



颗粒态新污染物的根际赋存

李晓娜, 任春廷, 孙家伟, 曹锐, 曹雪松, 王震宇*

江南大学环境与生态学院, 无锡 214122

* E-mail: wang0628@jiangnan.edu.cn

收稿日期: 2024-02-07; 接受日期: 2024-05-20; 网络版发表日期: 2024-10-08

国家自然科学基金重大项目(批准号: 42192572)、国家自然科学基金青年基金项目(批准号: 42107244)和江苏省科技厅自然科学基金青年基金项目(编号: BK20210486)资助

摘要 随着工农业的不断发展, 农田土壤中颗粒态新污染物(particle emerging contaminants, PECs)的数量持续增加. PECs因其粒径和界面效应发生团聚-解团聚、吸附-解吸、溶解-重塑等迁移转化行为, 影响其环境归趋与健康风险. PECs的独特粒径效应, 使其不仅对生物体造成化学损伤, 还会对生物体产生物理损伤, 破坏生物体的细胞膜结构, 导致氧化胁迫. 此外, PECs还具有缓释特性, 通过溶解和生物降解等过程缓慢释放出有害物质, 产生长期胁迫. 根际作为土壤中物质进入植物的重要门户, 也是PECs在农田土壤中发生生物地球化学过程的关键微域. 本综述指出, PECs不仅可以直接被根系吸收和吸附, 还会刺激低分子量有机酸等根系分泌物的释放, 驱动根际微生物和土壤动物的群落组成与功能变化, 导致根际效应; 根际特殊的理化性质使得PECs的根际环境行为不同于非根际, PECs暴露促进还原态低分子量有机酸类根系分泌物的释放, 促进PECs的还原、重塑和颗粒分散; 此外, 根系分泌物促使根际成为土壤微生物和土壤动物的活动热区, 两者活跃的生理行为进一步增加了PECs的根际迁移与转化, 增加了PECs的生物有效性和暴露风险. 明晰PECs的根际赋存与转化特征, 为其环境健康风险评估和原位植物修复提供理论基础.

关键词 颗粒态新污染物, 根际, 团聚-解团聚, 生物有效性, 环境健康风险

1 引言

随着工业化快速发展, 环境中新污染物的种类和浓度不断增加, 其环境健康风险得到了广泛关注^[1]. 我国在2023年全国人民代表大会和全国生态环境保护大会上两次强调要持续推进新污染物协同治理和环境风险管控等相关工作, 新污染物已成为环境健康和污染治理研究的重要风向标之一^[2]. 新污染物包括持久性有机污染物(如全氟化合物)、抗生素(如磺酰亚胺)、

环境内分泌干扰物(如邻苯二甲酸酯)和微塑料等^[3]. 这些新污染物以离子态、分子态和颗粒态等形式残留在环境中. 其中, 颗粒态新污染物(particle emerging contaminants, PECs)由于其独特的粒径效应, 具有比表面积大和表面活性高等特点, 易发生团聚-解团聚、沉降-再悬浮、溶解-重塑等复杂的环境行为^[4]. 此外, PECs能够介导环境中碳、氮循环, 易吸附共存有毒物质(如多环芳烃和重金属), 作为载体增加共存污染物的生物可利用性, 增大环境健康风险^[5,6]. 因此, 深入探

引用格式: 李晓娜, 任春廷, 孙家伟, 等. 颗粒态新污染物的根际赋存. 中国科学: 技术科学, 2024, 54: 1904–1924

Li X N, Ren C T, Sun J W, et al. Rhizosphere occurrence of particulate emerging contaminants (in Chinese). Sci Sin Tech, 2024, 54: 1904–1924, doi: 10.1360/SST-2024-0050

究PECs的关键环境地球化学过程是客观评价其环境健康风险的必然前提。

PECs是指新近发现或被关注, 具有生物毒性、环境持久性、生物累积性等特征的有毒有害微小颗粒。PECs主要来源于新型材料生产、使用和废弃过程中的释放^[3]。随着纳米和塑料材料越来越多地渗入到人类生活等领域的方方面面^[7]和社会发展对工农业生产的推进^[8,9], 微纳塑料、炭黑和工程纳米颗粒是目前主要关注的PECs类型(图1(a))。近10余年来, PECs的环境地球化学过程研究取得了长足发展, 研究主要涉及其来源、毒理学机制、对共存污染物的吸附-解吸等行为、绿色生产与应用、去除与修复等领域。近年来, PECs, 尤其是纳米塑料, 在天然环境中的环境行为和长期暴露风险成为关注热点(图1(b))。土壤, 尤其是农田土壤, 是PECs的重要富集区^[7,10,11], 给作物生长和农田生态系统健康带来巨大威胁。PECs的植物吸收和运输已被大量证实^[12-14], 因此, 农田生态系统中PECs污染给人体健康提出了新的挑战。

根际是植物根系和土壤进行物质交换的重要枢纽, 也是植物响应外界环境最敏感的区域^[15]。PECs介导的根际效应和行为是客观评估其在农田生态系统中赋存与转化过程以及所产生的环境健康风险的关键^[4]。首先, PECs的根际效应改变土壤理化性质, 影响植物根系生长和PECs的根际行为^[4]。植物根系分泌物的主要组分为溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)^[16]。大量的研究表明, DOM促进带负电荷的PECs的分散, 增大其生物可及性^[17-20]。PECs的根际效应体现在对根系分泌物组分的改变。例如, 氧化铜纳米颗粒(CuO纳米颗粒)引起根系分泌物中低分子量有机酸相对含量的显著升高^[21], 导致其自身更趋于解聚和溶解^[22], 低分子量有机酸还能作为电子供体将游离的铜离子还原为铜单质, 降低其生物可及性^[23]。此外, 根系分泌物驱动根际成为土壤微生物和土壤动物的关键热区^[24]。一方面, 微生物能在PECs表面形成致密的生物膜, 引起群体感应^[25]; 另一方面, 土壤动物以掘穴、吞咽等行为取食PECs, 或通过分泌胞外聚合物介导PECs的环境行为^[26]。因此, 根际土壤中PECs迁移与转化很可能区别于非根际土壤。然而, 当前研究对PECs的根际赋存与转化过程认知仍处于初级阶段, 存在众多知识空白。

本文系统综述了PECs引起的根际效应(表1)^[27-40],

如根系生长、根系分泌物组分、根际微生物群落与功能、土壤动物的活性和行为等的变化, 以及根际效应介导下PECs的赋存与转化。旨在深入挖掘PECs在根际土壤中的赋存形态与转化机制, 明确影响PECs根际行为的关键因素(表2)^[17-19,41-50], 为指导农田生态系统中PECs的环境健康风险评估奠定理论基础, 启示PECs环境行为的科学调控和解决农田土壤中PECs污染问题。

2 农田土壤中的PECs

2.1 农田土壤中PECs的来源及含量

农膜覆盖、污水灌溉和化肥施用是农田土壤中微纳塑料的直接来源。此外, 工业生产、日常生活和交通运输等排放的微纳塑料经大气沉降和污水灌溉等途径也会向农田中持续引入PECs^[51]。据报道, 2022年我国农用塑料薄膜使用量达237.5万t, 其中地膜年使用量超过134.2万t, 年覆盖面积约1747万hm², 且仅有低于60%的地膜得到回收利用^[52]。农膜在光照、机械、生物等作用下会变质和破碎, 分解成微纳塑料进入土壤^[53]。据统计, 中国和孟加拉国的农田微塑料丰度远高于其他国家(表3)^[7,10,51,54-70], 这与两国为了缓解地少人多的资源矛盾, 进行了高强度的设施农业和粮食种植, 且耕作方式属于相对粗放型, 造成大量的塑料薄膜被用于农业生产却未得到有效的回收利用有关。此外, 两国发达的纺织工业生产过程也会排放大量微纳塑料进入土壤^[56]。

炭黑是化石燃料和生物质不完全燃烧所生成的具有高度芳香化结构的含碳颗粒物^[9]。通常, 工业和日常生活中的煤炭燃烧烟气、秸秆焚烧以及交通尾气中均含有大量的炭黑, 这些PECs随大气沉降等途径进入土壤^[8,9]。土壤中炭黑的含量与区域气候条件、人为活动以及土地利用方式密切相关^[9]。通常, 气候寒冷、交通运输发达和农业生产量大的国家土壤中炭黑含量普遍较高^[9,54]。炭黑优良的机械性能被作为轮胎和橡胶补强剂广泛应用于汽车行业^[71]。此外, 炭黑具有无定型石墨化碳结构, 易与黏土矿物结合增加土壤稳定碳组分^[54]。因此, 土壤性质, 如肥力、矿物组分、pH和通气性等, 均有可能影响炭黑在土壤中的赋存。如表3所示, 加拿大土壤中炭黑平均含量可高达40.1 t/ha。与微纳塑料相比, 炭黑的各项研究均较为缺乏, 亟待进一步研究。

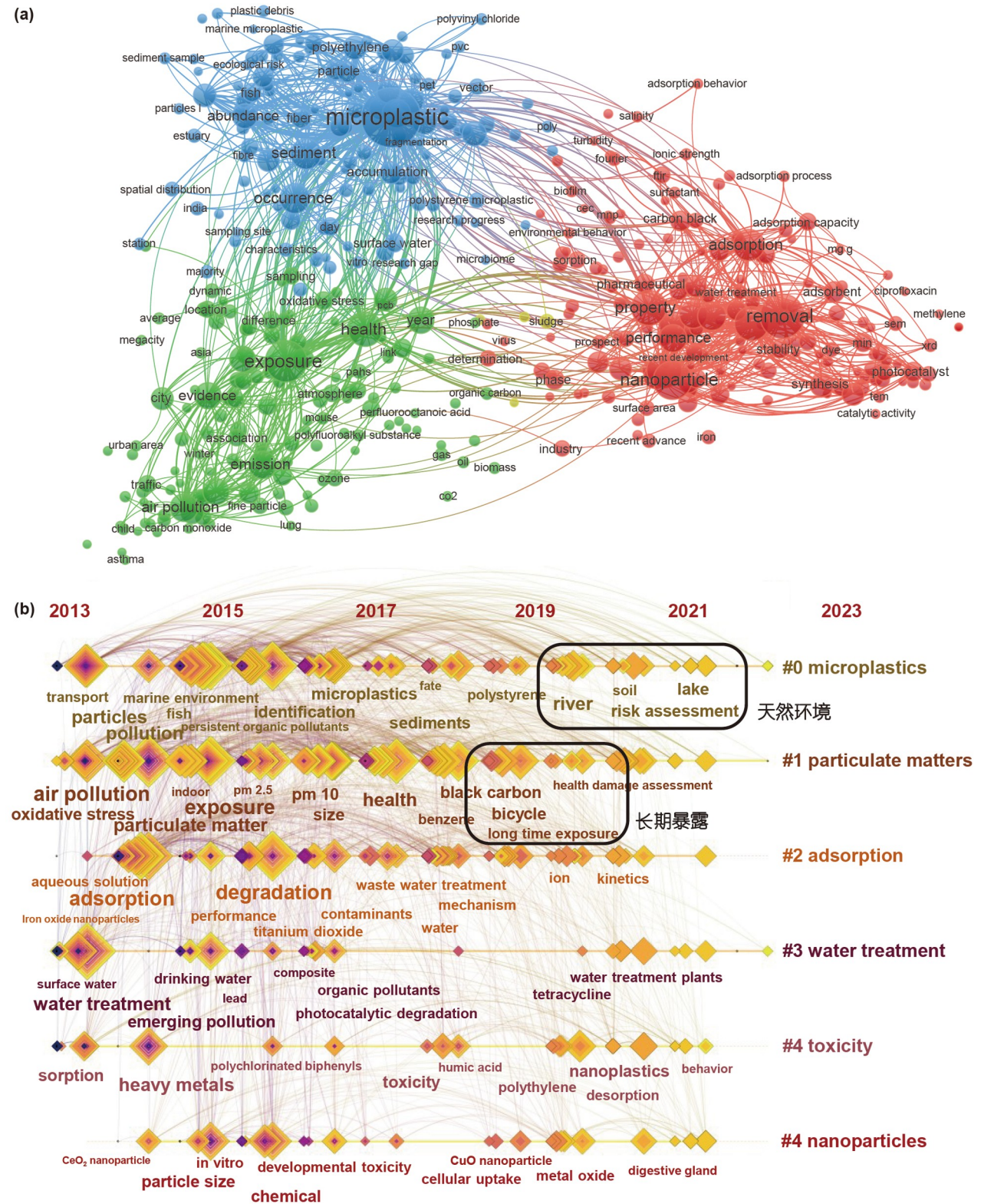


图 1 (a) PECs的关键词聚类图谱; (b) PECs的关键词时间线图
Figure 1 (a) PECs keyword cluster map; (b) PECs keyword time map.

