

## 作者:

Yongbo Dan<sup>1,2</sup>, Weilan Zhang<sup>3</sup>, Xingmao Ma<sup>2,3</sup>, Honglan Shi<sup>1,2</sup>, Chady Stephan<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Missouri University of Science and Technology

<sup>2</sup> Center for Single Nanoparticle, Single Cell, and Single Molecule Monitoring (CS<sup>3</sup>M), Missouri University of Science and Technology

<sup>3</sup> Department of Civil and Environmental Engineering, Southern Illinois University

<sup>4</sup> PerkinElmer, Inc.

## SP-ICPMS 对西红柿吸收金纳米颗粒的表征

### 介绍

伴随着工程纳米材料在各个不同产品和过程的使用不断增加，人们开始对纳米颗粒（ENPs）的释放对环境 and 人类健康造成的影响产生了担心。要研究纳米颗粒（ENPs）对环境的影响，就必须探索纳米颗粒（ENPs）如何通过在水和土壤中的迁徙而被植物吸收的。如果纳米颗粒 ENPs 最终为食品作物所吸收，那么人类就直接面临 ENPs 释放造成的影响。

研究团队研究的是如何准确测定植物吸收的单颗粒 ENPs，在具体实验过程中，样品制备成该研究的最大的挑战。就我们所知，目前的样品制备技术局限性在于，一旦纳米颗粒 ENPs 进入植物组织它的浓度及特性就不受控制，因为它们主要是依靠酸来溶解的。该技术的缺陷可以通过甄选合适的提取方法并结合单颗粒 ICPMS（SP-ICP-MS）技术来避免，SP-ICP-MS 可最大程度保留颗粒尺寸信息，并在短时间内分析大量样品。同时获得粒度、浓度和粒度分布等信息。

这项研究工作的目标是开发一种从植物中提取其吸收的纳米颗粒 ENPs 的程序并借助单颗粒等离子体质谱仪进行分析。一旦这些步骤可以确定可行，那么它们都会被用于西红柿摄取金 (Au) 纳米颗粒含量的测定，这里介绍的内容有更加深入的研究可见参考文献<sup>1</sup>。

## 实验部分

### 样品制备

番茄植物从种子种植，生长 29 天后，将幼苗浸没在装陈有不同浓度的 40 nm 的金纳米颗粒 (nanoComposix™, 圣迭戈, 加利福尼亚州, USA) 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 容器里四天后收获用于分析。收获后，植物枝条用去离子水洗涤三次，然后切成小块均质化于 8 ml 浓度为 2 mM 柠檬酸盐缓冲溶液中。均质后加入 2 ml Macroenzyme R-10 (bioWORLD™, 都柏林, 俄亥俄州, 美国)，在 37 度水浴震荡 24 小时。再静置 1 小时，取上清液 0.1ml 并用去离子水稀释 100 倍上 SP-ICP-MS 分析。质控和校准空白制备方法随样品操作，同时在植物提取液里添加金纳米颗粒测其加标回收。

### 测试条件

所有分析测试工作都在珀金埃尔默 NexION® 300D /350 D ICP-MS 上完成，应用了 Syngistix™ 软件内置的纳米应用模块 (珀金埃尔默部件号 N8140309)。仪器参数见表 1 所示。单颗粒的工作曲线和溶解金元素的含量工作曲线都建立了。其中金 (Au) 纳米颗粒标准曲线是采用 30, 50, 80, 和 100nm 柠檬酸盐稳定的金纳米颗粒 (nanoComposix™, 圣迭戈, 加利福尼亚州, USA)，为了最大限度提高其分析灵敏度，看到最小的颗粒，对仪器进行了优化，选择最高灵敏度的金 197 同位素进行分析。

表 1. NexION 300/350D 仪器分析参数

参数	数值
雾化器	玻璃同心
雾化器流量	1.08 L/min
雾室	Baffled Cyclonic 玻璃
射频功率	1600 W
分析物	Au
离子质量	197 amu
驻留时间	0.1 ms
切换时间	0 ms
采样时间	100 s
采集数据点	1000000/样品
Au 密度	19.3 g/cm <sup>3</sup>

## 结果与讨论

在进行分析前，基础植物研究的结果表明，40 nm 金纳米颗粒在其浓度低至 1000 颗粒 NPs/毫升也可以精确地测定。确定金纳米颗粒最低检测限是至关重要的，由于在植物组织里的金纳米颗粒的浓度是未知的。

