBAUER D P, SAVINA M E. *Geoderma*, 2022, 406: 115466.
- [59] TUTTO T E. *Environ. Pollut.*, 2018, 243: 528-533.
- [60] LI Jian-Jun, ZHU Jin-Bo, ZHANG Li-Ting, LIU Yin. *Technol. Water Treat.*, 2012, 38(7): 9-13.
李建军, 朱金波, 张丽亭, 刘银. *水处理技术*, 2012, 38(7): 9-13.
- [61] ZHUANG Fu-Qiang, TAN Rui-Qin, YANG Ye, SONG Wei-Jie. *Mater. Rev.* 2014, 28(5): 24-29.
庄福强, 谭瑞琴, 杨晔, 宋伟杰. *材料导报*, 2014, 28(5): 24-29.
- [62] HUANG Bing, XIE Xiao-Jie, GUAN Xin, HE Ming, LIANG Yao-Xuan, FENG Xiao-Jing, SUN Xiao-Fei, YAO Wei-Ting, GUO Wen-Jie. *Guangdong Chem. Ind.*, 2017, 44(15): 179-180, 208.
黄冰, 谢晓杰, 管鑫, 何明, 梁耀轩, 冯晓静, 孙小斐, 姚炜婷, 郭文杰. *广东化工*, 2017, 44(15): 179-180, 208.
- [63] TIAN Xin, SUN Qi, CHEN Yao, WANG Jia-Hao, YE Zheng-Qian, ZHAO Ke-Li, WU Ji-Zi. *Chin. J. Environ. Sci.*, 2024, DOI: 10.13227/j.hjxx.202311141.
田欣, 孙淇, 陈瑶, 王佳豪, 叶正钱, 赵科理, 吴骥子. *环境科学*, 2024, DOI: 10.13227/j.hjxx.202311141.
- [64] WANG Yue, HE Yi-Jin, QIAO Chen-Xi, HAO Yi, ZHANG Jun-Jie, LYU Dong-Mei, GAO Rui-Xia. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2023, 51(2): 259-268.
王悦, 贺一晋, 乔晨曦, 郝旖, 张军杰, 吕东梅, 高瑞霞. *分析化学*, 2023, 51(2): 259-268.
- [65] WU Yue, WANG Li, WANG Xiao-Nan, YAN Xiao-Qing. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2022, 50(7): 1093-1102.
吴越, 王丽, 王晓南, 阎小青. *分析化学*, 2022, 50(7): 1093-1102.
- [66] HOUNSLOW M W, MAHER B A. *Geophys. J. Int.*, 1996, 124(1): 57-74.
- [67] SCHUMACHER C M, HERRMANN I K, BUBENHOFER S B, GSCHWIND S, HIRT A M, BECK-SCHIMMER B, GÜNTHER D, STARK W J. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23(39): 4888-4896.
- [68] ZUO P, HUANG Y, LIU P, ZHANG J, YANG H, LIU L, BI J, LU D, ZHANG Q, LIU Q, JIANG G. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2022, 9(4): 299-305.
- [69] YANG H, ZHANG Q, WU J, LIU L, WANG D, LU D, WANG W, MIN K, ZHANG W, LIU Q, YANG Y, JIANG G. *Environ. Sci.: Nano*, 2023, 10(3): 705-717.
- [70] MAITY R, VENKATESHWARLU M, MONDAL S, KAPAWAR M R, GAIN D, PAUL P. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2021, 18(7): 1793-1808.
- [71] MOTEKI N, ADACHI K, OHATA S, YOSHIDA A, HARIGAYA T, KOIKE M, KONDO Y. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 15329.
- [72] JENSEN H, PEDERSEN J H, JØRGENSEN J E, PEDERSEN J S, JOENSEN K D, IVERSEN S B, SØGAARD E G. *J. Exp. Nanosci.*, 2006, 1(3): 355-373.
- [73] PENG L, ZHANG Y, WANG W, HE M, LI L, DING B, LI J, SUN Y, ZHANG X G, CAI J, WANG S, WU G, SHEN B. *Nano Lett.*, 2017, 17(11): 7075-7079.
- [74] ERSKINE J L, STERN E A. *Phys. Rev. Lett.*, 1973, 30(26): 1329-1332.
- [75] MCCORD J. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2015, 48(33): 333001.
- [76] MILDE P, KÖHLER D, SEIDEL J, ENG L M, BAUER A, CHACON A, KINDERVATER J, MÜHLBAUER S, PFLEIDERER C, BUHRANDT S, SCHÜTTE C, ROSCH A. *Science*, 2013, 340(6136): 1076-1080.
- [77] SIEVERS S, BRAUN K F, EBERBECK D, GUSTAFSSON S, OLSSON E, SCHUMACHER H W, SIEGNER U. *Small*, 2012, 8(17): 2675-2679.
- [78] LI X, LU W, SONG Y, WANG Y, CHEN A, YAN B, YOSHIMURA S, SAITO H. *Sci. Rep.*, 2016, 6: 22467.
- [79] LUO R, WANG Q, LU Y, XU F, GUO Z, XUE F, YOU L, LIU J, LUO P. *J. Appl. Phys.*, 2023, 134(19): 193901.
- [80] GOROBETS Y, GOROBETS S, GOROBETS O, MAGERMAN A, SHARAI I. *J. Microbiol., Biotechnol. Food Sci.*, 2023, 12(6): e5484.

