



# 农业资源与环境学报

中文核心期刊  
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

## 植物介导金属纳米颗粒合成的研究进展

金季也, 吴甘霖, 党菲

引用本文:

金季也, 吴甘霖, 党菲. 植物介导金属纳米颗粒合成的研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(4): 664–672.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0250>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 内生菌-植物联合修复污染土壤研究进展

张玮川, 李剑, 王志宇, 杨航, 刘庆辉, 李艳, 严文浩

农业资源与环境学报. 2021, 38(3): 355–364 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0300>

#### *Thauera humireducens*合成钡纳米颗粒及其催化除铬性能研究

张巍, 王希, 李依娜, 郭琳, 张宝刚

农业资源与环境学报. 2021, 40(12): 2742–2750 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0380>

#### 纳米零价铁修复Cr(VI)污染土壤的研究进展

苏慧杰, 方战强

农业资源与环境学报. 2015(6): 525–529 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2015.0141>

#### 土壤重金属污染修复植物处置技术进展

王敏捷, 盛光遥, 王锐

农业资源与环境学报. 2021, 38(2): 151–159 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0756>

#### 纳米氧化锌对两种蔬菜种子发芽及幼苗生长的影响

林茂宏, 沈玫玫, 吴佳妮, 陈慧玲, 徐艺萌, 刘维涛

农业资源与环境学报. 2021, 38(1): 72–78 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0099>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

金季也, 吴甘霖, 党菲. 植物介导金属纳米颗粒合成的研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(4): 664–672.

JIN J Y, WU G L, DANG F. Formation of metallic nanoparticles within plants[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2022, 39(4): 664–672.



开放科学 OSID

# 植物介导金属纳米颗粒合成的研究进展

金季也<sup>1</sup>, 吴甘霖<sup>2\*</sup>, 党菲<sup>3</sup>

(1. 安庆师范大学化学化工学院, 安徽 安庆 246133; 2. 安庆师范大学生命科学学院, 安徽 安庆 246133; 3. 中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008)

**摘要:**随着纳米科技的快速发展, 人工合成的金属纳米颗粒已在农业生产、生物医药、个人消费品等领域广泛应用。同时, 越来越多研究表明植物也能介导金属纳米颗粒的合成。这些研究为制备金属纳米颗粒提供了新思路, 但是, 多数研究只局限于植物合成方法的表现描述, 缺乏对过程及机理的深入研究。这不仅阻碍了金属纳米颗粒与植物相互作用的理论认知, 还限制了植物合成方法的大规模应用。本文总结了近年来植物体内金属纳米颗粒的鉴别与表征方法及植物合成纳米材料的应用, 重点对植物合成纳米颗粒的过程进行了梳理, 发现有机酸、还原性糖类、蛋白质等生物成分都会参与纳米颗粒的生成过程。今后需研发更多的表征手段, 以原位技术全面揭示植物合成金属纳米颗粒的机制。

**关键词:**金属纳米颗粒; 植物; 表征; 合成过程

中图分类号: TB383.1

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2022)04-0664-09

doi: 10.13254/j.jare.2021.0250

## Formation of metallic nanoparticles within plants

JIN Jiye<sup>1</sup>, WU Ganlin<sup>2\*</sup>, DANG Fei<sup>3</sup>

(1. Chemistry and Chemical Engineering School, Anqing Normal University, Anqing 246133, China; 2. Life Science School, Anqing Normal University, Anqing 246133, China; 3. CAS Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

**Abstract:** With the rapid development in nanotechnology, Synthetic metallic nanoparticles (NPs) have been widely applied in the fields of agricultural production, biomedicine, and consumer products. Scientific evidence has demonstrated that metallic NPs can also be formed within plants. These findings facilitate our understanding of the effects of metallic NPs on plants and provide an alternative approach for forming metallic NPs. However, most of the research is limited to explanations of phenomena observed and have failed to elucidate the processes and mechanisms for NP formation. This limits our understanding of the interactions between metallic NPs and plants and impedes the large-scale application of NP biosynthesis. In this study, we evaluated the recent progress on the identifications and characteristics of metallic NPs within plants, their formation processes, and their potential applications. We propose that biomolecules such as organic acids, reducing sugars, and proteins contribute to the formation of metallic NPs. However, more state-of-the-art in situ techniques are needed to identify and characterize metallic NPs within plants. Combined with experiments within plants, a more comprehensive understanding of metallic NP formation within plants will be gained.

**Keywords:** metallic nanoparticles; plant; characterization; synthesis process

收稿日期: 2021-04-21 录用日期: 2021-07-14

作者简介: 金季也(1994—), 女, 安徽安庆人, 硕士研究生, 研究方向为化学生态。E-mail: kingsmilez@foxmail.com

\*通信作者: 吴甘霖 E-mail: wugl@sina.cn

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41430752)

Project supported: The Key Program of the National Natural Science Foundation of China(41430752)

<http://www.aed.org.cn>

随着纳米技术的快速发展,人工金属纳米材料不可避免地释放到土壤中,其生态及健康风险引起广泛关注。然而,近年来越来越多的证据表明,环境中存在大量天然成因的金属纳米颗粒<sup>[1]</sup>。例如,水环境中溶解性有机质在光照下通过产生羟基自由基将金、银等离子还原成单质纳米颗粒<sup>[2-6]</sup>;土壤固相有机物表面的酚类基团在自然光照射下通过与氧气的单电子传递产生超氧自由基,将银离子还原为单质纳米银<sup>[7]</sup>。此外,微生物胞外聚合物的羧基、羟基等官能团在光诱导下能将银离子还原生成单质纳米银<sup>[8]</sup>。可见,除了人工纳米材料的输入,自然界还存在着天然生成的金属纳米颗粒。这些纳米颗粒的成因、地球化学功能和环境意义也受到了高度关注<sup>[9]</sup>。

植物作为生态系统的重要组成部分,是纳米颗粒进入食物链的第一步。因此,研究植物与纳米颗粒的相互作用意义重大。有研究基于植物体内观察到的金属纳米颗粒,得出金属纳米颗粒可以被植物以颗粒形式直接吸收的结论<sup>[10]</sup>。BAO等<sup>[11]</sup>将拟南芥(*Arabidopsis thaliana*)暴露于10 nm单质纳米银后,通过透射电子显微镜(TEM)和单颗粒电感耦合等离子体质谱(spICP-MS)观察到了根部和芽中的单质纳米银,表明金属纳米颗粒可被植物直接吸收和转运。DAN等<sup>[12]</sup>使用spICP-MS发现番茄(*Solanum lycopersicum* L.)可在不改变颗粒性质的情况下,直接吸收40 nm的单质纳米金。但是,越来越多的证据表明植物不仅能直接吸收金属纳米颗粒,还是金属纳米颗粒的“生物工厂”。例如,HAVERKAMP等<sup>[13]</sup>用TEM发现甘蓝(*Brassica juncea*)可将银离子还原生成粒径为2~35 nm的单质纳米银,而且纳米银的产量和粒径分布受

