

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第6期

Vol.39 No.6

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京市二次有机气溶胶生成潜势的日变化规律	刘俊, 楚碧武, 贺泓 (2505)
太原冬季 PM _{2.5} 影响霾污染的关键尺度谱特征	杨素英, 余欣洋, 赵秀勇, 李义宇, 孙洪博, 田芷洁, 李岩, 吴尚, 王梓航 (2512)
盘锦市冬季 PM _{2.5} 水溶性离子特征及来源分析	张蕾, 姬亚芹, 王士宝, 赵静琦, 张军, 李越洋, 张伟 (2521)
广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析	古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 田智林, 李梅, 程鹏 (2528)
热带树木燃烧颗粒物中脱水糖和醋基烯的排放特征	金诚妙, 崔敏, 韩勇, 陈颖军, 唐娇, 李军, 张干 (2538)
天津地区污染天气分析中垂直扩散指标构建及运用	蔡子颖, 韩素芹, 张敏, 姚青, 刘敬乐 (2548)
亚热带农田和林地大气氨湿沉降与混合沉降比较	朱潇, 王杰飞, 沈健林, 肖润林, 王娟, 吴金水, 李勇 (2557)
京津冀地区黄标车政策的总量减排效益评估	卢亚灵, 周佳, 程曦, 张伟, 蒋洪强 (2566)
北京北运河河流生态系统健康评价	顾晓昀, 徐宗学, 刘麟菲, 殷旭旺, 王汨 (2576)
长江武汉段丰水期水体和沉积物中多环芳烃及邻苯二甲酸酯类有机污染物污染特征及来源分析	董磊, 汤显强, 林莉, 郇超, 黎睿, 吴敏 (2588)
福建省敖江下游抗生素抗性基因分布特征	张丹丹, 郭亚平, 任红云, 周昕原, 黄福义, 张炯 (2600)
三峡库区支流河口沉积物重金属分布特征及风险评价	方志青, 陈秋禹, 尹德良, 王志康, 孙涛, 王永敏, 谢德体, 王定勇 (2607)
三峡水库蓄水至 175 m 后干流沉积物理化性质与磷形态分布特征	潘婊娟, 黎睿, 汤显强, 夏振尧, 李青云, 杨文俊, 许文年 (2615)
基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源	孔晓乐, 王仕琴, 丁飞, 梁慧雅 (2624)
天目湖沙河水库热分层变化及其对水质的影响	孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 李恒鹏, 李慧赞 (2632)
重庆雪玉洞滴水水文地球化学时空变化特征及其环境意义	曾泽, 蒋勇军, 吕现福, 曾思博, 胡刘焯, 雷佳琪 (2641)
岩溶地表河旱季有色溶解有机质组成及来源: 以金佛山碧潭河为例	刘跃, 贺秋芳, 刘宁坤, 刘九雄, 王正雄, 段世辉 (2651)
托来河流域不同海拔降水稳定同位素的环境意义	李永格, 李宗省, 冯起, 肖莲桂, 吕越敏, 桂娟, 袁瑞丰, 张百娟 (2661)
五里峡水库初级生产力对水气界面二氧化碳和甲烷排放速率时空变化的影响	彭文杰, 李强, 宋昂, 靳振江 (2673)
西南山区典型河道型水库藻类功能群时空演替特征及其影响因素: 以紫坪铺水库为例	张耀文, 李洪, 李嘉, 宋洋, 张陵蕾, 李永, 蒲迅赤, 黄文典 (2680)
四明湖水库浮游植物功能类群的季节演替及其影响因子	郑诚, 陆开宏, 徐镇, 郑志明, 朱津永 (2688)
营养盐添加对水华蓝藻——卵孢金胞藻生长和竞争影响的原位实验	王梦梦, 张伟, 张军毅, 尚光霞, 杜彩丽, 王丽卿 (2698)
植物配置与进水碳氮比对沉水植物塘水质净化效果的影响	刘森, 陈开宁 (2706)
江汉平原水稻季灌排单元沟渠中氮磷变化特征及其环境风险	华玲玲, 张富林, 翟丽梅, 刘宏斌, 范先鹏, 王洪媛 (2715)
冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除	柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 王瑞, 柳蒙蒙, 郑嘉熹, 魏源送 (2724)
臭氧-粉末炭联用作为预处理缓解膜污染的效果与机制	董秉直, 高昊旻, 胡孟柳 (2732)
中试 SAD-ASBR 系统处理含盐废水的启动与工艺特性	于德爽, 唐佳佳, 张军, 王晓霞, 赵红, 韩长民, 孙捷 (2740)
海藻酸钙/聚 N-异丙基丙烯酰胺半互穿网络凝胶球的除磷性能	曾学阳, 骆华勇, 张耀坤, 荣宏伟, 曾子君, 钟广汇 (2748)
玉米淀粉废水短程硝化快速启动及其稳定性	龙北生, 刘迅雷, 刘红波, 杨靖新, 袁树森 (2756)
硝化细菌的培养及包埋固定化中试	杨宏, 胡银龙 (2763)
不同运行策略下厌氧氨氧化的脱氮性能	安芳娇, 彭永臻, 董志龙, 邵兆伟, 赵智超, 黄剑明, 陈永志 (2770)
高含固污泥厌氧消化中蛋白质转化规律	詹瑜, 施万胜, 赵明星, 许之扬, 阮文权, 宋联, 朱葛 (2778)
污泥富磷堆肥前后重金属赋存形态及释放能力变化	李玉, 方文, 祁光霞, 魏勇红, 刘建国, 李润东 (2786)
丝状菌污泥膨胀对脱氮除磷功能菌群的影响	高晨晨, 游佳, 陈轶, 郑兴灿, 尚巍, 张文安 (2794)
同步去除并富集磷酸盐生物膜驯化过程中微生物种群分析	孟璇, 潘杨, 章豪, 廖恒弘, 徐林建, 冯鑫, 单捷 (2802)
四环素对人工粪堆好氧堆肥过程及微生物群落演替的影响	时红蕾, 王晓昌, 李倩, 刘源 (2810)
长期定位有机物还田对关中平原夏玉米-冬小麦轮作土壤 NO 排放的影响	袁梦轩, 王晋峰, 谭跃慧, 魏静, 杨学云, 顾江新 (2819)
菌渣还田量对紫色水稻土净温室气体排放的影响	祁乐, 高明, 周鹏, 王富华, 高泳钦, 陈仕奇, 吴思琪, 邓静霖, 文婷 (2827)
¹³ C 脉冲标记法定量冬小麦光合碳分配及其向地下的输入	孙昭安, 陈清, 韩笑, 吴文良, 孟凡乔 (2837)
西南喀斯特区植被恢复对土壤氮素转化通路的影响	杨怡, 欧阳运东, 陈浩, 肖孔操, 李德军 (2845)
江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布	吕建树, 何华春 (2853)
黄河下游典型区域土壤重金属来源解析及空间分布	于元赫, 吕建树, 王亚梦 (2865)
典型小城市土壤重金属空间异质性及风险评价: 以临安市为例	郑晴之, 王楚栋, 王诗涵, 林于也, 赵科理, 吴东涛, 傅伟军 (2875)
西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价	周艳, 陈楠, 邓绍坡, 王金忠, 张胜田, 龙涛, 李群, 林玉锁, 吴运金 (2884)
典型山核桃产区土壤重金属空间异质性及风险评价	张红桔, 赵科理, 叶正钱, 许斌, 赵伟明, 顾晓波, 张华锋 (2893)
生物炭添加对湿地植物生长及氧化应激响应的影响	黄磊, 陈玉成, 赵亚琦, 肖广全, 杨志敏 (2904)
厌氧条件水稻土铁对砷释放的影响	王欣, 钟松雄, 陈志良, 何宏飞, 董家华, 陈晓丽 (2911)
矿业活动影响稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险	田美玲, 钟雪梅, 张云霞, 余元元, 庞瑞, 周浪, 宋波 (2919)
硅酸钙和生物腐殖肥复配对葱生长和镉吸收的影响	刘德玲, 尹光彩, 陈志良, 林亲铁, 刘千钧, 钟松雄, 黄玲, 张建强 (2927)
吉林四平设施土壤和蔬菜中重金属的累积特征	李莲芳, 朱昌雄, 曾希柏, 李红娜, 叶婧, 李峰, 吴翠霞 (2936)
喷施锌肥对油菜镉锌生物可给性的影响	王林, 谷朋磊, 李然, 徐应明, 孙约兵, 梁学峰, 代晶晶 (2944)
贵州草海底栖动物汞分布及其对沉积物汞的响应特征	许议元, 曾玲霞, 何天容, 陈梦瑜, 钱晓莉, 李振吉 (2953)
废旧轮胎翻新过程中多环芳烃排放及健康风险	付建平, 赵波, 黎玉清, 刘沙沙, 尹文华, 黄锦琼, 周长风, 张素坤, 贺德春, 韩静磊 (2963)
县级尺度的重庆市碳排放时空格局动态	孙秀峰, 施开放, 吴健平 (2971)
颗粒尺寸对纳米氧化物环境行为的影响	严玉鹏, 唐亚东, 万彪, 王小明, 刘凡, 冯雄汉 (2982)
防晒剂的海洋环境行为与生物毒性	朱小山, 黄静颖, 吕小慧, 杜永芬, 蔡中华 (2991)
《环境科学》征订启事 (2527)	《环境科学》征稿简则 (2723)
信息 (2826, 2852, 2910)	

防晒剂的海洋环境行为与生物毒性

朱小山¹, 黄静颖¹, 吕小慧¹, 杜永芬², 蔡中华¹

(1. 清华大学深圳研究生院, 深圳 518055; 2. 南京大学地理与海洋科学学院, 南京 210023)

