

张莹,陈光才,刘泓. 纳米颗粒的土壤环境行为及其生态毒性研究进展[J]. 江苏农业科学,2018,46(13):8-12.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.13.002

纳米颗粒的土壤环境行为及其生态毒性研究进展

张莹^{1,2}, 陈光才², 刘泓¹

(1. 福建农林大学资源与环境学院, 福建福州 350002; 2. 中国林业科学研究院亚热带林业研究所, 浙江杭州 311400)

摘要:随着纳米科技的快速发展以及纳米产品的大量普及,纳米颗粒的土壤环境行为及其生态毒性逐渐成为国内外研究学者关注的热点。本文综述了近几年来纳米颗粒在土壤中的环境行为及生态毒性等方面的研究进展,揭示了纳米颗粒对土壤微生物的影响方式、对植物的致毒机制以及在食物链中的营养转移状况。本文将土壤、土壤微生物、植物、动物作为整体,系统地分析了纳米颗粒在环境中的迁移与变化状况及其对植物的致毒机制,并对此作出了分析和总结,指出未来纳米颗粒的研究方向。

关键词:纳米颗粒;土壤;土壤微生物;植物;营养转移;研究进展

中图分类号: X131.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)13-0008-05

纳米材料是指结构单元尺寸在三维空间内至少有一维处于纳米尺度范围(1~100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料。随着纳米技术在世界范围内迅速发展,各种各样的纳米材料被人们开发和生产出来。目前,纳米材料已经被广泛应用于电子、医药、光学、生物医药、建筑、环保、化妆品、能源、记忆材料学等各领域^[1]。据报道,目前纳米产品产量达1 300 t,预计到2020年前后将达到58 000 t^[2]。

虽然纳米材料为我们的生活带来了许多便利,但由于纳米材料的独特性质,使其能够很容易地进入细胞,并对微生物、植物、动物产生毒性效应。目前,大量的研究表明,纳米颗粒会对生物产生毒性效应。Zhao 等研究表明,氧化铜(CuO)纳米颗粒能够引起大肠杆菌的膜损伤^[3]。Ramsden 等研究发现,随着二氧化钛(TiO₂)纳米颗粒胁迫时间的增加,斑马鱼细胞的存活率逐渐降低^[4]。纳米颗粒作为一种潜在的有害物质,是否会对生态环境产生影响以及对环境的影响程度已成为国际上的研究热点。

1 纳米颗粒在土壤中的环境行为

由于纳米技术的广泛应用,纳米颗粒进入环境的途径是复杂多样的。目前纳米颗粒主要通过污水污泥处理的方式进入土壤^[5]。纳米颗粒在土壤中的环境行为十分复杂,这在生态系统中是一个非常值得关注的问题。

1.1 纳米颗粒在土壤中的迁移与转化

纳米颗粒特性影响纳米颗粒行为,包括纳米颗粒团聚和聚合、纳米颗粒的物理性质(形状和粒径)、化学性质如表面酸基官能团、表面吸附和金属及金属氧化物的溶解能力。土壤中有多种复杂介质,会直接影响纳米颗粒的环境行为。如

土壤水中的腐殖酸能吸附到纳米颗粒表面,影响纳米颗粒的稳定性。土壤pH值和离子强度也会影响纳米颗粒在土壤中的环境行为。Fang 等研究表明,土壤溶液中二氧化钛纳米颗粒的聚合程度与有机质和黏土的含量呈负相关,与离子强度、Zeta 电位和pH值呈正相关^[6]。

