

人工纳米颗粒的植物毒性及其在植物中的吸收和累积

王发园

河南科技大学农学院, 洛阳 471003

摘要: 人工纳米颗粒(engineered nanoparticles, ENPs)在被广泛应用的同时,其潜在的环境风险和对健康的影响引起国内外的广泛重视。植物是人们的主要食物来源,ENPs 可能被植物吸收并累积在可食部分,随食物链进入人体而引起健康风险。因此,ENPs 的植物毒性及其在植物中的吸收和累积受到越来越多的关注。总结了 ENPs 的植物毒性及植物对 ENPs 的吸收、运输和累积,讨论了可能的致毒机制、影响其毒性的因素以及植物的解毒机制,并对未来应该注重开展的研究进行了展望。

关键词: 纳米材料; 纳米毒性; 碳纳米管; 纳米银; 纳米氧化锌

文章编号: 1673-5897(2012)2-140-08 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Phytotoxicity of Engineered Nanoparticles (ENPs) and Their Uptake and Accumulation in Plants

Wang Fayuan

Agricultural College, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China

Received 12 September 2011 **accepted** 2 November 2011

Abstract: With the increasing application, potential environmental risk and health safety of engineered nanoparticles (ENPs) have attracted wide attention. Plants play an important role in human food resources. ENPs can be taken up and accumulated in edible parts, then enter human bodies via food chain to cause potential health risk. Therefore, phytotoxicity of ENPs and their uptake and accumulation in plants have attracted more attention. In this paper, the current knowledge on the phytotoxicity and the uptake, transport and accumulation of ENPs in plants was summarized. The possible toxicity mechanisms of ENPs and their contributing factors, and the detoxification mechanisms of plants were discussed. On these bases, some future research directions in this field were proposed.

Keywords: nanomaterials; nanotoxicity; carbon nanotube; nano-silver; nano-ZnO

纳米材料在被广泛应用的同时,其潜在的环境生态风险和对健康的影响已引起国内外的广泛重视。自 2003 年开始,《Science》和《Nature》数次载文讨论纳米材料的生物效应^[1-5],随后,这一领域的研究快速发展。人工纳米颗粒(engineered nanoparticles, ENPs)是指至少有一维在 1 ~ 100 nm 之间的纳米材料,是应用最广泛也是人们关注的主要对象。

ENPs 会随纳米产品的运输、储存、泄漏、使用及

废物处理等途径进入水体、大气和土壤等环境,并发生溶解/沉淀、分散/聚集、吸附/解吸、氧化/还原和生物富集等一系列复杂的过程,会对各生态系统产生潜在的影响。近几年,国内外发表了大量综述论文,就 ENPs 的环境、生物和生态效应等进行了总结和展望^[6-12],但大多数研究集中在大气和水体环境,对陆地生态系统和土壤环境中的报道较少。

ENPs 可以作为应用于农药和土壤修复剂等药

收稿日期: 2011-09-12 录用日期: 2011-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 41171369) ,河南省高校科技创新人才支持计划(No. 2012HASTIT014) 项目

作者简介: 王发园(1975-) ,男,博士,研究方向: 环境生物修复; E-mail: wfy1975@ 163. com;

剂使用于农田和土壤,其他纳米污染物也会随大气沉降、降水和灌溉等进入农田,这些纳米颗粒会在土壤环境中迁移和转化,不仅影响植物和土壤生物,而且能够被植物吸收、富集和累积^[13-14],从而随食物链进入人畜体内产生健康风险。因此,ENPs对植物(作物)的生物效应及其在体内的吸收和累积值得重视。本文拟对当前此领域的研究进行总结和展望。

1 ENPs对植物的生物效应、影响因素及机制

1.1 ENPs对植物的生物效应

1.1.1 促进作用或无显著作用

TiO₂纳米颗粒(nanoparticles, NPs)可以促进菠菜的光合作用和生长,其原因可能是TiO₂ NPs可以提高某些酶(硝酸还原酶和rubisco活化酶等)的活性,促进硝酸盐的吸收和硝酸盐向有机氮的转化^[15]。多壁碳纳米管(MWCNTs)穿透西红柿种皮、促进了种子对水分的吸收从而刺激种子萌发,促进植物生长^[16]。利用Affymetrix基因芯片技术研究发现,MWCNTs处理增加了西红柿生物量,能够诱导叶片和根系中基因表达的差异,增量调节某些胁迫相关基因(如水通道蛋白基因*LeAqp2*)^[17]。氧化铁NPs促进大豆豆荚数和叶片干重^[18],能够显著促进花生的生长发育和光合作用,有利于促进花生对氮、磷和钾养分的吸收和利用^[19]。

也有研究发现ENPs对植物根系的伸长和生长等不会产生显著影响^[20]。ZnO NPs在低浓度(500 mg·L⁻¹)时会促进根系伸长,在高浓度时抑制根系伸长,但是当浓度高达4 000 mg·L⁻¹时,ZnO NPs不会影响大豆种子萌发^[21]。

