

2019金属组学研讨会

纳米CeO₂沿模拟陆生食物链的 迁移和转化

马宇辉

中国科学院高能物理研究所

2019.1.11-13, 北京

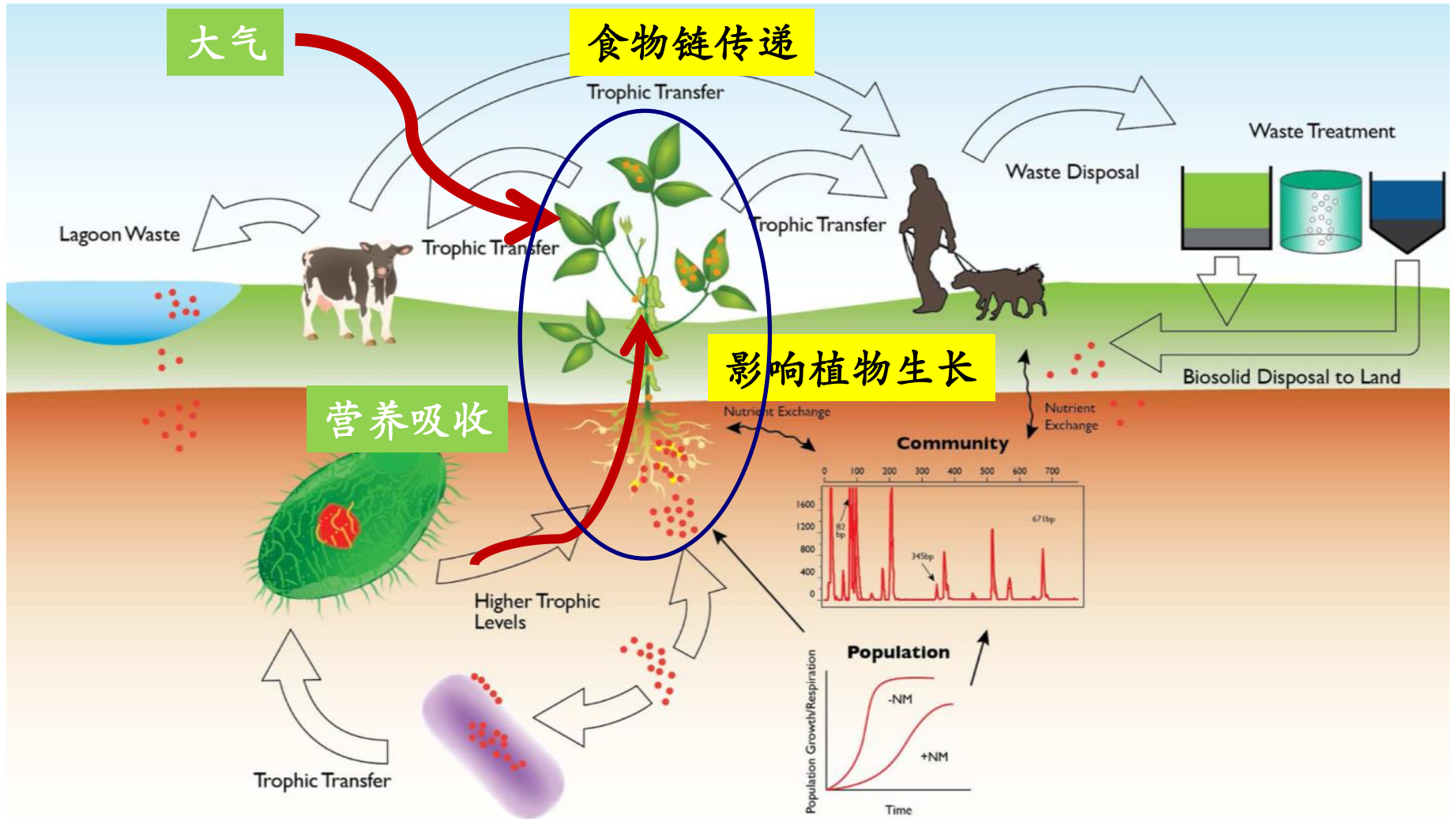


报告提纲

- 研究背景
- 研究进展
- 结论
- 致谢

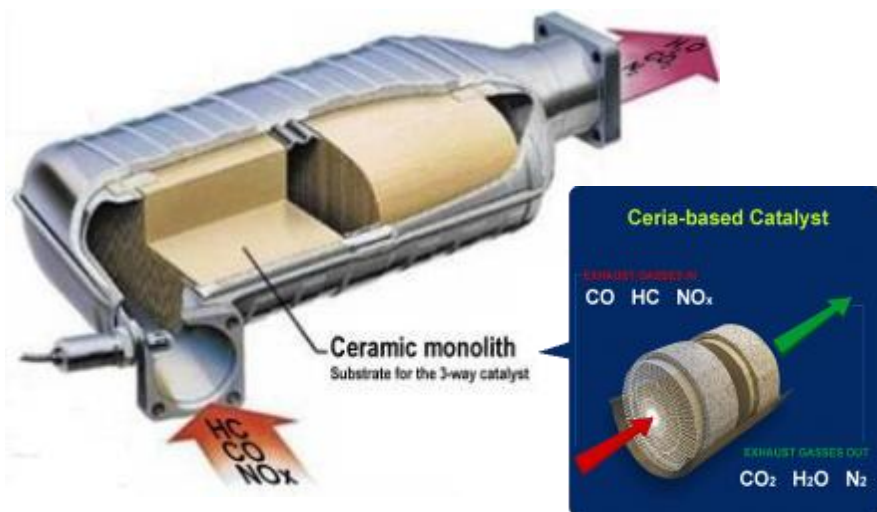
研究背景

● 纳米材料对生态系统的影响



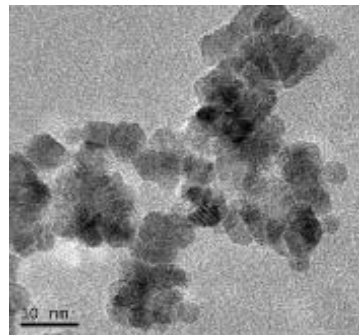
● 纳米二氧化铈 (nm-CeO₂)

- ✓ 纳米CeO₂是应用最广泛的纳米材料之一；
- ✓ 在生产和使用的过程中会通过各种途径进入环境中；
- ✓ 国际经济合作组织（OECD）将纳米CeO₂列为需优先进行安全性评价的14种纳米材料之一。

