



读书报告

汇报人：程利娇

时间：2018.11.25

Review

Natural Nanoparticles: A Particular Matter Inspired by Nature

Sharoon Griffin ^{1,2}, Muhammad Irfan Masood ^{1,3}, Muhammad Jawad Nasim ¹,
Muhammad Sarfraz ¹, Azubuike Peter Ebokaiwe ⁴, Karl-Herbert Schäfer ³, Cornelia M. Keck ²
and Claus Jacob ^{1,*}

¹ Division of Bioorganic Chemistry, School of Pharmacy, Saarland University, D-66123 Saarbruecken, Germany; sharoon.griffin@uni-saarland.de (S.G.); irfan_masood_79@yahoo.com (M.I.M.); jawad.nasim@uni-saarland.de (M.J.N.); s8musarf@stud.uni-saarland.de (M.S.)

² Institute of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, Philipps University of Marburg, 35037 Marburg, Germany; cornelia.keck@pharmazie.uni-marburg.de

³ Department of Biotechnology, University of Applied Sciences Kaiserslautern, 66482 Zweibruecken, Germany; karl-herbert.schaefer@hs-kl.de

⁴ Department of Chemistry/Biochemistry and Molecular Biology, Federal University, Ndufu-Alike Ikwo, 482131 Ndufu-Alike, Nigeria; azubike.ebokaiwe@funai.edu.ng

* Correspondence: c.jacob@mx.uni-saarland.de; Tel.: +49-681-302-3129

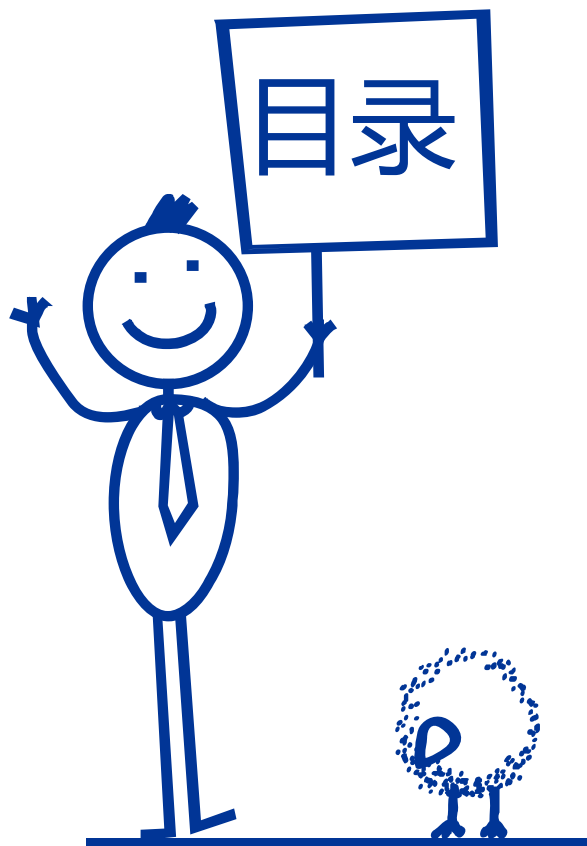
Received: 1 December 2017; Accepted: 22 December 2017; Published: 29 December 2017

IF: 8.456



天然纳米粒子：受自然
启发的特殊物质





1. Introduction



2. Natural but Not Biological



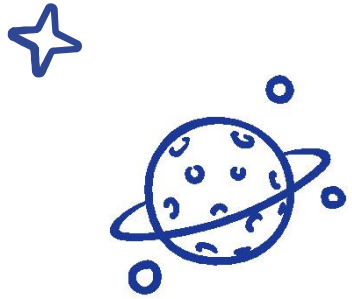
3. Bioreductive Formation of Nanoparticles



4. Redox Chemistry with Natural Products



5. Conclusions



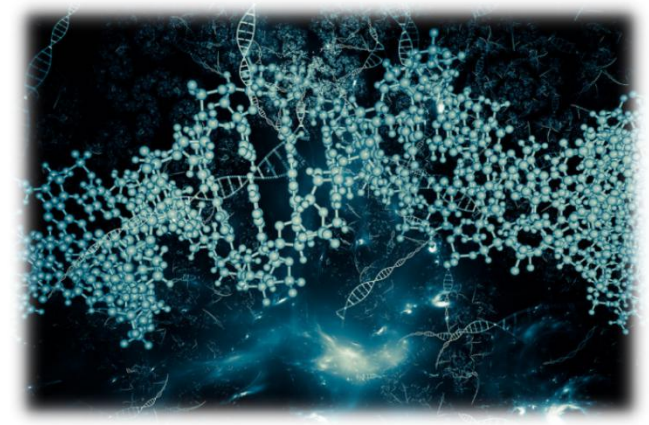
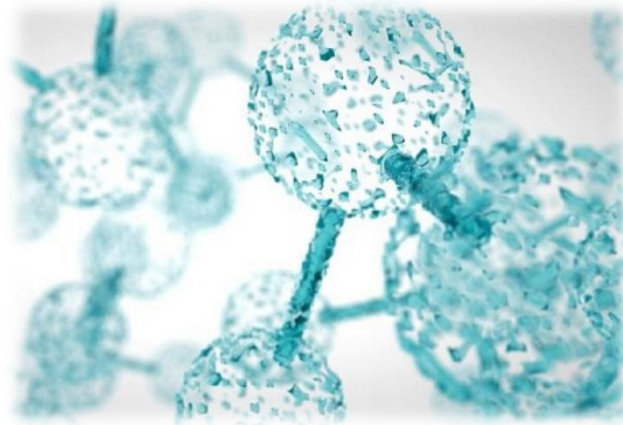
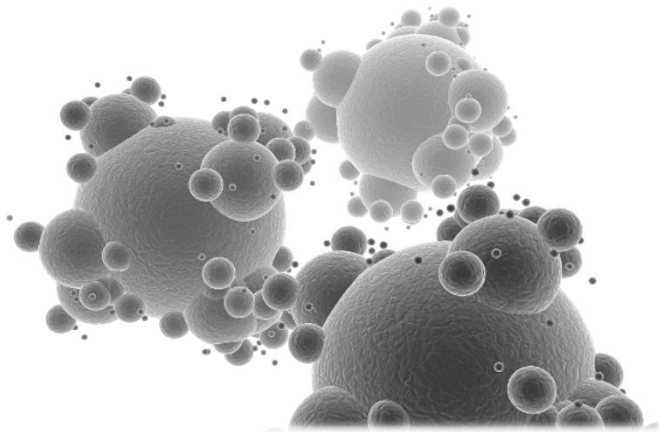
PART 01