1.1.2 植物毒性

绝大多数研究证实了ENPs对植物的抑制作用^[22],其毒性与ENPs种类及性质、植物种类和暴露时间等因素有关。碳纳米管(CNTs)可以进入植物细胞^[23],在高剂量时引起植物毒性^[24]。多壁碳纳米管(MWCNTs)对悬浮培养的水稻细胞有毒害作用,能够引起部分细胞聚集,还可以引起细胞质壁分离,诱导ROS积累和氧化胁迫^[25-26]。MWCNTs对拟南芥细胞也有毒害作用,而且毒性与粒径大小密切相关^[27]。C₇₀和多壁碳纳米管能导致水稻开花推迟和结实率下降^[28]。石墨烯可以显著降低卷心菜、西红柿和苋菜的生物量,产生氧化胁迫症状,但是莴苣没有显著的受害症状^[29]。利用拟南芥和水稻叶片细胞研究发现SWCNTs可以诱导细胞程序化死亡,在一定程度上能影响原生质体的活性,并且这种

影响呈现浓度依赖性关系,但这种影响与处理时间关系不大,SWCNTs还能够引起一系列不利反应,如原生质体聚集、植株叶肉细胞染色质凝缩、TUNEL的阳性反应和H₂O₂积累^[30]。

金属氧化物NPs的研究较多,尤其是ZnO NPs。ZnO NPs能够降低黑麦草的生物量,使根尖缩窄,表皮和皮层细胞空泡化甚至崩解^[31]。ZnO NPs对拟南芥的毒性远强于同等浓度的Zn²⁺^[20]。随着ZnO NPs浓度的升高,洋葱的有丝分裂指数降低、染色体畸变指数增加、微核细胞率增加,并伴有膜脂过氧化现象和细胞内化作用^[32]。这意味着ZnO NPs可能具有致畸变、基因毒性和细胞毒性。ZnO NPs和Zn²⁺在较高浓度(50~1 000 mg·L⁻¹)时均可抑制植物的生长,呈现出一定的植物毒性;相同浓度时,ZnO NPs较Zn²⁺更有利于绿豆芽的生长和其可食部分锌的富集^[33]。在琼脂培养条件下,ZnO NPs在低浓度时促进绿豆和鹰嘴豆的生长,在高浓度时有抑制作用^[34]。这可能是NPs能够释放出具有营养作用的Zn²⁺引起的。

高浓度的CeO₂ NPs(4 000 mg·L⁻¹)抑制苜蓿、大豆、西红柿和黄瓜的种子萌发,而玉米对CeO₂ NPs和ZnO NPs最为敏感;高浓度的CeO₂ NPs还能抑制西红柿和苜蓿的根系生长^[35]。黄瓜根系可以吸附CeO₂ NPs,但大部分CeO₂ NPs吸附在根表。7 nm的NPs处理条件下,植物根系和地上部分的CeO₂含量比25 nm处理下的显著升高,由于其难以进入根系,因此只有很少部分转移到地上部分。但是CeO₂ NPs一旦进入中柱,便可随水流顺利到达维管束末端^[36]。Lopez-Moreno等^[21]利用RAPD技术研究了CeO₂(7 nm)和ZnO NPs(8 nm)对大豆苗的基因毒性,在ZnO NPs(4 000 mg·L⁻¹)处理时发现了1条新的DNA条带,CeO₂处理时产生了更多的新条带。这意味着CeO₂ NPs比ZnO NPs的基因毒性更强。他们认为基因毒性可能直接由DNA与ZnO NPs相互作用引起,也可能是由其释放的Zn²⁺引起。TiO₂ NPs同时具有细胞和基因毒性^[37],作者发现其毒性与剂量关系密切。当TiO₂ NPs浓度为4 mM时DNA损伤的程度最高,之后其毒性随着剂量的增加反而降低,这种现象可能是高浓度NPs容发生易聚集,从而导致其毒性降低。

与非纳米级的Ag粉和Cu粉相比,ENPs引起的植物毒性更显著^[24]。Ag NPs处理的南瓜地上部分的平均Ag含量是Ag粉处理的4.7倍,但是研究

中未提及植物中 Ag 的形态。量子点经光照、氧化或者与生物体接触后能够降解,其中的 Cd 和 Zn 等重金属元素泄露后会引发生物毒性效应^[38]。对于洋葱的分生组织细胞,Ag NPs 可以使有丝分裂衰退、中断和细胞致畸变^[39-40]。在不同浓度的 Ag NPs 影响下,细胞发生不同类型的染色体畸变,如粘滞、断裂、分离、易位,以及细胞壁的崩解^[39]。Babu 等^[40]也观察到不同类型的染色体和有丝分裂行为异常。这些异常均可能造成遗传物质的丢失。但是遗憾的是,此研究中没有区分这些毒性到底是由 Ag^+ 还由 Ag NPs 引起的。在另外的研究中,40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的阿拉伯树胶包裹的 Ag NPs 能够完全抑制多花黑麦草根毛的形成,引起根系皮层细胞的空泡化和崩解,破坏表皮和根冠,而同浓度的 AgNO_3 则没有类似作用^[41]。花粉萌发和花粉管生长对 Pd NPs 要比同等浓度的 PbCl_2 更敏感^[42]。

1.2 影响 ENPs 生物效应的因素

影响 NPs 和植物相互关系的因素主要有 NPs 的种类和浓度、颗粒大小和表面积、NPs 的理化性质、植物种类、年龄/生长期、栽培基质、NPs 稳定性以及稀释剂种类^[43]。

