

撤稿声明

撤稿文章名: 金属纳米颗粒的环境行为及生物效应研究进展
作者: 黄虹雁, 蒲生彦*

* 通讯作者: 邮箱: pushengyan@gmail.com

期刊名: 纳米技术 (NAT)
年份: 2021
卷数: 11
期数: 3
页码 (从X页到X页): 100-108
DOI (to PDF): <https://doi.org/10.12677/NAT.2021.113013>
文章ID: 1290149
文章页面: <https://www.hanspub.org/journal/PaperInformation.aspx?paperID=44>
298
撤稿日期: 2021-10-25

撤稿原因 (可多选):

- 所有作者
 部分作者:
 编辑收到通知来自于
 出版商
 科研机构:
 读者:
 其他:

撤稿生效日期: 2021-10-25

撤稿类型 (可多选):

- 结果不实
 实验错误
 数据不一致
 分析错误
 内容有失偏颇
 其他:
 结果不可再得
 未揭示可能会影响理解与结论的主要利益冲突
 不符合道德
 欺诈
 编造数据
 虚假出版
 其他:
 抄袭
 自我抄袭
 重复抄袭
 重复发表*
 侵权
 其他法律相关:
 编辑错误
 操作错误
 无效评审
 决策错误
 其他:
 其他原因:

出版结果 (只可单选)

- 仍然有效.
 完全无效.

作者行为 失误(只可单选):

- 诚信问题
 学术不端
 无 (不适用此条, 如编辑错误)

* 重复发表: "出版或试图出版同一篇文章于不同期刊."

历史

作者回应:

- 是, 日期:2021-09-08
- 否

信息改正:

- 是, 日期: yyyy-mm-dd
- 否

说明:

“金属纳米颗粒的环境行为及生物效应研究进展”一文刊登在2021年8月出版的《纳米技术》2021年第11卷第3期第100-108页上。因作者失误,根据国际出版流程,编委会现决定撤除此重复稿件,保留原出版出处:

黄虹雁, 蒲生彦. 金属纳米颗粒的环境行为及生物效应研究进展[J]. 纳米技术, 2021, 11(3): 100-108.
<https://doi.org/10.12677/NAT.2021.113013>

指导编委:

Firstname Lastname
(function e.g. EiC, journal abbreviation)

所有作者签名:



黄虹雁 蒲生彦

金属纳米颗粒的环境行为及生物效应研究进展

黄虹雁¹, 蒲生彦^{1,2*}

¹成都理工大学生态环境学院, 国家环境保护水土污染协同控制与联合修复重点实验室, 四川 成都

²成都理工大学, 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 四川 成都

Email: 982951470@qq.com, *pushengyan@gmail.com

收稿日期: 2021年6月28日; 录用日期: 2021年7月28日; 发布日期: 2021年8月3日

摘要

随着纳米技术的发展, 金属纳米颗粒由于其良好的理化性质而被广泛应用于各个行业, 因此导致其在土壤环境中大量累积。释放到土壤中的金属纳米颗粒将会发生一系列的环境行为, 影响土壤生态系统。因此, 为了全面地了解金属纳米颗粒对土壤生态系统的影响和在土壤环境中的迁移转化, 有必要对金属纳米颗粒的环境行为和生物效应进行研究。本文综述了金属纳米颗粒在土壤环境中的环境行为和对土壤中植物与微生物的生物效应。并在此基础上对金属纳米颗粒的环境行为和生物效应研究进行了展望。

关键词

金属纳米颗粒, 环境行为, 生物效应, 植物, 微生物

Research Progress on Environmental Behavior and Biological Effects of Metal Nanoparticles

Hongyan Huang¹, Shengyan Pu^{1,2*}

¹State Environmental Protection Key Laboratory of Synergetic Control and Joint Remediation for Soil & Water Pollution, School of Ecological and Environmental Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan

²State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan

Email: 982951470@qq.com, *pushengyan@gmail.com

Received: Jun. 28th, 2021; accepted: Jul. 28th, 2021; published: Aug. 3rd, 2021

*通讯作者。

Abstract

With the development of nanotechnology, metal nanoparticles have been widely used in various industries due to their good physical and chemical properties, resulting in a large amount of accumulation in the soil environment. The metal nanoparticles released into the soil will have a series of environmental behaviors, which will affect the soil ecosystem. Therefore, it is necessary to study the environmental behavior and biological effects of metal nanoparticles in order to fully understand the impact of metal nanoparticles on soil ecosystem and their migration and transformation in soil environment. This paper reviewed the environmental behavior of metal nanoparticles in soil environment and their biological effects on plants and microorganisms in soil. On this basis, the environmental behavior and biological effects of metal nanoparticles have been prospected.

Keywords

Metal Nanoparticles, Environmental Behavior, Biological Effects, Botany, Microorganism

