ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第2期

Vol.38 No.2

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第38卷 第2期
2017年2月15日

目 次

北京大气颗粒物和重金属铅干沉降通量及季节变化 …………… 姚利,刘进,潘月鹏,田世丽,王振波,韦霞,张国忠,周保华,王跃思(423)
海西城市群 $PM_{2.5}$ 中重金属元素的污染特征及健康风险评价 …………… 陈衍婷,杜文娇,陈进生,徐玲玲(429)
嵊泗地区大气 $PM_{2.5}$ 中汞形态污染及其与碳组分的关系 …………… 程娜,钱冠磊,段炼,赵梦飞,修光利(438)
泰山夏季 $PM_{2.5}$ 中二元羧酸类SOA的分子组成及来源 …………… 孟静静,侯战方,刘晓迪,邢继钊(445)
南京北郊大气BTEX变化特征和健康风险评估 …………… 张玉欣,安俊琳,王健宇,王俊秀,师远哲,刘静达,梁静舒(453)
长株潭城市群人为源VOCs排放清单及其对环境的影响 …………… 尤翔宇,罗达通,刘湛,苏艳蓉(461)
南京城市交通甲烷排放特征 …………… 张雪,胡凝,刘寿东,王淑敏,高韵秋,赵佳玉,张圳,胡勇博,李旭辉,张国君(469)
2003~2014年东北三省气溶胶光学厚度变化分析 …………… 张宸赫,赵天良,王富,徐祥德,苏航,程兴宏,谭成好(476)
基于增强回归树的城市 $PM_{2.5}$ 日均值变化分析:以常州为例 …………… 葛跃,王明新,孙向武,齐今笛(485)
重庆市燃煤电厂汞排放特征及排放量 …………… 张成,张雅惠,王永敏,王定勇,徐凤,杨熹,何秀清(495)
几种可能来源对广东某地空气中二噁英的影响 …………… 付建平,韩静磊,于晓巍,杨艳艳,尹文华,冯桂贤,张素坤,黄锦琼,任明忠(502)
养鸡场空气中抗性基因和条件致病菌污染特征 …………… 高敏,仇天雷,秦玉成,王旭明(510)
百年来滇池沉积物中不同形态氮分布及埋藏特征 …………… 吴亚林,李帅东,江俊武,沈胤胤,黄昌春,黄涛,杨浩,余艳红,罗玉(517)
岩溶地下河补给的地表溪流溶解无机碳及其稳定同位素组成的时空变化 …………… 李丽,蒲俊兵,李建鸿,张陶(527)
三峡水库大宁河支流浮游植物演变过程及其驱动因素 …………… 张佳磊,郑丙辉,刘德富,王丽婧,谭纤茹(535)
分层型水库夏季水质对极端厄尔尼诺事件的响应 …………… 邱晓鹏,黄廷林,曾明正,史建超,曹占辉(547)
淹水-落干与季节性温度升高耦合过程对消落带沉积物氮矿化影响 …………… 林俊杰,刘丹,张帅,于志国,何立平,余顺慧(555)
湖泊水体中铁(Ⅲ)-草酸络合物驱动有机磷光解释放磷酸根 …………… 蒋永参,彭云霄,刘广龙,周易勇,朱端卫(563)
高效磷吸附剂Mg/Al-LDO的制备及除磷机制 …………… 王卫东,郝瑞霞,张晓娴,万京京,钟丽燕(572)
改性沸石湿地脱氮除磷效能及机制 …………… 吴鹏,陆爽君,徐乐中,梁奇奇,沈耀良(580)
几种水陆交错带植物对底质氮磷释放的抑制作用 …………… 姚程,胡小贞,卢少勇,耿荣妹(589)
模拟三峡库区消落带优势植物根系低分子量有机酸对土壤中铅的解吸动力学 …………… 何沅洁,刘江,江韬,黄京晶,成晴,陈宏(600)
TiO_2/膨润土复合材料对 Hg^{2+} 的吸附性能研究 …………… 唐兴萍,周雄,张金洋,张成,王定勇(608)
氨氮及 H_2O_2 对溴酸盐和消毒副产物控制的影响 …………… 王永京,杜旭,金萌,冯思捷,杨凯,张明露,于建伟(616)
配水管网细菌活性影响因素 …………… 王晓丹,赵新华(622)
施氏矿物的化学合成及其对含Cr(Ⅵ)地下水吸附修复 …………… 朱立超,刘元元,李伟民,牟海燕,王婉玉,石德智,王涛(629)
臭氧-混凝耦合工艺污水深度处理特性及其机制 …………… 侯瑞,金鑫,金鹏康,王晓昌(640)
单级和多级A/O工艺中氮的去除效果及 N_2O 的产生特性 …………… 郭昌梓,张凤燕,刘富宇,朱超,裴立影(647)
有机碳源作用下厌氧氨氧化系统的脱氮效能 …………… 管勇杰,于德爽,李津,齐泮晴,魏思佳(654)
完全混合式曝气系统运行特性及微生物群落结构解析 …………… 王硕,徐巧,张光生,李激(665)
颗粒+絮体污泥CANON工艺的启动与SRT影响研究 …………… 孙延芳,韩晓宇,张树军,李星,曹相生(672)
游离氨调控对污泥高含固厌氧消化反应器性能的影响 …………… 戴晓虎,何进,严寒,李宁,丁月玲,董滨,戴翎翎(679)
利用卷枝毛霉成球特性高效收获微藻 …………… 顾琼,金文标,陈远清,郭仕达,万超凡(688)
零价铁对污泥高温厌氧消化过程中四环素抗性基因及第一类整合子的消减影响 …………… 魏欣,薛顺利,杨帆,李响,刘振鸿,薛罡,高品(697)
沈抚新城不同土地利用类型多环芳烃含量、来源及人体健康风险评价 …………… 王静,刘明丽,张士超,鲁垠涛,姚宏(703)
河南某市驾校地表灰尘多环芳烃组成、来源与健康风险 …………… 陈轶楠,马建华,段海静,魏林恒(711)
外源微生物对植物根系修复十溴联苯醚污染底泥的强化作用 …………… 杨雷峰,尹华,彭辉,李跃鹏(721)
微生物修复油污土壤过程中氮素的变化及菌群生态效应 …………… 叶茜琼,吴蔓莉,陈凯丽,李炜,袁婧(728)
沼泽红假单胞菌PSB06对辣椒根际微生物群落结构的影响 …………… 罗路云,金德才,左晖,张卓,谭新球,张德咏,卢向阳,刘勇(735)
再生水补水对河道底泥细菌群落组成与功能的影响 …………… 邱琰茗,王广煊,黄兴如,郭逍宇(743)
矿区不同植被复垦模式对土壤细菌群落结构的影响 …………… 贺龙,李艳琴,李彬春,李君剑(752)
稻田土壤固碳功能微生物群落结构和数量特征 …………… 刘琼,魏晓梦,吴小红,袁红朝,王久荣,李裕元,葛体达,吴金水(760)
不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响:对土壤腐殖物质组成及性质的影响 …………… 赵世翔,于小玲,李忠徽,杨艳,张霞,王旭东,张阿凤(769)
复合菌剂秸秆堆肥对土壤碳氮含量和酶活性的影响 …………… 聂文翰,戚志萍,冯海玮,孙玉静,支月娥,张进忠,张丹(783)
秸秆/生物炭施用对关中地区小麦-玉米轮作系统净增温潜势影响的对比分析 …………… 成功,陈静,刘晶晶,张阿凤,王旭东,冯浩,赵英(792)
1株氯苯高效降解菌的分离鉴定及降解特性 …………… 叶杰旭,林彤晖,骆煜昊,陈东之,陈建孟(802)
1株异养反硝化硫细菌的分离鉴定及代谢特性 …………… 谭文勃,马晓丹,黄聪,陈川,王爱杰(809)
连续施用污泥堆肥土壤剖面中重金属积累迁移特征及对小麦吸收重金属的影响 …………… 孙娜,商和平,茹淑华,苏德纯(815)
施氮对小麦硒(Ⅵ)吸收、转运和分配的影响 …………… 陈玉鹏,彭琴,梁东丽,宋卫卫,雷凌明,喻大松(825)
长期暴露下纳米二氧化钛对典型淡水藻体砷累积与生物转化的影响 …………… 李金丽,王振红,严雅萌,黄兵,罗专溪(832)
不同热解温度制备的玉米芯生物炭对对硝基苯酚的吸附作用 …………… 马锋锋,赵保卫(837)
《环境科学》征稿简则(526) 《环境科学》征订启事(720) 信息(678,696,844)