为了评估消化酶对金纳米颗粒的影响，我们对 50 nm 的金 (Au) ( $2.05 \times 10^5$  NPs/mL) 纳米颗粒采用 Macroenzyme R-10 进行了稳定处理。图 1 给出了所得到的颗粒尺寸分布，所得到的 50 nm 颗粒浓度达到  $1.81 \times 10^5$  NPs/mL，回收率达到 88.3 %。结果显示，经过处理后，酶消解过程不影响粒径分布。

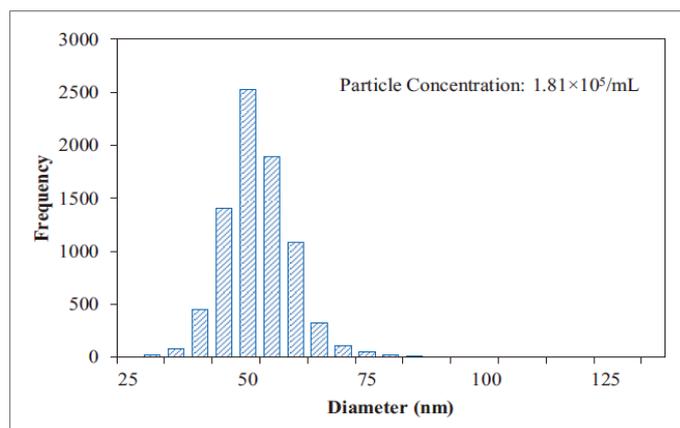


图 1. 酶处理过的 50 nm 金纳米颗粒的粒径分布直方图

为了真实测得并展示作物里金 (Au) 纳米颗粒的分布，我们进行了一系列的测试工作，测试结果如图 2 所示。首先，我们测定了用于处理金 (Au) 纳米颗粒的 2 mM 柠檬酸盐缓冲溶液中的金 (Au) 纳米颗粒的含量；结果在图 2a 所示，出现了 2 个随机的离子强度，但是没有纳米颗粒物，所以用于处理的缓冲盐溶液不会带来影响。

紧接着，我们对没有浸入金纳米颗粒的同批次栽培植物进行了分析，正如分析试剂空白一样，只有两个随机的离子强度峰，如图 2b 所示，同样不会带入纳米颗粒影响。最后，我们将浓度  $4.7 \times 10^4$  NPs/mL 的 100 nm 金 (Au) NPs 加入到没有浸入过金纳米颗粒的植物的消解液中。结果显示如图 2c 所示。然后通过 2d 图我们能很容易看到金 (Au) 纳米颗粒的在 100 nm 的分布；实验结果表明，无论是植物酶还是植物本身，都不会对金 (Au) 纳米颗粒含量测定带来较大影响。

