

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20241226001 CSTR: 32064.14.AJE.1673-5897.20241226001

姜丽思, 于子芮, 韩宇歌, 等. 纳米 CuO 对植物的毒性效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2025, 20(3): 263-275.

JIANG L S, YU Z R, HAN Y G, et al. Research progress on toxic effects of nano-copper oxide on plants [J]. Asian journal of ecotoxicology, 2025, 20 (3): 263-275.

纳米 CuO 对植物的毒性效应研究进展

姜丽思*, 于子芮, 韩宇歌, 陈禹含, 富薇

沈阳师范大学生命科学学院, 沈阳 110034

收稿日期: 2024-12-26 录用日期: 2025-02-22

摘要: 随着纳米技术的飞速发展, 纳米 CuO 材料因其独特的理化性质在电化学、光电、能源催化和生物医药和环境工程等领域展现出重要的应用价值。然而, 其广泛使用引发的生态环境风险日益受到关注。研究表明, 环境介质中的纳米 CuO 可通过大气沉降、水体迁移等途径进入植物系统, 经根表吸附-内化-转运等过程在植物体内积累, 并通过释放 Cu^{2+} 、氧化胁迫、基因调控等多种方式对植物个体形态、生理生化、细胞和基因等各个方面造成毒性效应, 且不同影响因素与环境的共同作用对植物胁迫造成的毒性效应也会有所不同。本文聚焦近年来纳米 CuO 对植物的毒性效应和机制的研究进展, 以及对植物毒性效应作用的影响因素和与其他污染物共暴露对植物的毒性效应进行分析和综述, 并对后续建立更精确的研究方法、探究纳米 CuO 的环境行为及效应和深入研究纳米 CuO 与生物的相互作用机制等方面进行展望, 将有助于完善纳米材料生态毒理学理论体系, 推动纳米材料在环境监测、污染治理等环保领域的创新应用, 为制定纳米材料使用规范、农业部门建立污染物防控体系提供关键的科学依据。

关键词: 纳米氧化铜; 植物; 氧化胁迫; 毒性机制

文章编号: 1673-5897(2025)3-263-13 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Research Progress on Toxic Effects of Nano-copper Oxide on Plants

JIANG Lisi*, YU Zirui, HAN Yuge, CHEN Yuhan, FU Wei

College of Life Sciences, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

Received 26 December 2024 accepted 22 February 2025

Abstract: With the rapid advancement of nanotechnology, nano-CuO materials have exhibited substantial application potential in diverse fields such as electrochemistry, optoelectronics, energy catalysis, biomedicine, and environmental engineering, owing to their unique physicochemical properties. However, concerns regarding the ecological risks associated with their widespread use are growing. Research indicates that nano-CuO particles can enter plant systems via atmospheric deposition and water migration. These particles accumulate within plants through mechanisms such as root surface adsorption, internalization, and transport, leading to toxic effects on various aspects of plant physiology, including morphology, physiological biochemistry, cellular function, and genetic regulation. The toxicity is primarily attributed to mechanisms like Cu^{2+} ion release, oxidative stress induction, and gene expression modulation. The toxic effects vary depending on different influencing factors and the combined impact of these fac-

基金项目: 国家自然科学基金(42307186); 辽宁省自然科学基金计划项目(2023-BS-151); 辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金资助项目(LJ202410166039, LJ202410166041); 沈阳师范大学人才引进博士启动项目(BS202212)

第一作者: 姜丽思(1992—), 女, 博士研究生, 研究方向为生态毒理学与环境微生物, E-mail: jianglisi@synu.edu.cn

* 通信作者 (Corresponding author), E-mail: jianglisi@synu.edu.cn

tors on the environment. This review summarizes recent progress in understanding the toxicological effects and mechanisms of nano-CuO on plants, including co-exposure with other pollutants. Furthermore, it outlines future research directions aimed at developing more precise methodologies, investigating the environmental behavior and impacts of nano-CuO, and exploring interaction mechanisms between nano-CuO and organisms. Such efforts will enhance the theoretical framework of nanomaterial ecotoxicology, promote innovative applications of nanomaterials in environmental monitoring and pollution control, and provide critical scientific evidence for formulating guidelines on the use of nanomaterials and establishing pollutant prevention systems in agricultural sectors.

Keywords: copper oxide nanoparticles; plant; oxidative stress; toxic mechanism

0 引言

纳米 CuO 是指 CuO 的纳米级颗粒或纳米结构,其种类有很多,主要包括纳米 CuO 颗粒、CuO 纳米棒、CuO 纳米片和 CuO 纳米梭等^[1]。纳米 CuO 的合成方法也各不相同,目前,纳米 CuO 的合成方法共有 3 种:物理、化学、生物方法^[2-3],研究发现这 3 类合成方法均会对生物造成一定的毒害作用,即使是在生物合成的情况下,纳米 CuO 对生物的毒害作用不容小觑。相比于普通 CuO,纳米 CuO 在磁性、化学活性和催化剂等方面展现出独特的物理和化学性能,包括高比表面积、催化活性强、小尺寸、体积效应及宏观量子隧道效应等优越性能;此外,纳米 CuO 还具有良好的抗菌性能和抗生物活性,因此纳米 CuO 被广泛应用于工业生产、生物医疗以及日常生活中。在工业生产中,纳米 CuO 在电子设备、催化、超导等领域有着广泛的用途;在生物医疗上,纳米 CuO 在抗菌作用、肿瘤治疗等方面显示出一定潜力^[4-5];在日常生活中,纳米 CuO 可用作生物饲料来提高生物的生产性能^[6-7],另外在农业领域也有广泛的应用,纳米 CuO 因其在适当浓度下可以改善植物生长从而提高农作物产量,如促进水稻幼苗的生长和增加番茄植株根、地上部分和叶片中的总可溶性蛋白含量以提高产量,所以被广泛应用于肥料、土壤添加剂、生长调节剂、杀虫剂等纳米级农用品中^[8]。但生态系统中生物体间关系错综复杂,动物、植物、微生物与生态环境间相互影响互相作用,纳米 CuO 的过量应用会导致生物体细胞破坏、引发氧化胁迫,并释放毒性至生物生活环境中,如纳米 CuO 颗粒的存在会影响土壤微生物群落、导致蚯蚓的回避行为^[9],进而影响生态系统的平衡。而植物处于生态系统中的基础地位更容易受到环境中纳米 CuO 影响,引发生物毒性作用。纳米 CuO 虽有着极其广泛的应用,但对生物体毒性效应对生态系统的潜在危害作用易不可忽视。

纳米 CuO 对植物具有毒害作用,个体层面主要表现在对植物生长方面的影响,它通过改变植物形态、生理以及遗传等特性,影响植物的生长情况和营养状况^[10]。在过量纳米 CuO 的胁迫下,植物的鲜质量以及根系活力等会显著降低,从而影响植物的生长发育和品质^[11-13];同时,纳米 CuO 还会影响植物的光合作用,主要表现在植物的叶绿素含量、光合作用效率以及叶孔开放程度,从而使植物生长缓慢,严重时会导致植物叶片黄化、萎蔫^[14-15];研究发现,植物细胞器的数量和它的超显微结构也会被纳米 CuO 影响,导致细胞出现质体球体的数量增加、叶绿体膜膨胀扩大、线粒体形状不完整以及淀粉粒含量减少等现象^[16];此外,在很多研究中显示纳米 CuO 还会通过影响植物体内多种酶的活性来抑制植物生长^[17-18]。

鉴于纳米 CuO 应用广泛却伴随着植物毒害问题,本文对纳米 CuO 毒性效应及致毒机理的研究进展展开综述,重点论述纳米 CuO 对植物的毒害作用、毒性机制的研究进展、植物毒性效应作用的影响因素以及与其他污染物共暴露对植物的毒性效应,并对未来纳米 CuO 毒性机制的研究方向做出展望。