摘要: 防晒剂广泛添加于防晒霜中, 通过人类的水中娱乐活动和污水处理厂排水等途径进入海洋环境, 成为一种新型海洋污染物。由于防晒剂具有用途广泛、持续排放、难降解等特点, 其对环境与生态的潜在风险已成为国内外环境领域的研究热点。本文分析了防晒剂在海洋中的迁移、转化和挥发等环境行为, 总结了常见无机防晒剂(nTiO_2 和 nZnO)以及有机防晒剂(二苯甲酮类、樟脑衍生物类和肉桂酸类)对海洋生物(藻类、贝类、鱼类、珊瑚、海胆等)的毒性效应, 包括生长抑制、繁殖抑制、致死和致畸等, 并从氧化损伤、神经毒性及内分泌干扰角度分析其内在的毒性作用机制, 最后展望了本领域的研究前景与未来的研究方向, 为有关防晒剂的科学研究与污染管控提供参考。

关键词: 防晒霜; 防晒剂; 环境行为; 海洋生物; 生物毒性

中图分类号: X131; X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)06-2991-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.201709285

Fate and Toxicity of UV Filters in Marine Environments

ZHU Xiao-shan¹, HUANG Jing-ying¹, LÜ Xiao-hui¹, DU Yong-fen², CAI Zhong-hua¹

(1. Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China; 2. Geographic and Oceanographic Sciences, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: UV filters have been widely used in sunscreen products, and they have partially ended up in the marine environment via human recreational activities and sewage treatment plant drainage, becoming one of the emerging marine pollutants. As UV filters have many characteristics, such as extensive use, continuous emissions, and stability, their potential risks to the environment and ecology have become a hot topic in the field of environmental research all over the world. This study analyzed the environmental behavior of UV filters in the ocean, such as migration, transformation, and volatilization. The toxic effects (i. e., growth inhibition, reproductive inhibition, death, and malformation) of the inorganic (mainly nano- TiO_2 and nano- ZnO) and organic UV filters (mainly benzophenones, camphor derivatives, and cinnamic acids) on marine organisms (i. e., algae, seashell, fish, coral, and sea urchin) were summarized. The research also analyzed the inherent toxicity mechanisms from the perspective of oxidative damage, neurotoxicity, and endocrine disability. The prospect and future directions in this field were also discussed. This review provides a reference for scientific research and pollution control related to UV filters.

Key words: sunscreen; UV filters; environmental behavior; marine organisms; biotoxicity

随着人们对紫外线辐射危害的认识不断提高以及保健意识的增强, 使用含有防晒剂的个人护理品(如防晒霜)抵御紫外线危害已为大众所接受, 这一行为直接导致防晒霜的使用率和生产量迅速增加^[1-3]。2012年, 防晒系列护肤品市场的销售额已高达91亿美元^[2]。Gondikas等指出^[3], 仅老多瑙河景观湖周边的娱乐活动就可带来每年8.1 t的防晒霜消费。防晒剂的大规模生产和大量使用, 极大地增加了其环境暴露的可能性, 而防晒剂具有持续排放、难降解等特点, 在环境中易持久存在, 其对环境与生态的潜在风险已成为国内外环境领域的研究热点^[4]。值得注意的是, 在防晒霜的生产及使用过程中, 防晒剂将不可避免地通过多种途径(如污水处理厂排放、径流输入和水中娱乐活动等)进入沿海水域^[5, 6], 给海洋生态环境带来不可忽视的威胁, 成为一类新型的海洋污染物。实际上, 近年来

的研究表明, 海洋水体、沉积物和生物体内均已检测出防晒剂的存在^[7], 其污染程度日益严重; 防晒剂还可在海洋生物体内累积, 并造成众多海洋生物如藻类、贝类、鱼类、珊瑚、海胆等中毒, 其海洋生态效应已引起人们的广泛关注^[6]。目前国内已有有关防晒剂水环境行为与毒性效应的专门报道^[4]。但却缺乏有关防晒剂在海洋环境中迁移、转化和归趋及其海洋生态效应的进展报告。考虑到海水与淡水在成分、离子强度、pH等多项理化条件上具有显著差异, 而这些水体性质又与防晒剂在水环境中的挥发、溶解、降解等行为及其水生生物毒性存在密

收稿日期: 2017-09-30; 修订日期: 2017-12-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41373089); 广东省自然科学基金项目(41373089); 深圳市科技计划基础研究项目(JCYJ20150529164918736); 国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室项目(201512)

作者简介: 朱小山(1977~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为纳米材料的海洋生态毒理学, E-mail: zhu.xiaoshan@sz.tsinghua.edu.cn

切关联^[8~11], 防晒剂的海洋环境效应及其生态风险应有别于其进入淡水环境后的表现, 值得进行单独报道. 本文在总结防晒剂的物理化学性质基础上, 分析了近年来常用防晒剂的海洋环境行为与生物毒性, 并展望了本领域的研究前景和未来的研究方向, 以期有关防晒剂的科学研究与污染管控提供参考.

1 防晒剂的理化性质及其在防晒霜中的应用

使用以防晒霜为主的外用防晒产品是目前减小紫外线伤害的主要方法^[12]. 防晒霜可以分为物理防晒霜和化学防晒霜. 物理防晒霜的主要防晒成分为无机防晒剂, 又名紫外线屏蔽剂. 目前, 最常用的两种无机防晒剂是纳米 TiO_2 (nTiO_2) 和纳米 ZnO (nZnO). nTiO_2 和 nZnO 均属于宽禁带半导体, 其紫外线屏蔽机理可用固体能带理论解释. 用于防晒化妆品中的 nTiO_2 一般为金红石晶型, 其禁带宽度 (E_g) 为 3.0 eV, nZnO 的 E_g 则为 3.2 eV, 它们的紫外吸收波长分别为 413 nm 和 388 nm. 当受到高能 ($h\nu \geq E_g$) 紫外线照射时, 价带电子可吸收紫外线而被激发到导带上, 同时产生电子-空穴对, 从而具有吸收紫外线的功能^[13]. 此外, 当紫外线照射于 nTiO_2 和 nZnO 时, 由于其粒径均小于紫外线的波长, 粒子中的电子被迫振动 (振动频率与入射光频率相同), 成为二次波源, 向各个方向发射电磁波, 从而引起紫外光的散射^[14]. 据报道, nTiO_2 在 2006 ~ 2011 年的商业化生产量为 $5\,000\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$, 2011 ~ 2014 年则达到了 $10\,000\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[15], 其中, 化妆品 (包括防晒霜) 占据了 70% ~ 80% 的用量^[16]. nZnO 颗粒的年产量达到 550t, 其中 70% 用于化妆品 (包括防晒霜) 的生产^[17]. 化学防晒霜的主要防晒成分为有机防晒剂, 又名紫外线吸收剂. 欧盟监管并授权的有机紫外防晒剂有 26 种, 几乎包含了所有广泛使用并全球认可的防晒剂, 其理化性质见表 1^[18]. 防晒霜中常用的有机防晒剂主要有 7 类, 包括二苯甲酮类、二苯甲酰基甲烷类、樟脑衍生物类、氰基丙烯酸类、对氨基苯甲酸类、肉桂酸类和苯并三唑类^[19]. 其中, 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮 (BP-3)、4-甲基苄亚甲基樟脑 (4-MBC)、对甲氧基肉桂酸辛酯 (EHMC) 等成分应用最为广泛^[20]. 有机防晒剂的防晒机理是基于苯环上的羟基氢和相邻的羰基氧之间通过分子内氢键形成螯合环, 当吸收紫外线后, 分子发生热振动, 氢键断裂, 螯合环被打开, 形成离子型化合物, 该化合物处于不稳定的高能态, 通过

自发释放能量, 螯合闭环, 恢复到稳定的低能态, 这样周而复始的“开环-闭环”过程, 将吸收的紫外线转化为热能等其他形式的能量释放, 从而达到减弱紫外线伤害的目的. 此外, 有机防晒剂分子中的羰基官能团能被紫外线激发形成烯醇式结构, 在羰基和烯醇的异构互变过程中可消耗部分能量^[13].

2 防晒剂的海洋环境行为

海洋是防晒剂的重要归宿之一. 如图 1 所示, 防晒剂进入海洋环境的途径主要包括直接的水中娱乐活动和间接的径流输运与污水处理厂出水等方式^[5]. 如今, 沿海旅游和海上旅游是全球旅游产业中发展最快的部分, 旅游人数有望在 2020 年达到 15.6 亿^[24]. 海水浴场游泳、潜水、冲浪等海上娱乐活动是防晒霜进入海洋环境最直接的途径^[6, 25]. 防晒霜也会在日常清洗中经下水道进入污水处理厂, 但污水处理厂无法有效去除高浓度的有机防晒剂^[26], 残留防晒剂将伴随污水处理厂出水最终进入海洋. 防晒剂一旦进入海洋, 便受到海流、波浪、高盐度等各种理化因素的影响, 发生复杂的迁移、转化, 其存在形式、分布状况及毒性效应不断改变. 此外, 防晒剂易被海洋生物积累而进入食物链, 可能造成更为广泛而复杂的生态效应^[27].