初始银离子还原电位影响<sup>[14]</sup>。LECLERC等<sup>[15]</sup>用TEM、暗场显微镜和高光谱成像技术证明莱茵衣藻(*Chlamydomonas reinhardtii*)可将银离子还原为2~11 nm的单质纳米银;LI等<sup>[16]</sup>将大豆(*Glycine max*)与水稻(*Oryza sativa* L.)两种植物的叶面和根部分别暴露于银离子后,用spICP-MS在叶片中检测到粒径为30~40 nm的纳米银。因此,植物体内的金属纳米颗粒可能源于植物直接吸收的金属纳米颗粒,也可能是植物吸收金属离子后的还原产物<sup>[15-17]</sup>。这些研究拓展了金属纳米颗粒与植物相互作用的认知,也为制备金属纳米颗粒提供了新的思路。

尤为重要,与传统化学方法相比,植物合成法具有温和、与生物相容性高等优势<sup>[18-20]</sup>。这些优点使得植物合成的金属纳米颗粒在农业生产、生物医药、环境修复等领域被更广泛应用。相较于制备方法的表观描述,目前人们对植物合成金属纳米颗粒的反应过程的认知仍然有限。本文介绍了植物介导金属纳米颗粒合成的研究进展,重点介绍了植物体内金属纳米颗粒的表征及反应过程,并在此基础上展望了植物合成金属纳米颗粒的应用。

1 植物介导金属纳米颗粒的合成

表1列出了不同植物介导金属纳米颗粒合成的研究。目前大多研究聚焦于金、银等氧化还原电位较低的金属,并且通常使用生物量小、生长周期短的草本/禾本植物。一方面,不同植物产生的纳米颗粒的尺寸和形状不同,如紫花苜蓿(*Medicago sativa*)可介导2~4 nm十二面体纳米银的生成<sup>[22]</sup>,而大豆(*Glycine max*)可促使36~49 nm纳米银生成<sup>[16]</sup>;另一方面,即便

表1 不同植物介导的金属纳米颗粒合成

Table 1 The formation of metallic nanoparticles within different plants

| 金属离子 Metal ion | 植物 Plant                       | 纳米颗粒物 Nanoparticle | 尺寸 Size                                      | 形状 Shape  | 参考文献 Reference |
|----------------|--------------------------------|--------------------|----------------------------------------------|-----------|----------------|
| 银离子            | 大豆 <i>Glycine max</i>          | 单质银                | 36~49 nm                                     | —         | [16]           |
| 银离子            | 芥菜 <i>Brassica juncea</i>      | 含银纳米颗粒             | 50 nm                                        | 球形        | [21]           |
| 银离子            | 紫花苜蓿 <i>Medicago sativa</i>    | 含银纳米颗粒             | 50 nm                                        | 球形        | [21]           |
| 银离子            | 紫花苜蓿 <i>Medicago sativa</i>    | 单质银                | 2~4 nm                                       | 十二面体      | [22]           |
| 银离子            | 菜豆 <i>Phaseolus vulgaris</i>   | 单质银                | 18 nm                                        | —         | [23]           |
| 银离子            | 紫羊茅 <i>Festuca rubra</i>       | 含银纳米颗粒             | —                                            | —         | [24]           |
| 氯金酸根           | 田菁 <i>Sesbania drummondii</i>  | 单质金                | 6~20 nm                                      | 球形        | [25]           |
| 氯金酸根           | 紫花苜蓿 <i>Medicago sativa</i>    | 单质金                | 18~23 nm                                     | 球形、矩形、六边形 | [26]           |
| 氯金酸根           | 花生 <i>Arachis hypogaea</i>     | 单质金                | 球形 5~8 nm, 椭圆形 30~50 nm                      | 球形、椭圆形    | [27]           |
| 氯金酸根           | 沙漠苣荬 <i>Chilopsis Linearis</i> | 单质金                | 2.9~6.0 nm(根), 9.2~17.2 nm(茎), 3.7~9.4 nm(叶) | —         | [28]           |
| 金离子、银离子、铜离子    | 芥菜 <i>Brassica juncea</i>      | 金-银-铜合金            | 5~50 nm                                      | —         | [29]           |

是同一植物,其不同部位也可产生不同粒径的纳米颗粒,如沙漠蕨(*Chilopsis Linearis*)介导生成纳米金的实验中,根部的纳米金粒径为2.9~6.0 nm,茎中纳米金粒径为9.2~17.2 nm,叶片中纳米金粒径为3.7~9.4 nm<sup>[28]</sup>。这些结果表明,不同植物不同部位介导纳米颗粒异向生长的物质并不相同。

## 2 植物体内金属纳米颗粒的鉴别与表征

植物体内金属纳米颗粒的鉴别、表征和定量分析是研究其地球化学功能和环境意义的重要环节<sup>[9]</sup>。由于植物体内金属含量比较低(通常只有 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 水平,甚至更低),且其纳米颗粒反应活性高,易与植物基体结合,在复杂植物基体中追踪纳米颗粒是十分困难的。因此,研究者往往采用多种分析方法相结合的方式鉴别和表征植物体内的金属纳米颗粒。

电子显微技术是常见的生物体内金属纳米颗粒的分析技术,如透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)。研究人员在电镜下可直观地观察到颗粒的尺寸、形状、团聚等信息。通过统计大量纳米颗粒的尺寸,即可得到颗粒的尺寸分布。此外,结合X射线衍射仪(XRD)、能量色散X射线光谱仪(EDX)或选区电子衍射仪(SAED),可得到颗粒的元素组成和物相结构。NORUZI等<sup>[30]</sup>通过月季(*Rosa hybrida*)花瓣提取物合成10 nm纳米金时,使用XRD观察到产物具有高纯度和面心立方结构;SATHISHKUMAR等<sup>[31]</sup>以八角茴香(*Illicium verum*)为原料合成纳米金,通过TEM-EDX等证实了三角形和六边形金纳米晶的存在;GUO等<sup>[32]</sup>在杜仲(*Eucommia ulmoides*)树皮水提物合成纳米金的实验中,通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、EDX和XRD证实合成了具有面立方晶体结构的球形单质纳米金。然而,电镜技术制样复杂、仅能提供样本的局部信息,且观测样品需要一定的浓度,这些因素限制了电镜技术在植物体内纳米颗粒表征上的应用。

暗场高光谱成像(DF-HSI)可对植物细胞中的金属纳米颗粒进行元素确认和成像<sup>[15,33-34]</sup>。它无需制备复杂样品,避免了常见成像技术样品制备中(如标记、染色等)可能造成的伪影;但是该方法检出限较高,所获得的二维图像可能与细胞内部结构混淆。纳米计算机断层扫描(nano-CT)是在自然状态下观察完整细胞内部三维纳米结构的理想技术之一<sup>[35]</sup>。它能从二维X射线图像堆栈中对细胞内部物质、器官等体积进行三维重建,可以获得高对比度和高分辨率的三