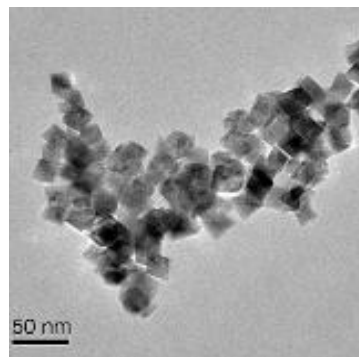


研究进展

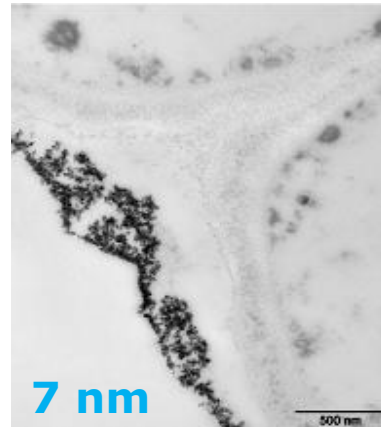
➤ nm-CeO₂在植物中的生物转化及机制



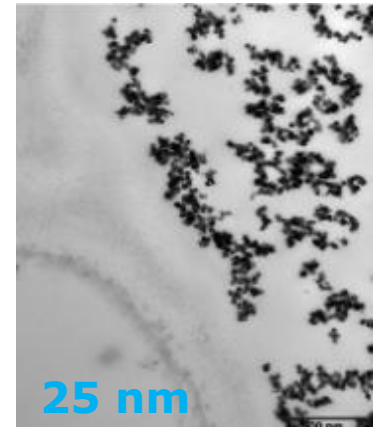
7 nm CeO₂ NPs



25 nm CeO₂ NPs

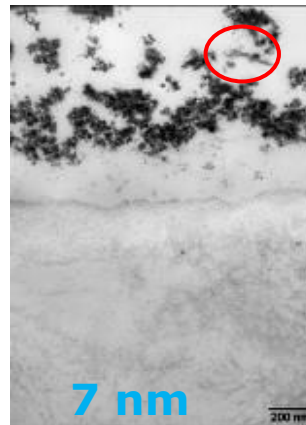


7 nm



25 nm

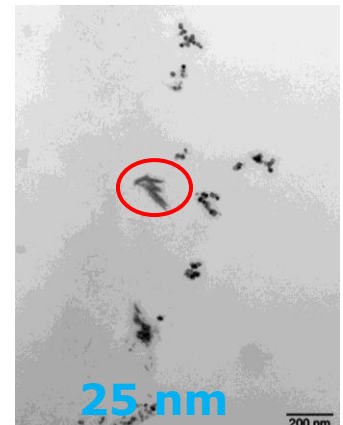
5 days



7 nm



7 nm IS

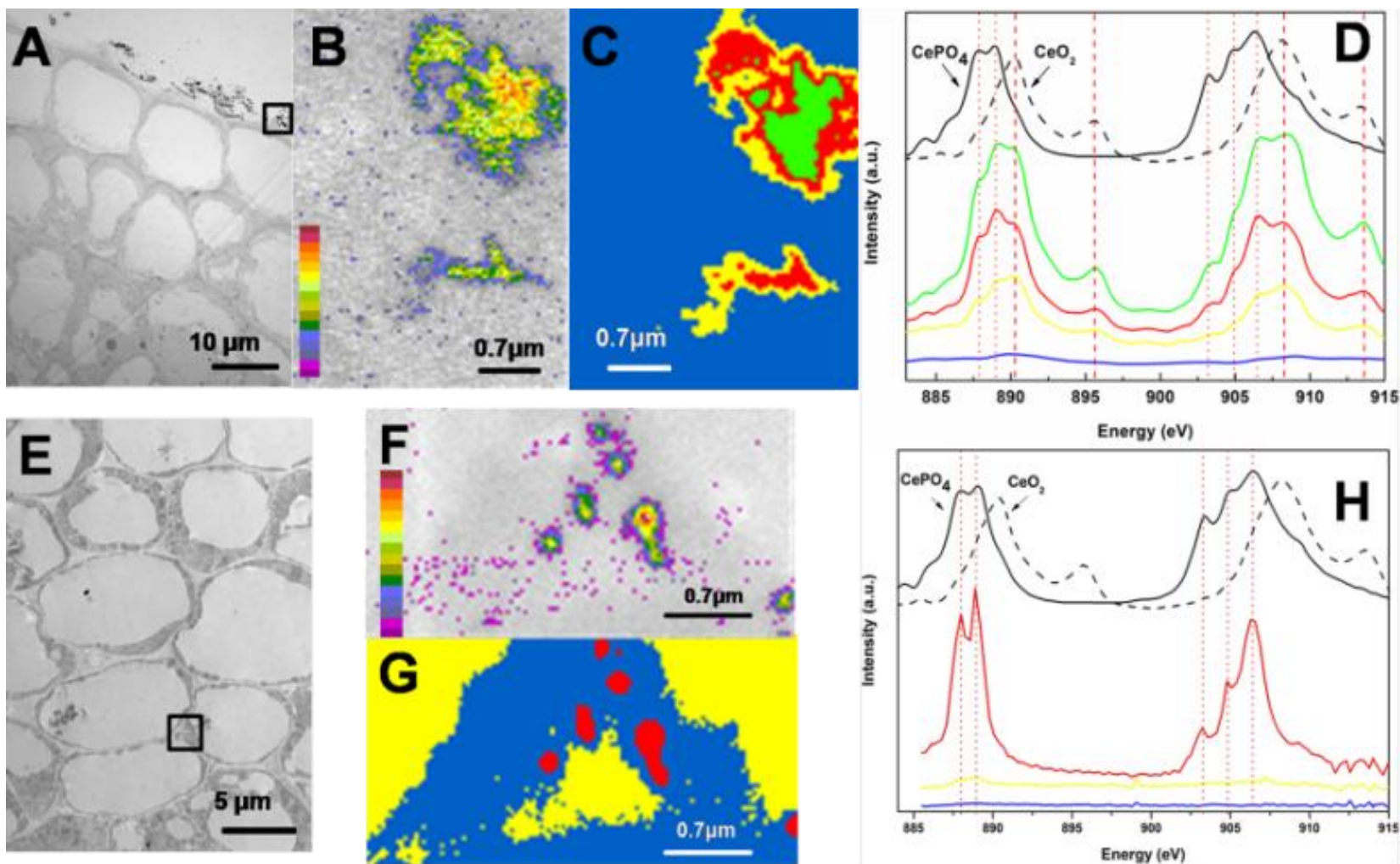


25 nm