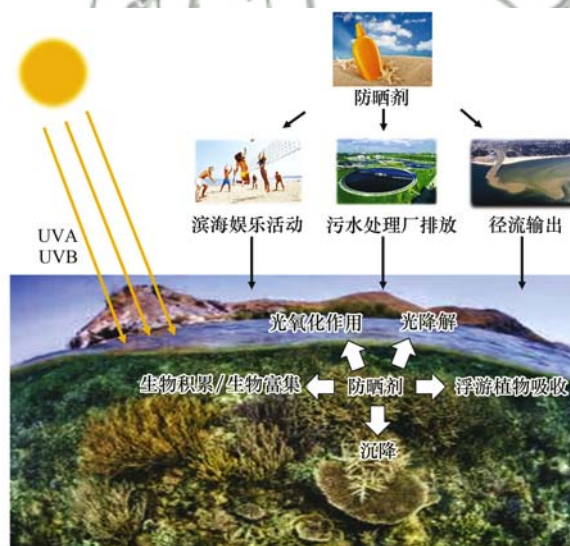


图 1 防晒剂进入海洋环境的途径

Fig. 1 Paths for UV filters to enter the ocean

2.1 防晒剂的迁移

防晒霜中的 nTiO_2 和 nZnO 等无机防晒剂纳米颗粒, 粒径小、疏水性强、难溶于水, 且海水的高离子强度使其容易聚集并发生沉积. 但布朗运动、涡流运动以及径流剪切力等可以使部分进入海洋环

表 1 欧盟监管并授权的 26 种有机紫外防晒剂及其理化性质^[18]

Table 1 Physicochemical properties of all the UV filters regulated and authorized in the EU

类别	名称	缩写	相对分子质量	lg K_{ow} ¹⁾	lg BCF ²⁾ [21]	lg K_{oc} ³⁾ [21]	溶解度 /g·L ⁻¹	λ_{max} /nm
二苯甲酮类	Benzophenone-3	BP-3	228. 24	3. 79	1. 38	3. 10	0. 21	290
	Benzophenone-4	BP-4	308. 31	0. 88	/	/	0. 65	240 ^[22] ; 288
对氨基苯甲酸及其衍生物	PABA	PABA	137. 14	0. 83	/	/	915	282
	PEG-25 PABA	P25	277. 41	/	/	/	/	310 ^[23]
	Ethylhexyl dimethyl PABA	EHD-PABA	277. 40	6. 15	3. 74	0. 38	2. 1 × 10 ⁻³	310
水杨酸盐类	Homosalate	HS	262. 35	6. 16	/	/	0. 02	/
	Ethylhexyl salicylate	EHS	250. 34	5. 77	/	/	0. 028	240 ^[23]
肉桂酸类	Ethylhexyl methoxycinnamate	EHMC	290. 40	5. 80	5. 80	4. 10	0. 015	306 ^[22]
	Isoamyl p-methoxycinnamate	IMC	248. 32	4. 06	/	/	0. 06	/
樟脑衍生物类	Camphor benzalkonium methosulfate	CBM	409. 55	0. 28	/	/	/	288 ^[23]
	Terephthalylene dicamphor sulfonic acid	TDSA	562. 69	1. 35	/	/	0. 014	340 ^[23]
	Benzylidene camphor sulfonic acid	BCS	320. 40	2. 74	/	/	0. 038	297 ^[23]
	Polyacrylamido methylbenzylidene camphor	PBC	/	/	/	/	/	/
	4-Methylbenzylidene camphor	4-MBC	254. 37	4. 95	3. 51	3. 89	5. 1 × 10 ⁻³	300 ^[22]
	3-Benzylidene camphor	3-BC	240. 34	4. 49	/	/	9. 9 × 10 ⁻³	292 ^[23]
三嗪类	Ethylhexyl triazone	EHT	826. 10	15. 53	/	/	/	310 ^[22]
	Diethylhexyl butamido triazone	DBT	765. 98	11. 90	/	/	4. 6 × 10 ⁻⁷	/
	Bis-Ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine	EMT	627. 81	13. 89	/	/	4. 9 × 10 ⁻⁸	340 ^[22]
苯并三唑类	Drometrizole trisiloxane	DRT	225. 25	9. 79	/	/	1. 3 × 10 ⁻⁵	344; 303
	Methylene bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol	MBT	658. 87	14. 35	/	/	3. 0 × 10 ⁻⁸	340 ^[22]
	Phenyl benzimidazole sulfonic acid	PBSA	274. 30	0. 01	0. 50	2. 46	0. 26	300 ^[22]
苯并咪唑衍生物	Disodium phenyl dibenzimidazole tetrasulfonate	PDT	674. 60	/	/	/	/	250
	Butyl methoxydibenzoylmethane	BMDM	310. 39	2. 41	4. 51	3. 23	0. 037	358 ^[23]
二苯甲酰基甲烷类	Diethylamino hydroxyl benzoyl hexyl benzoate	DHH	397. 51	6. 93	/	/	9. 5 × 10 ⁻⁴	360 ^[22]
其他	Octocrylene	OCR	361. 49	7. 35	/	/	2. 0 × 10 ⁻⁴	300 ^[22]
	Polysilicone-15	P15	/	/	/	/	/	313

1) 辛醇水分分配系数(K_{ow})，平衡状态下有机化合物在 *N*-辛醇和水两相平衡浓度之比；2) 生物富集因子(BCF)，生物组织(干重)中污染物的浓度和溶解在水中的浓度之比；3) 有机碳分配系数(K_{oc})，污染物吸附在土壤中(每单位有机碳)的质量和溶液中平衡浓度的比值

境的 nTiO₂ 和 nZnO 保持悬浮状态，并在波浪和海浪等的作用下进行远距离输运；此外，当纳米颗粒沉积或吸附到其它颗粒表面或者由生命体携带时，会在更广阔的空间范围内进行迁移^[28]。当前研究发现，纳米颗粒可以通过多种途径与水生生物相互作用：纳米颗粒或其团聚物可以吸附或包裹在浮游植物或微生物表面，并最终进入生物体内；滤食性或吞食性动物，如浮游绕足类、底栖贝类和多毛类动物等可以直接滤食或吞食纳米颗粒；海洋生态系统中高营养级生物，通过直接饮用/食用含有 nTiO₂ 和 nZnO 的水或藻类等低营养级生物接触并富集纳

米颗粒，使纳米颗粒在食物网内发生传递甚至生物放大，进而产生一系列难以预料的环境效应与生态风险。

与无机防晒剂不同，水环境中的有机防晒剂主要通过底泥吸附、生物富集和挥发等方式进行迁移，但海水环境中其吸附及生物富集行为尚未见专门报道。当前研究显示，污水处理系统中去除的部分 4-MBC 主要被吸附或沉降到污泥中，而非被降解去除^[29]。弱极性的奥克立林(OC)容易经疏水相互作用被沉积物的有机碳部分吸附，从而在沉积物中富集。目前，已在伊瓜苏河及其支流的沉积物中

发现浓度最高可达 $322.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 OC 存在^[30]. 防晒剂被底泥吸附的程度通常用固相-液相分配系数 K_d 表示, K_d 越大, 防晒剂越容易被污泥吸附. 有些防晒剂难降解、 K_d 低, 它们则会通过摄食被生物富集, 并经食物链富集到生态系统不同营养级生物体内, 甚至对人类自身造成潜在的危害. 此外, 研究者发现暴露于 BP-3 120 h 后, 风车草对 BP-3 的富集超过 $73.9\% \pm 9.1\%$, 暴露过程中根部能够连续吸收 BP-3 并累积在植物组织中^[31]. 以上研究对于指导海水环境中防晒霜的行为研究具有重要意义. 对于具有强挥发性的有机防晒剂, 如卤代脂肪烃、硝基苯类化合物、醚等, 挥发是其另一种重要的迁移途径. 防晒剂的挥发速率依赖于其性质和水体特征^[8], Hudson 等认为^[32], 海水对流层中挥发性有机物分布均匀, 扩散和重力沉降可忽略不计. 大气动力学过程和海面气体交换对海水表层挥发性防晒剂的分布和浓度同样具有关键影响. 然而目前, 挥发对于海水中防晒剂浓度变化的贡献率及其负面影响仍缺乏研究.

2.2 防晒剂的转化

2.2.1 无机防晒剂的转化

由于 nTiO_2 的高度稳定性, 目前尚未见到其进入海洋后的转化报道. 需要注意的是已有大量研究发现, nZnO 可在水体中发生部分溶解, 从颗粒态转变成离子态, 其溶解率与 nZnO 的性质 (如浓度、粒径、纯度) 以及水体理化性质 (例如 pH、天然有机化合物、电解质) 有密切关系^[9]. Miller 等发现^[33], 低浓度 ($0.1 \sim 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) nZnO 能快速溶解于海水中, 大约 70% 颗粒物可溶解转化为 Zn^{2+} , 而当浓度达到 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 仅有 32% 颗粒可溶解. Fairbairn 等则指出^[34], nZnO 比普通粒径 ZnO 或 Fe 掺杂的 nZnO 更易溶解于海水中. 水体理化性质亦会影响 nZnO 的溶解度, Miao 等发现^[35], Zn^{2+} 的释放受水体 pH 值影响, 其最大 Zn^{2+} 释放浓度与初始 pH 值呈负相关关系.

2.2.2 有机防晒剂的转化

有机防晒剂的光化学转化对其环境归趋具有决定性影响^[36]. 在海水表层, 有机防晒剂可以通过直接光解、自敏化光解和间接光解等多种途径发生转化. 一种防晒剂可同时发生多种光化学反应, 其反应动力学与防晒剂性质、反应类型及环境条件等因素相关^[4]. 理想情况下, 防晒剂分子吸收光子跃迁至激发态后, 会通过辐射 (发射荧光或磷光)、无辐射跃迁 (内转换或系间穿跃) 等方式回到基态. 然

而, 激发态分子的不稳定会引起光致裂解, 导致防晒剂分子发生直接光解反应, 常见有机防晒剂的反应遵循 (准) 一级动力学. 防晒剂在模拟日光照射下的光解半减期 ($t_{1/2}$) 可表示为:

$$t_{1/2} = \ln(2/k_{sl})$$

$$k_{sl} = 2.3 \Phi \sum L_{\lambda} \epsilon_{\lambda}^p / 2$$

式中, k_{sl} 为日光照射下光解反应的 (准) 一级速率常数, 与表观光解量子产率 (Φ)、某纬度波长为 λ 的太阳光光强 (L_{λ})、污染物在波长 λ 处的摩尔吸光系数 (ϵ_{λ}^p) 均有关. 目前有机防晒剂的光解速率和 $t_{1/2}$ 数据很少, 远不能满足此类污染物生态风险评价的需求, 同时, 防晒剂的结构、季节变化和纬度变化等都对 $t_{1/2}$ 的测定带来不确定因素^[4]. 另有一些有机防晒剂的激发态分子可敏化溶解氧或溶剂分子生成 ROS, 在直接光解的同时发生自敏化光解. 张思玉等^[4] 和 MacManus-Spencer 等^[30] 发现 PBSA、OMC 自敏化光解时的表观光解速率常数 k_{obs} 随 c_0 增大而减小, 与四环素发生自敏化光解时的变化趋势不同, 因此, 防晒剂自敏化光解的机理和动力学规律较为复杂, 仍有待研究. 防晒剂的间接光解受水体中溶解性物质的影响, 溶解性物质主要通过光致产生 ROS、激发三重态物种、水合电子等引发防晒剂的间接光解. 通过对比有机防晒剂在太阳光照下的直接光解半减期和 ROS 等活性物质引发的间接光解半减期, 发现在 $^1\text{O}_2$ 浓度较高的表层水中, $^1\text{O}_2$ 引发的 PABA 间接光解比直接光解更重要, 但其他活性物质 (如 $\cdot\text{OH}$) 对 PABA 的联合作用仍不清楚^[4]. 有机防晒剂的光化学转化产物不尽相同, IAMC、EHMC 和 4-MBC 在光辐射下结构发生异构化或聚合, OD-PABA 等则发生降解^[37]. 需要注意的是, 光解可能会加剧 BP-3 对海洋生物的负面影响. Downs 等发现^[38], 光照下 BP-3 对珊瑚 *Stylophora pistillata* 幼虫的致死性更为显著. Rodil 等^[37] 研究 BP-3 对栅藻属绿藻 (*Scenedesmus vacuolatus*) 的毒性时也有类似发现. 但目前针对 BP-3 光降解产物的研究极少, 仅有研究指出, BP-3 被白腐菌降解后产生了少量 BP-1, 主要的中间代谢产物是糖缀合物衍生物^[39].

