

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第1期

Vol.36 No.1

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年夏季典型光化学污染过程中长三角典型城市O ₃ 来源识别	李浩, 李莉, 黄成, 安静宇, 严茹莎, 黄海英, 王杨君, 卢清, 王倩, 楼晟荣, 王红丽, 周敏, 陶士康, 乔利平, 陈明华(1)
厦门冬春季大气VOCs的污染特征及臭氧生成潜势	徐慧, 张晗, 邢振雨, 邓君俊(11)
近10年海南岛大气NO ₂ 的时空变化及污染物来源解析	符传博, 陈有龙, 丹利, 唐家翔(18)
稻草烟尘中有机碳/元素碳及水溶性离子的组成	洪蕾, 刘刚, 杨孟, 徐慧, 李久海, 陈惠雨, 黄柯, 杨伟宗, 吴丹(25)
气相色谱-脉冲氦离子化检测法(GC-PDHID)分析大气中分子氢(H ₂)浓度	栾天, 方双喜, 周凌晔, 王红阳, 张根(34)
小浪底水库影响下的黄河花园口站和小浪底站pCO ₂ 特征及扩散通量	张永领, 杨小林, 张东(40)
夏季中国东海生源有机硫化物的分布及其影响因素研究	李江萍, 张洪海, 杨桂朋(49)
基于Landsat 8影像估算新安江水库总悬浮物浓度	张毅博, 张运林, 查勇, 施坤, 周永强, 王明珠(56)
温瑞塘河流域水体污染时空分异特征及污染源识别	马小雪, 王腊春, 廖玲玲(64)
人类活动影响下水化学特征的影响: 以西江中上游流域为例	于爽, 孙平安, 杜文越, 何师意, 李瑞(72)
太湖梅梁湾不同形态磷周年变化规律及藻类响应研究	汪明, 武晓飞, 李大鹏, 李祥, 黄勇(80)
鄱阳湖沉积物可转化态氮分布特征及其对江湖关系变化的响应	沈洪艳, 张绵绵, 倪兆奎, 王圣瑞(87)
影响浑太河流域大型底栖动物群落结构的环境因子分析	李艳利, 李艳粉, 徐宗学(94)
水华生消过程对巢湖沉积物微生物群落结构的影响	刁晓君, 李一葳, 王曙光(107)
蓝藻水华聚集对水葫芦生理生态的影响	吴婷婷, 刘国锋, 韩士群, 周庆, 唐婉莹(114)
汞在小浪底水库的赋存形态及其时空变化	程柳, 毛宇翔, 麻冰涓, 王梅(121)
三峡库区典型农田小流域土壤汞的空间分布特征	王娅, 赵铮, 木志坚, 王定勇, 余亚伟(130)
三峡库区农林复合小流域水体汞的时空变化特征	赵铮, 王娅, 木志坚, 王定勇(136)
环境条件对三峡库区消落带土壤中邻苯二甲酸二丁酯向上覆水静态迁移释放的影响	宋娇艳, 木志坚, 王强, 杨志丹, 王法(143)
三峡库区消落带土壤中溶解性有机质(DOM)吸收及荧光光谱特征	高洁, 江韬, 李璐璐, 陈雪霜, 魏世强, 王定勇, 闫金龙, 赵铮(151)
舟山渔场有色溶解有机物(CDOM)的三维荧光-平行因子分析	周倩倩, 苏荣国, 白莹, 张传松, 石晓勇(163)
太原市小店污灌区地下水中多环芳烃与有机氯农药污染特征及分布规律	李佳乐, 张彩香, 王焰新, 廖小平, 姚林林, 刘敏, 徐亮(172)
厦门杏林湾水系表层沉积物中PAHs分析与风险评估	程启明, 黄青, 廖祯妮, 苏丽, 刘兴强, 唐剑锋(179)
两种不同的地下水污染风险评价体系对比分析: 以北京市平原区为例	王红娜, 何江涛, 马文洁, 许真(186)
大冶湖滨岸带重金属水-土迁移特征与风险评价	张家泉, 李秀, 张全发, 李琼, 肖文胜, 王永奎, 张建春, 盖希光(194)
铁盐絮凝法从阳宗海湖水中除砷研究与现场扩大试验	陈景, 张曙, 杨项军, 黄章杰, 王世雄, 王莞, 韦群燕, 张艮林, 肖军(202)
铋银氧化物混合物高效氧化降解四溴双酚A的研究	陈满堂, 宋洲, 王楠, 丁耀彬, 廖海星, 朱丽华(209)
一种纳米级不定形碳对水中四环素的吸附研究	吴亦潇, 李爱民, 汪的华, 张维昊(215)
磁性壳聚糖衍生物对阴离子染料的吸附行为	张聪璐, 胡筱敏, 赵研, 苏雷(221)
腐殖酸-高岭土复合体形成机制及对三氯乙烯的吸附	朱晓婧, 何江涛, 苏思慧(227)
降温过程对ANAMMOX工艺城市污水处理系统中微生物群落的影响	赵志瑞, 苗志加, 李铎, 崔丙健, 万敬敏, 马斌, 白志辉, 张洪勋(237)
FISH-NanoSIMS技术在环境微生物生态学上的应用研究	陈晨, 柏耀辉, 梁金松, 袁林江(244)
微囊藻毒素-LR对恶臭假单胞菌细胞活性和表面特性的影响	邓庭进, 叶锦韶, 彭辉, 刘芷辰, 刘则华, 尹华, 陈烁娜(252)
微生物除臭剂的筛选、复配及其除臭条件的优化	曾苏, 李南华, 盛洪产, 贺琨, 胡子全(259)
舟山青浜岛水体及海产品中有机氯农药的分布和富集特征	张泽洲, 邢新丽, 顾延生, 桂福坤, 祁士华, 黄焕芳, 瞿程凯, 张莉(266)
四川凉山藏彝青少年头发中多氯联苯污染水平的研究	周莹, 孙一鸣, 金军, 雷建容, 秦贵平, 何雪珠, 林允静(274)
铜、毒死蜱单一与复合暴露对蚯蚓的毒性作用	徐冬梅, 王彦华, 王楠, 饶桂维(280)
外源硒对黄瓜抗性、镉积累及镉化学形态的影响	熊仕娟, 刘俊, 徐卫红, 谢文文, 陈蓉, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体(286)
厦门市道路灰尘中铂族元素的污染特征	洪振宇, 洪有为, 尹丽倩, 陈进生, 陈衍婷, 徐玲玲(295)
洋河流域不同土地利用类型土壤硒(Se)分布及影响因素	商靖敏, 罗维, 吴光红, 徐兰, 高佳佳, 孔佩儒, 毕翔, 程志刚(301)
不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究	吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 吕宏虹, 苏翠翠, 孔德超(309)
畜禽粪便有机肥中Cu、Zn在不同农田土壤中的形态归趋和有效性动态变化	商和平, 李洋, 张涛, 苏德纯(314)
华南某市生活垃圾组成特征分析	张海龙, 李祥平, 齐剑英, 陈永亨, 方建德(325)
生物沥浸耦合类Fenton氧化调理城市污泥	刘昌庚, 张盼月, 蒋娇娇, 曾成华, 黄毅, 徐国印(333)
基于平面波导型荧光免疫传感器的双酚A检测适用性研究	徐玮琦, 张永明, 周小红, 施汉昌(338)
一种新型“Turn-on”荧光探针用于硫化氢可视化检测	刘春霞, 马兴, 魏国华, 杜宇国(343)
典型黄土区油松树干液流变化特征分析	张涵丹, 卫伟, 陈利顶, 于洋, 杨磊, 贾福岩(349)
利用巨藻发酵产氢气与挥发性有机酸的研究	赵晓娟, 范晓蕾, 郭荣波, 薛志欣, 杨智满, 袁宪正, 邱艳玲(357)
人工纳米颗粒在水体中的行为及其对浮游植物的影响	李曼璐, 姜玥璐(365)
《环境科学》征订启事(251) 《环境科学》征稿简则(294) 信息(236, 243, 273, 300)	