表 1 PECs根际效应

Table 1 Rhizosphere effects of PECs

PECs类型	土壤理化性质	微生物群落、功能或活性	根系分泌物组成和性质	参考文献
碳基 PECs	PE (1) 对土壤持水性和有效磷含量影响不显著 (2) 导致土壤容重、DOC, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 显著降低 (3) 破坏土壤团聚体结构, 导致土壤密度增加	导致土壤 β -1,4-葡萄糖苷酶和 β -1,4-N-乙酰氨基葡萄糖苷酶活性显著降低, 磷酸单酯酶活性显著增加	苹果酸、肉豆蔻酸等低分子量有机酸含量显著上调, 导致根系分泌物组分芳香性和疏水性增强	[27~29]
	PP (1) 对土壤pH(8.37)、持水性和养分总量影响不显著 (2) 导致土壤中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 等有效氮含量显著降低 (3) 导致土壤容重降低, 土壤有机质含量增加	导致微生物群落中变形菌门和放线菌门相对丰度显著增加	乳酸等低分子量有机酸含量显著上调	[29~31]
	PES 导致土壤容重降低, 破坏土壤水稳定团聚体结构, 导致土壤密度增加	—	—	[30]
碳基 PECs	PS (1) 导致土壤pH(5.4)、土壤有机质含量、有效养分含量显著降低 (2) 破坏土壤水稳定性团聚体结构, 导致土壤密度增加	(1) 导致微生物群落中酸杆菌门和疣状微生物门相对丰度显著增加, 变形菌门和拟杆菌门相对丰度显著下降 (2) 土壤脲酶、酸性磷酸酶、蛋白酶、脱氢酶和过氧化物酶活性显著降低	(1) 苹果酸、肉豆蔻酸等低分子量有机酸和氨基酸含量显著上调, 萜类化合物、类黄酮、鞘脂等次级代谢产物含量上调 (2) 低浓度暴露(<30 mg/L)下, 抗坏血酸含量上调, 高浓度暴露(>50 mg/L)下, 抗坏血酸含量下调	[30,32]
	PVC (1) 对土壤持水性和有效磷含量影响不显著 (2) 导致土壤DOC, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 显著降低	(1) 土壤木聚糖酶和磷酸酶活性显著增加 (2) 土壤 β -葡萄糖苷活性显著下降	—	[33]
	PLA 土壤pH(6.1)和污染物生物有效性增加	—	—	[34]
	PTFE 导致土壤pH(5.4)、土壤有机质含量、有效养分含量显著降低	(1) 导致微生物群落中酸杆菌门和疣状微生物门相对丰度显著增加, 变形菌门和拟杆菌门相对丰度显著下降 (2) 土壤脲酶、酸性磷酸酶、蛋白酶、脱氢酶和过氧化物酶活性显著降低	—	[35]
	PA (1) 土壤持水性和通气性增加 (2) 破坏土壤水稳定团聚体结构	—	—	[30]
	RC (1) 土壤pH(8.37)和养分含量变化不显著 (2) 土壤有机质含量显著增加	导致微生物群落中酸杆菌门和绿弯菌门相对丰度显著下降	—	[31]
金属基 PECs	TiO ₂ —	—	(1) 低分子量有机酸中甲酸和草酸含量降低, 而柠檬酸、乳酸和富马酸含量上升 (2) 根际pH降低	[36]
	SiO ₂ —	—	(1) 低分子量有机酸中苹果酸和柠檬酸含量下降而草酸含量上调 (2) 根际pH降低	[31]
	Ag (1) 土壤pH(7.70)显著降低 (2) 土壤中有效Ag含量显著下降	(1) 微生物群落多样性降低 (2) 微生物群落中放线菌门相对丰度下降, 而固氮菌、污染物降解细菌(如海洋杆菌、鞘氨醇杆菌科)的相对丰度增加	—	[37]
	ZnO 土壤pH(5.3, 8.3)显著上调	(1) 微生物群落多样性增加, 当浓度>1000 mg/g时, 微生物群落多样性降低 (2) 土壤多酚氧化酶活性降低 (3) 微生物群落中变形菌门、酸杆菌门、放线菌门和拟杆菌门相对丰度下降	—	[38,39]

(续表)				
PECs类型	土壤理化性质	微生物群落、功能或活性	根系分泌物组成和性质	参考文献
Cu	—	—	氨基酸、抗坏血酸、天竺葵酸和酚类化合物含量上调, 而柠檬酸含量下调	[31]
CeO ₂	土壤中NO ₃ ⁻ -N含量显著下降	(1) 土壤生物转化酶和脱氢酶活性显著增加, 而纤维素酶活性显著下降 (2) 微生物群落中变形菌门丰度增加, 酸杆菌门、放线菌门和厚壁菌门相对丰度下降	—	[40]
Se	—	微生物群落中链霉菌和鞘氨醇单胞菌相对丰度增加	低分子量有机酸含量上调	[32]

注: PE指聚乙烯, PP指聚丙烯, PES指聚酯纤维, PS指聚苯乙烯, PVC指聚氯乙烯, PLA指聚乳酸, PTFE指聚四氟乙烯, PET指聚对苯二甲酸乙二醇酯塑料, PA指聚酰胺, RC指橡胶。

表 2 PECs根际赋存与转化影响因素

Table 2 Influencing factors of rhizosphere occurrence and transformation of PECs

影响因素		作用机制	参考文献
PECs性质	表面电荷	表面正电荷PECs更易在根际聚集, 表面负电荷PECs在根际分散	[17]
	亲疏水性	疏水性PECs易与非极性根系分泌物通过疏水相互作用结合, 增加颗粒间静电斥力和空间位阻, 抑制PECs根际团聚	[18]
	粒径	粒径越小, 空间位阻越小, 越易发生团聚	—
	表面官能团	丰富的表面官能团通过氢键、络合、桥接作用促进团聚; 与金属基PECs相比, 碳基PECs表面官能团相对丰富, 团聚现象更明显	[41]
	可降解性	碳基PECs具有一定可降解性, 易在根际形成更小颗粒, 发生团聚	—
	溶解度	金属基PECs在根系分泌物和胞外聚合物的作用下溶出有毒金属离子或转化价态	—
根际环境	根系分泌物	(1) PECs对有机酸等低分子量根系分泌物的吸附增加PECs表面负电荷, 促进携带正电荷的PECs聚集而抑制负电荷的PECs聚集	[18,19]
		(2) PECs对高分子量根系分泌物的吸附增加PECs的回转半径和空间斥力, 抑制其团聚	[18]
		(3) 特异性铁载体分泌物和低分子量有机酸通过螯合作用与金属基PECs相互作用, 促进金属基PECs溶解, 释放有毒金属离子或转化价态	[42]
		(4) 根系分泌物导致根际土壤pH降低, 促进金属基PECs溶解	[43]
		(5) 根系分泌物作为电子供体促进碳基PECs分解和金属基PECs的溶出与重塑	[44]
	根际微生物	(1) 根际微生物分泌胞外聚合物, 抑制PECs团聚	[45]
		(2) 作为电子穿梭体, 促进碳基PECs分解和金属基PECs的溶出与重塑	[46,47]
		(3) 根际微生物在PECs表面形成生物膜, 促进其团聚	[46,47]
		(4) 碳基PECs的根际降解过程释放DOC, 有利于形成生物膜的形成	[48]
		(5) 金属基PECs的生物毒性作用抑制根际土壤中生物膜形成	[48]
	根际动物	(6) 根际微生物对碳基PECs降解作用使其粒径减小, 易发生团聚	[49]
		(1) 根际土壤动物体表附着PECs, 促进其共迁移	
		(2) 土壤动物活动形成洞穴, 有利于PECs迁移	
		(3) 根际土壤动物分泌胞外聚合物, 可作为表面活性剂, 提高PECs的稳定性	
		(4) 土壤动物对碳基PECs的摄食作用, 使其在体内物理破碎和消化分解, 以更小粒径的颗粒排出体外, 易发生团聚	[50]
		(5) 土壤动物的肠道微生物对金属基PECs的溶解作用, 使其释放有毒金属离子或转化价态, 降低金属基PECs的粒径, 但不易排出体外	

随着纳米技术的发展, 人工纳米颗粒(以金属基PECs为主)已被广泛地应用于能源、生物医药、健康管理、电子通信以及食品农业等各个行业^[4]。全球数据统计表明, 中国是纳米材料产品的主要生产国, 在

其生产、使用和废弃过程中, 人工纳米颗粒不可避免地进入环境, 直接或间接危害环境和人体健康^[72]。2012年, 美国环保署已将人工纳米颗粒纳入新污染物实施清单。其中, TiO₂纳米颗粒是应用最广、研究最

表 3 PECs在全球范围内土壤中含量的分布
Table 3 Distribution of PECs in soils on a global scale

国家	PECs含量(单位)			参考文献
	塑料垃圾	炭黑 (t/ha)	纳米TiO ₂ (tonnes/km ²)	
瑞士	<35 items/kg	11.2~26.7	2.9×10 ⁻⁵	[7,54,55]
马来西亚	1~5 items/kg	11.2~40.1	—	[10,54]
德国	<14600 items/kg	8.6~22.5	1.8×10 ⁻³	[51,55]
孟加拉国	20000~22600 items/kg	26.7~40.1	—	[56]
荷兰	388~1388 items/kg	32.0~40.1	6.4×10 ⁻⁵	[55,57]
匈牙利	163~286 items/kg	6.5~18.5	3.1×10 ⁻⁴	
中国	2~620000 items/kg	2.6~40.1	—	[58,59]
智利	600~10400 items/kg	8.6~40.1	—	[60]
毛里求斯	208~664 items/kg	—	—	[61]
韩国	100~1800 items/kg	11.2~22.5	—	[62]
日本	6~369 mg/kg	4.8~40.1	—	[63]
希腊	31~441 items/kg	2.6~11.2	8.2×10 ⁻⁴	[55,64]
西班牙	1258~3226 items/kg	6.5~14.7	4.7×10 ⁻³	[55,65]
坦桑尼亚	210~1500 items/kg	2.6~11.2	—	[66]
英国	1320~8190 items/kg	18.5~40.1	1.0×10 ⁻²	[55,67]
加拿大	4~541 items/kg	2.6~40.1	—	[68]
突尼斯	12~976 items/kg	2.6~8.6	—	[69]
美国	122~1299 items/kg	<40.1	—	[70]
伊朗	1780~2335 items/kg	—	—	—
泰国	12~117 items/m ²	11.2~14.7	—	[57]
墨西哥	400~2000 items/kg	2.6~40.1	—	

多、稳定性最强的工程纳米材料之一，其在土壤中的赋存浓度相比其他工程纳米颗粒更高^[55]。据统计，英国和西班牙土壤中的人工纳米颗粒的含量远高于欧洲其他国家，而中国和美国等国家尚缺少相关数据报道(表3)。

纳米农业和土壤修复技术更是直接将纳米农药(如SiO₂纳米颗粒)、纳米肥料(如Se纳米颗粒)、纳米土壤改良剂(如纳米零价铁)等带入土壤^[73]。此类PECs直接与植物根系接触，产生根际效应，其在根际土壤中赋存和对农田生态系统安全的长期影响亟需被关注^[11]。

2.2 PECs的农田土壤健康及生物安全风险评价

PECs因其生态毒性和环境持久性而威胁着农田生态系统。PECs的尺寸效应使其极易被生物体摄入并

积累，造成氧化应激，从而引起代谢以及免疫异常。同时，PECs自身及其表面污染物的溶解、解吸也将进一步增加对生物体的毒害，危害农田土壤健康^[15,74]。

PECs改变根际土壤理化性质，影响群落结构，进而破坏碳氮等养分循环，危害土壤健康。微纳塑料降低土壤容重，减少土壤团聚体的形成，削弱其保护有机碳的能力来增加微生物呼吸和土壤有机碳矿化，从而增加温室气体排放通量^[75]。同时，增加放线菌、变形菌(特别是固氮菌，如伯克霍尔德氏菌和假单胞菌)以及拟杆菌(降解复杂的土壤有机质)的相对丰度，促进氮的固定以及温室气体(CO₂、CH₄)的排放^[75]。而金属基PECs释放出的金属离子具有更强的生物毒性，会显著降低微生物丰度及多样性并抑制微生物活性，进而减少根际营养元素的生物可及性^[76]。土壤动物在提高土壤质量和提高农作物产量方面具有十分重要的作

用^[77], 而PECs造成土壤动物的氧化应激和肠道损伤抑制其生长, 并扰乱免疫与繁殖系统, 增加死亡率, 损害土壤健康^[78]. 例如, 聚乙烯暴露下, 蚯蚓能量代谢、抗炎、信号传导和膜完整性的分子特征显著破坏, 酶和转运蛋白活性失调^[78]. CuO纳米颗粒破坏蚯蚓肠道, 增加联苯菊酯的积累, 造成更严重的损害^[79].