长期暴露下纳米二氧化钛对典型淡水藻体砷累积与生物转化的影响

李金丽[1,3],王振红[2,3],严雅萌[3],黄兵[1],罗专溪[3*]
(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院,昆明 650500; 2. 闽南师范大学化学与环境学院,福建省现代分离分析科学与技术重点实验室,漳州 363000; 3. 中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室,厦门 361021)

摘要: 以铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)和斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)为研究对象,通过室内培养实验,研究了长期暴露下纳米二氧化钛(nano-TiO_2)对五价砷[As(Ⅴ)]在典型淡水藻体中累积与生物转化的影响. 结果表明不同藻类对无机砷的吸收和转化能力差异很大. 长期暴露下斜生栅藻累积的砷(As,以 DW 计,下同)高达(819.66 ± 11.25) $\mu g \cdot g^{-1}$,比铜绿微囊藻累积的 As [(355.95 ± 8.31) $\mu g \cdot g^{-1}$]高 2 倍多. Nano-TiO_2 可增加藻体对 As 的吸收累积,降低了培养基中 As 的含量. 同时,nano-TiO_2 可增加藻体对As(Ⅴ)的生化转化; 其中,铜绿微囊藻中有机砷以二甲基砷(DMA)为主,而斜生栅藻中有机砷以一甲基砷(MMA)为主. 另外,长期暴露下 nano-TiO_2 处理的铜绿微囊藻和斜生栅藻向培养基释放的甲基砷小于对照组,表明长期暴露中的 nano-TiO_2 不能促进藻体内甲基砷的释放. 研究结果可促进 nano-TiO_2 与 As 相互作用时生态风险的理解.

关键词:长期暴露; 藻; As(Ⅴ); 纳米颗粒; 形态
中图分类号: X171.5 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2017)02-0832-05 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201608134

Accumulation and Biotransformation in Typical Freshwater Algae Species Influenced by Titanium Dioxide Nanoparticles Under Long-term Exposure

LI Jin-li[1,3], WANG Zhen-hong[2,3], YAN Ya-meng[3], HUANG Bing[1], LUO Zhuan-xi[3*]
(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Fujian Province Key Laboratory of Modern Analytical Science and Separation Technology, College of Chemistry and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China; 3. Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

Abstract: In the present study, the accumulation and biotransformation of arsenate in typical freshwater algae species were examined under long-term influence of titanium dioxide nanoparticles (nano-TiO_2). Results showed that different algae species had largely varied capacities of accumulation and biotransformation of arsenate. The arsenic accumulation reached (819.66 ± 11.25) $\mu g \cdot g^{-1}$ DW in *Scenedesmus obliquus*, which was higher than that in *Microcystis aeruginosa* of (355.95 ± 8.31) $\mu g \cdot g^{-1}$ DW. Nano-TiO_2 increased arsenic accumulation in these exposed algae species, and then reduced arsenic levels in the relative culture media. Furthermore, nano-TiO_2 improved arsenic biotransformation in the exposed algae, and the organic arsenic was dimethylarsinous acid (DMA) and monomethylarsonous acid (MMA) in *Microcystis aeruginosa* and *Scenedesmus obliquus*, respectively. Additionally, the release of organic arsenic was lower from the exposed algae in nano-TiO_2 treatments than in the control, indicating that nano-TiO_2 couldn't stimulate the release of organic arsenic from algae under long-term exposure. These results could improve insights on the ecological risk of nano-TiO_2 associated with arsenic in the environment.