1 纳米 CuO 对植物的毒性效应及其机制研究进展

1.1 纳米 CuO 对植物个体水平的毒性效应

1.1.1 纳米 CuO 对不同种类植物个体的毒性效应

纳米 CuO 在环境中的存在,会对植物体产生毒性效应,影响植物种子萌发、幼苗生长,从而导致植物生物量降低。近年来,国内外学者对水稻(*Oryza sativa* L.)、大麦(*Hordeum vulgare* L.)、玉米(*Zea mays* L.)、萝卜(*Raphanus sativus* L.)、莴苣(*Lactuca sativa* Linn)等不同类植物进行研究,研究表明毒性效应与植物种类有很大关系。随着纳米 CuO 浓度(0.5、1.0 和 1.5 mmol·L⁻¹)增加,水稻发芽百分比显著下降 78.6%、75.6% 和 71.6%^[19]。同时,油菜(*Brassica na-*

pus L.)的鲜质量随着纳米 CuO 浓度的增加而降低,当纳米 CuO 浓度为 10、20 和 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,油菜鲜质量分别降低 9.61%、29.67% 和 39.26%^[2]。以上结果表明纳米 CuO 对植物个体水平存在显著的毒性效应,且在植物生存环境中会干扰植物本体从种子萌发到幼苗生长等多个关键性阶段,最终导致生物量明显降低。此外,纳米 CuO 的毒性效应与植物种类密切相关,不同种类的植物在受到纳米 CuO 胁迫时存在明显的差异,如水稻、油菜的发芽率和鲜质量等指标会随着纳米 CuO 浓度变化呈现出不同程度的下降趋势^[2,18]。由此推测,植物个体对纳米 CuO 毒性敏感程度和响应情况因种类不同而有所区别。

1.1.2 纳米 CuO 对植物个体的毒性效应机制

纳米 CuO 植物的毒性效应主要依靠纳米颗粒在根部表面的强烈粘附^[20],通过内吞作用进入植物细胞^[1],再经过表皮和皮层进入中柱,经植物的生物转化,逐渐转移积累到地上部分(图 1)。研究表明,2 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 高浓度纳米 CuO 暴露可导致植物根的总皮层面积、总中心圆柱面积分别减少 22.17%、12.46%^[21]。此外,纳米 CuO 的存在会对玉米根部伸长区造成不良影响,对植物组织造成破坏性作用,同时被植物根部吸收并通过维管束传输到地上部分^[22]。大量研究表明,在纳米 CuO 作用下,Cu 主要以颗粒态形式积累在植物根部,仅有少量溶解态 Cu 向地上部分迁移。例如,在玉米的纳米 CuO 暴露实验中,根部 Cu 积累量是茎部的 28 倍^[23]。类似地,以大麦为实验对象的研究也显示,纳米 CuO 显著提高了根部 Cu 含量,但溶解态 Cu 的迁移率始终低于 5%。这主要是因为纳米 CuO 的低溶解度限制了 Cu^{2+} 的释放,另外根系分泌物中生物配体与 Cu^{2+} 的高亲和力形成了稳定络合物,从而进一步限制了 Cu 的迁移^[21,24-25]。同时, Cu^{2+} 对某些植物的作用也可能存在低浓度促进高浓度抑制的效应。研究表明,低浓度 Cu^{2+} 的处理下会促进海州香薷(*Elsholtzia splendens* Nakai ex F. Maek)生长,但在同样浓度处理下,会对黄瓜(*Cucumis sativus* L.)产生毒害作用^[26]。此外,纳米 CuO 会减少植物 Cu^{2+} 转移因子(TF),使得 Cu^{2+} 转移受阻,从而在生物体内富集。现有研究常将生物富集因子(BCF)与 TF 作为评估植物对磁性纳米粒子(MNPs)和金属离子的生物吸收和转移能力的重要指标。通过测定纳米 CuO 胁迫 4 种农作物体内的 BCF 含量,由高到低的顺序分别为萝卜

(1.37)、生菜(1.25)、小白菜(0.35)和番茄(0.35),而 TF 与 BCF 结果相反,表明生菜和萝卜的生物学吸收远高于小白菜和番茄,而小白菜和番茄的转移能力更高^[27]。此外,有研究证明纳米 CuO 不仅可以通过根、茎、叶、花进行逐步的转移和积累,同时也利用扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)进行分析,并证实了纳米 CuO 颗粒会在植物体中被生物进行特异性转化,随着纳米 CuO 颗粒在根、芽、花的转化过程中,特异性会逐渐降低^[28]。综上,纳米 CuO 能通过颗粒黏附、降低植物的 TF 以及发生纳米级特异性生物转化等方式进行生物转化,这些方面共同展现了纳米 CuO 对植物个体毒性效应的内在机制与特性。

1.1.3 纳米 CuO 对植物根际的毒性效应机制

除以上影响外,纳米 CuO 的毒性效应也会对植物根际分泌物和根际圈(根际微生物、土壤酶等)造成影响。根际微生物对植物生长有一定的促进作用,包括促进物质吸收、增加抗逆性^[29]等。而土壤酶的存在会加快土壤物质代谢、提高能量转化效率。对番茄(*Solanum lycopersicum*)根际微生物研究中,测得纳米 CuO 处理组在第 2 周的 Chao1 指数显著升高^[30]。对玉米的微生物群落研究中发现纳米 CuO 的作用下,微生物丰富度较对照组有所下降^[23]。以上结果表明,纳米 CuO 可以改变根际土壤细菌丰富度、调节植物根际细菌群落组成。纳米 CuO 通过释放金属离子、改变酶或改变酶对应底物形态等方式对土壤活性加以影响。多个研究表明,纳米 CuO 会对土壤中脲酶、磷酸酶、脱氢酶造成显著抑制作用^[31-33]。土壤中微生物数量和土壤酶活性的降低,使得土壤肥力下降,进而对植物生长、品质造成影响。

1.2 纳米 CuO 对植物细胞分子水平的毒性效应与机制

纳米 CuO 的毒性作用在植物细胞、分子水平上都有所体现。纳米 CuO 附着在根表面、它们通过内化转移进入植物细胞质和细胞器中,影响植物光合作用,从而激起植物氧化应激反应,最终导致细胞质内容物泄漏,造成细胞受损死亡(图 1)。同时,纳米 CuO 通过直接作用于植物基因的表达,进而影响植物的生理代谢过程。通常以基因表达变化、蛋白质组变化等形式进行表征,为应对这些影响,植物体内其他基因会进行特异性表达以减缓毒性效应,保证植物正常生长发育。

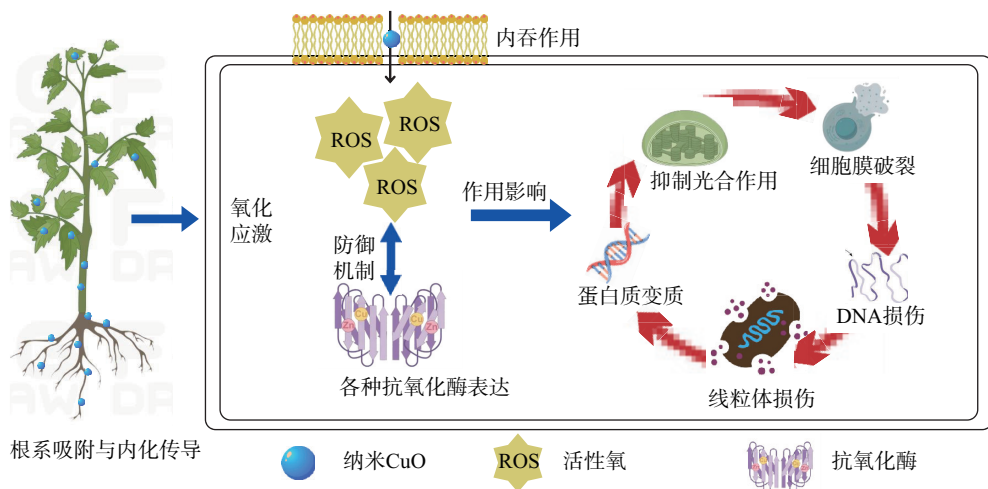


图1 纳米 CuO 对植物细胞水平的毒性效应

Fig. 1 The toxic effects of nano-CuO particles at the cellular level in plant

1.2.1 细胞水平调控：氧化应激反应

有研究发现纳米 CuO 所释放的 Cu^{2+} 可以进入植物细胞核,通过 OH^- 攻击杂环碱基导的 DNA,直接造成氧化损伤^[34]。此外,对纳米 CuO 胁迫下的土壤中检测发现,Cu 的主要形式为可还原 Cu 和可氧化 Cu,由此推测纳米 CuO 可能通过释放 Cu^{2+} 以此诱导氧化损伤的发生,其毒性机制可能归因于氧化应激反应,而植物自身具备防御系统来应对这种威胁^[23]。