PECs的影响不仅仅局限于对根际土壤功能的抑制, 其对作物的危害已被广泛报道. PECs通过抑制水分吸收通道和释放重金属等污染物, 减少种子萌发^[15,74]. 根系表面的PECs通过抑制营养吸收、释放有害物质和造成物理损伤, 危害作物生长^[15]. 进入植物体内的PECs则通过物理堵塞抑制养分运输并释放有害物质引起氧化损伤, 降低作物产量^[80]. 例如, 微塑料颗粒和As(III)通过机械损伤和诱导水稻组织中的氧化应激, 增加根和叶中的 O_2^- 和 H_2O_2 , 诱导脂质过氧化, 破坏细胞膜, 抑制作物生长^[81]. Ag纳米颗粒引起小麦氧化应激, 降低植物生物量^[19].

PECs在根际的赋存与转化最终通过食物链传播, 危害人类健康. 微纳塑料(<10 μm)在蔬菜中的含量高达52050~233000 items/g^[82]. 而人均年食物摄入消耗微纳塑料达39000~52000个^[83]. 微纳塑料的增塑剂(如邻苯二甲酸酯)以及表面吸附的重金属离子、持久性有机污染物(如多环芳烃)在人体中释放造成氧化应激, 并导致癌症、生殖异常等公共健康问题^[84]. 有研究表明, $Mg(OH)_2$ 纳米颗粒在玉米地上部的含量可达131.45 mg/kg^[85]. 经研究发现金属基PECs(如ZnO纳米颗粒、 TiO_2 纳米颗粒)与各种不利的人类健康问题有关, 如癌症、肝毒性、肾毒性、神经毒性、细胞毒性、免疫毒性、内分泌紊乱, 甚至子宫畸形^[85]. PECs种类繁多, 如炭黑等碳基PECs的研究仍较为缺乏, 同时PECs往往以复合形式暴露于人体, 多种PECs在食物链中的迁移转化过程及人体健康风险尚需进一步研究.

3 PECs的根际赋存与转化

3.1 根系分泌物

根系分泌物包括低分子量可溶性有机物(如有机酸、糖类、酚类、黄酮类等)和高分子量黏性物质(如蛋白质、多糖等), 这些植物的初级和次生代谢物是其响应外界环境变化的重要语言^[86]. 因此, 根系分泌物

的组分和分泌量变化通常作为评判土壤健康的重要指标之一^[87].

3.1.1 PECs调控根系分泌物

根系分泌物中高分子量分泌物种类少、占比大且含量和组分相对稳定^[16], 而低分子量可溶性有机物对土壤环境变化更为敏感^[29]. 经PECs暴露, 根系分泌物总分泌量显著提高, 尤其表现为低分子量有机酸和氨基酸类物质相对占比提高^[29,88~90]. 微塑料暴露诱发了番茄根系氧化损伤, 显著改变体内三羧酸循环和氨基酸代谢通路相关基因表达, 提高根系分泌物中低分子量有机酸和氨基酸相对含量^[29]. 在纳米农业调控技术中, Se纳米颗粒暴露诱导植物体内低分子量有机酸和氨基酸合成与转运相关基因表达的上调, 导致其根系分泌量提高^[88]. 通常, 植物分泌大量的低分子量有机酸和氨基酸来应对环境胁迫(如PECs对根系造成的物理损伤)^[87]. 因此, PECs引起植物细胞氧化应激, 激活信号分子传导, 导致内分泌和代谢紊乱, 直接影响根系分泌物的分泌^[4]. 此外, PECs还会通过改变土壤理化性质间接影响植物生长, 调控根系分泌物的组分和分泌量. 研究表明, 炭黑能够增加土壤的pH和孔隙率, 从而特异地增加根系分泌物中有机酸相对含量^[89]. 这与植物调节细胞间pH值所启动的羧化和脱羧机制有关^[91]. PECs对根际土壤pH值的影响会调节植物根系对不同电荷营养物质(如 NH_4^+)的吸收, 促进根部有机酸阴离子的释放^[91].

由于PECs种类多、转化快的特征, 目前对不同PECs介导植物根系分泌物的分泌量和组分变化的原初反应机制尚未明晰, 对PECs对根系分泌物影响的构效关系尚缺少基础数据支撑系统总结. 这不仅限制了纳米农业调控技术的发展和推广, 也是客观认识PECs的根际赋存和转化过程亟需解决的重要科学问题之一.

3.1.2 根系分泌物介导PECs的团聚与解团聚

根系作用下, 根际土壤相比非根际土壤通常具有更稳定的团聚体结构、更活跃的水分运移、更丰富的DOM和更强的微生物呼吸作用^[92]. 这使得PECs在根际环境中发生更活跃的迁移与转化(图2).

团聚作用是限制PECs迁移的关键. 通常, PECs对根系分泌物具有吸附作用, 改变PECs表面性质, 影响

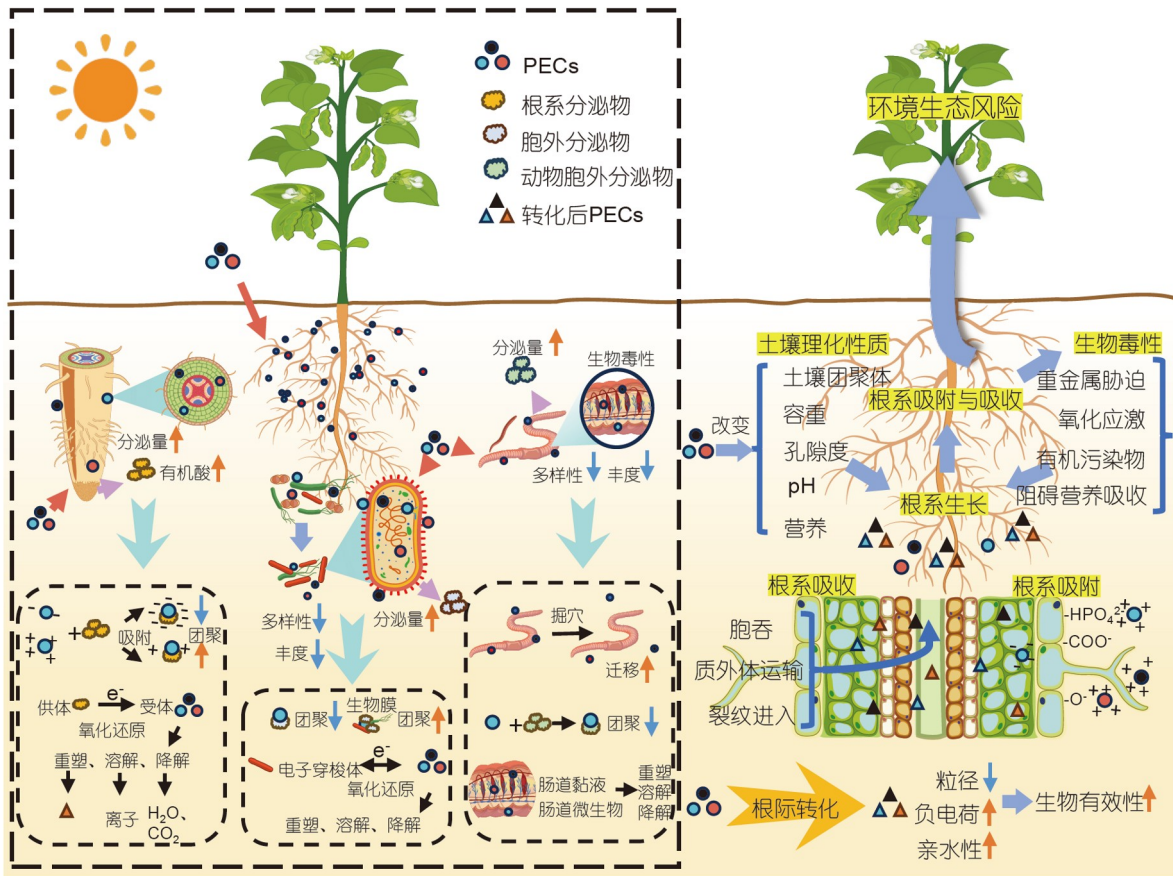


图 2 PECs在根际土壤中的迁移与转化

Figure 2 Transfer and transformation of PECs in rhizosphere soils.

其团聚和迁移^[50]。根系分泌物的团聚作用受PECs性质(如表面电荷和亲疏水性)的影响。低分子量有机酸吸附会增加非极性或表面负电荷的PECs表面电负性,增强PECs颗粒间静电斥力,抑制PECs团聚,促进其迁移^[18~20];蛋白质、多糖等高分子有机物的吸附会增加PECs颗粒间空间位阻,增大静电斥力和表面活性,抑制PECs团聚,促进其迁移^[81]。然而,表面带正电荷的PECs与根系分泌物间存在静电吸引和物理吸附,根系分泌物吸附促进此类PECs团聚^[17]。疏水性的PECs,如微纳塑料,通过疏水作用吸附低分子量有机酸、脂肪酸类、类黄酮类等根系分泌物增加静电斥力和空间位阻抑制其团聚^[81]。根系分泌物对PECs团聚行为的抑制有利于其在根际土壤中迁移,增加其生物可及性。此外,PECs间的团聚行为可能被根系分泌物打破,促进PECs解团聚。根系分泌物吸附导致CeO₂和Mn₃O₄ PECs团聚体内范德华力和氢键作用力小于颗粒间静

电斥力,出现了明显的解团聚现象^[93]。然而,尽管根系分泌物,如低分子量有机酸,显著促进了Cu(OH)₂和MoO₃ PECs中金属离子的溶解速率,但仍未使其发生解团聚,这可能是由于转化后的PECs之间仍存在强的吸引力或根系分泌物对颗粒间的桥接作用^[93]。因此,根系分泌物对PECs团聚和解团聚的影响不仅依赖于根系分泌物种类,也依赖于PECs性质。此外,除了同种PECs间的同质团聚外,不同PECs之间以及PECs与土壤颗粒之间也存在丰富的异质团聚行为。目前尚缺乏这一类的相关研究。

PECs与根系分泌物的络合作用影响其在根际的环境行为。难溶的碳基PECs与根系分泌物的络合作用主要影响其生物降解等转化过程^[93]。例如,根系分泌物能够在微塑料表面形成生态冠,其中的生物酶显著促进微纳塑料的降解^[94]。而金属基PECs与根系分泌物可通过络合作用,影响其溶解和生物有效性。以CuO纳

米颗粒为例,一方面,有机配体吸附于CuO纳米颗粒表面形成可溶性Cu-配体复合物,导致颗粒表面晶格中Cu-O键的极化、减弱和断裂,促进Cu离子从颗粒表面脱附,加速溶解^[42];另一方面,根际分泌物中氨基酸、铁载体、低分子量有机酸等有机配体能与CuO纳米颗粒释放的Cu(II)发生络合反应,降低土壤溶液中金属离子浓度,从而促使纳米颗粒进一步溶解^[42]。因此,根际分泌物能显著提高土壤中Cu的生物可及性。然而,根际分泌物中氨基酸或低分子量有机酸等与Cu(II)的络合作用会阻碍其被植物根系吸收和在植物体内的运移^[23,90]。因此,PECs暴露下植物通过调节根际分泌物中物质种类和含量,能够在一定程度上缓解重金属毒害。而不同根际分泌物组分与不同类型PECs的相互作用机制及其对环境行为和根际效应的影响在未来应加强研究。

3.1.3 根际分泌物介导的PECs的氧化还原

根系泌氧增强根际土壤的氧化性,而根际分泌物特别是低分子量有机酸的强还原性使得根际土壤的还原性增强。然而,根际分泌物中低分子量有机酸的光解会产生大量的羟基自由基的活性氧,促进聚氯乙烯的氧化^[95]。因此,PECs对根际分泌物组分和含量的调控会进一步改变根际土壤的氧化还原条件,影响PECs的氧化还原行为,从而改变其根际赋存^[96]。

PECs的氧化还原改变其表面性质和结构,影响其在环境中的迁移转化。碳基PECs的氧化还原过程即其在环境中的老化降解过程。微纳塑料^[97]和炭黑^[98]表面丰富的官能团能够被根际分泌物氧化还原。例如,根系泌氧促进微纳塑料氧化,使其表面酸性亲水官能团(如,-COOH等)增加,增大其对根际分泌物的吸附,抑制根际团聚^[99]。在缺氧、黑暗条件下,聚对苯二甲酸乙二醇酯被还原剂(如NaBH₄, Na₂MoO₄和HCl)还原老化,导致粒径、结晶度和电子交换容量降低,C/O增加,有利于PECs团聚^[100]。炭黑中丰富的含氧官能团能被低分子量有机酸还原老化,显著降低结构中O含量^[101]。此外,低分子量有机酸通过向炭黑中矿物质如Fe(III)提供电子,将其还原为Fe(II),促进炭黑的老化和金属元素溶解释放^[102]。