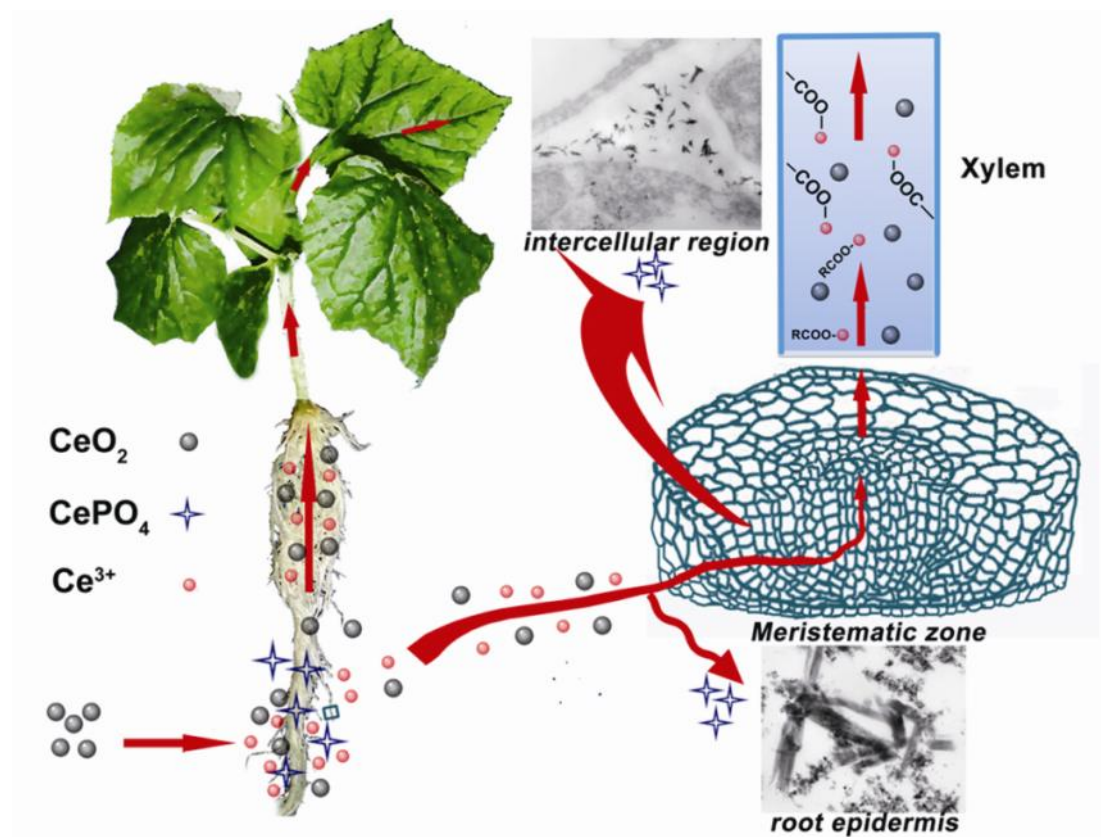
14 days



同步辐射STXM-XANES原位表征nm-CeO₂的转化



✓ 生物转化机制



- 首次发现并证明了nm-CeO₂在植物体内发生转化
- 根部分泌的还原性物质是转化的必要条件，有机酸促进转化

Zhang and Ma et al. *ACS Nano*, 2012, 6, 9943

nm-CeO₂发生转化的位置及动力学过程

✓ 三种不同暴露模式



正常暴露模式



根部短时暴露

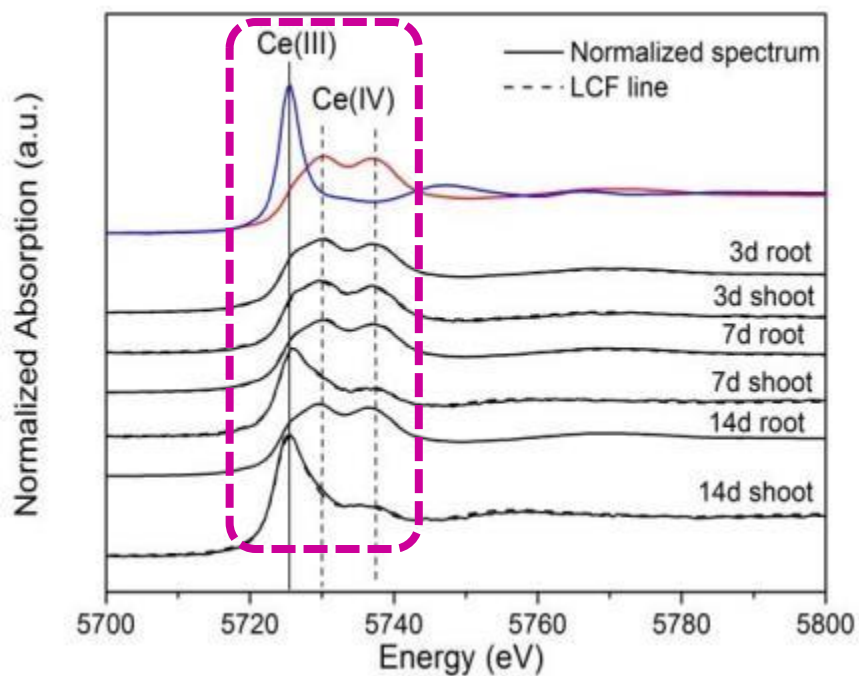


叶柄暴露

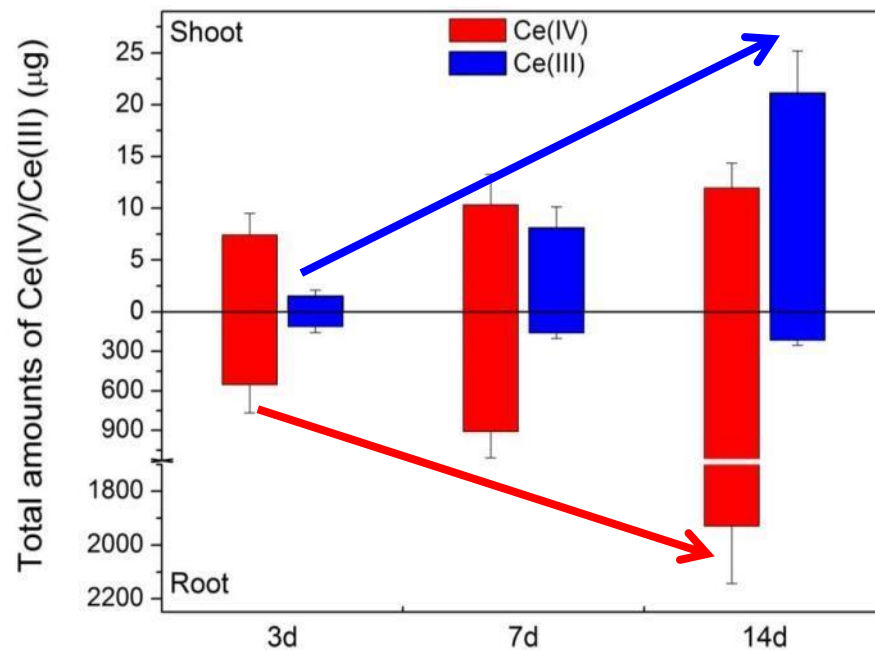
非正常暴露模式

✓ 正常暴露下nm-CeO₂的转化动力学过程

XANES