植物防御系统的第一道防线由各种强大的抗氧化酶(如 SOD、POD、CAT、GPX、APX)和低分子量抗氧化剂组成,保护植物细胞系统免受活性氧(ROS)的影响,抗氧化酶含量增加触发了细胞在纳米 CuO 胁迫下的防御机制。在主要活性氧中,过氧化氢(H_2O_2)在植物代谢中具有双重作用,低浓度水平下能调节植物生理性过程,但高浓度水平下会对细胞结构造成损伤,产生严重后果^[35]。研究人员通过测定抗氧化酶如 SOD、CAT、GPX 的定量活性,以此测量番茄在纳米 CuO 中产生的氧化应激反应。结果表明,根部 SOD 活性分别在水培 $2\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、土培 $2\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的条件下纳米 CuO 活性最高,在土培条件下,茎部 SOD 活性随纳米 CuO 浓度增加而增加,在 $20\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 组活性最低^[36]。同时,利用硫代巴比妥酸反应物(TBARS)作为丙二醛(MDA)的检测指标,其含量表明脂质过氧化化的程度。结果表明,纳米 CuO 产生的 ROS 会导致膜脂过氧化,最终导致细胞质内容物泄漏,造成膜受损的死细胞。有研究证实,纳米 CuO 会引起小麦(*Triticum aestivum* L.)

根部的氧化应激反应;纳米 CuO 在较低程度上诱导了 SOD 和 CAT 活性的降低,POD 活性在 $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 纳米 CuO 增强了 $32\% \sim 46\%$ ^[25],其中 SOD 与 CAT 活性的降低可能是由 ROS 限制抗氧化系统的催化能力造成的^[37-38]。由于 SOD 是将 ROS 产生转化为无害代谢产物的第一道防线,而其中 MDA 是生物膜中的过氧化产物,其出现会进一步加剧膜的损伤^[39],所以 MDA 的含量常用于反映细胞膜的脂质过氧化程度,即受到的 ROS 攻击。在利用荧光显微镜对斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)的膜损伤进行定性分析中发现, $200\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 纳米 CuO 处理组中能明显观察到细胞膜受损,且 ROS、SOD、MDA 都有显著增加,这也进一步印证了纳米 CuO 的存在对藻类膜施加氧化压力,引起脂质过氧化^[40]。

1.2.2 分子水平调控：相关基因表达

纳米 CuO 的影响几乎渗透到植物生理功能的各个方面,从细胞结构的构建到能量的合成与转化,再到信号传递与物质运输,在发生氧化胁迫反应的同时,植物内部多种基因会发生特异性表达以抵御不良反应。近年来,多项研究表明纳米 CuO 会靶向作用于基因表达的关键环节,使得大量基因发生差异性表达,如将生菜(*Lactuca sativa* var. *ramosa* Hort.)叶片在暴露于 $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1\,000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 纳米 CuO 30 d 后,分别有 2 270 个和 4 264 个基因差异表达,这些基因参与植物细胞壁组织或生物合成、光合作用、氧化还原、抗氧化活性、物质运输、激素信号传导等过程^[41]。同时,在基于 RNA-Seq 的数据分析下,

发现纳米 CuO 胁迫西葫芦(*Cucurbita pepo* L.)的根、叶中分别有 4 420 个、3 122 个基因发生差异化表达,其中纳米 CuO 强烈上调了 *ZAT12*,这是一种涉及非生物应激响应的转录因子,在 ROS 信号通路中起关键作用,并与 *ORF31* 共表达,*ORF31* 是一种参与光合作用的叶绿体电子载体,已被确定为环境纳米材料(ENM)暴露的潜在生物标志物(表 1)^[28]。这些研究成果进一步强调了纳米 CuO 对植物基因表达调控的复杂性和系统性,不仅涉及到应激响应基因,还可能与光合作用相关基因有一定联系,暗示着纳米 CuO 可能通过干扰光合作用相关基因的表达,进而影响植物的能量供应和生长基础。在纳米 CuO 处理下的榛树细胞(*Corylus heterophylla* Fisch. ex Trautv.)通过上调紫杉醇和巴卡亭Ⅲ生物合成的基因(*TAT* 和 *GGPPS*)的表达,进而影响其生物合成途径,导致次生代谢产物的产生(表 1)^[42]。150 mg·kg⁻¹纳米 CuO 胁迫水稻(*Oryza sativa* L.)的生长素相关基因的表达可显著上调至 5.23 倍(表 1),而在杂草稻中,相应的基因上调 1.60 倍($P\leq 0.05$)^[43]。生长素相关基因水平上升可能有助于缓解由铜基化合物引起的胁迫,这一研究为理解植物在纳米 CuO 胁迫下的激素调控机制提供了重要线索,也表明植物的激

素信号传导途径在应对纳米 CuO 毒性过程中发挥着不可或缺的作用。有研究发现,经 7 d 纳米 CuO 处理后,*ZIP* 基因(*ZIP 1*、*ZIP 3*、*ZIP 6*、*ZIP 14*)、*COPT 5* 基因、金属硫蛋白基因 *MT* 在大麦叶片中的表达水平上调,表明纳米 CuO 可能诱导了植物细胞对 Zn 的吸收,Cu 丰富时会过量的 Cu 积累在液泡中。经 30 d 的处理中,纳米 CuO 增加了 *PAA 1*、*PAA 2* 和 *RAN 1* 基因转录水平,表明植物对来自纳米 CuO 的 Cu²⁺ 流入做出了响应,增加了 Cu 向细胞器的输送(表 1)^[23]。该研究表明,纳米 CuO 对基因的影响主要体现在对植物中金属转运蛋白基因的表达调控上(其中涉及金属转运蛋白、金属耐受蛋白以及金属硫蛋白等基因的调控),这些变化可能与植物对金属离子的吸收、转运和解毒机制有关。

综上所述,纳米 CuO 对植物毒性影响是一个复杂而多层次的过程,与植物的氧化应激反应紧密相连,通过一系列的生理生化变化影响植物的生长、发育和细胞结构,同时调控植物基因的表达,其中涉及众多生理过程和代谢途径相关基因,从光合作用到激素信号传导,从次生代谢产物合成到金属离子转运与解毒,干扰植物正常分子生理功能,植物也在不断进化出相应的应对策略,通过特异性基因的表达

表 1 纳米 CuO 对植物分子水平(基因)的影响
Table 1 The impact of nano-CuO on the molecular level (genes) of plants