维图像<sup>[36]</sup>;但是nano-CT检出限较高,且需结合其他技术(如X射线荧光)进行元素分析。AVELLAN等<sup>[33]</sup>使用DF-HIS检测到了拟南芥(*Arabidopsis thaliana*)根部细胞上约12 nm的纳米金,并使用nano-CT对纳米金进行定位成像,证实根冠上的细胞和脱离根部的边界细胞都可以吸纳纳米金。

单颗粒电感耦合等离子体质谱(spICP-MS)是一种新兴的分析植物样本中纳米颗粒的技术。研究人员通常使用提取剂(如离析酶 $\text{R-10}^{[11-12]}$ )将植物体内的金属纳米颗粒分离出来(该过程中金属纳米颗粒不会溶出或团聚),经稀释后利用spICP-MS定量分析金属纳米颗粒的尺寸分布和颗粒浓度。目前,该技术已被成功应用于植物中纳米银<sup>[16]</sup>、纳米金<sup>[12]</sup>等金属纳米颗粒的定量表征。spICP-MS表征的植物体内金属纳米颗粒的尺寸与电镜技术分析的结果一致<sup>[11,16]</sup>。与电镜技术相比,spICP-MS可测定环境浓度的植物样品,且能同时对植物中金属纳米颗粒的尺寸分布和颗粒浓度进行定量分析<sup>[12,16,37]</sup>。因此,spICP-MS具有广阔的应用前景。然而与电镜技术相似,spICP-MS不能分析植物体内金属纳米颗粒的全部化学形态,需要结合其他手段才能获得更完整的信息。

随着同步辐射(SR)技术的日益完善,SR-X射线荧光图谱(SR-XFM)和原位X射线吸收光谱(XAS)也被用于表征植物体内金属纳米颗粒的化学形态<sup>[23,38-40]</sup>。WANG等<sup>[41]</sup>将黄瓜(*Cucumis sativus*)与小麦(*Triticum aestivum* L.)暴露于 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 银的纳米硫化银( $\text{Ag}_2\text{S-NPs}$ ),通过XAS发现植物体内的银大多以 $\text{Ag}_2\text{S}$ 形式存在;同时用X射线荧光显微镜(XFM)发现黄瓜叶脉和组织间银浓度较高,而小麦叶片中银的分布较为均匀。然而,由于检出限高,且同步辐射装置难以普及,SR技术的广泛使用仍具有挑战性。

## 3 植物介导金属纳米颗粒合成的过程

目前学者对植物介导金属纳米颗粒合成的过程尚不完全清楚。大多数研究基于植物提取液实验,即利用植物组织匀浆液在一定环境条件下与金属离子反应的实验方法制备金属纳米颗粒。该方法具有条件易于控制、操作简便等优点。但是该方法忽视了植物组织之间的关联性及植物的整体性,无法从个体水平全面揭示反应的内在机制。

表2总结了不同植物提取物合成金属纳米颗粒的研究,大部分研究集中在银、金、铂和钯等贵金属。基于表2所列研究,本文总结了植物合成金属纳米颗

表2 不同植物提取物合成金属纳米颗粒

Table 2 Formation of metallic nanoparticles in different plant extracts

| 金属离子<br>Metal ion | 植物<br>Plant                              | 提取部位<br>Plant tissue | 分子或基团<br>Molecule or group | 纳米颗粒物<br>Nanoparticle | 尺寸 Size                  | 形状<br>Shape | 参考文献<br>Reference |
|-------------------|------------------------------------------|----------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------|-------------------|
| 银离子               | 余甘子 <i>Phyllanthus emblica</i> Linn.     | 果实                   | 羟基、胺基、酰胺 I                 | 单质银                   | 19.8~92.8 nm, 平均 39.1 nm | 球形          | [42]              |
| 银离子               | 柑橘柠檬 <i>Citrus limon</i>                 | 叶                    | 胺基、酰胺 I、酰胺 II              | 单质银                   | 15~30 nm                 | 多种形态        | [43]              |
| 银离子               | 芦荟 <i>Aloe vera</i> (Haw) Berg.          | 叶                    | 酚、萜                        | 单质银                   | 20 nm                    | 球形          | [44]              |
| 银离子               | 番茄 <i>Solanum lycopersicum</i>           | 果实                   | 柠檬酸、苹果酸                    | 单质银                   | 10 nm                    | 球形          | [45]              |
| 银离子               | 木槿 <i>Hibiscus rosa sinensis</i>         | 叶                    | 胺基                         | 含银纳米颗粒                | 13 nm                    | 球形          | [46]              |
| 银离子               | 黑胡椒 <i>Piper nigrum</i>                  | 茎、叶                  | 羧基、胺                       | 含银纳米颗粒                | 9~30 nm(茎), 4~50 nm(叶)   | 球形          | [47]              |
| 银离子               | 胡萝卜 <i>D. carota</i>                     | 果实                   | 维生素 C                      | 单质银                   | 20 nm                    | 球形          | [48]              |
| 银离子               | 海南蒲桃 <i>Syzygium cumini</i>              | 果实                   | 类黄酮                        | 单质银                   | 10~15 nm                 | 球形          | [49]              |
| 银离子               | 菠萝蜜 <i>Artocarpus heterophyllus</i> Lam. | 种子                   | 氨基酸、酰胺 I                   | 单质银                   | 3~25 nm                  | 不规则         | [50]              |
| 银离子               | 杠柳 <i>Periploca hydaspidis</i> Falc.     | 全株                   | 羧基、羟基、烷氧基                  | 单质银                   | 68.6~114.2 nm            | 棒状、球形       | [51]              |
| 银离子               | 穿心莲 <i>Andrographis paniculata</i>       | 叶                    | 萜、仲酰胺                      | 单质银                   | 40~60 nm                 | —           | [52]              |
| 银离子               | 锦葵 <i>Malva parviflora</i>               | 叶                    | 醇、羧酸、酰胺、环烷烃基团              | 单质银                   | 平均 50.6 nm               | 球形          | [53]              |
| 氯金酸根              | 木槿 <i>Hibiscus rosa sinensis</i>         | 叶                    | 胺基、羧基                      | 单质金                   | 14 nm                    | 球形          | [46]              |
| 氯金酸根              | 月季 <i>Rosa hybrida</i>                   | 花                    | 胺、羟基                       | 单质金                   | 10 nm                    | 球形、三角形、六边形  | [30]              |
| 氯金酸根              | 八角茴香 <i>Illicium verum</i>               | 种子                   | 多酚类                        | 含金纳米颗粒                | 20~50 nm                 | 三角形、六边形     | [31]              |
| 氯金酸根              | 芫荽 <i>Coriandrum sativum</i>             | 叶                    | 黄酮、咕吨酮                     | 单质金                   | (33±5) nm                | 球形          | [54]              |
| 氯金酸根              | 生姜 <i>Zingiber officinale</i>            | 根茎                   | 烷烃、羧基                      | 单质金                   | 5~15 nm                  | 球形          | [55]              |
| 氯金酸根              | 阿江榄仁 <i>Terminalia arjuna</i>            | 叶                    | 多酚类                        | 单质金                   | 20~50 nm                 | 球形          | [56]              |
| 氯金酸根              | 杜仲 <i>Eucommia ulmoides</i>              | 树皮                   | 羟基、羧基、胺基                   | 单质金                   | 16.4 nm                  | 面心立方结构的球形   | [32]              |
| 钯离子               | 香蕉 <i>Musa nana</i> Lour.                | 果实(皮)                | 羟基、羧基、酰胺基                  | 单质钯                   | 50 nm                    | 树枝状晶体       | [57]              |
| 氯铂酸根              | 柿树 <i>Diopyros kaki</i>                  | 叶                    | 胺、酮、羟基、羰基                  | 含铂纳米颗粒                | 2~12 nm                  | 球形、板状       | [58]              |
| 锌离子               | 辣木 <i>Moringa oleifera</i>               | 叶                    | 羟基、芳香环                     | 氧化锌                   | 10~25 nm                 | 六边形         | [59]              |
| 锌离子               | 鸟足乌菰莓 <i>Cayratia pedata</i>             | 叶                    | 酚、炔烃、萜                     | 氧化锌                   | 平均 52.24 nm              | 六边形         | [60]              |
| 三价铁离子             | 绿茶 <i>Camellia sinensis</i>              | 叶                    | 多酚、L-茶氨酸                   | 含铁纳米颗粒                | 50~100 nm                | 无定型         | [61]              |
| 铜离子               | 日本玉兰 <i>Magnolia kobus</i>               | 叶                    | 羟基、酰胺 I                    | 单质铜                   | 37~250 nm                | 球形          | [62]              |