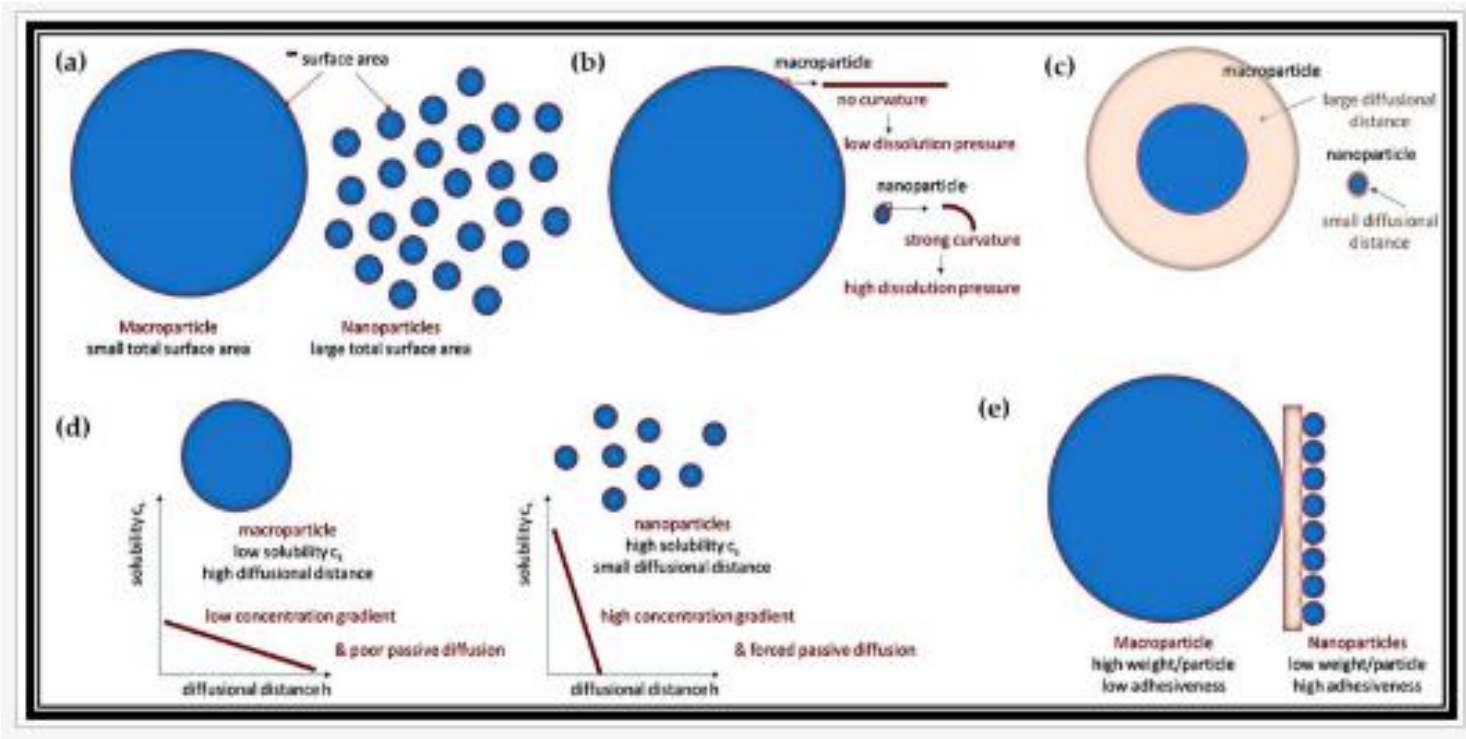
Introduction



Introduction

纳米粒子(nanoparticle)又称超微粒子，处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域。在光电、化学及生命科学（尤其医药领域）等诸多方面具有广阔的应用开发前景。





纳米颗粒的性质：

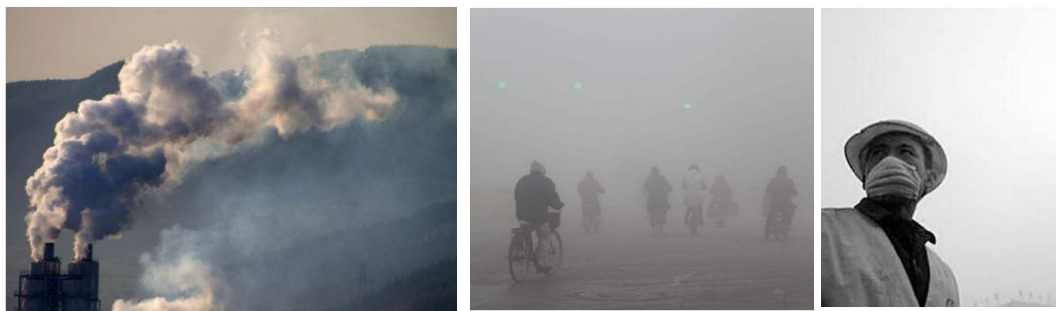
- (a) 溶解速率增加；
- (b) 提高饱和溶解度；
- (c) 扩散距离减少；
- (d) 浓度梯度较高；
- (e) 改善粘合性。

颗粒尺寸越小，溶解的速度越快，其生物活性就越高。

纳米粒子材料与块状材料相比，具有尺寸小的特征，而由此产生的纳米效应（表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观隧道效应等）使得材料自身在光学、热学、力学及磁学等物理性能方面都有显著的提高。

Introduction

石棉（平均直径范围为3至5微米）和其他空气结合的细颗粒物，例如废气，烟雾和烟雾中的PM2.5部分。



什么是PM2.5?

PM2.5是指大气中直径小于或等于2.5微米的颗粒物，也称为可入肺颗粒物。它的直径还不到人的头发丝粗细的1/20，虽然PM2.5只是地球大气成分中含量很少的组分，但它对空气质量和能见度等有重要的影响。与较粗的大气颗粒物相比，PM2.5粒径小，富含大量的有毒、有害物质且在大气中的停留时间长、输送距离远，因而对人体健康和大气环境质量的影响更大。