金属基PECs的氧化还原过程则表现为金属离子的溶出、PECs重塑及金属离子的价态改变。金属基PECs的氧化还原促使金属离子的溶出,提高其生物有

效性^[103]。根系分泌物特别是低分子量有机酸塑造的酸性环境显著促进PECs的氧化溶解^[22,93]。研究表明,萝卜对CeO₂纳米颗粒的吸收主要归因于根系分泌物中低分子量有机酸引起颗粒解团聚和CeO₂溶出^[104]。同时,根系分泌物可将CeO₂纳米颗粒中Ce(IV)还原为Ce(III),促进植物对Ce的吸收^[43]。然而,根系分泌物也可作为电子供体还原金属基PECs释放出的金属离子,使其转化为不溶性金属单质,降低生物有效性^[44]。植物根表铁膜是典型的物理化学屏障,也是有害物质的临时储存库,抑制污染物(如PECs)的根系吸附、吸收和毒害作用^[105]。在根系泌氧和根系分泌物共同作用下,含铁纳米颗粒氧化还原产生的Fe(II)能够被氧化形成活性铁氧化物在根表沉淀形成铁膜^[106]。低温条件下形成的炭黑可通过自身的活性基团促进根系铁膜的形成;高温条件下形成的炭黑中丰富的石墨结构有利于电子传递,促进Fe(II)的生物氧化,形成铁膜。然而,当炭黑含量高于10 ppm时,由于吸附在根表阻碍根系泌氧,进而抑制根表铁膜的形成^[106]。因此,研究PECs的根际效应和行为必须要考虑PECs在土壤中的含量和赋存形态。不同PECs的氧化还原性质也不同,其在根际土壤中的迁移与转化也会存在差异。当多种PECs共存时,纳米效应使一类PECs转化产生大量的自由基,不仅会改变自身的赋存,也会促进其他PECs进一步氧化溶解。例如,FeS和CdS纳米颗粒形成硫化物电池广泛应用于污染土壤修复中,导致这两类PECs的环境共存^[107]。一方面,FeS纳米颗粒氧化产生羟基自由基促使CdS纳米颗粒的氧化溶解释放Cd,增加其迁移和生物有效性;另一方面,由于前者的电化学电位较低,可以短暂保护后者,减少其氧化溶解^[107]。随着对PECs污染问题关注的提升和土壤中PECs检测的普及,不同PECs间相互作用及其转化的长期影响应在未来研究中加强,电位保护和自由基效应的动态规律应被进一步刻画。

3.2 根际微生物

根系沉积作用使根际具有丰富的易利用碳源,因此,微生物活性在根际比非根际土壤中高50倍^[24]。根际微生物是根际土壤中最活跃的组成部分,其组成、活性和功能受到根际分泌物的驱动,同时,相比于非根际微生物群落,根际微生物对外界环境变化更为敏感^[108,109]。

3.2.1 PECs调控根际微生物群落结构与功能

PECs的暴露对根际微生物群落结构具有调控和重塑效果, 从而改变根际微生态功能^[110~112]. 通常, PECs对根际微生物具有抑制作用, 仅部分微生物能够适应PECs暴露^[4]. 因此, PECs的暴露显著降低了根际微生物群落多样性和丰度, 改变了微生物群落的组成和功能^[4].

碳基PECs对根际微生物群落的影响与其碳结构稳定性和组成成分息息相关. 例如, 微纳塑料显著降低根际微生物群落多样性和丰度^[113,114], 这归因于其难降解碳结构对土壤团聚体的破坏, 进而损坏微生物的生存^[113]. 此外, 塑料添加剂(如邻苯二甲酸酯、双酚S)的释放也进一步影响根际微生物. 例如, 0.5%(w/w)聚氯乙烯释放的邻苯二甲酸酯驱动微生物群落中的固氮菌、尿素分解菌、硝酸盐还原菌和病原菌的相对丰度增高, 而降低硝化细菌的相对丰度, 显著增加土壤中的氨态氮并降低硝态氮^[115]. 双酚S显著降低了土壤微生物多样性并重塑微生物群落结构, 使变形菌门处于主导地位^[116]. 微纳塑料性质(如聚合物种类、浓度和粒径)和土壤类型的差异导致形成不同的根际微生物生态位, 最终对微塑料污染产生不同的响应^[113]. 例如, 聚乙烯微塑料提高土壤透气性, 促进溶杆菌属和鞘氨醇单胞菌属等好氧菌的生长; 而聚氯乙烯和聚苯乙烯塑料密度较高, 降低了土壤透气性进而抑制好氧微生物^[117]. 聚乙烯的浓度与拟无枝酸菌属、伦茨氏菌属、诺卡氏菌属和被孢霉属等具有抗性且能够利用微纳塑料作为碳源的微生物丰度呈正相关, 而与硝化螺旋体、 α -变形菌、农杆菌和柔膜菌等敏感微生物丰度呈负相关^[118]. 微塑料对土壤微生物多样性的影响并非都是抑制作用. 研究表明, 聚乙烯(<150 μm)降低了土壤微生物丰度和多样性, 而聚乙烯(<13 μm)却增加了土壤微生物丰度和多样性, 这可能与小粒径聚乙烯具有更大的比表面积和生物降解速率进而为微生物提供更多的生长位点和溶解性有机碳有关^[119]. 而与红壤相比, 聚乙烯对水稻土的生物多样性的危害较小, 这可能是水稻土具有丰富的有机质促进微生物多样性和功能基因丰度, 更能抵御微纳塑料胁迫^[120].

与微纳塑料相比, 炭黑是通过高温煅烧产生. 在炭黑的石墨烯结构之中存在着丰富的灰分能够为微生物提供更多的可利用碳源和养分, 且炭黑的多孔结构为微生物提供适宜的生境^[121]. 因此, 炭黑的输入会显著

增加根际微生物群落的丰度及多样性^[122]. 但是, 炭黑在高温生成过程中也会携带大量的有机污染物(如多环芳烃、二噁英)^[123]. 炭黑中有机污染物和重金属离子的释放是其抑制土壤微生物活性的关键^[124]. 因此, 不同温度下生成的炭黑对根际微生物影响的异质性和构效关系需要进一步研究.

金属基PECs对微生物的抑制作用主要通过对微生物细胞产生物理损伤以及释放金属离子两种途径^[4]. 研究表明, 金属基PECs暴露下根际微生物丰度显著下降, 但提高了外源污染物降解相关的特定物种的相对丰度^[11]. 也有研究表明, 当PECs浓度较低(如金属基PECs浓度 ≤ 50 ppm)时, 植物根系可招募有益微生物(如假单胞菌属、芽孢杆菌属)到达根际, 这类微生物相对丰度和活性的提高有利于根际微生态的改良, 这也是纳米农业技术发展的重要科学基础^[125,126]. 例如, 50 ppm TiO_2 纳米颗粒促进了芽孢杆菌等植物根际促生菌在根系的定殖从而促进植物生长^[127]. 但PECs的环境持久性使土壤中金属基PECs浓度随着持续的施用而不断累积, 进而增强其生物毒性. 因此, 金属基纳米颗粒的长期的生态效益和对根际微生物的影响应进一步被关注.

根际微生物对PECs的响应与PECs的种类、浓度、粒径大小、形状, 植物的种类、生长阶段以及土壤的理化性质密不可分^[128]. 同时, PECs对根际微生物的调控最终会反馈于其自身的环境行为^[4]. 例如, PECs引发的微生物群体感应现象^[25], 根际微生物胞外分泌物与PECs相互作用抑制其团聚^[129], 根际微生物介导的PECs的氧化还原过程来调控其生物有效性^[47], 根际微生物对碳基PECs的生物降解降低其在根际的赋存^[130]等.

3.2.2 根际微生物介导的PECs的溶解与团聚

根际活跃的微生物活动对PECs的溶解与团聚影响远大于非根际(图2). 根际微生物分泌大量具有生物活性的次级化合物(如铁载体蛋白)促进PECs的溶解^[131,132]. 铁载体蛋白的螯合促溶机制表现为其与PECs释放的金属离子形成稳定的配合物, 减少其在环境中的有效浓度和迁移, 促进PECs进一步溶解, 但抑制PECs的生物有效性^[133]. 铁载体能够增加根系对Fe(III)的特异性吸收, 但对其他金属离子具有固持防御作用^[134]. 铁载体可通过胞外结合作用抑制金属离子

通过孔蛋白的扩散进入细菌以及植物细胞^[134]。另外, 根际微生物分泌的脂肽类和胞外多糖等高分子物质是影响PECs团聚-解团聚过程的重要因素^[129]。脂肽类物质可作为生物表面活性剂, 增强PECs的稳定性, 抑制其团聚^[129]; 而胞外多糖在PECs表面吸附既可增加PECs之间的空间位阻抑制其团聚, 也可改变PECs表面电荷和架桥作用促进其团聚^[135]。根际微生物还能分泌低分子量有机酸和无机酸, 促进PECs的氧化溶解, 这也是其从环境中获得养分的重要途径^[136]。因此, 与根系分泌物类似, 微生物胞外分泌物对PECs团聚行为的影响因分泌物种类和PECs不同性质而异^[45,137]。

根际微生物可直接吸附于PECs表面与胞外分泌物共同组成生物膜, 通过影响其亲疏水性、降低表面电荷和增大空间位阻等表面特性, 促进PECs团聚, 降低其生物有效性^[25]。有研究报道, 生物膜在不同种类的微塑料上差异定殖, 低密度聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯上丰度最高的微生物分别为噬甲基菌、糖单孢菌、鞘氨醇单孢菌, 而三者均能够分解利用有机污染物^[48]。随着暴露时间的增加, 微塑料生物膜中胞外多糖浓度增加而蛋白质浓度没有显著差异^[48]。胞外多糖等胞外分泌物具有大量含氧官能团, 能够增加微塑料的亲水性和表面负电荷, 通过静电吸附、氢键和架桥作用促进PECs的团聚, 降低生物有效性^[137]。微塑料表面的生物膜由细菌主导, 变形菌门和放线菌门为优势菌门。部分真菌(如曲霉菌、镰刀菌)能够产生胞外多酶复合物从而利用微纳塑料作为其主要碳源^[138]。因此, 在PECs暴露下通常会导致真菌多样性和相对丰度增加而细菌的降低, 导致土壤真菌/细菌比值升高^[138]。与细菌相比, 真菌的菌丝结构能够吸附PECs, 促进自身在PECs上的定殖, 抑制其在环境中的迁移与转化^[138]。有研究发现, 由于真菌囊泡和菌丝对PECs的固定作用, 丛枝菌根真菌的定殖显著降低了聚甲基丙烯酸甲酯从植物根部到地上部的转运比例^[139]。真菌对PECs根际环境行为的影响在未来研究中还需进一步加强。

3.2.3 根际微生物介导的PECs的氧化还原

根际微生物的分泌物作为电子受体实现了多种PECs的氧化溶解, 显著提高了PECs的生物可得性(图2)。而在厌氧状态下, 根际土壤丰富的有机质和活跃的金属相态变化促使异化金属还原菌(如地杆菌、希瓦

氏菌)丰度增加^[140,141], 其在土壤碳的氧化分解和养分循环等过程中获取电子, 并将电子传递给金属离子, 促进金属基纳米颗粒的重塑^[142]。地杆菌作为电子穿梭体可介导含铁纳米颗粒的氧化还原^[143]。希瓦氏菌可通过细胞外电子转移将As(V)和Se(IV)分别还原为As₂O₃纳米颗粒和Se纳米颗粒^[47,144]。

根际具有丰富的微生物群落组成, 也使得其成为降解碳基PECs的热区。根际微生物通过产生原位生物电场、分泌胞外酶以及自身的区室化作用可促进碳基PECs的氧化降解, 这一过程尽管较为缓慢, 也已经成为根际修复PECs新污染物的科学基础^[130]。微纳塑料^[49]与炭黑^[98]在根际微生物的作用下逐渐老化, 表面受到侵蚀、粒径减小并产生键的断裂。老化后的碳基PECs将拥有更小的粒径、更大的比表面积、更多的含氧官能团、更强的亲水性以及生物利用度。也有研究指出, 碳基PECs中添加剂或固持的污染物会在根际老化中不断释放, 导致对根际微生物的复合污染暴露。共存污染抑制了碳基PECs的生物降解^[145~147]。在长期的生物降解作用后, 碳基PECs最终完全分解成二氧化碳、水和甲烷^[147~149]。然而, 某一类PECs对根际微生物的调控也能影响其他PECs的老化降解。例如, 炭黑提高了根际微生物丰度以及多样性从而削弱了微纳塑料对根际微生物多样性的抑制作用^[150]。根际微生物多样性与代谢活动的增加进一步加快了微纳塑料的老化与降解^[151,152]。含铁纳米颗粒释放的金属离子与异化还原铁细菌驱动的一类芬顿反应通过产生羟基自由基能够促进微纳塑料降解并将腐殖酸等有机物转化为能量上更具生物有效性的底物, 使得硫还原土杆菌等异化金属还原菌对PECs的还原性增强^[46,153]。PECs还能通过影响根际微生物进一步影响其他PECs的氧化还原。炭黑能够通过石墨结构和醌基官能团非生物还原部分金属离子, 降低生物毒性, 增加异化金属还原菌的丰度, 进而增加对PECs释放的金属离子的还原作用^[154]。Cu纳米颗粒也能够通过增加希瓦氏菌的细胞外电子转移和环境适应性来增强对Cr(VI)的还原^[155]。随着PECs污染无处不在, 复合污染环境下PECs的根际氧化还原过程亟需被探究。