粒的主要过程(图1)。

3.1 有机酸

UMADEVI等<sup>[45]</sup>发现新鲜番茄(*Solanum lycopersicum*)的提取液可将银离子还原成10 nm球形单质纳米银。植物提取物的傅立叶变换红外吸收光谱(FT-IR)结果表明,苹果酸和柠檬酸是植物合成纳米银的驱动力。由于银纳米颗粒表面吸附了柠檬酸根和苹果酸根,其表面带有负电荷,生成的颗粒较为稳定。同时,UMADEVI等<sup>[48]</sup>使用红外光谱发现胡萝卜(*D. carota*)提取物合成的20 nm球形单质纳米银表面存在维生素C,可介导特定形状与尺寸的单质纳米银的生

成,说明维生素C可以作为还原剂和(或)封端剂。

3.2 还原性糖类

还原性糖类具有羟基、半缩醛和其他官能团,在金属纳米颗粒的还原和稳定中具有重要作用<sup>[63]</sup>。有研究发现纳米颗粒的生成伴随着还原糖含量的下降,证明这些糖类参与了纳米颗粒合成。郑炳云等<sup>[64]</sup>利用侧柏(*Cacumen platycladi*)叶水提取液还原氯金酸溶液制备单质纳米金,发现提取液中还原糖类的含量降幅高达56.7%,证明了还原性糖类对纳米金的生成具有重要作用。SONG等<sup>[65]</sup>在利用稻壳(*Oryza sativa* L.)提取物合成纳米银的前后,对稻壳提取物中代谢

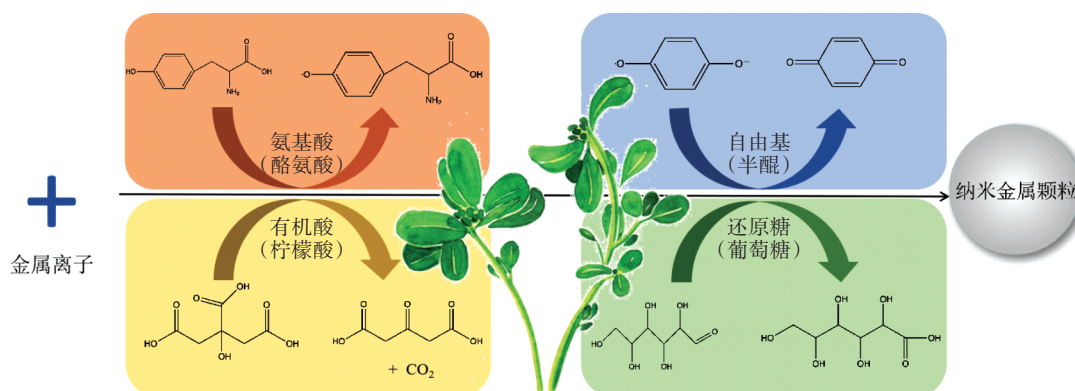


图1 植物体内合成金属纳米颗粒的过程示意图

Figure 1 Formation of metallic nanoparticles within plants

物进行定量分析,发现左旋葡聚糖、葡萄糖、6-磷酸海藻糖和6-磷酸葡萄糖这几种物质参与合成后含量几乎降低至0,说明糖及其衍生物很可能充当了还原剂。BEATTIE等<sup>[14]</sup>在芥菜(*Brassica juncea*)提取物还原生成纳米金和纳米银的研究中发现,纳米颗粒最多的位置是叶绿体,即高还原糖(葡萄糖和果糖)含量的区域。

### 3.3 蛋白质、氨基酸及多肽

XIE等<sup>[66]</sup>在室温条件下使用单细胞绿藻小球藻(*Chlorella vulgaris*)提取物合成了厚度为9~20 nm的片状单质纳米金,发现藻提取物的FTIR光谱具有蛋白质酰胺 I 和酰胺 II 谱带的特征吸收峰,X射线光电子能谱(XPS)分析表明吸附在单质纳米金上的主要生物分子是蛋白质;通过透析原始藻提取物并测试不同分子量组分的还原能力,发现大于12 kDa的高分子量组分促进了单质纳米金生成,而小于12 kDa的低分子量组分却不能合成单质纳米金;通过反相高效液相色谱(RP-HPLC)将高分子量组分进一步分离为8个组分,发现部分组分可生成单质纳米金(产率约50%);用RP-HPLC对该组分再次细分后发现,其能引导近90%单质纳米金生成的组分,并基于此纯化得到分子量约为28 kDa的蛋白(金形状导向蛋白,GSP)。通过对比研究不含GSP藻类提取物,研究者最终证明GSP是负责单质纳米金合成和形状控制的主要蛋白质。同样地,该团队分离出的藻蛋白(aP)<sup>[67]</sup>,可合成球形[平均直径为(44±6) nm]、棒状[平均厚度为(20±4) nm]和三角形的单质纳米银。通过对aP进行化学修饰发现,藻蛋白中酪氨酸(Tyr)残基中的羟基驱动纳米银的生成,而天冬氨酸(Asp)残基中的羧基及(或)谷氨酸(Glu)残基中的羧基驱动银纳