植物	暴露浓度	处理时间/d	相关基因	变化趋势	基因调控机理	参考文献
大麦 (<i>Hordeum vulgare</i> L.)	300 mg·kg ⁻¹	7	<i>ZIP 1</i> 、 <i>ZIP 3</i> 、 <i>ZIP 6</i> 、 <i>ZIP 14</i>	上调	纳米 CuO 诱导了植物细胞对 Zn 吸收	[24]
	300 mg·kg ⁻¹	7	<i>COPT 5</i>	上调	将过量 Cu 积累在液泡中	
	300 mg·kg ⁻¹	30	<i>PAA 1</i> 、 <i>PAA 2</i> 、 <i>RAN 1</i>	上调	增加 Cu 向细胞器的输送	
西葫芦 (<i>Cucurbita pepo</i> L.)	100 mg·kg ⁻¹	60	<i>ZAT12</i>	上调	加强植物的抗氧化防御系统	[28]
生菜 (<i>Lactuca sativa</i> var. <i>ramosa</i> Hort.)	1 000 mg·L ⁻¹	15	<i>CAB6A</i> 、 <i>psaK</i> 、 <i>psbW</i> 、 <i>LHCB5</i>	下调	光合作用	[41]
	100 mg·L ⁻¹	15	<i>FSD2</i>	上调	抗氧化活动	
	1 000 mg·L ⁻¹					
	100 mg·L ⁻¹	15	<i>ABCC3</i> 、 <i>COPT5.1</i>	下调	金属运输	
	1 000 mg·L ⁻¹					
	100 mg·L ⁻¹	15	<i>AUX22D</i>	下调	激素信号传导	
1 000 mg·L ⁻¹						
榛树 (<i>Corylus heterophylla</i> Fisch. ex Trautv.)	10 mg·L ⁻¹	2	<i>TAT</i> 、 <i>GGPPS</i>	上调	促进紫杉烷生物合成	[42]
	90 mg·L ⁻¹					
水稻 (<i>Oryza sativa</i> L.)	150 mg·kg ⁻¹		Auxin associated gene	上调	缓解由铜基化合物引起的胁迫	[43]

来抵抗纳米 CuO 的毒性。这一系列复杂的过程和相互作用方式有待进一步深入研究,以便更好地理解纳米 CuO 与植物的关系以及如何在相关应用中趋利避害。

2 影响纳米 CuO 对植物毒性效应作用的因素

2.1 不同浓度、粒径及暴露时间对植物生长和生理生化等方面的影响

2.1.1 不同浓度

纳米 CuO 因其浓度的差异,对植物产生的抑制作用也各不相同,有相关研究显示,低浓度的纳米 CuO 能够促进藻类生长,研究人员将这一现象归结为毒物兴奋效应^[44]。同时也有研究表明,当土壤中纳米 CuO 剂量为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,可以对沙柳(*Salix cheilophila* Schneid.) 的生长起促进作用,但在 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时则抑制沙柳的生长^[45](表 2);此现象在水培条件下也出现类似结果,在纳米 CuO 剂量分别为 5 、 10 、 20 和 $50 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对水稻幼苗的生长起促进作用,然而当纳米 CuO 剂量分别为 100 、 200 、 $500 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,便对水稻幼苗的生长起抑制作用^[46](表 2)。当纳米 CuO 的浓度不断升高时,会导致水生植物的光合作用速率下降以及细胞膜结构和功能的损伤,从而对植物生长起抑制作用。其他研究中也发现,在水培浓度为 20 、 $200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和土培浓度为 20 、 $200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的纳米 CuO 会轻微增加番茄植株根、地上部分和叶片中的总可溶性蛋白含量,而最高浓度 $2\ 000 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $2\ 000 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的纳米 CuO 则抑制了蛋白质的合成从而表现出对植物的毒性^[35](表 2)。此外,不同浓度的纳米 CuO 也会影响植物体内相关基因的表达从而抑制植物生长,拟南芥(*Arabidopsis thaliana* L.)在纳米 CuO 暴露浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、暴露时间为 $7 \text{ h} \cdot \text{d}^{-1}$ 的条件下会上调响应非生物胁迫和生物胁迫、 Cu^{2+} 结合和转运、植物激素信号转导等相关基因的表达,同时会下调参与金属稳态和转运以及与拟南芥根发育相关的基因的表达,抑制植物根的生长从而影响植物的生长^[47]。研究表明,当纳米 CuO 浓度的增加时,其释放的 Cu^{2+} 含量也会随之增加,对青萍(*Lemna minor* L.)的生长抑制作用也会随之逐步增强^[48]。当纳米 CuO 浓度达到最高 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,青萍的相对生长率为空白对照的 40% ,根长为空白对照的 23.3% ,鲜质量增加量是空白对照的 49.1% ,叶绿素含量为空白对照的 84.8% 。实验结果显示,不同浓度的纳米 CuO 对植物的抑制作用不同,随着纳米 CuO 浓度不断升高,

青萍的相对生长率、根长、鲜质量增加量以及叶绿素含量均呈现出下降趋势。由此可知,纳米 CuO 同时从诸多方面同时抑制植物生长(表 2)。其他研究中同样观察到,纳米 CuO 的浓度从 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 不断增大,直至 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,蛋白核小球藻的数量下降了 28% ^[49]。由此可见,环境中纳米 CuO 浓度的不同,对植物造成的影响也各不相同。

2.1.2 不同粒径

纳米 CuO 对植物的毒性效应还可能受到纳米 CuO 本身粒径大小的影响。有实验聚焦于大豆(*Glycine max* (Linn.) Merr.)种子,精准设定不同粒径纳米 CuO 作为实验变量,深入探究大豆种子在不同粒径的纳米 CuO(25 nm 、 50 nm 、 250 nm)处理下,种子产量所呈现出的变化规律^[50]。实验数据显示,在 25 nm 的纳米 CuO 暴露环境下的大豆种子,产量达到最低值。而暴露在 250 nm 的纳米 CuO 环境下的大豆种子,产量达到最高值。通过对这一实验结果的深入分析发现,粒径因素在其中扮演着至关重要的角色。粒径会对植物产生显著的抑制作用,即粒径越小,这种抑制作用效果越强。从生物学角度来看,较小粒径的纳米 CuO,可能因其更大的比表面积、更强的活性,更容易与植物细胞发生复杂的相互作用,进而干扰植物正常的生理代谢过程,对种子产量产生更为显著的负面影响。

2.1.3 暴露时间

纳米 CuO 对植物的毒性作用也受到暴露时间的影响,暴露时间越长,对植物的毒性作用越强。研究表明,当莱茵衣藻(*Chlamydomonas reinhardtii*)处于浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的纳米 CuO 的环境下,暴露时间分别为 24 h 和 48 h ,其细胞数量和类胡萝卜素含量均无明显变化,但当暴露时间达到 72 h 后,发现莱茵衣藻的细胞密度显著降低,同时也检测到莱茵衣藻细胞中叶绿素和类胡萝卜素含量降低,进而对莱茵衣藻细胞的生长和光合色素的合成起抑制作用^[51](表 2)。在 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的纳米 CuO 溶液处理 20 d ,金鱼藻(*Ceratophyllum demersum* L.)体内的 SOD 和 POD 活性最大;在纳米 CuO 浓度相同的条件下,金鱼藻的叶绿素含量会随着处理时间的不断增加呈现出先上升后下降的变化趋势,可知低浓度的纳米 CuO 在短时间内会促进叶绿素增加,从而提高光合作用速率来促进金鱼藻生长,在长时间内则作用相反,纳米 CuO 的作用时间越长,金鱼藻的叶绿素含量越低,表现出的抑制作用越强^[52](表 2)。除此之

外,纳米 CuO 中 Cu^{2+} 的释放量也与其暴露时间有关,有研究发现, Cu^{2+} 的释放量与暴露时间成正比,实验表明,在较短时间内纳米 CuO 仅能析出少量的 Cu^{2+} ,这些 Cu^{2+} 并不能显著抑制藻类的生长;然而随着暴露时间的增加, Cu^{2+} 的释放量也随之增加,对藻类生长产生的抑制作用也明显增强^[53]。在纳米 CuO 对水稻幼苗的毒性作用研究中发现,幼苗叶片类胡萝卜素含量在 7 d 暴露于中等 CuO($1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)时减少,然而在纳米 CuO($1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)处理的幼苗叶片中类胡萝卜素的含量明显增加^[19]。且连续 14 d 的压力导致幼苗的类胡萝卜素水平显著下降,同样可以看出纳米 CuO 的浓度和暴露时间均会对植物生长产生一定的影响。