人工纳米颗粒在水体中的行为及其对浮游植物的影响

李曼璐^{1,2}, 姜玥璐^{1,2*}

(1. 清华大学环境学院, 北京 100084; 2. 清华大学深圳研究生院海洋科学与技术学部深圳市近海动力环境演变重点实验室, 广东 518055)

摘要: 人工纳米颗粒(engineered nanoparticles, ENPs)因其特殊的尺寸效应及良好的光学、磁学等性质,已被广泛应用于医药、生物成像以及工业产品等领域。在生产、使用和排放的过程中,ENPs通过不同途径不可避免地进入水体,因此ENPs在水体中的行为和生物安全性也引起了人们的极大关注。在水生生态系统中,浮游植物作为初级生产者,为自身以及其他营养级生物提供营养物质、能量和氧气,因此受到ENPs的影响是难以估算的。近年来已有大量的研究证实ENPs对生物有毒性效应,但ENPs进入浮游植物体内的机制以及ENPs在浮游植物体内的生物运输和转化的报道较少,并且这方面的机制仍不甚明确。本文重点介绍了纳米材料进入水体的途径,在水体中的行为以及对浮游植物的生物效应的最新研究进展,但这方面的机制研究需要进一步深入。

关键词: 人工纳米颗粒; 浮游植物; 环境行为; 生物效应; 水生生态系统

中图分类号: X131; X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)01-0365-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.01.049

Behaviors of Engineered Nanoparticles in Aquatic Environments and Impacts on Marine Phytoplankton

LI Man-lu^{1,2}, JIANG Yue-lu^{1,2*}

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Shenzhen Key Laboratory for Coastal Ocean Dynamic and Environment, Institute of Ocean Science and Technology, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Engineered nanoparticles (ENPs) have shown invaluable societal benefits and applications in drug targeting, biological imaging and industrial products. ENPs enter the water body through various paths during the processes of production, usage and emission, therefore the behavior and the biosafety of ENPs in water bodies have attracted increasing attention. As the primary producer of ecosystems, phytoplankton provide nutrients, energy and oxygen for both themselves and organisms at higher trophic levels in the aquatic ecosystems. These primary producers may be exposed to the biological and unpredictable effects of this emergent pollutant to the aquatic ecosystems. Numerous studies have proved the toxic effects of ENPs on phytoplankton, but the mechanisms of entry into the aquatic organisms as well as the stability, fate and biotransformation in phytoplankton still remain unclear. Here, we present a review of the pathways of ENPs entering the water, the subsequent behavior and biological effects of ENPs on phytoplankton with an emphasis on latest findings and current knowledge. Future research and endeavors shall focus further on the understanding of mechanisms, fate and transport of ENPs in the aquatic ecosystems.

Key words: engineered nanoparticles (ENPs); phytoplankton; environmental behavior; biological effect; aquatic ecosystems

人工纳米颗粒(ENPs)是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100 nm)的人工材料^[1],已被广泛地应用于电子工业、生物医药、化妆品、环境修复及材料科学等不同领域^[2]。通过人类活动进入大气的ENPs可随大气环流进行迁移扩散,并可随着大气沉降等活动沉降至地面或水面进行交换;进入土壤的ENPs,则在土壤中通过地表/地下径流等途径迁移扩散/渗透进入水体,或通过吸收和积累等途径进入陆生生物体内^[3]。因此,水体是ENPs的主要最终归宿(图1),其在水体中的行为和生物安全性也引起了人们的极大讨论与关注。

浮游植物是水体中重要的初级生产者,其光合作用占据全球的二分之一^[4],因此,浮游植物的生

长状况对更高营养级的生物、水生态系统,乃至全球地化循环都有着至关重要的作用。越来越多的研究表明,ENPs能直接或间接对浮游植物的生长、生理及基因各个水平产生重要影响。

1 ENPs在水体中的行为

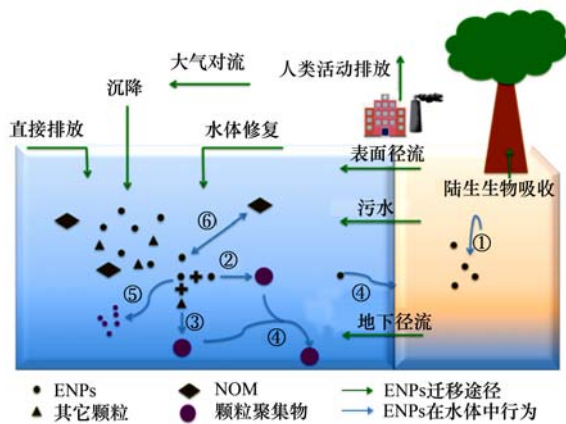
ENPs进入水体后,呈胶体悬浮或聚集成更大的

收稿日期: 2014-05-30; 修订日期: 2014-08-22

基金项目: 清华大学自主科研计划项目(20131089253); 清华大学深圳研究生院青年科研基金项目(QN20130015); 深圳市近海动力环境演变重点实验室项目(ZDSY20130402163735964)

作者简介: 李曼璐(1992~),女,博士研究生,主要研究方向为浮游植物毒理生态学, E-mail: ml-li13@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: jiang.yuelu@sz.tsinghua.edu.cn



①浸出; ②自聚集; ③异聚集; ④沉积; ⑤溶解; ⑥与 NOM 作用

图 1 ENPs 的迁移途径及其行为

Fig. 1 Transport pathways and behavior of ENPs

颗粒^[5], 其行为部分遵循传统的力学理论, 如 Smoluchovsky's 方程和 DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 胶体稳定理论^[6]. 但是利用 DLVO 的胶体稳定理论只能半定量地解释纳米材料的聚集和沉积现象, Petosa 等^[7]的综述预示了非胶体稳定行为 (non-DLVO behavior) 在自然环境中广泛存在的可能性. ENPs 在水体中除了受到物理因子 (如温度、离子强度、粒径和浓度等) 的影响, 同时也受其它因素, 如 ENPs 本身的表面性质、环境中天然有机物 (natural organic matter, NOM) 以及与其他污染物相互作用的影响. 因此, ENPs 在水环境中的行为规律较为复杂, 主要包括 浸出 (leaching)、自聚集 (homoaggregation)、异聚集 (heteroaggregation)、沉积 (deposition)、溶解 (dissolution) 和与 NOM 的相互作用等 (图 1).

1.1 浸出

排入土壤的 ENPs 在微生物的分解作用和其它外界条件下, 会以聚集物或颗粒的形式随雨水冲刷、离子浓度骤降、氧化还原点位变化或是离子吸附等过程从土壤或底泥浸出到孔隙水中^[8], 最终随径流进入水体. Henderson 等^[9]发现, 淹水条件下, 土壤中的胶体-纳米颗粒结合态的磷更倾向于被释放到水体中.

1.2 自聚集

根据 DLVO 胶体稳定理论预测, 水体中 ENPs 最终会相互碰撞并聚集, 这个过程称为自聚集. 自聚集速率随静电能障的增加而减小, 因此不同的 pH 和离子强度可以通过影响静电能障而改变自聚集的速率. Cornelis 等^[8]在其综述中通过模拟纳米 TiO₂ 自聚集速率随不同 pH 和离子强度的变化, 发现当

环境的 pH 越接近 ENPs 的零电点, 离子强度越接近电解质的临界凝聚浓度, 纳米 TiO₂ 自聚集的速率越快. 天然地表水的 pH 一般在 6~9 之间, 因此当 ENPs 的等电点在 6~9 之间时, 颗粒之间就容易因自聚集而沉降^[3].