纳米颗粒一旦进入土壤,将与丰富的有机配体相互作用,发生一系列环境转化。土壤中的有机质可以吸附纳米颗粒并改变其分散性和稳定性,进而影响其生物有效性和生物毒性。土壤的吸附行为和纳米颗粒的稳定性直接影响纳米颗粒的移动、去向和毒性。胡敏酸会使吸附在表面的颗粒整体带负电荷^[7],增加颗粒的稳定性,减少纳米颗粒的聚集和沉淀^[6,8]。表面电荷的改变会减弱细胞膜对纳米颗粒的亲合力,从而降低其生物利用度^[9]。Chen 等揭示了包被不同物质的富勒烯的生物行为和毒性都会发生改变,如包被溶解有机物的C70通过脂质双分子层易通过内吞作用与原生质体发生反应^[10]。Ma 等研究了土壤中的纳米颗粒和并存的其他物质对生物体的毒性效应,发现植物体中含有富勒烯时,三氯乙烯的吸收量会明显提高^[11]。另外,有机质对金属纳米颗粒释放离子的络合,改变了纳米颗粒及离子浓度,间接影响纳米颗粒和金属离子对生物的毒性。Wang 等发现富里酸(FA)增强了CuO纳米颗粒对铜绿微囊藻的毒性^[12],但Zhao 等发现FA减小了CuO纳米颗粒对大肠杆菌细胞膜的损伤^[3]。有机质对纳米颗粒生物毒性的影响非常复杂,目前研究的体系集中于水体,在土壤方面较少涉及,需要进一步研究。

1.2 纳米颗粒对土壤性质的影响

纳米颗粒进入土壤后,会对土壤pH值、酶、有机质等产生影响。孟萍发现纳米颗粒暴露下土壤pH值会随着暴露时间的增加而降低,不同浓度纳米颗粒暴露下土壤总碳浓度随暴露时间的增加而升高;而土壤氨态氮浓度逐渐降低,细菌数量逐渐增加^[13]。纳米颗粒对土壤酶活性的影响主要与纳米材料有关。Du 等发现纳米TiO₂和氧化锌(ZnO)抑制了土壤蛋白酶、过氧化氢酶和过氧化物酶的活性,而对脲酶活性没有影响^[14]。Joško 等研究了纳米ZnO、氧化铬(Cr₂O₃)、CuO、镍(Ni)对2种不同理化性质的土壤中脱氢酶、脲酶、酸性磷酸

收稿日期:2017-01-29

基金项目:国家自然科学基金(编号:31470619);中央级公益性科研院所基金(编号:RISF2013001、RISFZ-2016-17)。

作者简介:张莹(1990—),女,山东寿光人,硕士研究生,研究方向为农业环境保护。E-mail:zdzz1209@163.com。

通信作者:陈光才,博士,研究员,主要从事污染环境的生态修复研究。E-mail:guangaichen@sohu.com。

酶、碱性磷酸酶活性的影响,发现纳米颗粒对酶活性有抑制或促进作用,具体影响与纳米颗粒的类型、大小、与土壤作用的时间、土壤类型、酶类型有关^[15]。Cullen 等发现,纳米零价铁可以提高粉沙壤土中脱氢酶的活性^[16]。Kim 等发现,纳米锌(Zn)、纳米 ZnO 能抑制土壤脱氢酶、 β -葡萄糖苷酶和酸性磷酸酶的活性^[17]。

1.3 纳米颗粒对土壤微生物的影响

土壤微生物是在土壤中的细菌、真菌、放线菌和藻类等微

生物的总称,是土壤生态系统的敏感生物指标。土壤微生物驱动土壤物质和能量循环,对生态系统的稳定发挥重要作用。纳米材料进入土壤后,必然会对土壤微生物及其相关特性产生影响。

一些研究初步揭示了不同的纳米材料对土壤微生物群落产生的不同影响,发现即使是同一纳米材料,在不同浓度、不同粒径下产生的效应也不尽相同,而且这种影响还与土壤类型有关(表 1)。

