

土壤中纳米材料毒性效应的研究进展*

刘勇¹⁾ 刘媛²⁾ 赵俭²⁾ 王薪杰²⁾ 段佳君²⁾
曹润姿²⁾ 刘京楠²⁾ 商恩香³⁾ 李阳^{2)†}

(1)东北农业大学文理学院, 150030, 黑龙江哈尔滨; 2)北京师范大学环境学院 水环境模拟国家重点实验室, 100875, 北京; 3)河北农业大学理工学院, 061100, 河北黄骅)

摘要 系统评述了纳米材料对土壤中微生物、植物和动物的毒性效应,总结了纳米材料在食物链的富集和毒性效应中的研究情况,归纳了纳米材料对土壤生物的毒性机制,包括氧化应激、毒性金属离子释放和物理接触等.阐述了影响纳米材料毒性效应的主要因素自身理化性质和环境因子.针对目前纳米材料在土壤毒性效应研究中面临的主要问题,对今后纳米材料的研究方向,如食物链水平的毒性效应、模型弥补实验方法的不足、复合和长期毒性效应等,做出进一步的展望.

关键词 纳米材料; 土壤环境; 毒性效应; 影响因素; 氧化应激; 离子释放

中图分类号 TB383

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2020439

三维空间中,至少一个维度处于纳米尺度(1~100 nm)的材料被称为纳米材料^[1].作为新型材料,纳米材料具有量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等很多传统材料不具备的特殊理化性质,使其在光电、建筑、环保和化妆品等领域得到了广泛的应用^[2-3].纳米材料在日常生活和农业生产中的规模化应用,使其不可避免地进入土壤^[4-5].进入土壤的纳米材料,不仅对微生物、植物和动物产生毒性效应,还能够沿着食物链进行传递,对人体健康具有潜在的危害^[6-7].目前的研究主要集中于探究纳米材料对单一体系的毒性,在食物链中传递及其最终对人体产生的毒性效应还未完全阐明.

大量研究表明,纳米颗粒(NPs)自身理化性质和环境条件主要通过影响纳米材料在土壤中的分散程度、溶解速率、产生活性氧自由基(reactive oxygen species, ROS)的浓度等,进而改变土壤中纳米材料对生物的酶活性、存活率和活动能力^[8-9].整体而言,纳米材料的质量浓度越高、尺寸越小,对生物体的毒性效应越大^[10-11].土壤有机质(SOM)主要通过改变NPs表面电性、覆盖活性位点、络合金属离子和淬灭ROS等,影响纳米材料对生物体的毒性效应^[12-14].土壤pH和孔隙水中离子强度改变了纳米材料的存在形态和分散性,影响了纳米材料与生物体的接触面

积及其生物效应^[8, 15].光照能够促进纳米材料释放金属离子和产生ROS,加剧纳米材料对生物体的毒性效应^[16-18].目前研究主要集中在实验室条件下模拟自然环境,开展单一环境因素对土壤中纳米材料毒性效应影响的研究工作,真实土壤环境中多种环境因子对纳米材料毒性效应的耦合影响有待于深入阐明.

本文围绕土壤中纳米材料环境安全这一前沿问题,综述了土壤中纳米材料的来源和质量浓度,系统总结了纳米材料对土壤中微生物、植物和动物的毒性效应;剖析了纳米材料在食物链中的转移和毒性效应;阐明了纳米材料的致毒机制及影响因素;对土壤中纳米材料毒性效应研究中存在的问题进行了总结,并对土壤中纳米材料的迁移转化和毒性效应方面的研究工作进行了展望.

1 土壤中纳米材料的毒性效应

1.1 对土壤微生物的毒性效应 赵虹策^[19]研究了Ag NPs对植物病原菌和有益微生物等土壤微生物的毒性效应,发现质量浓度为 $4.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Ag NPs对人参灰霉病原菌、人参锈腐病原菌和人参根腐病原菌的活性抑制率分别为87.1%、76.04%和81.3%.然而土壤固氮菌和磷酸盐增溶菌等有益微生物对

* 国家自然科学基金资助项目(21677015)

† 通信作者:李阳(1985—),女,博士,副教授.研究方向:纳米材料环境行为和污水处理. E-mail: liyang_bnu@bnu.edu.cn

收稿日期: 2020-08-09

40 mg · L⁻¹ 的 Ag NPs 有较强的耐受力, 可能是由于此类微生物的细胞壁较厚^[20]. 金属氧化物 NPs 对土壤微生物也具有毒性影响^[21]. 研究表明, 暴露于含有 0~200 mmol · g⁻¹ 的 CuO 和 ZnO NPs 的土壤 7 h 后, 细菌活性显著降低, lg(EC₅₀) 分别为 (1.55 ± 0.10) 和 (2.27 ± 0.14), 毒性效应主要归因于金属离子的释放^[21]. 碳基纳米材料显著影响土壤微生物的结构和功能^[22-23]. 如富勒烯通过产生的 ROS 破坏细胞膜脂质和 DNA, 进而影响细菌生长, 通过吸收细菌生长必需的成分(如维生素、微量金属或矿物质)间接限制细菌的生长. 碳基纳米材料对土壤微生物的酶活性影响很小, 如石墨烯和氧化石墨烯对红壤和潮土的脲酶和过氧化氢酶的活性影响不明显^[22].