除光化学转化之外, 海洋中数量庞大、种类繁多、功能各异的生物也会在有机防晒剂的海洋环境归趋中担当重要的角色^[40]. 有机防晒剂的海洋生物转化研究主要集中在其可生物降解性方面. 海洋生物特性如细菌群落组成与结构, 环境因子如 pH、

温度和光照等因素均与防晒剂的生物降解密切相关^[10]，此外不同种类的防晒剂表现出极大的生物降解差异性。例如，Volpe 等的研究指出^[41]，EH-DPAB 可被海洋沉积物中的微生物群落降解，在好氧和厌氧条件下其降解率均可达到 90%；而 4-MBC 的降解则相对缓慢且降解不完全。这种差异性可能是近海环境中防晒剂种类集中但浓度差异大的原因。当前，海水生物对有机防晒剂的降解机制仍未清楚，污水环境中推测的降解机制包括共代谢作用和混合基质增长作用等，前者中微生物通过细胞代谢系统分解或部分转化有机防晒剂，后者中微生物利用防晒剂为碳源和能源，将其完全矿化^[8]。此外 Nguyen 等发现^[42]，白腐菌可通过胞外酶和胞内酶系统（如细胞色素 P450）联合作用去除有机防晒剂，其中，带酚基、脂溶性的防晒剂能够更完全地被白

腐菌降解，这是由于酚类防晒剂可被白腐菌胞外酶提取物漆酶降解，而脂溶性防晒剂易被生物吸收从而发生生物降解。但上述转化与降解机制是否适用于海水环境及其他防晒剂仍需验证。

3 防晒剂的海洋生物毒性

如前所述，防晒剂进入海洋环境后会发生复杂的迁移、转化过程，最终广泛分布于海水、沉积物甚至生物体内，其海洋环境效应与生态风险值得关注^[5, 6]。目前已发现常见的无机与有机防晒剂对海洋藻类、贝类、鱼类、珊瑚等均具有毒性效应（表 2）。但总体而言，在已有的研究中，所用的受试生物及防晒剂种类较少，且缺乏环境浓度下长期慢性暴露的毒性数据，相关的毒理学机制也有待进一步明确。

表 2 不同防晒剂对海洋生物毒性影响

Table 2 Toxicity of different UV filters in marine organisms						
项目	nTiO ₂	nZnO	BP-3	4-MBC	HS	BP-1
藻类	生长抑制作用 ^[43]	生长抑制作用、表现出生态毒性和细胞毒性 ^[44]		生长抑制作用，EC ₅₀ 为 171.45 μg·L ⁻¹ ^[45]		
蚤	光催化产生活性氧，导致氧化应激反应 ^[46]					影响早期发育 ^[47]
纤毛虫	光催化产生活性氧，导致氧化应激反应 ^[46]					
珊瑚	导致珊瑚漂白 ^[17]	导致珊瑚漂白 ^[17] ，累积在珊瑚胃皮层中并导致细胞膜扰动 ^[48]	遗传毒性、内分泌干扰、致畸 ^[38]			
海胆	与 BP-3 和 HS 等防晒剂共同造成海胆幼虫骨骼发育异常，胆碱酯酶活性下降 ^[49]	造成免疫细胞细胞核受损，致畸 ^[50] ；影响囊胚阶段的有丝分裂活性并导致染色体异常 ^[51]	与 nTiO ₂ 和 HS 等防晒剂共同造成海胆幼虫骨骼发育异常，胆碱酯酶活性下降 ^[49]	生长抑制作用，EC ₅₀ 为 853.74 μg·L ⁻¹ ^[45] ，造成海胆幼虫发育异常（尖端交叉、尖端分离等） ^[52]	与 nTiO ₂ 和 BP-3 等防晒剂共同造成海胆幼虫骨骼发育异常，胆碱酯酶活性下降 ^[49]	
贝类	短暂生物积累 ^[53]	氧化应激、内质网应激、基因毒性 ^[54]		生长抑制作用，EC ₅₀ 为 587.17 μg·L ⁻¹ ^[45]		
鱼类		氧化应激、细胞损伤 ^[55]				

3.1 无机防晒剂的海洋生物毒性

当前关于无机防晒剂的海洋生物毒性研究主要以 nTiO₂ 和 nZnO 这两类纳米材料为研究对象。调查表明，热带国家使用含 nTiO₂ 的防晒霜为 16 000 ~ 25 000 t·a⁻¹^[17]，而涂抹在皮肤上的防晒霜至少有 25% 在游泳等人类活动过程中进入海洋^[43]，假设防晒霜中 nTiO₂ 含量为 4%^[46]，那么热带国家每年释放到近岸海域的 nTiO₂ 据估计可达 160 ~ 250 t。nTiO₂ 在海洋中的大量存在加强了对生态风险进行评估的必要性。Sendra 等的实验表明^[56]，在直接的太阳光辐射下，防晒霜和 nTiO₂ 的介入会对浮

游植物物种的数量及其演变造成影响，且其毒性水平与紫外线辐射显著相关。由于 nTiO₂ 的光化学性质，其在紫外线辐射下会产生高浓度 H₂O₂ [1 g 商业防晒产品中的无机氧化物纳米粒子在海水中产生 H₂O₂ 的速率高达 463 nmol·(L·h)⁻¹^[46]]，从而导致细胞膜或细胞壁损伤^[57]、脂质过氧化、生长抑制及微藻种群中健康细胞比例下降等毒性效应^[58]。此外，nTiO₂ 纳米颗粒在藻类细胞表面的吸附会造成遮光效应等物理伤害，进而抑制细胞生长^[59]。Wang 等^[11]以及 Minetto 等^[60]还发现 nTiO₂ 对海洋微藻的毒性，受 nTiO₂ 浓度、紫外照射、pH 值和离

子强度等因素的影响. 考虑到 nTiO_2 容易累积在海水表层和沉积物中^[5], 其对海洋中浮游动物和底栖动物生长的影响值得重视. 除单独的生态效应之外, nTiO_2 与环境其他污染物的相互作用同样值得关注. nTiO_2 体积小、比表面积大、静电引力强, 从而容易吸附其它环境污染物, 并影响其迁移、归趋及其对水生生物的毒性. 笔者的前期研究发现^[61], 在 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ nTiO_2 存在下, 三丁基锡(TBT)对九孔鲍(*Haliotis diversicolor supertexta*)的毒性提高了近 20 倍, 这可能是由于 TBT 吸附于 nTiO_2 聚集体, 而 nTiO_2 聚集体最终进入鲍鱼胚胎内. 除此之外, nTiO_2 与水环境中的菲(Phe)污染物形成 nTiO_2 -Phe 复合物, 从而促进了海洋贝类毛蛤(*Scapharca subcrenata*)对 Phe 的吸收^[62]. 然而截止目前还没有关于 nTiO_2 长期毒性效应的综合数据^[43].

nZnO 可以吸收 UVA 和 UVB, 而 nTiO_2 只能吸收 UVB, 因此 nZnO 可以提供更好的紫外线防护功效, 其在无机防晒剂中的使用量在未来甚至可能超过 nTiO_2 ^[63]. 有研究表明, nZnO 对海洋藻类的毒性远高于普通粒径的 ZnO ^[55], 其对假微型海链藻(*Thalassiosira pseudonana*)表现出显著的生长抑制效应(图 2), 且纳米材料的不同来源对其毒性效应无明显影响^[44]. 进一步的研究发现, nZnO 对藻类的毒性与其浓度及暴露时间有关^[41, 64, 65], 当 nZnO 浓度升高和暴露时间增加时, nZnO 对杜氏盐藻(*Dunaliella tertiolecta*)、假微型海链藻(*Thalassiosira pseudonana*)和海洋小球藻(*Chlorella vulgaris*)的生长抑制作用会增强, 在 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 72 h 暴露条件下时甚至可改变细胞的完整性并引起细胞膜的巨大损伤. Tang 等^[48]的研究同样表明, nZnO 可以通过干扰脂质的正常代谢过程造成珊瑚细胞膜扰动, 进而造成潜在的慢性毒性. 而对海胆的研究表明, nZnO 可导致成年海胆的免疫细胞细胞核受损及幼体畸形, 且其毒性效应与其尺寸具有密切关系, 100 nm 直径的 nZnO 颗粒造成的细胞核受损率(33%)及致畸率(75.5%)显著高于 14 nm 直径的 nZnO 颗粒造成的细胞核受损率(64%)及致畸率(84.7%)^[50]. 此外, nZnO 在 $30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的较高浓度下可导致海胆囊胚出现有丝分裂活性下降及染色体异常^[51]. 相较于对藻类的毒性效应, nZnO 对鱼类的毒性明显较小. Wong 等^[55]利用超氧化物歧化酶(SOD)和金属硫蛋白(MT)来评估 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 nZnO 对青鳉鱼(*Oryzias melastigma*)的亚致死毒性, 暴露于 nZnO 的青鳉鱼(*Oryzias*

melastigma)相比于对照组并无明显的 SOD、MT 上升表现. nZnO 的毒性与其溶解的 Zn^{2+} 相关, 溶解度越高其毒性越大, 考虑到 nZnO 在海水中的溶解度大于在淡水中的溶解度, 其对海洋环境的潜在危害不容忽视^[66]. 但也有研究指出, nZnO 的生物毒性受纳米颗粒本身的毒性决定. 因此, 针对 nZnO 的海洋生物毒性, 如何区分溶解态和颗粒态的毒性贡献是未来研究的重点. 值得一提的是, nZnO 可抑制有害细菌的生长, 这在一定程度上有利于自然水环境中和废水处理过程中的污染物净化^[64], 其综合环境效应需要系统性评估.

