

金红石型纳米TiO₂对镉胁迫下水稻光合特性及镉、钛富集的影响

苏敏敏¹, 张宇乐¹, 钟卓妍¹, 祖 罡¹, 祝昕煜¹, 刘惠芬^{2*}

¹贵州大学农学院, 贵州 贵阳

²天津农学院农学与资源环境学院, 天津

收稿日期: 2023年3月27日; 录用日期: 2023年6月18日; 发布日期: 2023年6月28日

摘 要

本文采用种植箱试验, 研究金红石型纳米二氧化钛(TiO₂-NPs)对镉胁迫下水稻光合特性及镉、钛富集的影响。试验结果表明, 金红石型TiO₂-NPs单一处理下对水稻叶绿素含量影响较小, 随着金红石型TiO₂-NPs浓度升高, 对水稻叶绿素影响增大; 单一Cd处理, 导致水稻叶绿素含量增加; 高浓度、小粒径的Cd与金红石型TiO₂-NPs共同作用毒性增强, 对水稻叶绿素含量影响较大。金红石型TiO₂-NPs单一处理、单一Cd处理和二者结合可使水稻蒸腾速率和气孔导度逐渐增加, 而净光合速率和胞间CO₂浓度则明显下降; 蒸腾速率、胞间CO₂浓度、气孔导度与对照组没有显著差异, 但净光合速率在金红石型TiO₂-NPs与Cd的作用下出现不同程度的变化。水稻中镉主要在根部富集, Cd与金红石型TiO₂-NPs联合作用会降低Cd的迁移率。水稻中根部钛含量远大于叶部, Cd与金红石型TiO₂-NPs联合处理可以增加Ti的迁移率。这些试验结果可为探寻金红石型TiO₂-NPs与Cd对水稻的单一与联合效应提供一定帮助和参考。

关键词

金红石型TiO₂-NPs, Cd胁迫, 水稻, 光合特性, 富集特征

Effects of Rutile Type Nano-TiO₂ on Photosynthetic Characteristics and Cd and Ti Enrichment in Rice under Cd Stress

Minmin Su¹, Yule Zhang¹, Zhuoyan Zhong¹, Gang Zu¹, Xinyu Zhu¹, Huifen Liu^{2*}

¹College of Agriculture, Guizhou University, Guiyang Guizhou

²College of Agronomy, Resources and Environment, Tianjin Agricultural University, Tianjin

Received: Mar. 27th, 2023; accepted: Jun. 18th, 2023; published: Jun. 28th, 2023

*通讯作者。

文章引用: 苏敏敏, 张宇乐, 钟卓妍, 祖罡, 祝昕煜, 刘惠芬. 金红石型纳米 TiO₂ 对镉胁迫下水稻光合特性及镉、钛富集的影响[J]. 有机化学研究, 2023, 11(2): 75-86. DOI: 10.12677/jocr.2023.112008

Abstract

The planting box test was used to study the effect of rutile nano-titanium dioxide (TiO₂-NPs) on the photosynthetic properties and its enrichment in rice under Cd stress. The experimental results showed that the single treatment of rutile TiO₂-NPs had little influence on rice chlorophyll content with the concentration of rutile TiO₂-NPs. Single Cd treatment resulted in an increase in chlorophyll content and the toxicity of high concentration and small size Cd and rutile TiO₂-NPs had great influence on chlorophyll content in rice. Under rutile TiO₂-NPs single treatment, single Cd treatment and both, rice transpiration rate and stomatal conductivity gradually increased, but net photosynthetic rate and intercellular CO₂ concentration significantly decreased. The transpiration rate, intercellular CO₂ concentration and stomatal conductivity were not significantly different from the control, but the net photosynthetic rate changed differently under the combined stress of rutile TiO₂-NPs and Cd. The content of Cd and Ti in roots of rice were much greater than those in the leaves. The rutile TiO₂-NPs could reduce the mobility of Cd, but increase the mobility of Ti. These experimental results can provide some help and reference for exploring the single and joint effect of TiO₂-NPs and Cd on rice.

Keywords

Rutile Type TiO₂-NPs, Cd Stress, Rice, Photosynthetic Characteristics, Enrichment Characteristics

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 前言

土壤是现代农业生产的基础和基地,然而随着时代的快速发展,农田中的重金属含量急剧上升。《全国土壤污染状况调查公报》于2014年公布,其中重金属镉(Cd)污染点位超标率高达7.0%,居调查污染物之首,污染程度高达0.5% [1]。2013年湖南“镉大米”事件,在国内造成了极坏的影响,甚至在一定程度上引发了居民恐慌[2]。水稻生长在受Cd污染的土壤中,若吸附Cd元素过量会导致毒害症状,影响根系生长和吸收水分、营养物质,最终导致粮食减产[3] [4]。因此,Cd污染水稻等粮食作物是不可轻视的食品安全问题。

纳米材料是粒径1 nm~100 nm的纳米结构材料。TiO₂-NPs具有优异的光催化活性、稳定性高、无毒等特点。这些优点使其被广泛运用在污水处理、涂料等领域[5] [6]。但TiO₂-NPs是一把双刃剑,它们在发挥其优点的同时,也可能对周围环境和人类健康产生负面影响。TiO₂-NPs在大气、水体和土壤环境中易迁移和传递,可能会破坏或损伤生态系统中的个体、群体甚至整个生态系统[7]。薛永来等发现,纳米二氧化钛可以促进水稻幼苗根系产生活性氧(ROS),并通过干扰抗氧化体系过度生成ROS,造成氧化损害,从而影响水稻的生长发育[8]。王一翔通过对三角褐指藻TiO₂-NPs的毒性实验,发现TiO₂-NPs能明显地抑制其生长[9]。

前人的研究大多是关注纳米材料、重金属对生物体的单一毒性效应。近年来,TiO₂-NPs与Cd联合作用的研究逐渐被大家所关注。TiO₂-NPs可以减少Cd对水稻、小麦和玉米的毒害,增加叶绿素含量、促进生长与光合作用以及提高植物生物量[10] [11] [12]。也有研究表明,TiO₂-NPs与镉、铜、铅等重金属

共同作用增强了毒性。目前对纳米材料与重金属的研究,主要集中在两者共同作用产生的环境效应,很少有研究深入到不同粒径、不同浓度方面。本研究通过分析不同粒径、不同浓度的 TiO₂-NPs 对 Cd 胁迫下农作物(水稻)光合特性及镉、钛富集的影响,探寻 TiO₂-NPs 与 Cd 的单一及联合效应。