粒径是 ENPs 能否进入生物体并产生生物毒性效应的关键因素。细胞壁、细胞膜、核膜的孔径以及离子通道等多在纳米级范围^[22]。粒径小的 ENPs 可以直接透过孔隙进入细胞,或者通过吞噬作用和主动运输等方式进入细胞,然后产生毒性^[12, 22]。粒径是影响 ENPs 植物毒性程度的主要因素^[44]。0.6 ~ 2 nm 比 5 ~ 20 nm 的 Ag NPs 对亚麻、大麦和黑麦草的毒性大^[45]。

ENPs 一般需要在较高浓度时才能显示出对植物的毒性^[14]。零价 Fe NPs 在 2 000 和 5 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时完全抑制亚麻、大麦和黑麦草的种子萌发^[45]。ZnO NPs 在 1 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 几乎能够杀死全部的黑麦草根尖细胞^[31]。但是,ENPs 毒性与剂量之间的关系颇为复杂,因为 ENPs 毒性与表面积密切相关,在大剂量情况下,ENPs 可能会凝聚成大的颗粒,反而导致其生物有效性和毒性降低,所以 ENPs 毒性与剂量之间的关系并不总是线性相关^[10]。但是 NPs 聚集后可能会导致质外体运输途径的堵塞,从而引起毒害^[46]。SWCNTs 细胞毒性主要与颗粒尺寸和浓度有关,能够引起拟南芥的 DNA 的核内分离,表明 SWCNTs 具有基因毒性^[30]。

不同的植物对 ENPs 毒性的响应不同。Cu NPs

对绿豆和小麦显示出植物毒性,抑制幼苗的生长速率,并且绿豆比小麦更敏感^[47]。作者认为这主要是由于双子叶植物与单子叶植物根系构型的差异引起的,但这并非一个共性结论。不同的木质部结构水分运输能力不同,对 NPs 的吸收动力学也存在差异^[48]。非功能化的 SWCNTs 抑制西红柿根系伸长,但对洋葱和黄瓜有促进作用;功能化的 SWCNTs 抑制莴苣根系伸长;而卷心菜和胡萝卜根系伸长没有受 SWCNTs 的影响,这说明 ENPs 的植物毒性与其表面特征有关,不同植物的耐性也存在巨大差异^[49]。

环境中的有机物可以改变 ENPs 的毒性。ENPs 在土壤中移动性不强,可能是因为与腐殖酸等有机物的结合降低了 ENPs 的生物有效性^[50]。菲可以减轻 Al NPs 对黄瓜根系生长的抑制作用^[51]。CuO NPs 对小麦的毒性主要是由 NPs 释放 Cu^{2+} 引起的,与水培方法相比,采用琼脂培养小麦时 Cu^{2+} 溶出较少,纳米毒性降低^[52]。

ENPs 的水溶性能影响其毒性。水溶性高和粒径小的富勒醇 $\text{C}_{60}(\text{OH})_{20}$ 比 C_{70} -NOM 对洋葱细胞的毒害更大^[53]。SDS-Si NPs (1 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 能够完全抑制美洲南瓜种子萌发,而当 SDS 不存在时,发芽率为 80%^[24]。

其他因素如离子强度、温度和光照等均可影响 ENPs 的毒性^[54]。

1.3 ENPs 的植物毒性机制

ENPs 可以在细胞水平、亚细胞水平、蛋白水平、分子、基因及生物个体和群落水平对生物产生影响,但是其毒性机制并不十分清楚^[6, 12, 14, 55]。ENPs 可能的致毒机制主要包括^[5, 7, 12, 37, 55]:

- (1) 附着在细胞壁后聚集在一起,抑制营养吸收;
- (2) 破坏细胞膜的完整性,引起细胞质泄露;
- (3) 引起线粒体等主要细胞器的损伤及其功能异常;
- (4) 蛋白质氧化和变性;
- (5) 产生活性氧(ROS)引起氧化胁迫;
- (6) 释放毒性物质(如重金属离子);
- (7) 干扰能量转换;
- (8) 引起核酸损伤及基因毒性,如染色体畸变和有丝分裂异常;
- (9) 附着在叶片(或藻类)上引起遮蔽效应,抑制光合活性;
- (10) 作为其他污染物的载体,改变污染物的生

物有效性,间接影响植物毒性。

总体看来,ENPs的毒性机制较复杂,而且许多研究结果相互冲突,很难用单一机制解释。

2 植物对 ENPs 的解毒机制、吸收和累积

2.1 植物对 ENPs 的解毒机制

植物能够生物合成 ENPs^[56]。有研究发现,Au、Ag、Pt 可以被苜蓿、芥菜等吸收并以 ENPs 的形态累积于植物体内^[57-60],因此推测植物可能存在某些针对 ENPs 的解毒机制。研究发现,生物能响应 ENPs 胁迫,通过分泌化合物来改变 ENPs 的毒性。在小麦叶片毛状体中发现 ENPs 的累积,这意味着植物对 ENPs 可能通过分泌作用进行脱毒^[61]。植物能分泌金属螯合物(如铁载体),从而降低 ENPs 释放的金属离子的毒性^[62]。藻类暴露于 ENPs 时胞外聚合物会增加,有利于脱毒作用^[63]。Tan 等^[25]发现水稻的细胞悬浮液中细胞壁抑制 MWCNTs 进入细胞质内,因此推测植物具有自我防御机制,可以通过牺牲一小部分细胞与 NPs 聚集,起到保护其他大部分细胞免受毒害的作用。CNTs 可以与植物细胞壁上的蛋白和多糖作用引起超敏反应^[25-27],这一超敏反应被认为是植物细胞壁阻止 CNTs 进入所做出的防御反应。拟南芥的根系可以分泌粘液在根表面形成果胶凝胶胶囊,能促进或抑制 TiO₂ 复合体进入细胞内^[64]。但是目前关于生物对 ENPs 的解毒机制方面的研究不多,需要深入研究。