- [81] PATTAMMATTEL A, LEPPERT V J, ARONSTEIN P, ROBINSON M, MOUSAVI A, SIOUTAS C, FORMAN H J, O'DAY P A. *Atmos. Environ.* , 2021, 245: 117988.
- [82] BAALOUSHA M, DESMAU M, SINGERLING S A, WEBSTER J P, MATIASEK S J, STERN M A, ALPERS C N. *Environ. Sci.: Nano*, 2022, 9(11): 4136-4149.
- [83] LI S, ZHANG B, WU D, LI Z, CHU S Q, DING X, TANG X, CHEN J, LI Q. *Environ. Sci. Technol. Lett.* , 2021, 8(4): 295-300.
- [84] ZHAO H, ZHANG L, ZHOU Y, ZHANG Q. *J. Environ. Chem. Eng.* , 2023, 11(5): 110678.
- [85] FUNARI V, MANTOVANI L, VIGLIOTTI L, TRIBAUDINO M, DINELLI E, BRAGA R. *Sci. Total Environ.* , 2018, 621: 687-696.
- [86] GONET T, MAHER B A, NYIRŐ-KÓSA I, PÓSFAI M, VACULÍK M, KUKUTSCHOVÁ J. *Environ. Pollut.* , 2021, 288: 117808.
- [87] LIU Z, XIA X, LV X, SONG E, SONG Y. *Environ. Pollut.* , 2021, 287: 117345.
- [88] AGARWAL D K, PALAYIL J K. *Sci. Rep.* , 2022, 12(1): 6811.
- [89] NIKITIN M, GABBASOV R, CHEREPANOV V, CHUEV M, POIKARPOV M, PANCHENKO V, DEYEV S. 8th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, 2010, 131: 401.
- [90] KIWA T, MORITA K, MATSUNAGA Y, SAARI M M, SAKAI K, TSUKADA K. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* , 2017, 27(4): 1601804.
- [91] SNIGIREV O V, SOLOVIEV I I, KALABUKHOV A S, CHUKHARKIN M L. *Moscow Univ. Phys. Bull.* , 2017, 72(1): 95-100.
- [92] NURPRIYANTI I, PARDEDE I, SUHARYADI E, KATO T, IWATA S. International Seminar on Sensors, Instrumentation, Measurement and Metrology (ISSIMM), 2016: 32-36.
- [93] BULK M, VAN DER WEERD L, BREIMER W, LEBEDEV N, WEBB A, GOEMAN J J, WARD R J, HUBER M, OOSTERKAMP T H, BOSSONI L. *Sci. Rep.* , 2018, 8: 6898.
- [94] MARTINEZ-BOUBETA C, SIMEONIDIS K. *Environ. Res.* , 2022, 204: 112054.
- [95] HONG R Y, PAN T T, HAN Y P, LI H Z, DING J, HAN S. *J. Magn. Magn. Mater.* , 2007, 310(1): 37-47.
- [96] TOMITAKA A, KOSHI T, HATSUGAI S, YAMADA T, TAKEMURA Y. *J. Magn. Magn. Mater.* , 2011, 323(10): 1398-1403.
- [97] DAFEH S R, IRANMANESH P, SALARIZADEH P. *Mater. Sci. Eng., C*, 2019, 98: 205-212.
- [98] MICHALIK J M, WILCZYŃSKA-MICHALIK W, GONDEK Ł, TOKARZ W, ŻUKROWSKI J, GAJEWSKA M, MICHALIK M. *Atmos. Chem. Phys.* , 2023, 23(2): 1449-1464.
- [99] TAUFIQ A, NIKMAH A, HIDAYAT A, SUNARYONO S, MUFTI N, HIDAYAT N, SUSANTO H. *Heliyon*, 2020, 6(4): e03784.
- [100] WINKLER A, CONTARDO T, VANNINI A, SORBO S, BASILE A, LOPPI S. *Appl. Sci.* , 2020, 10(6): 2073.
- [101] KOSEGLU Y. *J. Magn. Magn. Mater.* , 2006, 300(1): E327-E330.
- [102] ZHANG D, CHEN H, HONG R. *J. Nanomater.* , 2019, 2019: 7962754.
- [103] EVERETT J, LERMYTE F, BROOKS J, TJENDANA-TJHIN V, PLASCENCIA-VILLA G, HANDS-PORTMAN I, DONNELLY J M, BILLIMORIA K, PERRY G, ZHU X, SADLER P J, O'CONNOR P B, COLLINGWOOD J F, TELLING N D. *Sci. Adv.* , 2021, 7(24): eabf6707.
- [104] DAWN R, ZZAMAN M, FAIZAL F, KIRAN C, KUMARI A, SHAHID R, PANATARANI C, JONI I M, VERMA V K, SAHOO S K, AMEMIYA K, SINGH V R. *Braz. J. Phys.* , 2022, 52(3): 99.
- [105] YUE S, ZHANG X, XU Y, ZHU L, CHENG J, QIAO Y, DAI S, ZHU J, JIANG N, WU H, ZHANG P, HOU Y. *J. Mater. Chem. B*, 2022, 10(4): 646-655.
- [106] ZHU X, LI J, PENG P, NASSAB N H, SMITH B R. *Nano Lett.* , 2019, 19(10): 6725-6733.
- [107] HAN X, LI Y, LIU W, CHEN X, SONG Z, WANG X, DENG Y, TANG X, JIANG Z. *Diagnostics*, 2020, 10(10): 800.
- [108] PAYSEN H, LOEWA N, WEBER K, KOSCH O, WELLS J, SCHAEFFTER T, WIEKHORST F. *J. Magn. Magn. Mater.* , 2019, 475: 382-388.
- [109] POLIKARPOV D M, GABBASOV R R, CHEREPANOV V M, CHUEV M A, KORSHUNOV V A, NIKITIN M P, DEYEV S M, PANCHENKO V Y. *IEEE Trans. Magn.* , 2013, 49(1): 436-439.
- [110] JOOS A, RÜMENAPP C, WAGNER F E, GLEICH B. *J. Magn. Magn. Mater.* , 2016, 399: 123-129.
- [111] GUO G, GAO Y, LI Y, MA Q, TU J, ZHANG D. *Chin. Phys. B*, 2020, 29(3): 034302.
- [112] MA Z, SUN Z, WANG J. *Chin. J. Biomed. Eng.* , 2016, 35(6): 729-736.
- [113] QIU L, SANTOSA F. *SIAM J. Imag. Sci.* , 2015, 8(3): 2070-2086.
- [114] XU Y, HE B. *Phys. Med. Biol.* , 2005, 50(21): 5175-5187.
- [115] MARQUES R, WAERENBORGH J C, PRUDÊNCIO M I, DIAS M I, ROCHA F, DA SILVA E F. *Catena*, 2014, 113: 95-106.
- [116] GILDER S A, WACK M, KAUB L, ROUD S C, PETERSEN N, HEINSEN H, HILLENBRAND P, MILZ S, SCHMITZ C. *Sci. Rep.* , 2018, 8: 11363.