2. 材料和方法

2.1. 试验材料

试验用土采自天津市宁河区某稻田土壤(0~20 cm),土壤 pH 8.28,阳离子交换量 65.6 cmol·kg⁻¹,有机质含量 20.14 g·kg⁻¹,Cd 含量 0.08 mg·kg⁻¹。土样自然风干后去除杂物,过筛备用。供试水稻品种为“津原 89”(由天津市宁河良种场提供),不同粒径金红石型纳米二氧化钛均购自上海阿拉丁公司。

2.2. 试验方法

将自然风干土壤用密封的摇匀机将尿素(75 g)、磷酸二氢钾(55 g)与 50 kg 过筛后的稻田土壤混合均匀,装于 1.2 m × 0.5 m 的塑料种植箱。不同粒径、浓度金红石型纳米二氧化钛的试验设置见表 1,外加一个空白组以及单一 Cd 胁迫(30 mg/kg)处理,共计 20 个处理组。

Table 1. Test settings of rutile nano-titanium dioxide with different particle size and concentration

表 1. 不同粒径、浓度金红石型纳米二氧化钛试验设置

粒径	浓度		
	20 ppm	50 ppm	100 ppm
25 nm	RT20S25	RT50S40	RT100S20
40 nm	RT20S40	RT50S40	RT100S40
100 nm	RT20S100	RT50S100	RT100S100
25 nm + Cd	RT20S25C	RT50S40C	RT100S20C
40 nm + Cd	RT20S40C	RT50S40C	RT100S40C
100 nm + Cd	RT20S100C	RT50S100C	RT100S100C

采用逐级放大法将金红石型纳米二氧化钛引入土壤中,混合均匀 1 小时后,Cd 胁迫组慢慢滴入 CdCl₂ 溶液,继续机械搅拌使其混合均匀后浓度为 30 mg/kg。空白对照组按相同的方法加入等量水进行搅拌。

处理完的土壤转移至种植箱内平衡 1 个月后进行水稻幼苗移栽。选择大小、生长一致的三叶一心幼苗移栽,每箱种植 40 株,每隔 2 d 浇一次水,保持水面没过土壤 3 cm 左右。在处理 40 d 时,测定其叶绿素含量和光合特性;并采集水稻样品,分别对水稻样品不同器官(根、叶)进行烘干、研磨,保存于密封塑料袋中备用。

2.3. 指标测定

本研究利用 SPAD 502 叶绿素仪测叶绿素含量(SPAD 值),利用 LI-6800 光合仪测定水稻净光合速率、蒸腾速率、胞间 CO₂ 浓度和气孔导度。

采用微波消解法对水稻样品进行前处理,利用岛津 ICPMS-2030 测定水稻根和叶的镉、钛含量。精确称取水稻样品 0.5 g (精确至 0.001 g)于微波消解仪中,加入 6.0 mL 浓硝酸,浸泡 4 小时,再加 2.0 mL 浓盐酸,在微波消解仪中消解 15 分钟,消解结束后在通风厨中打开盖子,并放入赶酸仪中进行赶酸至无烟气冒出,取出冷却,用蒸馏水定容至 50 mL,过滤,备用。按同样消解方法做空白试验。用镉标准溶

液、钛标准溶液配制标准系列。根据岛津 ICPMS-2030 的操作程序,测定空白溶液、样品溶液、镉标准曲线和钛标准曲线。

2.4. 数据处理

运用 WPSExcel 整理数据,使用 SPSS 26.0 对相关数据进行单因素方差分析,用 Duncan 检验进行平均数间差异显著性比较(显著水平 0.05)。