综上,纳米 CuO 的浓度、粒径与它的暴露时间对植物的生长是有显著的影响,三者共同决定纳米 CuO 对植物的最终影响效果。因此,在探究纳米

CuO 对植物的生长、生理及生化影响时,应该从多方面入手考虑其影响,以便更精准地解释其作用机制,为相关应用和风险评估提供科学依据。

2.2 不同环境及作用方式对植物生长和生理生化等方面的影响

纳米 CuO 对植物生长的影响不仅与自身浓度和暴露时间相关,不同的环境条件以及作用方式同样起着至关重要的作用。

2.2.1 不同环境

纳米 CuO 的毒性效应会因在不同环境以及不同的环境因子(如温度、pH 值、紫外线照射)的条件下存在差异,这些变量会影响纳米 CuO 的表面电荷、离子释放和沉降速率等多个方面,进而影响植物生长。就不同的具体环境而言,在水环境中, Cu^{2+} 的溶出被视作影响纳米 CuO 毒性的关键因素,而在土壤环境中,不同植物体与纳米 CuO 之间的相互作用

表 2 影响纳米 CuO 对植物毒性效应作用的因素
Table 2 Factors affecting the toxic effects of nano-CuO on plant

影响因素	研究对象	影响结果	参考文献
不同浓度	沙柳 (<i>Salix cheilophila</i> Schneid.)	低浓度的纳米 CuO,促进生长 高浓度的纳米 CuO,抑制生长	[44-48]
	水稻 (<i>Oryza sativa</i>)	纳米 CuO 浓度在 $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之内,随浓度升高,促进生长 纳米 CuO 浓度在 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上,随浓度升高,抑制生长	
	番茄 (<i>Solanum lycopersicum</i> L.)	低浓度时,促进根和地上部分可溶性蛋白的含量,促进生长 高浓度时,抑制蛋白质的合成,抑制生长	
	青萍 (<i>Lemna minor</i> L.)	纳米 CuO 浓度持续升高,增加 Cu^{2+} 的释放量,抑制作用增强	
暴露时间	莱茵衣藻 (<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>)	暴露 24 h、48 h,细胞数量和叶绿素含量无明显变化 暴露 72 h,细胞密度显著降低,叶绿素含量下降,抑制生长	[50,52]
	金鱼藻 (<i>Ceratophyllum demersum</i> L.)	随时间增加,叶片中叶绿素含量降低, 光合作用受到抑制,抑制生长	
不同环境	植物(Plants)	水培条件施加纳米 CuO 的毒性更强	[35]
	小麦(<i>Triticum aestivum</i> L.)	纳米 CuO 在 pH 值为酸性条件下对植物的影响更大	[36]
	植物(Plants)	温度升高, Cu^{2+} 析出增多,对植物的毒性作用越强	[55]
	伊乐藻(<i>Elodea nuttallii</i> (Planch.) H. St. John)	纳米 CuO 处理后加紫外线照射,植物体内过氧化物酶和超氧化物酶等酶活性增强,抑制植物生长能力更强	[57]
作用方式	小白菜(<i>Brassica campestris</i> L.)	喷施;叶片中 Cu 含量最高($58.49 \sim 179.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 干喷;叶片中 Cu 含量次之($50.26 \sim 79.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 根施;叶片中 Cu 含量最低($44.57 \sim 50.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	[58]
	莱茵衣藻 (<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>)	被聚合物包裹,植物光合系统活性显著降低, 光合作用减弱, Cu^{2+} 积累过多,抑制植物生长	[59]
	小油菜 (<i>Brassica campestris</i> L.)	与 Cd 共同作用,提高小油菜细胞膜脂质 过氧化程度,小油菜氧化损伤增大	[63]
	水稻 (<i>Oryza sativa</i>)	与 As 共同作用,水稻种子发芽率、根长及 干质量降低,严重抑制水稻正常生长	[64]

对植物的抑制作用更为复杂,如小麦根系分泌物里含有的有机酸能够使纳米 CuO 对植物的毒性效应进一步增强,这是因为有机酸能够促使纳米 CuO 中 Cu^{2+} 的溶解。

(1)植物培养条件不同。有研究中分别阐述了在水培和土培的条件下纳米 CuO 对植物的不同影响,与水培系统记录的相比,在土壤中,纳米 CuO 的毒性降低,可能是由于纳米 CuO 在土壤中的生物利用度较差,而在土培的情况下,腐殖酸、富里酸、有机和无机物质可能由于土壤的缓冲能力限制了纳米 CuO 的可用性^[35](表 2)。

(2)植物生长土壤的理化性质(如 pH 值不同)不同。纳米 CuO 对植物的影响会因土壤条件的不同而存在差异,有相关研究选取了广东红壤(pH=4.28 的酸性土壤)和山东潮土(pH=8.15 的碱性土壤)2 种理化性质不同的土壤,以小麦根伸长的长度作为衡量标准来研究纳米 CuO 对小麦的毒性效应^[12]。研究结果显示,当纳米 CuO 浓度很低,即达到或超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,在广东红壤中对小麦的根伸长有明显抑制作用,但在山东潮土中并未发现这一现象,然而当纳米 CuO 浓度很高,即达到或超过 $750 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在山东潮土中发现小麦根伸长受到显著抑制。由此可见,纳米 CuO 在广东红壤中对小麦根的毒性要远大于在山东潮土中的毒性,从而说明了纳米 CuO 在低 pH 值下对植物的影响更大(表 2)。

(3)温度不同。有研究表明,不同温度可以在不同程度上去除纳米 CuO,当温度从 10°C 升高至 40°C ,纳米 CuO 的去除量快速增加,而当温度超过 40°C ,纳米 CuO 的去除量逐渐降低。由此推断,在适宜温度条件下,纳米 CuO 对植物的毒性效应较弱,当超过一定温度时,纳米 CuO 对植物的毒性效应增强,影响植物生长^[54];也有研究表明温度会对水体中纳米 CuO 的溶解情况产生影响,由于纳米 CuO 溶解需要吸收热量,当温度升高时,金属的溶解度随之增大,纳米 CuO 析出的 Cu^{2+} 数量增多,当温度降低时反之,从而抑制了植物的生长^[55](表 2)。

(4)有无紫外线照射。紫外线照射作用也会在一定程度上影响纳米 CuO 对植物的毒性效应。有研究表明,单一紫外线照射抑制植物的光合作用,造成植物 DNA 损伤进而降低植物的生长^[56]。紫外照射经纳米 CuO 处理的伊乐藻 (*Elodea nuttallii* (Planch.) H. St. John),其体内的超氧化物酶、过氧化物酶等多种酶的活性会有所增加,与此同时,伊乐藻

体内活性氧的生成量增多,从而导致细胞膜通透性增加,使得伊乐藻细胞内 Cu^{2+} 的累积量显著增加,达到未经紫外线照射时的 3.6 倍,说明经过纳米 CuO 处理后的伊乐藻再经紫外线照射后,显著抑制了伊乐藻的生长^[57](表 2)。由上述可以看出,土壤环境培养条件、温度、紫外线等环境条件都会对纳米 CuO 的毒性产生影响,同时纳米 CuO 对于植物的不同作用方式也会对其产生影响。