2.2 ENPs 在植物体内的吸收、运输和累积及影响因素

植物细胞壁多孔,直径多在 5~20 nm 之间,粒径在此范围内的 ENPs 能够直接通过细胞壁。而且 ENPs 也可能引起细胞壁上新孔形成和孔径增加,使更大粒径的 ENPs 也通过细胞壁^[8]。到达细胞膜后,ENPs 可以通过细胞的内吞作用、膜渗透作用、或通过载体蛋白和离子通道等运输到细胞内部^[11]。例如,SWCNTs 可以通过液相内吞作用进入烟草细胞^[23]。SWCNTs 能够引起叶肉细胞细胞壁和细胞膜上有氯化铈的沉积和类似内吞的膜结构,这可能是 CNTs 穿过细胞膜的途径之一^[30]。

除了根系,ENPs 也能通过叶片被植物吸收。ENPs 能够通过叶片毛状体或气孔开闭进入叶片内部,并运输到其他组织^[11]。

大多数研究证实了 ENPs 能够在植物体内吸收和运输。MWCNTs 最初位于小麦根系表面,最终穿

透表皮、根毛细胞壁和根冠^[65]。C₇₀ 容易被水稻根系吸收并转运到地上部分,同时 C₇₀ 也能从叶片通过韧皮部向根系运输^[28]。C₇₀ 可以堵塞洋葱细胞壁孔隙,很难进入细胞内部,而粒径更小的富勒醇(C₆₀(OH)₂₀)可以聚集于细胞壁和细胞膜之间,靠近表皮细胞壁^[66],这说明富勒醇运输是通过质外体途径进行的。有意思的是,C₇₀ 处理的水稻植株的籽粒收获后再次种植,在二代植株的叶片中仍然发现含量很低的 C₇₀,这意味着 C₇₀ 能够会进入下一代^[28]。

植物的种类、生长条件尤其是栽培基质显著影响 ENPs 的吸收和累积。当外源 CeO₂ NPs (7 nm) 增加时,大豆、紫花苜蓿、玉米和西红栳的幼苗均可以累积 Ce。有趣的是,当 CeO₂ 浓度为 4 000 mg·L⁻¹ 时,不同植物中的 Ce 含量存在显著差异(玉米约为 300,大豆 462,西红柿 4 000,紫花苜蓿 6 000 mg·kg⁻¹ 干重)^[21,35],这或许可以用不同的根系结构以及 ENPs 与根系分泌物之间的理化反应来解释。利用 X 射线吸收近边结构分析证实了植物根系中 CeO₂ NPs 的存在,但到底是被吸收于根内,还是被根毛或分泌物所固持,尚不清楚。在水培条件下,45.5% 的 Fe₃O₄ NPs (20 nm) 累积在印度南瓜(*Cucurbita maxima*) 根内,仅有 0.6% 在叶中^[67],在沙培条件下吸收减少,在土培条件下没有发现吸收现象。这可能是因为 Fe₃O₄ NPs 容易被吸附到土壤或沙粒上。更有趣的是,发现利玛豆对 Fe₃O₄ NPs 没有吸收^[67],这说明植物的种类也是影响植物对 ENPs 吸收的重要因素。同样是在水培条件下,25 nm Fe₃O₄ NPs 能诱导对多年生黑麦草和灰籽南瓜(*Cucurbita mixta*) 的氧化胁迫,SOD 酶和过氧化氢酶活性显著增加,膜脂过氧化增加,但没有发现两种植物吸收 25 nm Fe₃O₄ NPs 的现象^[68]。这可能与 Fe₃O₄ NPs 的粒径有关,大的 ENPs 很难通过细胞壁和细胞膜。

ENPs 的种类、浓度和表面性质影响植物的吸收、运输和累积。水稻幼苗根系中的 C₇₀ 含量高于叶片和茎;C₇₀ 可能随养分和水分通过木质部进入叶片;对于成熟的水稻植株,C₇₀ 主要聚集于茎的维管系统内部或附近以及叶中,但在根系中没有被发现;这证实了 C₇₀ 可以由根系运输到地上部分;水稻对于 MWCNTs 则没有明显的吸收^[28]。Cu NPs 能被吸收和累积于绿豆和小麦体内,且植物组织内 NPs 含量与基质(琼脂)中的 Cu NPs 含量呈线性相关,其在植物组织中的聚集状态也受基质含量影响^[47]。大豆植株吸收的 Zn 在 ZnO NPs 浓度为 500 mg·L⁻¹ 时

最高,这可能是由于在此浓度时 ZnO NPs 还没有发生聚集,而在更高浓度时 ($1\ 000 \sim 4\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ZnO NPs 聚集成了团状,难以通过细胞壁;同时,X射线吸收光谱分析发现植物组织中存在 Zn^{2+} ,但是更像醋酸锌或硝酸锌,而非 ZnO NPs,因此不能确定植物组织中的 Zn^{2+} 是否来自于 ZnO NPs^[21]。Parsons 等^[69]调查了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ NPs (8.7 nm) 在牧豆树苗中的吸收和转运,X射线近边吸收光谱分析显示未包覆的 NPs 出现在地上部分和根系中,但是柠檬酸盐包覆的 NPs 只出现在根系中,植物大小和叶绿素含量都未受 NPs 处理的影响。

