

## 缉“毒”除污的微纳米机器人

曾高峰<sup>1</sup>, 刘书羽<sup>2</sup>, 姜满乐<sup>1</sup>, 王宇<sup>1</sup>, 徐平<sup>1,\*</sup>, 王磊<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150001

<sup>2</sup> 哈尔滨工业大学数学学院, 哈尔滨 150001

**摘要:** 现代社会中, 化学和相关工业的快速发展导致水环境污染问题日益严重, 这对水质检测以及水资源的处理技术提出了更高的要求, 然而目前尚难以快速、高效地实现对低浓度、痕量的污染物的检测和处理。为此, 科学家们设计出一类新型的智能材料——微纳米机器人。基于微纳米机器人的可控运动性能、精准识别能力、高效吸附效果和原位降解能力, 可以对痕量污染物建立高灵敏度的响应, 从而实现水中污染物的有效检测与处理。为了能够让广大读者深入理解微纳米机器人在水污染检测和处理领域的发展前沿和未来研究趋势, 本文以微纳米机器人组织“污染刺客联盟”为背景, 简单有趣地介绍了微纳米机器人在水环境检测、监测和处理方面的应用及其科学机理。

**关键词:** 微纳米机器人; 痕量污染物; 毒物; 污染物检测; 水处理; 环境修复

**中图分类号:** G64; O6

## Micro/Nanorobots for Pollution Detection and Toxic Removal

Gaofeng Zeng<sup>1</sup>, Shuyu Liu<sup>2</sup>, Manle Jiang<sup>1</sup>, Yu Wang<sup>1</sup>, Ping Xu<sup>1,\*</sup>, Lei Wang<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China.

<sup>2</sup> School of Mathematics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China.

**Abstract:** The rapid development of chemistry and related industries in modern society has led to increasingly severe water environmental pollution problems, demanding higher standards for water quality testing and treatment technologies. However, detecting and treating low-concentration or trace pollutants remains challenging. To solve this problem, scientists have developed a new class of intelligent materials: micro/nanorobots. Based on their controllable motility, precise recognition, efficient adsorption, and in situ degradation capabilities, micro/nanorobots show promise in effectively detecting and treating pollutants in water. To enhance readers' understanding of the cutting-edge developments in micro/nanorobots for water pollution detection and treatment, this paper presents the concept of a micro/nanorobot organization called the "Assassin Alliance", providing a brief and engaging overview of their applications and scientific mechanisms in water environment detection, monitoring, and treatment.

**Key Words:** Micro/nanorobots; Trace pollutants; Toxic pollutants; Pollutant detection; Water treatment; Environmental restoration

### 1 中毒, 追本溯源

某地最近爆发了一种不明疾病, 患者变身成为“蓝精灵”, 表现为面部及脖子部分呈明显蓝紫色, 伴随精神萎靡、目光呆滞等症状。目前当地医院已人满为患, 当地环保部门指出可能是由于食

收稿: 2023-11-16; 录用: 2024-01-05; 网络发表: 2024-06-17

\*通讯作者, Emails: pxu@hit.edu.cn (徐平); leiwang\_chem@hit.edu.cn (王磊)

基金资助: 国家自然科学基金(52073071); 黑龙江省自然科学基金优秀青年基金(YQ2022E021); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(HIT.DZJJ.2023056)。

物问题或水污染引起的病情。最新报道还指出银和其他重金属中毒可能是导致该地区爆发不明疾病的原因。

医学专家说：“这明显是重金属中毒的特征，而且可以肯定的是这种重金属就是银。患者表现为疲倦、视力损害，皮肤出现银质沉着症，呈现灰褐色或灰蓝色贫血、肺水肿等，分布在脸、前额、颈部、手臂等部位<sup>[1]</sup>；在患者的血液中还发现了重金属银残留，因此有必要确定它们是如何进入人体的。根据患者分布之广，基本可以判断污染来源于水。确定了污染物可以帮助医护人员对症下药，现在我们面临的问题是找到污染源，从而在根本上解决重金属中毒的发生。目前，水环境中污染物检测的方法主要包括：光谱检测法、比色检测法、电化学检测法、生物免疫分析法。但是这些方法都各有缺点，要么操作复杂、设备昂贵，要么灵敏度低、选择性差，不能达到准确、快速找到污染源的要求。为此，我们建议当地政府启动公共卫生事件响应，向居民派发救援物资，做好长期遭受污染的可能性。”