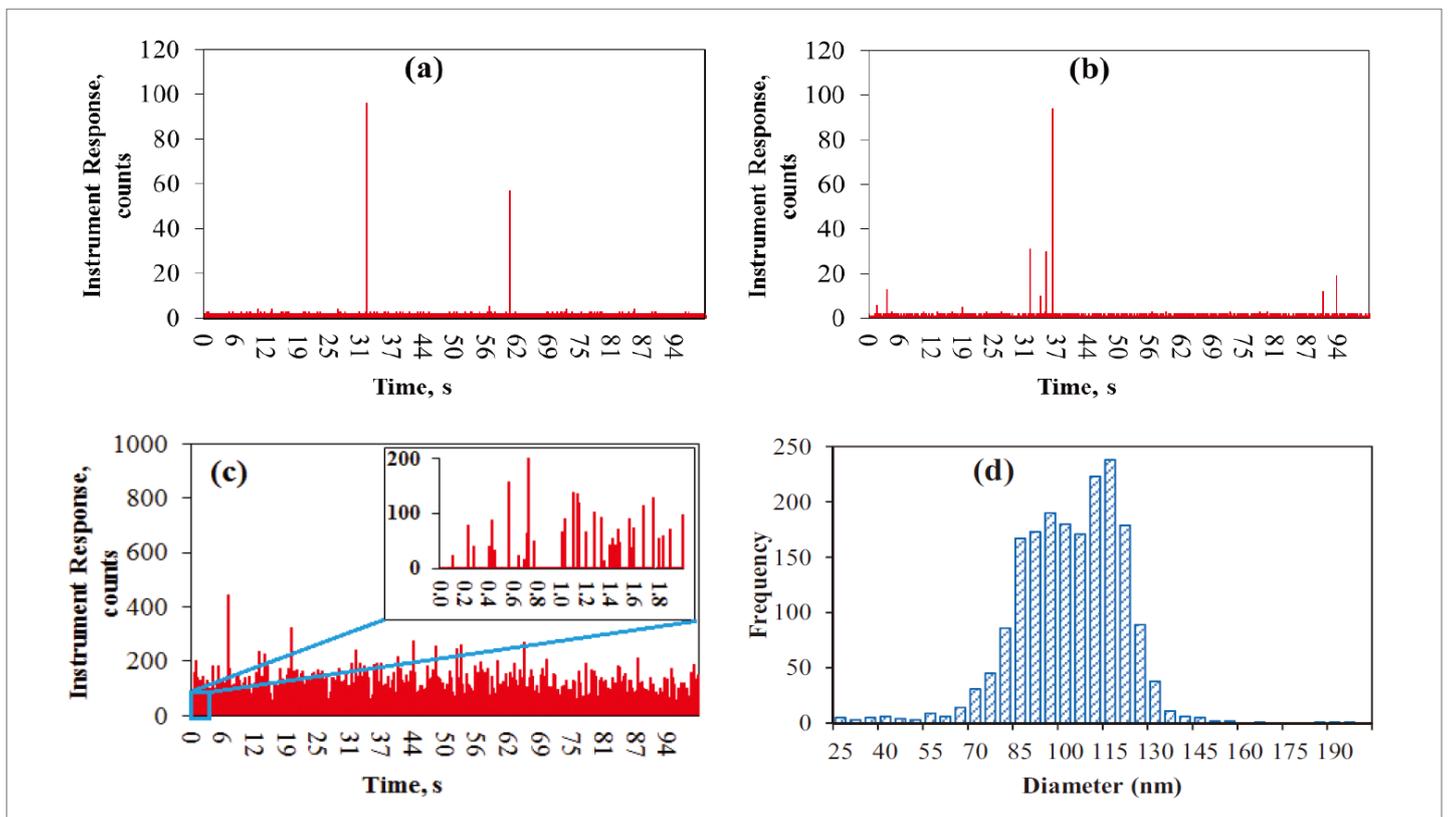


图2. (a) 试剂空白的原始数据 (试剂空白: 2 mM 柠檬酸的酶溶液, 没有植物组织和 Au 纳米颗粒); (b) 没有 Au 纳米颗粒暴露的对照植物的原始数据; (c) 加入  $4.7 \times 10^4$  /mL 100 nm Au 纳米颗粒的对照植物样品的空白数据; (d) 加入  $4.7 \times 10^4$  /mL 100 nm Au 纳米颗粒的对照植物样品的颗粒分布直方图。

接着, 我们对浸入在 40 nm Au NPs 浓度为 0.2 mg/L 溶液里 4 天的西红柿作物进行了消解和分析, 分析结果如下图所示, 图 3a 和 3b 显示了作物对 Au 纳米颗粒的吸收, 图 3c 显示了不同粒度 Au 纳米颗粒分布, 该分布集中在 40 nm 中心附近, 符合统计分布理论。最后, 在相同的植物消解液中加入浓度

为  $4.7 \times 10^4$  NPs/mL 的 100 nm 的金纳米颗粒, 不同粒度 Au 纳米颗粒分布如图 3d 所示。从两图我们可以发现, 两种粒径分布都是分别集中于 40 nm 和 100 nm 附近, 而且比较会发现, 100 nm 的颗粒出现频率比 40 nm 的高。