米晶向纳米板的异向生长。

MASUM等<sup>[42]</sup>将余甘子(*Phyllanthus emblica* Linn.)的果实简单提取后合成平均粒径为39 nm的球形单质纳米银。FTIR分析的结果证实余甘子提取物中羟基、胺基与酰胺 I 对单质纳米银的生成具有重要作用。JAGTAP等<sup>[50]</sup>使用菠萝蜜(*Artocarpus heterophyllus* Lam.)种子粉末的水溶液与硝酸银溶液合成了平均粒径为3~25 nm的不规则单质纳米银,FTIR光谱结果表明氨基酸和酰胺 I 在合成过程中发挥了重要作用。TAN等<sup>[68]</sup>研究了20种天然 $\alpha$ -氨基酸合成纳米金的能力,根据淡黄色氯金酸溶液转变为淡红色纳米金溶液所需时间进行排序,发现色氨酸(Trp)是最快的还原剂;通过不同氨基酸排列结合的方式,研究者发现氨基酸残基的种类、数量及多肽本身空间结构会共同影响多肽的还原能力,而不是简单地等同于各氨基酸还原能力之和。

### 3.4 自由基

自由基在植物生理活动中扮演着重要角色。植物中自由基主要包括超氧阴离子自由基( $O_2^{\cdot-}$ )、羟基自由基( $\cdot OH$ )、氢过氧自由基( $HOO\cdot$ )、脂质过氧自由基( $ROO\cdot$ )、烷氧基( $RO\cdot$ )和半醌自由基<sup>[69]</sup>等。过氧化氢( $H_2O_2$ )及单线态氧( $^1O_2$ )虽不是自由基,但它们对某些物质的反应活性高于基态氧,在植物体内起到类似于自由基的作用,故研究人员通常将其纳入自由基范畴<sup>[70]</sup>。植物体内自由基来源于自发的光氧化过程、嘌呤的分解代谢、哈伯·韦斯反应、芬顿反应、脂质过氧化作用、过氧化氢或水的光解<sup>[70-71]</sup>。目前关于植物体内自由基对金属纳米颗粒生成的影响尚未见报道。

已有证据表明在天然环境中各种途径产生的自

由基可诱导金属纳米颗粒的生成。例如,水环境中溶解性有机质中酚基在光照下产生羟基自由基等,将金、银等离子还原成单质纳米颗粒<sup>[2-6]</sup>。在自然光照条件下,土壤固相有机物表面酚类基团可通过与氧气的单电子传递产生超氧自由基,将银离子还原为单质纳米银<sup>[7]</sup>。据此推测,自由基在植物体内金属纳米颗粒的生成过程中可能发挥重要作用。然而,自由基猝灭速度非常快,为了准确捕捉自由基,需要对植物进行预处理;而预处理会使植物产生应激反应,与自由基相关的活性物质也会发生变化,进而影响对其反应过程的探究。因此,亟需在该方向上深入开展更多研究。

#### 4 植物合成金属纳米颗粒的应用

相比传统的化学合成法,植物合成的金属纳米颗粒具有生物兼容性。SATHISHKUMAR等<sup>[31]</sup>对比研究了八角茴香(*Illicium verum*)提取物合成的纳米金及柠檬酸钠和硼氢化钠还原法合成的纳米金对人体肺泡上皮细胞(A549)的毒性,发现暴露于植物合成纳米金的细胞活性为80.2%,显著高于暴露于化学合成的纳米金(65.7%和72.3%),这可能是由于提取物中多酚化合物在纳米表面形成了保护涂层。NADAGOUDA等<sup>[72]</sup>研究发现,与硼氢化钠合成的纳米零价铁相比,茶叶提取物(红茶粉,印度Tata公司半成品)合成的纳米零价铁对角质形成细胞(HaCaT)的细胞增殖、线粒体功能及细胞膜完整性均没有明显抑制作用。

生物兼容性使得植物合成的金属纳米颗粒具有环境友好性,可被应用于农业生产、医学、环境修复等诸多领域<sup>[73-74]</sup>。在农业生产方面,长春花(*Catharanthus*)<sup>[75]</sup>、巨型牛角瓜(*Calotropis gigantean* L.)<sup>[76]</sup>、三叶茄(*Solanum trilobatum* L.)<sup>[77]</sup>等植物提取物合成的纳米二氧化钛( $\text{TiO}_2\text{-NPs}$ )能有效杀灭各种寄生虫的幼虫,保护农作物和动物。在医学领域,羊角草(*Pancreatium parvum*)合成的纳米金具有抗氧化和抗炎活性,并具有抑制乙酰胆碱酯酶(AChE)的作用,可辅助治疗阿尔茨海默氏病<sup>[78]</sup>;黄杨(*Salacia chinensis* L.)提取物合成的纳米银可抑制肝癌(Hep G2)、肺癌(L-132)、胰腺癌(MIA-Pa-Ca-2)、乳腺癌(MDA-MB-231)、口腔癌(KB细胞)、前列腺癌(PC-3)、宫颈癌(HeLa)等细胞生长,其半抑制浓度分别为6.310、4.002、5.228、8.452、14.370、7.460  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和6.550  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,展现了强大的抗癌活性,且对人的成纤维细胞和红细胞无毒性,有望用于癌症治疗<sup>[79]</sup>。HOAG

等<sup>[80]</sup>用茶(*Camellia sinensis*)提取物合成的纳米零价铁有效催化了溴百里酚蓝(BTB)的降解,铁浓度和过氧化氢浓度均为0.33  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,BTB氧化的初始速率常数可达到0.144 7,可作为氧化剂用于水污染<sup>[81]</sup>或土壤污染治理<sup>[82]</sup>。

#### 5 展望

关于植物介导金属纳米颗粒合成的研究还处于起步阶段,尚有很多问题需要深入研究,归结起来主要有以下几方面需要加强:

(1)目前仍缺乏对植物体内金属纳米颗粒合成过程及机理的认识。多数研究表明植物提取物中某些生物大分子,如蛋白质、还原性糖类参与了金属纳米颗粒的合成。但植物体内的生化过程极其复杂,这些生物大分子并不能完全揭示合成的全部过程,应用代谢、蛋白及基因等组学有望进一步全面揭示金属纳米颗粒合成的过程及机制,尤其是自由基在植物体内金属纳米颗粒合成中的作用研究仍是空白,亟需深入开展。

(2)植物体内金属纳米颗粒的环境浓度表征是一项重要的技术挑战。目前较为常见的表征方法是单颗粒电感耦合等离子体质谱(spICP-MS)和电镜技术,但是这些单一方法都存在不足。只有通过多种方法手段的综合应用才能更为客观地表征植物体内的金属纳米颗粒。