- [117] GONDIKAS A, VON DER KAMMER F, KAEGI R, BOROVINSKAYA O, NEUBAUER E, NAVRATILOVA J, PRAETORIUS A, CORNELIS G, HOFMANN T. *Environ. Sci.: Nano*, 2018, 5(2): 313-326.
- [118] PRAETORIUS A, GUNDLACH-GRAHAM A, GOLDBERG E, FABIENKE W, NAVRATILOVA J, GONDIKAS A, KAEGI R, GÜNTHER D, HOFMANN T, VON DER KAMMER F. *Environ. Sci.: Nano*, 2017, 4(2): 307-314.
- [119] NOWACK B, BUCHELI T D. *Environ. Pollut.*, 2007, 150(1): 5-22.
- [120] MAO L C, YOUNG S D, TYE A M, BAILEY E H. *Environ. Pollut.*, 2017, 231: 1529-1542.
- [121] YIN Y, TAN Z, HU L, YU S, LIU J, JIANG G. *Chem. Rev.*, 2017, 117(5): 4462-4487.
- [122] LU D, LIU Q, ZHANG T, CAI Y, YIN Y, JIANG G. *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11(8): 682-686.
- [123] LU D, LIU Q, YU M, YANG X, FU Q, ZHANG X, MU Y, JIANG G. *Environ. Sci. Technol.*, 2018, 52(3): 1088-1095.
- [124] YANG X, LIU X, ZHANG A, LU D, LI G, ZHANG Q, LIU Q, JIANG G. *Nat. Commun.*, 2019, 10: 1620.
- [125] YANG H, YANG X, ZHANG Q, LU D, WANG W, ZHANG H, YU Y, LIU X, ZHANG A, LIU Q, JIANG G. *Environ. Sci. Technol.*, 2024, 58(22): 9770-9781.