Key words: long-term exposure; algae; arsenate; nanoparticles; speciation

砷(As)作为一种有毒、非必需的类金属元素,是具有潜在危害的重要污染物,由于其难降解性、较强的生物毒性、生物累积性和生物放大作用被列为优先控制污染物[1,2]. 在天然淡水中,As 的浓度范围大致在 0.5 ~ 5 000 $\mu g \cdot L^{-1}$; 相关污染源附近,As 含量甚至高达 20 $mg \cdot L^{-1}$[3]. As 在淡水环境中主要以As(Ⅴ)形态存在[4,5].

纳米二氧化钛(nano-TiO_2)是应用最为广泛的工程纳米材料之一. Nano-TiO_2 比表面积大、反应活性高,也更易在环境中传递有毒有害污染物[6,7],所以单纯的 nano-TiO_2 毒性评估并不能说明它的环境健康风险. 先前研究已表明 nano-TiO_2 作为共存污染物的运输载体,可显著提高鱼、大型蚤等水生生物中重金属的累积. 如文献[6,8]首次报道了 nano-TiO_2 与镉(Cd)和砷[As(Ⅴ)]对鲤鱼(*Cyprinuscarpio*)的生

收稿日期: 2016-08-19; **修订日期**: 2016-09-11
基金项目: 国家自然科学基金项目(41271484,41401552); 福建省自然科学基金项目(2016J01691); 闽南师范大学新世纪优秀人才支持计划项目(MX14002)
作者简介: 李金丽(1991 ~),女,硕士研究生,主要研究方向为纳米污染科学,E-mail:15912415941@163.com
* 通信作者,E-mail:zxluoire@163.com

态毒性，发现 nano-TiO_2 对As(Ⅴ)和 Cd 均具有较强的吸附能力，且能显著地增加鲤鱼体内As(Ⅴ)和 Cd 浓度. Li 等[9]的研究表明 nano-TiO_2 可作为载体增加大型蚤对As(Ⅴ)的累积. Yang 等[10]研究发现 nano-TiO_2 提高了莱茵衣藻(*Chlamydomonas reinhardtii*)对 Cd 的生物有效性. 先前研究主要关注短期暴露下 nano-TiO_2 对共存污染物生物有效性的影响，缺乏开展长期暴露的响应研究.

铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)和斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)作为普遍存在的典型淡水藻种，对As(Ⅴ)具有较高耐受性和较强的生物富集与转化能力[11~13]. 因此，本文以铜绿微囊藻和斜生栅藻为研究对象，探讨长期暴露下 nano-TiO_2 对斜生栅藻和铜绿微囊藻As(Ⅴ)的累积和转化的影响，促进对 nano-TiO_2 如何影响淡水藻体砷的生物地球化学循环以及潜在生态风险的了解，提高对工程纳米颗粒生态风险的认识.

1　材料与方法

1.1　Nano-TiO_2 与As(Ⅴ)的配制

采用 nano-TiO_2(粒径 < 25 nm，纯度 > 99.7%，锐钛矿型，Sigma)配制储备液. 将 nano-TiO_2 加入到超纯水(18.2 MΩ·cm)中，配制出 1 $g\cdot L^{-1}$的悬浮液，超声 30 min 后放置在避光处备用. 每次实验前，超声 10 ~ 15 min. 采用动态散射法(DLS)测定 nano-TiO_2 储备液的平均粒径为(70.5 ± 11.2)nm. 由此储备液稀释成最终浓度为 100 $\mu g\cdot L^{-1}$和 2 $mg\cdot L^{-1}$的 nano-TiO_2 试验组. 采用 $Na_3AsO_4\cdot 12H_2O$(Fluka)配制As(Ⅴ)储备液(1 $mmol\cdot L^{-1}$)，再稀释为最终试验浓度(20 $\mu mol\cdot L^{-1}$).

1.2　藻种来源与培养

斜生栅藻和铜绿微囊藻均来自中国科学院水生生物研究所国家淡水藻种库，且已经在实验室经过长期保种培养. 大约每两周接种一次. 培养条件如下：控温 25℃，光暗比 16 h∶8 h，光照强度 115 $\mu mol\cdot(m^2\cdot s)^{-1}$，且每天定时摇动 3 次. 培养基为 BG11 溶液，储存在 4℃冰箱保存，备用. 所有的实验操作均需在超净工作台中进行，且需定期镜检.

1.3　长期暴露试验

取一定量处于对数生长期的新鲜斜生栅藻、铜绿微囊藻藻液分别接种到含 0 $\mu g\cdot L^{-1}$、100 $\mu g\cdot L^{-1}$、2 $mg\cdot L^{-1}$ nano-TiO_2 和 20 $\mu mol\cdot L^{-1}$ As(Ⅴ)的 BG11 培养液中，使其初始细胞密度为10^6 $cells\cdot mL^{-1}$左右. 在恒温恒湿摇床中进行为期 30 d 的吸收培养，来评价两种试验藻种在长期暴露下对As(Ⅴ)的累积、转化和释放. 以不添加 nano-TiO_2、只含 20 $\mu mol\cdot L^{-1}$ As(Ⅴ)的藻液作为对照(control). 在接种 30 d 后采集水样、藻样，测定培养基和藻体中 As 的总量和形态.

每次取 10 mL 藻液，离心(3 020 $g\cdot min^{-1}$)后取上清液过膜(0.45 μm 一次性醋酸纤维素注射器式过滤器)，以测定培养基中的总砷(TAs)和 As 形态含量. TAs 样品用 10 $mol\cdot L^{-1}$的优级纯硝酸储备液进行酸化处理，确保样品的含酸量低于 5%，保存在 4℃冰箱. As 形态水样储存在 -20℃冰箱，确保在 10 d 内进行测定. 取 10 mL 的藻细胞悬浮液 3 020 $g\cdot min^{-1}$离心分离，藻体用无菌超纯水清洗两遍，然后用 PBS 冰磷酸盐缓冲液浸泡 15 min，清除藻体胞外残留的砷. 试验测定藻体中的 TAs 以及三价砷[As(Ⅲ)]、As(Ⅴ)、一甲基砷(monomethylarsonous acid，MMA)、二甲基砷(dimethylarsinous acid，DMA)这 4 种 As 形态.