NPs 易于累积在哪儿呢?超细 TiO_2 (<5 nm) 和茜素磺酸钠复合体可以被拟南芥植株吸收和转运到特定的组织和细胞结构(主要是液泡和细胞核)中^[64]。SWCNTs 可以沉积在烟草细胞的液泡或胞间连丝中^[23]。Ag NPs 可以累积于紫花苜蓿根中细胞器的表面^[59],也可以累积在苜蓿的茎中^[57]。40 nm 的 Ag NPs 可以被拟南芥根系吸收并转运到地上部,但大部分是附着在根冠上,有一部分是累积在根冠柱内^[22]。

ENPs 既可以短距离运输,也可以长距离运输。施于南瓜叶柄的碳包覆 Fe NPs 只在附近的表皮细胞中,而没有转运到其他部位^[70],作者认为这种运输可能主要是短距离运输。胶体溶液中的纳米晶体 ($\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$) 可以被蝴蝶兰和拟南芥根系吸收并向叶片中运输^[71],这证实了 ENPs 可以进入根系中柱,然后进行长距离运输到达地上部分。碳包覆 NPs 能够形成生物兼容磁流体,易于穿透植物根系,并在 24 h 内到达中柱,随木质部导管中的蒸腾流运输到植物地上部分^[61]。

少数研究发现 ENPs 主要吸附在植物根系表面,并没有被吸收或运输到其他部位^[31,72]。Ag NPs 处理的印度芥菜没有累积任何形态的 Ag^[73]。 TiO_2 NPs (30 nm) 可以通过影响细胞壁的孔隙抑制质外体流,从而抑制玉米叶片生长和呼吸;但是没有观察到 TiO_2 进入根细胞内部,原因是 ENPs 粒径大于细胞壁孔径(6.6 nm)^[46]。喷雾或悬浮态的 CeO_2 NPs 可以被玉米叶片吸收,但是并不能被运输到新叶或其他部位^[72]。这说明 NPs 的吸收和转运与 NPs 种类有关。

3 研究展望

综上所述,尽管 ENPs 与植物之间相互关系的研究较多,但由于 ENPs 的种类繁多且性质各异,其

相互作用尚未明确,未来需要在多个方面深入研究。

(1) 首先,开发方便可行的 ENPs 检测和分析技术,明确 ENPs 在植物中的形态和分布情况。这是纳米生物效应研究中的前提之一。对某些金属 NPs,由于其检测手段的限制,其毒性是否由 NPs 引起的往往不易确定。

(2) 需要在分子和基因水平深入研究 ENPs 的毒性机制和植物的解毒机制,如 ENPs 胁迫下相关基因的表达和调节,不同种类和基因型植物的纳米敏感性。

(3) 研究 ENPs 土壤中的环境行为及其影响因素,如在不同土壤环境中的溶解/沉淀、吸附/解吸、氧化/还原及向其他水体和大气环境中的迁移。

(4) 研究土壤理化性质对 ENPs 毒性、植物吸收和累积的影响,如土壤养分、有机质含量、pH、土壤水分和矿物等,这些因素不仅影响 ENPs 的有效性,同时也影响植物的生长状况和对 ENPs 的耐性。

(5) 研究土壤微生物和土壤动物等对于植物吸收和累积 ENPs 的影响。土壤微生物对于改善植物养分、增强植物抗病性等具有重要作用,也为某些土壤动物提供食物,对于土壤生态系统的稳定和健康至关重要。很多金属 NPs 具有抗细菌和真菌的活性,一旦进入土壤环境,很可能对土壤中的微生物和共生体产生毒害作用,继而威胁整个生态系统的稳定。有研究发现丛枝菌根真菌有助于芦苇和黄芩蒲在根土界面形成 Cu NPs^[74],这意味着丛枝菌根真菌可能对植物的解毒机制有重要影响。

(6) 研究 ENPs 的生物富集和生物放大效应,研究 ENPs 在植物(尤其是农作物)可食部分的残留和影响因素,及其在土壤-植物-动物食物链中的传递,评估其健康风险。

(7) 从植物个体、群落和生态系统等层次研究 ENPs 的生物效应,尤其是 ENPs 对生态系统的影响。

(8) 目前的毒性测试多是短期的种子萌发和根系伸长试验,需要研究 ENPs 的长期毒性。

(9) 需要开发细胞和基因水平的 ENPs 毒性指示物。

参考文献:

- [1] Service R F. Nanomaterials show signs of toxicity [J]. Science, 2003, 300(5617): 243
- [2] Brumfiel G. Nanotechnology: A little knowledge... [J]. Nature, 2003, 424(6946): 246-248