2.2.2 作用方式

一些研究认为不同的作用方式对植物吸收某种元素的影响很大。通过喷施、干喷以及根施等作用方式将纳米 CuO 施用在小白菜上培养 25 d 后,结果显示,采用湿喷的作用方式时,叶片中 Cu 的含量最高(范围 $58.49 \sim 179.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);采用干喷的作用方式时,叶片中 Cu 的含量次之(范围 $50.26 \sim 79.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);采用根施的作用方式时,叶片中 Cu 的含量最低(范围 $44.57 \sim 50.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),说明使用不同的作用方式对植物施用纳米 CuO 所产生的毒性作用不同^[58](表 2)。另外,纳米 CuO 直接作用于植物和被聚合物包裹的纳米 CuO 作用于同一植物所产生的毒性效应也不同。研究表明,暴露于 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 聚合物涂层包裹的纳米 CuO 环境下 6 h 的莱茵衣藻,产生的活性氧是暴露在 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 裸露纳米 CuO 下所产生活性氧的 3 倍~4 倍。而聚合物涂层包裹的纳米 CuO 处理下莱茵衣藻的光合系统活性也相比于裸露纳米 CuO 显著降低,并且莱茵衣藻细胞内 Cu^{2+} 的累积量达到了暴露在裸露纳米 CuO 下所积累 Cu^{2+} 的 6.5 倍,抑制植物的光合作用,从而显著抑制莱茵衣藻的生长^[59](表 2)。除此之外,纳米 CuO 单独作用于植物和与其他金属共同作用于同一植物对植物的影响也有所不同。

综上所述,某些环境条件和作用方式在纳米 CuO 对植物的生长影响过程中起着不可或缺的作用。一些环境因子可以影响纳米 CuO 的表面特性、离子释放等方面上进而影响植物生长,而它们不同的作用方式也决定了纳米 CuO 如何进入植物内途径以及在植物体内发挥作用的效率,进而影响其本身毒性效应的发挥。

3 纳米 CuO 与其他污染物共暴露对植物的毒性效应

在现实生境中,植物的生长过程可能会面临多种多样的污染物共同胁迫。因此,研究不同污染物与纳米 CuO 共同暴露下对植物的毒害作用尤为关

键,更具有现实指导意义。

3.1 纳米 CuO 与其他纳米污染物共作用

有研究显示,纳米 CuO 与其他纳米颗粒共暴露会相互抑制,纳米 CuO 与其他 NPs 的混合物在 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度下,其毒性会低于单独的混合物,毒性降低可能是由于在组合压力条件下对金属的暴露减少以及颗粒聚集度增加。同时经过纳米 CuO 和纳米 ZnO 的联合处理后,土壤中可提取的 Cu 和 Zn 浓度低于单独暴露时的浓度^[60]。从基因层面分析,与 NPs 的复合胁迫相比,金属吸收(ZIP)和细胞区室(PAA2, RAN1)相关的基因大多在单一胁迫时上调,体现了纳米 CuO 与其他纳米颗粒共作用时复杂的相互关系。在进行不同浓度剂量-反应研究时发现,纳米 CuO 比纳米 ZnO 更具毒性,毒性顺序为纳米 CuO(最高)>二元混合物纳米(CuO+ZnO)>纳米 ZnO(最低)^[61]。纳米 CuO 和纳米 ZnO 之间的毒性相互作用对于根长、茎长和鲜质量表现为拮抗作用,即二者共同作用时对植物生长的抑制作用小于单独作用时的抑制作用之和。但在与其他纳米污染物共作用的条件下,纳米聚苯乙烯与纳米 CuO 的协同效应会增强对微藻生长的抑制作用和氧化胁迫,使得其膜损伤加剧^[62]。

3.2 纳米 CuO 与有机污染物或重金属共作用

研究表明,在水稻单独暴露于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 纳米 CuO 时,其体内的 SOD 活性提高 8.55%, POD 活性提高 35.93%,但这种促进作用在与三唑酮混合后会消失,同样说明纳米 CuO 在与某些化合物共同作用时会对其植株本体产生影响^[17]。有研究表明,在无 Cd 的处理下纳米 CuO 单一胁迫对植物的生长表现出抑制作用,而在不同浓度 Cd 处理下,纳米 CuO 与其共同胁迫虽会使小油菜(*Brassica rapa* var. L.)中的叶绿素含量上升,但处于 Cd 胁迫下小油菜的细胞膜脂质过氧化程度却被提高了,增大了小油菜氧化损伤^[63]。这一情况在其他研究中也有所体现,单一 As 处理时,对水稻种子的发芽呈现出一定的抑制作用, $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的纳米 CuO 与 As 共同作用于水稻种子,其发芽率抑制作用增加的不显著。但当纳米 CuO 浓度逐渐升高至 10、20 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,显著抑制了水稻的发芽率^[64]。表明在 As 胁迫的情况下,加入低浓度纳米 CuO 可以使水稻种子的发芽率小幅度提升,并且增加幼苗根叶长度及干质量,同时降低根部 As 浓度。但随着高浓度纳米 CuO 的加入则会显著降低水稻种子的发芽率、根长

及干质量,从而严重抑制植物生长(表 2)。

上述实验表明,纳米 CuO 在与其他污染物共同暴露、相互作用时关系十分复杂,存在协同或者拮抗的作用。但当前对纳米 CuO 同有机污染物、其他金属相互共同作用等相关研究相对较少,未来仍需要进行进一步深入探究,从而更好地把握其在某些特定或者复杂生境中对植物所产生的一系列作用,为环保、农业等领域提供了重要参考意见。

4 总结与展望

本文对纳米 CuO 对植物的毒性效应及其机制、毒性效应的影响因素和与其他污染物共同暴露下的毒性效应等进行了一系列的阐述。随着纳米 CuO 在工业、农业等多个领域被广泛使用,其安全性受到了大众的关注。纳米 CuO 不仅对植物个体影响效果十分明显,更会通过一些方式如内化、转移等方式进入植物的内部对其细胞结构、基因表达等方面进行影响。尽管当前对纳米 CuO 胁迫植物的毒性效应有一定研究,但仍存在许多关键问题亟待解决。

(1)研究方法方面,目前研究多为高剂量暴露实验,与实际土壤环境中纳米 CuO 含量低的情况不符,且在复杂土壤体系中准确定位、提取、定量纳米 CuO 并鉴定其形态存在困难,后续需建立更精准有效的研究方法以准确评估其毒性效应。(2)环境行为及效应研究方面,应更多关注纳米 CuO 在实际土壤环境中的情况,探究其理化性质变化对生物毒性和生态风险的影响,填补水培实验成果外推到实际土壤应用的差异和困难。(3)生物相互作用机制方面,对于纳米 CuO 与其他污染物共作用、与微生物和土壤动物的相互作用研究尚浅,在纳米 CuO 进入生物体的过程、在生物体内的吸收富集途径和分子机制方面存在大量知识空白,需借助先进技术手段深入尤其是发展新的检测和定量方法,以明确其在纳米生物界面上相互作用机制。

未来仍需对纳米 CuO 对植物的毒性机制进行深入研究,尤其在植物分子水平上的作用机理。同时需要进行多种类、实际性的研究,如模拟真实生境下的纳米 CuO 与其他污染物共作用联合毒性机制、不同植物的分子毒性反应机制、纳米 CuO 附着植物根系和内化后的溶解度变化,以及纳米 CuO 对环境微生物的影响等。在研究其毒性作用的同时,研究人员也应开发有效应对策略与缓解方法,减少其毒性在生物链的累积作用。通过以上研究,可为纳米 CuO 的安全使用和环境监测管理提供重要的科学