总砷(TAs)含量的测定采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS). ICP-MS 测定时在氦气模式下进行排除可能存在的^{40}Ar、^{35}Cl干扰. 以^{115}In 和^{103}Rh为内标来判断仪器稳定性能. 对于质量控制，选取较低浓度的 As 标样作为回测，每隔 10 个样品回测一次，并使回收率在 90% ~110% 范围内. 分析测试过程中仪器偏差低于 1.3%. 通过能代表浮游植物组织的标准物质紫菜(GBW08521，国家标准物质研究中心)中 TAs 含量的测定作为消解过程和测定分析的质量控制. 砷形态采用高效液相色谱-等离子体质谱联用(HPLC-ICP-MS)的方法，具体方法参照 Zhu 等[14]的方法进行分析测定. 色谱柱选用 Hamilton PRP-X100 (250 × 4.1 mm，10 μm)阴离子交换柱，并配有相同填料的保护柱(11.2 mm，12 ~ 20 μm). 实验温度为 25℃，每天摇 3 次，每组 3 个平行.

1.4　数据分析

数据以均值和标准偏差表示. 均值比较采用 Duncan's post hoc 检验方法，其 F 值显著统计水平为 $P < 0.05$. 数据统计分析采用 SPSS 11.5 进行.

2　结果与讨论

2.1　藻体砷的累积与培养基中砷的含量

铜绿微囊藻和斜生栅藻是一种良好的 As 生物吸附剂，对As(Ⅴ)具有较高耐受性和较强的生物富集能力[15]. 在 30 d 的暴露过程中，铜绿微囊藻和斜

生栅藻经历指数生长后藻体生长呈现平衡状态,并无显示毒性效应; 试验后期它们二者的细胞密度分别达到 3.1×10^7 cells·mL^{-1}、1.9×10^7 cells·mL^{-1}. 在长期暴露中,nano-TiO_2 可以促进铜绿微囊藻吸收累积培养基中的 As,使得培养基中 As 含量降低(表 1). 同时随着 nano-TiO_2 含量的增加,铜绿微囊藻中累积的 As 含量也在增加(表 1). 铜绿微囊藻在含 As(Ⅴ)的培养液中培养 15 d,藻体累积的 As 含量约为 70 μg·g^{-1}[16],明显低于本研究 30 d 累积量 355.954 μg·g^{-1},这表明铜绿微囊藻 As 富集能力超强,随着累积时间的增长,藻体内可累积更多的 As.

表 1 长期暴露下 nano-TiO_2 对铜绿微囊藻砷累积与培养基中砷含量的影响[1)]

Table 1 Accumulation of arsenic in *Microcystis aeruginosa* and changes of arsenic content in culture media influenced by long-term exposure to titanium dioxide nanoparticles

nano-TiO_2	藻体 As 累积含量(DW)/μg·g^{-1}	培养基 As 含量/μg·g^{-1}
control	$355.95^a \pm 8.31$	$859.90^a \pm 9.12$
100 μg·L^{-1}	$376.94^b \pm 7.67$	$855.40^b \pm 7.35$
2 mg·L^{-1}	$385.20^c \pm 6.92$	$851.93^c \pm 4.23$

1)上标不同字母表示显著差异($P < 0.05$),下同

对于斜生栅藻,nano-TiO_2 处理相对无纳米对照而言,藻体中累积的 As 含量增加,培养基 As 含量亦同样减少(表 2),表明 nano-TiO_2 促进了斜生栅藻对 As 的吸收累积. 其中,nano-TiO_2 含量的增加并未增强斜生栅藻中 As 的累积,但培养基中 As 的含量却随 nano-TiO_2 浓度的增加而减少. 2 mg·L^{-1} nano-TiO_2 处理下斜生栅藻 As 累积量低于 100 μg·L^{-1}的 nano-TiO_2 处理(表 2). 究其原因可能是由于 nano-TiO_2 本身对 As 有很强的吸附能力,而斜生栅藻又极易沉降,使得浓度较高的 nano-TiO_2 更易团聚,一些团聚后的 nano-TiO_2 因沉降而使得培养基中的 As 含量降低,从而导致 2 mg·L^{-1}较高浓度的 nano-TiO_2 处理下的斜生栅藻累积 As 含量低于 100 μg·L^{-1}的低浓度组[17].

表 2 斜生栅藻砷的累积与培养基中砷的含量

Table 2 Accumulation of arsenic in *Scenedesmus obliquus* and changes of arsenic content in culture media influenced by long-term exposure to titanium dioxide nanoparticles

Nano-TiO_2	藻体 As 累积含量(DW)/μg·g^{-1}	培养基 As 含量/μg·g^{-1}
control	$819.66^a \pm 11.25$	$832.10^a \pm 7.73$
100 μg·L^{-1}	$1\,390.63^b \pm 13.67$	$766.43^b \pm 8.29$
2 mg·L^{-1}	$1\,030.06^c \pm 9.86$	$754.55^c \pm 6.84$

由此可见,nano-TiO_2 可携带As(Ⅴ)进入藻体细胞[18],增加藻体对 As 的吸收累积,降低了培养基中 As 的含量. 亦有 nano-TiO_2 可以促进重金属在其它水生生物中累积的报道. 2 mg·L^{-1} nano-TiO_2 提高了大型蚤铜(Cu)约 18% ~31% 的累积[19]. 当 nano-TiO_2 从 0.5 mg·L^{-1}增加到 2 mg·L^{-1}时,大型蚤 Cd 的干重浓度系数(DCF)可从 11.0 增加到 16.9,而锌(Zn)从 37.2 增加到 51.3. 不同藻类之间对无机 As 的吸收能力有很大差异[20,21]. 长期暴露下斜生栅藻比铜绿微囊藻累积的 As 要高约 2 ~3 倍,说明斜生栅藻对As(Ⅴ)的吸收富集能力更强,从而增加藻体 As 的累积量. 同时,nano-TiO_2 比表面积大、表面能高[22,23],从而导致 nano-TiO_2 本身的反应活性远远大于其他物质,同时也更容易吸附结合其他物质且能作为载体携带其向生物圈转移[24,25]. 重金属包括 As 是自然环境中普遍存在的重要危害性污染物,当重金属被 nano-TiO_2 吸附后,势必影响到它在水环境中的生物利用性. 因此,纳米颗粒对水环境中其他污染物的共同作用及其机制的相关研究不容忽视.