1.3 异聚集

异聚集是指 ENPs 与环境其它物质或是其它种类的 ENPs 发生聚集的现象, 发生的频率要显著高于自聚集^[8]. Unrine 等^[10]的研究发现, 自然环境中异聚集比自聚集更容易发生, 且多数是和有机物质发生. 纳米金属颗粒往往通过改变覆盖在表面的无机物或有机物 (如柠檬酸盐、半胱氨酸) 或表面活性剂, 控制纳米颗粒表面的结构和状态, 从而改变纳米颗粒的聚集程度^[11]. 例如, PVP 覆盖的 Ag 纳米颗粒比阿拉伯胶覆盖的 Ag 纳米颗粒更易产生异聚集^[10].

1.4 沉积

ENPs 通过布朗运动或直接捕获粘附于其它物质表面或由于重力而沉降的过程, 称为沉积. 当 ENPs 聚集物的粒径大于 1 μm 时, 较容易发生重力沉降^[12]. 粘附过程则类似于一个小颗粒与另一个粒径比其大得多的颗粒发生异聚集的过程. 沉积和聚集是两个联系紧密的过程, 因此纳米颗粒的沉积也受到粒径、浓度、水体性质、流速及表面性质等因素的影响. Chen 等^[13]通过动态光散射和石英晶体微天平观测不同电解质浓度下富勒烯 (C₆₀) 的沉积速率, 发现 C₆₀ 的沉积速率随电解质浓度的增加而增加, 但当电解质浓度接近或超过临界凝聚浓度时, 沉积速率骤降.

1.5 溶解

除聚集、沉积等现象, ENPs 进入水体后还会溶解. 一方面, ENPs 的溶解会降低颗粒本身在环境中的持久性和长期的生物可利用性^[14]; 另一方面, ENPs 的溶解释放到环境中的有毒离子, 可能对生物产生毒性风险^[15]. 溶解的速率和程度同样受到许多因素的影响, 如温度、压强、pH、ENPs 的大小、可溶性以及环境中其它物质 (如 NOM、金属离子螯合剂等) 的存在等^[16]. Zhang 等^[17]通过研究 3 种不同粒径的纳米 Ag 在不同浓度下的离子释放动力学变化, 发现粒径越小, 初始浓度越高的纳米 Ag 溶解速率越快, 并且程度越高.

1.6 与 NOM 的相互作用

NOM 普遍存在于水生生态系统中, 一方面, NOM 可以通过在 ENPs 表面包裹负电荷和空间排斥

作用,增加纳米颗粒的稳定性;另一方面,NOM 还可能通过一些其它的机制,如桥连作用(bridging)^[18]和“珍珠串联”方式(pearls-on-a-string formation)^[19]来降低纳米颗粒的稳定性.此外,NOM 中存在大量金属离子配位点,能与 ENPs 释放的金属离子配位,减少金属离子在环境中的积累,从而间接地改变纳米颗粒对生物的影响^[20].

越来越多的学者认为 NOM 可能是降低 ENPs 毒性的一个重要机制之一,尤其在营养条件受到限制的情况下^[21].例如,富里酸在淡水中能降低纳米二氧化钛对生物的毒性^[22];藻类在 ENPs 存在的条件下会增加胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)的分泌,可能通过吸附 ENPs 释放的有毒金属离子以减少其毒性作用^[21, 23].

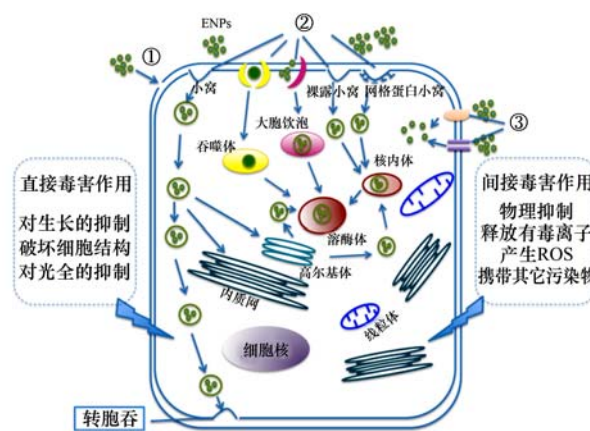
2 ENPs 对浮游植物的生物效应

2.1 ENPs 进入浮游植物细胞的途径

细胞壁是 ENPs 与浮游植物接触的第一场所,也是防止 ENPs 进入细胞内部的第一道屏障.高等植物和浮游植物的细胞壁都是由纤维素构成,比较特别的是浮游植物的细胞壁还有糖蛋白和多糖,而硅藻的细胞壁还含有水合二氧化硅.植物细胞壁上存在直径不等的孔径(一般 < 10 nm)^[24],因此理论上只能允许直径小于细胞壁孔径的 ENPs 或 ENPs 聚合物进入^[25].但越来越多的研究表明 ENPs 穿透细胞壁的能力主要依赖其表面性质,ENPs 甚至能穿透孔径小于其直径的细胞壁^[26].Chen 等^[27]发现亲水性富勒烯[C₆₀(OH)₂₀,直径≤24 nm]能穿过洋葱细胞的细胞壁并进入细胞质,而疏水性富勒烯(C₇₀,直径为 18.2 ~ 100 nm)只能悬浮在细胞壁和细胞膜之间的有机聚合物中,因此也有理由推断 ENPs 的表面性质对其进入浮游植物细胞也有着重要影响.在某些特殊时期,如细胞复制时,细胞壁的通透性会发生变化,新合成的胞壁渗透性增加^[28].此外,当细胞与 ENPs 相互作用时,ENPs 会诱导细胞壁产生直径更大的孔隙,从而影响进入细胞的 ENPs 的大小^[25].一般地,对于没有细胞壁,粒径范围在 20 ~ 50 nm 的吸收速率最快,并且表面带正电的颗粒被吸收的效率更高^[29].有意思的是,在 Röhder 等^[30]的实验中,发现有细胞壁和无细胞壁的 *Chlamydomonas reinhardtii* 对纳米 CeO₂ 颗粒的敏感度并无明显差异,意味着细胞壁在藻类对纳米颗粒的防御上可能起着相对次要的作用.

如图 2 所示,ENPs 一旦穿过细胞壁,ENPs 将与

细胞膜相互作用:①当 ENPs 粒径足够小,就可能直接通过细胞膜进入细胞;②大部分 ENPs 通过内吞作用进入细胞,其中通过网格蛋白小窝(clathrin-coated pits)或裸露小窝(uncoated pits)进入细胞的 ENPs 将被转移到溶酶体中,而随小窝(caveolae)进入细胞的 ENPs 则会转移到内质网、高尔基体上,或是发生转胞吞作用(transcytosis)而避免被降解^[31, 32],也有的 ENPs 通过大胞饮(macropinocytosis)进入细胞,而较大的颗粒/聚集物(直径 > 0.5 μm)则可通过吞噬作用进入细胞(phagocytosis)^[29];③此外,ENPs 还可能通过镶嵌蛋白载体和离子通道通过细胞膜^[25];④或损伤细胞膜的完整性,多项研究发现,纳米颗粒与细菌细胞膜的接触可能改变膜的孔隙度,从而促进 ENPs 进入细胞^[33, 34],类似的机制可能也存在于浮游植物细胞中.Wang 等^[24]利用量子点良好的发光性质,证实了量子点 CdTe(粒径范围 88.9 nm ± 13.1 nm)确实进入 *Ochromonas danica* 细胞内部并聚集,并通过 6 种抑制剂证明了大胞饮是 CdTe 进入该细胞的主要途径,但在该实验中并未发现明显的毒性作用.ENPs 进入到细胞内部,就可能与多种细胞器结合,干扰代谢过程而造成更严重的细胞损伤.