专家还称，依靠现有方法，短时间内无法找到污染源的确切位置，不过大量的检测实验正在有序进行，请当地居民不用过度恐慌。可是患者总数仍在不断攀升，快一秒找到污染源也许就能少一个人遭受病痛。

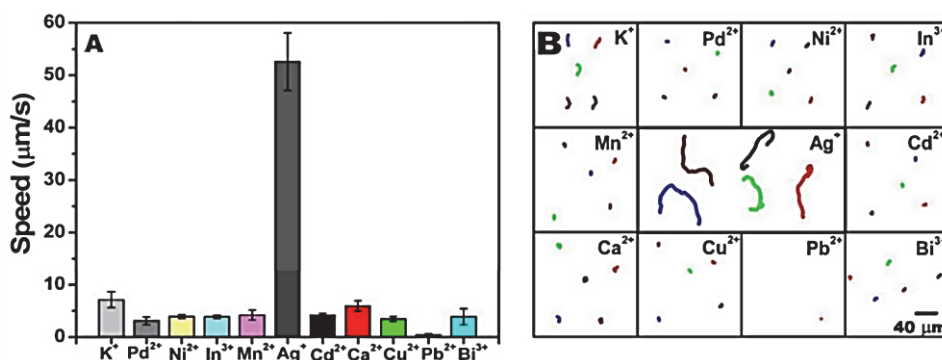
众人一筹莫展之际，一场特别行动缓缓拉开序幕。朦胧月色下，一群微纳米机器人进入河水中，它们此行的目的是找到重金属银的污染源。接触河水的瞬间，它们就感受到了水中微量银离子的存在，因而变得兴奋。这种兴奋感随着银离子浓度增加而升高，在不同强度的刺激下，它们在河水中时而大步流星，时而踟蹰不前。忙碌了一晚上，它们发现在一个排污孔处感受到兴奋感直达顶峰，这意味着污染源正是此处。它们赶紧加快运动速度，在水中快速搅动，将这份重要的加密情报向外界传播。“污染刺客联盟”利用微型摄像机捕捉到这一奇特现象，并通过该种微纳米机器人的特性成功破译了这份密报。

省电视台的新闻关注中报道：“据本台最新消息，近日‘蓝精灵’事件的幕后真凶已被抓获。罪魁祸首为本地一家机械手表公司下属污水处理厂，因设备老旧未能及时维护而导致污水未能完全处理。据知情人士透露，一个名叫‘污染刺客联盟’的组织对警方提供了重大线索。本台将对此事件进行跟踪报道，持续关注调查情况。”

## 2 缉“毒”，无处遁形

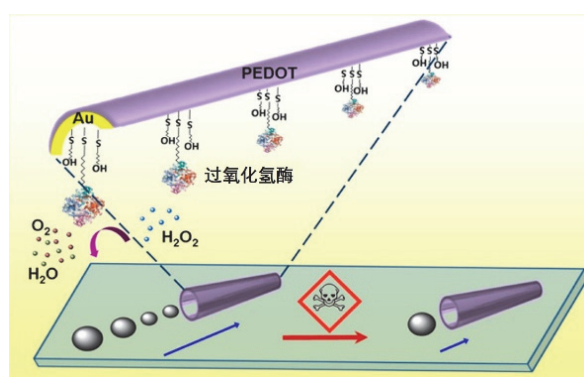
重金属银污染源已被找到，悬在当地居民心中的一块大石头终于放下来了。可是新的疑惑也随之而来：是谁用什么方法准确、快速地锁定了污染源？还有这“污染刺客联盟”什么来头？