2.2 藻体中砷形态的变化

藻体对As(Ⅴ)具有一定的生物转化能力. 铜绿微囊藻暴露 30 d 后,藻体中累积的 As 主要以 As(Ⅴ)的形式存在,可达 80% 左右; 藻体中仍有 7% 的As(Ⅲ)[图 1(a)]. 2 mg·L^{-1} nanoTiO_2 组藻体中As(Ⅲ)含量明显增加,可能是 nanoTiO_2 增加了铜绿微囊藻As(Ⅴ)在其体内的As(Ⅲ)还原累积所致. 从有机砷含量来看,长期暴露后铜绿微囊藻中有机砷以 DMA 为主, 且无 nanoTiO_2 < 100 μg·L^{-1} nanoTiO_2 < 2 mg·L^{-1} nanoTiO_2,说明 nanoTiO_2 可以促进铜绿微囊藻将无机砷转化为有机砷.

斜生栅藻暴露 30 d 后,藻体中累积的 As 仍以 70% 左右的As(Ⅴ)[图 1(b)],低于铜绿微囊藻中的As(Ⅴ)比例,说明斜生栅藻生物转化As(Ⅴ)的能力更强. 斜生栅藻中As(Ⅲ)的含量达 15% 左右,有机砷以 MMA 为主[图 1(b)]. 斜生栅藻中As(Ⅲ)以 100 μg·L^{-1}组最高,其次为 2 mg·L^{-1}组,最后为无 nanoTiO_2,这可能与较高浓度的 nano-TiO_2 在和斜生栅藻交互时更易凝聚,吸收累积的 As 较低而导致还原成As(Ⅲ)较低有关[26]. 另外,不同处理间斜生栅藻中有机砷差异不大,说明在长期暴露 30 d,nano-TiO_2 并不能促进斜生栅藻将As(Ⅴ)转化为 DMA 和 MMA.

不同藻类生物转化As(Ⅴ)成有机砷存在显著

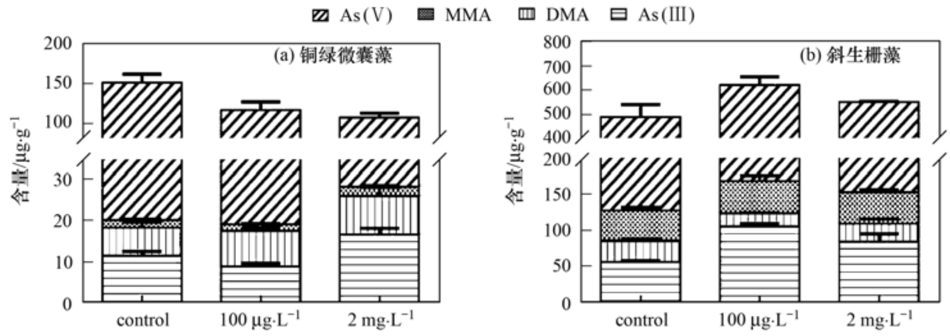

图 1　长期暴露下藻体砷形态的变化

Fig. 1　Changes of arsenic speciation in algaes under long-term exposure

差别. 本研究中,铜绿微囊藻中有机砷以 DMA 为主,而斜生栅藻中有机砷以 MMA 为主. Sun 等[8]研究了铜绿微囊藻对 As 的累积、转化和释放的规律, As(Ⅴ)培养基中暴露 15 d 后,藻体中也只检测有 DMA,与本研究结果一致.

2.3　长期暴露对培养基中砷形态的变化

铜绿微囊藻暴露 30d 后,培养基中的 As 形态依然以As(Ⅴ)为主,可接近 90%,而As(Ⅲ)含量几乎为零. 有机砷的含量大小顺序为无 nanoTiO$_2$ > 100 μg·L^{-1} nanoTiO$_2$ > 2 mg·L^{-1} nanoTiO$_2$, 分别为 111.86、109.85、103.73 μg·L^{-1},并以 DMA 为主[图 2(a)]. 斜生栅藻的培养基中有 90% 的As(Ⅴ), As(Ⅲ)极少,而有机砷含量大小顺序为无 nanoTiO$_2$ > 2 mg·L^{-1} nanoTiO$_2$ > 100 μg·L^{-1} nanoTiO$_2$, 分别为 79.07、62.4、67.63 μg·L^{-1},并以 DMA 为主. 无 nano-TiO$_2$ 组培养基中的有机砷含量较有 nano-TiO$_2$ 组多,说明 nano-TiO$_2$ 并不能促进两种研究藻体内甲基化的 As 释放到环境中,以加快 As 的代谢. As(Ⅴ)在藻体中的生物转化包含吸收累积、还原、排泄等复杂过程. 本研究初步报道了长期暴露下 nano-TiO$_2$ 对典型藻体 As 累积与生物转化的影响,具体影响机制有待于深入研究.

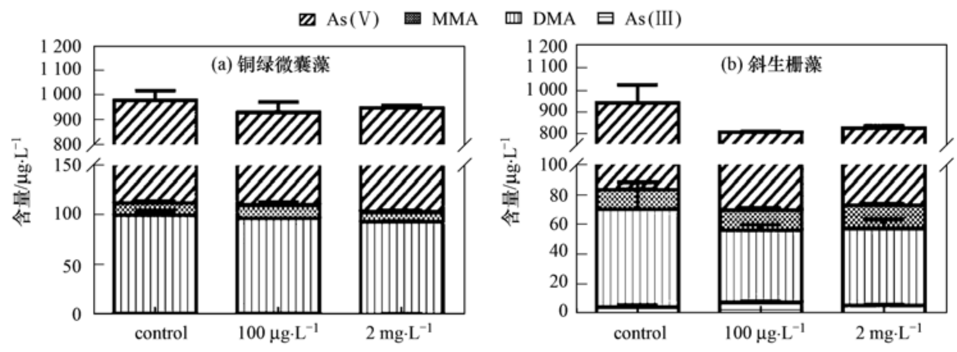

图 2　长期暴露下培养基中砷形态变化

Fig. 2　Changes of arsenic speciation in culture media under long-term exposure

3　结论

(1) Nano-TiO$_2$ 可增加藻体对砷的吸收累积,降低了培养基中 As 的含量; 不同的藻类对无机砷的吸收累积能力有很大差异; 长期暴露下斜生栅藻比铜绿微囊藻累积的 As 要高出许多.