1.2 对植物的毒性效应 纳米材料可对植物的形态和营养元素的吸收等产生负面影响. 研究发现, 水稻幼苗的株高与 CuO NPs 的处理质量分数(0、125、250 和 500 mg · kg⁻¹) 呈负相关, 且 250 和 500 mg · kg⁻¹ 处理组的水稻幼苗产生了发黄失绿的现象^[24]. 土壤暴露在 2000 mg · kg⁻¹ 的 Ag NPs(5.6 nm) 4 个月后, 小麦籽粒中的 Fe、Zn 和 Cu 微量元素的含量分别下降了 50%、60% 和 48.58%, 与小麦体内生物利用相关的组氨酸和精氨酸的含量分别降低了 11.8% 和 13.0%^[25]. 纳米材料对植物可食用部分造成的毒性对人类食品安全和人体健康安全性形成潜在的威胁. Kaveh 等^[26] 研究发现, 特定条件下的 NPs 可能会促进植物的生长, 1.0~2.5 mg · L⁻¹ 的 Ag NPs 溶液暴露增加了拟南芥的生物量. 微阵列基因表达数据显示, 5.0 mg · L⁻¹ 的 Ag NPs 诱导了拟南芥体内主要与抗氧化胁迫和抗金属有关的 286 个基因上调, 如超氧化物歧化酶基因等. 因此, 纳米材料可能由于其粒径大小、暴露质量浓度和植物种类等差异表现出双重生物效应^[27].

1.3 对土壤动物的毒性效应 目前用于纳米材料毒性效应研究的主要模式动物有蚯蚓、跳蚤和潮虫等^[28]. 蚯蚓暴露于 154 mg · kg⁻¹ 的 Ag NPs(15 nm) 4 周后, 蚯蚓的体质量降至原体质量的 44%, 环形肌发生轻度纤维化^[29]. 采用 7 种质量分数的 ZnO NPs(100~6400 mg · kg⁻¹) 对跳蚤进行 12 个月的长期毒性测试, 结果发现 ZnO NPs 对跳蚤的毒性随时间推移而降低, 在暴露 12 个月后跳蚤存活率为 88%^[28]. 当潮虫对 TiO₂ 的摄入质量分数分别为 500、1000、1500 和 2000 mg · kg⁻¹ 时, 潮虫没有出现明显的体质量变化, 也无死亡现象^[30], 但潮虫消化腺内部过氧化氢酶(CAT)和谷胱甘肽-S-转移酶(GST)等抗氧化酶的活性明显降低, 从而影响潮虫的消化系统^[31].

1.4 土壤食物链的毒性效应 目前, 关于纳米材料

在食物链中随营养级转移的研究受到越来越多的关注. Kwak 等^[32] 研究表明, 金属单质 NPs 均可随食物链发生营养转移并导致毒性效应. Ag NPs(<100 nm) 在土壤-蚯蚓-弹尾虫食物链中随营养级传递的研究工作中发现, 在最低质量分数(50 mg · kg⁻¹) 条件下暴露 7 d 后, 蚯蚓和弹尾虫不摄取银, 当 Ag NPs 质量分数增加到 500 mg · kg⁻¹ 时, 蚯蚓幼虫死亡, 弹尾虫体内由于 Ag 的积累导致运动能力降低. 氧化铈(CeO₂) NPs 在芸豆(*Phaseolus vulgaris*)-墨西哥豆瓢虫(*Epilachna varivestis*)-刺肩蝽(*Podisus maculiventris*)食物链中随营养级转移的结果证实, 从植物到次级消费者, Ce 被生物放大了 5.3 倍^[33]. 综上, NPs 能够沿着食物链进行的传递并产生不良影响. 未来应开展对环境浓度下 NPs 在食物链中的吸收和营养转移过程的研究.

2 土壤中 NPs 产生毒性效应的机制

土壤中 NPs 能够在基因、细胞、生物个体及群落等水平上产生毒性效应^[7]. 如图 1 所示, NPs 可以采取主动运输和吞噬作用等方式进入细胞, 以诱导氧化应激效应、影响酶活性、损伤 DNA/RNA 等途径对细胞产生毒性. 未进入细胞内的 NPs, 可利用物理接触导致膜损伤, 金属 NPs 释放的金属离子主要通过被动扩散进入细胞内产生毒性效应^[34-36].

2.1 氧化应激效应 研究认为, ROS 的产生是导致细胞损伤的主要机制. 纳米颗粒可激发生物体内的基态氧产生大量的 ROS, 如羟基自由基(·OH)、单线态氧(¹O₂)、超氧阴离子自由基(O₂⁻)和过氧化氢(H₂O₂)等^[35]. ·OH 具有极强的氧化能力, 氧化电位为 2.8 V, 能够不可逆地破坏很多生物大分子, 包括糖类、脂肪和蛋白质等^[37-39]. ¹O₂ 能够氧化损伤多种生物组分而破坏有机体. O₂⁻ 不稳定, 在生物体系中可转化为 ·OH 和 ¹O₂^[37-39]. 如果 ROS 不能及时清除, 可使细胞内氧化还原状态失衡, 造成生物体的氧化损伤, 如细胞发炎和死亡^[4, 6, 40]. 例如, GO 可以诱导植物发生氧化应激效应, 使植物的发育基因表达受到破坏, 细胞死亡率升高^[41]. CuO NPs 可导致植物产生脂质过氧化作用, 进而导致小麦根内 SOD 活性降低、丙二醛含量升高, 玉米根细胞质膜完整性受损^[42]. CuO NPs 能引起微生物体内产生大量 ROS, 迅速消耗腺嘌呤核苷三磷酸使细胞信号传导受阻, 从而导致大量微生物死亡^[4].