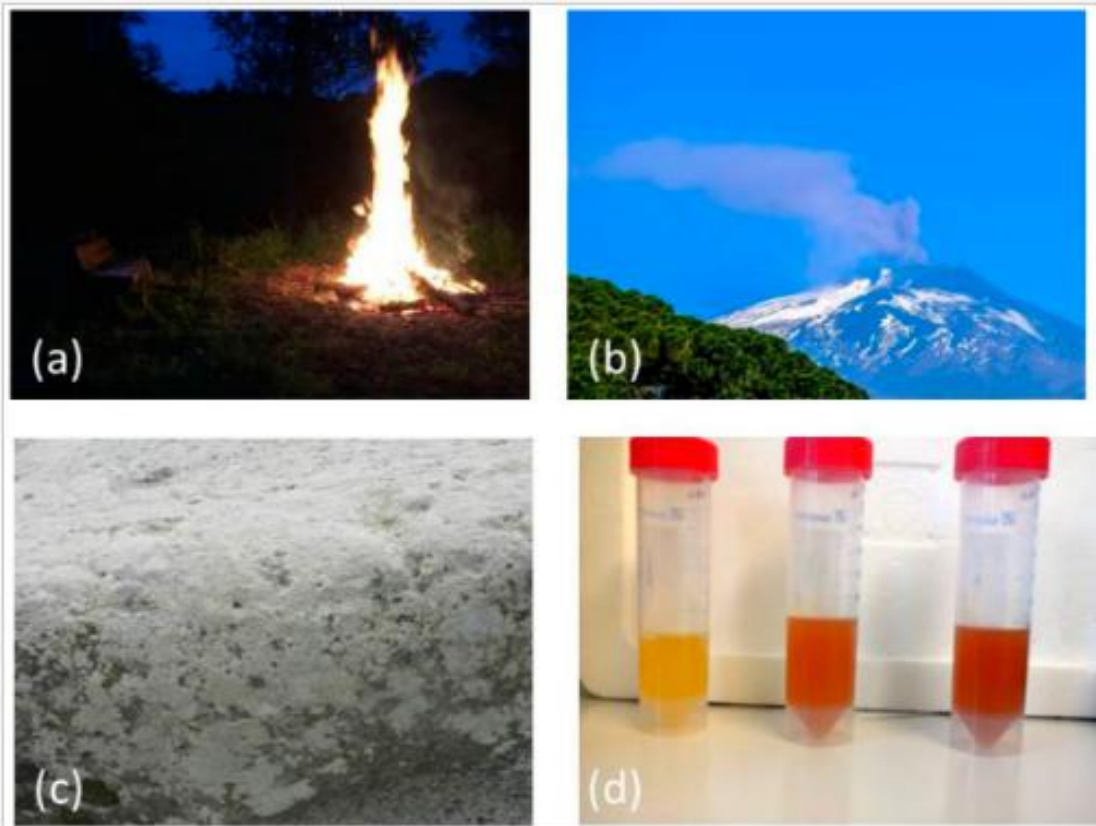
PM2.5来自哪里

一般而言，粒径2.5微米至10微米的粗颗粒物主要来自道路扬尘等；2.5微米以下的细颗粒物（PM2.5）则主要来自化石燃料的燃烧（如机动车尾气、燃煤）、挥发性有机物等。

An illustration of a male doctor with glasses, wearing a white lab coat and a stethoscope. He is pointing with a thin black stick towards a diagram of human lungs. The background is light blue with some faint text and graphics.

纳米材料是否对人类产生的毒性影响和环境污染，**纳米毒理学**引起了越来越多人的兴趣。

Introduction



大自然本身就是一位熟练的纳米技术专家。其中有许多常见纳米材料的例子，这些纳米材料实际上为天然来源，如火山和矿物泉，尤其是生物。

例如，通过燃烧形成微观和纳米级颗粒：

(a) 明火；(b) 火山活动；(c) 沉淀物；

(d) 某些细菌通过生物还原作用形成的元素沉积物。

完全天然的纳米级和微观粒子来源

Introduction

天然纳米材料:

天然无机纳米粒子 (无生命)

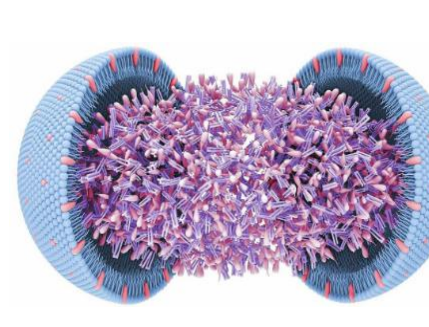
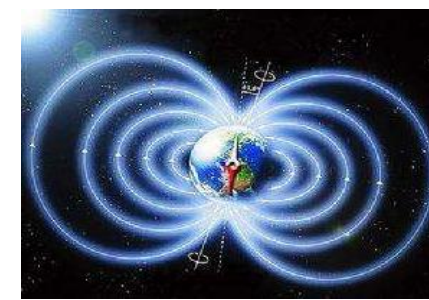
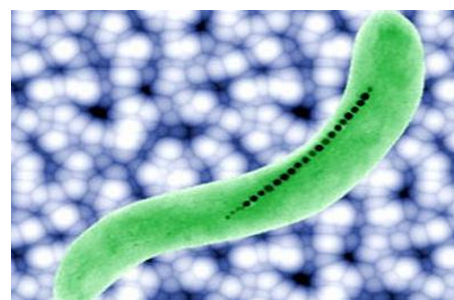
天然有机纳米粒子 (有生命)

天然纳米粒子领域

已经存在或形成的纳米材料;

是指生物物质或材料。

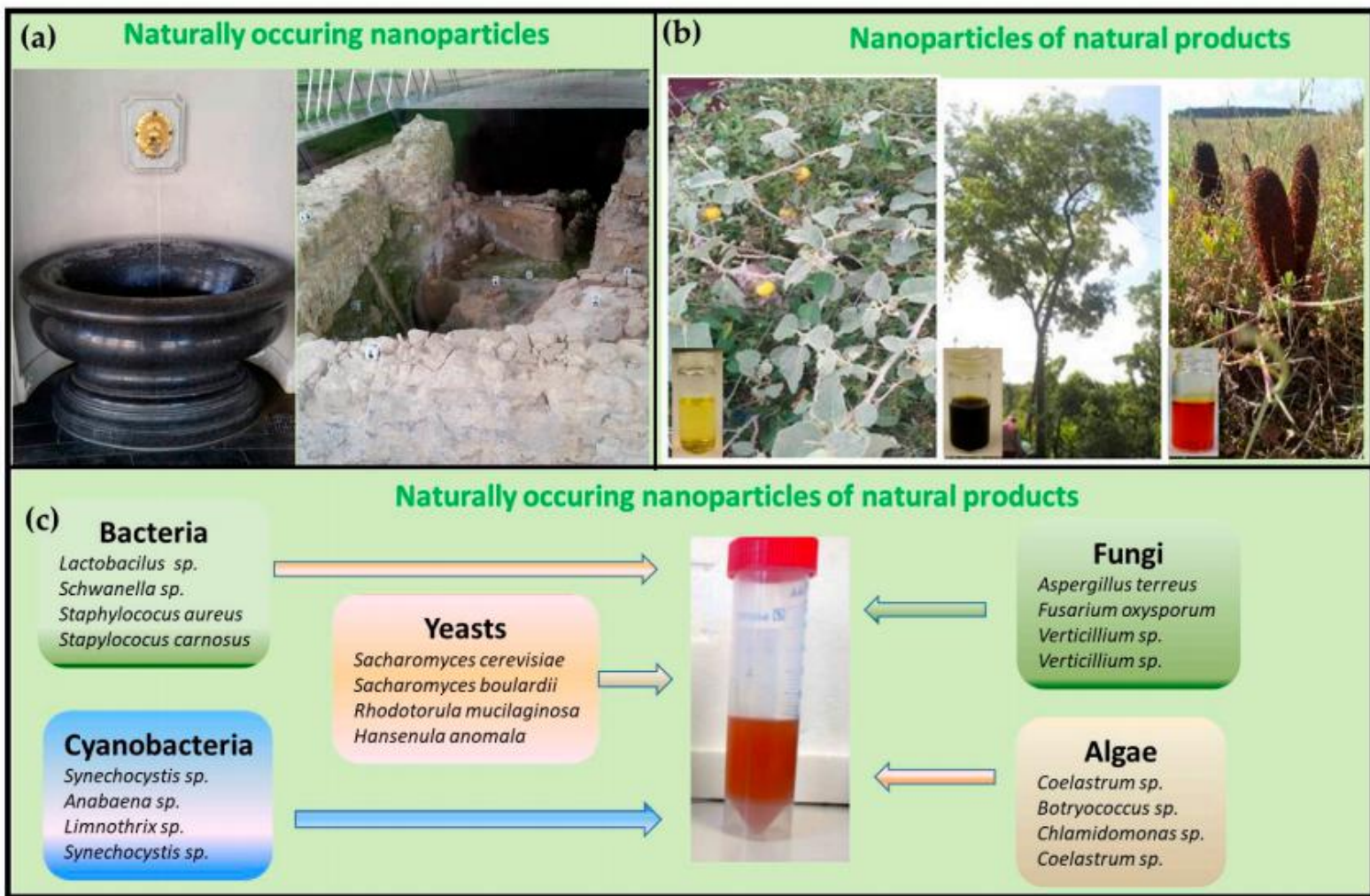
Introduction



天然无机纳米粒子

天然有机纳米粒子 (NONPs)