(2) Nano-TiO$_2$ 可增加藻体对As(Ⅴ)的生化转化; 不同藻类生物转化As(Ⅴ)成有机砷存在显著差别; 铜绿微囊藻中有机砷以 DMA 为主,而斜生栅藻中有机砷以 MMA 为主.

(3) 长期暴露中的 nano-TiO$_2$ 并不能促进铜绿微囊藻和斜生栅藻体内甲基砷释放到环境中,以加快 As 的代谢.

参考文献:

[1]　许效天, 霍林, 左叶颖, 等. 铝改性粉煤灰漂珠吸附水溶液中砷的性能研究[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(18): 1300-1305.
Xu X T, Huo L, Zuo Y Y, *et al*. Performance research on arsenic adsorption from aqueous solution by aluminum-modified fly ash cenospheres[J]. China Environmental Science, 2011, **31**(18): 1300-1305.

[2]　张玉玺, 向小平, 张英, 等. 云南阳宗海砷的分布与来源[J]. 环境科学, 2012, **33**(11): 3768-3778.
Zang Y X, Xiang X P, Zhang Y, *et al*. Distribution and sources

of arsenic in Yangzonghai Lake, China [J]. Environmental Science, 2012, **33**(11): 3768-3778.

[3] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. Applied Geochemistry, 2002, **17**(5): 517-568.

[4] 张楠, 韦朝阳, 杨林生. 淡水湖泊生态系统中砷的赋存与转化行为研究进展[J]. 生态学报, 2013, **33**(2): 337-347.
Zhang N, Wei C Y, Yang L S. Advance in research on the occurrence and transformation of arsenic in the freshwater lake ecosystem[J]. Acta Ecologica Sinica, 2013, **33**(2): 337-347.

[5] Rahman M A, Hassler C. Is arsenic biotransformation a detoxification mechanism for microorganisms? [J]. Aquatic Toxicology, 2014, **146**: 212-219.

[6] 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.

[7] Yang J K, Davis A P. Competitive photocatalytic oxidation of Cu(Ⅱ)-EDTA and Cd(Ⅱ)-EDTA with illuminated TiO_2[J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(17): 3566-3570.

[8] 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.

[9] Li M T, Luo Z X, Yan Y M, *et al*. Arsenate accumulation, distribution, and toxicity associated with titanium dioxide nanoparticles in *Daphnia magna*[J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(17): 9636-9643.

[10] Yang W W, Miao A J, Yang L Y. Cd^{2+} toxicity to a green alga *Chlamydomonas reinhardtii* as influenced by its adsorption on TiO_2 engineered nanoparticles[J]. PLoS One, 2012, **7**(3): e32300.

[11] Wang Z H, Luo Z X, Yan C Z, *et al*. Arsenic uptake and depuration kinetics in *Microcystis aeruginosa* under different phosphate regimes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **276**: 393-399.

[12] Yin X X, Chen J, Qin J, *et al*. Biotransformation and volatilization of arsenic by three photosynthetic cyanobacteria[J]. Plant Physiology, 2011, **156**(3): 1631-1638.

[13] 王振红, 张汉鹏, 罗专溪. 不同磷源下铜绿微囊藻的生长差异及对砷酸盐的响应[J]. 环境科学, 2016, **37**(7): 2570-2576.
Wang Z H, Zhang H P, Luo Z X. Response of *Microcystis aeruginosa* growth to arsenate under different phosphorus regimes [J]. Environmental Science, 2016, **37**(7): 2570-2576.

[14] Zhu Y G, Sun G X, Lei M, *et al*. High percentage inorganic arsenic content of mining impacted and nonimpacted Chinese rice [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(13): 5008-5013.

[15] Wang Y, Wang S, Xu P P, *et al*. Review of arsenic speciation, toxicity and metabolism in microalgae [J]. Reviews in Environmental Science and Bio-Technology, 2015, **14**(3): 427-451.

[16] Wang Z H, Luo Z X, Yan C Z. Accumulation, transformation, and release of inorganic arsenic by the freshwater cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, **20**(10): 7286-7295.

[17] Ge S J, Agbakpe M, Zhang W, *et al*. Heteroaggregation between PEI-coated magnetic nanoparticles and algae: effect of particle size on algal harvesting efficiency[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, **7**(11): 6102-6108.

[18] Lin D H, Ji J, Long Z F, *et al*. The influence of dissolved and surface-bound humic acid on the toxicity of TiO_2 nanoparticles to *Chlorella* sp. [J]. Water Research, 2012, **46**(14): 4477-4487.

[19] Fan W H, Cui M M, Liu H, *et al*. Nano-TiO_2 enhances the toxicity of copper in natural water to *Daphnia magna* [J]. Environmental Pollution, 2011, **159**(3): 729-734.

[20] Caumette G, Koch I, Estrada E, *et al*. Arsenic speciation in plankton organisms from contaminated lakes: transformations at the base of the freshwater food chain[J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(23): 9917-9923.

[21] Markley C T, Herbert B E. Modeling phosphate influence on arsenate reduction kinetics by a freshwater cyanobacterium[J]. Environmental Modeling & Assessment, 2010, **15**(5): 361-368.

[22] Robichaud C O, Uyar A E, Darby M R, *et al*. Estimates of upper bounds and trends in nano-TiO_2 production as a basis for exposure assessment[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(12): 4227-4233.