$$\text{镉迁移率}(\%) = \text{水稻叶中镉含量} / \text{水稻根中镉含量} \times 100\%$$

$$\text{钛迁移率}(\%) = \text{水稻叶中钛含量} / \text{水稻根中钛含量} \times 100\%$$

3. 结果分析与讨论

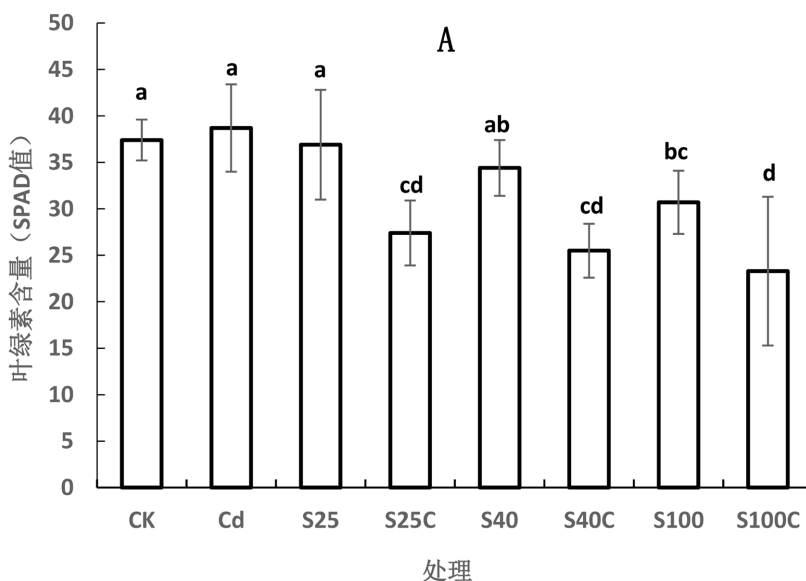
3.1. 不同粒径、不同浓度金红石型纳米二氧化钛对镉胁迫下水稻叶绿素的影响

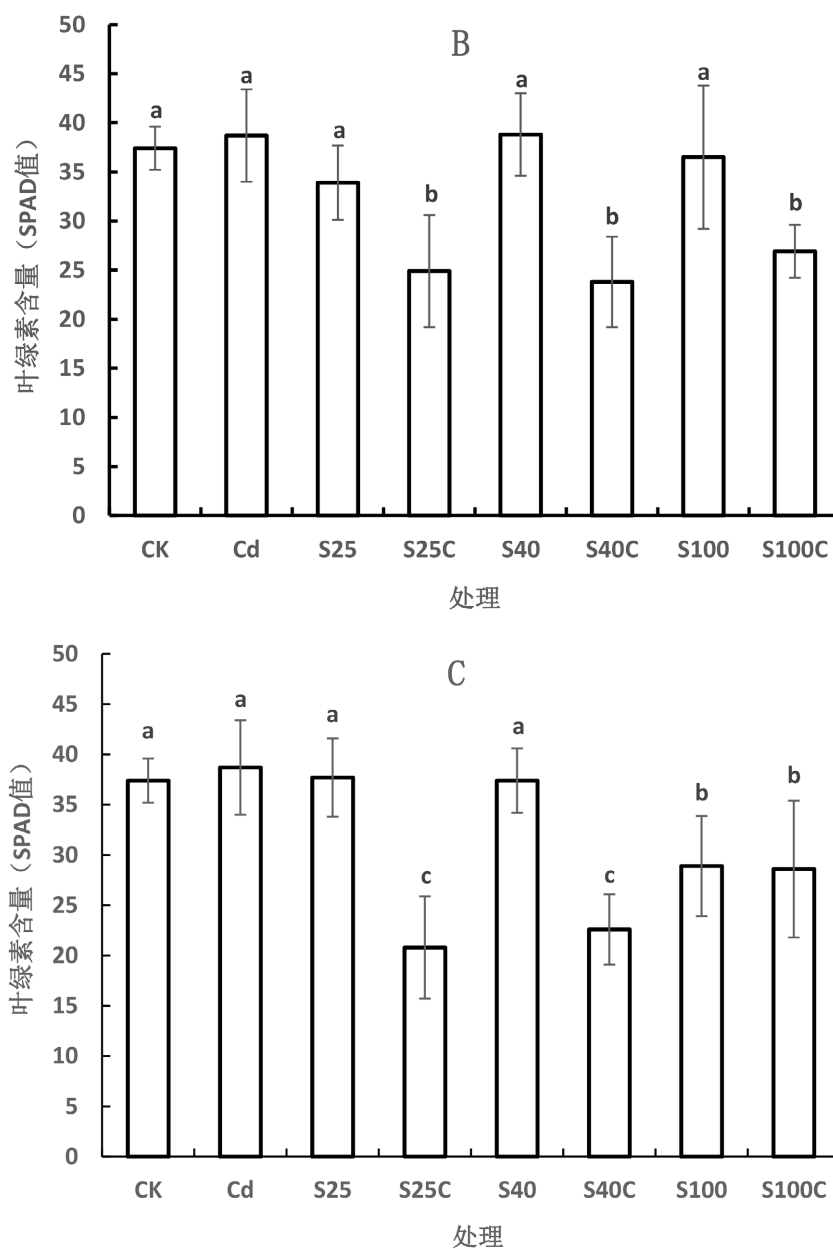
3.1.1. 不同粒径金红石型纳米二氧化钛对镉胁迫下水稻叶绿素的影响

不同粒径的金红石型 TiO_2 -NPs 对水稻叶绿素含量的影响见图 1。如图 1(A)所示,当金红石型 TiO_2 -NPs 浓度 20 ppm 时,金红石型 TiO_2 -NPs 单一处理条件下,粒径 25 nm、粒径 40 nm 与 CK 组没有显著性差异。但粒径 100 nm 与 CK 组有显著性差异。单一 Cd 处理组与 CK 组也没有显著性差异。Cd 与金红石型 TiO_2 -NPs 联合作用,均与 CK 组有显著性差异,且 SPAD 值显著降低,对叶绿素含量影响较大。

如图 1(B)所示,当金红石型 TiO_2 -NPs 浓度 50 ppm 时,呈现出 Cd 与金红石型 TiO_2 -NPs 联合作用时,与 CK 组有显著性差异。两者联合毒性增强,对水稻叶绿素含量影响较大。如图 1(C)所示,当金红石型 TiO_2 -NPs 浓度 100 ppm 时,粒径 25 nm、粒径 40 nm 金红石型 TiO_2 -NPs 单一处理组,依然与 CK 组没有显著性差异,但粒径 100 nm 处理组与 CK 有显著性差异,其 SPAD 值显著降低。Cd 胁迫下粒径 25 nm、粒径 40 nm、粒径 100 nm 处理组与 CK 组均存在显著性差异,且叶绿素含量显著降低。

不同粒径金红石型纳米二氧化钛对水稻叶绿素的影响呈现:不同粒径金红石型 TiO_2 -NPs 单一处理、Cd 单一处理对水稻叶绿素影响较小;Cd 与金红石型 TiO_2 -NPs 联合作用对水稻叶绿素影响较大。浓度 20 ppm 时,随着粒径的增加,Cd 与金红石型 TiO_2 -NPs 联合毒性增强。浓度 100 ppm 时,随着粒径的增加,Cd 与金红石型 TiO_2 -NPs 联合毒性降低。





注: CK: 空白组, Cd: Cd 单一处理组, S25、S40、S100: 粒径分别为 25 nm、40 nm、100 nm 的金红石型 TiO₂-NPs 单一处理组, S25C、S40C、S100C: 粒径分别为 25 nm、40 nm、100 nm 的金红石型 TiO₂-NPs 与 Cd 联合处理组。

Figure 1. Effect of rutile type nano-titanium dioxide with different particle sizes on chlorophyll content of rice (A: 20 ppm, B: 50 ppm, C: 100 ppm)