①细胞壁直接进入;②内吞作用;
③载体蛋白和离子通道;修改自文献[31]

图2 ENPs 进入浮游植物的途径及对浮游植物的直接和间接致毒机制

Fig. 2 Pathways of ENPs entering the phytoplankton and the direct and indirect toxication mechanisms

2.2 ENPs 对浮游植物的直接毒性效应

2.2.1 对生长的抑制

绝大多数 ENPs 都会对浮游植物的生长造成明显影响,影响程度随浮游植物种类、ENPs 种类、粒径、表面性质以及剂量发生变化.在 Sadiq 等^[35]用纳米 Al₂O₃ (< 50 nm)同时对 *Scenedesmus* sp. 和

Chlorella sp. 进行胁迫,结果显示它们 72 h EC_{50} 分别是 $39.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $45.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 相比之下,粒径更大的 Al_2O_3 颗粒 ($< 5 \mu\text{m}$) 的毒性效应则更小 (72 h EC_{50} 分别是 $100.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $110.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 类似的结论在 Clément 等^[36] 的研究中也得到验证. 对于不同种的 ENPs, Miller 等^[37] 分别用纳米 TiO_2 和纳米 ZnO 同时对 *Dunaliella tertiolecta*、*Isochrysis galbana*、*Skeletonema marinoi* 和 *Thalassiosira pseudonana* 进行毒性实验,发现纳米 TiO_2 对这 4 种藻的生长几乎没有影响,而纳米 ZnO 则会明显抑制它们的生长. Castro-Bugallo 等^[38] 分别用纳米 ZnO

和纳米 Y_2O_3 对 3 种海洋浮游植物进行胁迫,发现对于细胞较小的藻类 (*Phaeodactylum tricornutum* 和 *Tetraselmis suecica*), 分裂速率较快而单个细胞的生物量降低 (减少约 40%), 而细胞较大的 *Alexandrium minutum* 则更倾向于降低分裂速率而使生物量不受影响甚至增加,且纳米 ZnO 的毒性效应相对要强于纳米 Y_2O_3 . Van Hoecke 等^[39] 还发现表面被聚乙二醇化的纳米 Au 对 *Pseudokirchneriella subcapitata* 的毒性要小于表面被两性分子包被的纳米 Au. 此外,当纳米 TiO_2 的浓度比较低时,还可能对藻类的生产出现促进作用^[36] (表 1).

表 1 ENPs 对浮游植物的毒性效应¹⁾

Table 1 Toxic effects of ENPs on phytoplankton

纳米材料	ENPs 直径 /nm	测试藻种	EC_{50} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	毒性效应			
				抑制生长	抑制光合	细胞结构受损	氧化应激反应
TiO_2 ^[36, 37, 40~43]	5 ~ 10	<i>Gymnodinium breve</i>	9.7 *	✓	—	—	✓
		<i>Anabaena variabilis</i>	—	—	—	✓	✓
	15	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	10.91 *	✓	—	—	—
	15 ~ 20	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	—	×	—	—	—
		<i>Isochrysis galbana</i>	—	×	—	—	—
		<i>Skeletonema marinoi</i>	—	×	—	—	—
		<i>Thalassiosira pseudonana</i>	—	×	—	—	—
	21	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	2.53 *	✓	—	—	—
	21	<i>Chlamydomonas reinhartii</i>	—	—	—	—	✓
	25	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	11.30 *	✓	—	—	—
	32	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	14.30 *	✓	—	—	—
ZnO ^[37, 38, 41, 44]	20 ~ 30	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	—	✓	—	—	—
		<i>Isochrysis galbana</i>	—	✓	—	—	—
		<i>Skeletonema marinoi</i>	—	✓	—	—	—
		<i>Thalassiosira pseudonana</i>	—	✓	—	—	—
	25	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	—	✓	✓	—	✓
		<i>Tetraselmis suecica</i>	—	×	✓	—	✓
		<i>Alexandrium minutum</i>	—	✓	✓	—	✓
		<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	<0.05 *	✓	—	✓	—
	100	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	1.94 **	✓	—	—	—
	< 50	<i>Scenedesmus</i> sp.	39.35 *	✓	✓	—	—
		<i>Chlorella</i> sp.	45.40 *	✓	✓	—	—
Al_2O_3 ^[35]	20	<i>Chlorella vulgaris</i>	32.28 *	✓	—	✓	—
NiO ^[45]	10 ~ 20	<i>Scenedesmus obliquus</i>	388.1 *	✓	✓	—	—
SiO_2 ^[46]	25	<i>Chlamydomonas reinhartii</i>	—	—	✓	—	×
CeO_2 ^[30]	30 ~ 50	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	—	✓	✓	—	×
Y_2O_3 ^[38]	—	<i>Tetraselmis suecica</i>	—	✓	✓	—	✓
—	—	<i>Alexandrium minutum</i>	—	✓	✓	—	✓
Ag ^[47, 48]	20 ~ 50	<i>Microcystis aeruginosa</i>	—	✓	—	—	—
	50	<i>Chlorella vulgaris</i>	—	✓	✓	—	✓
	—	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	—	✓	✓	—	✓
Au ^[39]	4 ~ 5	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	1.2 ~ 7.5 *	✓	—	—	—
碳纳米管 ^[49]	< 200	<i>Chlorella vulgaris</i>	1.8 **	✓	×	—	—
		<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	20 **	✓	×	—	—
量子点 ^[21, 42, 50]	3.5 ~ 4.5	<i>Chlamydomonas reinhartii</i>	—	—	—	—	✓
	11.69	<i>Chlamydomonas</i> sp.	—	—	✓	—	—
	23	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	—	×	—	—	—

1) ✓ 表示存在, × 表示不存在, — 表示文献中未测定; * 表示暴露时间为 72 h, ** 表示暴露时间为 96 h

2.2.2 对光合的抑制

ENPs 穿透细胞壁和细胞膜,通过图 2 所示途径进入细胞后,直接对浮游植物的光合作用产生影响。许多研究表明,不论是纳米氧化金属(如 Al_2O_3 和 SiO_2) 还是纳米金属(如 Ag),都会引起藻叶绿素含量的减少^[35, 46, 47]。Lin 等^[50]通过测定 CO_2 的消耗量与 O_2 的生成量,发现量子点 CdSe/ZnS 对 *Chlamydomonas* sp. 的光合作用产生明显的抑制作用,当量子点浓度达到 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,氧气的生成率几近于零。Schwab 等^[49]用碳纳米管对 *Chlorella vulgaris* 和 *P. subcapitata* 进行毒性实验时,则发现碳纳米管对受试藻类的光合作用几乎没有影响(表 1)。

2.3 ENPs 对浮游植物的间接毒性效应

2.3.1 物理抑制

以遮蔽效应为例,大量 ENPs 吸附于浮游植物细胞表面,将减少浮游植物可获得的光能,从而抑制其光合作用活性及生长。Schwab 等^[49]用碳纳米管对 *C. vulgaris* 和 *P. subcapitata* 进行胁迫,发现藻类生长的抑制程度与碳纳米管的遮蔽程度呈正相关。不仅如此,大量 ENPs 附着在精细胞表面还将降低海藻的受精成功率,阻碍营养物质的吸收^[25]。