[23] Luo Z X, Qiu Z Z, Chen Z, *et al*. Impact of TiO_2 and ZnO nanoparticles at predicted environmentally relevant concentrations on ammonia-oxidizing bacteria cultures under ammonia oxidation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(4): 2891-2899.

[24] Luo Z X, Wang Z H, Wei Q S, *et al*. Effects of engineered nano-titanium dioxide on pore surface properties and phosphorus adsorption of sediment: its environmental implications [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **192**(3): 1364-1369.

[25] Gwinn M R, Vallyathan V. Nanoparticles: health effects-pros and cons [J]. Environmental Health Perspectives, 2006, **114**(12): 1818-1825.

[26] Zamani H, Moradshahi A, Jahromi H D, *et al*. Influence of PbS nanoparticle polymer coating on their aggregation behavior and toxicity to the green algae *Dunaliella salina* [J]. Aquatic Toxicology, 2014, **154**: 176-183.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 38 No. 2

Feb. 15, 2017

CONTENTS

Atmospheric Dry Deposition Fluxes and Seasonal Variations of Particulate Matter and Lead in Urban Beijing ······ YAO Li, LIU Jin, PAN Yue-peng, *et al.* (423)

Pollution Characteristics of Heavy Metals in $PM_{2.5}$ and Their Human Health Risks Among the Coastal City Group Along Western Taiwan Straits Region, China ······ CHEN Yan-ting, DU Wen-jiao, CHEN Jin-sheng, *et al.* (429)

Correlation of Speciated Mercury with Carbonaceous Components in Atmospheric $PM_{2.5}$ in Shengsi Region ······ CHENG Na, QIAN Guan-lei, DUAN Lian, *et al.* (438)

Compositions and Sources of Summertime Dicarboxylic Acids and Related SOA in $PM_{2.5}$ from Mt. Taishan ······ MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, LIU Xiao-di, *et al.* (445)

Variation Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Atmosphere of Northern Suburb of Nanjing ······ ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, WANG Jian-yu, *et al.* (453)

Inventory and Environmental Impact of VOCs Emission from Anthropogenic Source in Chang-Zhu-Tan Region ······ YOU Xiang-yu, LUO Da-tong, LIU Zhan, *et al.* (461)

Characteristics of Methane Emission from Urban Traffic in Nanjing ······ ZHANG Xue, HU Ning, LIU Shou-dong, *et al.* (469)

Variations in Aerosol Optical Depth over Three Northeastern Provinces of China, in 2003-2014 ······ ZHANG Chen-he, ZHAO Tian-liang, WANG Fu, *et al.* (476)

Variation Analysis of Daily $PM_{2.5}$ Concentrations Based on Boosted Regression Tree: A Case Study in Changzhou ······ GE Yue, WANG Ming-xin, SUN Xiang-wu, *et al.* (485)

Characteristics of Mercury Emissions from Coal-fired Power Plants in Chongqing ······ ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, *et al.* (495)

Possible Sources of PCDD/Fs in Atmosphere of a Certain District in Guangdong ······ FU Jian-ping, HAN Jing-lei, YU Xiao-wei, *et al.* (502)

Sources and Pollution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes and Conditional Pathogenic Bacteria in Concentrated Poultry Feeding Operations ······ GAO Min, QIU Tian-lei, QIN Yu-cheng, *et al.* (510)

Distribution and Burial Characteristics of Nitrogen Forms in Sediment of Dianchi Lake During Last Century ······ WU Ya-lin, LI Shuai-dong, JIANG Jun-wu, *et al.* (517)

Temporal and Spatial Variations of Dissolved Inorganic Carbon and Its Stable Isotopic Composition in the Surface Stream of Karst Groundwater Recharge ······ LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, *et al.* (527)

Succession Pattern of Phytoplankton of Daning River in the Three Gorges Reservoir and Its Driving Factors ······ ZHANG Jia-lei, ZHENG Bing-hui, LIU De-fu, *et al.* (535)

Response of the Water Quality of a Stratified Reservoir to an Extreme El Niño Event During Summer ······ QIU Xiao-peng, HUANG Ting-lin, ZENG Ming-zheng, *et al.* (547)

Effect of Coupling Process of Wetting-Drying Cycles and Seasonal Temperature Increasing on Sediment Nitrogen Minerization in the Water Level Fluctuating Zone ······ LIN Jun-jie, LIU Dan, ZHANG Shuai, *et al.* (555)

Photo-induced Phosphate Release from Organic Phosphorus Decomposition Driven by Fe(Ⅲ)-oxalate Complex in Lake Water ······ JIANG Yong-can, PENG Yun-xiao, LIU Guang-long, *et al.* (563)

Preparation and Phosphorus Removal Mechanism of Highly Efficient Phosphorus Adsorbent Mg/Al-LDO ······ WANG Wei-dong, HAO Rui-xia, ZHANG Xiao-xian, *et al.* (572)

Efficiency and Mechanism of Nitrogen and Phosphorus Removal in Modified Zeolite Wetland ······ WU Peng, LU Shuang-jun, XU Le-zhong, *et al.* (580)

Repression of Nitrogen and Phosphorus Release from Lakeshore Sediment by Five Littoral-zone Plants ······ YAO Cheng, HU Xiao-zhen, LU Shao-yong, *et al.* (589)

Simulated Desorption Kinetics of Lead by the Dominant Plant Roots Released Low Molecular Weight Organic Acids from the Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir ······ HE Yuan-jie, LIU Jiang, JIANG Tao, *et al.* (600)

Experimental Research of Hg^{2+} Removal by TiO_2/Bentonite Composite ······ TANG Xing-ping, ZHOU Xiong, ZHANG Jin-yang, *et al.* (608)

Impact of Ammonia and H_2O_2 on Bromate and Disinfection By-products Control ······ WANG Yong-jing, DU Xu, JIN Meng, *et al.* (616)

Influencing Factors of Bacterial Activity in Water Distribution Networks ······ WANG Xiao-dan, ZHAO Xin-hua (622)