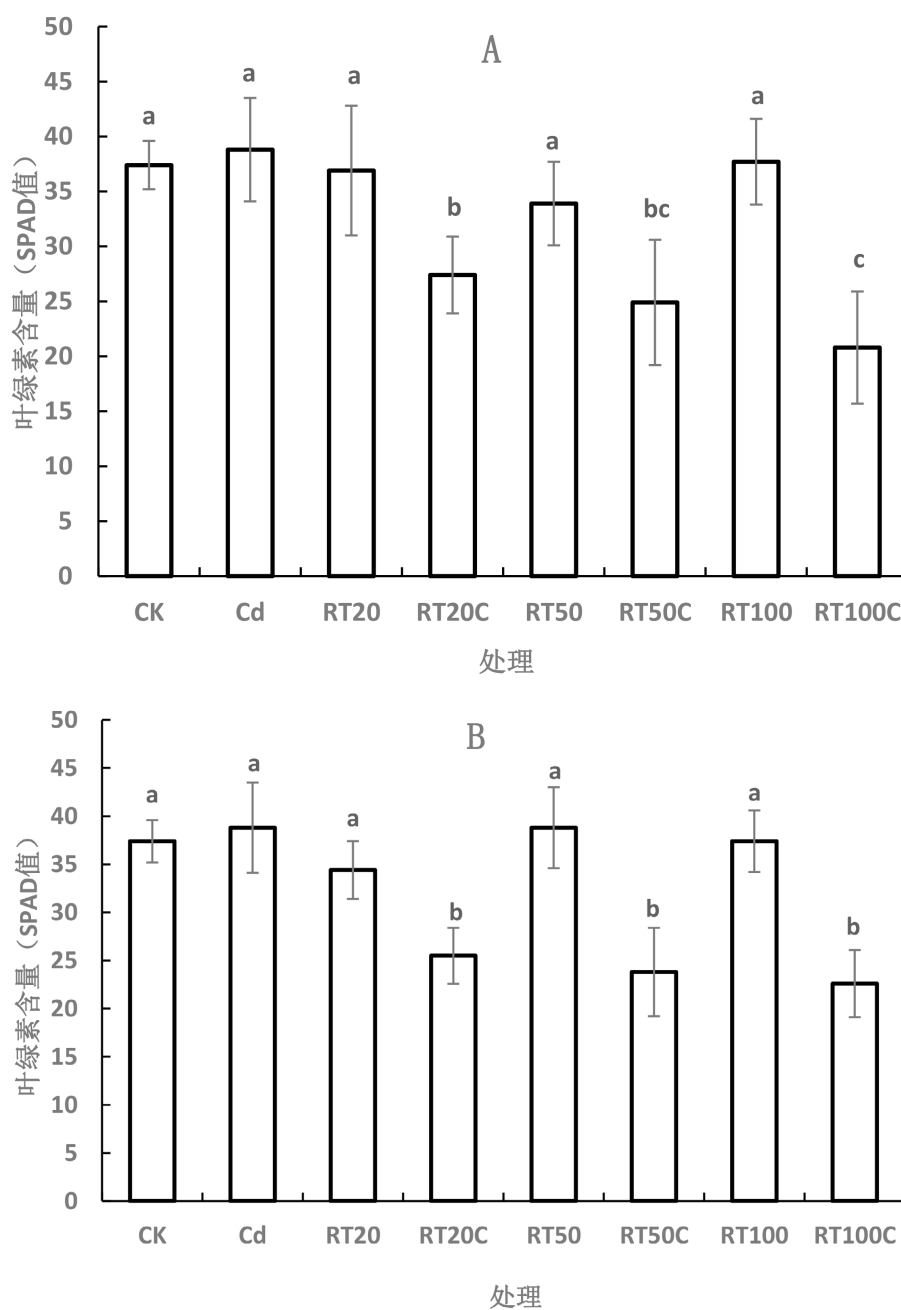
图 1. 不同粒径的金红石型纳米二氧化钛对水稻叶绿素含量的影响(A: 20 ppm, B: 50 ppm, C: 100 ppm)

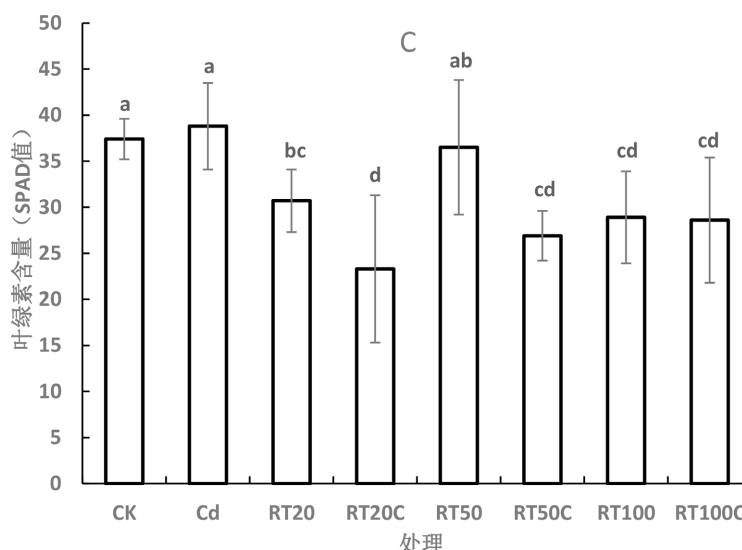
3.1.2. 不同浓度金红石型纳米二氧化钛对镉胁迫下水稻叶绿素的影响

不同浓度的金红石型 TiO₂-NPs 对水稻叶绿素含量的影响见图 2。如图 2(A)、图 2(B)所示, 当金红石型 TiO₂-NPs 粒径 25 nm、40 nm 时, 浓度 20 ppm、50 ppm、100 ppm 的金红石型 TiO₂-NPs 单一处理组与 CK 组均没有显著性差异; 但三个浓度金红石型 TiO₂-NPs 与 Cd 联合处理组与 CK 组均有显著性差

异, SPAD 值也显著降低, 加强对水稻叶绿素的毒害作用。如图 2(C)所示, 当金红石型 TiO_2 -NPs 粒径 100 nm 时, 仅浓度 50 ppm 的金红石型 TiO_2 -NPs 单一处理组与 CK 组没有显著性差异, 浓度 20 ppm、100 ppm 单一处理组均与 CK 组有显著性差异, 且叶绿素含量显著降低。Cd 与金红石型 TiO_2 -NPs 联合作用下, 三个处理组均与 CK 组有显著性差异, 且 SPAD 值显著降低。

不同浓度的金红石型 TiO_2 -NPs 对水稻叶绿素的影响呈现: 不同浓度金红石型 TiO_2 -NPs、Cd 的单独施用对水稻叶绿素影响较小; Cd 与金红石型 TiO_2 -NPs 联合作用对水稻叶绿素影响较大。粒径 25 nm、40 nm 时, 随着浓度的增加, Cd 与金红石型 TiO_2 -NPs 联合毒性增强。粒径 100 nm 时, 随着浓度的增加, Cd 与金红石型 TiO_2 -NPs 联合毒性减弱。





注: CK: 空白组, Cd: Cd 单一处理组, RT20、RT50、RT100: 浓度分别为 20 ppm、50 ppm、100 ppm 的金红石型 TiO_2 -NPs 单一处理组, RT20C、RT50C、RT100C: 浓度分别为 20 ppm、50 ppm、100 ppm 的金红石型 TiO_2 -NPs 与 Cd 联合处理组。

Figure 2. Effect of different concentration of rutile type titanium dioxide on chlorophyll content of rice (A: 25 nm, B: 40 nm, C: 100 nm)

图 2. 不同浓度的金红石型纳米二氧化钛对水稻叶绿素含量的影响(A: 25 nm, B: 40 nm, C: 100 nm)