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

金属纳米颗粒即尺寸在纳米尺度范围内的金属颗粒或金属氧化物颗粒, 其具有较强的表面活性、独特的力学性能以及良好的催化和光学性质, 因此在过去十几年中, 金属纳米颗粒在电子、建筑、卫生、能源和农业等领域得到了广泛的应用。例如, ZnO NPs 和 TiO₂ NPs 由于其良好的遮光性能被广泛应用于防晒、化妆品和表面涂层等领域。TiO₂ NPs 也被应用于涂料、塑料和纸张的制造过程。纳米氧化铈(CeO₂) 可用作柴油中的燃烧催化剂, 提高燃料燃烧效率[1]。在农业领域, 纳米氧化铜(CuO)颗粒具有高效、广谱的抗菌性, 被广泛应用于杀菌剂的制造。ZnO NPs 由于能为植物生长提供必需的微量元素而被作为纳米肥料应用在土壤中。包括铁氧化物、铁氢氧化物和铁氧化物纳米颗粒在内的铁基纳米颗粒, 因其超顺磁性、生物相容性和低毒性, 在生物技术中显示出巨大的潜力[2]。由于金属纳米颗粒在各领域中的应用逐年增大, 产量也呈指数增长, 因此导致大量金属纳米颗粒在土壤环境中汇集, 造成一系列环境问题。金属纳米颗粒进入到土壤环境后将会发生一系列的化学和生物反应, 对土壤环境中的植物和微生物产生积极或负面的影响。并且有研究表明金属纳米颗粒的环境行为受到粒径、浓度和诸多环境因素的干扰, 因此探究金属纳米颗粒在土壤环境中的环境行为及生物效应是目前研究关注的重点。本文主要对近年来金属纳米颗粒的研究热点进行综述, 简要介绍了金属纳米颗粒的环境行为和生物效应, 以为纳米技术的发展和金属纳米颗粒的应用提供参考。

2. 金属纳米颗粒的环境行为

2.1. 聚集或凝聚

金属纳米颗粒在农用土壤中的迁移、毒性、反应活性等环境行为决定其潜在的生态风险。土壤胶体的尺寸在 1 nm 到 1 μm 之间, 由矿物(粘土、铁氧化物等)和有机成分组成, 对金属纳米颗粒在土壤中的

迁移率和归宿起着重要的影响作用[3] [4]。进入土壤介质后, 金属纳米颗粒可能会发生聚集或凝聚, 并且会与溶解性有机物和无机胶体相互作用, 还会通过溶解和化学转化进行迁移[5]。土壤中的溶解性有机物还可以吸附在金属纳米颗粒的表面, 进而增加纳米颗粒的静电稳定性或增加疏水性, 从而减少纳米颗粒聚集[6]。

2.2. 溶解

除了聚集和凝聚之外, 金属纳米颗粒在土壤环境中溶解释放金属离子也是金属纳米颗粒在土壤环境中的常见行为。金属纳米颗粒在环境中溶解释放出的金属离子会对土壤微生物或植物造成积极或负面的影响, 同时也会影响土壤的酶活性。金属纳米颗粒在土壤环境中的溶解主要取决于其粒径、表面形貌、颗粒表层性质、土壤理化性质以及天然有机物或胶体的浓度[5]。例如 ZnO 和 CuO 纳米颗粒会随着粒径减小, 而增大其溶解度[7] [8] [9]。有机物包覆对 Ag 纳米颗粒的溶解影响取决于环境介质中的表面包覆物和配体种类[10]。球形 CuO 纳米颗粒的溶解速率显著高于棒状 CuO 纳米颗粒[11]。对 ZnO NPs 的研究表明, 其溶解受到 pH 值的影响, 在高 pH 范围内, 随着配体的溶解, 其相对溶解度增加[12]。有研究还表明, 天然有机化合物根据其化学组成和浓度也可以增强或减少 ZnO NPs 中 Zn²⁺的释放[8]。

2.3. 影响共存污染物毒性

在土壤环境中, 纳米颗粒的吸附能力对共存污染物的生物利用度和毒性有着重要的影响, 其影响效果也因纳米颗粒和土壤性质的不同而存在差异。

例如, 一些金属纳米颗粒可通过不同的机制增大污染物的毒性。1) 通过“特洛伊木马效应”, 一些纳米金属氧化物可以作为载体促使金属重离子进入生物体内, 从而增强污染物的生物利用度和毒性。例如纳米 TiO₂ 引起暴露于三丁基锡(TBT)的底栖鲍鱼胚胎畸形率增加和孵化率下降[13]。ZnO NPs 可以增强 Pb²⁺对小鼠的肝损伤[14]。2) 一些纳米颗粒能与水中阳离子络合, 降低阳离子与生物配体竞争结合电位, 从而增加重金属离子的内化和毒性。例如, 柠檬酸包覆的纳米 Ag 表面带负电荷, 可以与 Ca²⁺和 Mg²⁺络合, 减少硬阳离子(Ca²⁺和 Mg²⁺)和 Cd²⁺对生物配体结合的竞争作用, 从而增大 Cd²⁺的毒性[15]。除了以上两个途径外, 纳米颗粒还可以影响细胞膜的结构和功能, 使其更容易受到污染物的毒害。

但由于纳米颗粒的良好吸附作用, 纳米颗粒也会降低介质或生物体中污染物的有效组分, 从而降低污染物的毒性。当污染物被吸附到纳米颗粒上, 污染物和纳米颗粒的结合物更难被生物体所吸收, 污染物的生物利用度和毒性因此降低。例如, 纳米 TiO₂ 和纳米 CeO₂ 可以通过降低生物有效态 Cu²⁺浓度来减轻 Cu²⁺对水稻根长的毒性[16]。即使吸附了污染物的纳米颗粒被生物体成功内化, 如果纳米颗粒与污染物的复合物的解吸速率受限或不完全, 毒性也可能会降低。此外, 纳米颗粒也可以促进生物体外污染物的降解, 或者与污染物竞争膜受体结合位点, 调节污染物毒性相关的酶活性, 从而降低暴露总毒性。例如, 金属纳米颗粒会释放阳离子, 与共存污染物(如 Cu²⁺、Cd²⁺、Cr⁶⁺或 Pb²⁺等)竞争结合位点, 从而减少重金属被生物体内化吸收[17]。综上所述, 金属纳米颗粒在土壤环境中的行为如图 1 所示。