2.3.2 释放有毒的金属离子

纳米金属/金属氧化物主要通过 3 种途径释放有毒离子:以游离状态溶解在培养基中,附着在细胞表面缓慢释放,以及直接进入细胞在胞内释放^[51]。ENPs 对浮游植物的毒性效应是否来自溶出金属离子目前仍存在争议,He 等^[52]和 Miao 等^[23]分别用纳米 Ag 对 *Chattonella marina* 和 *Thalassiosira weissflogii* 进行研究,发现纳米 Ag 对藻类的生长和生存能力的影响主要来自溶出的 Ag^+ ; Franklin 等^[53]也将纳米 ZnO 对 *Selenastrum capricornutum* 的毒性主要归结于溶解产生的 Zn^{2+} 。然而,也有实验表明,当纳米 ZnO 的浓度大于 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,纳米 ZnO 的毒性大于 Zn^{2+} ^[54]。Manzo 等^[44]用不同粒径的 ZnO 颗粒(直径分别为 100 nm 和 200 nm)和 Zn^{2+} 对 *D. tertiolecta* 进行胁迫,发现纳米 ZnO 颗粒对藻类生长产生明显抑制,但这种抑制并不完全归结于释放的 Zn^{2+} 的影响。就目前而言,缺乏更为直接有效的证据证明这些纳米颗粒的毒性是否完全归结于金属离子的释放^[44, 55]。

2.3.3 产生活性氧类(reactive oxygen species, ROS)造成氧化损伤

这是目前被广泛认可的 ENPs(尤其是具有光催化性质的 ENPs,如 TiO_2) 的致毒机制。以 TiO_2 为

例,足够的光能会推动电子从价带迁移到导带,形成单电子和带正电的空穴,这两者能很快地再结合,也能迁移到颗粒表面,在一定条件下,电子和空穴能分别与氧气和氢氧离子/水形成超氧化物和羟基自由基这些外源 ROS^[56]。当外源 ROS 进入细胞后,和质膜上的磷脂等大分子发生反应,可引起脂质过氧化反应而造成细胞膜损伤。关于外源 ROS 引起浮游植物细胞膜损伤的报道较少,Cherchi 等^[40]用 TiO_2 对 *Anabaena variabilis* 进行胁迫,发现其脂质过氧化产物丙二醛含量增加,推测其致毒机制为外源 ROS 的产生。

此外,ENPs 还能诱导浮游植物细胞内 ROS 的产生和聚集^[57],低浓度 ENPs 诱导产生的内源 ROS 能通过细胞内的抗氧化机制(如抗坏血酸盐、维生素 E、抗氧化酶等)将其还原,消除 ROS 毒害。Oukarroum 等^[47]发现纳米 Ag 会增加 ROS 的形成;在基因水平上,Landa 等^[58]在纳米 ZnO 和 TiO_2 对 *Arabidopsis thaliana* 的研究中发现,这两种纳米颗粒能够引起参与氧化应激反应的基因上调;而暴露于高浓度的 ENPs 时,纳米颗粒将抑制抗氧化酶活性,使 ROS 的毒害作用明显^[43, 59](表 1)。

2.3.4 携带其它污染物进入细胞

在真实的环境中,多种污染物往往混合存在,ENPs 和其它污染物的相互作用使得它们在环境中的行为及毒性效应更加复杂,不同材料的纳米颗粒能促进或抑制其它污染物的毒性。含氧化涂层的 ENPs 较易与微量金属离子反应,而疏水的 ENPs 则更易与有机污染物相互作用^[60-62]。研究表明,黑碳能降低敌草隆对绿藻的毒性作用^[63],富勒烯则能降低多种化学物质对水蚤及藻类的毒性^[64],而低浓度的纳米 TiO_2 会降低六价铬对 *Scenedesmus obliquus* 的毒性^[65]。与之相反的是, C_{60} 和纳米 TiO_2 会分别增加菲对 *P. subcapitata* 和浮游动物以及镉和砷对鲤鱼的毒性^[64, 66, 67]。也有一些纳米颗粒对其它污染物的毒性无明显作用,如纳米 Al_2O_3 并不影响六价铬对 *S. obliquus* 的毒性^[65]。

2.4 ENPs 对更高营养级生物的影响

ENPs 可以通过浮游植物进入更高营养级的生物体内,并产生毒性效应。Jarvis 等^[68]用在 ZnO 纳米颗粒中暴露 7 d 后的硅藻 *T. weissflogii* 喂养桡足动物 *Acartia tonsa*,发现不仅 *T. weissflogii* 的生长受到抑制,*A. tonsa* 的生殖力和存活率也大大降低。Gilroy 等^[69]通过研究纳米 Au 在浮游植物 *Ankistrodesmus falcatus* 和浮游动物 *Daphnia magna*

中的行为,发现 *D. magna* 既能直接从水中摄取,也能通过吸附/吸收了纳米 Au 的浮游植物吸收纳米 Au 并富集在肠内,但在该胁迫浓度下 ($880 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),未对两者产生毒性效应. 而对于滤食性动物,如贝类,浮游植物在纳米颗粒的富集过程中可能起到比较次要的作用. Conway 等^[70] 分别用纳米 CeO_2 和经过纳米 CeO_2 处理的 *I. galbana* 直接和间接地对贝类 *Mytilus galloprovincialis* 进行 5 周喂养,发现这两种途径并未对贝类体内 Ce 的富集产生显著差异,且绝大多数随排泄物排出体外.

3 问题与展望

目前关于 ENPs 的环境效应特别是对生物的毒性效应已经展开了较多的研究,但 ENPs 进入浮游植物体内的机制以及 ENPs 在浮游植物体内的生物运输和转化的机制仍不甚明确. 随着纳米材料的广泛应用,纳米颗粒对水生系统以及浮游植物生理影响的研究仍将引起国际社会的热切关注. 水环境中,不同环境条件能够影响人工纳米颗粒进入水体后的理化性质以及环境行为,进而影响纳米颗粒进入水体后对水生生物尤其是初级生产者——浮游植物的毒性效应,为了更好地评价 ENPs 对浮游植物乃至其它水生生物潜在的健康风险和环境效应,人们有必要更深入地探索水体中控制和影响 ENPs 毒性的生化及物理因素. 目前有关的 ENPs 环境效应的研究还很多问题需要解决和开展进一步深入研究.

①绝大多数实验模拟单一物种在实验室条件控制下对 ENPs 的响应^[45, 50, 53],而由于光照、水流、盐度、温度、离子强度以及种类繁多的污染物等因素,使得真实水体环境比实验条件要复杂得多,并且目前 ENPs 对水生生物的毒性研究主要为短期急性毒性研究^[35, 41, 45],不能有效反映真实环境中长期低剂量暴露的情况. 因此,真实水环境中 ENPs 对浮游植物群落和不同营养级生物的毒性效应、复合污染物与 ENPs 的相互作用机制以及其对水生生物的毒性效应是未来需要研究的一个重要方向.

②当前大多数研究集中关注在 ENPs 对浮游植物的生理毒理方面,例如生长速率、光合作用和生理水平上的氧化胁迫^[35, 36, 38]等,较少从分子水平进行探讨,从而限制了对 ENPs 致毒机制的进一步理解;因此,为了更加系统和全面地了解 ENPs 释放后对水生生态系统以及浮游生物的生态风险,建议进一步从分子水平上探索 ENPs 进入浮游植物的具体

途径及其致毒机制.

③由于缺乏简单、即时并有效技术支持,无法量化 ENPs 在浮游植物体内/表面附着的浓度,因而难以准确获知纳米颗粒的行为、生物有效性及其影响,从而阻碍了人们对致毒机制(如纳米金属/金属氧化物的毒性主要来自释放的金属离子还是颗粒本身)的理解^[24];因此,迫切需要深化环境和生物样品中 ENPs 的快速准确测定方法,推进纳米材料在大气、土壤、水体等环境中的转化、运输、降解和最终归宿等行为,以及自然环境下纳米颗粒在食物链中的迁移转化积累、对浮游植物的群落以及不同营养级生物的毒性效应等多方面的研究.