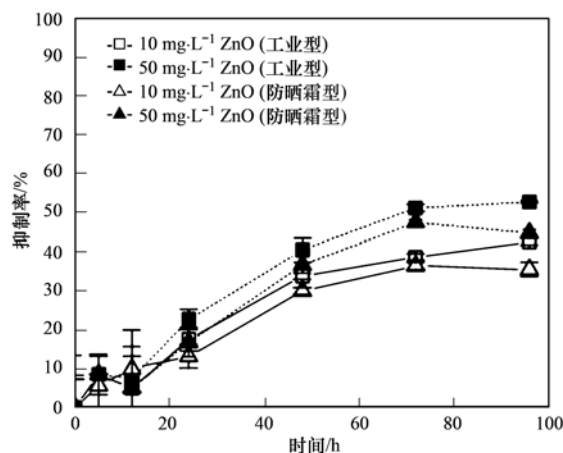


图 2 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同类型 ZnO (防晒霜型和工业型) 对假微型海链藻的生长抑制作用^[44]

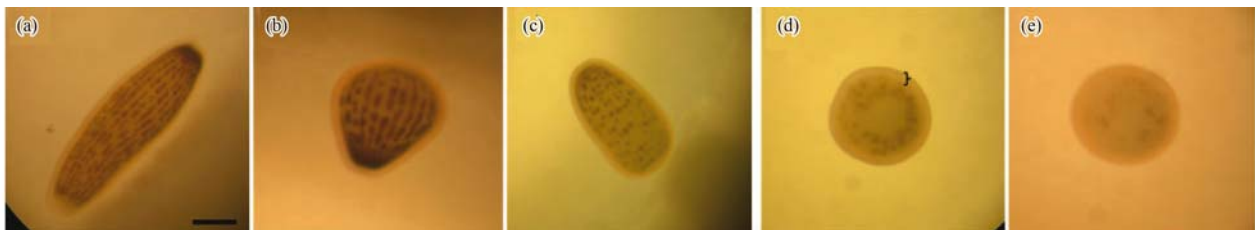
Fig. 2 Growth inhibition of *T. pseudonana* with ZnO (sunscreen and industrial) exposure

3.2 有机防晒剂的海洋生物毒性

目前, 二苯甲酮(BPs)、樟脑衍生物类和肉桂酸类有机防晒剂在国内外防晒霜中的应用最为广泛^[12]. BPs 结构稳定, 是有机防晒剂中最重要的一类^[20], 常见的种类有二苯甲酮(BP)、2-羟基二苯甲酮(2-HB)、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(BP-3)、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸(BP-4)等. 其中, BP-3 已在水、土壤、沉积物、污泥中被检测出来, 在淡水和海水中的最大检测浓度分别为 $428 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[65] 和 $3300 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[67]. BP-3 在海水中的浓度几乎是淡水中的 10 倍, 表明 BPs 对海洋生物的毒性影响不容小觑. 但目前, BPs 对海洋生物的急性毒性数据还很少, 仅有的研究主要关注贻贝、细菌和珊瑚这 3 种生物. Paredes 等^[45]的研究报道了 BP-3 对紫贻贝(*Mytilus galloprovincialis*)幼虫的半效应浓度(EC_{50})为 $3.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Liu 等^[68]则发现 BP、BP-1、BP-2、BP-3 对海洋发光细菌——明亮发光杆菌(*Photobacterium phosphoreum*)的 15min- EC_{50}

估计值分别为 34.26、14.21、8.24、14.27 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Downs 等发现^[38], BP-3 会使珊瑚 *Stylophora pistillata* 的幼虫从运动状态转变为畸形、无梗的状态, 随着 BP-3 浓度的增加, 幼虫会表现出更高比例的漂白现象, 并在暴露 8h 后出现死亡 ($\text{LC}_{50} = 3.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 图 3). 此外, BP-3 可导致珊瑚幼虫骨化, 这或归因于其内分泌干扰效应. BPs 对非海洋

生物的毒性研究同样表明其毒性机制与其内分泌干扰特性相关. BPs 具有高脂溶性, 可以通过口腔和真皮被生物体快速吸收^[69], 进入生物体后表现出多重激素活性^[70], 如激活双翅目昆虫溪流摇蚊 (*Chironomus riparius*) 中一组蜕皮激素响应基因的表达^[71], 影响鱼类的内分泌平衡和繁殖能力^[72], 或影响生物体内性腺和甲状腺等激素的功能^[73].



(a) 对照组; (b) $22.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ BP-3; (c) $228 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ BP-3; (d) $2.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ BP-3; (e) $22.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ BP-3

图 3 珊瑚 *Stylophora pistillata* 幼虫在光照下于不同浓度 BP-3 暴露 8 h 后的显微图片^[38]

Fig. 3 *Stylophora pistillata* planulae exposed to various treatments of BP-3 for 8 h in light

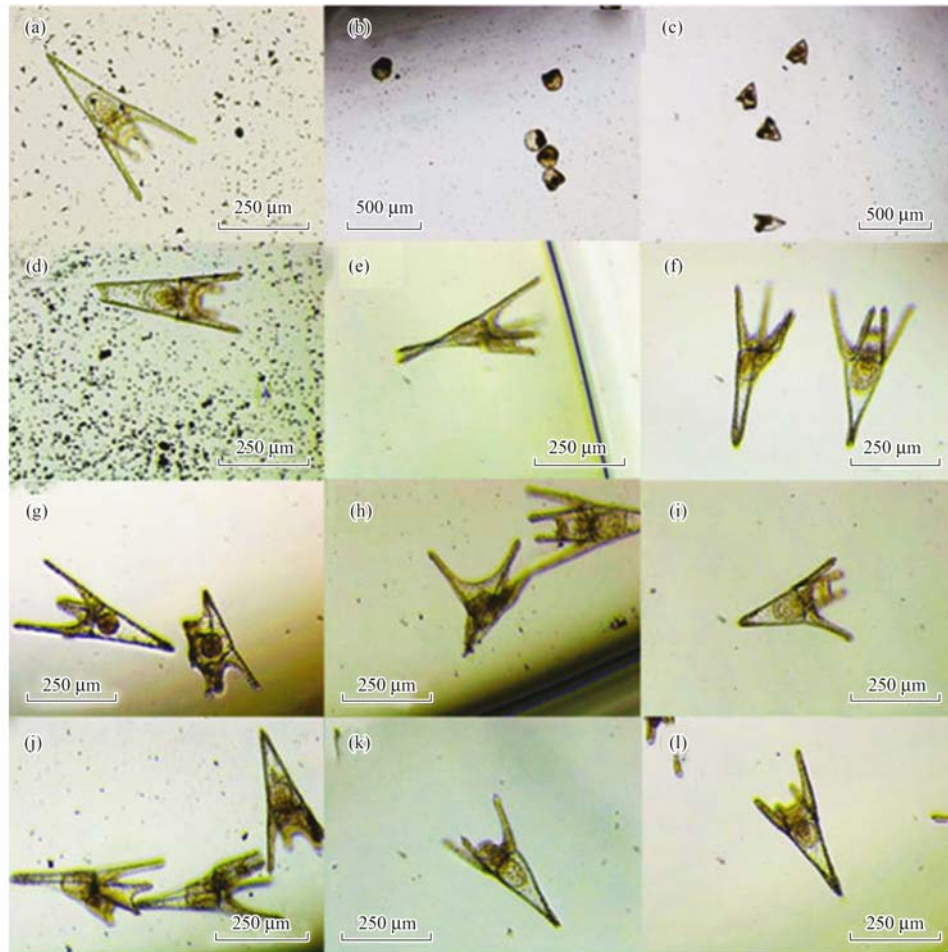
我国《化妆品卫生规范》(2007 版)规定可以使用 6 种樟脑衍生物类有机防晒剂, 分别是 3-亚苄基樟脑(3-MC)、4-甲基苄亚基樟脑(4-MBC)、亚苄基樟脑磺酸、樟脑苯扎铵甲基硫酸盐、聚丙烯酰胺甲基亚苄基樟脑和对苯二亚甲基二樟脑磺酸. 樟脑衍生物具有较高的光稳定性和化学稳定性, 不易生物降解, 环境累积效应高^[19, 37, 74]. 其中 4-MBC 已在河流、湖泊、海洋等自然水体中发现有 ng 级水平存在, 其在近岸海水表层的日浓度变化已达到 $51.4 \sim 113.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[6, 75, 76], 在生物体中的浓度高达 $1800 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 在鱼体内的累积水平甚至与 DDT、PCBs 相似^[52], 故而在食物链中存在潜在的生物累积作用和生物放大作用^[77], 相应的海洋生态风险不容忽视. 但遗憾的是仅有少量有关 4-MBC 的海洋生物毒性效应研究. Paredes 等^[45]发现 4-MBC 对海洋球等鞭金藻 (*Isochrysis galbana*)、紫贻贝 (*Mytilus galloprovincialis*)、海胆 (*Paracentrotus lividus*) 以及刺节糠虾 (*Siriella armata*) 的毒性远大于 BP-3、BP-4 等防晒剂, 其中对球等鞭金藻的毒性水平最高. Torres 等^[52]以斑马鱼和海胆的胚胎作为生物模型, 发现 4-MBC 对两种胚胎的最大无影响浓度 (NOEC) 分别为 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.32 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 均在环境相关浓度下对胚胎发育产生影响. 其中海胆幼虫可以发生尖端交叉、尖端分离等发育异常的情况 (图 4). 上述生物毒性与樟脑衍生物类防晒剂的内分泌干扰效应相关. 即 4-MBC 在低浓度水平下可干扰斑马鱼和海胆胚胎发育相关激素调控的一系列生理过程^[52], 此外, 4-MBC 对非海洋生物

的毒性机制还包括诱导溪流摇蚊 (*Chironomus riparius*) 胚胎和幼虫阶段蜕皮激素受体 (EcR) 和热休克蛋白 (HSP70) 的基因表达^[78], 影响斑马鱼胚胎的肌肉和神经元发育^[79], 这些研究结论或可指导 4-MBC 对海洋生物毒性机制的后续研究.