表 1 纳米颗粒对土壤微生物的影响

| 纳米颗粒 | 微生物 | 效应 | 文献 |
|--------------------------------|------------------|---|------|
| Ag、Cu、Si | 北极土壤微生物群落 | 纳米 Cu 和纳米 Si 对极地土壤微生物没有显著影响,而纳米 Ag 抑制了大多数细菌的生长,尤其对某些固氮菌有显著的抑制作用 | [18] |
| TiO ₂ 、ZnO | | 降低了土壤微生物量及群落多样性,并改变了土壤微生物群落组成,且相同剂量的纳米 ZnO 比纳米 TiO ₂ 对微生物量和微生物群落结构的影响更强烈 | [19] |
| 富勒烯 | 大肠杆菌和芽孢杆菌 | 相对低浓度的富勒烯对原核生物有抑制效应,使其生长减缓,有氧呼吸率下降 | [20] |
| 碳纳米管 | 铜绿假单胞菌和枯草芽孢杆菌 | 使土壤中的铜绿假单胞菌和枯草芽孢杆菌失去活性 | [21] |
| Fe ₃ O ₄ | | 增加土壤细菌的丰富度,不会影响土壤细菌群落结构,使生态环境保持相对稳定 | [22] |
| TiO ₂ | 氨化细菌、硝化细菌、自生固氮菌等 | 对土壤中氨化细菌、硝化细菌、自生固氮菌的生物量和铵态氮、硝态氮、微生物量氮的产生有抑制作用,纳米颗粒与土壤的接触时间越长,抑制率越小 | [23] |

综合前人研究发现,纳米颗粒对土壤微生物的影响方式主要是以下几个方面:(1)纳米颗粒自身的毒性直接对土壤微生物产生影响;(2)改变土壤中危害土壤微生物的毒素或营养物质的生物利用度;(3)与天然有机化合物相互作用引起的间接效应;(4)与有毒有机物相互作用,增加或减轻其他有机物对土壤微生物的毒性^[24]。

2 纳米颗粒对植物的毒性效应

植物是生态系统的必要组成部分,关注纳米颗粒与植物的相互作用对评价纳米技术对环境的影响至关重要。

2.1 纳米颗粒对植物生长的影响

研究发现,在不同生长阶段,纳米颗粒对植物的影响不同。在植物种子发芽和根伸长阶段,纳米颗粒对植物生长产生抑制作用,抑制种子发芽和根的伸长^[25-27]。但抑制程度有差别,这可能是由于纳米颗粒的水力半径不同,且能够在水中溶解并释放金属离子^[25]造成的,而不同金属离子对植物的毒性效应也有差异。

由表 2 可知,在植物的生长阶段,纳米颗粒对植物影响的表现不同:(1)同种纳米颗粒对不同植物的影响不同。纳米 TiO₂ 能够抑制玉米根系的水分运输,抑制玉米叶片生长和蒸腾作用^[28],但却可以促进菠菜的光合作用,并提高其根和叶片的固氮能力^[29]。Lee 等研究发现,小麦比绿豆对纳米 Cu 更敏感,而且纳米 Cu 在小麦中的积累量多于在绿豆中的,其原因可能是 2 种植物的根系结构不同。小麦的根系薄而多,比表面积大,有助于纳米 Cu 更多地渗透并积累在根细胞中^[30]。(2)不同浓度的纳米颗粒对同种植物的影响不同。刘涛等研究发现,在低浓度 CuO 纳米颗粒胁迫下,水稻幼苗根系防御系统被激活,产生应激反应,并通过提高(或维持)根系活力、总吸收面积或活跃吸收面积,加快新陈代谢,为防御系统抵御污染胁迫提供能量,同时加快污染物的生物转运,从而缓解污染物胁迫造成的损害^[32]。然而,在高浓度 CuO 纳米颗粒胁迫下,水稻幼苗根系受到严重损伤,难以构建有效的

防御机制抵御胁迫,吸收、代谢能力严重受阻,根系活力和总吸收面积显著下降。(3)纳米颗粒表面特征不同,对植物的影响也有差异,Yang 等研究发现,没有包被菲的纳米铝(Al)能够使玉米、黄瓜、大豆、胡萝卜、甘蓝这 5 种植物根系伸长受抑制,而包被菲的纳米 Al 的抑制作用会明显减少,其原因可能是由于纳米颗粒表面的羟基自由基被菲的包被破坏,从而改变了纳米 Al 表面的特性^[27]。

植物的形态和微观结构也会受纳米颗粒的影响。水溶性富勒烯会影响植物根冠细胞生长素的分布,使根细胞生长素传递受阻,伸长区表皮细胞受到破坏并使分生区细胞发生分裂,使纺锤体变得不对称,根尖细胞活性降低^[30]。