2.4. 共存污染物对金属纳米颗粒毒性的影响

除了金属纳米颗粒对共存污染物的影响之外, 一些重金属离子也可以促进 ROS 产生, 诱导纳米颗粒的毒性增加。例如, 由于 ZnO 产生的光激发电子与 H₂O 和 O₂ 发生相互作用以及 Cu²⁺介导的 Fenton 反应, 化学吸附的 Cu²⁺可以增强 ZnO 诱导的 ROS 生成和细胞毒性[18]。重金属离子也可以通过破坏细胞膜或增加纳米颗粒在细胞内的滞留来增加纳米颗粒的毒性。Wang 等人[19]的研究表明, Cu²⁺和 CrO₄²⁻增加了碳纳米管对水生环境中微生物群落的影响; 碳纳米管、游离金属粒子和吸附的金属同时对细胞膜产生了破

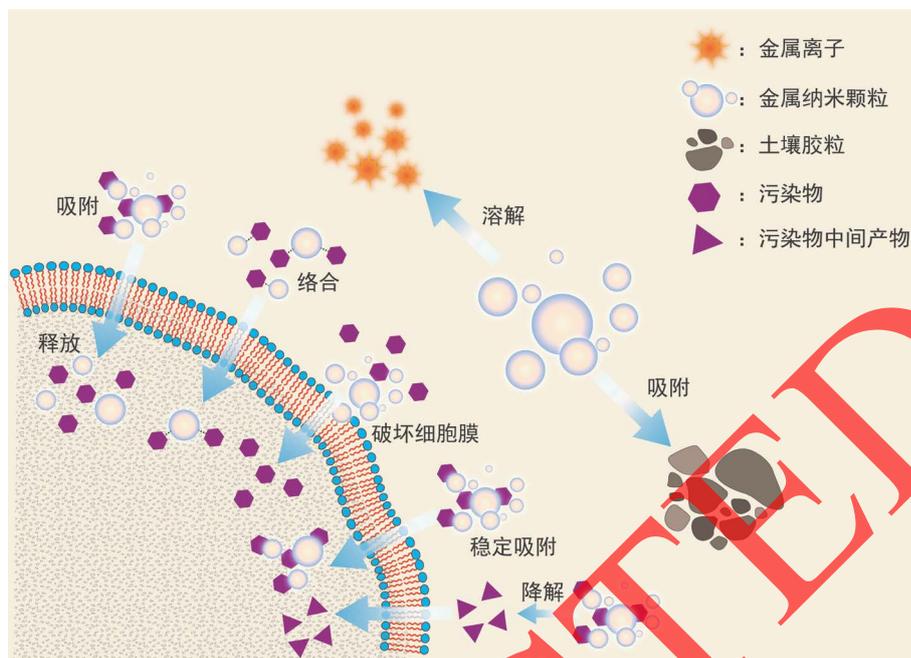


Figure 1. Environmental behavior of metal nanoparticles
图 1. 金属纳米颗粒的环境行为

坏作用。此外，一些有机污染物还可以增加纳米颗粒与生物体相互作用的机会，从而提高纳米颗粒的毒性。Deng 等人[20]的研究结果表明，四环素与纳米 Ag 形成的复合物使纳米 Ag 与鼠伤寒沙门氏菌的结合增强 21%， Ag^+ 的释放增强 26%，导致更大程度的生长抑制。

总结土壤中共存污染物影响纳米颗粒的潜在途径，污染物可以改变细胞膜的疏水性、流动性和物理完整性，从而促进纳米颗粒的生物内化吸收和毒性。其次，一些污染物还可以直接影响生物体生理活动，改变受体对纳米颗粒的耐受能力。此外，部分污染物或其他天然有机物(NOM)可以清除纳米颗粒产生的 ROS 从而降低纳米颗粒毒性，或者可以通过产生额外 ROS 以增加毒性。污染物也可能吸附在纳米颗粒表面，改变粒子的电负性和悬浮稳定性。电负性增加，纳米粒子和生物界面的相互作用降低，从而降低纳米颗粒的生物累积和毒性。有机酸、重金属离子或具有阴离子基团的污染物可以和金属纳米颗粒溶解释放的金属离子相互作用，从而改变金属纳米颗粒的溶解性和毒性。

3. 金属纳米颗粒的生物效应

3.1. 金属纳米颗粒对植物的影响

1) 种子萌发

抑制种子发芽是金属纳米颗粒常见的毒性效应。金属纳米颗粒对种子萌发的影响通常取决于纳米颗粒的尺寸、暴露量以及植物种类[21]。有研究表明，Zn NPs 和 ZnO NPs 在土壤中溶解后释放的 Zn^{2+} 离子分别对黑麦草和玉米种子萌发产生抑制作用[22]。El Temsah 和 Joner 等人[23]研究了零价铁纳米颗粒和 Ag 纳米颗粒的暴露浓度和颗粒尺寸对黑麦草、大麦和亚麻种子萌发的毒性作用，他们发现零价铁纳米颗粒在 250 mg/L 的施用量时，种子萌发开始受到抑制，在 1000~2000 mg/L 时，零价铁纳米颗粒完全抑制了种子的萌发。而 Ag 纳米颗粒在较低浓度下就对种子萌发产生抑制作用，但没有完全阻碍种子萌发。虽然上述研究发现纳米颗粒对种子萌发的抑制的作用，但也有研究还观察到金属纳米颗粒对种子萌发的积极作用。例如浓度为 2 mg/L 和 10 mg/L 的 TiO_2 纳米颗粒可促进小麦种子萌发和幼苗生长[24]。