致谢:感谢清华大学环境学院陈道毅教授在本文撰写过程中给予的宝贵建议.

参考文献:

- [1] Klaine S J, Alvarez P J J, Batley G E, *et al.* Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, **27**(9): 1825-1851.
- [2] 杨新萍, 赵方杰. 植物对纳米颗粒的吸收, 转运及毒性效应 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(11): 4495-4502.
- [3] 林道辉, 冀静, 田小利, 等. 纳米材料的环境行为与生物毒性 [J]. *科学通报*, 2009, **54**(23): 3590-3604.
- [4] Falkowski P, Scholes R J, Boyle E, *et al.* The global carbon cycle: a test of our knowledge of earth as a system [J]. *Science*, 2000, **290**(5490): 291-296.
- [5] Zhang S J, Jiang Y L, Chen C S, *et al.* Aggregation, dissolution, and stability of quantum dots in marine environments: Importance of extracellular polymeric substances [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, **46**(16): 8764-8772.
- [6] Derjaguin B, Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes [J]. *Progress in Surface Science*, 1993, **43**(1-4): 30-59.
- [7] Petosa A R, Jaisi D P, Quevedo I R, *et al.* Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: role of physicochemical interactions [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(17): 6532-6549.
- [8] Cornelis G, Hund-Rinke K, Kuhlbusch T, *et al.* Fate and bioavailability of engineered nanoparticles in soils: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, **44**(24): 2720-2764.
- [9] Henderson R, Kabengi N, Mantripragada N, *et al.* Anoxia-induced release of colloid-and nanoparticle-bound phosphorus in grassland soils [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, **46**(21): 11727-11734.
- [10] Unrine J M, Colman B P, Bone A J, *et al.* Biotic and abiotic interactions in aquatic microcosms determine fate and toxicity of Ag nanoparticles. Part 1. Aggregation and dissolution [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, **46**(13): 6915-6924.

- [11] Mafuné F, Kohno J, Takeda Y, *et al.* Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**(35): 8333-8337.
- [12] Tufenkji N, Elimelech M. Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(2): 529-536.
- [13] Chen K L, Elimelech M. Aggregation and deposition kinetics of fullerene(C_{60}) nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2006, **22**(26): 10994-11001.
- [14] Lowry G V, Gregory K B, Apte S C, *et al.* Transformations of nanomaterials in the environment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, **46**(13): 6893-6899.
- [15] Buffle J, Wilkinson K J, van Leeuwen H P. Chemodynamics and bioavailability in natural waters [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(19): 7170-7174.
- [16] Borm P, Klaessig F C, Landry T D, *et al.* Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, part V: role of dissolution in biological fate and effects of nanoscale particles [J]. *Toxicological Sciences*, 2006, **90**(1): 23-32.
- [17] Zhang W, Yao Y, Sullivan N, *et al.* Modeling the primary size effects of citrate-coated silver nanoparticles on their ion release kinetics [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, **45**(10): 4422-4428.
- [18] Buffle J, Wilkinson K J, Stoll S, *et al.* A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-colloidal component approach [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**(19): 2887-2899.
- [19] Santschi P H, Balnois E, Wilkinson K J, *et al.* Fibrillar polysaccharides in marine macromolecular organic matter as imaged by atomic force microscopy and transmission electron microscopy [J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, **43**(5): 896-908.
- [20] Nel A E, Mädler L, Velegol D, *et al.* Understanding biophysicochemical interactions at the nano-bio interface [J]. *Nature Materials*, 2009, **8**(7): 543-557.
- [21] Zhang S J, Jiang Y L, Chen C S, *et al.* Ameliorating effects of extracellular polymeric substances excreted by *Thalassiosira pseudonana* on algal toxicity of CdSe quantum dots [J]. *Aquatic Toxicology*, 2013, **126**: 214-223.
- [22] Domingos R F, Baalousha M A, Ju-Nam Y, *et al.* Characterizing manufactured nanoparticles in the environment: multimethod determination of particle sizes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(19): 7277-7284.
- [23] Miao A J, Schwehr K A, Xu C, *et al.* The algal toxicity of silver engineered nanoparticles and detoxification by exopolymeric substances [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(11): 3034-3041.
- [24] Wang Y, Miao A J, Luo J, *et al.* Bioaccumulation of CdTe quantum dots in a freshwater alga *Ochromonas danica*: a kinetics study [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, **47**(18): 10601-10610.
- [25] Navarro E, Baun A, Behra R, *et al.* Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi [J]. *Ecotoxicology*, 2008, **17**(5): 372-386.
- [26] Miralles P, Church T L, Harris A T. Toxicity, uptake, and translocation of engineered nanomaterials in vascular plants [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, **46**(17): 9224-9239.
- [27] Chen R, Ratnikova T A, Stone M B, *et al.* Differential uptake of carbon nanoparticles by plant and mammalian cells [J]. *Small*, 2010, **6**(5): 612-617.
- [28] Wessels J G H. Tansley review No. 45 Wall growth, protein excretion and morphogenesis in fungi [J]. *New Phytologist*, 1993, **123**(3): 397-413.
- [29] Iversen T G, Skotland T, Sandvig K. Endocytosis and intracellular transport of nanoparticles: present knowledge and need for future studies [J]. *NanoToday*, 2011, **6**(2): 176-185.
- [30] Röhder L A, Brandt T, Sigg L, *et al.* Influence of agglomeration of cerium oxide nanoparticles and speciation of cerium(III) on short term effects to the green algae *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, **152**: 121-130.
- [31] Moore M N. Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment? [J]. *Environment International*, 2006, **32**(8): 967-976.
- [32] Berry C C, Wells S, Charles S, *et al.* Cell response to dextran-derivatised iron oxide nanoparticles post internalisation [J]. *Biomaterials*, 2004, **25**(23): 5405-5413.
- [33] Pal S, Tak Y K, Song J M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, **73**(6): 1712-1720.
- [34] Sondi I, Salopek-Sondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **275**(1): 177-182.
- [35] Sadiq I M, Pakrashi S, Chandrasekaran N, *et al.* Studies on toxicity of aluminum oxide(Al_2O_3) nanoparticles to microalgae species: *Scenedesmus* sp. and *Chlorella* sp. [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, **13**(8): 3287-3299.
- [36] Clément L, Hurel C, Marmier N. Toxicity of TiO_2 nanoparticles to cladocerans, algae, rotifers and plants-effects of size and crystalline structure [J]. *Chemosphere*, 2013, **90**(3): 1083-1090.
- [37] Miller R J, Lenihan H S, Muller E B, *et al.* Impacts of metal oxide nanoparticles on marine phytoplankton [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(19): 7329-7334.
- [38] Castro-Bugallo A, González-Fernández á, Guisande C, *et al.* Comparative responses to metal oxide nanoparticles in marine phytoplankton [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2014, **67**(4): 483-493.
- [39] Van Hoecke K, De Schampelaere K, Ali Z, *et al.* Ecotoxicity and uptake of polymer coated gold nanoparticles [J]. *Nanotoxicology*, 2013, **7**(1): 37-47.
- [40] Cherchi C, Chernenko T, Diem M, *et al.* Impact of nano titanium dioxide exposure on cellular structure of *Anabaena variabilis* and evidence of internalization [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, **30**(4): 861-869.
- [41] Lee W M, An Y J. Effects of zinc oxide and titanium dioxide