(3)目前仍缺乏用于评估植物合成金属纳米颗粒毒性的标准研究方法和体系。大多研究采用表观指标(如细胞存活率)进行评价,这些指标是否具有代表性仍不清楚。同时,此类评估研究大多在实验室细胞培养液中进行,很少考虑环境因素及生物体(如蛋白冠)的影响。由于纳米颗粒的性质受环境介质和生物环境的影响会发生形态转化,进而影响其生物有效性及毒性,因此需要加强对这些纳米颗粒环境转化及生物转化的研究。同时,现有研究往往是高剂量短期暴露试验,缺乏低剂量长期暴露试验。上述问题不仅限制了纳米颗粒与植物相互作用的理论探索,还制约了金属纳米颗粒的大规模应用,因而亟需开展系统性研究。

#### 参考文献:

- [1] HOCELLA M F, MOGK D W, RANVILLE J, et al. Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the earth system [J]. *Science*, 2019, 363(6434): 1414.
- [2] YIN Y G, LIU J F, JIANG G B. Sunlight-induced reduction of ionic Ag and Au to metallic nanoparticles by dissolved organic matter[J]. *ACS*

- Nano*, 2012, 6(9):7910–7919.
- [3] HOU W C, STUART B, HOWES R, et al. Sunlight-driven reduction of silver ions by natural organic matter: Formation and transformation of silver nanoparticles[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(14):7713–7721.
  - [4] AKAIGHE N, MACCUSPIE R I, NAVARRO D A, et al. Humic acid-induced silver nanoparticle formation under environmentally relevant conditions[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(9):3895–3901.
  - [5] ADEGBOYEGA N F, SHARMA V K, SISKOVA K M, et al. Enhanced formation of silver nanoparticles in Ag<sup>+</sup>-NOM-iron(Ⅱ, Ⅲ) systems and antibacterial activity studies[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(6):3228–3235.
  - [6] ADEGBOYEGA N F, SHARMA V K, SISKOVA K, et al. Interactions of aqueous Ag<sup>+</sup> with fulvic acids: Mechanisms of silver nanoparticle formation and investigation of stability[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(2):757–764.
  - [7] HUANG Y N, QIAN T T, DANG F, et al. Significant contribution of metastable particulate organic matter to natural formation of silver nanoparticles in soils[J]. *Nat Commun*, 2019, 10:3775.
  - [8] ZHANG X, YANG C W, YU H Q, et al. Light-induced reduction of silver ions to silver nanoparticles in aquatic environments by microbial extracellular polymeric substances (EPS) [J]. *Water Research*, 2016, 106:242–248.
  - [9] 杨毅, 周立旻, 斜斐昀, 等. 纳米颗粒物: 独具特性的地球化学组成[J]. *地球科学*, 2018, 43(5):1489–1502. YANG Y, ZHOU L M, TOU F Y, et al. Nanoparticle: A unique geochemical composition in environment[J]. *Earth Science*, 2018, 43(5):1489–1502.
  - [10] SCHWAB F, ZHAI G S, KERN M, et al. Barriers, pathways and processes for uptake, translocation and accumulation of nanomaterials in plants: Critical review[J]. *Nanotoxicology*, 2016, 10(3):257–278.
  - [11] BAO D P, OH Z G, CHEN Z. Characterization of silver nanoparticles internalized by *Arabidopsis* plants using single particle ICP-MS analysis[J]. *Front Plant Sci*, 2016, 7:32.
  - [12] DAN Y B, ZHANG W L, XUE R M, et al. Characterization of gold nanoparticle uptake by tomato plants using enzymatic extraction followed by single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(5):3007–3014.
  - [13] HAVERKAMP R G, MARSHALL A T. The mechanism of metal nanoparticle formation in plants: Limits on accumulation[J]. *J Nanopart Res*, 2009, 11(6):1453–1463.
  - [14] BEATTIE I R, HAVERKAMP R G. Silver and gold nanoparticles in plants: Sites for the reduction to metal[J]. *Metallomics*, 2011, 3(6):628–632.
  - [15] LECLERC S, WILKINSON K J. Bioaccumulation of nanosilver by *Chlamydomonas reinhardtii*-nanoparticle or the free ion?[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(1):358–364.
  - [16] LI C C, DANG F, LI M, et al. Effects of exposure pathways on the accumulation and phytotoxicity of silver nanoparticles in soybean and rice[J]. *Nanotoxicology*, 2017, 11(5):699–709.
  - [17] DANG F, WANG Q, CAI W P, et al. Uptake kinetics of silver nanoparticles by plant: Relative importance of particles and dissolved ions[J]. *Nanotoxicology*, 2020, 14(5):654–666.
  - [18] VIJAYARAGHAVAN K, ASHOKKUMAR T. Plant-mediated biosynthesis of metallic nanoparticles: A review of literature, factors affecting synthesis, characterization techniques and applications[J]. *J Environ Chem Eng*, 2017, 5(5):4866–4883.
  - [19] IRAVANI S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants[J]. *Green Chem*, 2011, 13(10):2638–2650.
  - [20] EL-SEEDI H R, EL-SHABASY R M, KHALIFA S A M, et al. Metal nanoparticles fabricated by green chemistry using natural extracts: Biosynthesis, mechanisms, and applications[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(42):24539–24559.
  - [21] HARRIS A T, BALI R. On the formation and extent of uptake of silver nanoparticles by live plants[J]. *J Nanopart Res*, 2008, 10(4):691–695.
  - [22] GARDEA-TORRESDEY J L, GOMEZ E, PERALTA-VIDEA J R, et al. Alfalfa sprouts: A natural source for the synthesis of silver nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2003, 19(4):1357–1361.
  - [23] BERUMEN J P, GALLEGOS-LOYA E, ESPARZA-PONCE H, et al. XAS study of silver nanoparticles formed in *Phaseolus vulgaris*[C]/GAO K, KOUZAEV G A, VLADAREANU L. Proceedings of the 8th international conference on applications of electrical engineering/8th international conference on applied electromagnetics, wireless and optical communications. Houston: World Scientific and Engineering Acad and Soc, 2009:211–215.
  - [24] MARCHIOL L, MATTIELLO A, POSCIC F, et al. In vivo synthesis of nanomaterials in plants: Location of silver nanoparticles and plant metabolism[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9(1):1–11.
  - [25] SHARMA N C, SAHI S V, NATH S, et al. Synthesis of plant-mediated gold nanoparticles and catalytic role of biomatrix-embedded nanomaterials[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(14):5137–5142.
  - [26] STARNES D L, JAIN A, SAHI S V. In planta engineering of gold nanoparticles of desirable geometries by modulating growth conditions: An environment-friendly approach[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(18):7110–7115.
  - [27] RAJU D, MEHTA U J, AHMAD A. Phytosynthesis of intracellular and extracellular gold nanoparticles by living peanut plant (*Arachis hypogaea* L.)[J]. *Biotechnol Appl Biochem*, 2012, 59(6):471–478.
  - [28] RODRIGUEZ E, PARSONS J G, PERALTA-VIDEA J R, et al. Potential of *Chilopsis linearis* for gold phytomining: Using XAS to determine gold reduction and nanoparticle formation within plant tissues [J]. *Int J Phytoremediat*, 2007, 9(2):133–147.
  - [29] HAVERKAMP R G, MARSHALL A T, VAN AGTERVELD D. Pick your carats: Nanoparticles of gold-silver-copper alloy produced in vivo[J]. *J Nanopart Res*, 2007, 9(4):697–700.
  - [30] NORUZI M, ZARE D, KHOSHNEVISAN K, et al. Rapid green synthesis of gold nanoparticles using *Rosa hybrida* petal extract at room temperature[J]. *Spectrosc Acta Part A: Molec Biomolec Spectr*, 2011, 79(5):1461–1465.
  - [31] SATHISHKUMAR M, PAVAGADHI S, MAHADEVAN A, et al. Biosynthesis of gold nanoparticles and related cytotoxicity evaluation using A549 cells[J]. *Ecotox Environ Safe*, 2015, 114:232–240.
  - [32] GUO M X, LI W, YANG F, et al. Controllable biosynthesis of gold