Introduction

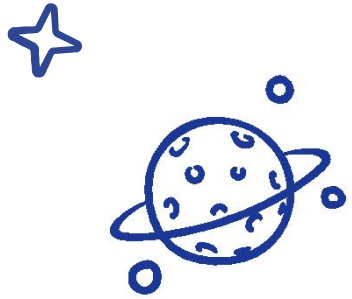


(a) 在富含硫化氢的矿井中存在的天然无机元素硫纳米颗粒，如亚琛 (Aachen) 的Elisenbrunnen。

(b) 已经对机械生产的天然产物纳米材料进行了医学和农业应用评估。

(c) 天然产生的天然生物制品纳米材料：细菌、蓝藻、酵母菌、和真菌、藻类等通过生物还原或氧化代谢形成的微生物蛋白质包覆的元素硒的纳米级颗粒。

含有天然纳米级颗粒的生物材料实例



PART 02



**Natural but Not Biological: The Free
Flow of Inorganic Nanocomposites**





由于火山活动，火灾或其他类型的**燃烧**而产生的纳米级灰烬或烟灰颗粒的天然纳米粒子。

火山灰云含有多种分散的微米和纳米粒子（100-200nm）

主要化学成分：硅酸盐、铁化合物等。

存在形式：悬浮在空气中，吸入后可能导致严重的呼吸系统疾病。

然而，火是无机领域中的一种化学过程，最终可能导致纳米级粒子的产生。

沉淀，氧化和较小程度的还原也非常适合将天然存在的无机材料转变成纳米颗粒。

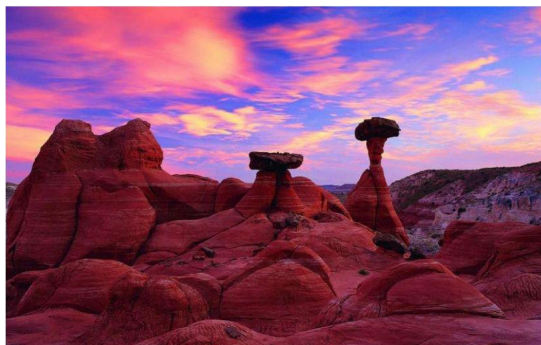
天然存在的无机微米和纳米颗粒的应用实例

Name	Chemical Formulae and Symbols	Natural Occurrence	Practical Implications (of Similar, Refined Materials)
Calcium Carbonate	CaCO ₃	natural surface water [16]	industry, biotechnology, cancer therapy, drug delivery, plant nutrition and promotion of plant defense against pests [17,18,19,20]
Alumina	Al ₂ O ₃		desalination and defluorination of water [21,22,23]
Silicate	SiO ₄ ⁴⁻		drug carrier and catalytic applications [24,25]
Silica	SiO ₂	volcanic eruptions [26]	food additive, anti-caking agent, ultraviolet antireflection coating, cellular imaging and biomedical applications [27,28,29,30]
Basanite (Calcium Sulfate)	CaSO ₄	sea water [31]	bone regeneration [32]
Iron Oxide	Fe ₃ O ₄	iceberg-hosted sediments [33]	medical diagnostics, controlled drug release, hyperthermia, biosensors, supercapacitor applications [34,35,36,37]
Manganese oxide	MnO ₂	umber [38]	imaging, remediation of contaminated soil and ground water, catalysis [39,40,41]
Sulfur	S	mineral wells [42]	medical applications, (antimicrobial, cytotoxic), fertilizers, fiber industry [43]
Soot (in the form of carbon)	C	atmospheric particulate matter	composite reinforcements, nano-reactors, chemical sensors, gas adsorbents, catalyst supports, templates, actuators, probes, nano-pipes [44,45]
Silver	Ag	aquatic environment [46,47]	antimicrobial properties, nano-functionalized plastics, paints, food containers, domestic appliances, textiles, medical products and cosmetics [46,48]
Gold	Au	ore deposits [49]	biosensorics, immunoassays, medical applications and laser phototherapy of tumors [50]
Platinum	Pt	automobile exhausts [51]	biomedical applications, nano-biomedicine, catalytic and thermal applications [52,53,54]

通过化学和物理过程形成的天然纳米粒子

例如：风化，氧化铁颗粒的缓慢沉淀等，而且在 CO_2 的影响下碳酸盐的溶解和沉淀以及碳酸氢盐 (HCO_3^-) 的中间产物的形成，均可产生这种小尺寸的颗粒物质。