2.2 物理接触导致的细胞破坏 纳米颗粒可通过黏附于细胞表面, 产生遮蔽效应或破坏细胞膜的完整性^[4, 40], 影响细胞膜的通透性和营养物质运输, 对生

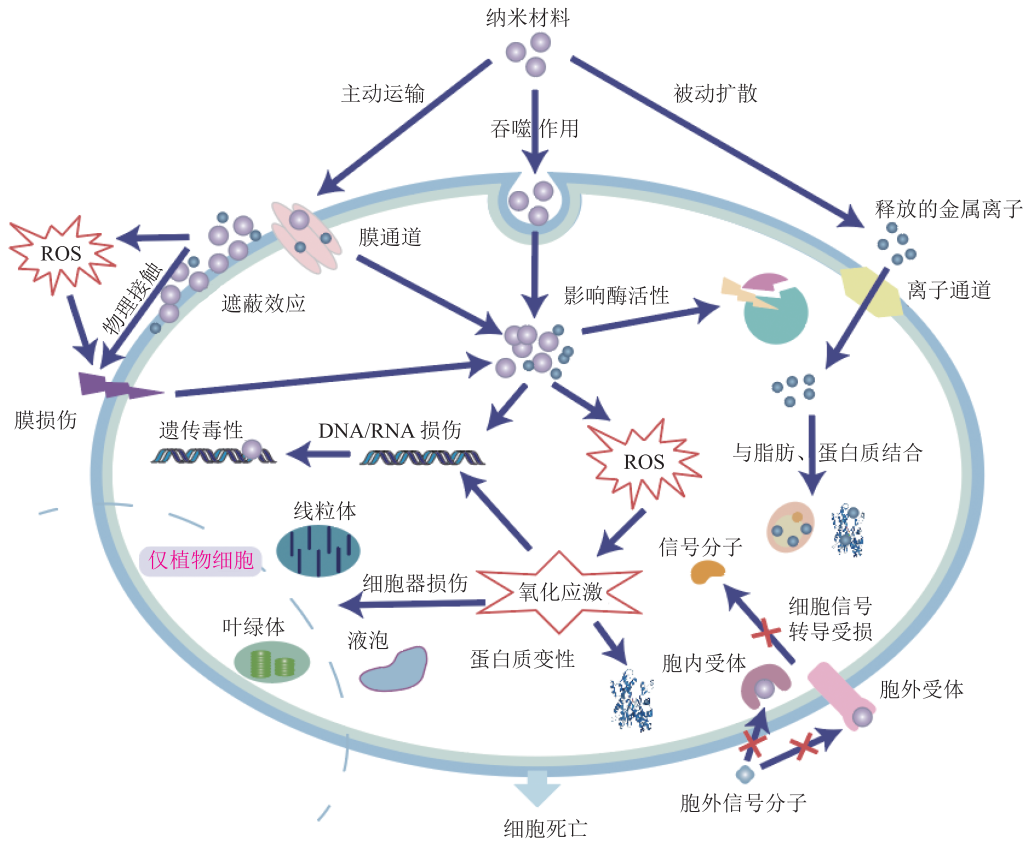


图 1 纳米材料对土壤生物的毒性效应机制

物产生毒害作用^[3, 6, 35]。研究证明, GO 通过静电作用吸附在细胞膜上, 因其具有锋利边缘的片状结构, 会破坏细胞膜的完整性, 从而造成不可逆的机械损伤^[43]。低毒性的 TiO_2 NPs 在细胞膜表面过量积聚可堵塞离子交换通道、破坏胞吐过程进而导致细胞死亡^[44]。此外, NPs 吸附在细胞膜表面后, 还可通过扩散、吞噬或内吞作用进入细胞, 损伤细胞器^[45]。

2.3 金属离子的释放 纳米颗粒释放的金属离子能够与细胞膜组分或者细胞内的蛋白质和脂肪等结合, 对生物产生毒害作用^[36, 46]。研究发现, CuO 和 ZnO NPs 能够释放金属离子 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} , 穿透细胞膜, 与细胞内蛋白质的巯基反应使蛋白质变性, 导致细胞丧失分裂增殖能力而死亡, 抑制小麦生长^[46]。 CeO_2 NPs 可以释放 Ce^{3+} 进入植物组织内部导致营养元素流失, 产量降低, 对玉米产生毒性效应^[35]。 ZnO NPs 释放的 Zn^{2+} 在细胞中过量积累, 引起体内稳态失衡, 溶酶体和线粒体损伤, 进而导致细胞死亡^[7, 44]。

2.4 其他机制 研究证明, NPs 还可以通过多种机制对土壤生物产生毒害作用^[1, 3, 7]。NPs 可以对 DNA/RNA 造成基因水平上的遗传毒性^[1, 41]。质量浓度是 $0.1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 GO 与秀丽线虫接触 24~48 h 后, 可以造成 DNA 损伤、干扰 RNA, 诱导细胞凋亡, 导致生长发育迟缓、生殖能力丧失^[41]。NPs 还可以阻挡细胞