- nanoparticles from a *Eucommia ulmoides* bark aqueous extract[J]. *Spectrosc Acta Part A: Molec Biomolec Spectr*, 2015, 142:73–79.
- [33] AVELLAN A, SCHWAB F, MASION A, et al. Nanoparticle uptake in plants: Gold nanomaterial localized in roots of *Arabidopsis thaliana* by X-ray computed nanotomography and hyperspectral imaging[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(15):8682–8691.
- [34] LÓPEZ-LUNA J, CRUZ-FERNANDEZ S, MILLS D S, et al. Phytotoxicity and upper localization of Ag@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in wheat plants[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2020, 27(2):1923–1940.
- [35] ROSE M, SKOPINTSEV P, DZHIGAEV D, et al. Water window ptychographic imaging with characterized coherent X-rays[J]. *J Synchrotron Radiat*, 2015, 22(3):819–827.
- [36] SAKDINAWAT A, ATTWOOD D. Nanoscale X-ray imaging[J]. *Nat Photonics*, 2010, 4(12):840–848.
- [37] PACE H E, ROGERS N J, JAROLIMEK C, et al. Determining transport efficiency for the purpose of counting and sizing nanoparticles via single particle inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2011, 83(24):9361–9369.
- [38] CASTILLO-MICHEL H A, LARUE C, PRADAS D R A E, et al. Practical review on the use of synchrotron based micro- and nano- X-ray fluorescence mapping and X-ray absorption spectroscopy to investigate the interactions between plants and engineered nanomaterials[J]. *Plant Physiol Biochem*, 2017, 110:13–32.
- [39] LARUE C, CASTILLO-MICHEL H, STEIN R J, et al. Innovative combination of spectroscopic techniques to reveal nanoparticle fate in a crop plant[J]. *Spectrosc Acta Part B: Atom Spectr*, 2016, 119:17–24.
- [40] WANG Z Q. Iron complex nanoparticles synthesized by eucalyptus leaves[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2013, 1(12):1551–1554.
- [41] WANG P, LOMBI E, SUN S K, et al. Characterizing the uptake, accumulation and toxicity of silver sulfide nanoparticles in plants[J]. *Environ-Sci Nano*, 2017, 4(2):448–460.
- [42] MASUM M M I, SIDDIQA M M, ALI K A, et al. Biogenic synthesis of silver nanoparticles using *Phyllanthus emblica* fruit extract and its inhibitory action against the pathogen *Acidovorax oryzae* strain RS-2 of rice bacterial brown stripe[J]. *Front Microbiol*, 2019, 10:820.
- [43] VANKAR P S, SHUKLA D. Biosynthesis of silver nanoparticles using lemon leaves extract and its application for antimicrobial finish on fabric[J]. *Applied Nanoscience*, 2012, 2(2):163–168.
- [44] ZHANG Y Q, CHENG X F, ZHANG Y C, et al. Biosynthesis of silver nanoparticles at room temperature using aqueous aloe leaf extract and antibacterial properties[J]. *Colloid Surf A: Physicochem Eng Asp*, 2013, 423:63–68.
- [45] UMADEVI M, BINDHU M R, SATHE V. A novel synthesis of malic acid capped silver nanoparticles using *Solanum lycopersicum* fruit extract[J]. *J Mater Sci Technol*, 2013, 29(4):317–322.
- [46] PHILIP D. Green synthesis of gold and silver nanoparticles using *Hibiscus rosa sinensis*[J]. *Physica E Low-dimensional System and Nanos-structure*, 2010, 42(5):1417–1424.
- [47] PAULKUMAR K, GNANAJOBITHA G, VANAJA M, et al. *Piper nigrum* leaf and stem assisted green synthesis of silver nanoparticles and evaluation of its antibacterial activity against agricultural plant pathogens[J]. *Sci World J*, 2014, 9:829894.
- [48] UMADEVI M, SHALINI S, BINDHU M R. Synthesis of silver nanoparticle using *D. carota* extract[J]. *Adv Nat Sci-Nanosci Nanotechnol*, 2012, 3(2):25008.
- [49] MITTAL A K, BHAUMIK J, KUMAR S, et al. Biosynthesis of silver nanoparticles: Elucidation of prospective mechanism and therapeutic potential[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 415:39–47.
- [50] JAGTAP U B, BAPAT V A. Green synthesis of silver nanoparticles using *Artocarpus Heterophyllus* Lam. seed extract and its antibacterial activity[J]. *Ind Crop Prod*, 2013, 46:132–137.
- [51] ALI S, KHAN M R, KHAN R. Green synthesized AgNPs from *Periploca hydaspidis* Falc. and its biological activities[J]. *Microsc Res Tech*, 2021, 84(10):2268–2285.
- [52] SINHA S N, PAUL D. Phytosynthesis of silver nanoparticles using *Andropogonis paniculata* leaf extract and evaluation of their antibacterial activities[J]. *Spectr Lett*, 2015, 48(8):600–604.
- [53] AL-OTIBI F, PERVEEN K, AL-SAIF N A, et al. Biosynthesis of silver nanoparticles using *Malva parviflora* and their antifungal activity [J]. *Saudi J Biol Sci*, 2021, 28(4):2229–2235.
- [54] JIAO Y, WANG X L, CHEN J H. Biofabrication of AuNPs using *Coriandrum sativum* leaf extract and their antioxidant, analgesic activity [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 767:144914.
- [55] KUMAR K P, PAUL W, SHARMA C P. Green synthesis of gold nanoparticles with *Zingiber officinale* extract: Characterization and blood compatibility[J]. *Process Biochem*, 2011, 46(10):2007–2013.
- [56] GOPINATH K, VENKATESH K S, ILANGO VAN R, et al. Green synthesis of gold nanoparticles from leaf extract of *Terminalia arjuna*, for the enhanced mitotic cell division and pollen germination activity[J]. *Ind Crop Prod*, 2013, 50:737–742.
- [57] BANKAR A, JOSHI B, KUMAR A R, et al. Banana peel extract mediated novel route for the synthesis of palladium nanoparticles[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(18):1951–1953.
- [58] SONG J Y, KWON E Y, KIM B S. Biological synthesis of platinum nanoparticles using *Diopyros kaki* leaf extract[J]. *Bioprocess Biosyst Eng*, 2010, 33(1):159–164.
- [59] AKINTUNDE J K, FARAI T I, AROGUNDADE M R, et al. Biogenic zinc-oxide nanoparticles of *Moringa oleifera* leaves abrogates rotenone induced neuroendocrine toxicity by regulation of oxidative stress and acetylcholinesterase activity[J]. *Biochemistry and Biophysics Reports*, 2021, 26:100999.
- [60] JAYACHANDRAN A, ASWATHY T R, NAIR A S. Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using *Cayratia pedata* leaf extract[J]. *Biochemistry and Biophysics Reports*, 2021, 26:100995.
- [61] WU Z C, SU X B, LIN Z, et al. Removal of As(V) by iron-based nanoparticles synthesized via the complexation of biomolecules in green tea extracts and an iron salt[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 764:142883.
- [62] LEE H J, SONG J Y, KIM B S. Biological synthesis of copper nanoparticles using *Magnolia kobus* leaf extract and their antibacterial activity [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2013, 88(11):1971–1977.