- [3] Service R F. Nanotoxicology. Nanotechnology grows up [J]. Science, 2004, 304(5678): 1732–1734
- [4] Maynard A D, Aitken R J, Butz T, et al. Safe handling of nanotechnology [J]. Nature, 2006, 444(7117): 267–269
- [5] Nel A, Xia T, Maedler L, et al. Toxic potential of materials at the nanolevel [J]. Science, 2006, 311(5761): 622–627
- [6] 章军, 杨军, 朱心强. 纳米材料的环境和生态毒理学研究进展[J]. 生态毒理学报, 2006, 1(4): 350–356
Zhang J, Yang J, Zhu X Q. The advancement of environmental and ecotoxicological research of nanomaterials [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2006, 1(4): 350–356 (in Chinese)
- [7] Klaine S J, Alvarez P J J, Batley G E, et al. Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(9): 1825–1851
- [8] Navarro E, Baun A, Behra R, et al. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi [J]. Ecotoxicology, 2008, 17(5): 372–386
- [9] 白伟, 张程程, 姜文君, 等. 纳米材料的环境行为及其毒理学研究进展[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(2): 174–182
Bai W, Zhang C C, Jiang W J, et al. Progress in studies on environmental behaviors and toxicological effects of nanomaterials [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2009, 4(2): 174–182 (in Chinese)
- [10] Bernhardt E S, Colman B P, Hochella M F Jr, et al. An ecological perspective on nanomaterial impacts in the environment [J]. Journal of Environmental Quality, 2010, 39(6): 1954–1965
- [11] Nair R, Varghese S H, Nair B G, et al. Nanoparticulate material delivery to plants [J]. Plant Science, 2010, 179(3): 154–163
- [12] 王震宇, 赵建, 李娜, 等. 人工纳米颗粒对水生生物毒性效应及其机制研究进展[J]. 环境科学, 2010, 31(6): 1409–1418
Wang Z Y, Zhao J, Li N, et al. Review of ecotoxicity of and mechanism of engineered nanoparticles to aquatic organisms [J]. Environmental Science, 2010, 31(6): 1409–1418 (in Chinese)
- [13] Judy J D, Unrine J M, Bertsch P M. Evidence for biomagnification of gold nanoparticles within a terrestrial food chain [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(2): 776–781
- [14] Rico C M, Majumdar S, Duarte Gardea M, et al. Interaction of nanoparticles with edible plants and their possible implications in the food chain [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(8): 3485–3498
- [15] Ma L L, Liu C, Qu C X, et al. Rubisco activase m RNA expression in spinach: Modulation by nano anatase treatment [J]. Biological Trace Element Research, 2008, 122(2): 168–178
- [16] Khodakovskaya M, Dervishi E, Mahmood M, et al. Carbon nanotubes are able to penetrate plant seed coat and dramatically affect seed germination and plant growth [J]. ACS Nano, 2009, 3(10): 3221–3227
- [17] Khodakovskaya M V, de Silva K, Nedosekin D A, et al. Complex genetic, photothermal, and photoacoustic analysis of nanoparticle plant interactions [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2011, 108(3): 1028–1033
- [18] Sheykhbaglou R, Sedghi M, Shishevan M T, et al. Effects of nano-iron oxide particles on agronomic traits of soybean [J]. Notulae Scientia Biologicae, 2010, 2(2): 112–113
- [19] 刘秀梅, 张夫道, 冯兆滨, 等. 纳米氧化铁对花生生长发育及养分吸收影响的研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(4): 551–555
Liu X M, Zhang F D, Zhang S Q, et al. Effects of nano ferric oxide on the growth and nutrients absorption of peanut [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2010, 11(4): 551–555 (in Chinese)
- [20] Lee C W, Mahendra S, Zodrow K, et al. Developmental phytotoxicity of metal oxide nanoparticles to *Arabidopsis thaliana* [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, 29(3): 669–675
- [21] Lopez Moreno M L, De La Rosa G, Hernandez Viezcas J A, et al. Evidence of the differential biotransformation and genotoxicity of ZnO and CeO₂ nanoparticles on soybean (*Glycine max*) plants [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(19): 7315–7320
- [22] Ma X, Geiser Lee J, Deng Y, et al. Interactions between engineered nanoparticles (ENPs) and plants: Phytotoxicity, uptake and accumulation [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(16): 3053–3061
- [23] Liu Q, Chen B, Wang Q, et al. Carbon nanotubes as molecular transporters for walled plant cells [J]. Nano Letters, 2009, 9(3): 1007–1010
- [24] Stampoulis D, Sinha S K, White J C. Assay dependent phytotoxicity of nanoparticles to plants [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(24): 9473–9479
- [25] Tan X, Fugetsu B. Multi walled carbon nanotubes interact with cultured rice cells: Evidence of a self defense response [J]. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2007, 3(3): 285–288
- [26] Tan X, Lin C, Fugetsu B. Studies on toxicity of multi walled carbon nanotubes on suspension rice cells [J]. Carbon, 2009, 47(15): 3479–3487