2) 植物生长

释放到土壤环境中的金属纳米颗粒会直接或间接地影响植物生长, 主要表现为金属纳米颗粒直接与植物根系接触以及金属纳米颗粒溶解释放的金属离子间接对植物产生影响。金属纳米颗粒的植物毒性主要体现在抑制植物生长, 改变植物的生化、生理和遗传特性等方面。对生长的抑制主要表现为根系伸长、根系生物量、叶片生长、植物产量下降和开花延迟[25]。小尺寸的纳米颗粒可能会直接进入植物体内而造成抑制作用。例如当暴露于含有 TiO_2 (尺寸小于 25 nm) 纳米颗粒土壤时, 烟草植株生长会受到抑制[26]。有研究也表明尺寸小于 50 nm 的 ZnO 纳米颗粒会抑制油菜的生长, 并且会改变叶片和根系的解剖结构[27]。除了抑制植物生长, 金属纳米颗粒还可用作纳米肥料、纳米农药和生长促进剂[28]。有研究表明将拟南芥暴露于低剂量纳米 Ag 条件下可以促进其生长, 而在较高剂量条件下, 拟南芥生长情况显著下降[29]。同样, 纳米 Cu 可以促进小麦三羧酸循环、糖酵解和淀粉降解过程, 进而促进小麦生长[30]。还有研究表明, ZnO NPs、 Au NPs 和 TiO_2 NPs 通过提高植物生长所必需的微量元素来促进植物生长[31]。

3) 叶绿素含量和光合作用强度

光合作用是影响植物生物量的一大重要因素, 有研究表明, 金属纳米颗粒可以影响陆生植物的叶绿素含量和光合活性[32] [33]。不同的金属纳米颗粒对植物光合作用的影响存在着差异。例如纳米 TiO_2 可以增强玉米生长阶段的光合色素含量从而增强玉米的光合作用[34]。金属纳米颗粒对植物光合作用的影响同样也受到纳米颗粒浓度的影响, 800 mg/kg 的 ZnO NPs 可降低植物光合作用和叶绿素含量, 但在 400 mg/kg 的以下的 ZnO NPs 对植物光合作用和叶绿素含量没有显著影响[35]。同样有研究发现, 当用 100 mg/L 纳米 CuO 处理绿豆时, 植株的光合作用强度和光合色素含量受到负面影响[36]。

4) 植物体内的转运

植物根系积累的纳米颗粒可以转移到植物的地上部分或植物其他组织[37]。Peng 等人[38]研究表明, 将水稻在含有 100 mg/L 的纳米 CuO 的土壤中培养 14 天后, 纳米 CuO 可以从水稻根系运输到叶片。 TiO_2 纳米颗粒也可以在黄瓜内部从根部转移到地上部分和黄瓜的各种组织中[39]。而影响金属纳米颗粒在植物体内运转的主要因素是纳米颗粒的性质和植物的特性。例如, 纳米 Au 能在水稻的地上部积累, 而在萝卜和南瓜的地上部无法积累[40]。此外, 相关的研究还发现, 带正电荷的 Au 纳米颗粒最容易被植物根系吸收, 而带负电荷的 Au 纳米粒子更容易从根系转移到植物的茎和叶中[40]。不同的纳米颗粒在植物中的转运方式也存在差异。研究表明, 只有 CeO NPs 能在植物组织中以纳米颗粒的形式转运, 而锌被生物转化为 Zn 离子[41]。纳米 CuO 可通过木质部从根向地上部分转运, 并可通过韧皮部从地上部分向根转运[42]。金属纳米颗粒的粒径也决定了植物对纳米颗粒的吸收。例如, 当纳米 TiO_2 的直径超过 140 nm 时, 纳米 TiO_2 将不能在小麦根系中累积; 当直径超过 36 nm 但不超过 140 nm 时, 纳米颗粒仅能在小麦根薄壁组织中积累, 但不能到达中柱, 因此不能转移到地上部[43]。

3.2. 金属纳米颗粒对微生物的影响

1) 微生物活性

微生物活性是衡量土壤质量的良好指标, 土壤中微生物一定程度上决定着天然化合物和外来有机物的转化和矿化过程[44]。金属和金属氧化物能引起土壤微生物活性和群落结构的改变, 进而影响生物地球化学循环。酶活性和土壤呼吸与土壤微生物活性紧密相连, 大多数研究通常通过测定土壤呼吸(SBR/SIR)或 β -葡萄糖苷酶、脲酶以及脱氢酶等细胞外酶活性来探讨外来物质对微生物活性的扰动影响[45]。文献中也经常用微生物活性来评估金属或金属氧化物纳米颗粒在土壤中的毒性和其他环境影响。

金属纳米颗粒对微生物活性影响通常与纳米颗粒的性质、浓度、环境介质以及微生物或酶的种类有关。例如, 低浓度纳米 Ag (0.14 mg/kg) 可降低底物诱导的呼吸作用和酶活性[46]。而另一项研究发现, 使用低浓