3.3 土壤动物

土壤动物是根际生物的重要组成部分, 是根际环境中物质循环及能量流动的媒介。其中, 蚯蚓和线虫

是根系生态功能的主要贡献者,也是评价土壤健康水平的重要指标之一^[77,156]。因此,本文基于蚯蚓和线虫这两类典型的土壤动物论述了PECs对两者的影响机制及其介导下的PECs根际赋存(图2)。

土壤动物对PECs长期暴露具有选择性摄食行为,即避开高毒性PECs暴露区域^[157,158]。PECs对根际环境的改变以及自身的生物毒性,其暴露通常会降低蚯蚓和线虫在土壤中的丰度^[78,159]。炭黑暴露提高了土壤pH,显著抑制寄生性线虫生长,减少了捕食性线虫的食物来源,从而降低了线虫的多样性以及丰度^[159]。PECs在蚯蚓和线虫体内产生氧化应激、调控基因表达和扰乱肠道菌群组成等作用抑制其生长^[78,79,160,161]。此外,PECs能够作为载体吸附重金属和有机污染物,使土壤动物体内的重金属^[162]和有机污染物^[163]持续累积,增强其生物毒性。有趣的是,PECs也可以通过吸附作用降低其他污染物(如砷)对生物体的毒害作用^[164]。PECs与其他污染物在体内的联合毒性机制等有待进一步探究。

土壤动物的活动行为是其影响PECs在根际的赋存的重要因素。蚯蚓和线虫可以通过掘穴等行为活动将附着在体表的PECs研磨进土壤中,使其到达土壤深处,促进PECs的迁移^[26,165]。在土壤动物运动过程中,PECs与土壤有机物质充分混合,提高土壤肥力,改善土壤结构和稳定性,提高根际土壤微生物的多样性和丰度,进一步影响PECs的根际赋存^[157]。与根际微生物类似,蚯蚓和线虫的胞外分泌物能显著提高PECs的稳定性,增加其生物有效性,并对根际微生物物种多样性和丰度起积极作用^[166]。而由吞食过程进入蚯蚓和线虫体内的PECs则通过消化道的机械破碎、肠道内酸性黏液的氧化溶解和肠道微生物的降解,降低PECs在根际的赋存^[167]。在微塑料(>50 μm)暴露下,蚯蚓排泄物中却观察到300~500 nm的塑料颗粒,这可能归因于蚯蚓肠道系统的研磨作用^[168]。聚乳酸(生物可降解型微纳塑料)相比对苯二甲酸乙二醇酯更容易被蚯蚓降解,因而蚯蚓排泄出的聚乳酸微纳塑料数量较少且以小粒径形式存在^[168]。同时,排泄物中丰富的有机质和微生物组成,进一步促进碳基PECs的团聚和生物降解^[168]。对于金属基PECs,肠道中的酸性黏液促进Ag纳米颗粒的溶解,导致蚯蚓体内金属离子的大量富集,增加毒性。为了缓解毒性,蚯蚓肠道组织中的黄色细胞和金属硫蛋白(具有硫配体)与银离子结合,将其还原形成

Ag纳米颗粒^[169]。土壤动物肠道内不同类型PECs的转化及其对土壤动物行为和生态功能的影响相关研究已成为该领域的热点。此外,当前研究尚缺少根际复杂环境因素下PECs对土壤动物毒性的原初反应揭示,尚不明确土壤动物和土壤微生物在根际介导下对PECs赋存的影响。

3.4 PECs的根系吸附与吸收

PECs的根系吸收不可避免地经过根际转化过程(图2),因此,根际赋存的PECs才是客观评估其生物有效性和环境健康风险的目标污染物形态。总体而言,根系分泌物抑制PECs的团聚,促进其氧化溶解,提高了PECs的生物有效性。根际微生物通过抑制团聚、促进溶解和进行生物降解提高PECs的生物利用度。而生物膜的形成则促进了PECs的团聚,抑制其在根际的迁移。土壤动物在根际的掘穴行为促进了PECs的迁移,显著提高了根系对PECs的吸附与吸收^[50]。土壤动物的吞食使部分PECs在其体内蓄积而避免被根系吸收,但其降低了排泄物中的碳基PECs的粒径,显著增强了其生物有效性。复杂多因素介导下PECs的根际赋存形态的明确至关重要。

根表是阻隔污染物进入植物体内的有效屏障,同时具有丰富不同PECs的吸附位点^[170]。根系在不同深度容易接触不同的PECs,密度较高、尺寸较小的PECs更易进入更深的土层,而密度较轻、尺寸较大的PECs更易停留在表层;且由于土壤的拦截作用,表层的PECs浓度较高^[15]。根系较大的植物由于具有更大的接触面积吸收了更多的PECs^[171]。通常,植物根表携带负电荷,这主要来源于根表丰富的官能团($-\text{COO}^-$, $-\text{HPO}_4^{2-}$, $-\text{O}^-$ 等)和阳离子交换基团(聚半乳糖醛酸和羟基肉桂酸的羧基、酚羟基)^[172,173]。这些活性官能团能够通过静电吸附和络合作用结合PECs^[174]。表面携带正电荷的PECs更易被根系吸附,而负电荷PECs更易被植物吸收^[175]。吸附在根表的PECs不仅会阻碍养分的吸收,其自身含有的有害物质溶解并以离子或小分子的形式对根系造成胁迫^[6]。进入根系的PECs可以通过堵塞细胞壁和细胞膜中的空隙来阻碍植物营养物质的摄取、水力输送和光合过程,抑制根系生长^[176]。PECs还会通过引起过量活性氧的产生,造成氧化胁迫,影响根系的基因表达和信号传导,对根系细胞分裂和伸长造成不利影响^[74]。研究表明,微纳塑料干扰了生菜根系ABC转

运蛋白 (ATP-binding cassette transporters)的代谢和植物激素信号转导^[177], 破坏了根细胞的质膜, 引起氧化胁迫使得木质部导管数量减少, 进而抑制了根系对营养物质的吸收^[31]. 但部分PECs在一定低浓度 (≤ 50 ppm)条件下, 通过刺激根系的相关基因表达和根际微生物活性, 提高了根系对营养物质的吸收^[50]. 因而, PECs对根系的调控与PECs的种类和浓度密切相关. 此外, PECs能够作为载体将重金属离子、有机污染物甚至病原体递送至根际^[5,6,178]. 污染物在根际的富集加剧了根系的毒性胁迫, 抑制植物地下部的生长, 调控根系分泌物的释放和根际微生物、根际动物的群落组成和活动, 进一步影响PECs在根际土壤中的迁移与转化.

PECs以离子或颗粒物的形态被根系吸收, 对植物产生潜在的毒害. 金属基PECs溶解的离子能够通过细胞壁和细胞膜进入根系, 而PECs则通过质外体和共生体运输、裂纹进入和表皮细胞的内吞作用等方式进入根系^[179]. 经过一系列根际过程转化后的碳基PECs粒径显著降低且往往携带负电荷, 增加生物可利用性. 小粒径的PECs更易于通过细胞壁和细胞膜, 被根系吸收^[180]. 与大多数实验室研究所使用的球状PECs不同, 环境中PECs形状各异, 而不规则形状的颗粒(如纤维状)不易进入植物体内和在植株体内迁移^[180]. 而不易吸收的PECs一旦进入植物体内, 通常具有更强的生物毒性^[180]. 因此, 未来研究应加强对不规则形状PECs根际行为和环境健康风险的研究.

4 结论与展望

PECs的根际赋存主要受植物根系及其分泌物、

根际微生物、土壤动物的影响. 不同种类、粒径和形状的PECs根际效应和行为也不尽相同. 由于PECs的持续输入, 根际土壤中不断累积PECs, 加剧了其根际效应: 对根系性状、根际微生物的群落结构和功能及土壤动物的行为活动产生显著抑制. 探究PECs的根际赋存需要综合考虑根系-土壤微生物-土壤动物联合响应下对PECs的团聚-解团聚、吸附-解吸、溶解-重塑等过程的影响. 其中, 根分泌物、微生物胞外聚合物和土壤动物的肠道物质组成变化是调控PECs在根际土壤中迁移转化的关键因素.

目前, 对于PECs根际赋存研究还处于起步阶段, 这可能归因于根际环境因素的复杂性和土壤中PECs组分和含量确定的困难性. 随着PECs新污染物研究的深入, 越来越多类型PECs的环境健康风险被认知, 而其根际行为可能千差万别. 因此, 建议在未来研究中应加强以下几方面:

(1) 明晰不同类型PECs的根际效应和构效关系, 确定PECs对农田土壤环境的健康风险;

(2) 明确不同类型根系分泌物、微生物胞外聚合物和土壤动物肠道微生物及物质组成对PECs团聚-解团聚、吸附-解吸、溶解-重塑等转化过程的影响, 构建无限接近真实根际土壤环境的生态体系探究PECs的根际赋存;

(3) 研究PECs在不同植物根际的生物有效性, 明确PECs长期暴露下的农田土壤环境健康风险;

(4) 开发新的技术和方法来动态、原位可视化PECs的根际赋存情况, 例如, 利用高分辨率成像、同位素示踪、分子生物学技术和数值模拟等方法, 深入探究PECs在根际界面中的微观过程和机制.

参考文献

- 1 Rath B S, Kumar P S, Show P L. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. *J Hazard Mater*, 2021, 409: 124413
- 2 Deng Q H, Yu Y J, Kang L. The health risks of new pollutants need to be highly valued and effectively prevented (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 645–647 [邓启红, 于云江, 康乐. 新污染物健康风险需高度重视与有效防范. 科学通报, 2024, 69: 645–647]
- 3 Maddela N R, Ramakrishnan B, Dueñas-Rivadeneira A A, et al. Chemicals/materials of emerging concern in farmlands: Sources, crop uptake and potential human health risks. *Environ Sci-Processes Impacts*, 2022, 24: 2217–2236
- 4 Wang Q, Zhang P, Zhao W, et al. Interplay of metal-based nanoparticles with plant rhizosphere microenvironment: Implications for nanosafety and nano-enabled sustainable agriculture. *Environ Sci-Nano*, 2023, 10: 372–392
- 5 Abbasi S, Moore F, Keshavarzi B, et al. PET-microplastics as a vector for heavy metals in a simulated plant rhizosphere zone. *Sci Total Environ*, 2020, 744: 140984