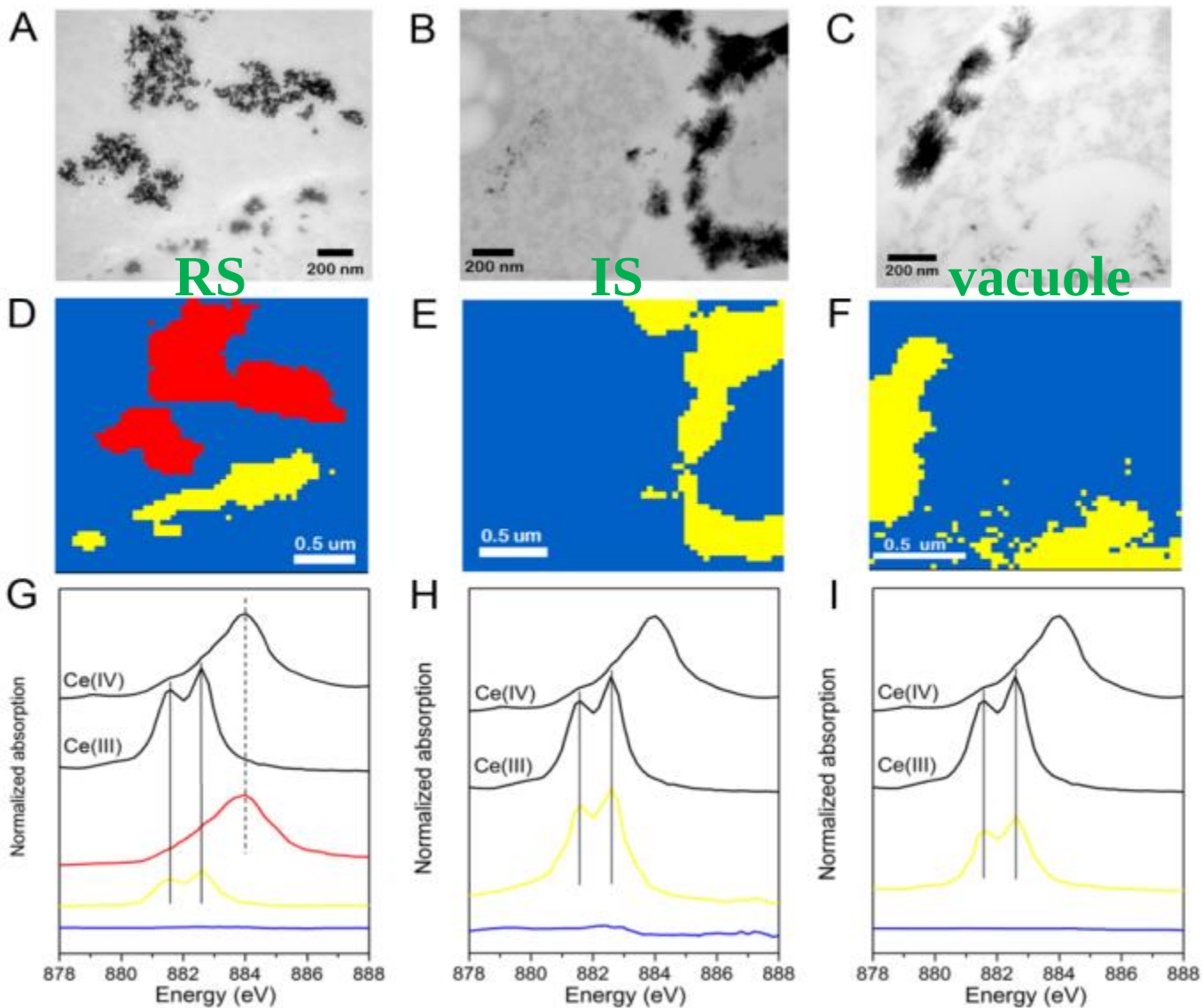


LCF



正常暴露模式

✓ 原位表征nm-CeO₂的分布和转化

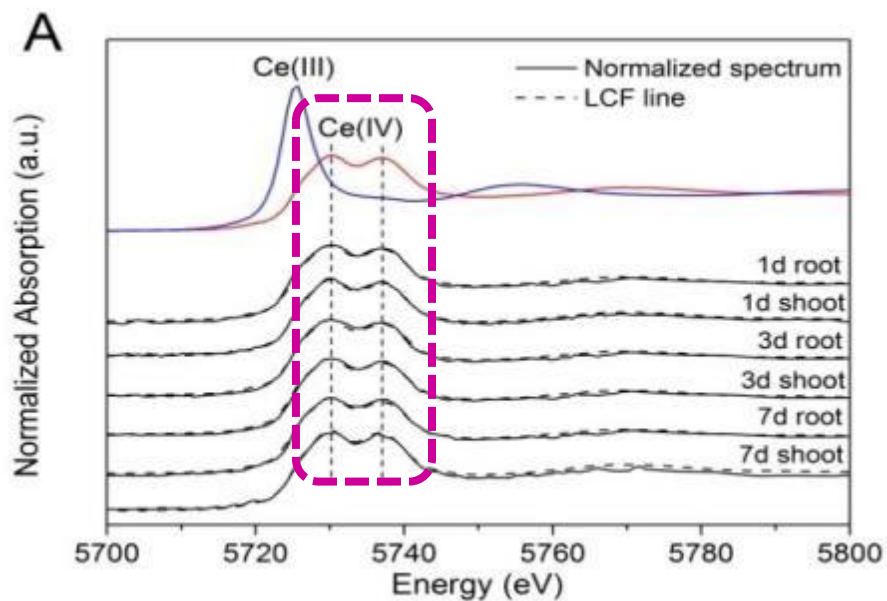


STXM-XANES



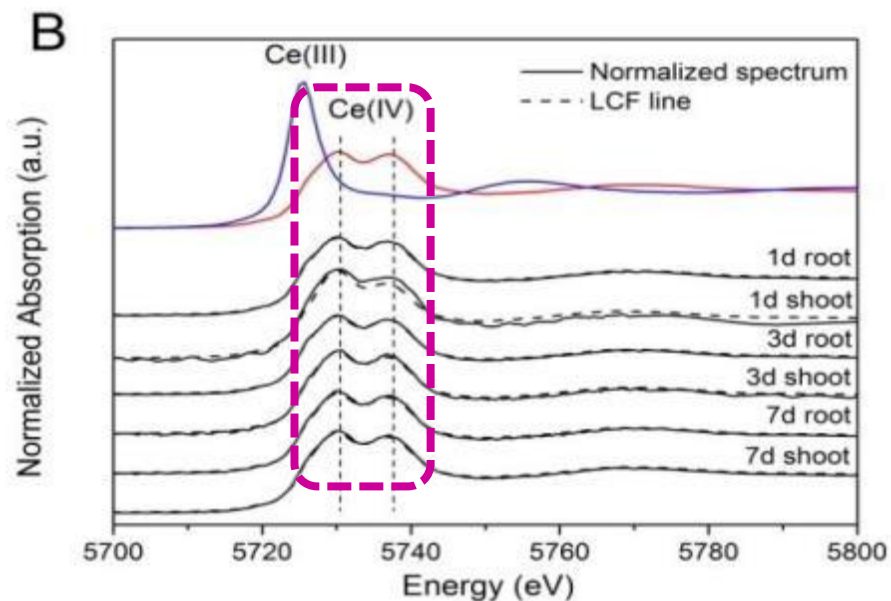
✓ 非正常暴露下nm-CeO₂的转化动力学过程

XANES



根部短时暴露

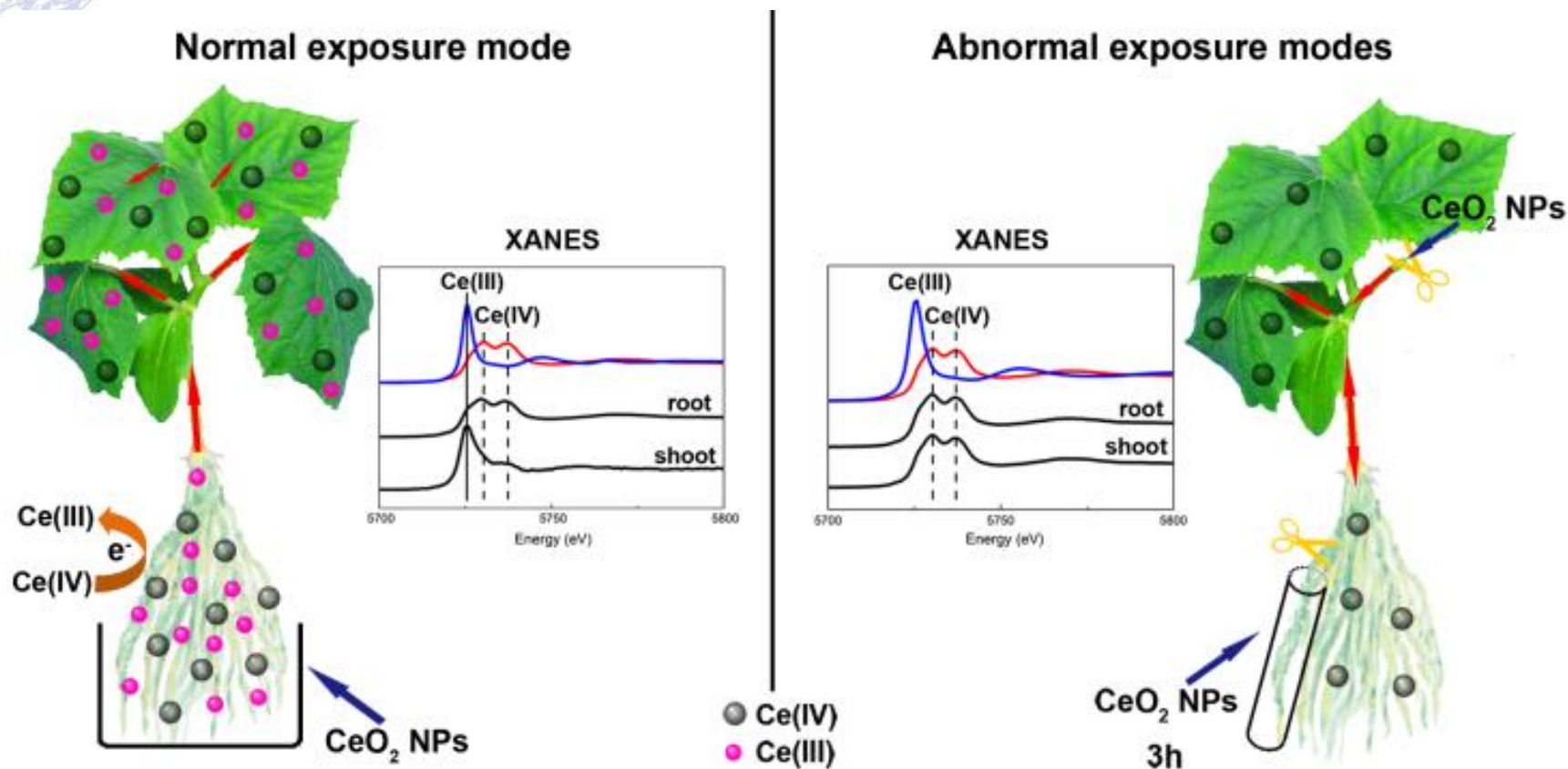
XANES



叶柄暴露

非正常暴露模式

✓ nm-CeO₂转化发生的位置及机制

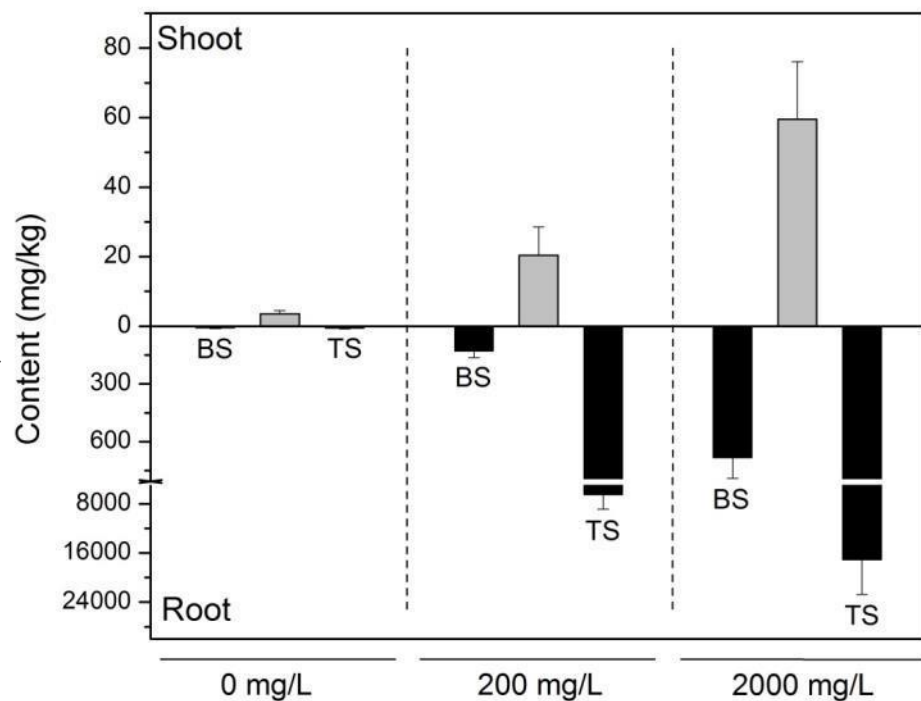


- 已转运至植物内部的nm-CeO₂不能发生转化
- 转化只发生在根部nano-bio界面，与根分泌物作用是转化的必要条件