度纳米 Ag (0.0032, 0.032, 0.32 mg/kg)没有使所检测的酶活性发生任何变化, 但是却发现微生物的代谢熵增大[47]。在研究金属纳米颗粒对不同酶的影响中发现, 纳米 TiO₂ (91 mg/kg)在土壤中的老化会刺激脲酶活性, 但也会降低过氧化氢酶和过氧化物酶活性[48]。而 ZnO NPs (45 mg/kg)只降低了蛋白酶、过氧化氢酶和过氧化物酶的活性。对比六种农业土壤中纳米 TiO₂对底物诱导呼吸的影响发现, 纳米 TiO₂仅在粉质粘土结构和高有机质含量的土壤中对呼吸作用有影响[49]。除此之外, 有研究表明金属纳米颗粒在环境中对微生物的影响可能是其本身造成的, 而不是溶解释放的金属离子。例如, 高浓度纳米 Ag 降低了脲酶活性, 而可溶性 Ag⁺对脲酶活性没有显著影响[50]。纳米 Fe₂O₃刺激脲酶和转化酶活性, 而纳米 Fe₃O₄不会诱导酶活性的任何改变[51]。

2) 生物多样性

生物多样性包括类或种水平上的遗传多样性, 以及微生物群落在类群和功能群上的数量(丰富度)和相对丰度(均匀度)[52]。土壤中存在大量的微生物, 包括细菌, 真菌和古生菌。一些特定的微生物与土壤生态系统功能紧密相关, 影响着土壤元素的循环。

不同性质的土壤可能影响着微生物群落对金属纳米颗粒的耐受程度。例如, 在短间接接触 0.14 mg/kg 纳米 Ag 后, 污水污泥的细菌群落结构发生改变[46]。而只有当纳米 Ag 浓度达到 660 mg/kg 以上时才可以改变北极土壤中的细菌群落[53]。一些特殊类群的微生物对金属纳米颗粒的响应说明纳米颗粒对土壤生态系统功能具有潜在影响。例如, 纳米 Fe₃O₄引起了微生物群落中放线菌、杜氏菌、链霉菌和诺卡菌等特定群落相对丰度的变化, 并且因此增加了土壤转化酶和脲酶的活性[54]。经过 60 天的培养, 不同浓度的 TiO₂ NPs 和 ZnO NPs 降低了土壤中固氮菌(根瘤菌和慢生根瘤菌)和甲烷氧化菌(甲基杆菌科)的相对丰度, 并且使一些与难降解有机污染物和生物聚合物降解相关微生物的相对丰度增大[55]。金属纳米颗粒的性质决定了纳米颗粒在环境中的稳定性。Nogueira 等人[56]发现 TiO₂和棒状纳米 Au 可以引起细菌群落结构多样性变化, 而 TiSiO₄、CdSe/ZnS 和 Fe/Co 磁性流体纳米颗粒因为它们本身的不稳定性, 一旦添加到土壤中, 它们可能与土壤成分相互作用, 无法发挥毒性作用, 所以对细菌群落结构的影响不显著。

4. 总结与展望

金属纳米颗粒的广泛应用导致这些纳米材料以各种方式进入土壤环境。当金属纳米颗粒进入土壤环境后, 将会与土壤胶体发生聚集或沉淀, 并且由于其自身的溶解性, 金属纳米颗粒在土壤环境中也会溶解释放金属离子。除此之外, 金属纳米颗粒同样也会影响土壤中其他共存物质的环境行为或毒性。这一系列的环境行为一定程度上决定了金属纳米颗粒的生物效应, 对土壤微生物和植物造成影响。尽管目前对于金属纳米颗粒的环境行为研究报道逐年增多, 但仍存在一些需要深入研究和解决的问题。一方面土壤环境极其复杂, 目前关于纳米颗粒在环境中的行为研究大多集中在单一的土壤环境, 对于土壤环境中其他的因素和纳米颗粒共同造成的生态影响以及纳米颗粒与其他环境因素之间的相互作用机制研究较少。另一方面, 微生物会影响土壤中物质循环过程, 而目前相关研究很少深入地研究植物和微生物对污染土壤中金属纳米颗粒的响应机制。所以仍需要对金属纳米颗粒在污染土壤中的环境行为以及与微生物和植物的作用机制进行深入地研究。

参考文献

- [1] Park, B., Donaldson, K., Duffin, R., Tran, L., Kelly, F., Mudway, I., *et al.* (2008) Hazard and Risk Assessment of a Nanoparticulate Cerium Oxide-Based Diesel Fuel Additive—A Case Study. *Inhalation Toxicology*, **20**, 547-566. <https://doi.org/10.1080/08958370801915309>
- [2] Ali, A., Zafar, H., Zia, M., ul Haq, I., Phull, A.R., Ali, J.S., *et al.* (2016) Synthesis, Characterization, Applications, and Challenges of Iron Oxide Nanoparticles. *Nanotechnology Science and Applications*, **9**, 49-67. <https://doi.org/10.2147/NSA.S99986>
- [3] El Hadri, H., Louie, S.M. and Hackley, V.A. (2018) Assessing the Interactions of Metal Nanoparticles in Soil and Se-