依据,在推动人类科技进步的同时,最大程度减少其对环境 and 生态系统的负面影响。

5 参考文献

- [1] 聂光丽, 何蓉, 唐玉林. 纳米氧化铜对生物体的毒害作用及机理[J]. 生命科学, 2015, 27(5): 618-624.
NIE G L, HE R, TANG Y L. The biological toxicity of copper oxide nanoparticles and its toxicology mechanisms [J]. Chinese bulletin of life sciences, 2015, 27(5): 618-624.
- [2] NAZ S, GUL A, ZIA M, et al. Synthesis, biomedical applications, and toxicity of CuO nanoparticles[J]. Applied microbiology and biotechnology, 2023, 107(4): 1039-1061.
- [3] GRIGORE M E, BISCU E R, HOLBAN A M, et al. Methods of synthesis, properties and biomedical applications of CuO nanoparticles[J]. Pharmaceuticals, 2016, 9(4): 75.
- [4] HOU J, WANG X X, HAYAT T, et al. Ecotoxicological effects and mechanism of CuO nanoparticles to individual organisms[J]. Environmental pollution, 2017, 221: 209-217.
- [5] AHAMED M, AKHTAR M J, ALHADLAQ H A, et al. Assessment of the lung toxicity of copper oxide nanoparticles: current status [J]. Nanomedicine, 2015, 10(15): 2365-2377.
- [6] 常振宇, 董海龙, 张笑冰, 等. 纳米氧化铜对藏鸡生产性能及肝脏 *c-Myc* 表达的影响研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2022, 50(3): 17-23.
CHANG Z Y, DONG H L, ZHANG X B, et al. Effect of nano-CuO on performance and *c-Myc* expression in liver of Tibetan chickens[J]. Journal of Northwest A & F University (natural science edition), 2022, 50(3): 17-23.
- [7] 王艳华. 纳米铜和硫酸铜对断奶仔猪生长、腹泻和消化的影响及作用机理探讨[D]. 杭州: 浙江大学, 2002: 32-39.
- [8] 徐美兰. 纳米氧化铜在我国典型农田土壤中的吸附和溶解特性[D]. 济南: 济南大学, 2021: 1-15.
- [9] 张萌, 罗雅琪, 段天欣, 等. 土壤中纳米颗粒的生物效应研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(11): 3613-3628.
ZHANG M, LUO Y Q, DUAN T X, et al. Research progress on the biological effects of nanoparticles in soil[J]. Environmental chemistry, 2022, 41(11): 3613-3628.
- [10] RAJPUT V D, MINKINA T, SUSHKOVA S, et al. Toxicity assessment of metal oxide nanoparticles on terrestrial plants[M]// Comprehensive analytical chemistry. Elsevier, 2019: 189-207.
- [11] 王诗琪, 孙约兵. 纳米氧化铜-镉单一与联合胁迫对油菜营养品质的影响[J]. 环境科学学报, 2024, 44(4): 381-389.
WANG S Q, SUN Y B. Effect of single and combined treatments of copper oxide nanoparticles and Cd on the nutritional quality of *Brassica campestris* L[J]. Acta scientiae circumstantiae, 2024, 44(4): 381-389.
- [12] 杨倩. 纳米氧化铜对小麦的毒性及调控研究[D]. 济南: 济南大学, 2023: 1-31.
YANG Q. Study on toxicity and regulation of nano-copper oxide to wheat[D]. Jinan: University of Jinan, 2023: 1-31.
- [13] ATHA D H, WANG H H, PETERSEN E J, et al. Copper oxide nanoparticle mediated DNA damage in terrestrial plant models [J]. Environmental science & technology, 2012, 46(3): 1819-1827.
- [14] SHI J Y, PENG C, YANG Y Q, et al. Phytotoxicity and accumulation of copper oxide nanoparticles to the Cu-tolerant plant *Elsholtzia splendens*[J]. Nanotoxicology, 2014, 8(2): 179-188.
- [15] PERREAULT F, SAMADANI M, DEWEZ D. Effect of soluble copper released from copper oxide nanoparticles solubilisation on growth and photosynthetic processes of *Lemna gibba* L.[J]. Nanotoxicology, 2014, 8(4): 374-382.
- [16] LALAU C M, MOHEDANO R D, SCHMIDT É C, et al. Toxicological effects of copper oxide nanoparticles on the growth rate, photosynthetic pigment content, and cell morphology of the duckweed *Landoltia punctata*[J]. Protoplasma, 2015, 252(1): 221-229.
- [17] 郭浩铭. 三唑酮对映体与纳米氧化铜共暴露诱导水稻氧化损伤的机制[D]. 武汉: 华中农业大学, 2021: 23-30.
- [18] 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.
WANG S L, ZHANG Y X, LIU H Z, et al. Phytotoxicity of copper oxide nanoparticles to metabolic activity in the roots of rice [J]. Environmental science, 2014, 35(5): 1968-1973.
- [19] SHAW A K, HOSSAIN Z. Impact of nano-CuO stress on rice (*Oryza sativa* L.) seedlings [J]. Chemosphere, 2013, 93(6): 906-915.
- [20] CAÑAS 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): 1968-1973.

- 1922-1931.
- [21] RAJPUT V, CHAPLYGIN V, GOROVTSOV A, et al. Assessing the toxicity and accumulation of bulk- and nano-CuO in *Hordeum sativum* L[J]. Environmental geochemistry and health, 2021, 43(6): 2443-2454.
- [22] 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: 22-26.
- [23] PU S Y, YAN C, HUANG H Y, et al. Toxicity of nano-CuO particles to maize and microbial community largely depends on its bioavailable fractions [J]. Environmental pollution, 2019, 255: 113248.
- [24] JOŚKO I, KUSIAK M, XING B S, et al. Combined effect of nano-CuO and nano-ZnO in plant-related system: from bioavailability in soil to transcriptional regulation of metal homeostasis in barley[J]. Journal of hazardous materials, 2021, 416: 126230.
- [25] WU P, WANG Z Y, ADUSEI-FOSU K, et al. Integrative chemical, physiological, and metabolomics analyses reveal nanospecific phytotoxicity of metal nanoparticles[J]. Journal of environmental management, 2024, 354: 120338.
- [26] 杨远强. 纳米氧化铜的植物吸收累积与毒性效应初探[D]. 杭州: 浙江大学, 2012: 50.
- [27] KIM S H, BAE S, HWANG Y S. Comparative bioaccumulation, translocation, and phytotoxicity of metal oxide nanoparticles and metal ions in soil-crop system[J]. Science of the total environment, 2023, 856: 158938.
- [28] MARMIROLI M, PAGANO L, ROSSI R, et al. Copper oxide nanomaterial fate in plant tissue: nanoscale impacts on reproductive tissues[J]. Environmental science & technology, 2021, 55(15): 10769-10783.
- [29] 吴昌昊, 刘敬泽. 根际微生物影响因素及其与植物相互作用研究进展[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2022, 46(6): 603-613.
- WU C H, LIU J Z. Research progress on influencing factors of rhizosphere microorganisms and their interaction with plants[J]. Journal of Hebei Normal University (natural science), 2022, 46(6): 603-613.
- [30] JIANG H B, LV L Q, AHMED T, et al. Effect of the nanoparticle exposures on the tomato bacterial wilt disease control by modulating the rhizosphere bacterial community[J]. International journal of molecular sciences, 2021, 23(1): 414.
- [31] XU C, PENG C, SUN L J, et al. Distinctive effects of TiO₂ and CuO nanoparticles on soil microbes and their community structures in flooded paddy soil[J]. Soil biology and biochemistry, 2015, 86: 24-33.
- [32] 金盛杨, 王玉军, 汪鹏, 等. 纳米与微米 CuO 及 Cu²⁺对土壤脲酶的生态毒性比较研究[J]. 生态毒理学报, 2010, 5(6): 835-841.
- JIN S Y, WANG Y J, WANG P, et al. Comparative ecotoxicity of nanometer-, micrometer-sized CuO and ionic copper to soil urease[J]. Asian journal of ecotoxicology, 2010, 5(6): 835-841.
- [33] 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: 528-537.
- [34] ATHA D H, WANG H H, PETERSEN E J, et al. Copper oxide nanoparticle mediated DNA damage in terrestrial plant models [J]. Environmental science & technology, 2012, 46(3): 1819-1827.
- [35] OZYIGIT I I, FILIZ E, VATANSEVER R, et al. Identification and comparative analysis of H₂O₂-scavenging enzymes (ascorbate peroxidase and glutathione peroxidase) in selected plants employing bioinformatics approaches[J]. Frontiers in plant science, 2016, 7: 301.
- [36] AHMED B, KHAN M S, MUSARRAT J. Toxicity assessment of metal oxide nano-pollutants on tomato (*Solanum lycopersicon*): a study on growth dynamics and plant cell death [J]. Environmental pollution, 2018, 240: 802-816.
- [37] CHAHARDOLI A, SHARIFAN H, KARIMI N, et al. Uptake, translocation, phytotoxicity, and hormetic effects of titanium dioxide nanoparticles (TiO₂ NPs) in *Nigella arvensis* L.[J]. Science of the total environment, 2022, 806(Pt 3): 151222.
- [38] MWAANGA P, CARRAWAY E R, VAN DEN HURK P. The induction of biochemical changes in *Daphnia magna* by CuO and ZnO nanoparticles [J]. Aquatic toxicology, 2014, 150: 201-209.
- [39] MELEGARI S P, PERREAULT F, MOUKHA S, et al. Induction to oxidative stress by saxitoxin investigated through lipid peroxidation in Neuro 2A cells and *Chlamydomonas reinhardtii* alga[J]. Chemosphere, 2012, 89(1): 38-43.
- [40] FANG R, GONG J L, CAO W C, et al. The combined toxicity and mechanism of multi-walled carbon nanotubes and nano copper oxide toward freshwater algae: *Tetrademus obliquus*[J]. Journal of environmental sciences, 2022, 112: 376-387.
- [41] XIONG T T, ZHANG S S, KANG Z Z, et al. Dose-dependent physiological and transcriptomic responses of let-