还记得那晚进入河水的微纳米机器人吧，他们是能够接受外源化学能、光能、热能、磁场能等其他形式的能量输入，并实现能量转换和机械功输出的微纳米智能器件<sup>[2,3]</sup>。具体到本次事件中的微纳米机器人，它是Au-Pt纳米机器人<sup>[4]</sup>，可以根据它在银离子溶液中的运动特性来检测环境中痕量银离子的浓度及分布情况(图1A)。它的运动特性是由于银离子在Pt表面具有欠电位沉积作用<sup>[5]</sup>，加快了电催化反应产生更强的动力，在含有银离子的溶液中能够加速运动(图1B)。人们通过在显微镜下观察并分析它的运动速度变化，可以间接得出银离子浓度的分布，最终锁定污染源。通过这种高选择性的定向运动可以定量地分析目标物的浓度分布信息，这种思路同样适用于快速定量检测环境中的其他污染物。而这一切都来自那个神秘的“污染刺客联盟”，“污染刺客联盟”则是由众多微纳米机器人组成的针对于水环境污染的组织。该组织具有突出的技术实力和优势：首先，由于其检测工具便于制备且易于操作，基于微纳米粒子的检测方式具备现场实时和原位的检测潜力<sup>[6]</sup>；其次，由于微纳米机器人自身的运动性质，通过将待检测物质与其运动性能(如速度、距离等参量)建立定性/定量关系的方式，可以实现分析传感功能。

图1 基于Au-Pt纳米机器人的运动速度检测痕量银离子<sup>[4]</sup>

(A) Au-Pt纳米机器人在11种金属离子溶液中的运动速度；(B) Au-Pt纳米机器人在11种金属离子溶液中的运动轨迹

随着污水处理厂的重启，重金属银在河水里销声匿迹，可是昔日医院人满为患的样子历历在目，居民们对河水依旧敬而远之。为尽快使当地生产生活步入正轨，专家开始主动向“污染刺客联盟”寻求帮助。针对水质监测问题，微纳米机器人还可以搭载酶等生物活性物质，让环境对生物活性的影响通过运动状态反映出来，就仿佛在污水中“养人工鱼”一样。例如，将搭载生物酶的微纳米机器人加入到溶液中进行水质监测，这些微纳米机器人仿佛和活体鱼一样，水质良好时可以自在游动；当水环境中存在重金属等有毒物质使酶活性降低时，它们的运动速度将降低。其中“人工鱼”的典型代表就是聚乙烯二氧噻吩(PEDOT)-Au管式机器人<sup>[7]</sup> (图2)，它的管式结构为搭载酶提供了基础。

图2 “人工鱼”管式微型机器人检测有毒物质示意图<sup>[7]</sup>

通常“人工鱼”搭载的酶都是简单的过氧化氢酶，可以对水体中的过氧化氢进行催化分解，简单反应生成氧气驱动其运动；当过氧化氢酶受环境影响活性降低时，过氧化氢分解速率下降，气泡变少导致其运动缓慢；当环境进一步恶化，这些机器人“人工鱼”甚至会直接丧失运动能力。当然“养鱼”模式是对水环境总体的监测，要实现准确检测污染物就必须搭载具有高选择性的酶。为了实现在线原位检测，“人工鱼”还需要集成适当的传感器和信号发生器，以便与外部系统进行实时通信。“污染刺客联盟”在河水里投放了多种“人工鱼”，特制的电脑显示它们正在自由自在地游动，居民们这才愿意相信水环境已经变得正常。

连续解决了水环境检测与监测两个大问题，“污染刺客联盟”被当地居民视为英雄，人们都想深入了解它们到底是何方神圣。注意到人们日益高涨的热情，同时为了更好地发展，“污染刺客联盟”接受了大家的请求，进行了简单的回应：“很高兴看到大家对我们的工作如此关注和支持，我们微纳米机器人深知自己在水环境问题上的优势是以微小身躯的自主运动增加活性基团与目标污染物的接触频率，进而提高相关反应速率，最终高效完成任务。特别是在面对痕量污染物时，活性基

团很难与浓度过低的污染物发生有效碰撞，而我们主动捕获目标分子的特点可以有效解决这一问题。我们自称为刺客，因为快速、准确是我们的信条。虽然我们种类丰富，在形态上主要有管状、Janus球形、棒状之分，在运动能量来源上有化学燃料和物理外场之别，在运动调控上有外场控制、化学物质控制和结构设计控制之类，但是只要快速、准确完成任务的目标不变，我们的核心结构就大同小异，它大体上包括：骨架结构、马达引擎、方向控制、功能分子。和而不同让个性迥异的微纳米机器人共同投身于水环境治理事业，进而自发成立所谓的‘污染刺客联盟’。得益于丰富的微纳米机器人类型，我们在水质检测、监测方面的应用还有很多，涉及重金属、有机污染物、微生物等领域，作用机理也不尽相同(表1)。当然，掌握蛛丝马迹获取情报只是我们这群刺客的本领之一，刺客的看家本领还得是高效的刺杀，正所谓‘十步杀一人，千里不留行。事了拂衣去，深藏功与名’。据‘人工鱼’的可靠消息，河水中又出现了一批污染物，这正是我们大显身手的好时机，请人类朋友们拭目以待。”