- diment Matrices—A Quantitative Analytical Multi-Technique Approach. *Environmental Science: Nano*, **5**, 203-214. <https://doi.org/10.1039/C7EN00868F>
- [4] Goswami, L., Kim, K.-H., Deep, A., Das, P., Bhattacharya, S.S., Kumar, S., *et al.* (2017) Engineered Nano Particles: Nature, Behavior, and Effect on the Environment. *Journal of Environmental Management*, **196**, 297-315. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.011>
- [5] Chen, H. (2018) Metal Based Nanoparticles in Agricultural System: Behavior, Transport, and Interaction with Plants. *Chemical Speciation & Bioavailability*, **30**, 123-134. <https://doi.org/10.1080/09542299.2018.1520050>
- [6] Dickson, D., Liu, G., Li, C., Tachiev, G. and Cai, Y. (2012) Dispersion and Stability of Bare Hematite Nanoparticles: Effect of Dispersion Tools, Nanoparticle Concentration, Humic Acid and Ionic Strength. *Science of the Total Environment*, **419**, 170-177. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.012>
- [7] Maisto, G., Manzo, S., De Nicola, F., Carotenuto, R., Rocco, A. and Alfani, A. (2011) Assessment of the Effects of Cr, Cu, Ni and Pb Soil Contamination by Ecotoxicological Tests. *Journal of Environmental Monitoring*, **13**, 3049-3056. <https://doi.org/10.1039/c1em10496a>
- [8] Miao, A.-J., Zhang, X.-Y., Luo, Z., Chen, C.-S., Chin, W.-C., Santschi, P.H. *et al.* (2010) Zinc Oxide Engineered Nanoparticles Dissolution and Toxicity to Marine Phytoplankton. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **29**, 2814-2822. <https://doi.org/10.1002/etc.340>
- [9] Mortimer, M., Kasemets, K. and Kahru, A. (2010) Toxicity of ZnO and CuO Nanoparticles to Ciliated Protozoa *Tetrahymena thermophila*. *Toxicology*, **269**, 182-189. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2009.07.007>
- [10] Sharma, V.K., Siskova, K.M., Zboril, R. and Gardea-Torresdey, J.L. (2014) Organic-Coated Silver Nanoparticles in Biological and Environmental Conditions: Fate, Stability and Toxicity. *Advances in Colloid and Interface Science*, **204**, 15-34. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.12.002>
- [11] Misra, S.K., Dybowska, A., Berhanu, D., Noële Croteau, M., Luoma, S.N., Boccaccini, A.R., *et al.* (2012) Isotopically Modified Nanoparticles for Enhanced Detection in Bioaccumulation Studies. *Environmental Science & Technology*, **46**, 1216-1222. <https://doi.org/10.1021/es2039757>
- [12] Bian, S.-W., Mudunkotuwa, I.A., Rupasinghe, T. and Grassian, V.H. (2011) Aggregation and Dissolution of 4nm ZnO Nanoparticles in Aqueous Environments: Influence of pH, Ionic Strength, Size, and Adsorption of Humic Acid. *Langmuir*, **27**, 6059-6068. <https://doi.org/10.1021/la200570n>
- [13] Zhu, X., Zhou, J. and Cai, Z. (2011) TiO₂ Nanoparticles in the Marine Environment: Impact on the Toxicity of Tributyltin to Abalone (*Haliotis diversicolor supertexta*) Embryos. *Environmental Science & Technology*, **45**, 3753-3758. <https://doi.org/10.1021/es103779h>
- [14] Jia, J., Li, F., Zhai, S., Zhou, H., Liu, S., Jiang, G., *et al.* (2017) Susceptibility of Overweight Mice to Liver Injury as a Result of the ZnO Nanoparticle-Enhanced Liver Deposition of Pb²⁺. *Environmental Science & Technology*, **51**, 1775-1784. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05200>
- [15] Kim, I., Lee, B.-T., Kim, H.-A., Kim, K.-W. and Kim, S.D. (2016) Citrate Coated Silver Nanoparticles Change Heavy Metal Toxicities and Bioaccumulation of *Daphnia magna*. *Chemosphere*, **143**, 99-105. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.046>
- [16] Wang, F., Yao, J., Liu, H., Chen, H., Yi, Z., Yu, Q., *et al.* (2015) Cu and Cr Enhanced the Effect of Various Carbon Nanotubes on Microbial Communities in an Aquatic Environment. *Journal of Hazardous Materials*, **292**, 137-145. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.032>
- [17] Deng, R., Lin, D.H., Zhu, L.Z., Majumdar, S., White, J.C., Gardea-Torresdey, J.L., *et al.* (2017) Nanoparticle Interactions with Co-Existing Contaminants: Joint Toxicity, Bioaccumulation and Risk. *Nanotoxicology*, **11**, 591-612. <https://doi.org/10.1080/17435390.2017.1343404>
- [18] Moussa, H., Merlin, C., Dezanet, C., Balan, L., Medjahdi, G., Ben-Attia, M., *et al.* (2016) Trace Amounts of Cu²⁺ Ions Influence ROS Production and Cytotoxicity of ZnO Quantum Dots. *Journal of Hazardous Materials*, **304**, 532-542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.013>
- [19] Wang, Y., Peng, C., Fang, H., Sun, L., Zhang, H., Feng, J., *et al.* (2015) Mitigation of Cu(II) Phytotoxicity to Rice (*Oryza sativa*) in the Presence of TiO₂ and CeO₂ Nanoparticles Combined with Humic Acid. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **34**, 1588-1596. <https://doi.org/10.1002/etc.2953>
- [20] Deng, H., McShan, D., Zhang, Y., Sinha, S.S., Arslan, Z., Ray, P.C., *et al.* (2016) Mechanistic Study of the Synergistic Antibacterial Activity of Combined Silver Nanoparticles and Common Antibiotics. *Environmental Science & Technology*, **50**, 8840-8848. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00998>
- [21] Rizwan, M., Ali, S., Qayyum, M.F., Sik Ok, Y., Adrees, M., Ibrahim, M., *et al.* (2017) Effect of Metal and Metal Oxide Nanoparticles on Growth and Physiology of Globally Important Food Crops: A Critical Review. *Journal of Hazardous Materials*, **322**, 2-16. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.061>
- [22] Lin, D. and Xing, B. (2007) Phytotoxicity of Nanoparticles: Inhibition of Seed Germination and Root Growth. *Envi-*