2.2 纳米颗粒的致毒机制

纳米颗粒在细胞、蛋白、分子、基因、生物个体及群落水平上对植物产生影响。弄清楚纳米颗粒对植物的致毒机制并在整体水平上评估纳米颗粒的生态风险十分必要。

纳米颗粒的毒性主要取决于纳米颗粒自身的性质,主要体现在图 1 中的几个方面:(1)金属纳米颗粒释放毒性物质如重金属离子。大多数金属纳米颗粒在水中都有一定溶解性,能够释放金属离子,对植物产生毒害。Stampoulis 等研究纳米 Ag 对西葫芦幼苗期的毒性时发现,纳米 Ag 释放的离子对植物生长有很大的毒害作用^[34]。Dimkpa 等发现 CuO 和 ZnO 纳米颗粒能够释放金属离子,引起氧化胁迫,抑制小麦生长^[35]。(2)纳米颗粒通过吸附或静电作用附着于细胞壁表面并聚集在一起,产生遮蔽效应,从而降低植物吸收营养物质的能力,抑制植物的光合作用。此外,附着在细胞膜表面之后,纳米颗粒会堵塞离子通道,干扰营养物质的运输和离子交换^[36]。(3)纳米颗粒能够进入植物体内,破坏细胞膜的完整性,与生物大分子结合而对细胞产生影响。当纳米颗粒粒径小于 10 nm 时,能够直接通过细胞膜,核膜孔径以及离子通道等直接进入细胞内;当纳米颗粒的粒径大于 10 nm 时,纳米颗粒能够通过主动运输、吞噬作用或直接破坏细胞膜完整性进入植物体内^[37]。Liu 等经研究发现,C₇₀[C(COOH)₂]₄₋₈会对

表 2 纳米颗粒对植物生长发育的影响

| 阶段 | 纳米颗粒 | 植物 | 影响 | 文献 |
|------------|---|-----------------|--|------|
| 种子发芽和根伸长阶段 | SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Fe ₃ O ₄ 、ZnO | 拟南芥 | 4 种纳米颗粒都会不同程度地抑制种子发芽和根伸长, 纳米 ZnO 的毒性最强 | [25] |
| | Ag | 拟南芥 | 拟南芥幼苗的根伸长有明显的减小, 而且根冠变为浅褐色 | [26] |
| | Al | 玉米、黄瓜、大豆、胡萝卜、甘蓝 | 没有包被菲的纳米 Al 可使玉米、黄瓜、大豆、胡萝卜、甘蓝这 5 种植物的根系伸长受到抑制, 而包被菲的纳米 Al 的抑制作用会明显减小 | [27] |
| 植物生长阶段 | TiO ₂ | 菠菜 | 增强菠菜的光合作用并提高根和叶片的固氮能力 | [28] |
| | | 玉米 | 抑制根系水分运输、叶片生长和蒸腾作用 | [29] |
| | TiO ₂ 、ZnO | 小麦 | 减少小麦的产量并改变土壤酶的活性, 这种影响与纳米颗粒的暴露时间、粒径大小等有关 | [14] |
| | Cu | 绿豆、小麦 | 抑制绿豆、小麦幼苗的生长速率, 这种抑制作用小麦更加敏感, 纳米颗粒在小麦中的积累多于绿豆中的 | [30] |
| | ZnO | 黑麦草 | 黏附在黑麦草幼苗根表面, 减少黑麦草幼苗的生物量, 使根尖发生萎缩, 根表皮、皮层细胞有空泡 | [31] |
| | CuO | 水稻 | 在低浓度 CuO 纳米颗粒胁迫下, 水稻幼苗根系能够缓解污染物胁迫造成的损害; 在高浓度 CuO 纳米颗粒胁迫下, 水稻幼苗根系活力和总吸收面积显著下降 | [32] |
| | Al | 黑麦草和豆类 | 在一定浓度范围内对植物的生长无明显抑制作用, 但黑麦草的叶片中 Al 显著增加 | [33] |

拟南芥根伸长产生抑制作用, 并在分子水平上揭示了 C₇₀[C(COOH)₂]₄₋₈ 对植物产生的毒性效应: 导致细胞分裂紊乱、生长激素干扰、线粒体失活和微管组织破坏^[38]。(4) 纳米颗粒通过诱导生成活性氧, 使细胞遭受氧化胁迫, 导致膜脂质过氧化、线粒体损伤、蛋白质变质、DNA 损伤等。刘涛等对纳米氧化铜胁迫下的水稻根系的研究发现, 纳米氧化铜易被