Research Progress in Analytical Methods of Magnetic Micro/Nanoparticles in Environmental and Biological Samples

LIU Lin^{1,2}, YANG Hang^{1,2}, HUANG Cha^{1,2}, LIU Qian^{*1,2}, JIANG Gui-Bin^{1,2}

¹(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

²(College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Magnetic particles (MPs) are widely present in the environment, with high prevalence and complex sources. During the past decade, with the rapid development of separation techniques and detection methods for MPs, exogenous MPs have been found to be present in different parts of human body. Especially, the presence of MPs in human brain and blood has led to a high level of concern about their health risks, as the potential association with the development of neurodegenerative diseases such as Alzheimer's disease. Therefore, analysis of MPs in environmental and biological media is an important basis for understanding their physicochemical properties, investigating their biogeochemical cycling processes, and assessing their environmental and health risks. Here, the occurrence of MPs in different environmental media and biological samples were systematically summarized. The separation methods, characterization methods, qualitative and quantitative analysis methods, and source apportionment techniques of MPs were also reviewed. Finally, the future challenges in the development of analytical techniques for MPs were discussed.

Keywords Magnetic particle; Environmental occurrence; Separation; Environmental sample; Biological sample; Review

(Received 2024-06-03; accepted 2024-07-12)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22425041, 22188102).