肉桂酸酯类有机防晒剂中以甲氧基肉桂酸乙基己酯 (EHMC) 和 *p*-甲氧基肉桂酸异戊酯最为常见. 目前, 大约 70% 的防晒化妆品都添加了 EHMC^[19]. EHMC 一般以反式异构体结构存在, 但光暴露下会转变成顺式异构体, 后者的环境风险是前者的 1.7 倍, 因此, 光暴露将大大加剧 EHMC 的毒性^[80]. 调查表明, 饮用水、沉积物、地表水、海水和水生生物中均有 EHMC 存在, 其中沉积物是 EHMC 的主要归宿. 例如, 东京湾沉积物中 EHMC 的浓度达到 $79.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 远远高于其他防晒剂 (BP-3 为 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, ED-PABA 为 $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[81]. Bachelot 等^[82]和 Sang 等^[83]在法国和香港沿海水域的贻贝中均检测出高浓度 EHMC 的存在. Tsui 等^[84]进一步用研究获得的测量环境浓度 (MECs) 除以预期的无效浓度 (PNECs), 通过获得的风险商 (HQs) 评估 EHMC 的海洋生态风险, 发现其对腹足类海洋底栖生物造成繁殖毒性的概率高达 84%. 这些研究表明 EHMC 的海洋生物毒性, 尤其是对底栖生物的毒性不容忽视. 但目前尚无直接的毒性实验数据, 相关研究亟待开展.

3.3 防晒剂的致毒机制

如前所述, 当前研究发现不同类型防晒剂可对多种海洋生物 (细菌、藻类、珊瑚、贝类和鱼类等)



(a) 长腕幼虫阶段的正常幼虫; (b) 原肠期; (c) 棱镜幼虫; (d) 尖端分离; (e)、(f) 尖端交叉; (f)、(g) 臂融合; (g) 一般异常幼虫; (h)、(i) 臂定位异常; (j) 臂变形; (k) 臂缺失; (k)、(l) 臂不对称

图4 孵育48 h后, 对照组及4-MBC暴露组中海胆 *Paracentrotus lividus* 幼虫的显微照片^[52]

Fig. 4 Embryonic stages and developmental abnormalities of the sea urchin

Paracentrotus lividus observed after 48 h of incubation under controlled conditions of temperature and light

造成毒性(表2), 这不仅证实了防晒剂的海洋生态风险, 也表明亟需开展防晒剂的海洋生物毒性机制研究. 目前, 在无机防晒剂的海洋生物毒性考察过程中, 发现 nTiO_2 对海洋生物的氧化损伤、物理伤害及 nZnO 的 Zn^{2+} 离子释放在它们的毒性效应中具有关键作用. nTiO_2 等防晒剂的介入能够使得机体自由基水平增高^[46], 过量的自由基特别是 ROS 自由基导致机体氧化与抗氧化失衡, 甚至可以攻击包括 DNA 在内的几乎所有生物分子, 产生肿瘤、畸形、衰老、死亡等后果^[85]. 另外, nTiO_2 在太阳光照尤其是紫外辐照下, 可于水溶液中产生 H_2O_2 , 在高浓度 ($> 300 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 下可对生物有机体产生不可逆损伤, 在低浓度下则能通过激活细胞内各种信号转导机制造成对细胞的损害, 甚至还参与预适应的形成, 其作用机制十分复杂^[86]. 此外, 已有研究发现 nTiO_2 暴露导致神经细胞 D384 和 SH-SY5Y

的细胞膜呈现不完整状态, 膜电势降低, 细胞活性显著降低; 或导致小神经胶质细胞内 IL-1 β 、IL-2、TNF- α 、MCP-1、MIP-2 等含量上调, 诱发神经炎症^[87]. 但无机防晒剂对海洋生物造成的神经毒性尚缺乏直接的实验数据支持. 对于 nZnO , 研究表明其毒性机制同样包括细胞膜扰动^[48], 此外 nZnO 可以导致海胆成体细胞核受损及幼体畸形^[50]. 并在 $30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的较高浓度下导致海胆囊胚有丝分裂活性下降及染色体异常^[51].

有机防晒剂对海洋生物的毒性效应与其脂溶性和内分泌干扰特性相关^[69]. 防晒剂可通过受体介导反应、非受体介导反应、影响内分泌系统与神经系统和免疫系统的综合效应等机制对生物内分泌系统产生影响^[88]. 现有研究表明, 有机防晒剂具有多种内分泌干扰效应. 在分子水平上诱导分泌 pS2 蛋白, 影响多种激素受体如雌激素受体(ER)、雄激

素受体(AR)以及孕激素受体(PR)的基因表达,还能诱导雄性动物产生卵黄蛋白原;在细胞水平上影响生殖细胞的形成,抑制细胞酶的活性;在个体水平上影响生殖系统、青春期发育、子代成活率等方面,不同有机防晒剂的内分泌干扰效应也有所不同^[89]。例如3-亚苄基樟脑(3-BC)和二苯甲酮(BP-2)可以引起雄性鱼类第二性征的雌性化,进而降低其生育率和繁殖率^[90-92]。有机防晒剂还能引起体内外神经毒性,其毒性机制包括细胞结构损伤、炎症反应、神经细胞凋亡等。例如BP-3可激活caspase家族和Ca²⁺依赖的内质网应激,引起小神经胶质细胞N9和星形胶质细胞U87细胞的凋亡^[73, 93]。此外BPs能够在低浓度(1.0 μg·L⁻¹)引起淡水原生动物嗜热四膜虫(*Tetrahymena thermophile*)体内的氧化应激反应^[94],使过氧化氢酶(CAT)活性增强,谷胱甘肽(GSH)含量下降。但BPs是否能对海洋生物引起相似的神经毒性及氧化应激响应,仍有待探索。光化学转化过程也可显著影响有机防晒剂的毒性,加剧或减弱其对海洋生物的影响^[36]。相较于无光照射条件,光照下BP-3对珊瑚*Stylophora pistillata*幼虫和栅藻属绿藻(*Scenedesmus vacuolatus*)的毒性更强^[37, 38],而Et-PABA对海洋细菌*V. fischeri*的毒性下降,光照12h后其毒性消失^[95]。

4 结论与展望

防晒霜的大量生产及使用会不可避免地造成其环境泄漏,尤其是在沿海水域中的泄漏,因此防晒剂的海洋生态效应已经引起广泛关注。其中无机防晒剂(nTiO₂和nZnO等)具有颗粒粒度小、比表面积大、吸附能力强等纳米尺度特征,有机防晒剂(BP-3、4-MBC、EHMC等)具有脂溶性强、易生物累积等特征,两类防晒剂均对多种海洋生物(细菌、鱼类、藻类、贝类、珊瑚等)具有显著毒性效应。其中无机防晒剂的毒性机制包括氧化损伤、物理伤害、离子释放等,有机防晒霜则表现出氧化损伤、内分泌干扰、神经毒性和生物累积等负面效应。两类防晒剂不尽相同的毒性机制表明其对海洋生物具有不同威胁,在研究防晒霜的生态危害时应对其分别进行探索。需要注意的是,目前关于防晒霜海洋生物毒性的研究仍比较匮乏,受试生物种类、暴露条件等均十分有限,且缺乏真实海洋环境中防晒霜生物毒性的报道,这无疑不利于全面并准确评估防晒霜的海洋生态毒性。此外,考虑到无机及有机防

晒剂的吸附能力,其进入海洋环境后易与其他环境污染物发生相互作用,产生异于其单独毒性效应的共同毒性效应,未来应对此方面展开更为深入地研究,为防晒霜海洋生态毒理学的开展及其污染管控奠定基础。

参考文献:

- [1] Nederland A. What's hot around the globe: insights on personal care products [EB/OL]. <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?CFRPart=70-82,2012-09-11>.
- [2] 冯致,周壮,郑吴杰,等. 防晒霜的消费市场调研及分析[J]. 广东化工, 2016, 43(21): 84, 108.
Feng Z, Zhou Z, Zheng W J, et al. Market research and analysis of sunscreen [J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(21): 84, 108.
- [3] Gondikas A P, von der Kammer F, Reed R B, et al. Release of TiO₂ nanoparticles from sunscreens into surface waters: a one-year survey at the old Danube recreational Lake [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(10): 5415-5422.
- [4] 张思玉,杨先海,陈景文,等. 有机防晒剂在水环境中的光化学行为[J]. 科学通报, 2013, 58(30): 2989-3006.
Zhang S Y, Yang X H, Chen J W, et al. Aquatic environmental photochemical behavior of organic sunscreens [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(30): 2989-3006.
- [5] Sánchez-Quiles D, Tovar-Sánchez A. Are sunscreens a new environmental risk associated with coastal tourism? [J]. Environment International, 2015, 83: 158-170.
- [6] Tovar-Sánchez A, Sánchez-Quiles D, Basterretxea G, et al. Sunscreen products as emerging pollutants to coastal waters [J]. PLoS One, 2013, 8(6): e65451.
- [7] Tsui M M P, Lam J C W, Ng T Y, et al. Occurrence, distribution, and fate of organic UV filters in coral communities [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(8): 4182-4190.
- [8] 胡金龙. 典型PPCPs在污水处理厂中的迁移转化规律研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
- [9] Zhu X S, Tian S Y, Wang C, et al. Ecotoxicological risk of engineered nanomaterials (ENMs) for the health of the marine environment [A]. In: Xing B S, Vecitis C D, Senesi N (Eds.). Engineered Nanoparticles and the Environment: Biophysicochemical Processes and Toxicity [M]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2016. 442-473.
- [10] Baena-Nogueras R M, González-Mazo E, Lara-Martín P A. Degradation kinetics of pharmaceuticals and personal care products in surface waters: photolysis vs biodegradation [J]. Science of the Total Environment, 2017, 590-591: 643-654.
- [11] Wang Y X, Zhu X S, Lao Y M, et al. TiO₂ nanoparticles in the marine environment: physical effects responsible for the toxicity on algae *Phaeodactylum tricornutum* [J]. Science of the Total Environment, 2016, 565: 818-826.
- [12] 郭长虹,杨云. 防晒霜市场现状及展望[J]. 日用化学品科学, 2014, 37(5): 5-10.
Guo C H, Yang Y. Current situation and outlook of sunscreen market [J]. Detergent & Cosmetics, 2014, 37(5): 5-10.