信号传输, 例如水溶性富勒烯干扰拟南芥根细胞生长素的分布, 阻碍生长素的传递, 从而破坏分生区细胞分裂, 减少根尖细胞活性^[7]。

3 影响土壤中 NPs 毒性效应的因素

NPs 的自身特性和环境条件会影响颗粒表面亲水性、表面电性和吸光特性, 改变其在土壤中的分散、溶解速率和迁移速度, 进而影响 NPs 对土壤生物的毒性效应^[6]。图 2 总结了影响纳米材料对土壤生物毒性效应的主要因素。

3.1 NPs 理化性质

3.1.1 粒径 NPs 的粒径大小与其毒性效应关系目前有 2 种观点。大部分研究认为, NPs 的粒径越小, 比表面积越大, 越容易和细胞结合并进入细胞内, 从而导致细胞的死亡^[10, -11]。在对比不同粒径的 CuO NPs 在玉米中的分布时发现, 纳米级的 CuO 显著降低了玉米幼苗的生长, 在根和芽中的含量是微米级 CuO 的 2.8 倍^[10]。然而, 并非所有 NPs 的毒性效应都遵循尺寸效应^[47]。与 20~60 nm 的 Ag NPs 相比, 70~150 nm 的 Ag NPs 对亚洲稻种子发芽和幼苗生长具有更强的抑制作用。虽然小尺寸 Ag NPs 可以进入根部, 但是较大尺寸的 Ag NPs 在植物组织具有更高的渗透和转运能力^[47]。

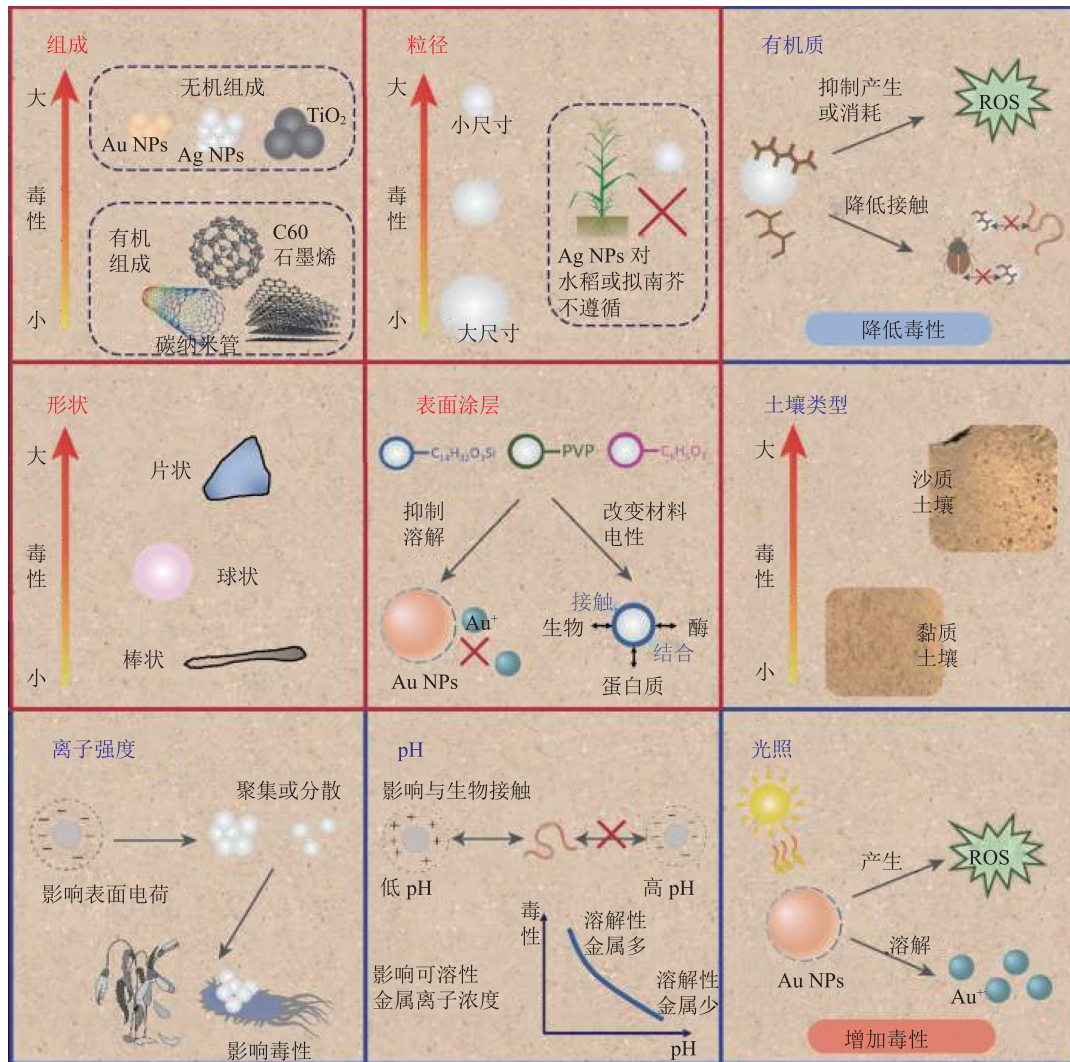


图 2 影响土壤中纳米材料毒性效应的主要因素

3.1.2 形状 形状是影响 NPs 毒性效应的重要影响因素之一。比较球形 Ag NPs、银纳米线 (Ag NWs) 和银纳米片 (Ag PLs) 对秀丽隐杆线虫的毒性效应, 发现三者的毒性由大到小排序依次为 Ag PLs、Ag NPs、Ag NWs^[48-49]。一方面 Ag PLs 和 Ag NPs 比 Ag NWs 在土壤中分布更均匀, 另一方面 Ag PLs 在形状上具有更多的边缘和更尖锐的棱角, 很容易在溶解过程中释放 Ag⁺^[48]。但当前的研究主要以 Ag NPs 为目标评价了形状对毒性效应的影响, 土壤中的 NPs 成分复杂、形状多样, 所以急需完善其他成分和不同形状的纳米材料在土壤介质中毒性效应的研究。