磨损：通过刮削，切割或磨削较大的块状物而产生细小的颗粒物质，如泉水中的 CaSO_4 和硅酸盐颗粒。

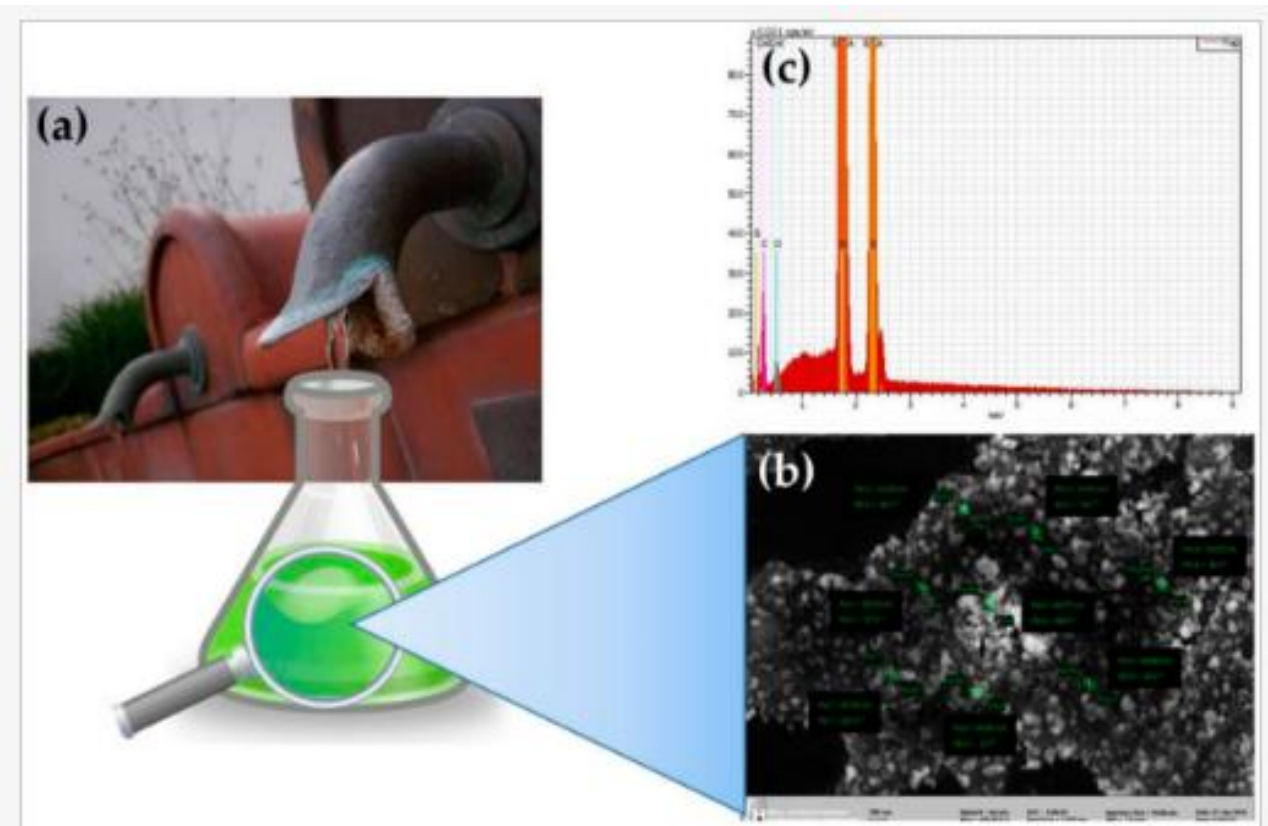


通过氧化过程形成的天然纳米粒子



溶解在火山口水域中硫化氢 (H_2S) 气体或硫化氢离子 (HS^-) 的氧化:

如: 火山湖、矿泉或深井, 存在于水中的硫化物被空气中的氧气氧化成可在水中发现的小颗粒或含有元素硫的颗粒。如亚琛的Elisenbrunnen或Marktbrunnen, 最终在硫化物源处或附近形成较大的硫沉积物。

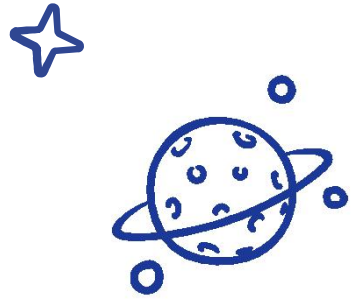


(a) 德国亚琛镇附近的富含硫矿井，主要以硫化氢的形式存在。

(b) 放大10,000倍的显微镜检查显示，在这种水中有许多微观和亚微观颗粒和不规则的聚集体。

(c) 根据能量色散X射线光谱（EDX）显示：主要由钙盐和硫元素组成。

但是，这种纳米颗粒的质量相当差，与现代纳米技术工艺而实现的形状完美，界限分明，均匀的纳米材料相差甚远。



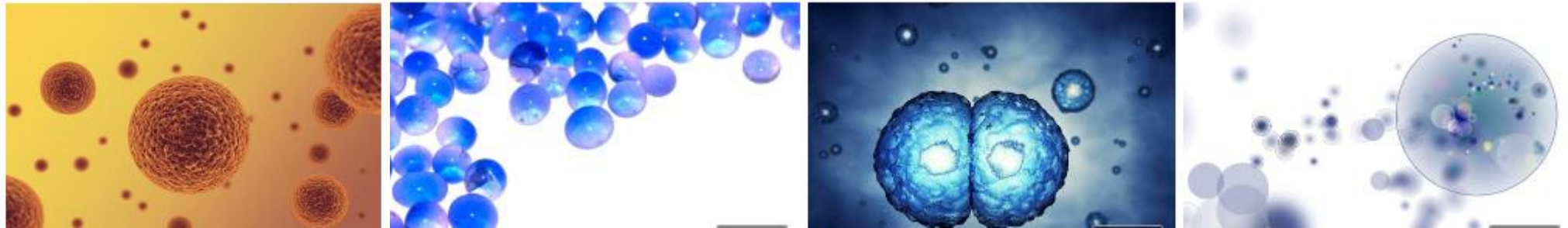
PART 03

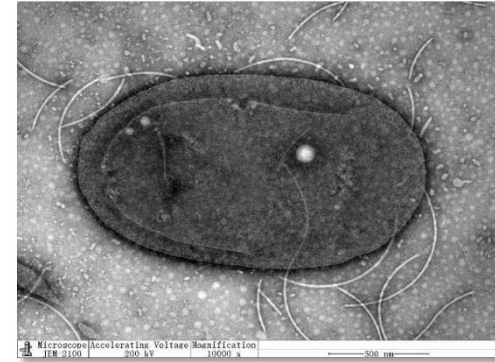
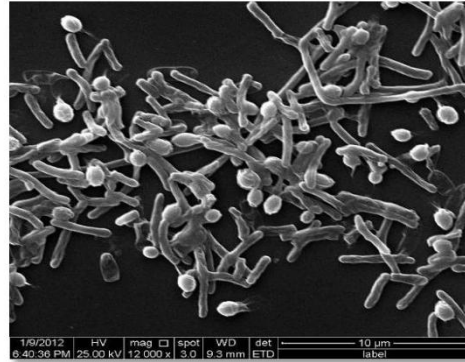
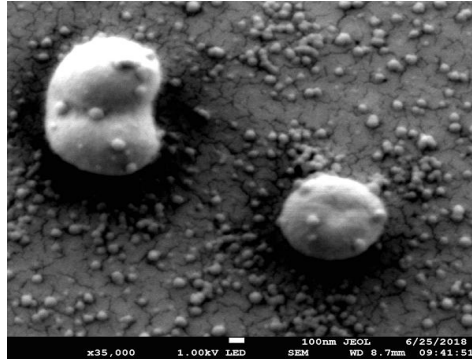
Bioreductive Formation of Nanoparticles