nm-CeO₂在水培植物体系的转运行为



Ce含量

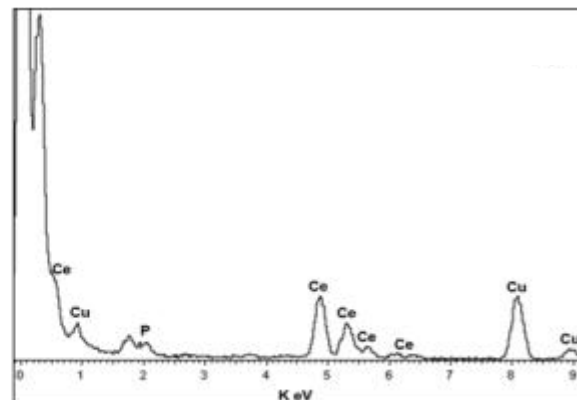
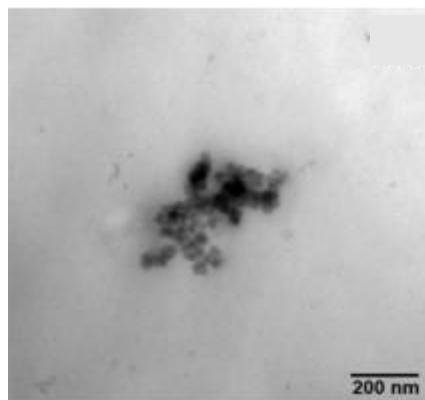


分根 (split-root) 处理模式

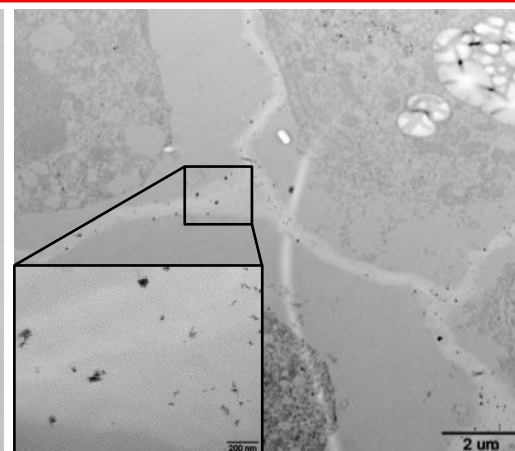
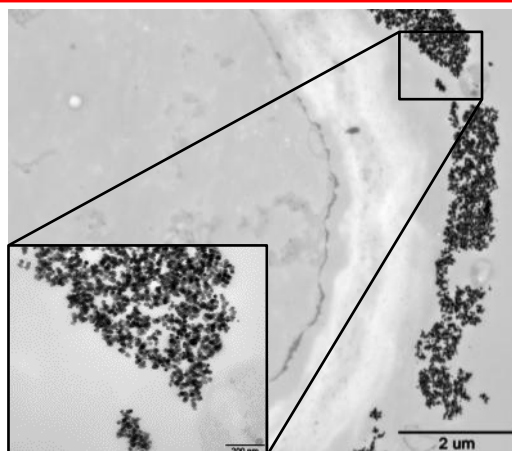


TEM表征

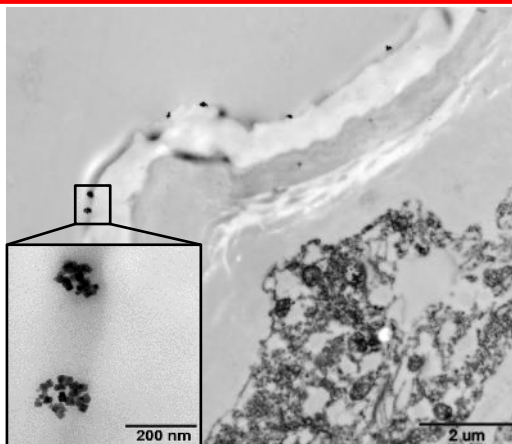
木质部伤流液



处理侧

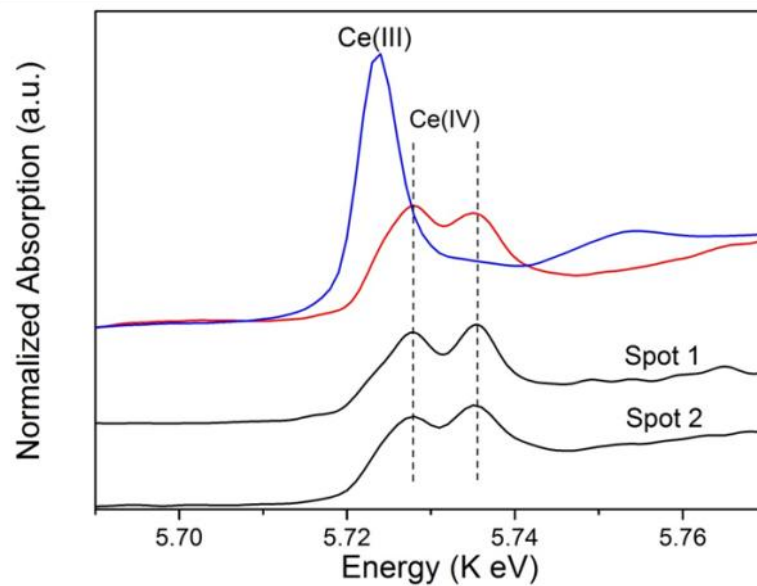
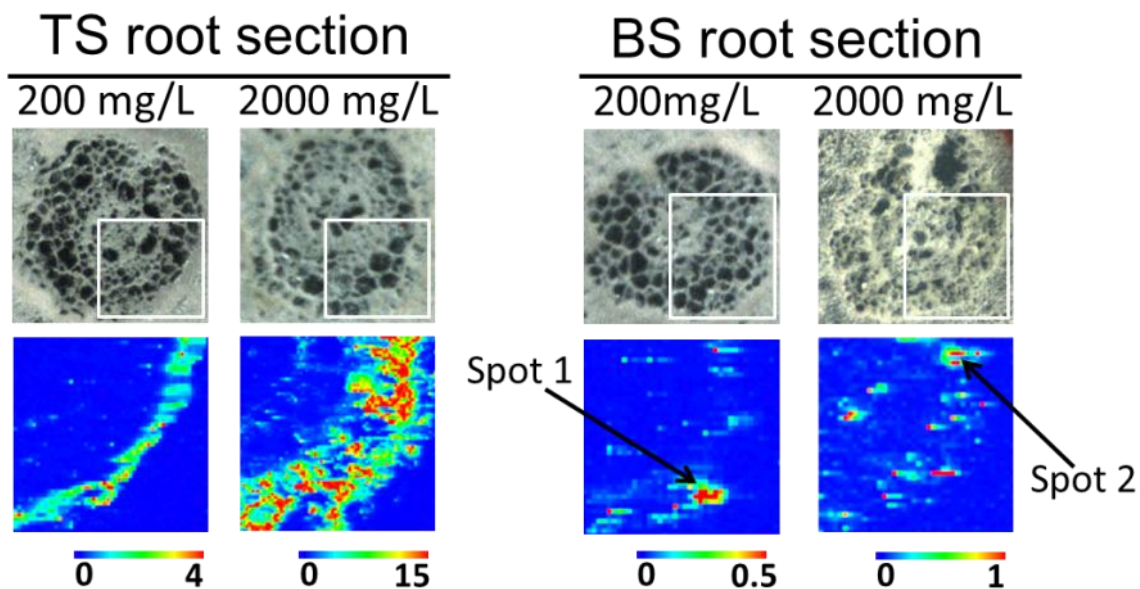