叶绿素是植物光合作用的物质基础, 其含量高低决定作物光合作用水平的高低, 叶绿素破坏与降解可直接导致光合作用效率的降低, 进而影响光合同化物的合成使植物长势减弱, 生长量和产量降低[13]。在研究不同粒径对叶绿素影响时, 对于金红石型 TiO_2 -NPs 单一处理, 3 个浓度下粒径 25 nm、40 nm 对水稻叶绿素含量影响是较小的, 甚至还可以促进水稻叶绿素的含量, 如浓度 50 ppm、粒径 40 nm 处理组。但粒径 100 nm 对水稻叶绿素含量影响较大, 尤其是浓度 100 ppm、粒径 100 nm 的处理组 SPAD 降至 28.9。说明随着金红石型 TiO_2 -NPs 粒径浓度的升高, 对水稻叶绿素逐渐影响增大。单一 Cd 处理下水稻的叶绿素增加。范铭[14]等人研究发现, Cd^{2+} 处理对洋甘菊幼苗叶绿素含量有促进作用。Cd 与金红石型 TiO_2 -NPs 的联合作用, 对水稻叶绿素毒性增强, 其中影响最大的是浓度 100 ppm、粒径 25 nm 的处理组, SPAD 值低至 20.8。不同浓度对水稻叶绿素的影响与不同粒径的很相似, 金红石型 TiO_2 -NPs、Cd 的单独施用对水稻叶绿素影响较小; Cd 与金红石型 TiO_2 -NPs 联合作用对水稻叶绿素影响较大。粒径 25 nm、40 nm 时, 随着浓度的增加, Cd 与金红石型 TiO_2 -NPs 联合毒性增强。粒径 100 nm 时, 随着浓度的增加, Cd 与金红石型 TiO_2 -NPs 联合毒性减弱。

不同粒径、不同浓度对水稻叶绿素的影响都呈现: 高浓度, 小粒径的 Cd 与金红石型 TiO_2 -NPs 联合作用毒性增强, 对水稻叶绿素的影响较大。刘爽等人研究表明[15], 二氧化钛颗粒大小越小, 越容易穿过细胞壁进入细胞, 同时由于物理上的阻碍, 导致细胞壁的孔隙缩小, 从而影响细胞的正常生理机能, 从而抑制其生长。

3.2. 不同粒径、不同浓度金红石型纳米二氧化钛对镉胁迫下水稻光合特征的影响

3.2.1. 不同粒径金红石型纳米二氧化钛对镉胁迫下水稻光合特征的影响

表 2 显示的是不同粒径是否 Cd 胁迫下的金红石型 TiO_2 -NPs (RT)对水稻胞间 CO_2 浓度、蒸腾速率、

气孔导度、净光合速率的影响。与 CK 相比, 3 个浓度所有不同粒径处理组的蒸腾速率、气孔导度有所升高, 但与 CK 差异不显著; 3 个浓度所有不同粒径处理组的胞间 CO₂ 浓度, 除 Cd 胁迫下浓度 50 ppm、粒径 100 nm 的 RT 处理与 CK 差异显著外, 其他处理组与 CK 均没有显著差异, 但均低于 CK。

单一 Cd 处理的净光合速率高于 CK。RT 浓度 20 ppm 时, CK 组与粒径 40 nm 是否加 Cd 两个处理组均有显著性差异。两个处理组的净光合速率显著降低, 其中金红石型 TiO₂-NPs 单一处理对净光合速率影响较大。RT 浓度为 50 ppm 时, 仅粒径 25 nm 金红石型 TiO₂-NPs 单一处理组与 CK 组有显著性差异。RT 浓度为 100 ppm 时, CK 组与粒径 40 nm 是否加 Cd 两个处理组均有显著性差异, 粒径 40 nm 金红石型 TiO₂-NPs 单一处理组的净光合速率显著降低。

综上, 不同粒径下无论是单一 Cd 处理、金红石型 TiO₂-NPs 的单一处理及两者联合处理均对水稻蒸腾速率、气孔导度有促进作用。对于水稻净光合速率、胞间 CO₂ 浓度有抑制作用, 其中金红石型 TiO₂-NPs 单一处理对水稻净光合速率影响最大, 低浓度 20 ppm、粒径 40 nm 处理组对净光合速率抑制作用最显著。

Table 2. Effects of different particle sizes of rutile type titanium dioxide on photosynthetic indices of rice
表 2. 不同粒径的金红石型纳米二氧化钛对水稻光合指标的影响

	处理	蒸腾速率 E mmol·m ⁻² ·s ⁻¹	净光合速率 A μmol·m ⁻² ·s ⁻¹	胞间 CO ₂ 浓度 Ci μmol·mol ⁻¹	气孔导度 gsw mol·m ⁻² ·s ⁻¹
20 ppm	CK	10.3 ± 5.7 a	2189.2 ± 316.6 ab	22706.1 ± 24199.2 a	0.36 ± 0.23 a
	Cd	16.9 ± 7.9 a	2713.3 ± 125.1 a	3480.9 ± 189.9 a	0.76 ± 0.49 a
	S40	13.2 ± 4.2 a	249.6 ± 84.4 c	1144.6 ± 603.8 a	0.79 ± 0.69 a
	S40C	12.0 ± 10.5 a	933.7 ± 874.2 bc	9517.0 ± 839.1 a	0.62 ± 0.81 a
50 ppm	S25	26.4 ± 21.5 a	659.7 ± 149.3 c	3260.9 ± 2628.3 ab	0.47 ± 0.42 a
	S25C	19.7 ± 11.9 a	1350.7 ± 733.2 bc	2186.7 ± 346.2 ab	1.12 ± 0.86 a
	S40	28.8 ± 17.0 a	1032.6 ± 198.8 bc	2515.8 ± 2128.9 ab	3.59 ± 4.17 a
	S40C	11.2 ± 7.4 a	1946.1 ± 118.2 ab	13621.6 ± 88.2 ab	0.46 ± 0.46 a
	S100	16.9 ± 9.8 a	1054.6 ± 841.1 bc	1950.5 ± 1913.1 ab	1.11 ± 1.38 a
	S100C	31.3 ± 23.7 a	1657.3 ± 143.2 abc	721.1 ± 88.8 b	0.97 ± 0.51 a
100 ppm	S40	21.4 ± 25.2 a	383.2 ± 85.6 d	3003.5 ± 3561.8 a	2.37 ± 3.22 a
	S40C	25.6 ± 17.3 a	1600.9 ± 128.5 c	802.1 ± 22.7 a	25.32 ± 48.05 a