虽然火山和矿物泉依靠简单的物理化学过程转化生成纳米粒子，但活细胞是整个生物转化库的主要完成者，最终可以产生这种纳米复合材料。

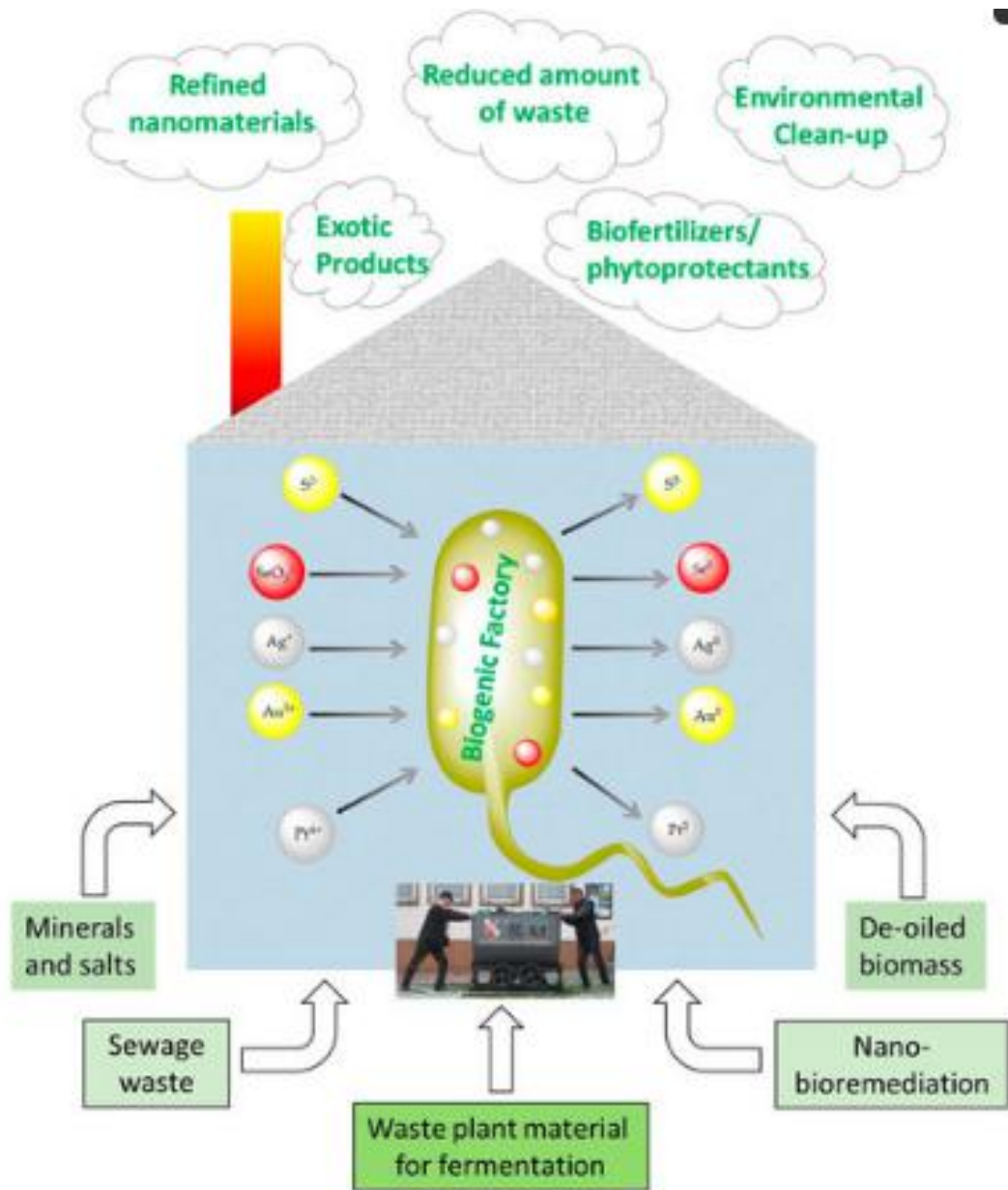
DNA链的直径为2.5 nm，典型的病毒约100 nm，典型的细菌大10倍，即在1-3 μm 的范围内。哺乳动物和植物细胞是相当大的，偶尔可达到50 μm 的直径。因此，细胞，特别是**微生物细胞**参与完成某种“纳米技术”并不奇怪。





活细胞通常不喜欢“固态”。 因为细胞内形成的沉积物可能会产生压力并最终以类似自杀的过程杀死自身，故细胞内沉积物的形成并不常见。但在特殊情况下，细胞会通过各种方式将沉积物排泄分泌出去。

当暴露于无机盐（例如，含有 S^{2-} ， SeO_3^{2-} ， Ag^+ 和 Au^{3+} ）时，某些细菌如铜绿假单胞菌，硫杆菌属，沙雷氏菌属，和**极端环境的微生物物种**采用解毒的还原或氧化途径，其最终导致单质颗粒的形成。



生物工厂转化示意图

该工厂能够将生物物质如：提取物，废弃的植物，藻类，污水等一些废弃的生物物质转化为惊人的新产品和精制的纳米材料。不但保护环境，而且实现废物利用。如：废弃的植物材料转化为生物肥料或生产植物保护剂。

这些生物工厂生产的颗粒通常具有非常良好的质量，例如几乎均匀尺寸的小球形。

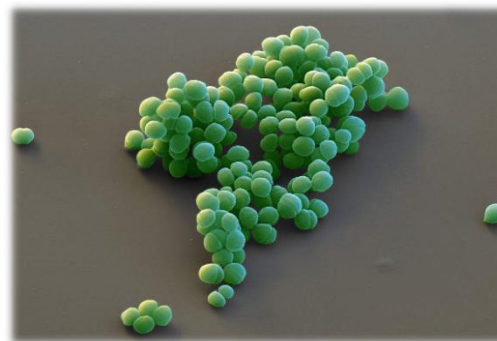
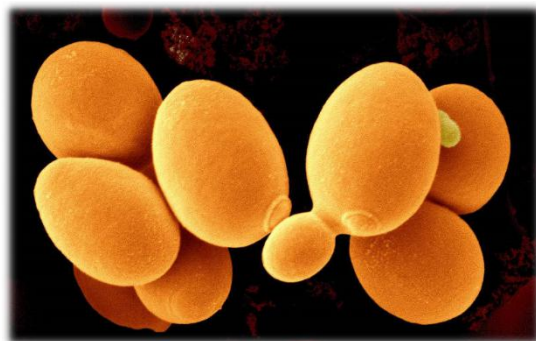


在实践中，利用这种生物过程来生产质量好和产量高的纳米颗粒：

如 *Shewanella* sp. (希瓦氏菌属) 和 *Lactobacillus* sp. (乳酸杆菌属) 的细菌可将的乳制品中亚硒酸盐 (SeO_3^{2-}) 还原成元素硒纳米颗粒。

硒是生命体必需的微量元素之一，环境中高价态的硒具有较强的生物毒性，危害着各种生物机体，适量的硒不仅可以促进农作物的生长、提高产量和质量，增强人体和动物的免疫力，预防多种疾病的发生。

所以，如何高效又环保的降低环境中高毒性硒的同时提高生物利用性成为研究重点。**微生物硒还原过程**不仅可有效对硒进行脱毒，且过程绿色环保，产物又可进一步利用。近年来，微生物对硒的代谢转化渐渐深入研究。*Shewanella oneidensis* MR-1**作为一株具有卓越的厌氧呼吸能力和高效的电子传递能力的模式菌株已被广泛的用于对硒的脱毒过程。**



此外，酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) 和葡萄球菌 (*Staphylococcus carnosus*) 可将亚硒酸盐 (SeO_3^{2-}) 还原成相当均匀的硒纳米颗粒，平均直径分别为60nm和80nm。细胞裂解后，可以从酵母和细菌中收获这些颗粒。研究发现这些颗粒可作为食品添加剂，表现出一定的抗菌活性可作为抗菌剂。

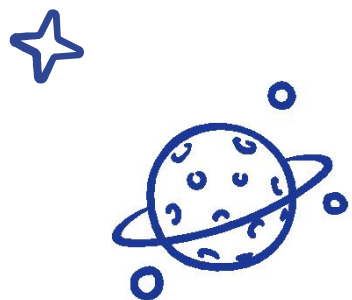
在农业领域，可能应用在更多的方面，如硒富集土壤，为植物提供天然防御系统的元素和根除植物病原体。