水稻幼苗根系吸附、吸收, 且其表面存在缺陷, 易形成电子 - 空穴对, 诱导活性氧化物 (ROS) 在水稻幼苗根系表面及体内产生, 从而产生纳米效应并致毒^[32]。(5) 纳米颗粒自身具有毒性。王淑玲等研究发现, CuO 纳米颗粒可能进入根内, 并对细胞造成伤害^[39]。CuO 纳米颗粒的毒性效应不单是由溶出的金属离子引起的, 纳米颗粒本身也起了很大的作用。

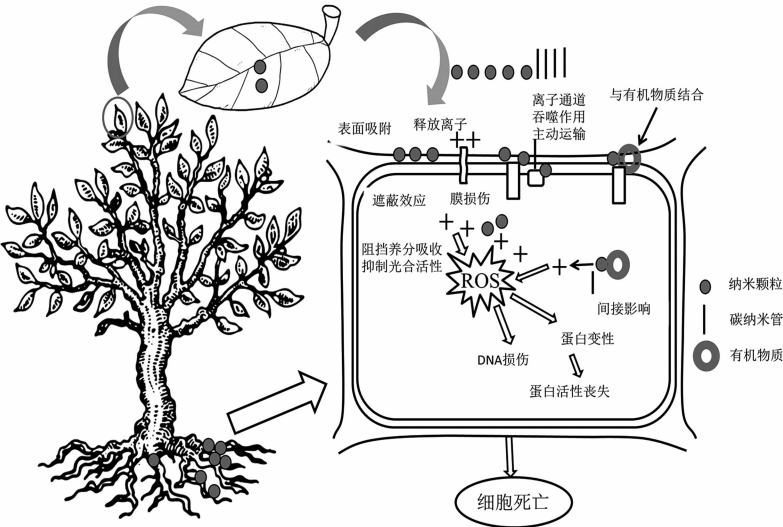


图 1 纳米颗粒的致毒机制

2.3 纳米颗粒在植物体内的积累及在食物链中的转移

植物受到纳米颗粒胁迫时, 研究者们关注的首要问题就是纳米颗粒是否能够进入植物体内, 如何进入植物体内及它们在植物体内如何迁移转运。

许多研究表明植物能够吸收并积累纳米颗粒, 但研究结论仍有不同: (1) 不同植物对同一纳米颗粒的吸收转运状况不同。Zhang 等采用示踪原子法证明了黄瓜幼苗根部能将纳米 CeO₂ 转移到叶片中^[40], 而 Birbaum 等却发现玉米幼苗的根部不能吸收纳米 CeO₂^[41]。(2) 植物对纳米颗粒的积累转运状况与纳米颗粒的浓度有关。López - Moreno 等研究发现,

纳米 ZnO 浓度为 500 mg/L 时, 大豆幼苗体内 Zn 浓度最高。原因可能是在该浓度下, 纳米 ZnO 的分散性最好。在高浓度下, 随着浓度的升高, 纳米 ZnO 团聚性变强, 使大豆幼苗根部细胞的细胞壁孔堵塞, 减少了大豆幼苗对纳米 ZnO 的吸收^[42]。(3) 纳米颗粒在植物体内的形态及位置各不相同。López - Moreno 等通过 X 射线吸收光谱发现, 大豆幼苗体内的 Zn 主要以醋酸锌和硝酸锌的形式存在, 很少以纳米颗粒的形态存在^[42]。而通过扫描电镜观察到在黑麦草中植物根表吸附了很多纳米 ZnO。透射电镜观察黑麦草根细胞横切面发现纳米颗粒主要存在于表皮细胞的细胞质、细胞核、质外体和

植物维管束中^[33]。

近年来,许多研究已经证明纳米颗粒能够在植物中转运和积累(图 2)。植物是营养循环和食物链的关键部分^[43],但关于纳米颗粒在食物链中的研究相对较少,尤其是在营养转移、食物链污染以及生物放大作用这一部分,所以进一步研究纳米颗粒如何在植物食用部分积累和在食物链传递具有重要意义。