- [13] 于淑娟, 郑玉斌, 杜杰, 等. 防晒剂的发展综述[J]. 日用化学工业, 2005, **35**(4): 248-251.
Yu S J, Zheng Y B, Du J, *et al.* Review on development of sun screening agent[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2005, **35**(4): 248-251.
- [14] 姚超, 张智宏, 林西平, 等. 纳米技术与纳米材料(V)——防晒化妆品中的纳米二氧化钛[J]. 日用化学工业, 2003, **33**(5): 333-336.
Yao C, Zhang Z H, Lin X P, *et al.* Nanosized titanium dioxide in sunscreen preparations[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2003, **33**(5): 333-336.
- [15] Davis J, Wang A, Shtakin J. Nanomaterial case studies: nanoscale titanium dioxide in water treatment and in topical sunscreen[R]. Washington, DC: US EPA, 2010.
- [16] Pang C F, Selck H, Misra S K, *et al.* Effects of sediment-associated copper to the deposit-feeding snail, *Potamopyrgus antipodarum*: a comparison of Cu added in aqueous form or as nano- and micro-CuO particles[J]. Aquatic Toxicology, 2012, **106-107**: 114-122.
- [17] Danovaro R, Bongiorno L, Corinaldesi C, *et al.* Sunscreens cause coral bleaching by promoting viral infections [J]. Environmental Health Perspectives, 2008, **116**(4): 441-447.
- [18] Santos A J M, Miranda M S, Esteves da Silva J C G. The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions[J]. Water Research, 2012, **46**(10): 3167-3176.
- [19] 金佳滨. 珠江河口海洋水生生物中有机紫外线吸收剂的富集研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2016.
- [20] Suzuki T, Kitamura S, Khota R, *et al.* Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2005, **203**(1): 9-17.
- [21] Giokas D L, Salvador A, Chisvert A. UV filters: from sunscreens to human body and the environment[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2007, **26**(5): 360-374.
- [22] de Orsi D, Giannini G, Gagliardi L, *et al.* Simple extraction and HPLC determination of UV-A and UV-B filters in sunscreen products[J]. Chromatographia, 2006, **64**(9-10): 509-515.
- [23] Rastogi S C, Jensen G H. Identification of UV filters in sunscreen products by high-performance liquid chromatography-diode-array detection[J]. Journal of Chromatography A, 1998, **828**(1-2): 311-316.
- [24] Hall C M. Trends in ocean and coastal tourism: the end of the last frontier? [J]. Ocean & Coastal Management, 2001, **44**(9-10): 601-618.
- [25] Gormsen E. The impact of tourism on coastal areas [J]. GeoJournal, 1997, **42**(1): 39-54.
- [26] Li W H, Ma Y M, Guo C S, *et al.* Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant[J]. Water Research, 2007, **41**(15): 3506-3512.
- [27] Díaz-Cruz M S, Barceló D. Chemical analysis and ecotoxicological effects of organic UV-absorbing compounds in aquatic ecosystems[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2009, **28**(6): 708-717.
- [28] 刘世光. 纳米二氧化钛在水中的聚集沉积特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [29] 纪春梅, 王晨, 王西奎. 紫外线防晒剂 4-甲基苄基甲基樟脑(4-MBC)对环境的影响研究进展[J]. 齐鲁工业大学学报, 2015, **29**(3): 54-57.
Ji C M, Wang C, Wang X K. Study progress of environmental effect of UV-filter 4-methylbenzylidene camphor(4-MBC) [J]. Journal of Qilu University of Technology, 2015, **29**(3): 54-57.
- [30] MacManus-Spencer L A, Tse M L, Klein J L, *et al.* Aqueous photolysis of the organic ultraviolet filter chemical octyl methoxycinnamate[J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(9): 3931-3937.
- [31] Chen F R, Huber C, Schröder P. Fate of the sunscreen compound oxybenzone in *Cyperus alternifolius* based hydroponic culture: uptake, biotransformation and phytotoxicity [J]. Chemosphere, 2017, **182**: 638-646.
- [32] Hudson E. Volatile organic compounds in the marine troposphere and surface oceans: methods, measurements and biogeochemical implications[D]. Montreal: McGill University, 2010.
- [33] Miller R J, Lenihan H S, Muller E B, *et al.* Impacts of metal oxide nanoparticles on marine phytoplankton[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(19): 7329-7334.
- [34] Fairbairn E A, Keller A A, Mädler L, *et al.* Metal oxide nanomaterials in seawater: linking physicochemical characteristics with biological response in sea urchin development[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **192**(3): 1565-1571.
- [35] Miao A J, Zhang X Y, Luo Z P, *et al.* Zinc oxide-engineered nanoparticles: dissolution and toxicity to marine phytoplankton [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, **29**(12): 2814-2822.
- [36] West C E, Rowland S J. Aqueous phototransformation of diazepam and related human metabolites under simulated sunlight [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(9): 4749-4756.
- [37] Rodil R, Moeder M, Altenburger R, *et al.* Photostability and phytotoxicity of selected sunscreen agents and their degradation mixtures in water[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, **395**(5): 1513-1524.
- [38] Downs C A, Kramarsky-Winter E, Segal R, *et al.* Toxicopathological effects of the sunscreen UV filter, oxybenzone (benzophenone-3), on coral planulae and cultured primary cells and its environmental contamination in Hawaii and the U. S. virgin islands[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2016, **70**(2): 265-288.
- [39] Gago-Ferrero P, Badia-Fabregat M, Olivares A, *et al.* Evaluation of fungal- and photo-degradation as potential treatments for the removal of sunscreens BP3 and BP1 [J]. Science of the Total Environment, 2012, **427-428**: 355-363.
- [40] 李先国, 张庆红, 刘思敏, 等. 多环芳烃的海洋环境行为及其代谢产物的研究进展[J]. 中国海洋大学学报, 2009, **39**(3): 467-475.
Li X G, Zhang Q H, Liu S M, *et al.* Research progress on the marine environmental behavior and metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Periodical of Ocean University of China, 2009, **39**(3): 467-475.
- [41] Volpe A, Pagano M, Mascolo G, *et al.* Biodegradation of UV-filters in marine sediments [J]. Science of the Total Environment, 2017, **575**: 448-457.