在富含某些有毒金属或半金属的土壤的生物修复和净化的背景下：

纳米生物修复（NBR）技术：使用由植物，真菌和细菌形成的纳米颗粒或纳米材料从污染场地中去除环境污染物（如重金属，有机和无机污染物），替代传统化学方法，是一个新兴的、环境友好且经济型的技术。

在此，现代生物修复的三个主要策略包括使用植物，微生物和微生物筛选得到的酶，例如，漆酶或硝酸还原酶等。





PART 04

Redox Chemistry with Natural Products



虽然许多细菌和真菌能够产生质量相当好的纳米颗粒，但对于纳米粒子的培养、收获及纯化等方面较为繁琐，还可能会导致微生物生物分子的污染。

目前，已出现一些替代策略，如漆酶和硝酸盐还原酶已用于NBR，以及类似的途径，**基于分离的酶和简单的天然还原剂（或氧化剂），最近已被作为产生纳米颗粒的手段。**

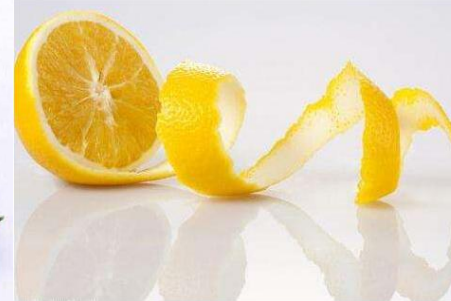
还原剂：抗坏血酸，L-半胱氨酸，还原型谷胱甘肽（GSH），黄酮类化合物和其它一些天然还原剂在自然界中相当丰富，易于获得，已用于生产硫，硒和银的纳米颗粒。

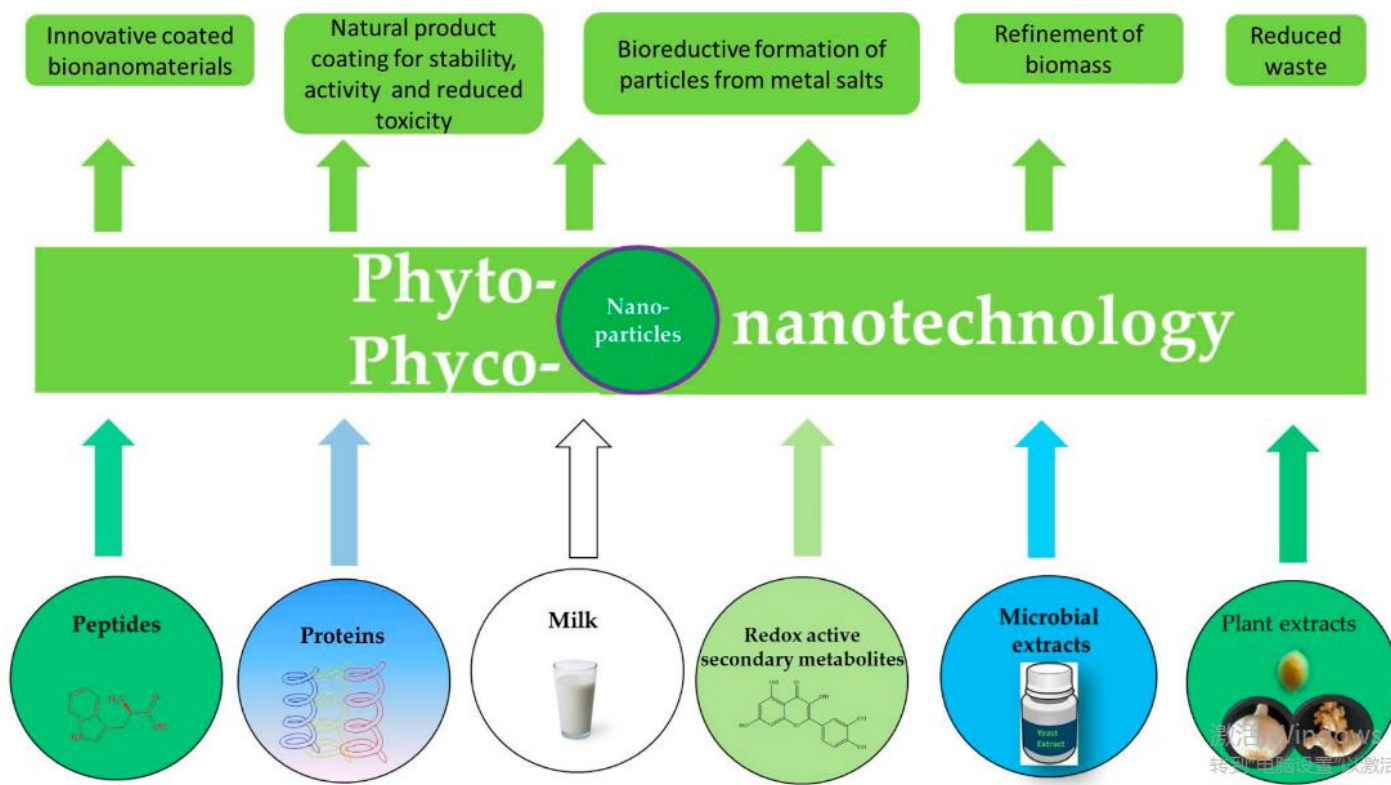
氧化还原活性次级代谢产物：例如，萜类化合物（例如丁子香酚），类黄酮（例如木犀草素和槲皮素），糖类（例如葡萄糖和蔗糖）和某些氨基酸（例如天冬氨酸）也已成功用于产生金属纳米颗粒。

大自然提供了大量的还原剂，他们以化合物，肽，蛋白质和酶的形式存在。实际上，某些微生物，植物和植物提取物也富含抗氧化剂。这种提取物可以很容易地获得，通常作为残留物或副产品，例如啤酒厂的**酵母提取物**。

从生态和经济的角度来看，提取物通常优于生物本身，同时也优于分离和纯化的物质。因此，这些天然的提取物因为广泛存在且价格便宜，具有广阔的应用前景。

Nelumbo nucifera (莲, 根), *Embelia ribes* (酸果藤, 种子), *Rosmarinus officinalis* (迷迭香, 叶和根), *Citrus limon* (柠檬, 皮), *Acalypha indica* (苋菜, 叶子)等提取物经常用于生产Au, Ag, Fe₃O₄和ZnO的纳米颗粒。



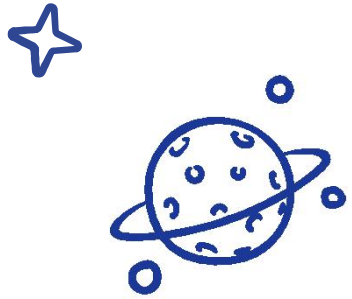


植物纳米技术示意图

植物纳米技术的新兴领域使用分离的生物组分、分泌的物质或提取物来形成、修饰或涂覆纳米粒子。

产生的纳米颗粒通常具有显著的生物活性和稳定性，并且降低毒性，因此可用于医药、食品或农业领域。植物纳米技术还为植物材料和生物质提供了新的创新用途，如：创新的生物涂层纳米材料。