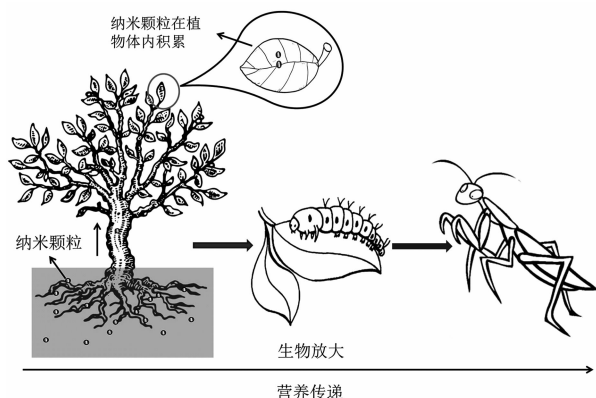


图2 纳米颗粒在环境中的营养转移示意

Holbrook 等发现,硒化镉(CdSe)量子点能够在纤毛原虫体内聚集,并随后转移到掠食性毛虫体内,但这种生物放大效果并不显著^[44]。相比之下,CdSe 量子点能够累积在铜绿假单胞菌体内并被嗜热四膜虫转移和生物放大^[45]。在水生生物中,Conway 等发现,无论 CeO₂ 纳米颗粒在水中还是在浮游植物中,贻贝都能够等量积累 CeO₂ 纳米颗粒^[46]。Zhu 等发现,TiO₂ 纳米颗粒从水蚤转移到斑马鱼中没有形成显著的生物放大作用,但如果直接生活在添加 TiO₂ 纳米颗粒的水中将比通过食用体内含纳米颗粒的斑马鱼对 TiO₂ 纳米颗粒的摄入和积累量还要多^[47]。

目前关于纳米颗粒在植物食物链中营养转移的研究相对较少,对纳米颗粒的生物积累和生物放大作用的研究结果不尽相同。这种结果可能是受试植物种类、纳米颗粒类型和性质以及胁迫条件的不同造成的。Judy 等研究金纳米颗粒从番茄向食草烟草天蛾的转移状况,发现天蛾幼虫体内金纳米颗粒的生物富集因子为 6.2 ~ 11.6,这说明金纳米颗粒在食物链中会被生物放大^[48]。Roche 等研究 La₂O₃ 纳米颗粒与微米颗粒在叶用莴苣中的营养转移,发现蟋蟀体内 La 含量比螳螂体内高 5 ~ 10 倍,生物放大作用并不明显^[43]。不同颗粒在螳螂体内 La 含量的累积量也没有明显差别。综上,纳米颗粒是否会随食物链产生生物放大作用还需要进一步研究。

3 总结及展望

纳米技术和纳米材料的广泛应用虽然给人们生活带来许多便利,但也带来了诸多挑战。目前,关于纳米材料生态毒性和环境行为的研究还处于起步阶段,尚有很多问题需要深入研究和探讨:(1)纳米颗粒植物毒性标准的研究方法和评价指标并不完善;(2)纳米颗粒性质受环境介质影响很大,目前关于土壤中纳米颗粒植物毒性及吸收的研究较少,有待进一步研究;(3)对纳米颗粒在植物体内积累及在食物链中营养传递的研究仍然处于起步阶段。植物是自然界的初级生产

者,也是各类外源污染物生物蓄积的起点之一。污染物可以通过食物链逐级放大,最后导致高等生物生存受到影响。而纳米颗粒在植物体中的分布、迁移、转化十分复杂,目前这方面的研究刚刚起步,还有许多机制需要进一步研究探索。

参考文献:

- [1] 杨新萍,赵方杰. 植物对纳米颗粒的吸收、转运及毒性效应[J]. 环境科学,2013,34(11):4495-4502.
- [2] Nel A, Xia T, Mädler L, et al. Toxic potential of materials at the nanolevel[J]. Science,2006,311(5761):622-627.
- [3] Zhao J, Wang Z, Dai Y, et al. Mitigation of CuO nanoparticle - induced bacterial membrane damage by dissolved organic matter[J]. Water Research,2013,47(12):4169-4178.
- [4] Ramsden C S, Henry T B, Handy R D. Sub - lethal effects of titanium dioxide nanoparticles on the physiology and reproduction of zebrafish [J]. Aquatic Toxicology,2013,126(10):404-413.
- [5] Mueller N C, Nowack B. Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment [J]. Environmental Science & technology,2008,42(12):4447-4453.
- [6] Fang J, Shan X Q, Wen B, et al. Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns [J]. Environmental Pollution,2009,157(4):1101-1109.
- [7] Ghosh S, Mashayekhi H, Pan B, et al. Colloidal behavior of aluminum oxide nanoparticles as affected by pH and natural organic matter[J]. Langmuir,2008,24(21):12385-12391.
- [8] Ben - Moshe T, Dror I, Berkowitz B. Transport of metal oxide nanoparticles in saturated porous media[J]. Chemosphere,2010,81(3):387-393.
- [9] Unrine J, Bertsch P, Hunyadi S. Bioavailability, trophic transfer, and toxicity of manufactured metal and metal oxide nanoparticles in terrestrial environments[M]. John Wiley & Sons Inc,2008:345-366.
- [10] 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.
- [11] Ma X M, Wang C. Fullerene nanoparticles affect the fate and uptake of trichloroethylene in phytoremediation systems[J]. Environmental Engineering Science,2010,27(11):989-992.
- [12] Wang Z, Li J, Zhao J, et al. Toxicity and internalization of CuO nanoparticles to prokaryotic alga *Microcystis aeruginosa* as affected by dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2011,45(14):6032-6040.
- [13] 孟 萍. 土壤环境中西兰花对金属纳米颗粒物敏感性研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
- [14] Du W, Sun Y, Ji R, et al. TiO₂ and ZnO nanoparticles negatively affect wheat growth and soil enzyme activities in agricultural soil [J]. Journal of Environmental Monitoring,2011,13(4):822-828.
- [15] Jośko I, Oleszczuk P, Futa B. The effect of inorganic nanoparticles (ZnO, Cr₂O₃, CuO and Ni) and their bulk counterparts on enzyme activities in different soils [J]. Geoderma, 2014, 232/233/234: 528-537.
- [16] Cullen LG, Tilston EL, Mitchell GR, et al. Assessing the impact of nano - and micro - scale zerovalent iron particles on soil microbial activities: particle reactivity interferes with assay conditions and

