Universiteit
Leiden
The Netherlands

Fate, accumulation and impact of metallic nanomaterials in the terrestrial environment

Wu, J.

Citation
Wu, J. (2021, December 16). *Fate, accumulation and impact of metallic nanomaterials in the terrestrial environment*. Retrieved from https://hdl.handle.net/1887/3247158

Version:	Publisher's Version
License:	Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden
Downloaded from:	https://hdl.handle.net/1887/3247158

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

结论

随着金属纳米材料商业应用的飞速发展，将不可避免的增加其被释放到环境中的含量，从而引发新的环境污染问题。据估计，释放到环境中的纳米金属颗粒会在土壤中大量累积，因此人们越来越关注纳米金属颗粒可能对土壤生态系统造成的潜在不利影响。研究纳米金属颗粒对植物的影响以及其在植物体内的归趋和富集对于理解纳米金属颗粒在土壤生态系统中的环境行为和风险至关重要。大部分已报道的关于纳米金属颗粒对植物的潜在影响是在植物早期生长阶段通过根系短期暴露进行的，这并不能准确捕捉到植物对纳米金属颗粒的长期反应。尽管大多数纳米农用化学品都推荐通过叶面喷洒施用（依赖于所谓的叶面接触施用，但是极少数的研究报道了叶面暴露于纳米颗粒对植物的影响。众所周知，释放到环境中的纳米金属颗粒可能发生多种动态迁移转化过程（例如溶解，团聚和沉降），这将导致纳米金属颗粒的有效暴露剂量会随时间变化。然而，大多数已发表的研究是基于纳米金属颗粒的静态初始暴露浓度来量化其对植物的效应，而没有考虑这些动态过程对其有效剂量的影响。此外，纳米金属颗粒的溶解会导致颗粒态金属和离子态金属的共存。这些共存的纳米颗粒和释放的离子都可能会对生物群造成影响。目前对于纳米金属材料的毒性是源自纳米粒子本身还是由释放的离子引起的，仍然未知。再者，目前对纳米金属颗粒是否会通过食物链转移给更高级别的消费者知之甚少。在本论文中，我们综合了纳米金属颗粒的暴露途径和暴露动力学，研究了长期暴露情况下纳米金属颗被植物吸收并迁移及其对植物生长的影响，并且我们进一步研究了纳米金属颗粒对根际土壤细菌群落的长期影响以及其在食物链内的潜在转移和生物放大作用。

在第 2 章中，我们将生菜通过其叶面或根暴露于纳米银球悬浮液中 15 天，对比了 银 被植物吸收后在其体内的迁移和生物分布并测定了植物生长的各种毒性指标。我们发现暴露途径显著影响了生菜中纳米银球的吸收、迁移和植物

毒性。通过测定植物生物量，植物体内氧化应激的程度以及酶促抗氧化剂活性的改变，证明了在相同的暴露水平下，根部暴露于 纳米银球比叶面暴露引起更强的植物毒性。此外，在相同暴露水平下，与叶面暴露于纳米银球相比，根部暴露于纳米银球后导致植物积累了更多的银。有趣的是，植物体内银从暴露部分到未暴露部分的迁移在叶面暴露条件下比根暴露的情况更有效。根暴露和叶面暴露于纳米银球后对植物造成的差异可能是由于不同暴露途径下纳米颗粒的吸收和迁移相关的机制不同。 叶面暴露下，纳米颗粒可以通过气孔开口和/或蜡质表皮吸收，然后通过韧皮部加载机制运输到植物的其他部分。对于根暴露，纳米颗粒需要穿过细胞壁和表皮层，并通过木质部加载机制进一步向上运输。

在第 3 章中，我们对比了纳米银线的粒径，长度和涂层对根暴露后生菜中纳米银的归宿、富集和植物毒性的影响。首先，我们发现纳米银线在霍格兰培养基中的溶解与涂层有关。PVP 包覆的纳米银线(43 nm 直径×1.8 μm 长度 和 65 nm 直径×4.4 μm 长度)显著减缓了未包覆的纳米银线(39 nm 直径×8.4 μm 长度)的溶解性能。此外，PVP 包覆的纳米银线(43 nm diameter×1.8 μm 长度)和未包覆的纳米银线(39 nm 直径×8.4 μm 长度)的植物毒性、银的植物吸收速率常数和生物蓄积因子相似，但均高于具有较大直径的包覆的纳米银线 (65 nm 直径×4.4 μm 长度)。这些发现意味着纳米银线的植物毒性及银在植物体内的富集主要与其直径有关而不是长度和涂层。此外，结合第 2 章和第 3 章的结果，我们发现 纳米银颗粒的溶解及其在植物中的吸收、富集和植物毒性还与形状有关。与暴露于纳米银线相比，纳米银球引起的颗粒溶解和植物毒性更强。我们的结果强调，在研究纳米金属颗粒与植物之间的相互作用时，需要考虑纳米材料的不同特征。