- ronmental Pollution*, **150**, 243-250. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.01.016>
- [23] El-Temseh, Y.S. and Joner, E.J. (2012) Impact of Fe and Ag Nanoparticles on Seed Germination and Differences in Bioavailability during Exposure in Aqueous Suspension and Soil. *Environmental Toxicology*, **27**, 42-49. <https://doi.org/10.1002/tox.20610>
- [24] Feizi, H., Moghaddam, P.R., Shahtahmasebi, N. and Fotovat, A. (2012) Impact of Bulk and Nanosized Titanium Dioxide (TiO₂) on Wheat Seed Germination and Seedling Growth. *Biological Trace Element Research*, **146**, 101-106. <https://doi.org/10.1007/s12011-011-9222-7>
- [25] Tripathi, D.K., Shweta, Singh, S., Singh, S., Pandey, R., Singh, V.P., *et al.* (2017) An Overview on Manufactured Nanoparticles in Plants: Uptake, Translocation, Accumulation and Phytotoxicity. *Plant Physiology and Biochemistry*, **110**, 2-12. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.07.030>
- [26] Frazier, T.P., Burklew, C.E. and Zhang, B. (2014) Titanium Dioxide Nanoparticles Affect the Growth and MicroRNA Expression of Tobacco (*Nicotiana tabacum*). *Functional & Integrative Genomics*, **14**, 75-83. <https://doi.org/10.1007/s10142-013-0341-4>
- [27] Kouhi, S.M.M., Lahouti, M., Ganjeali, A. and Entezari, M.H. (2015) Long-Term Exposure of Rapeseed (*Brassica napus* L.) to ZnO Nanoparticles: Anatomical and Ultrastructural Responses. *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 10733-10743. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4306-0>
- [28] Rastogi, A., Zivcak, M., Sytar, O., Kalaji, H.M., He, X., Mbarki, S., *et al.* (2017) Impact of Metal and Metal Oxide Nanoparticles on plant: A Critical Review. *Frontiers in Chemistry*, **5**, Article No. 78. <https://doi.org/10.3389/fchem.2017.00078>
- [29] Kaveh, R., Li, Y.-S., Ranjbar, S., Tehrani, R., Brueck, C.L. and Van Aken, B. (2013) Changes in *Arabidopsis thaliana* Gene Expression in Response to Silver Nanoparticles and Silver Ions. *Environmental Science & Technology*, **47**, 10637-10644. <https://doi.org/10.1021/es402209w>
- [30] Yasmeen, F., Raja, N.I., Razzaq, A. and Komatsu, S. (2017) Proteomic and Physiological Analyses of Wheat Seeds Exposed to Copper and Iron Nanoparticles. *Biochimica Et Biophysica Acta-Proteins and Proteomics*, **1865**, 28-42. <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2016.10.001>
- [31] Singh, J. and Lee, B.-K. (2016) Influence of Nano-TiO₂ Particles on the Bioaccumulation of Cd in Soybean Plants (*Glycine max*): A Possible Mechanism for the Removal of Cd from the Contaminated Soil. *Journal of Environmental Management*, **170**, 88-96. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.015>
- [32] Mirzajani, F., Askari, H., Hamzelou, S., Farzaneh, M. and Ghassempour, A. (2013) Effect of Silver Nanoparticles on *Oryza sativa* L. and Its Rhizosphere Bacteria. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **88**, 48-54. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.10.018>
- [33] Perreault, F., Samadani, M. and Dewez, D. (2014) Effect of Soluble Copper Released from Copper Oxide Nanoparticles Solubilisation on Growth and Photosynthetic Processes of *Lemna gibba* L. *Nanotoxicology*, **8**, 374-382. <https://doi.org/10.3109/17435390.2013.789936>
- [34] Tan, W., Peralta-Videa, J.R. and Gardea-Torresdey, J.L. (2018) Interaction of Titanium Dioxide Nanoparticles with Soil Components and Plants: Current Knowledge and Future Research Needs—A Critical Review. *Environmental Science: Nano*, **5**, 257-278. <https://doi.org/10.1039/C7EN00985B>
- [35] Zhao, Y., Mao, G., Han, S. and Gao, L. (2015) Effect of Nanomaterials on Heavy Metal Transport in Alkaline Soil. *Soil & Sediment Contamination*, **24**, 694-703. <https://doi.org/10.1080/15320383.2015.1001057>
- [36] Nair, P.M.G. and Chung, I.M. (2014) Impact of Copper Oxide Nanoparticles Exposure on *Arabidopsis thaliana* Growth, Root System Development, Root Lignification, and Molecular Level Changes. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 12709-12722. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3210-3>
- [37] Rico, C.M., Majumdar, S., Duarte-Gardea, M., Peralta-Videa, J.R. and Gardea-Torresdey, J.L. (2011) Interaction of Nanoparticles with Edible Plants and Their Possible Implications in the Food Chain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **59**, 3485-3498. <https://doi.org/10.1021/jf104517j>
- [38] Peng, C., Duan, D., Xu, C., Chen, Y., Sun, L., Zhang, H., *et al.* (2015) Translocation and Biotransformation of CuO Nanoparticles in Rice (*Oryza sativa* L.) Plants. *Environmental Pollution*, **197**, 99-107. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.12.008>
- [39] Servin, A.D., Castillo-Michel, H., Hernandez-Viezcas, J.A., Corral Diaz, B., Peralta-Videa, J.R. and Gardea-Torresdey, J.L. (2012) Synchrotron Micro-XRE and Micro-XANES Confirmation of the Uptake and Translocation of TiO₂ Nanoparticles in Cucumber (*Cucumis sativus*) Plants. *Environmental Science & Technology*, **46**, 7637-7643. <https://doi.org/10.1021/es300955b>
- [40] Zhu, Z.-J., Wang, H., Yan, B., Zheng, H., Jiang, Y., Miranda, O.R., *et al.* (2012) Effect of Surface Charge on the Uptake and Distribution of Gold Nanoparticles in Four Plant Species. *Environmental Science & Technology*, **46**, 12391-12398. <https://doi.org/10.1021/es301977w>