注: 不同字母表示不同处理平均数间差异显著, 下同。

3.2.2. 不同浓度金红石型纳米二氧化钛对镉胁迫下水稻光合特征的影响

表 3 显示的是不同浓度是否 Cd 胁迫下的金红石型 TiO₂-NPs 对水稻胞间 CO₂ 浓度、蒸腾速率、气孔导度、净光合速率的影响。与 CK 组对照, 3 个粒径不同浓度所有处理组蒸腾速率、气孔导度提高, 但与 CK 组均没有显著性差异; 3 个粒径不同浓度所有处理组胞间 CO₂ 浓度值比 CK 组低, 但与 CK 组没有显著性差异。

相比其他三个指标与 CK 组的没有显著性差异, 净光合速率在 3 个粒径不同浓度下与 CK 组表现出不一样的显著性。粒径 25 nm 时, CK 组与单一 Cd 处理组、Cd 胁迫下浓度 50 ppm 处理组没有显著性差异, 但浓度 50 ppm 金红石型 TiO₂-NPs 单一处理与 CK 组有显著性差异。粒径 40 nm 时, 与浓度 20 ppm、50 ppm、100 ppm 金红石型 TiO₂-NPs 单一处理三个处理组与 CK 组均有显著性差异, 且这些组的净光合速率显著降低。粒径 100 nm, CK 组也与浓度 50 ppm 金红石型 TiO₂-NPs 单一处理有显著差异。综上, 不同浓度无论是单一 Cd 处理、金红石型 TiO₂-NPs 的单一处理与两者联合处理均对水稻蒸腾速率、气孔

导度有促进作用。但对于水稻净光合速率、胞间 CO₂ 浓度有抑制作用，金红石型 TiO₂-NPs 单一处理对水稻净光合速率的抑制作用最明显，其中粒径 40 nm、浓度 20 ppm 处理组对净光合速率抑制作用最大。

Table 3. Effects of different concentrations of rutile type titanium dioxide on photosynthetic indices of rice
表 3. 不同浓度的金红石型纳米二氧化钛对水稻光合指标的影响

	处理	蒸腾速率 E mmol·m ⁻² ·s ⁻¹	净光合速率 A μmol·m ⁻² ·s ⁻¹	胞间 CO ₂ 浓度 Ci μmol·mol ⁻¹	气孔导度 gsw mol·m ⁻² ·s ⁻¹
25 nm	CK	10.3 ± 5.7 a	2189.2 ± 316.6 ab	22706.1 ± 24199.2 a	0.36 ± 0.23 a
	Cd	16.9 ± 7.9 a	2713.3 ± 125.1 a	3480.9 ± 189.9 a	0.76 ± 0.49 a
	RT50	26.4 ± 21.5 a	659.7 ± 149.3 d	3260.9 ± 2628.3 a	0.47 ± 0.42 a
	RT50C	19.7 ± 11.9 a	1350.7 ± 733.2 bc	2186.7 ± 346.2 a	1.12 ± 0.86 a
40 nm	RT20	13.2 ± 4.2 a	249.6 ± 84.8 d	1144.6 ± 603.8 a	0.79 ± 0.69 a
	RT20C	12.0 ± 10.5 a	933.7 ± 874.2 cd	9517.0 ± 839.1 a	0.62 ± 0.81 a
	RT50	28.8 ± 17.0 a	1032.6 ± 198.8 cd	2515.8 ± 2128.9 a	3.59 ± 4.17 a
	RT50C	11.2 ± 7.4 a	1946.1 ± 118.2 ab	13621.6 ± 88.2 a	0.46 ± 0.46 a
	RT100	21.4 ± 25.2 a	383.2 ± 85.6 d	3003.5 ± 3561.8 a	2.37 ± 3.22 a
	RT100C	25.6 ± 17.3 a	1600.9 ± 128.5 bc	802.1 ± 22.7 a	25.32 ± 48.05 a
100 nm	RT50	16.9 ± 9.8 a	1054.6 ± 841.1 c	1950.5 ± 1913.1 a	1.11 ± 1.38 a
	RT50C	31.3 ± 23.7 a	1657.3 ± 143.2 ab	721.1 ± 88.81 a	0.97 ± 0.51a

生理指标是反映植物吸收光能的最全面的指标[11]，本研究中不同粒径、不同浓度的条件下，水稻蒸腾速率、气孔导度逐步提高；但净光合速率、胞间 CO₂ 浓度显著降低的。李博等[16]用 TiO₂-NPs 处理髻毛箬竹，发现 TiO₂-NPs 能显著提高气孔导度和蒸腾速率，缓解光合“午休”现象。本研究结论与上述研究一致，即单一金红石型 TiO₂-NPs 处理，改善水稻的光合作用。本试验条件下单一 Cd 胁迫提高了水稻净光合速率，这与本研究使用的镉浓度(30 mg/kg)较低有关。有研究表明，低浓度的镉对于耐性强的品种的生长有促进作用。金红石型 TiO₂-NPs 与 Cd 共同作用对水稻净光合速率影响较小。影响胞间 CO₂ 浓度变化的因素很多，林兵等人[17]研究发现胡杨的胞间 CO₂ 浓度与气孔导度、净光合速率和蒸腾速率呈负相关。本研究也发现，胞间 CO₂ 浓度随气孔导度、蒸腾速率增加而降低，但净光合速率与胞间 CO₂ 不呈负相关。

3.3. 不同处理条件下水稻中镉、钛富集情况

3.3.1. 不同处理条件下水稻中镉的富集情况

浓度 50 ppm 不同粒径金红石型 TiO₂-NPs 处理下水稻不同部位镉和钛含量见表 4。由表 4 可知，与 CK 组相比，单加金红石型 TiO₂-NPs 处理，粒径 25 nm、40 nm、100 nm 均使水稻根部的 Cd 含量降低，叶部的 Cd 含量也同样低于 CK 组的 Cd 含量。说明单加金红石型 TiO₂-NPs 处理水稻样品，可以降低不同部位的 Cd 含量。当金红石型 TiO₂-NPs 与 Cd 两者联合处理时，水稻中的根、叶部 Cd 含量均高于 CK 组与 Cd 单一处理组。说明金红石型 TiO₂-NPs 与 Cd 两者联合毒性增强。但随着粒径增大，水稻根、叶部 Cd 含量逐渐降低。说明金红石型 TiO₂-NPs 与 Cd 两者联合处理条件下，粒径越小，更容易进入水稻内部。