- 6 Abbasi S, Moore F, Keshavarzi B. PET-microplastics as a vector for polycyclic aromatic hydrocarbons in a simulated plant rhizosphere zone. [Environ Tech Innov](#), 2021, 21: 101370
- 7 Medyńska-Juraszek A, Szczepańska A. Microplastic pollution in EU farmland soils: Preliminary findings from agricultural soils (Southwestern Poland). [Agriculture](#), 2023, 13: 1733
- 8 Kang K A, Marín-Spiotta E, Vaughan E, et al. Soil black carbon increases under urban trees with road density and time: Opportunity hotspots for carbon storage in urban ecosystems. [Environ Manage](#), 2024, 73: 788–800
- 9 Ma Y F, Gao Y Q, Liu Y H, et al. Research progress on distribution and risk of black carbon in environments (in Chinese). [Environ Chem](#), 2022, 41: 2586–2595 [马云凤, 高雅倩, 刘艳华, 等. 黑炭在环境中的分布及其环境效应研究进展. [环境化学](#), 2022, 41: 2586–2595]
- 10 Praveena S M, Hisham M A F I, Nafisyah A L. Microplastics pollution in agricultural farms soils: Preliminary findings from tropical environment (Klang Valley, Malaysia). [Environ Monit Assess](#), 2023, 195: 650
- 11 Khan S T, Adil S F, Shaik M R, et al. Engineered nanomaterials in soil: Their impact on soil microbiome and plant health. [Plants](#), 2022, 11: 109
- 12 Kwak S Y, Lew T T S, Sweeney C J, et al. Chloroplast-selective gene delivery and expression in planta using chitosan-complexed single-walled carbon nanotube carriers. [Nat Nanotech](#), 2019, 14: 447–455
- 13 Kah M, Johnston L J, Kookana R S, et al. Comprehensive framework for human health risk assessment of nanopesticides. [Nat Nanotech](#), 2021, 16: 955–964
- 14 Wang D, Saleh N B, Byro A, et al. Nano-enabled pesticides for sustainable agriculture and global food security. [Nat Nanotech](#), 2022, 17: 347–360
- 15 Wang F, Feng X, Liu Y, et al. Micro(nano)plastics and terrestrial plants: Up-to-date knowledge on uptake, translocation, and phytotoxicity. [Resour Conserv Recycl](#), 2022, 185: 106503
- 16 Bais H P, Weir T L, Perry L G, et al. The role of root exudates in rhizosphere interactions with plants and other organisms. [Annu Rev Plant Biol](#), 2006, 57: 233–266
- 17 Sun X D, Yuan X Z, Jia Y, et al. Differentially charged nanoplastics demonstrate distinct accumulation in *Arabidopsis thaliana*. [Nat Nanotech](#), 2020, 15: 755–760
- 18 Xu Z, Zhang Y, Lin L, et al. Toxic effects of microplastics in plants depend more by their surface functional groups than just accumulation contents. [Sci Total Environ](#), 2022, 833: 155097
- 19 Dimkpa C O, McLean J E, Martineau N, et al. Silver nanoparticles disrupt wheat (*Triticum aestivum* L.) growth in a sand matrix. [Environ Sci Tech](#), 2013, 47: 1082–1090
- 20 Shang H, Guo H, Ma C, et al. Maize (*Zea mays* L.) root exudates modify the surface chemistry of CuO nanoparticles: Altered aggregation, dissolution and toxicity. [Sci Total Environ](#), 2019, 690: 502–510
- 21 Hortin J M, Anderson A J, Britt D W, et al. Soil-derived fulvic acid and root exudates, modified by soil bacteria, alter CuO nanoparticle-induced root stunting of wheat via Cu complexation. [Environ Sci-Nano](#), 2019, 6: 3638–3652
- 22 Peng C, Tong H, Yuan P, et al. Aggregation, sedimentation, and dissolution of copper oxide nanoparticles: Influence of low-molecular-weight organic acids from root exudates. [Nanomaterials](#), 2019, 9: 841
- 23 Huang Y, Zhao L, Keller A A. Interactions, transformations, and bioavailability of nano-copper exposed to root exudates. [Environ Sci Tech](#), 2017, 51: 9774–9783
- 24 Prashar P, Kapoor N, Sachdeva S. Rhizosphere: Its structure, bacterial diversity and significance. [Rev Environ Sci Biotech](#), 2014, 13: 63–77
- 25 Liu X, Fang L, Yan X, et al. Surface functional groups and biofilm formation on microplastics: Environmental implications. [Sci Total Environ](#), 2023, 903: 166585
- 26 Rillig M C, Ziersch L, Hempel S. Microplastic transport in soil by earthworms. [Sci Rep](#), 2017, 7: 1362
- 27 Liu Y, Xiao M, Shahbaz M, et al. Microplastics in soil can increase nutrient uptake by wheat. [J Hazard Mater](#), 2022, 438: 129547
- 28 Cai Y, Xu Y, Liu G, et al. Polyethylene microplastic modulates lettuce root exudates and induces oxidative damage under prolonged hydroponic exposure. [Sci Total Environ](#), 2024, 916: 170253
- 29 Shi R, Liu W, Lian Y, et al. Type-dependent effects of microplastics on tomato (*Lycopersicon esculentum* L.): Focus on root exudates and metabolic reprogramming. [Sci Total Environ](#), 2023, 859: 160025
- 30 de Souza Machado A A, Lau C W, Kloas W, et al. Microplastics can change soil properties and affect plant performance. [Environ Sci Tech](#), 2019, 53: 6044–6052

- 31 Liu Y, Xu F, Ding L, et al. Microplastics reduce nitrogen uptake in peanut plants by damaging root cells and impairing soil nitrogen cycling. *J Hazard Mater*, 2023, 443: 130384
- 32 Wang Y, Xiang L, Wang F, et al. Transcriptomic and metabolomic changes in lettuce triggered by microplastics-stress. *Environ Pollut*, 2023, 320: 121081
- 33 Tong Y, Ding J, Xiao M, et al. Microplastics affect activity and spatial distribution of C, N, and P hydrolases in rice rhizosphere. *Soil Ecol Lett*, 2023, 5: 220138
- 34 Wang F, Zhang X, Zhang S, et al. Interactions of microplastics and cadmium on plant growth and arbuscular mycorrhizal fungal communities in an agricultural soil. *Chemosphere*, 2020, 254: 126791
- 35 Dong Y, Gao M, Qiu W, et al. Effect of microplastics and arsenic on nutrients and microorganisms in rice rhizosphere soil. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2021, 211: 111899
- 36 Ghoto K, Simon M, Shen Z J, et al. Physiological and root exudation response of maize seedlings to TiO₂ and SiO₂ nanoparticles exposure. *BioNanoScience*, 2020, 10: 473–485
- 37 Wu J, Zhai Y, Liu G, et al. Dissolution dynamics and accumulation of Ag nanoparticles in a microcosm consisting of a soil-lettuce-rhizosphere bacterial community. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 16172–16181
- 38 Shi Y, Xiao Y, Li Z, et al. Microorganism structure variation in urban soil microenvironment upon ZnO nanoparticles contamination. *Chemosphere*, 2021, 273: 128565
- 39 García-Gómez C, Obrador A, González D, et al. Comparative study of the phytotoxicity of ZnO nanoparticles and Zn accumulation in nine crops grown in a calcareous soil and an acidic soil. *Sci Total Environ*, 2018, 644: 770–780
- 40 Pan C, Bao Y, Guo A, et al. Environmentally relevant-level CeO₂ NP with ferrous amendment alters soil bacterial community compositions and metabolite profiles in rice-planted soils. *J Agric Food Chem*, 2020, 68: 8172–8184
- 41 Pan Y, Zhang Y, Wang Y, et al. Effects of typical components of root exudates on the stability and transport of biochar colloids (in Chinese). *Acta Pedol Sin*, 2023, 60: 824–834 [潘岳, 张雨, 王洋, 等. 根系分泌物典型组分对生物炭胶体稳定性和迁移能力的影响. *土壤学报*, 2023, 60: 824–834]
- 42 Wang Z, Fu H, Zhang L, et al. Ligand-promoted photoreductive dissolution of goethite by atmospheric low-molecular dicarboxylates. *J Phys Chem A*, 2017, 121: 1647–1656
- 43 Zhang P, Ma Y, Xie C, et al. Plant species-dependent transformation and translocation of ceria nanoparticles. *Environ Sci-Nano*, 2019, 6: 60–67
- 44 Guo H, Han F, Shang H, et al. New insight into naturally formed nanosilver particles: Role of plant root exudates. *Environ Sci-Nano*, 2021, 8: 1580–1592
- 45 Zhao J, Tang J, Dang T. Influence of extracellular polymeric substances on the heteroaggregation between CeO₂ nanoparticles and soil mineral particles. *Sci Total Environ*, 2022, 806: 150358
- 46 Hu D, Zeng Q, Zhu J, et al. Promotion of humic acid transformation by abiotic and biotic Fe redox cycling in nontronite. *Environ Sci Tech*, 2023, 57: 19760–19771
- 47 Zhang X, Zhong M, Zhou R, et al. Se(IV) reduction and extracellular biosynthesis of Nano-Se(0) by *Shewanella oneidensis* MR-1 and *Shewanella putrefaciens*. *Process Biochem*, 2023, 130: 481–491
- 48 Chen Y, Wang X, Wang X, et al. Biofilm structural and functional features on microplastic surfaces in greenhouse agricultural soil. *Sustainability*, 2022, 14: 7024
- 49 Zhao S, Zhang Z, Chen L, et al. Review on migration, transformation and ecological impacts of microplastics in soil. *Appl Soil Ecol*, 2022, 176: 104486
- 50 Wang Z, Yue L, Dhankher O P, et al. Nano-enabled improvements of growth and nutritional quality in food plants driven by rhizosphere processes. *Environ Int*, 2020, 142: 105831
- 51 Tagg A S, Brandes E, Fischer F, et al. Agricultural application of microplastic-rich sewage sludge leads to further uncontrolled contamination. *Sci Total Environ*, 2022, 806: 150611
- 52 Zhao Y, Chen X G, Wen H J, et al. Research status and prospect of control technology for residual plastic film pollution in farmland (in Chinese). *Trans Chin Soc Agric Mach*, 2017, 48: 1–14 [赵岩, 陈学庚, 温浩军, 等. 农田残膜污染治理技术研究现状与展望. *农业机械学报*, 2017, 48: 1–14]
- 53 Yang Y, Li Z, Yan C, et al. Kinetics of microplastic generation from different types of mulch films in agricultural soil. *Sci Total Environ*, 2022,

814: 152572

- 54 Reisser M, Purves R S, Schmidt M W I, et al. Pyrogenic carbon in soils: A literature-based inventory and a global estimation of its content in soil organic carbon and stocks. *Front Earth Sci*, 2016, 4: 80
- 55 Kuenen J, Pomar-Portillo V, Vilchez A, et al. Inventory of country-specific emissions of engineered nanomaterials throughout the life cycle. *Environ Sci-Nano*, 2020, 7: 3824–3839
- 56 Hossain M N, Rahman M M, Afrin S, et al. Identification and quantification of microplastics in agricultural farmland soil and textile sludge in Bangladesh. *Sci Total Environ*, 2023, 858: 160118
- 57 Sa'adu I, Farsang A. Plastic contamination in agricultural soils: A review. *Environ Sci Eur*, 2023, 35: 13
- 58 Ren S, Wang K, Zhang J, et al. Potential sources and occurrence of macro-plastics and microplastics pollution in farmland soils: A typical case of China. *Crit Rev Environ Sci Tech*, 2024, 54: 533–556
- 59 Fakour H, Lo S L, Yoashi N T, et al. Quantification and analysis of microplastics in farmland soils: Characterization, sources, and pathways. *Agriculture*, 2021, 11: 330
- 60 Corradini F, Meza P, Eguiluz R, et al. Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. *Sci Total Environ*, 2019, 671: 411–420
- 61 Ragoobur D, Huerta-Lwanga E, Somaroo G D. Microplastics in agricultural soils, wastewater effluents and sewage sludge in Mauritius. *Sci Total Environ*, 2021, 798: 149326
- 62 Choi Y R, Kim Y N, Yoon J H, et al. Plastic contamination of forest, urban, and agricultural soils: A case study of Yeosu City in the Republic of Korea. *J Soils Sediments*, 2021, 21: 1962–1973
- 63 Katsumi N, Kusube T, Nagao S, et al. Accumulation of microcapsules derived from coated fertilizer in paddy fields. *Chemosphere*, 2021, 267: 129185
- 64 Isari E A, Papaioannou D, Kalavrouziotis I K, et al. Microplastics in agricultural soils: A case study in cultivation of watermelons and canning tomatoes. *Water*, 2021, 13: 2168
- 65 van Schothorst B, Beriot N, Huerta Lwanga E, et al. Sources of light density microplastic related to two agricultural practices: The use of compost and plastic mulch. *Environments*, 2021, 8: 36
- 66 Kundu M N, Komakech H C, Lugomela G. Analysis of macro- and microplastics in riverine, riverbanks, and irrigated farms in Arusha, Tanzania. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2022, 82: 142–157
- 67 Cusworth S J, Davies W J, McAinsh M R, et al. A nationwide assessment of microplastic abundance in agricultural soils: The influence of plastic crop covers within the United Kingdom. *Plants People Planet*, 2023, 6: 304
- 68 Crossman J, Hurley R R, Futter M, et al. Transfer and transport of microplastics from biosolids to agricultural soils and the wider environment. *Sci Total Environ*, 2020, 724: 138334
- 69 Boughattas I, Hattab S, Zitouni N, et al. Assessing the presence of microplastic particles in Tunisian agriculture soils and their potential toxicity effects using *Eisenia andrei* as bioindicator. *Sci Total Environ*, 2021, 796: 148959
- 70 Chandrakanthan K, Fraser M P, Herckes P. Microplastics are ubiquitous and increasing in soil of a sprawling urban area, Phoenix (Arizona). *Sci Total Environ*, 2024, 906: 167617
- 71 Khodabakhshi S, Fulvio P F, Andreoli E. Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing. *Carbon*, 2020, 162: 604–649
- 72 Ahmed B, Rizvi A, Ali K, et al. Nanoparticles in the soil-plant system: A review. *Environ Chem Lett*, 2021, 19: 1545–1609
- 73 Tang Y, Zhao W, Zhu G, et al. Nano-pesticides and fertilizers: Solutions for global food security. *Nanomaterials*, 2023, 14: 90
- 74 Basit F, He X, Zhu X, et al. Uptake, accumulation, toxicity, and interaction of metallic-based nanoparticles with plants: Current challenges and future perspectives. *Environ Geochem Health*, 2023, 45: 4165–4179
- 75 Yao Y, Lili W, Shufen P, et al. Can microplastics mediate soil properties, plant growth and carbon/nitrogen turnover in the terrestrial ecosystem? *Ecosyst Health Sustain*, 2022, 8: 2133638
- 76 McGee C F. The effects of silver nanoparticles on the microbial nitrogen cycle: A review of the known risks. *Environ Sci Pollut Res*, 2020, 27: 31061–31073
- 77 Bhadauria T, Saxena K G. Role of earthworms in soil fertility maintenance through the production of biogenic structures. *Appl Environ Soil Sci*, 2010, 2010: 1–7