表1 微纳米机器人在水质监测、检测中的简单应用

水质监测、检测领域	应用实例	微纳米机器人名称	作用机理	参考文献
重金属	银离子检测	Au-Pt棒状纳米机器人	银离子在微纳米机器人表面欠电位沉积，造成自电泳加速运动	[4]
	重金属等有毒物质监测	聚乙烯二氧噻吩-Au管式微型机器人	有毒物质导致搭载的酶活性降低，从而降低微纳米机器人的运动速度	[7]
	贵金属离子检测	聚己内酯/Mg Janus微型机器人	镁与贵金属离子的置换反应速率高度依赖贵金属离子种类及浓度	[8]
有机污染物	邻苯二甲酸二苯酯	Mg-Au Janus颗粒	利用Janus颗粒分解有机污染物产生的电流变化关系	[9]
	氯磷酸二乙酯	荧光胺-Pt Janus颗粒	利用Janus颗粒表面荧光特性的变化进行有毒污染物的监测	[10]
微生物	大肠杆菌	伴刀豆凝集素A接枝管式微型机器人	凝集素对大肠杆菌表面糖蛋白的识别	[11]

### 3 除污，束手就擒

面对水环境中来势汹汹的各种污染物，“污染刺客联盟”的成员们都表现得异常冷静。它们当然不必刻意调动情绪，它们都是天赋异禀、训练有素、装备精良的刺客，一切自然水到渠成。微纳米机器人在水体修复方面主要有物理吸附法和化学氧化法<sup>[12-18]</sup>(表2)。由于微纳米材料本身表面活性高、表面能高、比表面积大，使得微纳米机器人拥有远超活性炭的物理吸附能力；同时自驱动性能意味着它们可以边运动边吸附，进一步提高吸附效果。而化学氧化法通过提供驱动力的化学反应来

表2 微纳米机器人在水体修复中的简单应用

水体修复方法	应用实例	微纳米机器人名称	作用机理	参考文献
物理吸附法	石油捕捉	SAM改性Ni-Cu-PEDOT-Pt管式微型机器人	疏水基团的吸附作用	[14]
	去除带电有机污染物	(PAH <sub>9</sub> /PSS <sub>9</sub> ) <sub>10</sub> Pt微型机器人	自驱动导致的增强性静电吸附	[15]
化学氧化法	降解染料废水	Pt-Fe管式微型机器人	自驱动导致的增强性Fenton反应	[16]
	降解生化战剂	TiO <sub>2</sub> -Au-Mg Janus颗粒	自驱动导致的增强性氧化反应	[17]
其他方法	除菌	Ag-Mg Janus颗粒	自驱动导致的增强性杀菌	[18]

实现污染物的快速降解，产生驱动力的能量来源是水中污染物本身<sup>[12]</sup>，通常微纳米机器人的运动还能带动周围水体，为水体修复过程提供源源不断的搅拌<sup>[13]</sup>。除此之外，“污染刺客联盟”还为成员们量身定制了齐全的装备，为刺客们修饰上各种各样的功能基因，使它们能够利用光催化降解、生物催化降解和过氧化氢辅助降解等反应来提高水环境治理效率<sup>[19]</sup>。