3.1.3 表面涂层 为了提高纳米材料的稳定性, 研究者通常将其表面修饰一定的功能基团, 如氨基、羧基或 PVP 等^[6, 28]。涂层可能会通过抑制金属离子的释放而降低 NPs 在土壤中的毒性效应^[28]。研究证实, 没有涂层的 ZnO 向土壤孔隙水释放 Zn²⁺ 的浓度是涂覆有三乙氧基辛基硅烷 ZnO 的 1.8 倍^[28], 因此裸露的 ZnO 对土壤生物具有更高的毒性效应。表面电

荷还会影响 NPs 对蛋白质或酶的吸附^[50-52]。研究者对比了 100 mg · kg⁻¹ 柠檬酸盐 (CIT) 和 PVP 涂层修饰的 Au NPs 处理后土壤的酶活性, 发现纤维二糖水解酶和酸性磷酸酶 β-1、4-木糖苷酶的活性提高了 2~6 倍, 主要归因于负电荷较多的 CIT-Au NPs 对细胞外酶的亲和力更强, 更大程度地刺激酶活性^[50, 53-55]。

3.2 环境条件

3.2.1 土壤有机质 SOM 主要通过 3 个方面影响 NPs 在土壤中的毒性效应: 1) 吸附在 NPs 表面, 改变细胞膜对 NPs 的亲合力^[12]。如腐殖质吸附在 CuO NPs 表面使其带负电荷, 增强了 CuO NPs 与细胞壁/膜的静电和空间斥力, 减弱了植物细胞的氧化损伤^[13]。2) SOM 通过与游离金属离子络合减少其浓度, 间接减弱 NPs 对生物的毒性。研究证实, 随着二价阳离子浓度增加, 吸附在 Pb NPs 表面的腐殖酸和二价阳离子桥接在一起, 加速腐殖酸 (HA)-Pb NPs 团聚体和 HA-Pb 络合物的形成, 降低了 Pb NPs 的毒性效应^[14]。3) SOM 能够淬灭并减少细胞体内产生的 ROS, 减轻

细胞膜的氧化损伤^[13]。研究表明,腐殖酸可以降低 CuO 产生 ROS 浓度,从而减轻 CuO NPs 对水稻幼苗的氧化应激效应^[13]。

3.2.2 pH 土壤 pH 主要通过改变纳米材料的分散性和存在形态进而影响其生物有效性和毒性效应^[8]。土壤颗粒和纳米材料的表面电荷会随周围介质 pH 变化而变化,改变纳米材料的稳定性和迁移性^[8]。此外,研究者普遍认为随着土壤 pH 的升高,金属/金属氧化物纳米颗粒释放的金属离子会逐渐转变为沉淀物,导致可溶性金属浓度降低^[56-57],进而影响 NPs 在土壤中的毒性。pH 还会影响 Cu²⁺在孔隙水和土壤固体表面之间的分配^[58],较高的 pH 会导致更多的 Cu²⁺与 SOM 结合,这也限制了部分溶解性的金属离子进入生物体内,减轻了 CuO NPs 的毒性效应^[58]。

3.2.3 离子强度 土壤孔隙水中离子强度和离子价态会影响 NPs 的聚集行为,进而改变纳米材料与生物体的接触面积及其活性^[15, 59-60]。纳米颗粒的稳定性与离子强度呈负相关^[9]。土柱淋溶试验证明,高的离子强度会压缩 TiO₂ NPs 表面的电荷双电层,从而削弱 NPs 之间的斥力,导致颗粒团聚的形成^[15]。在相同离子浓度下,离子价态越高, NPs 聚集越明显。GO 和聚苯乙烯等纳米材料在土壤中的迁移速率按照 Ca²⁺ 低于 Na⁺ 的顺序增加,归因于 Ca²⁺ 比 Na⁺ 具有更有效的电荷中和作用^[59-60]。

3.2.4 土壤类型 土壤类型是影响 NPs 对土壤生物活性的关键因素^[54]。暴露于含有 Ag NPs 的沙壤土中蚯蚓体内累积的 Ag 浓度比人工土壤中的高,并且具有更高的生物富集系数,归因于沙壤土中较低的阳离子交换能力,较低的有机质和黏土含量及低 pH^[61]。此外,黏质土壤颗粒物比表面积甚至超过了大多数纳米材料,容易吸附 NPs,极大地抑制了 NPs 在土壤中的迁移率^[62]。因此,黏土矿物质会降低 NPs 的生物利用度和生物毒性。