空白侧



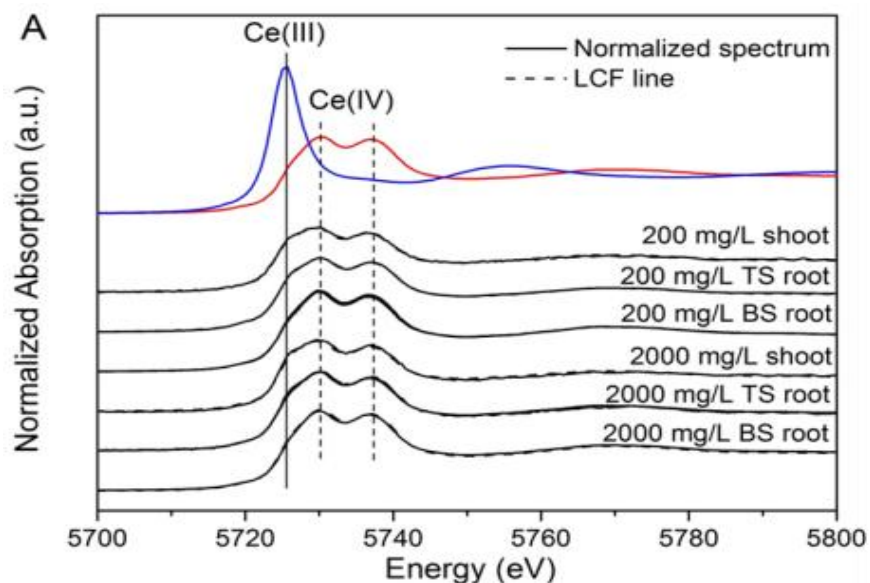


μ XRF-XANES 表征

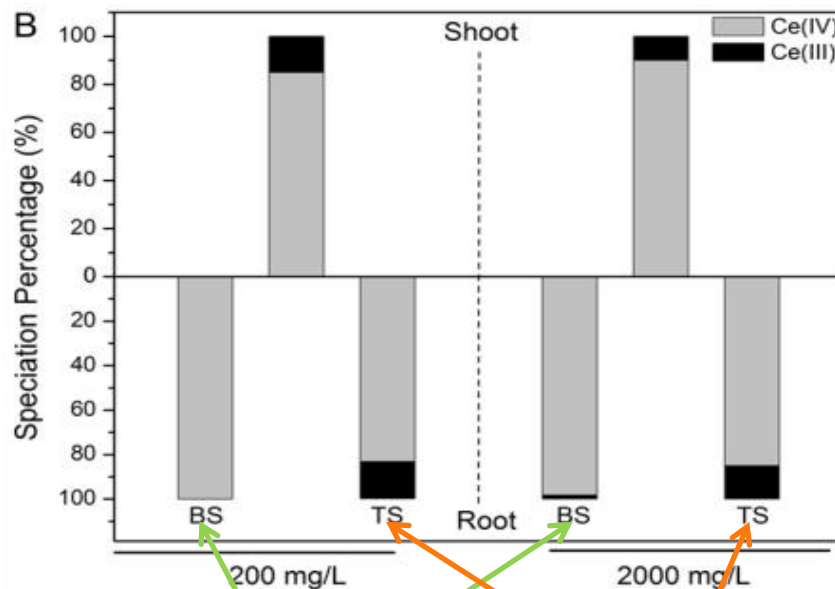


✓ nm-CeO₂在处理侧和空白侧的转化

XANES



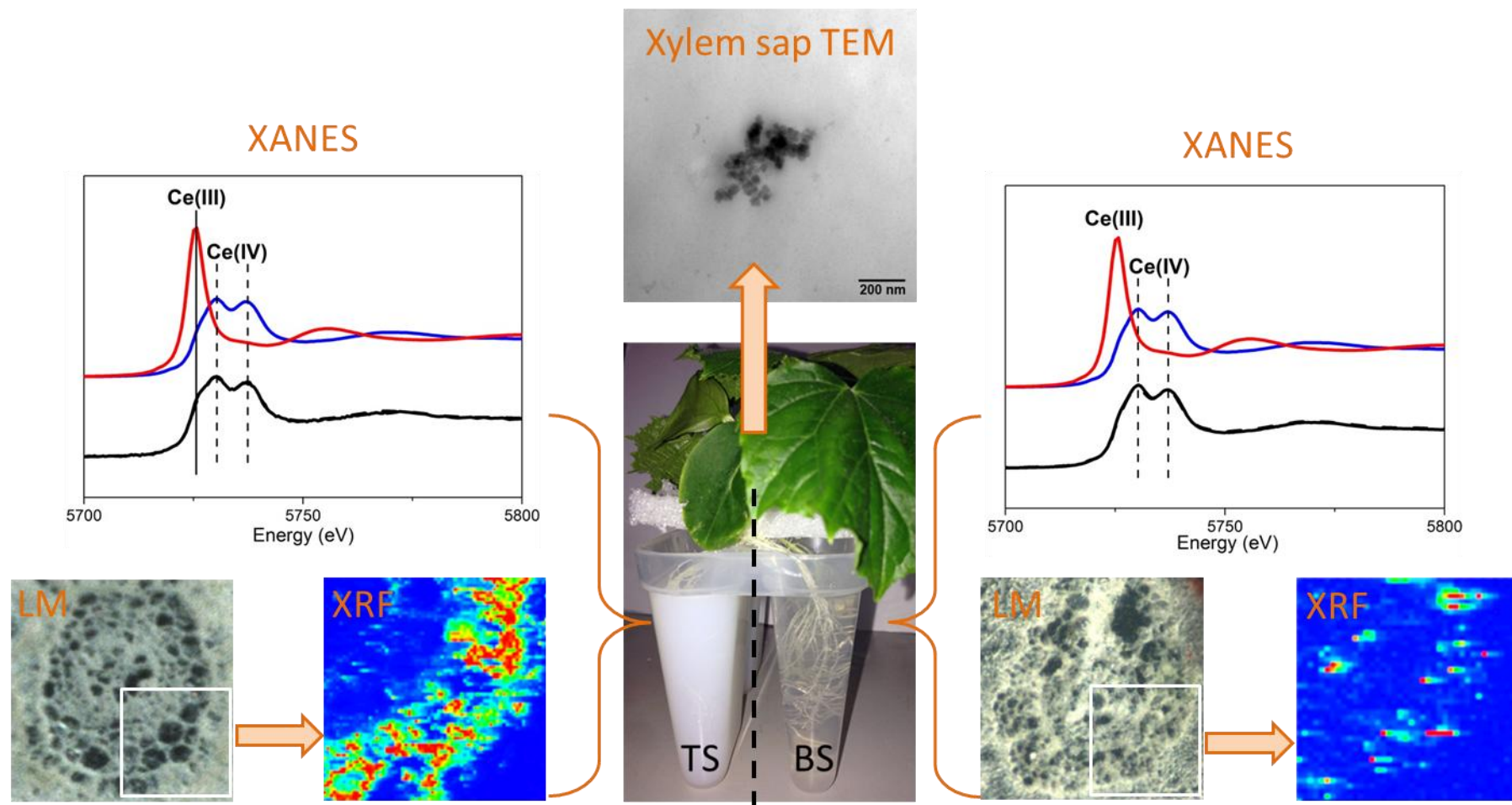
LCF



- 处理侧Ce以III/IV价形式共存
- 空白对照侧Ce基本以IV价形式存在

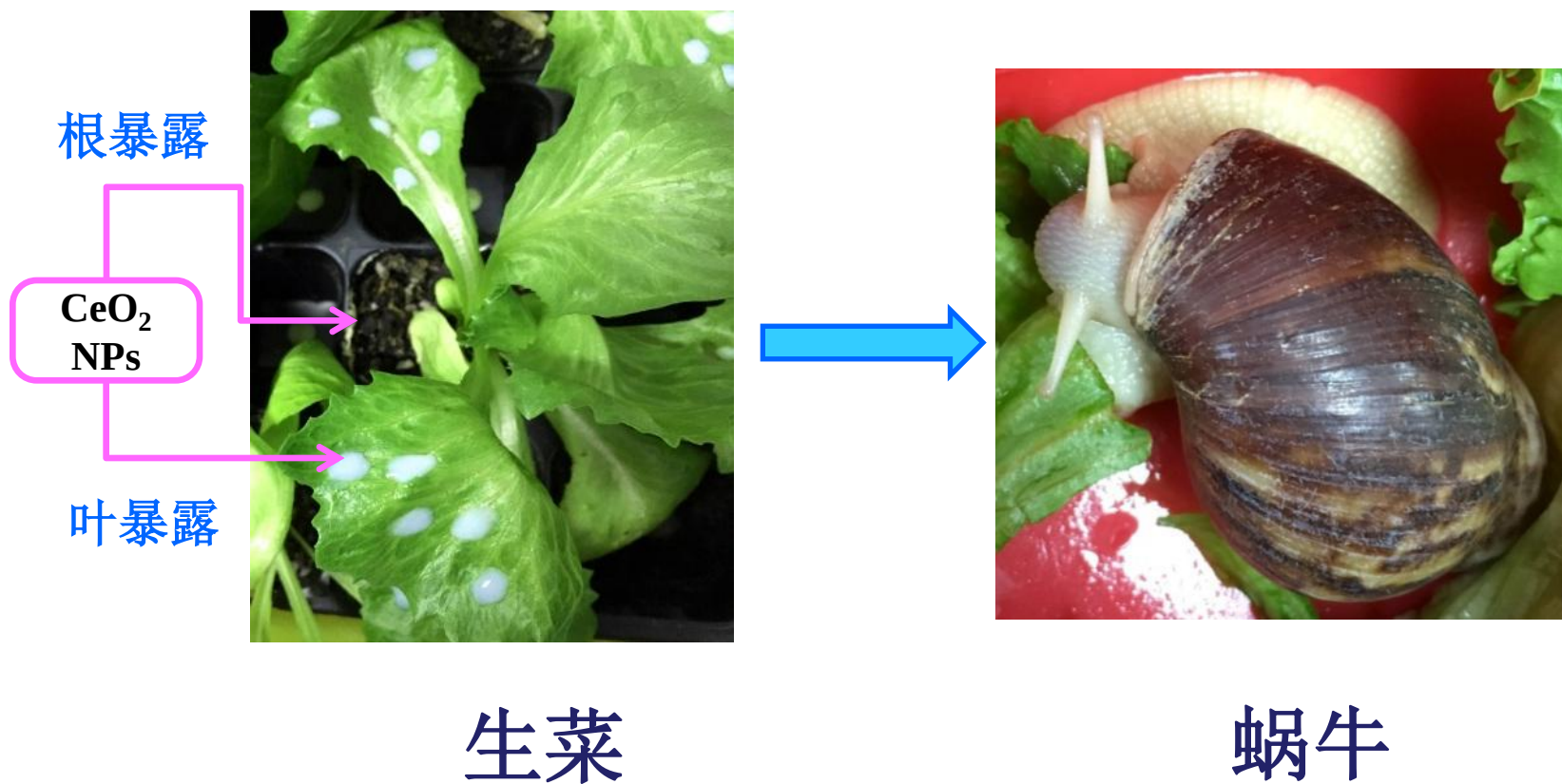


nm-CeO₂在植物体中的转运过程及机制



Ma et al. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 5215

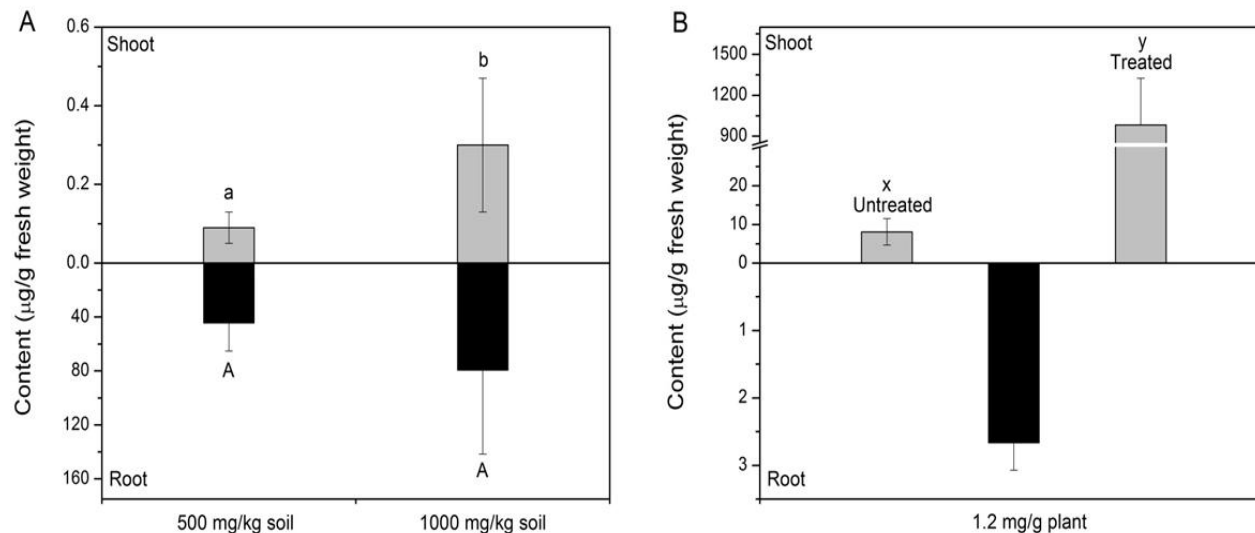
➤ nm-CeO₂沿模拟陆生食物链的迁移及转化





伽马谱仪检测Ce在各组织中的含量

植物组织
Ce含量



蜗牛体内及
粪便Ce含量

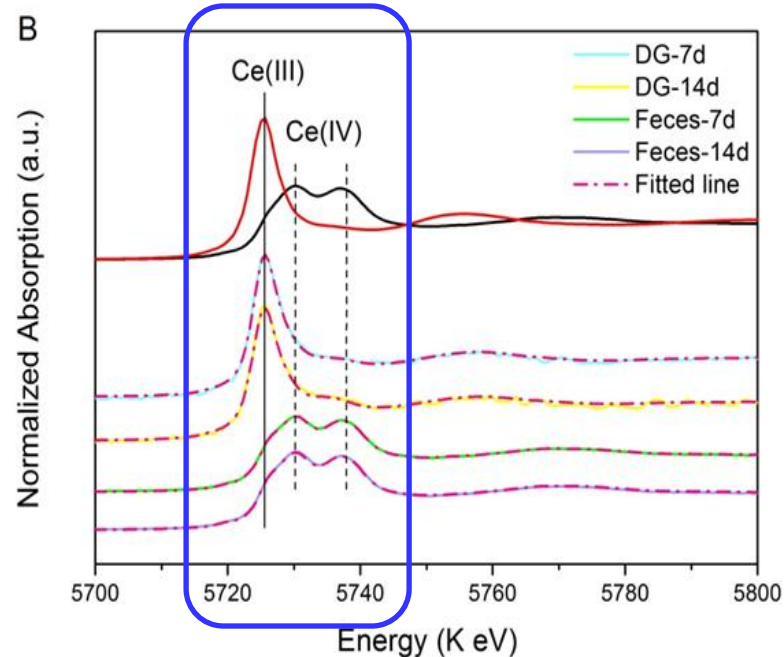