面对“污染刺客联盟”不遗余力的进攻，水环境中的污染物伤亡惨重，它们逐渐偃旗息鼓，开始四处躲藏，为下一次侵略积蓄力量。微纳米机器人可不会放虎归山，它们深知斩草除根的重要性。那些苟延残喘的污染物躲进各种微小曲折的孔洞里面，它们的清除是对刺客们综合能力的考验。水体中存在十分庞杂的微环境，所构成的空间结构异常复杂，知己知彼才能百战百胜。“污染刺客联盟”先是派出了许多基于微纳米机器人自驱运动构建的污染物痕量浓度感应器，通过观察各个感应器运动状态的变化，与污染物种类、浓度及分布一一对应。经过数据处理和图像分析，孔洞中的污染物已无处遁形，只能束手伏诛。其实这部分刺客有的不仅具有水质检测功能、传递情报，还兼顾少量污染物的处理能力，它们是携带少量弹药的侦察部队。然后，携带重型武器的机械化刺客们在外加磁场和外加电场的控制下，不紧不慢地向污染物靠近。到达指定区域后，微纳米机器人有的开启暴风吸入模式疯狂吸附污染物，有的启动化学反应快速消耗污染物，有的进入癫狂状态翻江倒海……杀敌于无形尽显刺客本色，通过对微纳米机器人行动画面的逐帧分析，它们治理水环境的细节慢慢呈现在世人眼前。以一类基于金属-有机框架(MOF)的微纳米机器人(MOFtors)为例，首先它们具有高度发达的孔隙结构，MOF的多孔结构为其提供了大量的表面积，能与水环境中污染物充分接触，从而吸附各种污染物。被吸附的有机污染物分子在MOFtors上的芬顿位点通过芬顿反应降解；由于金属离子与MOFtors的活性位点之间具有相互作用，重金属离子被它们捕获。同时在MOFtors运动特性的帮助下，对流传质得到了增强，即污染物与微纳米机器人之间的碰撞机会增加了(图3)。在微纳米机器人高效的清除行动下，躲藏在孔洞中的污染物很快便消失殆尽。

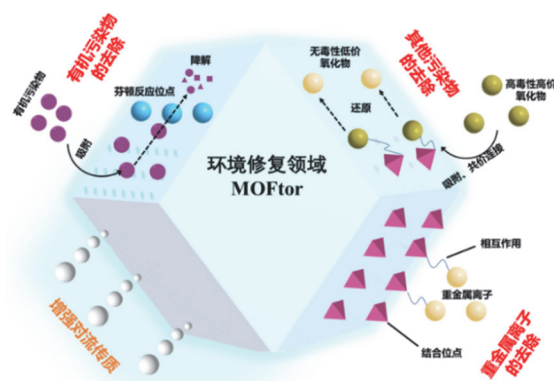


图3 MOFtor环境处理机理示意图<sup>[20]</sup>

污染物清除殆尽之后，“污染刺客联盟”又面临一系列善后问题。绿色环保是首先要考虑到的重点，微纳米机器人的设计和投放需根据具体任务目的而定。在某些应用中，它们可能是一次性的，仅用于完成特定的任务后就自行降解或被回收<sup>[21-24]</sup>。而在其他应用中，可能需要长期投放，例如在环境监测中持续收集数据。在提倡绿色环保的今天，大部分“刺客”在设计时就要求使用环保、可降解、生物相容性高的材料。鉴于“刺客们”经常携带银、铂、金等昂贵材料，且要避免长期停留产生新的污染源对水环境造成潜在威胁，因此回收利用也是水处理方面的重点。不像电影中特工被直升机接走，微纳米机器人的回收方式主要有磁场回收法、电场回收法、膜分离回收法、微流芯片回收法等，可以简单地理解为利用磁场、电场吸附和使用膜进行过滤，其本质就是利用它们结构、组成以及物化性质上的微小差异进行分离回收。各种回收方法均有其优缺点，对于不同的刺客，“污染刺客联盟”都有合适的回收方法，能够做到“不抛弃，不放弃”的基本原则。

## 4 结语

微纳米机器人不仅可以对水体环境进行高灵敏度的监测、检测,还可以进行高效的水处理。在诸多研究中,利用磁场、超声驱动、光驱动等具有良好生物相容性甚至可回收的微纳米机器人无论在水质修复和环境监测方面都有很大的应用潜力。

但是实际水环境中的规模应用仍需开展大量研究工作:在水环境监测方面,开发针对复杂水体的检测器件;在水体修复方面,开发对外部条件要求更简单的微纳米机器人;将微纳米机器人集成成为便携式的实验室芯片设备,使得在线原位检测更加便捷;考察微纳米机器人的群体行为。在今后的研究中,微纳米机器人在水环境中的应用应该从环境健康、机器人自身环境安全以及高效率、可回收性、低成本等方面共同考虑,设计开发在水环境净化领域具有广泛应用前景的微纳米机器人系统,让“污染刺客联盟”的故事川流不息。