- interpretation of genuine microbial effects[J]. *Chemosphere*,2011, 82(11):1675–1682.
- [17] Kim S, Kim J, Lee I. Effects of Zn and ZnO nanoparticles and Zn²⁺ on soil enzyme activity and bioaccumulation of Zn in *Cucumis sativus* [J]. *Chemistry and Ecology*,2011,27(1):49–55.
- [18] Kumar N, Shah V, Walker V K. Perturbation of an arctic soil microbial community by metal nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*,2011,190(1/2/3):816–822.
- [19] Ge Y, Schimel J P, Holden P A. Evidence for negative effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles on soil bacterial communities [J]. *Environmental Science & Technology*,2011,45(4):1659–1664.
- [20] Fortner J D, Lyon D Y, Sayes C M, et al. C₆₀ in water: nanocrystal formation and microbial response [J]. *Environmental Science & Technology*,2005,39(11):4307–4316.
- [21] Kang S, Mauter M S, Elimelech M. Microbial cytotoxicity of carbon-based nanomaterials: implications for river water and wastewater effluent [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009,43(7):2648–2653.
- [22] 何世颖, 杨林章. 两种氧化铁纳米材料对土壤细菌群落影响的研究[C]// 全国农业环境科学学术研讨会. 第五届全国农业环境科学学术研讨会论文集, 2013 年.
- [23] 李琳慧. 纳米 TiO₂ 对土壤氮转化相关微生物和酶的影响[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- [24] Simonet B M, Valcúrcel M. Monitoring nanoparticles in the environment[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*,2009,393(1):17–21.
- [25] Lee C W, Mahendra S, Zodrow K, et al. Erratum: developmental phytotoxicity of metal oxide nanoparticles to *Arabidopsis thaliana* [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*,2010,29(3):669–675.
- [26] Ma X, Geisler – 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.
- [27] 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.
- [28] Asli S, Neumann P 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.
- [29] Yang F, Liu C, Gao F, et al. The improvement of spinach growth by nano-anatase TiO₂ treatment is related to nitrogen photoreduction [J]. *Biological Trace Element Research*,2007,119(1):77–88.
- [30] Lee W M, An Y J, Yoon H, et al. Toxicity and bioavailability of copper nanoparticles to the terrestrial plants mung bean (*Phaseolus radiatus*) and wheat (*Triticum aestivum*): plant agar test for water-insoluble nanoparticles [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*,2008,27(9):1915–1921.
- [31] Lin D, Xing B. Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth [J]. *Environ Pollut*,2007,150(2):243–250.
- [32] 刘涛, 向垒, 余忠雄, 等. 水稻幼苗对纳米氧化铜的吸收及根系形态生理特征响应[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(5): 1480–1486.
- [33] Doshi R, Braida W, Christodoulatos C, et al. Nano – aluminum: transport through sand columns and environmental effects on plants and soil communities[J]. *Environmental Research*,2008,106(3):296–303.
- [34] Stampoulis D, Sinha S K, White J C. Assay – dependent phytotoxicity of nanoparticles to plants[J]. *Environmental Science & Technology*,2009,43(24):9473–9479.
- [35] Dimkpa C O, Mclean J E, Latta D E, et al. CuO and ZnO nanoparticles: phytotoxicity, metal speciation, and induction of oxidative stress in sand – grown wheat [J]. *Journal of Nanoparticle Research*,2012,14(9):1–15.
- [36] 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.
- [37] 王震宇, 赵建, 李娜, 等. 人工纳米颗粒对水生生物的毒性效应及其机制研究进展[J]. *环境科学*,2010,31(6):1409–1418.
- [38] Liu Q, Zhao Y, Wan Y, et al. Study of the inhibitory effect of water-soluble fullerenes on plant growth at the cellular level [J]. *ACS Nano*,2010,4(10):5743–5748.
- [39] 王淑玲, 张玉喜, 刘汉柱, 等. 氧化铜纳米颗粒对水稻幼苗根系代谢毒性的研究[J]. *环境科学*,2014,35(5):1968–1973.
- [40] Zhang Z, He X, Zhang H, et al. Uptake and distribution of ceria nanoparticles in cucumber plants [J]. *Metallomics Integrated Biometal Science*,2011,3(8):816–822.
- [41] 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.
- [42] López – Moreno M L, Rosa G D L, Hernández – Viezas J Á, 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.
- [43] Roche R D L T, Servin A, Hawthorne J, et al. Terrestrial trophic transfer of bulk and nanoparticle La₂O₃ does not depend on particle size [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(19): 11866–11874.
- [44] Holbrook R D, Murphy K E, Morrow J B, et al. Trophic transfer of nanoparticles in a simplified invertebrate food web [J]. *Nature Nanotechnology*,2008,3(6):352–355.
- [45] Werlin R, Priester J H, Mielke R E, et al. Biomagnification of cadmium selenide quantum dots in a simple experimental microbial food chain [J]. *Nature Nanotechnology*,2011,6(1):65–71.
- [46] Conway J R, Hanna S K, Lenihan H S, et al. Effects and implications of trophic transfer and accumulation of CeO₂ nanoparticles in a marine mussel [J]. *Environmental Science & Technology*,2014,48(3):1517–1524.
- [47] Zhu X, Wang J, Zhang X, et al. Trophic transfer of TiO₂ nanoparticles from *Daphnia* to zebrafish in a simplified freshwater food chain [J]. *Chemosphere*,2010,79(9):928–933.
- [48] Judy J D, Unrine J M, Rao W, et al. Bioaccumulation of gold nanomaterials by *Manduca sexta* through dietary uptake of surface contaminated plant tissue [J]. *Environmental Science & Technology*,2012,46(22):12672–12678.