- nanoparticles on green algae under visible, UVA, and UVB irradiations; no evidence of enhanced algal toxicity under UV pre-irradiation [J]. *Chemosphere*, 2013, **91**(4): 536-544.
- [42] Wang J X, Zhang X Z, Chen Y S, *et al.* Toxicity assessment of manufactured nanomaterials using the unicellular green alga *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(7): 1121-1128.
- [43] 李锋民, 赵薇, 李媛媛, 等. 纳米 TiO₂ 对短裸甲藻的毒性效应 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(1): 233-238.
- [44] Manzo S, Miglietta M L, Rametta G, *et al.* Toxic effects of ZnO nanoparticles towards marine algae *Dunaliella tertiolecta* [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **445-446**: 371-376.
- [45] Gong N, Shao K S, Feng W, *et al.* Biototoxicity of nickel oxide nanoparticles and bio-remediation by microalgae *Chlorella vulgaris* [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(4): 510-516.
- [46] Wei C X, Zhang Y B, Guo J, *et al.* Effects of silica nanoparticles on growth and photosynthetic pigment contents of *Scenedesmus obliquus* [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(1): 155-160.
- [47] Oukarroum A, Bras S, Perreault F, *et al.* Inhibitory effects of silver nanoparticles in two green algae, *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella tertiolecta* [J]. *Ecotoxicology and Environment Safety*, 2012, **78**: 80-85.
- [48] Park M H, Kim K H, Lee H H, *et al.* Selective inhibitory potential of silver nanoparticles on the harmful cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* [J]. *Biotechnology Letters*, 2010, **32**(3): 423-428.
- [49] Schwab F, Bucheli T D, Lukhele L P, *et al.* Are carbon nanotube effects on green algae caused by shading and agglomeration? [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, **45**(14): 6136-6144.
- [50] Lin S J, Bhattacharya P, Rajapakse N C, *et al.* Effects of quantum dots adsorption on algal photosynthesis [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(25): 10962-10966.
- [51] Quigg A, Chin W C, Chen C S, *et al.* Direct and indirect toxic effects of engineered nanoparticles on algae: role of natural organic matter [J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2013, **1**(7): 686-702.
- [52] He D, Dorantes-Aranda J J, Waite T D. Silver nanoparticle-algae interactions: oxidative dissolution, reactive oxygen species generation and synergistic toxic effects [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, **46**(16): 8731-8738.
- [53] Franklin N M, Rogers N J, Apte S C, *et al.* Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl₂ to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): the importance of particle solubility [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(24): 8484-8490.
- [54] Vinopal S, Ruml T, Kotrba P. Biosorption of Cd²⁺ and Zn²⁺ by cell surface-engineered *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2007, **60**(2): 96-102.
- [55] Farré M, Gajda-Schranz K, Kantiani L, *et al.* Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, **393**(1): 81-95.
- [56] Brayner R. The toxicological impact of nanoparticles [J]. *Nano Today*, 2008, **3**(1-2): 48-55.
- [57] Hund-Rinke K, Simon M. Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles (TiO₂) on algae and daphnids (8 pp) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2006, **13**(4): 225-232.
- [58] Landa P, Vankova R, Andrlova J, *et al.* Nanoparticle-specific changes in *Arabidopsis thaliana* gene expression after exposure to ZnO, TiO₂, and fullerene soot [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **241-242**: 55-62.
- [59] Navarro E, Piccapietra F, Wagner B, *et al.* Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(23): 8959-8964.
- [60] Chen W, Duan L, Zhu D Q. Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(24): 8295-8300.
- [61] Hu C G, Yang C H, Hu S S. Hydrophobic adsorption of surfactants on water-soluble carbon nanotubes: a simple approach to improve sensitivity and antifouling capacity of carbon nanotubes-based electrochemical sensors [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**(1): 128-134.
- [62] Wang D, Lu J, Lai L, *et al.* Effects of hole doping on selectivity of naphthalene towards single-wall carbon nanotubes [J]. *Computational Materials Science*, 2007, **40**(3): 354-358.
- [63] Knauer K, Sobek A, Bucheli T D. Reduced toxicity of diuron to the freshwater green alga *Pseudokirchneriella subcapitata* in the presence of black carbon [J]. *Aquatic Toxicology*, 2007, **83**(2): 143-148.
- [64] Baun A, Sørensen S N, Rasmussen R F, *et al.* Toxicity and bioaccumulation of xenobiotic organic compounds in the presence of aqueous suspensions of aggregates of nano-C₆₀ [J]. *Aquatic Toxicology*, 2008, **86**(3): 379-387.
- [65] Dalai S, Pakrashi S, Bhuvaneshwari M, *et al.* Toxic effect of Cr (VI) in presence of n-TiO₂ and n-Al₂O₃ particles towards freshwater microalgae [J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, **146**: 28-37.
- [66] Sun H W, Zhang X Z, Niu Q, *et al.* Enhanced accumulation of arsenate in carp in the presence of titanium dioxide nanoparticles [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2007, **178**(1-4): 245-254.
- [67] Zhang X Z, Sun H W, Zhang Z Y, *et al.* Enhanced bioaccumulation of cadmium in carp in the presence of titanium dioxide nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**(1): 160-166.
- [68] Jarvis T A, Miller R J, Lenihan H S, *et al.* Toxicity of ZnO nanoparticles to the copepod *Acartia tonsa*, exposed through a phytoplankton diet [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, **32**(6): 1264-1269.
- [69] Gilroy K D, Neretina S, Sanders R W. Behavior of gold nanoparticles in an experimental algal-zooplankton food chain [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, **16**(5): doi 10.1007/s11051-014-2414-2.
- [70] Conway J R, Hanna S K, Lenihan H S, *et al.* Effects and implications of trophic transfer and accumulation of CeO₂ nanoparticles in a marine mussel [J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, **48**(3): 1517-1524.