以藻类为中心的植物纳米技术领域，因其来源广泛、易于培养、环境友好被广泛应用。

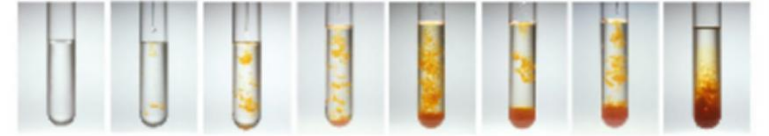


PART 05

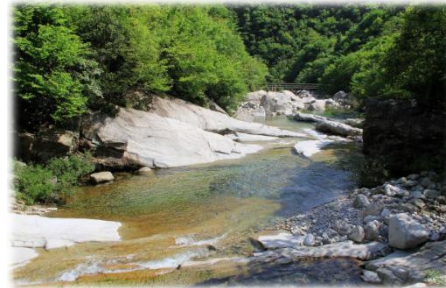
Conclusions

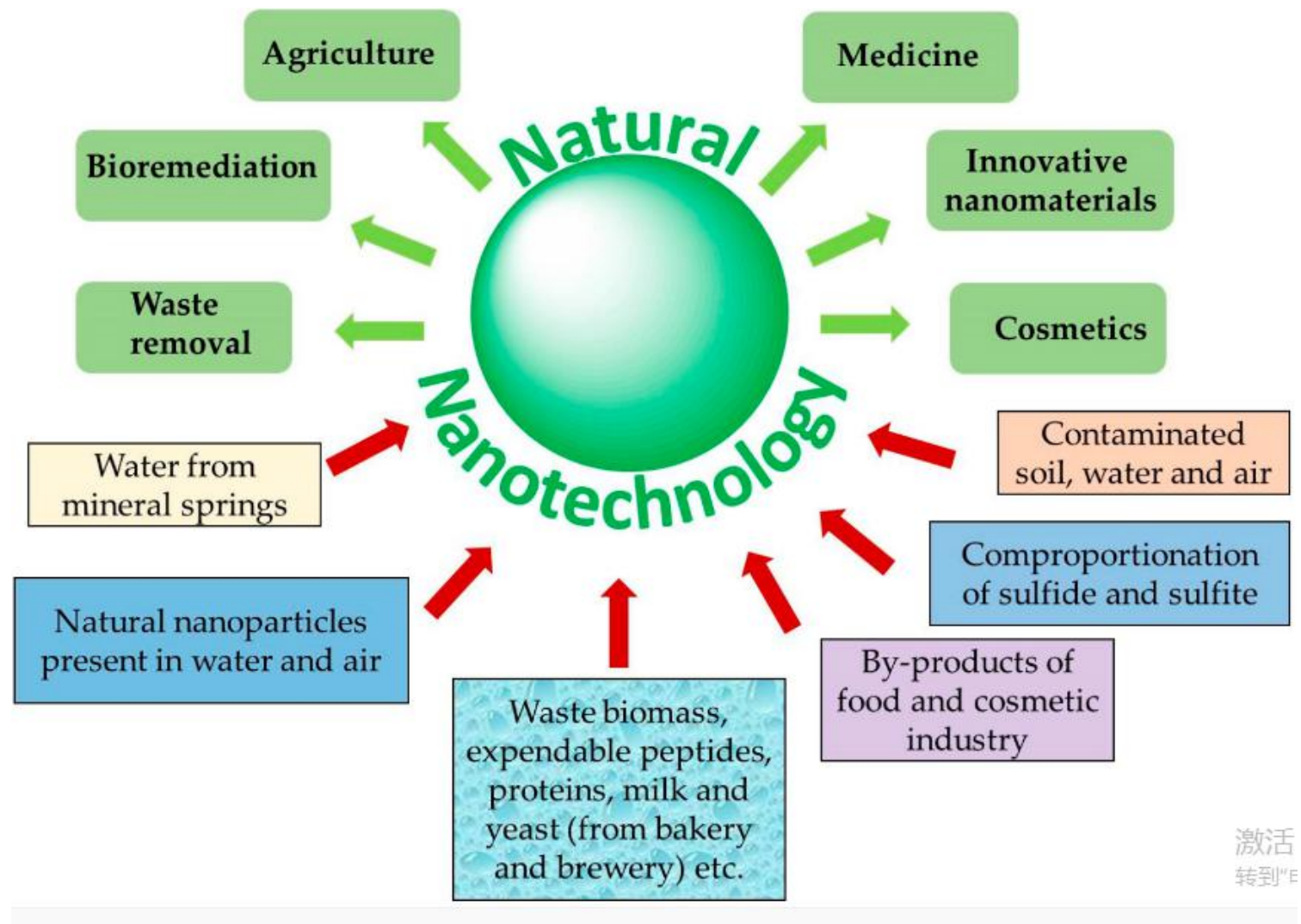


Conclusions



大自然可通过燃烧，磨蚀，沉淀和氧化以及生物可通过生物还原和相关过程生产纳米材料。以这种方式获得的天然纳米颗粒可用于医学，农业或其它技术和工程领域，极大刺激了对这些原生材料和纳米工艺的研究，并且促进了使用类似材料和方法生成生物和生物活性材料等领域的发展。

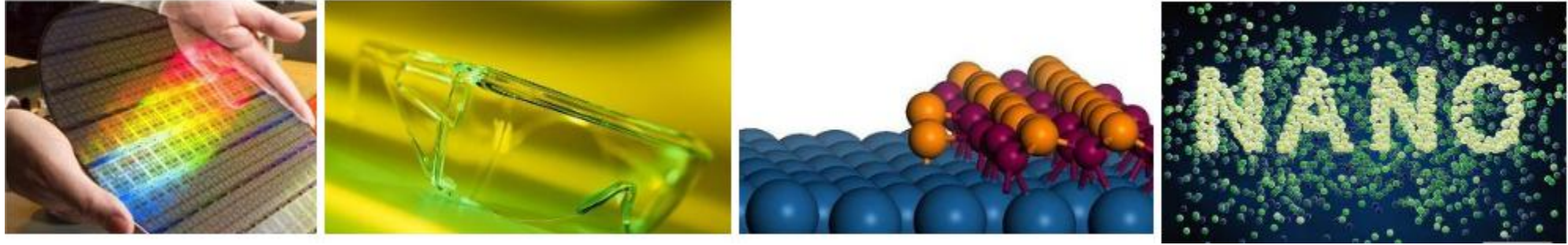




激活
转到“E”

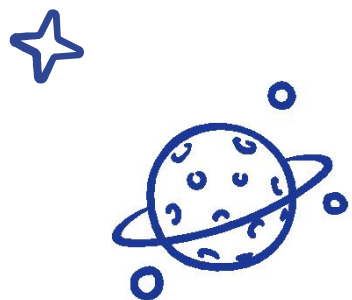
天然纳米技术在各种无机和生物方面得到了广泛应用的机会，不仅在医药和化妆品领域，而且在农业和生物修复等领域也得到广泛应用。

Conclusions



天然无机纳米材料、天然有机纳米材料以及天然产物经人工生产的纳米材料都显示出本身特定的化学和物理性质，生物活性和应用前景，特别是在医药，营养，化妆品和农业等领域。

在未来，这种天然纳米粒子不仅会激发更多研究者的科研兴趣，并且为传统的高科技领域增添更为绿色广阔的视野。



Thank You

敬请各位老师同学批评指正