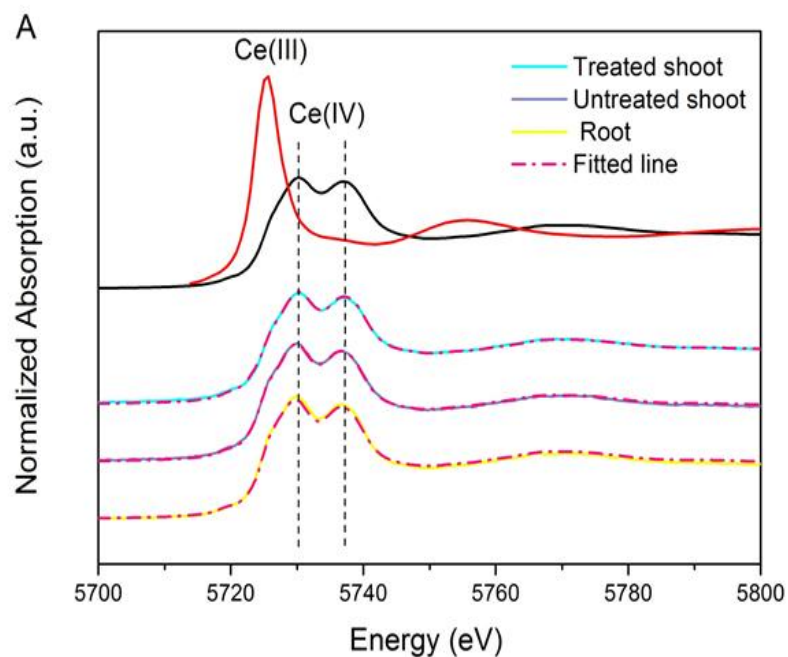
	Ce Contents (mg/g)	
	营养暴露	直接暴露
足	n.d. ^{x, A}	0.015 ± 0.006 ^{a, B}
壳	n.d. ^{x, A}	0.081 ± 0.041 ^{b, B}
内脏	0.011 ± 0.003 ^{y, A}	0.51 ± 0.12 ^{c, B}
粪便 7d	6.4 ± 2.4 ^{z, A}	5663 ± 1508 ^{d, B}
粪便 14d	7.2 ± 1.5 ^{z, A}	6011 ± 1200 ^{d, B}

✓ 不同暴露途径下的营养转移因子（TTF）、同化效率（AE）和食物摄取率（IR）

	营养暴露	直接暴露
TTFs	0.037 ± 0.007^a	0.0012 ± 0.0004^b
Recovery (%)	94.8 ± 1.4^a	85.9 ± 11.2^a
AEs (%)	5.0 ± 1.2^a	0.17 ± 0.05^b
IR (g/g/d)	0.20 ± 0.05^a	0.10 ± 0.02^b

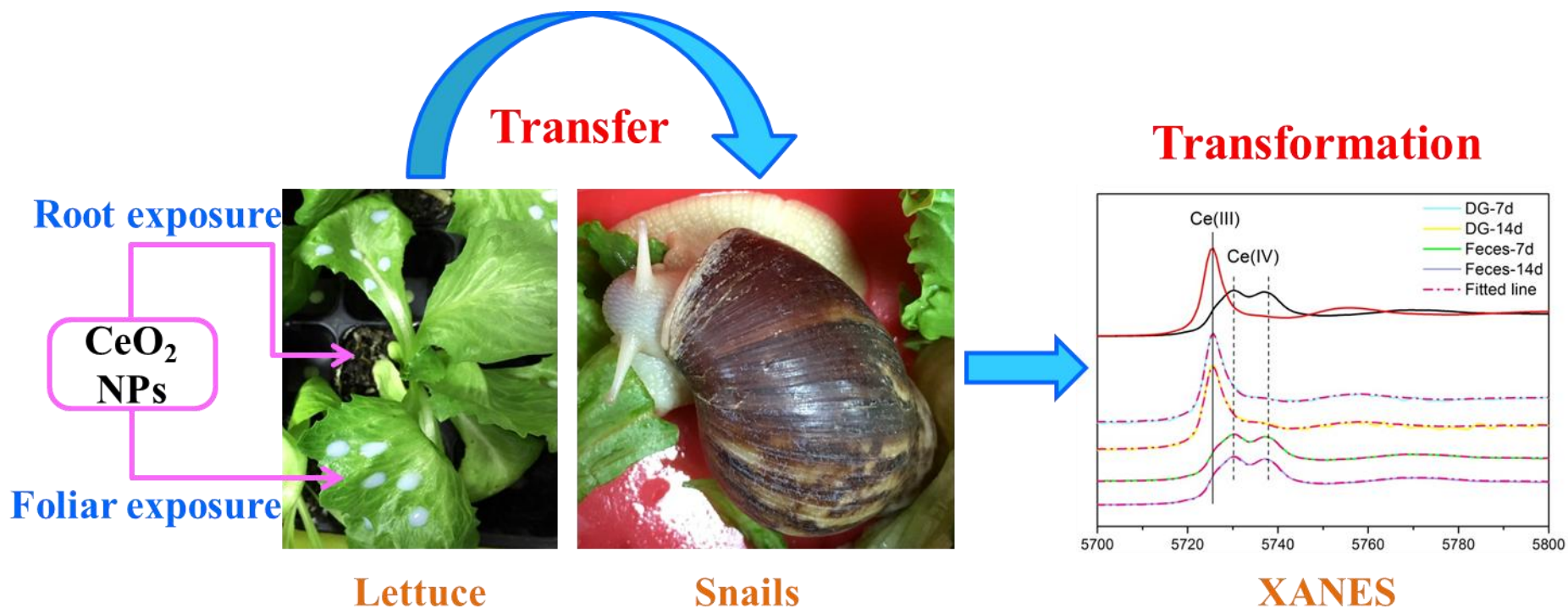
- TTFs $\ll 1$ ，证明nm-CeO₂未随营养级放大
- nm-CeO₂通过营养暴露比直接暴露更容易被蜗牛吸收

✓ nm-CeO₂沿食物链的转化



- nm-CeO₂在植物组织、蜗牛粪便中不发生生物转化
- nm-CeO₂仅在蜗牛消化道中发生转化

不同暴露途径下nm-CeO₂的迁移及转化



Ma et al. *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52: 7921



结论

- **nm-CeO₂**比较稳定，但是与植物体作用时能发生部分转化，根部分泌的还原性物质和有机酸对其转化产生重要作用。
- 已转运至植物内部的CeO₂不能发生转化，转化只发生在根部nano-bio界面，根表面的nm-CeO₂与根分泌物的相互作用是转化的必要条件。
- **nm-CeO₂**通过木质部以Ce(III)/Ce(IV)混合形态向上运输，而以Ce(IV)形态通过韧皮部向下运输。
- **nm-CeO₂**可能通过食物链从低营养级生物向高营养生物迁移，并蓄积在后者体内。通过营养暴露比直接暴露的转移效率更高。

致谢

感谢国家自然科学基金、北京同步辐射和上海光源的支持！
感谢张智勇研究员的帮助！



THANKS FOR YOUR ATTENTION!