Adsorptive Remediation of Cr(Ⅵ) Contaminated Groundwater with Chemically Synthesized Schwertmannite ······ ZHU Li-chao, LIU Yuan-yuan, LI Wei-min, *et al.* (629)

Characteristics and Mechanism of Hybrid Ozonation-Coagulation Process in Wastewater Reclamation ······ HOU Rui, JIN Xin, JIN Peng-kang, *et al.* (640)

Nitrogen Removal Effect and Conversion Characteristics of Nitrous Oxide in Single-stage and Multi-stage A/O Processes ······ GUO Chang-zi, ZHANG Feng-yan, LIU Fu-yu, *et al.* (647)

Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX with Different Organic Carbon Sources ······ GUAN Yong-jie, YU De-shuang, LI Jin, *et al.* (654)

Operational Performance and Microbial Community Structure in a Completely Mixed Aeration System ······ WANG Shuo, XU Qiao, ZHANG Guang-sheng, *et al.* (665)

Start-up of Combined Floc-granule CANON Process and the Effects of SRT on Reactor Performance ······ SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, *et al.* (672)

Effects of Free Ammonia Regulation on the Performance of High Solid Anaerobic Digesters with Dewatered Sludge ······ DAI Xiao-hu, HE Jin, YAN Han, *et al.* (679)

Highly Efficient Bioflocculation of Microalgae Using *Mucor circinelloides* ······ GU Qiong, JIN Wen-biao, CHEN Yuan-qing, *et al.* (688)

Effect of Zero Valent Iron on the Decline of Tetracycline Resistance Genes and Class 1 Integrons During Thermophilic Anaerobic Digestion of Sludge ······ WEI Xin, XUE Shun-li, YANG Fan, *et al.* (697)

Concentration, Sources and Ecological Risks of PAHs of Different Land Use Types in Shenfu New City ······ WANG Jing, LIU Ming-li, ZHANG Shi-chao, *et al.* (703)

Compositions, Sources and Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dusts from Driving-schools in a City of Henan Province, China ······ CHEN Yi-nan, MA Jian-hua, DUAN Hai-jing, *et al.* (711)

Remediation of Decabromodiphenyl Ether Contaminated Sediment Through Plant Roots Enhanced by Exogenous Microbes ······ YANG Lei-feng, YIN Hua, PENG Hui, *et al.* (721)

Impacts of Bioremediation on Microbial Communities and Different Forms of Nitrogen in Petroleum Contaminated Soil ······ YE Xi-qiong, WU Man-li, CHEN Kai-li, *et al.* (728)

Effects of *Rhodopseudomonas palustris* PSB06 on Pepper Rhizosphere Microbial Community Structure ······ LUO Lu-yun, JIN De-cai, ZUO Hui, *et al.* (735)

Effect of Reclaimed Water on Bacterial Community Composition and Function in Urban River Sediment ······ DI Yan-ming, WANG Guang-xuan, HUANG Xing-ru, *et al.* (743)

Effects of Different Vegetation Types and Reclamation Years on Soil Bacterial Community Structure in Reclaimed Mine Areas ······ HE Long, LI Yan-qin, LI Bin-chun, *et al.* (752)

Characteristic of Abundances and Diversity of Carbon Dioxide Fixation Microbes in Paddy Soils ······ LIU Qiong, WEI Xiao-meng, WU Xiao-hong, *et al.* (760)

Effects of Biochar Pyrolyzed at Varying Temperatures on Soil Organic Carbon and Its Components: Influence on the Composition and Properties of Humic Substances ······ ZHAO Shi-xiang, YU Xiao-ling, LI Zhong-hui, *et al.* (769)

Straw Composts with Composite Inoculants and Their Effects on Soil Carbon and Nitrogen Contents and Enzyme Activity ······ NIE Wen-han, QI Zhi-ping, FENG Hai-wei, *et al.* (783)

Comparative Analysis on Effect of Wheat Straw and Its Biochar Amendment on Net Global Warming Potential Under Wheat-Maize Rotation Ecosystem in the Guanzhong Plain ······ CHENG Gong, CHEN Jing, LIU Jing-jing, *et al.* (792)

Isolation and Identification of a Chlorobenzene-degrading Bacterium and Its Degradation Characteristics ······ YE Jie-xu, LIN Tong-hui, LUO Yu-hao, *et al.* (802)

Isolation, Identification and Metabolic Characteristics of a Heterotrophic Denitrifying Sulfur Bacterial Strain ······ TAN Wen-bo, MA Xiao-dan, HUANG Cong, *et al.* (809)

Effects of Continuous Application of Sewage Sludge Compost on Heavy Metals Accumulation and Mobility Characteristics in Soil Profile and on Heavy Metals Uptake of Wheat ······ SUN Na, SHANG He-ping, RU Shu-hua, *et al.* (815)

Effects of Nitrogen Application on Selenium Uptake, Translocation and Distribution in Winter Wheat ······ CHEN Yu-peng, PENG Qin, LIANG Dong-li, *et al.* (825)

Accumulation and Biotransformation in Typical Freshwater Algae Species Influenced by Titanium Dioxide Nanoparticles Under Long-term Exposure ······ LI Jin-li, WANG Zhen-hong, YAN Ya-meng, *et al.* (832)

Sorption of *p*-Nitrophenol by Biochars of Corncob Prepared at Different Pyrolysis Temperatures ······ MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei (837)

环境科学

（HUANJING KEXUE）

（月刊　1976 年 8 月创刊）

2017 年 2 月 15 日　第 38 卷　第 2 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 38　No. 2　Feb. 15, 2017

主　管	中国科学院
主　办	中国科学院生态环境研究中心
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
主　编	赵进才
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
出　版	科学出版社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码：100717
印刷装订	北京宝昌彩色印刷有限公司
发　行	科学出版社 电话：010-64017032 E-mail：journal@ mail. sciencep. com
订购处	全国各地邮电局
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 （北京 399 信箱）

Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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
Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing　100717, China
Printed	by	Beijing Baochang Color Printing Co., Ltd.
Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
Domestic		All Local Post Offices in China
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：140.00 元　　国外发行代号：M 205

国内外公开发行

ISSN 0250-3301