- [63] PARK Y, HONG Y N, WEYERS A, et al. Polysaccharides and phytochemicals: A natural reservoir for the green synthesis of gold and silver nanoparticles[J]. *IET Nanobiotechnol*, 2011, 5(3):69–78.
- [64] 郑炳云, 詹国武, 景孝廉, 等. 基于侧柏叶水提液还原法的纳米金颗粒粒径的调控[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2014, 53(3):397–403. ZHENG B Y, ZHAN G W, JING X L, et al. Size controls of gold nanoparticles based on bioreduction with *Cacumen platycladi* water extract[J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2014, 53(3):397–403.
- [65] SONG C, YE F, LIU S J, et al. Thorough utilization of rice husk: Metabolite extracts for silver nanocomposite biosynthesis and residues for silica nanomaterials fabrication[J]. *New J Chem*, 2019, 43(23):9201–9209.
- [66] XIE J P, LEE J Y, WANG D I C, et al. Identification of active biomolecules in the high-yield synthesis of single-crystalline gold nanoplates in algal solutions[J]. *Small*, 2007, 3(4):672–682.
- [67] XIE J P, LEE J Y, WANG D I C, et al. Silver nanoplates: From biological to biomimetic synthesis[J]. *ACS Nano*, 2007, 1(5):429–439.
- [68] TAN Y N, LEE J Y, WANG D I C. Uncovering the design rules for peptide synthesis of metal nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(16):5677–5686.
- [69] MATTILA H, KHOROBRYKH S, HAVURINNE V, et al. Reactive oxygen species: Reactions and detection from photosynthetic tissues[J]. *J Photochem Photobiol B: Biol*, 2015, 152:176–214.
- [70] BORISOVA M M, KOZULEVA M A, RUDENKO N N, et al. Photosynthetic electron flow to oxygen and diffusion of hydrogen peroxide through the chloroplast envelope via aquaporins[J]. *Biochim Biophys Acta: Bioenerg*, 2012, 1817(8):1314–1321.
- [71] MICHELET L, KRIEGER-LISZKAY A. Reactive oxygen intermediates produced by photosynthetic electron transport are enhanced in short-day grown plants[J]. *Biochim Biophys Acta: Bioenerg*, 2012, 1817(8):1306–1313.
- [72] NADAGOUDA M N, CASTLE A B, MURDOCK R C, et al. In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles(NZVI) synthesized using tea polyphenols[J]. *Green Chem*, 2010, 12(1):114–122.
- [73] AZIZ N, FARAZ M, PANDEY R, et al. Facile algae-derived route to biogenic silver nanoparticles: Synthesis, antibacterial, and photocatalytic properties[J]. *Langmuir*, 2015, 31(42):11605–11612.
- [74] OVES M, KHAN M S, ZAIDI A, et al. Antibacterial and cytotoxic efficacy of extracellular silver nanoparticles biofabricated from chromium reducing novel OS4 strain of *Stenotrophomonas maltophilia*[J]. *PLoS ONE*, 2013, 8(3):e59140.
- [75] VELAYUTHAM K, RAHUMAN A A, RAJAKUMAR G, et al. Evaluation of *Catharanthus roseus* leaf extract-mediated biosynthesis of titanium dioxide nanoparticles against *Hippobosca maculata* and *Bovicola ovis*[J]. *Parasitol Res*, 2012, 111(6):2329–2337.
- [76] MARIMUTHU S, RAHUMNI A A, JAYASEELAN C, et al. Acaricidal activity of synthesized titanium dioxide nanoparticles using *Calotropis gigantea* against *Rhipicephalus microplus* and *Haemaphysalis bispinosa*[J]. *Asian Pac J Trop Med*, 2013, 6(9):682–688.
- [77] RAJAKUMAR G, RAHUMAN A A, JAYASEELAN C, et al. *Solanum trilobatum* extract-mediated synthesis of titanium dioxide nanoparticles to control *Pediculus humanus capitis*, *Hyalomma anatolicum anatolicum* and *Anopheles subpictus*[J]. *Parasitol Res*, 2014, 113(2):469–479.
- [78] PATIL D N, PATIL P J, RANE M R, et al. Response surface methodology-based optimization of *Pancreaticum parvum* Dalzell-mediated synthesis of gold nanoparticles with potential biomedical applications[J]. *Int Nano Lett*, 2021, 18:215–232.
- [79] JADHAV K, DEORE S, DHAMECHA D, et al. Phytosynthesis of silver nanoparticles: Characterization, biocompatibility studies, and anticancer activity[J]. *ACS Biomater Sci Eng*, 2018, 4(3):892–899.
- [80] HOAG G E, COLLINS J B, HOLCOMB J L, et al. Degradation of bromothymol blue by ‘greener’ nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19(45):8671–8677.
- [81] HUANG X X, ZHU N W, WEI X R, et al. Mechanism insight into efficient peroxydisulfate activation by novel nano zero-valent iron anchored  $\gamma\text{Co}_3\text{O}_4$  (nZVI/ $\gamma\text{Co}_3\text{O}_4$ ) composites[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 400:123157.
- [82] SONG Y, FANG G D, ZHU C Y, et al. Zero-valent iron activated persulfate remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soils: An in situ pilot-scale study[J]. *Chem Eng J*, 2019, 355:65–75.