## 参 考 文 献

- [1] 滕傲雪. 微量元素与健康研究, **2013**, *30* (6), 65.
- [2] 张荡, 王曦, 王磊. 化学进展, **2022**, *34* (9), 2035.
- [3] 姜满乐, 张荡, 张箭, 徐平, 王磊. 大学化学, **2023**, *38* (11), 142.
- [4] Kagan, D.; Calvo-Marzal, P.; Balasubramanian, S.; Sattayasamitsathit, S.; Manesh, K. M.; Flechsig, G. U.; Wang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (34), 12082.
- [5] 江琳才. 化学通报, **1988**, No. 2, 9.
- [6] Jin, W.; Maduraiveeran, G. *Trends Environ. Anal. Chem.* **2017**, *14*, 28.
- [7] Orozco, J.; García-Gradilla, V.; D'Agostino, M.; Gao, W.; Cortés, A.; Wang, J. *ACS Nano* **2013**, *7*, 818.
- [8] Zhang, D. M.; Wang, D.; Li, J. A.; Xu, X. Y.; Zhang, H.; Duan, R. M.; Song, B.; Zhang, D. F.; Dong, B. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54* (9), 7322.
- [9] Rojas, D.; Jurado-Sánchez, B.; Escarpa, A. *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 4153.
- [10] Singh, V. V.; Kaufmann, K.; Orozco, J.; Li, J.; Galarnyk, M.; Arya, G.; Wang, J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11190.
- [11] Campuzano, S.; Orozco, J.; Kagan, D.; Guix, M.; Gao, W.; Sattayasamitsathit, S.; Claussen, J. C.; Merkoçi, A.; Wang, J. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 396.
- [12] Wang, L.; Huang, Y.; Xu, H.; Chen, S.; Chen, H.; Lin, Y.; Wang, X.; Liu, X.; Sánchez, S.; Huang, X. *Mater. Today Chem.* **2022**, *26*, 101059.
- [13] Orozco, J.; Jurado-Sánchez, B.; Wagner, G.; Gao, W.; Vazquez-Duhalt, R.; Sattayasamitsathit, S.; Galarnyk, M.; Cortés, A.; Saintillan, D.; Wang, J. *Langmuir* **2014**, *30*, 5082.
- [14] Guix, M.; Orozco, J.; García, M.; Gao, W.; Sattayasamitsathit, S.; Merkoçi, A.; Escarpa, A.; Wang, J. *ACS Nano* **2012**, *6*, 4445.
- [15] Lin, Z.; Wu, Z.; Lin, X.; He, Q. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1587.
- [16] Soler, L.; Magdanz, V.; Fomin, V. M.; Sanchez, S.; Schmidt, O. G. *ACS Nano* **2013**, *7*, 9611.
- [17] Li, J.; Singh, V. V.; Sattayasamitsathit, S.; Orozco, J.; Kaufmann, K.; Dong, R.; Gao, W.; Jurado-Sanchez, B.; Fedorak, Y.; Wang, J. *ACS Nano* **2014**, *8*, 11118.
- [18] Ge, Y.; Liu, M.; Liu, L.; Sun, Y.; Zhang, H.; Dong, B. *Nano-Micro Lett.* **2016**, *8*, 157.
- [19] 邱皓, 唐尘飞, 孙鑫, 吴光宇. 广州化工, **2022**, *50* (22), 30.
- [20] Yang, H.; Wang, L.; Huang, X. *Coordin. Chem. Rev.* **2023**, *495*, 215372.
- [21] Sun, Z.; Hou, Y. *BMEMat* **2023**, *1* (2), e12012.
- [22] Wan, M.; Li, T.; Chen, H.; Mao, C.; Shen, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13158.
- [23] Tang, M.; Ni, J.; Yue, Z.; Sun, T.; Chen, C.; Ma, X.; Wang, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202315031.
- [24] 林显坤, 吴英杰, 贺强. 中国科学: 化学, **2023**, *53*, 1034.