- [27] Lin C , Fugetsu B , Su Y , et al. Studies on toxicity of multi walled carbon nanotubes on *Arabidopsis* T87 suspension cells [J]. *Journal of Hazardous Materials* ,2009 ,170(2-3) : 578 – 583
- [28] Lin S , Reppert J , Hu Q , et al. Uptake , and transmission of carbon nanomaterials in rice plant [J]. *Small* , 2009 , 5 (10) : 1128 – 1132
- [29] Begum P , Ikhtari R , Fugetsu B. Graphene phytotoxicity in the seedling stage of cabbage , tomato , red spinach , and lettuce [J]. *Carbon* , 2011 , 49(12) : 3907 – 3919
- [30] Shen C X , Zhang Q F , Li J , et al. Induction of programmed cell death in *Arabidopsis* and rice by single wall carbon nanotubes [J]. *American Journal of Botany* , 2010 , 97(10) : 1602 – 1609
- [31] Lin D , Xing B. Root uptake and phytotoxicity of ZnO nanoparticles [J]. *Environmental Science & Technology* , 2008 , 42(15) : 5580 – 5585
- [32] Kumari M , Khan S S , Pakrashi S , et al. Cytogenetic and genotoxic effects of zinc oxide nanoparticles on root cells of *Allium cepa* [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2011 , 190 (1-3) : 613 – 621
- [33] 王振红 , 罗专溪 , 颜昌苗 , 等. 纳米氧化锌对绿豆芽生长的影响 [J]. *农业环境科学学报* , 2011 , 30(4) : 619 – 624
Wang Z H , Luo Z X , Yan C Z , et al. Effects of nano-ZnO particles on the growth of green bean sprouts [J]. *Journal of Agro—Environment Science* , 2011 , 30(4) : 619 – 624 (in Chinese)
- [34] Mahajan P , Dhole S K , Khanna A S. Effect of nano ZnO particle suspension on growth of mung (*Vigna radiata*) and Gram (*Cicer arietinum*) seedlings using plant agar method [J]. *Journal of Nanotechnology* , 2011 , Article ID 696535 , doi: 10. 1155/2011/696535
- [35] Lopez Moreno M L , De La Rosa G , Hernandez Viezcás J A , et al. X-ray absorption spectroscopy (XAS) corroboration of the uptake and storage of CeO₂ nanoparticles and assessment of their differential toxicity in four edible plant species [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , 2010 , 58(6) : 3689 – 3693
- [36] Zhang Z , He X , Zhang H , et al. Uptake and distribution of ceria nanoparticles in cucumber plants [J]. *Metallomics* , 2011 , 3(8) : 816 – 822
- [37] Ghosh M , Bandyopadhyay M , Mukherjee A. Genotoxicity of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles at two trophic levels: Plant and human lymphocytes [J]. *Chemosphere* , 2010 , 81 (10) : 253 – 1262
- [38] Hardman R. A toxicologic review of quantum dots: Toxicity depends on physicochemical and environmental factors [J]. *Environmental Health Perspectives* , 2006 , 114(2) : 165 – 172
- [39] Kumari M , Mukherjee A , Chadrasekaran N. Genotoxicity of silver nanoparticle in *Allium cepa* [J]. *Science of the Total Environment* , 2009 , 407(19) : 5243 – 5246
- [40] Babu K , Deepa M , Shankar S G , et al. Effect of nano silver on cell division and mitotic chromosomes: A prefatory siren [J]. *The Internet Journal of Nanotechnology* , 2008 , 2(2) : 197 – 202
- [41] Yin L , Cheng Y , Espinasse B , et al. More than the ions: The effects of silver nanoparticles on *Lolium multiflorum* [J]. *Environmental Science & Technology* , 2011 , 45(6) : 2360 – 2367
- [42] Speranza A , Leopold K , Maier M , et al. Pd-NPs cause increased toxicity to kiwifruit pollen compared to soluble Pd(II) [J]. *Environmental Pollution* , 2010 , 158(3) : 873 – 882
- [43] Keller A A , Wang H , Zhou D , et al. Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices [J]. *Environmental Science & Technology* , 2010 , 44(6) : 1962 – 1967
- [44] Yang L , Watts D J. Particle surface characteristics may play an important role in phytotoxicity of alumina nanoparticles [J]. *Toxicology Letters* , 2005 , 158(2) : 122 – 132
- [45] El-Temsah Y S , Joner E J. Impact of Fe and Ag nanoparticles on seed germination and differences in bioavailability during exposure in aqueous suspension and soil [J]. *Environmental Toxicology* , 2010 , 27(1) : 42 – 49
- [46] Asli S , Neumann M. Colloidal suspensions of clay or titanium dioxide nanoparticles can inhibit leaf growth and transpiration via physical effects on root water transport [J]. *Plant , Cell & Environment* , 2009 , 32(5) : 577 – 584
- [47] Lee W , An Y , Yoon H , et al. Toxicity and bioavailability of copper nanoparticles to the terrestrial plants mung bean (*Phaseolus radiatus*) and wheat (*Triticum awstivum*) : Plant uptake for water insoluble nanoparticles [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry* , 2008 , 27(9) : 1915 – 1921
- [48] Ma X , Wang C. Fullerene nanoparticles affect the fate and uptake of trichloroethylene in phytoremediation systems [J]. *Environmental Engineering Science* , 2010 , 27(11) : 989 – 992
- [49] Canas J E , Long M , Nations S , et al. Effects of functionalized and nonfunctionalized single walled carbon nanotubes on root elongation of select crop species [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry* , 2008 , 27(9) : 1922 – 1931
- [50] Shah V , Belozero I. Influence of metal nanoparticles on the soil microbial community and germination of lettuce seeds [J]. *Water , Air and Soil Pollution* , 2009 , 197(1-4) : 143 – 148
- [51] Murashov V. Comments on "Particle surface characteristics may play an important role in phytotoxicity of alumina nanop-