- 78 Chan W T, Medriano C A, Bae S. Unveiling the impact of short-term polyethylene microplastics exposure on metabolomics and gut microbiota in earthworms (*Eudrilus euganiae*). *J Hazard Mater*, 2023, 460: 132305
- 79 Li M, Xu G, Yang X, et al. Metal oxide nanoparticles facilitate the accumulation of bifenthrin in earthworms by causing damage to body cavity. *Environ Pollut*, 2020, 263: 114629
- 80 Chen G L, Wang W J, Wang J. Research progress on the effects of microplastics on the growth and development of terrestrial plants and rhizosphere environment (in Chinese). *J Ecol Rural Environ*, 2023, 39: 625–633 [陈广龙, 王文静, 王俊. 微塑料对陆生植物生长发育和根际环境影响研究进展. *生态与农村环境学报*, 2023, 39: 625–633]
- 81 Dong Y, Gao M, Song Z, et al. Microplastic particles increase arsenic toxicity to rice seedlings. *Environ Pollut*, 2020, 259: 113892
- 82 Oliveri Conti G, Ferrante M, Banni M, et al. Micro- and nano-plastics in edible fruit and vegetables. The first diet risks assessment for the general population. *Environ Res*, 2020, 187: 109677
- 83 Cox K D, Covernton G A, Davies H L, et al. Human consumption of microplastics. *Environ Sci Tech*, 2019, 53: 7068–7074
- 84 Blackburn K, Green D. The potential effects of microplastics on human health: What is known and what is unknown. *Ambio*, 2022, 51: 518–530
- 85 Tran T K, Nguyen M K, Lin C, et al. Review on fate, transport, toxicity and health risk of nanoparticles in natural ecosystems: Emerging challenges in the modern age and solutions toward a sustainable environment. *Sci Total Environ*, 2024, 912: 169331
- 86 Vives-Peris V, de Ollas C, Gómez-Cadenas A, et al. Root exudates: From plant to rhizosphere and beyond. *Plant Cell Rep*, 2020, 39: 3–17
- 87 Chai Y N, Schachtman D P. Root exudates impact plant performance under abiotic stress. *Trends Plant Sci*, 2022, 27: 80–91
- 88 Jiao L, Cao X, Wang C, et al. Crosstalk between *in situ* root exudates and rhizobacteria to promote rice growth by selenium nanomaterials. *Sci Total Environ*, 2023, 878: 163175
- 89 Bornø M L, Müller-Stöver D S, Liu F. Biochar modifies the content of primary metabolites in the rhizosphere of well-watered and drought-stressed *Zea mays* L. (maize). *Biol Fertil Soils*, 2022, 58: 633–647
- 90 Zhao L, Huang Y, Hu J, et al. ¹H NMR and GC-MS based metabolomics reveal defense and detoxification mechanism of cucumber plant under nano-Cu stress. *Environ Sci Tech*, 2016, 50: 2000–2010
- 91 Haynes R J. Active ion uptake and maintenance of cation-anion balance: A critical examination of their role in regulating rhizosphere pH. *Plant Soil*, 1990, 126: 247–264
- 92 Li J Y, Chen P, Li Z G, et al. Soil aggregate-associated organic carbon mineralization and its driving factors in rhizosphere soil. *Soil Biol Biochem*, 2023, 186: 109182
- 93 Cervantes-Avilés P, Huang X, Keller A A. Dissolution and aggregation of metal oxide nanoparticles in root exudates and soil leachate: Implications for nanoagrochemical application. *Environ Sci Tech*, 2021, 55: 13443–13451
- 94 Wang J, Liu X, Li Y, et al. Microplastics as contaminants in the soil environment: A mini-review. *Sci Total Environ*, 2019, 691: 848–857
- 95 Wang C, Xian Z, Jin X, et al. Photo-aging of polyvinyl chloride microplastic in the presence of natural organic acids. *Water Res*, 2020, 183: 116082
- 96 Jiang O, Li L, Duan G, et al. Root exudates increased arsenic mobility and altered microbial community in paddy soils. *J Environ Sci*, 2023, 127: 410–420
- 97 Yuan Y, Bolan N, Prévost A, et al. Applications of biochar in redox-mediated reactions. *Bioresour Tech*, 2017, 246: 271–281
- 98 Liu Y, Chen J. Effect of ageing on biochar properties and pollutant management. *Chemosphere*, 2022, 292: 133427
- 99 Munoz M, Ortiz D, Nieto-Sandoval J, et al. Adsorption of micropollutants onto realistic microplastics: Role of microplastic nature, size, age, and NOM fouling. *Chemosphere*, 2021, 283: 131085
- 100 Xiao C, Zhang M, Ding L, et al. New sight of microplastics aging: Reducing agents promote rapid aging of microplastics under anoxic conditions. *J Hazard Mater*, 2023, 451: 131123
- 101 Liu G, Chen L, Jiang Z, et al. Aging impacts of low molecular weight organic acids (LMWOAs) on furfural production residue-derived biochars: Porosity, functional properties, and inorganic minerals. *Sci Total Environ*, 2017, 607-608: 1428–1436
- 102 Lian F, Gu S, Han Y, et al. Novel insights into the impact of nano-biochar on composition and structural transformation of mineral/nano-biochar heteroaggregates in the presence of root exudates. *Environ Sci Tech*, 2022, 56: 9816–9825
- 103 Pardo T, Martínez-Fernández D, de la Fuente C, et al. Maghemite nanoparticles and ferrous sulfate for the stimulation of iron plaque formation and arsenic immobilization in *Phragmites australis*. *Environ Pollut*, 2016, 219: 296–304
- 104 Zhang W, Dan Y, Shi H, et al. Elucidating the mechanisms for plant uptake and in-planta speciation of cerium in radish (*Raphanus sativus* L.)

- treated with cerium oxide nanoparticles. *J Environ Chem Eng*, 2017, 5: 572–577
- 105 Zheng Y Y, Li Z Y, Li J Y, et al. Effect of iron plaque on surface electrochemical properties and short-term N, P, and K uptake by rice roots (in Chinese). *Acta Pedol Sin*, 2015, 52: 690–696 [郑芸芸, 李忠意, 李九玉, 等. 铁膜对水稻根表面电化性质和氮磷钾短期吸收的影响. *土壤学报*, 2015, 52: 690–696]
 - 106 Gu S, Lian F, Han Y, et al. Nano-biochar modulates the formation of iron plaque through facilitating iron-involved redox reactions on aquatic plant root surfaces. *Environ Sci-Nano*, 2022, 9: 1974–1985
 - 107 Huang H, Ji X B, Cheng L Y, et al. Free radicals produced from the oxidation of ferrous sulfides promote the remobilization of cadmium in paddy soils during drainage. *Environ Sci Tech*, 2021, 55: 9845–9853
 - 108 Dhungana I, Kantar M B, Nguyen N H. Root exudate composition from different plant species influences the growth of rhizosphere bacteria. *Rhizosphere*, 2023, 25: 100645
 - 109 Bai B, Liu W, Qiu X, et al. The root microbiome: Community assembly and its contributions to plant fitness. *J Integr Plant Biol*, 2022, 64: 230–243
 - 110 Jędruchiewicz K, Bogusz A, Chańko M, et al. Extractability and phytotoxicity of heavy metals and essential elements from plastics in soil solutions and root exudates. *Sci Total Environ*, 2023, 905: 166100
 - 111 LeFevre G H, Hozalski R M, Novak P J. Root exudate enhanced contaminant desorption: An abiotic contribution to the rhizosphere effect. *Environ Sci Tech*, 2013, 47: 11545–11553
 - 112 Du P P, Huang Y H, Lü H, et al. Rice root exudates enhance desorption and bioavailability of phthalic acid esters (PAEs) in soil associating with cultivar variation in PAE accumulation. *Environ Res*, 2020, 186: 109611
 - 113 Wang F, Wang Q, Adams C A, et al. Effects of microplastics on soil properties: Current knowledge and future perspectives. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127531
 - 114 Wan L, Cheng H, Liu Y, et al. Global meta-analysis reveals differential effects of microplastics on soil ecosystem. *Sci Total Environ*, 2023, 867: 161403
 - 115 Zhu F, Yan Y, Doyle E, et al. Microplastics altered soil microbiome and nitrogen cycling: The role of phthalate plasticizer. *J Hazard Mater*, 2022, 427: 127944
 - 116 Zhang L, Cheng Y, Qian Y, et al. Bisphenol S degradation in soil and the dynamics of microbial community associated with degradation. *Sci Total Environ*, 2022, 846: 157451
 - 117 Zhu J, Liu S, Wang H, et al. Microplastic particles alter wheat rhizosphere soil microbial community composition and function. *J Hazard Mater*, 2022, 436: 129176
 - 118 Gao B, Yao H, Li Y, et al. Microplastic addition alters the microbial community structure and stimulates soil carbon dioxide emissions in vegetable-growing soil. *Environ Toxicol Chem*, 2021, 40: 352–365
 - 119 Ren X, Tang J, Liu X, et al. Effects of microplastics on greenhouse gas emissions and the microbial community in fertilized soil. *Environ Pollut*, 2020, 256: 113347
 - 120 Li H Z, Zhu D, Lindhardt J H, et al. Long-term fertilization history alters effects of microplastics on soil properties, microbial communities, and functions in diverse farmland ecosystem. *Environ Sci Tech*, 2021, 55: 4658–4668
 - 121 Zhang X, Wells M, Niazi N K, et al. Nanobiochar-rhizosphere interactions: Implications for the remediation of heavy-metal contaminated soils. *Environ Pollut*, 2022, 299: 118810
 - 122 Liu W, Li Y, Feng Y, et al. The effectiveness of nanobiochar for reducing phytotoxicity and improving soil remediation in cadmium-contaminated soil. *Sci Rep*, 2020, 10: 858
 - 123 Anjum R, Krakat N, Toufiq Reza M, et al. Assessment of mutagenic potential of pyrolysis biochars by Ames Salmonella/mammalian-microsomal mutagenicity test. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2014, 107: 306–312
 - 124 Xiang L, Liu S, Ye S, et al. Potential hazards of biochar: The negative environmental impacts of biochar applications. *J Hazard Mater*, 2021, 420: 126611
 - 125 Ahmed T, Noman M, Gardea-Torresdey J L, et al. Dynamic interplay between nano-enabled agrochemicals and the plant-associated microbiome. *Trends Plant Sci*, 2023, 28: 1310–1325
 - 126 Shukla S K, Kumar R, Mishra R K, et al. Prediction and validation of gold nanoparticles (GNPs) on plant growth promoting rhizobacteria (PGPR): A step toward development of nano-biofertilizers. *Nanotech Rev*, 2015, 4: 439–448