根据 RA 模型，我们量化了纳米颗粒($NPs_{(particle)}$)及其释放的金属离子($NPs_{(ion)}$)对观察到的植物毒性及银在植物体内富集的贡献。正如第 2 章和第 3 章所揭

示的那样，无论纳米银颗粒的粒径，涂层以及形状如何，颗粒态银被发现是总体植物毒性和银在植物中积累的主要驱动因子，其贡献在 65%以上。然而，$NPs_{(particle)}$ 和 $NPs_{(ion)}$ 对总体影响的贡献受暴露浓度和 纳米银颗粒溶解程度的影响。随着暴露浓度的增加，溶解的离子态银对纳米银球和纳米银线的总体毒性的贡献显示出增加的趋势。$NPs_{(particle)}$ 和 $NPs_{(ion)}$ 对纳米银颗粒的总体影响的贡献差异可能反映在它们不同的作用模式上，因为颗粒毒性是由植物体内富集的银颗粒通过阻断物质在植物体内的运输引起的，而离子毒性可能是由于诱导了过量的 ROS 在植物体内积累。

在第 4 章中，我们通过研究纳米银颗粒在土壤中的溶解动力学（溶解的银浓度为 DTPA 可提取的银浓度）及其对土壤 - 生菜 - 根际细菌群落组成的微观系统中的影响，进一步拓展了对纳米银颗粒与生物群之间相互作用的理解。我们的研究结果表明，在纳米银颗粒污染的土壤中银的可提取性随暴露浓度的增加而增加，并且由于纳米银颗粒在土壤中的持续溶解和植物对其的吸收而随时间变化。此外， Spearman 相关性的结果表明，银在植物中的积累与土壤中 DTPA 提取的银的含量呈正相关。这些结果强调了纳米银颗粒在土壤中的溶解在影响其整体银生物有效性的重要作用。此外，根际土壤细菌群落结构和组成的变化与纳米银颗粒暴露时间有关。对于短期暴露（7d），无论暴露浓度如何，我们都没有观察到 纳米银颗粒 对根际细菌群落的任何显著影响。然而，长期暴露于 50 mg/kg 纳米银颗粒后（63 天），与对照相比，细菌群落的组成发生了明显变化并且发现了 16 个显著改变的特征分类群。根际土壤细菌群落的变化可能与元素（例如 N 和 S）循环和胁迫耐受性相关的细菌群的丰度变化有关。

在第 5 章中，我们研究了纳米银颗粒，纳米二氧化钛颗粒以及它们的混合物在生菜-蜗牛食物链中的迁移及其对蜗牛的相关影响。我们发现，当生菜通过根部暴露于纳米银或纳米二氧化钛时，银和钛都可以从生菜叶子转移到蜗牛

体内，其中银的营养迁移因子为 0.2-1.1，钛的营养迁移因子为 3.8-47. 离子态的银相比颗粒态的银更容易被蜗牛吸收被转移到其它组织中。此外，在纳米银的处理组中，蜗牛捕获的大部分银是通过粪便排泄的; 而在纳米二氧化钛处理组中，超过 70%的钛分布在蜗牛的消化腺中。再者，纳米银和纳米二氧化钛的食物链迁移对蜗牛造成的影响不同。用纳米银污染的叶子饲养蜗牛严重影响了蜗牛的运动活性，而用纳米二氧化钛污染的叶子饲养蜗牛严重影响了它们的粪便排泄。最后，与单独暴露于纳米银或纳米二氧化钛相比，它们的混合暴露没有改变银或钛在蜗牛中的生物积累和生物分布模式，但是对蜗牛的生长和活动产生了更严重的抑制作用。我们的研究结果提高了对陆地食物链中纳米金属混合物的营养级间迁移的理解，这对于评估它们对环境和生态系统健康可能造成的风险很有价值。

综上所述，本论文中描述的新知识促进了对以下方面的理解：1）纳米银 在叶面和根部暴露后在植物中积累和植物毒性的差异； 2) 决定其归趋、生物利用度和植物毒性的纳米银颗粒 的具体特征； 3) 纳米银悬浮液中主要驱动它们对绿叶植物的影响的银形态； 4) 颗粒态和释放的离子态银在诱导植物毒性方面的不同作用方式； 5）纳米银在土壤中的溶解动力学对银在植物中富集和根际土壤细菌群落的长期影响； 6) 多种 纳米金属颗粒混合物在食物链中转移的可能性，这与更高营养级生物的潜在风险增加有关。此外，本文结果强调了应考虑纳米颗粒的内在特性和纳米颗粒的长时间动态暴露，以准确评估其对土壤生态系统的生态毒理学影响。总的来说，我们的结果提高了关于纳米颗粒与不同陆地生物群相互作用的知识以及纳米颗粒暴露的风险评估。这些信息有助于开发纳米材料的“safe by design”，这有助于平衡纳米材料的应用及其对环境和农业的影响。