不同粒径金红石型 TiO₂-NPs 处理对水稻镉迁移率的影响见图 3。由图 3 可以看出，与 CK 组对比，单加金红石型 TiO₂-NPs 处理的 3 个处理组，粒径 25 nm、40 nm 的迁移率低于 CK 组，粒径 100 nm 的迁移率高于 CK 组。说明金红石型 TiO₂-NPs 单一处理，更有利于 Cd 从根部向叶部的迁移，且粒径 100 nm

时 Cd 迁移率最高。单加 Cd、Cd 与金红石型 TiO₂-NPs 联合处理四个处理组的 Cd 迁移率很低, 说明不利于 Cd 向水稻叶部的迁移, Cd 普遍在根部富集。

Table 4. Cadmium and titanium contents in different parts of rice treated with rutile TiO₂-NPs of different particle sizes (mg/kg)

表 4. 不同粒径金红石型 TiO₂-NPs 处理下水稻不同部位的镉、钛含量(mg/kg)

样品编号	Cd		Ti	
	根	叶	根	叶
CK	3.22 ± 0.54	0.21 ± 0.03	235.17 ± 37.66	2.56 ± 0.40
Cd	408.56 ± 70.95	16.03 ± 1.07	239.84 ± 71.18	2.83 ± 0.12
RT50S25	2.85 ± 0.57	0.17 ± 0.03	255.66 ± 66.86	3.03 ± 0.35
RT50S40	2.76 ± 0.46	0.16 ± 0.04	251.29 ± 53.12	3.31 ± 0.67
RT50S100	2.86 ± 1.13	0.19 ± 0.12	274.84 ± 59.40	3.21 ± 0.82
RT50S25C	666.02 ± 90.39	25.00 ± 4.74	243.79 ± 61.10	3.30 ± 0.26
RT50S40C	567.80 ± 28.86	24.76 ± 4.97	147.60 ± 55.00	4.90 ± 0.29
RT50S100C	477.75 ± 47.05	16.93 ± 1.90	191.22 ± 35.51	3.52 ± 0.36

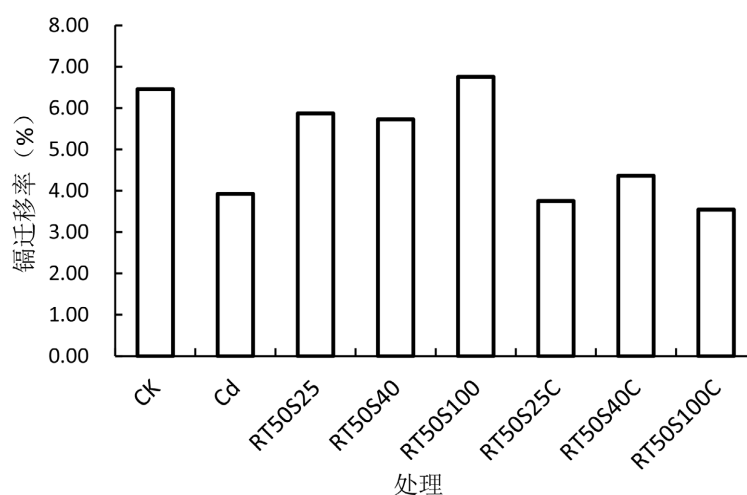


Figure 3. Cadmium mobility of rice treated with rutile TiO₂-NPs of different particle sizes

图 3. 不同粒径金红石型 TiO₂-NPs 处理水稻镉迁移率

3.3.2. 不同处理条件下水稻中钛的富集情况

由表 4 可知, 与 CK 组相比, 单加金红石型 TiO₂-NPs 处理, 粒径 25 nm、40 nm、100 nm 均使水稻根部的 Ti 含量增加, 叶部的 Ti 含量也同样高于 CK 组的 Ti 含量。说明单加金红石型 TiO₂-NPs 处理水稻样品, 可以增加不同部位的 Ti 含量。当金红石型 TiO₂-NPs 与 Cd 两者联合处理时, 粒径 25 nm 处理组根、叶的 Ti 含量都高于 CK 组的 Ti 含量。粒径 40 nm、粒径 100 nm 处理组叶部 Ti 含量均高于 CK 组, 但根部的 Ti 含量低于 CK 组, 其中粒径 40 nm 根部含量最低, 但叶部含量最高。说明粒径的大小会影响金红石型 TiO₂-NPs 进入水稻根部。

不同粒径金红石型 TiO₂-NPs 处理对水稻钛迁移率的影响见图 4。由图 4 可以看出, 与 CK 组相比, Cd 单一处理、金红石型 TiO₂-NPs 单一处理、Cd 与金红石型 TiO₂-NPs 联合处理所有处理组的 Ti 迁移率

均大于 CK 组 Ti 迁移率。金红石型 TiO₂-NPs 单一处理的 3 个处理组中粒径 40 nm 的 Ti 迁移率最高。Cd 与金红石型 TiO₂-NPs 联合处理中的 3 个处理组中也是粒径 40 nm 的 Ti 迁移率最高。说明粒径 40 nm 有利于 Ti 由根部向叶部的迁移。

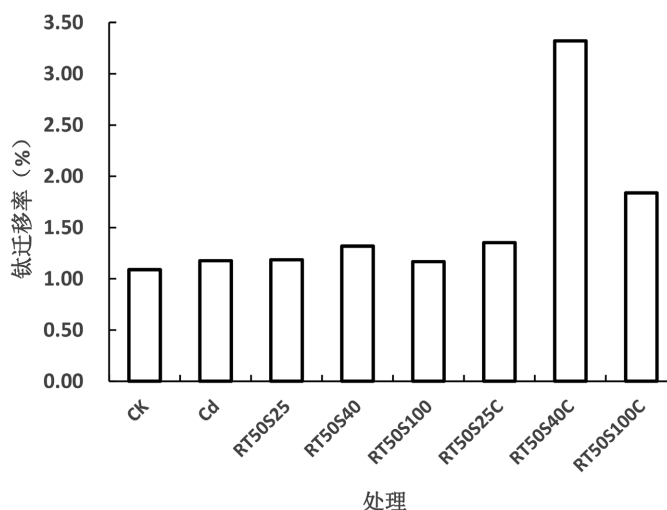


Figure 4. Titanium mobility of rice treated with rutile TiO₂-NPs of different particle sizes