CONTENTS

Ozone Source Apportionment at Urban Area during a Typical Photochemical Pollution Episode in the Summer of 2013 in the Yangtze River Delta	LI Hao, LI Li, HUANG Cheng, <i>et al.</i>	(1)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Winter and Spring in Xiamen	XU Hui, ZHANG Han, XING Zhen-yu, <i>et al.</i>	(11)
Temporal and Spatial Characteristics of Atmospheric NO ₂ over Hainan Island and the Pollutant Sources in Recent 10 Years	FU Chuan-bo, CHEN You-long, DAN Li, <i>et al.</i>	(18)
Composition of Organic Carbon/Elemental Carbon and Water-soluble Ions in Rice Straw Burning	HONG Lei, LIU Gang, YANG Meng, <i>et al.</i>	(25)
Gas Chromatography with a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector for Measurement of Molecular Hydrogen(H ₂) in the Atmosphere	LUAN Tian, FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i>	(34)
Partial Pressure of CO ₂ and CO ₂ Degassing Fluxes of Huayankou and Xiaolangdi Station Affected by Xiaolangdi Reservoir	ZHANG Yong-ling, YANG Xiao-lin, ZHANG Dong	(40)
Distribution of Biogenic Organic Dimethylated Sulfur Compounds and Its Influencing Factors in the East China Sea in Summer	LI Jiang-ping, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng	(49)
Remote Sensing Estimation of Total Suspended Matter Concentration in Xin'anjiang Reservoir Using Landsat 8 Data	ZHANG Yi-bo, ZHANG Yun-lin, ZHA Yong, <i>et al.</i>	(56)
Spatio-temporal Characteristics and Source Identification of Water Pollutants in Wenruiang River Watershed	MA Xiao-xue, WANG La-chun, LIAO Ling-ling	(64)
Effect of Hydrochemistry Characteristics Under Impact of Human Activity: A Case Study in the upper Reaches of the Xijiang River Basin	YU Shi, SUN Ping-an, DU Wen-yue, <i>et al.</i>	(72)
Annual Variation of Different Phosphorus Forms and Response of Algae Growth in Meiliang Bay of Taihu Lake	WANG Ming, WU Xiao-fei, LI Da-peng, <i>et al.</i>	(80)
Distribution of Transferable Nitrogen in Poyang Lake Sediments and Its Response to the Variation of River-Lake Relationship	SHEN Hong-yan, ZHANG Mian-mian, NI Zhao-kui, <i>et al.</i>	(87)
Effect of Environmental Factors on Macroinvertebrate Community Structure in the Huntai River Basin in the Huntai River Basin	LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue	(94)
Effects of Outbreak and Extinction of Algal Blooms on the Microbial Community Structure in Sediments of Chaohu Lake	DIAO Xiao-jun, LI Yi-wei, WANG Shu-guang	(107)
Impacts of Algal Blooms Accumulation on Physiological Ecology of Water Hyacinth	WU Ting-ting, LIU Guo-feng, HAN Shi-qun, <i>et al.</i>	(114)
Speciation and Spatial-temporal Variation of Mercury in the Xiaolangdi Reservoir	CHENG Liu, MAO Yu-xiang, MA Bing-juan, <i>et al.</i>	(121)
Spatial Distribution of Mercury in Soils of a Typical Small Agricultural Watershed in the Three Gorges Reservoir Region	WANG Ya, ZHAO Zheng, MU Zhi-jian, <i>et al.</i>	(130)
Temporal and Spatial Variation of Mercury in Water of Agro-forestry and Livestock Compound Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	ZHAO Zheng, WANG Ya, MU Zhi-jian, <i>et al.</i>	(136)
Effect of External Condition on the Static Migration and Release of Dibutyl-phthalate in the Soil of the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir to the Overlying Water	SONG Jiao-yan, MU Zhi-jian, WANG Qiang, <i>et al.</i>	(143)
Ultraviolet-Visible(UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter(DOM) in Soils of Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Region	GAO Jie, JIANG Tao, LI Lu-lu, <i>et al.</i>	(151)
Characterization of Chromophoric Dissolved Organic Matter(CDOM) in Zhoushan Fishery Using Excitation-Emission Matrix Spectroscopy(EEMs) and Parallel Factor Analysis(PARAFAC)	ZHOU Qian-qian, SU Rong-guo, BAI Ying, <i>et al.</i>	(163)
Pollution Characteristics and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Groundwater at Xiaodian Sewage Irrigation Area, Taiyuan City	LI Jia-le, ZHANG Cai-xiang, WANG Yan-xin, <i>et al.</i>	(172)
Risk Assessment and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Sediments of Xinglin Bay Suburb Rivers of Xiamen	CHENG Qi-ming, HUANG Qing, LIAO Zhen-ni, <i>et al.</i>	(179)
Comparative Analysis of Two Different Methods for Risk Assessment of Groundwater Pollution: A Case Study in Beijing Plain	WANG Hong-na, HE Jiang-tao, MA Wen-jie, <i>et al.</i>	(186)
Transportation and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Water-Soil from the Riparian Zone of Daye Lake, China	ZHANG Jia-quan, LI Xiu, ZHANG Quan-fa, <i>et al.</i>	(194)
Arsenic Removal by Coagulation Process and the Field Expanding Experiments for Yangzonghai Lake	CHEN Jing, ZHANG Shu, YANG Xiang-jun, <i>et al.</i>	(202)
Efficient Oxidative Degradation of Tetrabromobisphenol A by Silver Bismuth Oxide	CHEN Man-tang, SONG Zhou, WANG Nan, <i>et al.</i>	(209)
Removal of Tetracycline by a Kind of Nano-Sized Amorphous Carbon	WU Yi-xiao, LI Ai-min, WANG Di-hua, <i>et al.</i>	(215)
Adsorption Behavior of Anionic Dyes onto Magnetic Chitosan Derivatives	ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, ZHAO Yan, <i>et al.</i>	(221)
Forming Mechanism of Humic Acid-Kaolin Complexes and the Adsorption of Trichloroethylene	ZHU Xiao-jing, HE Jiang-tao, SU Si-hui	(227)
Impact on the Microbial Community of Municipal Sewage in the ANAMMOX System During the Cooling Process	ZHAO Zhi-rui, MIAO Zhi-jia, LI Duo, <i>et al.</i>	(237)
Application of FISH-NanoSIMS Technique in Environmental Microbial Ecology Study	CHEN Chen, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i>	(244)
Influence of Microcystin-LR on Cell Viability and Surface Characteristics of <i>Pseudomonas putida</i>	DENG Ting-jin, YE Jin-shao, PENG Hui, <i>et al.</i>	(252)
Screening, Combination of Microbial Deodorizer and the Optimization of Its Deodorizing Conditions	ZENG Su, LI Nan-hua, SHENG Hong-chan, <i>et al.</i>	(259)
Distribution and Enrichment Characteristics of Organochlorine Pesticides in Water and Halobios from Qingbang Island in Zhoushan, China	ZHANG Ze-zhou, XING Xin-li, GU Yan-sheng, <i>et al.</i>	(266)
Levels of Polychlorinated Biphenyls in Tibetan and Yi Adolescents' Hair from Liangshan Prefecture, Sichuan Province	ZHOU Ying, SUN Yi-ming, JIN Jun, <i>et al.</i>	(274)
Effects of Single and Co-Exposure of Cu and Chlorpyrifos on the Toxicity of Earthworm	XU Dong-mei, WANG Yan-hua, WANG Nan, <i>et al.</i>	(280)
Effect of Exogenous Selenium on Accumulation and Chemical Forms of Cadmium in Cucumber(<i>Cucumis sativus</i> L.)	XIONG Shi-juan, LIU Jun, XU Wei-hong, <i>et al.</i>	(286)
Pollution Characteristics of Platinum Group Elements in Road Rust in Xiamen	HONG Zhen-yu, HONG You-wei, YIN Li-qian, <i>et al.</i>	(295)
Spatial Distribution of Se in Soils from Different Land Use Types and Its Influencing Factors Within the Yanghe Watershed, China	SHANG Jing-min, LUO Wei, WU Guang-hong, <i>et al.</i>	(301)
Immobilization Impact of Different Fixatives on Heavy Metals Contaminated Soil	WU Lie-shan, ZENG Dong-mei, MO Xiao-rong, <i>et al.</i>	(309)
Form Tendency and Bio-availability Dynamics of Cu and Zn in Different Farm Soils After Application of Organic Fertilizer of Livestock and Poultry Manures	SHANG He-ping, LI Yang, ZHANG Tao, <i>et al.</i>	(314)
Analysis of Composition Characteristics of Municipal Solid Waste in South China	ZHANG Hai-long, LI Xiang-ping, QI Jian-ying, <i>et al.</i>	(325)
Sewage Sludge Conditioning by Bioleaching Combined with Fenton-like Oxidation	LIU Chang-geng, ZHANG Pan-yue, JIANG Jiao-jiao, <i>et al.</i>	(333)
Applicability of Bisphenol A Detection by a Planar Waveguide Fluorescent Biosensor	XU Wei-qi, ZHANG Yong-ming, ZHOU Xiao-hong, <i>et al.</i>	(338)
A New "Turn-on" Fluorescent Probe for Visual Detection of Hydrogen Sulfide	LIU Chun-xia, MA Xing, WEI Guo-hua, <i>et al.</i>	(343)
Analysis of Sap Flow Characteristics of the Chinese Pine in Typical Loess Plateau Region of China	ZHANG Han-dan, WEI Wei, CHEN Li-ding, <i>et al.</i>	(349)
Simultaneous Production of Hydrogen and Volatile Fatty Acid from <i>Macrocystis pyrifera</i>	ZHAO Xiao-xian, FAN Xiao-lei, GUO Rong-bo, <i>et al.</i>	(357)
Behaviors of Engineered Nanoparticles in Aquatic Environments and Impacts on Marine Phytoplankton	LI Man-lu, JIANG Yue-lu	(365)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年1月15日 第36卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 1 Jan. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行