- articles" by Yang L , Watts D J. *Toxicol. Lett.* 2005 , 158 , 122-132 [J]. *Toxicology Letters* , 2006 , 164(2) : 185-187
- [52] 金盛杨,王玉军,汪鹏,等. 不同培养介质中纳米氧化铜对小麦毒性的影响[J]. *生态毒理学报* 2010 , 5(6) : 842-848
- Jin S Y , Wang Y J , Wang P , et al. Influence of culture media on the phytotoxicity of CuO nanoparticles to wheat (*Niticum aestivum* L.) [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology* , 2010 , 5(6) : 842-848 (in Chinese)
- [53] Whitby M , Quirke N. Fluid flow in carbon nanotubes and nanopipes [J]. *Nature Nanotechnology* , 2007 , 2(2) : 87-94
- [54] Adams L K , Lyon D Y , Alvarez P J. Comparative ecotoxicity of nanoscale TiO₂ , SiO₂ , and ZnO water suspensions [J]. *Water Research* , 2006 , 40(19) : 3527-3532
- [55] Apte S C , Rogers N J , Batley G E. Ecotoxicology of manufactured nanoparticles [M]. *Environmental and Human Health Impacts of Nanoparticles* , Wiley Blackwell Publishing Ltd , 2009 , 267-305
- [56] Thakkar K N , Mhatre S S , Parikh R Y. Biological synthesis of metallic nanoparticles [J]. *Nanomedicine* , 2010 , 6(2) : 257-262
- [57] Gardea Torresdey J L , Gomez E , Peralta Videa J , et al. *Alfalfa sprouts* : A natural source for the synthesis of silver nanoparticles [J]. *Langmuir* , 2003 , 19(4) : 1357-1361
- [58] Gardea Torresdey J L , Parsons , J G , Gomez E , et al. Formation and growth of Au nanoparticles inside live alfalfa plants [J]. *Nano Letters* , 2002 , 2(4) : 397-401
- [59] Harris A T , Bali R. On the formation and extent of uptake of silver nanoparticles by live plants [J]. *Journal of Nanoparticle Research* , 2008 , 10(4) : 691-695
- [60] Bali R , Siegle R , Harris A T. Biogenic Pt uptake and nanoparticle formation in *Medicago sativa* and *Brassica juncea* [J]. *Journal of Nanoparticle Research* , 2010 , 12(8) : 3087-3095
- [61] Cifuentes Z , Custardoy L , de la Fuente J M , et al. Absorption and translocation to the aerial part of magnetic carbon coated nanoparticles through the root of different crop plants [J]. *Journal of Nanobiotechnology* , 2010 , 8(1) : 26
- [62] Degryse F , Smolders E , Parker D R. Metal complexes increase uptake of Zn and Cu by plants: Implications for uptake and deficiency studies in chelator buffered solutions [J]. *Plant and Soil* , 2006 , 289(1-2) : 171-185
- [63] Miao A J , Schwehr K , Xu C , et al. The algal toxicity of silver engineered nanoparticles and detoxification by exopolymeric substances [J]. *Environmental Pollution* , 2009 , 157 (11) : 3034-3041
- [64] Kurepa J , Paunesku T , Vogt S , et al. Uptake and distribution of ultrasmall anatase TiO₂ alizarin red S nanoconjugates in *Arabidopsis thaliana* [J]. *Nano Letters* , 2010 , 10(7) : 2296-2302
- [65] Wild E , Jones K C. Novel method for the direct visualization of *in vivo* nanomaterials and chemical interactions in plants [J]. *Environmental Science & Technology* , 2009 , 43(14) : 5290-5294
- [66] Chen R , Ratnikova , T A , Stone M B , et al. Differential uptake of carbon nanoparticles by plant and mammalian cells [J]. *Small* , 2010 , 6(5) : 612-617
- [67] Zhu H , Han J , Xiao J Q , et al. Uptake , translocation , and accumulation of manufactured iron oxide nanoparticles by pumpkin plants [J]. *Journal of Environmental Monitoring* , 2008 , 10(6) : 713-717
- [68] Wang H , Kou X , Pei Z , et al. Physiological effects of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles on perennial ryegrass (*Lolium perenne* L.) and pumpkin (*Cucurbita mixta*) plants [J]. *Nanotoxicology* , 2011 , 5(1) : 30-42
- [69] Parsons J G , Lopez M L , Gonzalez C M , et al. Toxicity and biotransformation of uncoated and coated nickel hydroxide nanoparticles on mesquite plants [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry* , 2010 , 29(5) : 1146-1154
- [70] Corredor E , Testillano P S , Coronado M J , et al. Nanoparticle penetration and transport in living pumpkin plants: *In situ* subcellular identification [J]. *BMC Plant Biology* , 2009 , 9: 45
- [71] Hirschmoller A , Nordmann J , Ptacek P , et al. *In vivo* imaging of the uptake of unconversion nanoparticles by plant roots [J]. *Journal of Biomedical Nanotechnology* , 2009 , 5 (3) : 278-284
- [72] Birbaum K , Brogioli R , Schellenberg M , et al. No evidence for cerium dioxide nanoparticle translocation in maize plants [J]. *Environmental Science & Technology* , 2010 , 44(22) : 8718-8723
- [73] Haverkamp R G , Marshall A T. The mechanism of metal nanoparticle formation in plants: Limits on accumulation [J]. *Journal of Nanoparticle Research* , 2009 , 11(6) : 1453-1463
- [74] Manceau A , Nagy K L , Marcus M A , et al. Formation of metallic copper nanoparticles at the soil root interface [J]. *Environmental Science & Technology* , 2008 , 42(5) : 1766-1772