图 4. 不同粒径金红石型 TiO₂-NPs 处理水稻钛迁移率

金红石型 TiO₂-NPs 单一处理均使水稻根部镉含量降低, 有研究表明, TiO₂-NPs 使环境中污染物浓度降低, 达到“消减”的效果。Cd 与金红石型 TiO₂-NPs 共同作用, 相比单一 Cd 处理, 水稻根部镉含量增加。两种联合后毒性增强, 水稻根部的镉含量显著提高。水稻根部 Cd 积累远远高于叶片部分, 这是因为土壤中 Cd 离子可以通过水稻根部的表皮细胞空隙以及根表皮细胞膜上的运输蛋白进入植株体内, 而根是最容易吸收和积累 Cd 的器官[18]。Cd 与金红石型 TiO₂-NPs 联合作用下, Cd 的迁移率低于金红石型 TiO₂-NPs 单一处理, 可能与 Cd 和 Ti 离子之间存在竞争作用, 从而降低了 Cd 从根部到叶部的迁移, 迁移率也相应降低。

目前尚缺乏有关钛的定性问题, 没有任何资料证明钛是植物生长必需的养分, 也没有关于钛对生物有害的证据。当钛为有益元素时, 对植物生长代谢过程起着重要作用。钛可以提高叶片对光能吸收和叶片中叶绿素含量、增强植物抗性、促进种子萌发等作用[19]。而本研究中金红石型 TiO₂-NPs 对水稻的叶绿素、净光合速率、胞间 CO₂ 浓度产生了抑制作用。不同处理条件下, 金红石型 TiO₂-NPs 在根部的富集显著大于叶部, 这可能与钛铁氧化物胶膜粘附在水稻根系有关。金红石型 TiO₂-NPs 单一处理的 Ti 迁移率均小于 Cd 与金红石型 TiO₂-NPs 联合处理的 Ti 迁移率, 说明两者联合处理有利于 Ti 从根部向叶部的迁移。

4. 结论

本试验不同浓度、不同粒径金红石型纳米二氧化钛对镉胁迫下水稻光合特征及镉、钛富集的影响, 对比分析不同浓度、不同粒径金红石型纳米二氧化钛对镉胁迫下水稻叶绿素、光合指标的变化及镉、钛富集情况, 得出以下结论:

1) 不同粒径、不同浓度的金红石型 TiO₂-NPs 对水稻叶绿素含量影响非常相似。金红石型 TiO₂-NPs 单一处理下对水稻叶绿素含量影响较小, 随着金红石型 TiO₂-NPs 浓度的升高, 对水稻叶绿素影响增大。

单一 Cd 处理, 促进水稻叶绿素含量, SPAD 值升高。高浓度、小粒径金红石型 TiO₂-NPs 与 Cd 联合作用对水稻叶绿素影响较大。

2) 不同粒径、不同浓度金红石型 TiO₂-NPs 单一处理、单一 Cd 处理、两者联合处理下, 水稻叶片蒸腾速率、气孔导度升高; 净光合速率、胞间 CO₂ 浓度显著降低。

3) 水稻中根部镉含量远大于叶片镉含量, 说明镉主要在根部富集。Cd 与金红石型 TiO₂-NPs 联合作用会降低 Cd 的迁移率。水稻中根部钛含量远大于叶片, Cd 与金红石型 TiO₂-NPs 联合处理可以提高 Ti 的迁移率。

项目基金

国家重点研发计划(2022YFD1901500/2022YFD1901505)。

参考文献

- [1] 陈能场, 郑煜基, 何晓峰, 等. 《全国土壤污染状况调查公报》探析[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1689-1692.
- [2] 黄琼, 王丽君. 土壤中重金属污染现状与防治研究[J]. 资源节约与环保, 2020, 40(11): 97-98.
- [3] 张金彪, 黄维南. 镉对植物的生理生态效应的研究进展[J]. 生态学报, 2000, 20(3): 514-523.
- [4] 王凯荣. 镉对不同基因型水稻生长毒害影响的比较研究[J]. 农村生态环境, 1996, 12(3): 18-23.
- [5] 张红英, 王光惠. 纳米二氧化钛的研究概况[J]. 安徽化工, 2021, 47(5): 8-10.
- [6] 刁润丽. 纳米二氧化钛的制备研究进展[J]. 佛山陶瓷, 2021, 31(8): 1-3.
- [7] 杨丽娜, 郜中胜. 纳米二氧化钛与重金属对水生生物毒性的研究现状[J]. 海洋湖沼通报, 2017, 39(2): 66-71.
- [8] 薛永来, 孙先超, 张欣, 等. 纳米二氧化钛通过 ROS 诱导的氧化损伤途径抑制水稻生长[C]//中国化学会第 28 届学术年会第 2 分会场摘要集. 2012: 1.
- [9] 王一翔. 纳米二氧化钛对三角褐指藻的毒性效应研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 清华大学, 2016.
- [10] Gong, X., Huang, D., Liu, Y., et al. (2018) Remediation of Contaminated Soils by Biotechnology with Nanomaterials: Bio-Behavior, Applications, and Perspectives. *Critical Reviews in Biotechnology*, **38**, 455-468. <https://doi.org/10.1080/07388551.2017.1368446>
- [11] 刘娅, 陈金全, 杨子月, 等. 纳米二氧化钛缓解镉胁迫下小麦幼苗生长及生理变化[J]. 环境工程, 2021, 39(5): 184-189+195.
- [12] 郑泽其, 李剑涛, 吴佳妮, 等. 二氧化钛纳米颗粒对玉米幼苗吸收镉及其植物毒性的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(6): 1217-1224. <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0535>
- [13] 朱志勇, 郝玉芬, 李友军, 等. 镉对小麦旗叶叶绿素含量及籽粒产量的影响[J]. 核农学报, 2011, 25(5): 1010-1016.
- [14] 范铭, 陶月, 郭荣慧, 等. 铅和镉对洋甘菊幼苗叶绿素含量的影响[J]. 中国林副特产, 2021, 26(2): 16-18.
- [15] 刘爽, 郭雪莲, 郑荣波, 等. 纳米二氧化钛对浮萍生长和生理特征的影响[J]. 生态毒理学报, 2021(6): 234-243.
- [16] 李博, 陶功胜, 谢寅峰, 等. 纳米 TiO₂ 对髯毛箬竹光合作用日变化的影响[J]. 西北林学院学报, 2012, 27(1): 35-39.
- [17] 林兵, 武胜利, 管文轲, 等. 胡杨叶片的胞间 CO₂ 浓度及气孔和非气孔限制的探究[J]. 湖北农业科学, 2021, 60(13): 87-92.
- [18] 邓思涵. 不同类型叶面铁肥阻控水稻富集镉的研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南农业大学, 2019.
- [19] 闫湘, 涂成, 王曼如. 有益元素钛的植物营养学研究进展[J]. 中国农学通报, 2017, 33(27): 33-36.