3.2.5 含水量 土壤含水量主要通过影响生物体酶活性和纳米材料的暴露剂量进而影响生物体的活性^[55]。干旱土壤中低质量浓度的 SCNTs(50 和 100 mg · mL⁻¹) 可以穿透种皮并产生新的孔隙,增加水通道蛋白酶活性,进而促进水分子吸收和激活植物防御系统来加强幼苗对低至中度干旱的耐受性,但是高的质量浓度的 SCNTs(400 和 800 mg · mL⁻¹) 则导致细胞氧化损伤指数(H₂O₂、脂质过氧化物和电解质渗漏指数)增加^[55]。低剂量 NPs 的影响随着土壤中水分含量增加而减弱,可能归因于 NPs 被稀释^[55]。

3.2.6 光照 光照通过影响 NPs 的氧化溶解速率和产生 ROS 来影响毒性效应^[16-18]。在自然光下, ZnO NPs

产生的 ROS 导致秀丽隐杆线虫死亡(LC50 质量浓度为 25 mg · L⁻¹),而相同浓度的 ZnO NPs 在实验室照明或黑暗环境时不产生毒害作用^[63]。Zou 等^[64]研究了 2 种光照情况(先光照 14 h,后无光 10 h;先无光 10 h,后光照 14 h)下 Ag NPs 对无根萍的毒性,发现先光照 14 h 的植物中丙二醛含量和超氧化物歧化酶活性是黑暗条件下的 1.24 和 2.5 倍,归因于 Ag NPs 导致的氧化应激效应^[64]。后光照 14 h 的植物中叶绿素 a、类胡萝卜素和可溶性蛋白含量显著下降,归因于 Ag NPs 导致的电子传递受阻以及质子供应不足^[64]。

4 总结与展望

纳米材料的广泛应用给人们的生活带来许多便利,但也带来了诸多问题。目前关于土壤中纳米材料生态毒性的研究尚处于起步阶段,还需要在以下几个方面进行深入研究和探讨:

1) 目前针对纳米材料在生物效应方面的研究局限在单一模式生物水平,纳米材料在食物链中的营养转移方面的研究还不完善,未来应着力开展纳米材料在食物链传递方面的研究。

2) 目前针对纳米材料在植物生物效应方面的研究多局限在植物幼苗期,因此,需要增加纳米材料对植物不同生育期的生长、果实及籽粒品质等方面影响的研究。

3) 土壤环境中存在的纳米材料对土壤生物的危害日益加大,但目前纳米材料的毒性研究方法尚不完善,迫切需要一种快速准确的毒性评价体系和模型方法来解决目前的困难。

4) 土壤环境中纳米材料的种类和数量逐年增加,自然环境中往往多种纳米材料共存,研究多种纳米材料对土壤生物的复合毒性效应和长期毒性效应是未来需要研究的重要方向。

5 参考文献

- [1] 曹际玲,冯有智,林先贵. 人工纳米材料对植物-微生物影响的研究进展[J]. 土壤学报, 2016, 53(1): 1
- [2] GUO X, WANG Q, XU T, et al. One-step ball milling-prepared nano Fe₂O₃ and nitrogen-doped graphene with high oxygen reduction activity and its application in microbial fuel cells[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2020, 14(2): 1
- [3] 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
- [4] 孙耀琴,申聪聪,葛源. 典型纳米材料的土壤微生物效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(5): 2
- [5] WANG Z, SHEN C, DU Y, et al. Influence of phosphate on