- 127 Timmusk S, Seisenbaeva G, Behers L. Titania (TiO₂) nanoparticles enhance the performance of growth-promoting rhizobacteria. *Sci Rep*, 2018, 8: 617
- 128 de Souza Machado A A, Lau C W, Till J, et al. Impacts of microplastics on the soil biophysical environment. *Environ Sci Tech*, 2018, 52: 9656–9665
- 129 Kiran G S, Selvin J, Manilal A, et al. Biosurfactants as green stabilizers for the biological synthesis of nanoparticles. *Crit Rev Biotech*, 2011, 31: 354–364
- 130 Wang K, Yang S, Yu X, et al. Microplastics degradation stimulated by *in-situ* bioelectric field in agricultural soils. *Environ Int*, 2023, 177: 108035
- 131 Tyc O, Song C, Dickschat J S, et al. The ecological role of volatile and soluble secondary metabolites produced by soil bacteria. *Trends Microbiol*, 2017, 25: 280–292
- 132 Lin D, Drew Story S, Walker S L, et al. Influence of extracellular polymeric substances on the aggregation kinetics of TiO₂ nanoparticles. *Water Res*, 2016, 104: 381–388
- 133 Zloch M, Thiem D, Gadzala-Kopciuch R, et al. Synthesis of siderophores by plant-associated metallotolerant bacteria under exposure to Cd²⁺. *Chemosphere*, 2016, 156: 312–325
- 134 Saha R, Saha N, Donofrio R S, et al. Microbial siderophores: A mini review. *J Basic Microbiol*, 2013, 53: 303–317
- 135 Luo M, Qi X, Ren T, et al. Heteroaggregation of CeO₂ and TiO₂ engineered nanoparticles in the aqueous phase: Application of turbiscan stability index and fluorescence excitation-emission matrix (EEM) spectra. *Colloids Surfs A*, 2017, 533: 9–19
- 136 Etesami H, Emami S, Alikhani H A. Potassium solubilizing bacteria (KSB): Mechanisms, promotion of plant growth, and future prospects—A review. *J Soil Sci Plant Nutr*, 2017, 17: 897–911
- 137 Tang J, Zhu N, Zhu Y, et al. Distinguishing the roles of different extracellular polymeric substance fractions of a periphytic biofilm in defending against Fe₂O₃ nanoparticle toxicity. *Environ Sci-Nano*, 2017, 4: 1682–1691
- 138 Amobonye A, Bhagwat P, Singh S, et al. Plastic biodegradation: Frontline microbes and their enzymes. *Sci Total Environ*, 2021, 759: 143536
- 139 Chen H, Zhang X, Wang H, et al. Arbuscular mycorrhizal fungi can inhibit the allocation of microplastics from crop roots to aboveground edible parts. *J Agric Food Chem*, 2023, 71: 18323–18332
- 140 Luo M, Liu Y, Huang J, et al. Rhizosphere processes induce changes in dissimilatory iron reduction in a tidal marsh soil: A rhizobox study. *Plant Soil*, 2018, 433: 83–100
- 141 Wang K, Jia R, Li L, et al. Community structure of Anaeromyxobacter in Fe(III) reducing enriched cultures of paddy soils. *J Soils Sediments*, 2020, 20: 1621–1631
- 142 Jiang Z, Shi M, Shi L. Degradation of organic contaminants and steel corrosion by the dissimilatory metal-reducing microorganisms *Shewanella* and *Geobacter* spp. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2020, 147: 104842
- 143 Liu L, Liu X, Jing X Y, et al. Geobacter: the “generalist” driving anaerobic biogeochemical cycles (in Chinese). *Acta Microbiol Sin*, 2022, 62: 2277–2288 [刘璐, 刘星, 靖宪月, 等. 地杆菌: 驱动厌氧生物地球化学循环的“多面手”. 微生物学报, 2022, 62: 2277–2288]
- 144 Staicu L C, Wójtowicz P J, Molnár Z, et al. Interplay between arsenic and selenium biomineralization in *Shewanella* sp. O23S. *Environ Pollut*, 2022, 306: 119451
- 145 Wang L, O'Connor D, Rinklebe J, et al. Biochar aging: Mechanisms, physicochemical changes, assessment, and implications for field applications. *Environ Sci Tech*, 2020, 54: 14797–14814
- 146 Boyle D, Catarino A I, Clark N J, et al. Polyvinyl chloride (PVC) plastic fragments release Pb additives that are bioavailable in zebrafish. *Environ Pollut*, 2020, 263: 114422
- 147 Gao Y, Ge Y, Ma Y, et al. Occurrence, migration, and transformation of black carbon in environmental matrix and its influence on the environmental fate of coexisting pollutants: A review. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2023, 261: 15
- 148 Ganesh Kumar A, Anjana K, Hinduja M, et al. Review on plastic wastes in marine environment—Biodegradation and Biotechnological solutions. *Mar Pollut Bull*, 2020, 150: 110733
- 149 Bacha A U R, Nabi I, Zaheer M, et al. Biodegradation of macro- and micro-plastics in environment: A review on mechanism, toxicity, and future perspectives. *Sci Total Environ*, 2023, 858: 160108
- 150 Dissanayake P D, Palansooriya K N, Sang M K, et al. Combined effect of biochar and soil moisture on soil chemical properties and microbial community composition in microplastic-contaminated agricultural soil. *Soil Use Manage*, 2022, 38: 1446–1458

- 151 Foong S Y, Cheong K Y, Kong S H, et al. Recent progress in the production and application of biochar and its composite in environmental biodegradation. *Bioresour Tech*, 2023, 387: 129592
- 152 Liu Y, Chen H, Zhao L, et al. Enhanced trichloroethylene biodegradation: Roles of biochar-microbial collaboration beyond adsorption. *Sci Total Environ*, 2021, 792: 148451
- 153 Yang Y, Chen J, Chen Z, et al. Mechanisms of polystyrene microplastic degradation by the microbially driven Fenton reaction. *Water Res*, 2022, 223: 118979
- 154 Zhang B, Jiao W. Biochar facilitated bacterial reduction of Cr(VI) by *Shewanella Putrefaciens* CN32: Pathways and surface characteristics. *Environ Res*, 2022, 214: 113971
- 155 Chen L, Wu Y, Shen Q, et al. Enhancement of hexavalent chromium reduction by *Shewanella oneidensis* MR-1 in presence of copper nanoparticles via stimulating bacterial extracellular electron transfer and environmental adaptability. *Bioresour Tech*, 2022, 361: 127686
- 156 Liu M, Feng J, Shen Y, et al. Microplastics effects on soil biota are dependent on their properties: A meta-analysis. *Soil Biol Biochem*, 2023, 178: 108940
- 157 Khaldoon S, Lalung J, Maheer U, et al. A review on the role of earthworms in plastics degradation: Issues and challenges. *Polymers*, 2022, 14: 4770
- 158 Gainer A, Owajori O J, Maboeta M. Use of soil invertebrate avoidance tests as an emerging tool in soil ecotoxicology. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2022, 260: 2
- 159 Duo L, He L, Zhao S. The impact of modified nanoscale carbon black on soil nematode assemblages under turfgrass growth conditions. *Eur J Soil Biol*, 2017, 80: 53–58
- 160 Yang B, Li P, Entemake W, et al. Concentration-dependent impacts of microplastics on soil nematode community in bulk soils of maize: Evidence from a pot experiment. *Front Environ Sci*, 2022, 10: 872898
- 161 Hrács K, Sávolgy Z, Seres A, et al. Toxicity and uptake of nanoparticulate and bulk ZnO in nematodes with different life strategies. *Ecotoxicology*, 2018, 27: 1058–1068
- 162 Zhou Y, Liu X, Wang J. Ecotoxicological effects of microplastics and cadmium on the earthworm *Eisenia foetida*. *J Hazard Mater*, 2020, 392: 122273
- 163 Cui W, Gao P, Zhang M, et al. Adverse effects of microplastics on earthworms: A critical review. *Sci Total Environ*, 2022, 850: 158041
- 164 Wang H T, Ma L, Zhu D, et al. Responses of earthworm *Metaphire vulgaris* gut microbiota to arsenic and nanoplastics contamination. *Sci Total Environ*, 2022, 806: 150279
- 165 Baccaro M, Harrison S, van den Berg H, et al. Bioturbation of Ag₂S-NPs in soil columns by earthworms. *Environ Pollut*, 2019, 252: 155–162
- 166 Huang K, Xia H. Role of earthworms' mucus in vermicomposting system: Biodegradation tests based on humification and microbial activity. *Sci Total Environ*, 2018, 610-611: 703–708
- 167 Rodriguez-Campos J, Dendooven L, Alvarez-Bernal D, et al. Potential of earthworms to accelerate removal of organic contaminants from soil: A review. *Appl Soil Ecol*, 2014, 79: 10–25
- 168 Wang L, Peng Y, Xu Y, et al. Earthworms' degradable bioplastic diet of polylactic acid: Easy to break down and slow to excrete. *Environ Sci Tech*, 2022, 56: 5020–5028
- 169 Baccaro M, Undas A K, de Vriendt J, et al. Ageing, dissolution and biogenic formation of nanoparticles: How do these factors affect the uptake kinetics of silver nanoparticles in earthworms? *Environ Sci-Nano*, 2018, 5: 1107–1116
- 170 Mateos-Cárdenas A, van Pelt F N A M, O'Halloran J, et al. Adsorption, uptake and toxicity of micro- and nanoplastics: Effects on terrestrial plants and aquatic macrophytes. *Environ Pollut*, 2021, 284: 117183
- 171 Allouzi M M A, Tang D Y Y, Chew K W, et al. Micro (nano) plastic pollution: The ecological influence on soil-plant system and human health. *Sci Total Environ*, 2021, 788: 147815
- 172 Dong G, Lu H, Pan X, et al. Application of measuring electrochemical characteristics on plant root surfaces in screening Al-tolerant wheat. *Environ Pollut*, 2021, 281: 116993
- 173 Meychik N, Nikolaeva Y, Kushunina M. The significance of ion-exchange properties of plant root cell walls for nutrient and water uptake by plants. *Plant Phys Biochem*, 2021, 166: 140–147
- 174 Liu Y, Tao Z, Lu H, et al. Electrochemical properties of roots determine antibiotic adsorption on roots. *Front Plant Sci*, 2023, 14: 930632
- 175 Li J, Tappero R V, Acerbo A S, et al. Effect of CeO₂ nanomaterial surface functional groups on tissue and subcellular distribution of Ce in

- tomato (*Solanum lycopersicum*). *Environ Sci-Nano*, 2019, 6: 273–285
- 176 Gao M D, Sheng M Y, Fu J F. Effects of nanomaterials on plant growth and development (in Chinese). *Biotech Bull*, 2019, 35: 172–180 [高梦迪, 盛茂银, 傅籍锋. 纳米材料对植物生长发育的影响. *生物技术通报*, 2019, 35: 172–180]
- 177 Xu G, Lin X, Yu Y. Different effects and mechanisms of polystyrene micro- and nano-plastics on the uptake of heavy metals (Cu, Zn, Pb and Cd) by lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Environ Pollut*, 2023, 316: 120656
- 178 Quilliam R S, Pow C J, Shilla D J, et al. Microplastics in agriculture—A potential novel mechanism for the delivery of human pathogens onto crops. *Front Plant Sci*, 2023, 14: 1152419
- 179 Hua Z, Ma S, Ouyang Z, et al. The review of nanoplastics in plants: Detection, analysis, uptake, migration and risk. *TrAC Trends Anal Chem*, 2023, 158: 116889
- 180 Chen G, Li Y, Liu S, et al. Effects of micro(nano)plastics on higher plants and the rhizosphere environment. *Sci Total Environ*, 2022, 807: 150841

Rhizosphere occurrence of particulate emerging contaminants

LI XiaoNa, REN ChunTing, SUN JiaWei, CAO Rui, CAO XueSong & WANG ZhenYu

College of Environment and Ecology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

With the continuous development of industry and agriculture, the prevalence of particle emerging contaminants (PECs) in farmland soil is on the rise. These PECs, owing to their unique particle size and interface effects, exhibit complex behaviors such as agglomeration-deagglomeration, adsorption-desorption, and dissolution-remodeling. These processes significantly affect their environmental fate and associated health risks. Owing to their unique particle size, PECs cause not only chemical damage to organisms through the release of hazardous substances like heavy metals and plastic additives during dissolution and biodegradation but also physical damage by disrupting the cell membrane structures and inducing oxidative stress in organisms. In addition, PECs could release some hazardous substances, such as heavy metals and plastic additives, during dissolution and biodegradation, causing long-term risks to the environment. The rhizosphere, the crucial zone surrounding plant roots, serves as an important gateway for these contaminants, facilitating their entry into plants and playing a key role in their biogeochemical cycling within farmland soil. This review points out that PECs can be directly absorbed and adsorbed by plant roots. Furthermore, they stimulate the release of root exudates, such as low-molecular-weight organic acids, which drive changes in the microbial and animal communities within rhizosphere soils. These interactions lead to unique rhizosphere effects, differing from behaviors observed in non-rhizosphere soils. PEC exposure in rhizosphere soils promotes the release of low-molecular-weight organic acids with reduced properties, enhancing the reduction, remodeling and particle dispersion of PECs. Root exudates create hotspots for soil microorganisms and animals, increasing the migration and transformation of PECs. This activity likely improves the bioavailability and exposure risks of PECs to the environment. To better assess the environmental health risks and develop effective *in situ* phytoremediation strategies for PECs, it is crucial to further investigate their behavior and transformation in the rhizosphere. This will provide a theoretical foundation for assessing their environmental health risks.

particle emerging contaminants, rhizosphere, aggregation-deaggregation, bioavailability, environmental health risks

doi: [10.1360/SST-2024-0050](https://doi.org/10.1360/SST-2024-0050)