- tuce (*Lactuca sativa* L.) to copper oxide nanoparticles-insights into the phytotoxicity mechanisms[J]. International journal of molecular sciences, 2021, 22(7): 3688.
- [42] HAZRATI R, ZARE N, ASGHARI R, et al. Biologically synthesized CuO nanoparticles induce physiological, metabolic, and molecular changes in the hazel cell cultures[J]. Applied microbiology and biotechnology, 2022, 106(18): 6017-6031.
- [43] DENG C Y, WANG Y, NAVARRO G, et al. Copper oxide (CuO) nanoparticles affect yield, nutritional quality, and auxin associated gene expression in weedy and cultivated rice (*Oryza sativa* L.) grains[J]. Science of the total environment, 2022, 810: 152260.
- [44] 崔静, 袁旭音, 刘泉, 等. 环境水体中纳米氧化铜对金鱼藻的毒性效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(5): 910-915.
- CUI J, YUAN X Y, LIU Q, et al. Toxic effects of low concentration copper oxide nanoparticles on *Ceratophyllum demersum* in the aquatic environment[J]. Journal of agro-environment science, 2013, 32(5): 910-915.
- [45] QU H J, MA C X, XING W L, et al. Effects of copper oxide nanoparticles on *Salix* growth, soil enzyme activity and microbial community composition in a wetland mesocosm[J]. Journal of hazardous materials, 2022, 424(Pt D): 127676.
- [46] TIWARI P K, Shweta, SINGH A K, et al. Liquid assisted pulsed laser ablation synthesized copper oxide nanoparticles (CuO-NPs) and their differential impact on rice seedlings[J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2019, 176: 321-329.
- [47] LANDA P, DYTRYCH P, PREROSTOVA S, et al. Transcriptomic response of *Arabidopsis thaliana* exposed to CuO nanoparticles, bulk material, and ionic copper[J]. Environmental science & technology, 2017, 51(18): 10814-10824.
- [48] 高嫄. 纳米 TiO₂、纳米 CuO 对青萍生长影响及其机理探讨[D]. 淄博: 山东理工大学, 2012: 15-38.
- [49] ZHANG C C, LIU X Y, WANG Z Y. Toxicity of copper oxide nanoparticles on the green algae: *Chlorella pyrenoidosa*[J]. Applied mechanics and materials, 2013, 328: 758-762.
- [50] YUSEFI-TANHA E, FALLAH S, ROSTAMNEJADI A, et al. Particle size and concentration dependent toxicity of copper oxide nanoparticles (CuONPs) on seed yield and antioxidant defense system in soil grown soybean (*Glycine max* CV. Kowsar)[J]. Science of the total environment, 2020, 715: 136994.
- [51] MELEGARI S P, PERREAULT F, COSTA R H R, et al. Evaluation of toxicity and oxidative stress induced by copper oxide nanoparticles in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*[J]. Aquatic toxicology, 2013, 142: 431-440.
- [52] 崔静, 袁旭音, 刘泉, 等. 环境水体中纳米氧化铜对金鱼藻的毒性效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(5): 910-915.
- CUI J, YUAN X Y, LIU Q, et al. Toxic effects of low concentration copper oxide nanoparticles on *Ceratophyllum demersum* in the aquatic environment[J]. Journal of agro-environment science, 2013, 32(5): 910-915.
- [53] SHI J Y, ABID A D, KENNEDY I M, et al. To duckweeds (*Landoltia punctata*), nanoparticulate copper oxide is more inhibitory than the soluble copper in the bulk solution[J]. Environmental pollution, 2011, 159(5): 1277-1282.
- [54] 邵晓瑶, 郑晓英, 张远, 等. 不同环境条件对 CuO NPs 分散与稳定性及去除效果的影响[J]. 环境科技, 2020, 33(5): 13-17, 23.
- SHAO X Y, ZHENG X Y, ZHANG Y, et al. Effects of different environmental conditions on dispersion, stability and removal efficiency of CuO NPs [J]. Environmental science and technology, 2020, 33(5): 13-17, 23.
- [55] 向华. 铜离子胁迫对 4 种水生植物生理生化特性的影响[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2010: 9-32.
- [56] 陈树元. 太阳紫外线(UV)辐射对植物的影响[J]. 环境科学, 1992, 13(6): 52-56, 86-87.
- CHEN S Y. Effects of solar ultraviolet radiation on plants [J]. Environmental science, 1992, 13(6): 52-56, 86-87.
- [57] REGIER N, COSIO C, VON MOOS N, et al. Effects of copper-oxide nanoparticles, dissolved copper and ultraviolet radiation on copper bioaccumulation, photosynthesis and oxidative stress in the aquatic macrophyte *Elodea nuttallii*[J]. Chemosphere, 2015, 128: 56-61.
- [58] 李竺霖, 周嘉, 梁梦月, 等. 纳米氧化铜不同施用方式对小白菜吸收四环素的影响[J]. 河北农机, 2023(24): 24-26.
- [59] PERREAULT F, OUKARROUM A, MELEGARI S P, et al. Polymer coating of copper oxide nanoparticles increases nanoparticles uptake and toxicity in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*[J]. Chemosphere, 2012, 87(11): 1388-1394.
- [60] JOŚKO I, OLESZCZUK P, SKWAREK E. Toxicity of combined mixtures of nanoparticles to plants[J]. Journal

- of hazardous materials, 2017, 331: 200-209.
- [61] SINGH D, KUMAR A. Assessment of toxic interaction of nano zinc oxide and nano copper oxide on germination of *Raphanus sativus* seeds[J]. Environmental monitoring and assessment, 2019, 191(11): 703.
- [62] 高之茵. 纳米聚苯乙烯与铜离子、纳米氧化铜对青岛大扁藻的联合毒性机制研究[D]. 济南: 山东大学, 2022: 37-39.
- [63] 王诗琪, 孙约兵, 黄青青, 等. 纳米氧化铜对镉胁迫下小油菜生理生化和重金属累积的影响[J]. 环境科学, 2023, 44(9): 5204-5213.
- WANG S Q, SUN Y B, HUANG Q Q, et al. Effects of nano-copper oxide on physiobiochemical properties of *Brassica chinensis* L. and its heavy metal accumulation under cadmium stress[J]. Environmental science, 2023, 44(9): 5204-5213.
- [64] 方清, 晏士玮, 崔彩云, 等. 纳米氧化铜对砷胁迫下水稻种子发芽及幼苗生长的影响[J]. 安徽农业大学学报, 2020, 47(5): 826-831.
- FANG Q, YAN S W, CUI C Y, et al. Effects of copper oxide nanoparticles on germination and growth of rice seeds exposed to arsenic stress[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2020, 47(5): 826-831. ◆