- deposition and detachment of TiO₂ nanoparticles in soil[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2019, 13(5): 1
- [6] 蒋国翔, 沈珍瑶, 牛军峰, 等. 环境中典型人工纳米颗粒物毒性效应[J]. *化学进展*, 2011, 23(8): 1769
- [7] 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
- [8] TOURINHO P S, VAN GESTEL C A M, LOFTS S, et al. Influence of soil pH on the toxicity of zinc oxide nanoparticles to the terrestrial isopod *Porcellionides pruinosus*[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(12): 2808
- [9] 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
- [10] WANG Z, XIE X, ZHAO J, et al. Xylem- and Phloem-based transport of CuO nanoparticles in maize (*Zea mays* L.) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(8): 4434
- [11] VANDEVOORT A R, SKIPPER H, ARAI Y. Macroscopic assessment of nanosilver toxicity to soil denitrification kinetics[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2014, 43(4): 1424
- [12] UNRINE J, BERTSCH P, HUNYADI S. Bioavailability, trophic transfer, and toxicity of manufactured metal and metal oxide nanoparticles in terrestrial environments[J]. *Nanoscience and Nanotechnology: Environmental and Health Impacts*, 2008, 20: 345
- [13] PENG C, ZHANG H, FANG H, et al. Natural organic matter-induced alleviation of the phytotoxicity to rice (*Oryza sativa* L.) caused by copper oxide nanoparticles[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2015, 34(9): 1996
- [14] ZHAI Y, WANG Z, WANG G, et al. The fate and toxicity of Pb-based perovskite nanoparticles on soil bacterial community: Impacts of pH, humic acid, and divalent cations[J]. *Chemosphere*, 2020, 249: 126564
- [15] 张柯柯, 汪敏浩. 离子强度和富里酸对纳米TiO₂在土壤中迁移的影响[J]. *广州化工*, 2014, 42(23): 110
- [16] JOŚKO I, OLESZCZUK P. Influence of soil type and environmental conditions on ZnO, TiO₂ and Ni nanoparticles phytotoxicity[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(1): 91
- [17] PATHAKOTI K, MANUBOLU M, HWANG H M. Mechanistic insights into TiO₂ and ZnO nanoparticle-induced metabolic changes in *Escherichia coli* under solar simulated light irradiation[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, 231(1): 1
- [18] KIM S W, AN Y J. Effect of ZnO and TiO₂ nanoparticles preilluminated with UVA and UVB light on *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis*[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 95(1): 243
- [19] 赵虹策. 黑心菊花水提物制备纳米金属及其性能研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2019
- [20] SOTOODEHNIA P, MAZLAN N, SAUD H M, et al. Minimum inhibitory concentration of nano-silver bactericides for beneficial microbes and its effect on *Ralstonia solanacearum* and seed germination of Japanese cucumber (*Cucumis sativus*) [J]. *Peer J*, 2019, 7: e6418
- [21] ROUSK J, ACKERMANN K, CURLING S F, et al. Comparative toxicity of nanoparticulate CuO and ZnO to soil bacterial communities[J]. *PLoS One*, 2012, 7(3): e34197
- [22] 李丽娜, 滕应, 任文杰, 等. 石墨烯施用后对土壤酶活性及土壤微生物群落的影响[J]. *土壤*, 2016, 48(1): 102
- [23] JOHANSEN A, PEDERSEN A L, JENSEN K A, et al. Effects of C₆₀ fullerene nanoparticles on soil bacteria and protozoans[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27(9): 1895
- [24] 杨中州. 金属氧化物纳米材料对玉米和水稻植物毒性的评价[D]. 长春: 东北师范大学, 2016
- [25] YANG J, JIANG F, MA C, et al. Alteration of crop yield and quality of wheat upon exposure to silver nanoparticles in a life cycle study[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(11): 2589
- [26] KAVEH R, LI Y S, RANJBAR S, et al. Changes in *Arabidopsis thaliana* gene expression in response to silver nanoparticles and silver ions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(18): 10637
- [27] MEHTA C, SRIVASTAVA R, ARORA S, et al. Impact assessment of silver nanoparticles on plant growth and soil bacterial diversity[J]. *3 Biotech*, 2016, 6(2): 254
- [28] WAALEWIJN-KOOL P L, ORTIZ M D, VAN STRAALLEN N M, et al. Sorption, dissolution and pH determine the long-term equilibration and toxicity of coated and uncoated ZnO nanoparticles in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 178: 59
- [29] VAN DER PLOEG M J, HANDY R D, WAALEWIJN-KOOL P L, et al. Effects of silver nanoparticles (NM-300K) on *Lumbricus rubellus* earthworms and particle characterization in relevant test matrices including soil[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(4): 743
- [30] NOVAK S, DROBNE D, VALANT J, et al. Internalization of consumed TiO₂ nanoparticles by a model invertebrate organism[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012(11): 2817