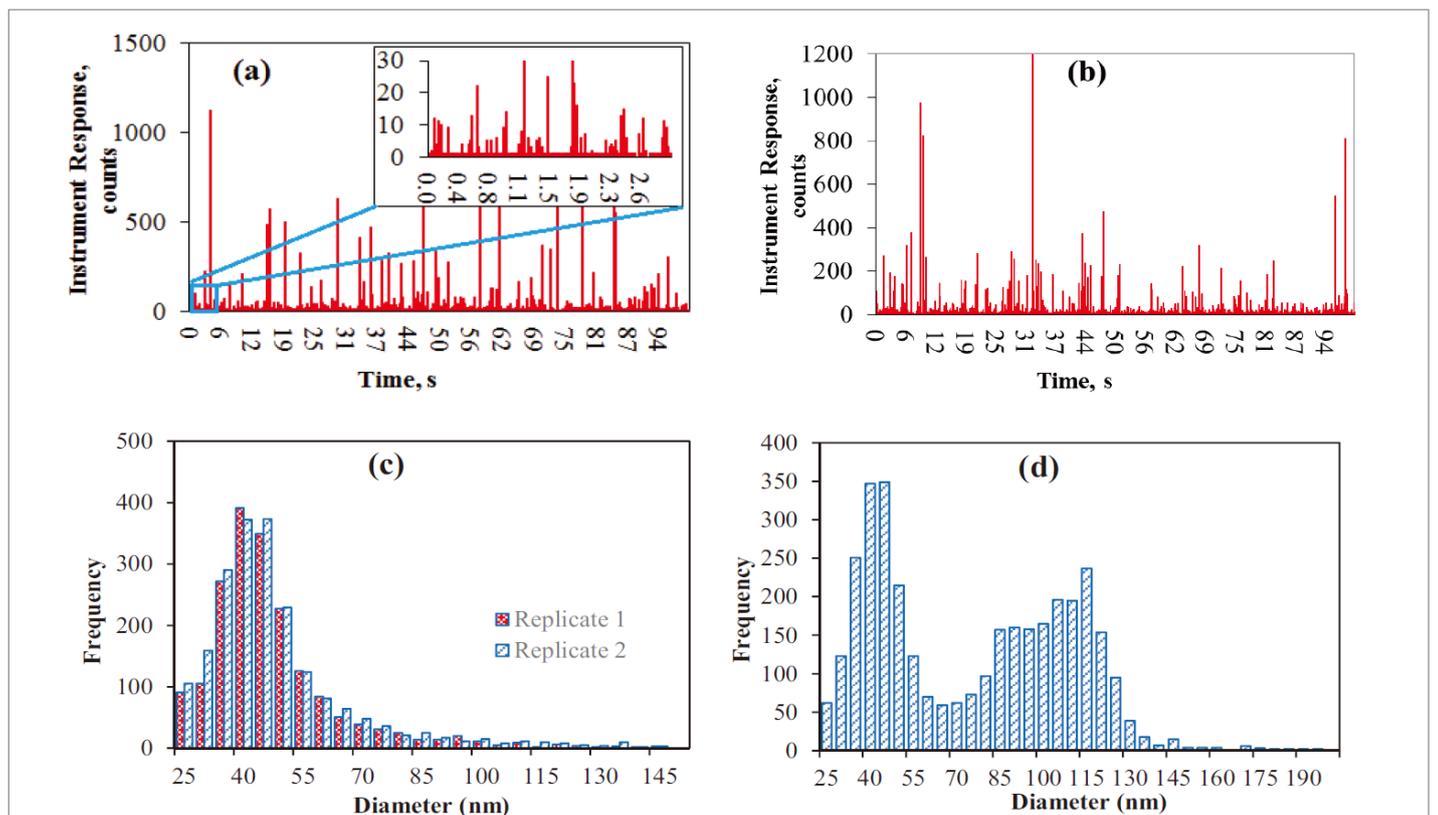


图3. (a) 和 (b) 暴露在 5 mg/L 40 nm Au 纳米颗粒 4 天的西红柿植物的重复原始数据; (c) 图 4 (a) 和 (b) 的暴露在 5 mg/L 40 nm Au 纳米颗粒的西红柿植物的颗粒分布直方图; (d) 在暴露在 5 mg/L 40 nm Au 纳米颗粒的西红柿植物中加入  $4.7 \times 10^4$  /mL 100 nm Au 纳米颗粒的粒径分布直方图。

## 结论

这项研究结果表明西红柿可以吸收 NPs, SP-ICP-MS 能够准确检测纳米颗粒的分布和大小。酶消解处理可以分解植物组织而不溶解 Au 纳米颗粒, 从而使 SP-ICP-MS 得以分析最终结果。结合酶消化和 SP-ICP-MS, 允许对部分或者整个植物芽进行分析, 使植物吸收 NPs 分析变得快速、轻松。

## 参考文献

1. Yongbo Dan, Weilan Zhang, Runmiao Xue, Xingmao Ma, Chady Stephan, Honglan Shi, 2015, "Characterization of Gold Nanoparticles Uptake by Tomato Plants Using Enzymatic Extraction Followed by Single Particle Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Analysis", Environmental Science and Technology, 49(5):3007-3014.

**珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司**  
地址：上海张江高科技园区张衡路 1670 号  
邮编：201203  
电话：021-60645888  
传真：021-60645999  
[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)



欲获悉全球办事处的完整清单, 请登录 [www.perkinelmer.com/ContactUs](http://www.perkinelmer.com/ContactUs)

版权所有©2020 珀金埃尔默公司。保留所有权力。PerkinElmer®是珀金埃尔默公司的注册商标。所有其他商标属于相应所有者的财产。