- [41] Hernandez-Viezcas, J.A., Castillo-Michel, H., Andrews, J.C., Cotte, M., Rico, C., Peralta-Videa, J.R., *et al.* (2013) *In Situ* Synchrotron X-Ray Fluorescence Mapping and Speciation of CeO₂ and ZnO Nanoparticles in Soil Cultivated Soybean (*Glycine max*). *Acs Nano*, **7**, 1415-1423. <https://doi.org/10.1021/nn305196q>
- [42] Wang, Z., Xie, X., Zhao, J., Liu, X., Feng, W., White, J.C., *et al.* (2012) Xylem- and Phloem-Based Transport of CuO Nanoparticles in Maize (*Zea mays* L.). *Environmental Science & Technology*, **46**, 4434-4441. <https://doi.org/10.1021/es204212z>
- [43] Larue, C., Laurette, J., Herlin-Boime, N., Khodja, H., Fayard, B., Flank, A.-M., *et al.* (2012) Accumulation, Translocation and Impact of TiO₂ Nanoparticles in Wheat (*Triticum aestivum* spp.): Influence of Diameter and Crystal Phase. *Science of the Total Environment*, **431**, 197-208. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.073>
- [44] Schlöter, M., Dilly, O. and Munch, J.C. (2003) Indicators for Evaluating Soil Quality. *Agriculture Ecosystems & Environment*, **98**, 255-262. [https://doi.org/10.1016/S0167-8809\(03\)00085-9](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(03)00085-9)
- [45] Schimel, J.P. and Schaeffer, S.M. (2012) Microbial Control over Carbon Cycling in Soil. *Frontiers in Microbiology*, **3**, Article No. 348. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00348>
- [46] Colman, B.P., Arnaout, C.L., Anciaux, S., Gunsch, C.K., Hochella Jr., M.F., Kim, B., *et al.* (2013) Low Concentrations of Silver Nanoparticles in Biosolids Cause Adverse Ecosystem Responses under Realistic Field Scenario. *PLoS ONE*, **8**, e57189. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0057189>
- [47] Hansch, M. and Emmerling, C. (2010) Effects of Silver Nanoparticles on the Microbiota and Enzyme Activity in Soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **173**, 554-558. <https://doi.org/10.1002/jpln.200900358>
- [48] Du, W., Sun, Y., Ji, R., Zhu, J., Wu, J. and Guo, H. (2011) TiO₂ and ZnO Nanoparticles Negatively Affect Wheat Growth and Soil Enzyme Activities in Agricultural Soil. *Journal of Environmental Monitoring*, **13**, 822-828. <https://doi.org/10.1039/c0em00611d>
- [49] Simonin, M., Guyonnet, J.P., Martins, J.M.F., Ginot, M. and Richaume, A. (2015) Influence of Soil Properties on the Toxicity of TiO₂ Nanoparticles on Carbon Mineralization and Bacterial Abundance. *Journal of Hazardous Materials*, **283**, 529-535. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.004>
- [50] Shin, Y.-J., Kwak, J.I. and An, Y.-J. (2012) Evidence for the Inhibitory Effects of Silver Nanoparticles on the Activities of Soil Exoenzymes. *Chemosphere*, **88**, 524-529. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.010>
- [51] He, S., Feng, Y., Ren, H., Zhang, Y., Gu, N. and Lin, X. (2011) The Impact of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles on the Soil Bacterial Community. *Journal of Soils and Sediments*, **11**, 1408-1417. <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0415-7>
- [52] Torsvik, V. and Ovreas, L. (2002) Microbial Diversity and Function in Soil: From Genes to Ecosystems. *Current Opinion in Microbiology*, **5**, 240-245. [https://doi.org/10.1016/S1369-5274\(02\)00324-7](https://doi.org/10.1016/S1369-5274(02)00324-7)
- [53] Kumar, N., Shah, V. and Walker, V.K. (2011) Perturbation of an Arctic Soil Microbial Community by Metal Nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, **190**, 816-822. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.005>
- [54] Ben-Moshe, T., Frenk, S., Dror, I., Dror, M. and Berkowitz, B. (2013) Effects of Metal Oxide Nanoparticles on Soil Properties. *Chemosphere*, **90**, 640-646. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.018>
- [55] Ge, Y., Schimel, J.P. and Holden, P.A. (2011) Evidence for Negative Effects of TiO₂ and ZnO Nanoparticles on Soil Bacterial Communities. *Environmental Science & Technology*, **45**, 1659-1664. <https://doi.org/10.1021/es103040t>
- [56] Nogueira, V., Lopes, I., Rocha-Santos, T., Santos, A.L., Santos, A.L., Rasteiro, G.M., Antunes, F., *et al.* (2012) Impact of Organic and Inorganic Nanomaterials in the Soil Microbial Community Structure. *Science of the Total Environment*, **424**, 344-350. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.041>