- [31] 王晓科, 石清清, 邓代莉, 等. 基于土壤模式生物的纳米材料毒理研究进展[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(3): 31
- [32] KWAK J I, AN Y J. Trophic transfer of silver nanoparticles from earthworms disrupts the locomotion of springtails (*Collembola*) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 315: 110
- [33] MAJUMDAR S, TRUJILLO-REYES J, HERNANDEZ-VIEZCAS J A, et al. Cerium biomagnification in a terrestrial food chain: Influence of particle size and growth stage[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(13): 6782
- [34] DE LA TORRE ROCHE R, SERVIN A, HAWTHORNE J, et al. Terrestrial trophic transfer of bulk and nanoparticle La_2O_3 does not depend on particle size[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(19): 11866
- [35] 于学茹, 王巨媛, 王翠苹, 等. 稀土氧化物纳米颗粒对植物的毒性效应及影响因素研究进展[J]. 福建农业学报, 2019, 34(6): 739
- [36] 王丽华. 纳米氧化锌和纳米银对丛枝菌根的毒性效应[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2014
- [37] LI Y, ZHAO J, SHANG E, et al. Effects of chloride ions on dissolution, ROS generation, and toxicity of silver nanoparticles under UV irradiation[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 52(8): 4842
- [38] SHANG E, LI Y, NIU J, et al. Relative importance of humic and fulvic acid on ROS generation, dissolution, and toxicity of sulfide nanoparticles[J]. Water Research, 2017, 124: 595
- [39] 李阳, 牛军峰, 张驰, 等. 水中金属纳米颗粒对细菌的光致毒性机理[J]. 化学进展, 2014, 26(增刊1): 436
- [40] 马江波. 三种氧化纳米材料对嗜热四膜虫的毒理效应[D]. 太原: 山西大学, 2019
- [41] 周萌萌, 黄碧捷, 靖小菁. 氧化石墨烯水体和土壤生物毒性效应研究进展[J]. 绿色科技, 2019(8): 47
- [42] 张海, 彭程, 杨建军, 等. 金属型纳米颗粒对植物的生态毒理效应研究进展[J]. 应用生态学报, 2013, 24(3): 885
- [43] 胡俊杰, 劳志朗, 吴康铭, 等. 氧化石墨烯的环境行为和毒性效应研究进展[J]. 生态环境学报, 2017, 26(12): 2169
- [44] WANG Y, DING L, YAO C, et al. Toxic effects of metal oxide nanoparticles and their underlying mechanisms[J]. Science China Materials, 2017, 60(2): 93
- [45] AKTER M, SIKDER M T, RAHMAN M M, et al. A systematic review on silver nanoparticles-induced cytotoxicity: physicochemical properties and perspectives[J]. Journal of Advanced Research, 2018, 9: 1
- [46] 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): 1125
- [47] THUESOMBAT P, HANNONGBUA S, AKASIT S, et al. Effect of silver nanoparticles on rice (*Oryza sativa* L. cv. KDML 105) seed germination and seedling growth [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 104: 302
- [48] MOON J, KWAK J I, AN Y J. The effects of silver nanomaterial shape and size on toxicity to *Caenorhabditis elegans* in soil media[J]. Chemosphere, 2019, 215: 50
- [49] ZHAI Y, HUNTING E R, WOUTERS M, et al. Silver nanoparticles, ions, and shape governing soil microbial functional diversity: nano shapes micro[J]. Frontiers in Microbiology, 2016, 7: 1123
- [50] ASADISHAD B, CHAHAL S, CIANCIARELLI V, et al. Effect of gold nanoparticles on extracellular nutrient-cycling enzyme activity and bacterial community in soil slurries: role of nanoparticle size and surface coating[J]. Environmental Science: Nano, 2017, 4(4): 907
- [51] WHITLEY A R, LEVARD C, OOSTVEEN E, et al. Behavior of Ag nanoparticles in soil: effects of particle surface coating, aging and sewage sludge amendment[J]. Environmental Pollution, 2013, 182: 141
- [52] SAPTARSHI S R, DUSCHL A, LOPATA A L. Interaction of nanoparticles with proteins: relation to bio-reactivity of the nanoparticle[J]. Journal of Nanobiotechnology, 2013, 11(1): 26
- [53] BAALOUSHA M, MANCIULEA A, CUMBERLAND S, et al. Aggregation and surface properties of iron oxide nanoparticles: Influence of pH and natural organic matter[J]. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 2008, 27(9): 1875
- [54] RAJPUT V D, MINKINA T, FEDORENKO A, et al. Metal oxide nanoparticles: applications and effects on soil ecosystems[J]. Soil Contamination: Sources, Assessment and Remediation Nova Science Publishers, Hauppauge, 2018: 81
- [55] HATAMI M, HADIAN J, GHORBANPOUR M. Mechanisms underlying toxicity and stimulatory role of single-walled carbon nanotubes in *Hyoscyamus niger* during drought stress simulated by polyethylene glycol[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324: 306
- [56] CROUT N M J, TYE A M, ZHANG H, et al. Kinetics of metal fixation in soils: measurement and modeling by isotopic dilution[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, 25(3): 659
- [57] SHEN Z, CHEN Z, HOU Z, et al. Ecotoxicological effect of zinc oxide nanoparticles on soil microorganisms[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2015, 9(5): 912

- [58] GAO X, RODRIGUES S N M, SPIELMAN-SUN E, et al. Effect of soil organic matter, soil pH, and moisture content on solubility and dissolution rate of CuO NPs in soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 4959
- [59] WU X, LYU X, LI Z, et al. Transport of polystyrene nanoplastics in natural soils: Effect of soil properties, ionic strength and cation type[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 707: 136065
- [60] QI Z, ZHANG L, CHEN W. Transport of graphene oxide nanoparticles in saturated sandy soil[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, 16(10): 2268
- [61] SHOULTS-WILSON W A, REINSCH B C, TSYUSKO O V, et al. Role of particle size and soil type in toxicity of silver nanoparticles to earthworms[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75(2): 365
- [62] 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*, 2012, 27(1): 42
- [63] MA H, WILLIAMS P L, DIAMOND S A. Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles: a review[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 172: 76
- [64] ZOU X, LI P, HUANG Q, et al. The different response mechanisms of *Wolffia globosa*: light-induced silver nanoparticle toxicity[J]. *Aquatic Toxicology*, 2016, 176: 97

Research progress for toxic effect of nanomaterials in soil

LIU Yong¹⁾ LIU Yuan²⁾ ZHAO Jian²⁾ WANG Xinjie²⁾ DUAN Jiajun²⁾
CAO Runzi²⁾ LIU Jingnan²⁾ SHANG Enxiang³⁾ LI Yang^{2)†}

(1) College of Arts and Sciences, Northeast Agricultural University, 150030, Harbin, Heilongjiang, China;

2) State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China;

3) College of Science and Technology, Hebei Agricultural University, 061100, Huanghua, Hebei, China)

Abstract Nanomaterials are released inevitably into the environment due to mass production and extensive uses. In the environment, the soil serves as the main sink for released nanomaterials. The environmental impact and biological toxicity of soil nanomaterials have been extensively investigated. Here we review the sources and concentrations of nanomaterials in the soil, toxicity of nanomaterials (on soil microorganisms, plants, animals), enrichment and toxicity of nanomaterials in the food chain. Major factors (e.g. physicochemical properties of nanomaterials and environmental factors) modulating toxicity of nanomaterials are summarized, as well as possible mechanisms of nanomaterial toxicity (oxidative stress, toxic metal ion release and physical contact). Remaining challenges and problems regarding soil nanomaterial toxicity are listed, as well as future directions for further research (toxicity at the food chain level, compensation models for lack of experimental methods, long-term toxicity, combined toxicity of nanomaterials and other pollutants).

Keywords nanomaterials; soil environment; toxic effect; influence factors; oxidative stress; ion release