- [42] Nguyen L N, Hai F I, Yang S F, *et al.* Removal of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters, industrial chemicals and pesticides by *Trametes versicolor*; role of biosorption and biodegradation[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, **88**: 169-175.
- [43] Galletti A, Seo S, Joo S H, *et al.* Effects of titanium dioxide nanoparticles derived from consumer products on the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(20): 21113-21122.
- [44] Spisni E, Seo S, Joo S H, *et al.* Release and toxicity comparison between industrial-and sunscreen-derived nano-ZnO particles [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, **13**(10): 2485-2494.
- [45] Paredes E, Perez S, Rodil R, *et al.* Ecotoxicological evaluation of four UV filters using marine organisms from different trophic levels *Isochrysis galbana*, *Mytilus galloprovincialis*, *Paracentrotus lividus*, and *Siriella armata*[J]. *Chemosphere*, 2014, **104**: 44-50.
- [46] Sánchez-Quiles D, Tovar-Sánchez A. Sunscreens as a source of hydrogen peroxide production in coastal waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(16): 9037-9042.
- [47] Kusk K O, Avdoli M, Wollenberger L. Effect of 2, 4-dihydroxybenzophenone (BP1) on early life-stage development of the marine copepod *Acartia tonsa* at different temperatures and salinities[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, **30**(4): 959-966.
- [48] Tang C H, Lin C Y, Lee S H, *et al.* Membrane lipid profiles of coral responded to zinc oxide nanoparticle-induced perturbations on the cellular membrane[J]. *Aquatic Toxicology*, 2017, **187**: 72-81.
- [49] Corinaldesi C, Damiani E, Marcellini F, *et al.* Sunscreen products impair the early developmental stages of the sea urchin *Paracentrotus lividus*[J]. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 7815.
- [50] Manzo S, Schiavo S, Oliviero M, *et al.* Immune and reproductive system impairment in adult sea urchin exposed to nanosized ZnO *via* food[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **599-600**: 9-13.
- [51] Oliviero M, Schiavo S, Rametta G, *et al.* Different sizes of ZnO diversely affected the cytogenesis of the sea urchin *Paracentrotus lividus*[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **607-608**: 176-183.
- [52] Torres T, Cunha I, Martins R, *et al.* Screening the toxicity of selected personal care products using embryo bioassays: 4-MBC, propylparaben and triclocarban [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2016, **17**(10): 1762.
- [53] Doyle J J, Ward J E, Mason R. Exposure of bivalve shellfish to titania nanoparticles under an environmental-spill scenario: encounter, ingestion and egestion [J]. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 2016, **96**(1): 137-149.
- [54] Gagnon C, Pilote M, Turcotte P, *et al.* Effects of exposure to zinc oxide nanoparticles in freshwater mussels in the presence of municipal effluents[J]. *ISJ*, 2016, **13**: 140-152.
- [55] Wong S W Y, Leung P T Y, Djurišić A B, *et al.* Toxicities of nano zinc oxide to five marine organisms; influences of aggregate size and ion solubility [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, **396**(2): 609-618.
- [56] Sendra M, Sánchez-Quiles D, Blasco J, *et al.* Effects of TiO₂ nanoparticles and sunscreens on coastal marine microalgae: ultraviolet radiation is key variable for toxicity assessment [J]. *Environment International*, 2017, **98**: 62-68.
- [57] Labille J, Feng J H, Botta C, *et al.* Aging of TiO₂ nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environment[J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(12): 3482-3489.
- [58] Chaudhuri R K, Majewski G. Amphiphilic microfine titanium dioxide: its properties and application in sunscreen formulations [M]. US: DCI, 1998. 24.
- [59] 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.
- [60] Minetto D, Libralato G, Volpi Chirardini A. Ecotoxicity of engineered TiO₂ nanoparticles to saltwater organisms; an overview [J]. *Environment International*, 2014, **66**: 18-27.
- [61] Zhu X S, Zhou J, Cai Z H. TiO₂ nanoparticles in the marine environment: impact on the toxicity of tributyltin to abalone (*Haliotis diversicolor supertexta*) embryos [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(8): 3753-3758.
- [62] Tian S Y, Zhang Y D, Song C Z, *et al.* Titanium dioxide nanoparticles as carrier facilitate bioaccumulation of phenanthrene in marine bivalve, ark shell (*Scapharca subcrenata*) [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **192**: 59-64.
- [63] Theodore L. Nanotechnology: basic calculations for engineers and scientists[M]. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2005. 52.
- [64] Toolabi A, Khanjani N. Evaluating the toxicity of zinc oxide nanoparticles on the dominant bacteria in the sludge of wastewater treatment facilities [J]. *Advances in Environmental Biology*, 2013, **7**(4): 812-816.
- [65] Román I P, Chisvert A, Canals A. Dispersive solid-phase extraction based on oleic acid-coated magnetic nanoparticles followed by gas chromatography-mass spectrometry for UV-filter determination in water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, **1218**(18): 2467-2475.
- [66] 王宁, 刘丹, 谢敏伟, 等. 水环境中纳米氧化锌的环境行为及生物毒性研究进展[J]. *环境化学*, 2016, **35**(12): 2528-2534.
- [67] Tarazona I, Chisvert A, León Z, *et al.* Determination of hydroxylated benzophenone UV filters in sea water samples by dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, **1217**(29): 4771-4778.
- [68] Liu H, Sun P, Liu H X, *et al.* Acute toxicity of benzophenone-type UV filters for *Photobacterium phosphoreum* and *Daphnia magna*: QSAR analysis, interspecies relationship and integrated assessment[J]. *Chemosphere*, 2015, **135**: 182-188.
- [69] Kim S, Choi K. Occurrences, toxicities, and ecological risks of benzophenone-3, a common component of organic sunscreen products; a mini-review [J]. *Environment International*, 2014, **70**: 143-157.
- [70] Kunz P Y, Fent K. Multiple hormonal activities of UV filters and comparison of *in vivo* and *in vitro* estrogenic activity of ethyl-4-aminobenzoate in fish [J]. *Aquatic Toxicology*, 2006, **79**(4): 253-264.

- 305-324.
- [71] Ozáez I, Martínez-Guitarte J L, Morcillo G. The UV filter benzophenone 3 (BP-3) activates hormonal genes mimicking the action of ecdysone and alters embryo development in the insect *Chironomus riparius* (Diptera) [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **192**: 19-26.
- [72] Kim S, Jung D, Kho Y, *et al.* Effects of benzophenone-3 exposure on endocrine disruption and reproduction of Japanese medaka (*Oryzias latipes*)-a two generation exposure study [J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, **155**: 244-252.
- [73] Broniowska Ż, Pomierny B, Smaga I, *et al.* The effect of UV-filters on the viability of neuroblastoma (SH-SY5Y) cell line [J]. *NeuroToxicology*, 2016, **54**: 44-52.
- [74] 纪春梅. 樟脑类有机紫外线吸收剂的高级氧化法降解及其机理研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2016.
- [75] Fent K, Zenker A, Rapp M. Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(5): 1817-1824.
- [76] Balmer M E, Buser H R, Müller M D, *et al.* Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(4): 953-962.
- [77] Gago-Ferrero P, Díaz-Cruz M S, Barceló D. An overview of UV-absorbing compounds (organic UV filters) in aquatic biota [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, **404**(9): 2597-2610.
- [78] Ozáez I, Morcillo G, Martínez-Guitarte J L. Ultraviolet filters differentially impact the expression of key endocrine and stress genes in embryos and larvae of *Chironomus riparius* [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **557-558**: 240-247.
- [79] Li V W T, Tsui M P M, Chen X P, *et al.* Effects of 4-methylbenzylidene camphor (4-MBC) on neuronal and muscular development in zebrafish (*Danio rerio*) embryos [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(9): 8275-8285.
- [80] Nečasová A, Bányiová K, Literák J, *et al.* New probabilistic risk assessment of ethylhexyl methoxycinnamate: Comparing the genotoxic effects of *trans*- and *cis*-EHMC [J]. *Environmental Toxicology*, 2017, **32**(2): 569-580.
- [81] Kameda Y, Tamada M, Kanai Y, *et al.* Organic UV filters in surface waters, sediments, and core sediments in Tokyo Bay, -organic UV filters are New POPs? [J]. *Organohalogen Compounds*, 2007, **69**: 263-266.
- [82] Bachelot M, Li Z, Munaron D, *et al.* Organic UV filter concentrations in marine mussels from French coastal regions [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **420**: 273-279.
- [83] Sang Z Y, Leung K S Y. Environmental occurrence and ecological risk assessment of organic UV filters in marine organisms from Hong Kong coastal waters [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **566-567**: 489-498.
- [84] Tsui M M P, Leung H W, Kwan B K Y, *et al.* Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV filters in marine sediments in Hong Kong and Japan [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **292**: 180-187.
- [85] 胡大林, 廖建坤, 吴校连, 等. 自由基与 DNA 的氧化损伤 [J]. *国外医学卫生学分册*, 2002, **29**(5): 261-263.
- [86] 郑延松, 李源, 张珊红, 等. 用低浓度过氧化氢建立心肌细胞氧化损伤模型 [J]. *第四军医大学学报*, 2001, **22**(20): 1849-1851.
- Zheng Y S, Li Y, Zhang S H, *et al.* Experimental model of H₂O₂-induced oxidative injury in cardiomyocytes [J]. *Journal of the Fourth Military Medical University*, 2001, **22**(20): 1849-1851.
- [87] Younes N R B, Amara S, Mrad I, *et al.* Subacute toxicity of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles in male rats: emotional behavior and pathophysiological examination [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(11): 8728-8737.
- [88] 伍吉云, 万祎, 胡建英. 环境中内分泌干扰物的作用机制 [J]. *环境与健康杂志*, 2005, **22**(6): 494-497.
- Wu J Y, Wan Y, Hu J Y. The action mechanism of environmental endocrine disruptors [J]. *Journal of Environment and Health*, 2005, **22**(6): 494-497.
- [89] 李立平, 魏东斌, 李敏, 等. 有机紫外防晒剂内分泌干扰效应研究进展 [J]. *环境化学*, 2012, **31**(2): 150-156.
- Li L P, Wei D B, Li M, *et al.* Review on endocrine disrupting effects of organic UV filters [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, **31**(2): 150-156.
- [90] Fent K, Kunz P Y, Gomez E. UV filters in the aquatic environment induce hormonal effects and affect fertility and reproduction in fish [J]. *Chimia International Journal for Chemistry*, 2008, **62**(5): 368-375.
- [91] Gomez E, Bachelot M, Boillot C, *et al.* Bioconcentration of two pharmaceuticals (benzodiazepines) and two personal care products (UV filters) in marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*) under controlled laboratory conditions [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19**(7): 2561-2569.
- [92] Gonzalez L, Lison D, Kirsch-Volders M. Genotoxicity of engineered nanomaterials: a critical review [J]. *Nanotoxicology*, 2008, **2**(4): 252-273.
- [93] 周婕, 王文浩, 刘素鹏. 纳米二氧化钛神经毒性及其机制的研究进展 [J]. *中国现代应用药学*, 2017, **34**(5): 771-776.
- Zhou J, Wang W H, Liu S P. Toxicity of titanium dioxide nanoparticles in central nervous system and the molecular mechanisms involved [J]. *Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy*, 2017, **34**(5): 771-776.
- [94] Gao L, Yuan T, Zhou C Q, *et al.* Effects of four commonly used UV filters on the growth, cell viability and oxidative stress responses of the *Tetrahymena thermophila* [J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(10): 2507-2513.
- [95] Li A J, Sang Z Y, Chow C H, *et al.* Environmental behavior of 12 UV filters and photocatalytic profile of ethyl-4-aminobenzoate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **337**: 115-125.

CONTENTS

Diurnal Variation of SOA Formation Potential from Ambient Air at an Urban Site in Beijing	LIU Jun, CHU Bi-wu, HE Hong (2505)
Characteristics of Key Size Spectrum of PM _{2.5} Affecting Winter Haze Pollution in Taiyuan	YANG Su-ying, YU Xin-yang, ZHAO Xiu-yong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Panjin	ZHANG Lei, JI Ya-qin, WANG Shi-bao, <i>et al.</i> (2521)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in the Rainy Season of Guangzhou City	GU Ying-gang, YU Xiao-fang, YANG Wen-da, <i>et al.</i> (2528)
Emission Characteristics of Dehydrated Sugar and Acephenanthrylene in Particles from Tropical Forest Burning	JIN Cheng-miao, CUI Min, HAN Yong, <i>et al.</i> (2538)
Construction and Application of Vertical Diffusion Index for Analyzing Weather During Pollution Events in Tianjin	CAI Zi-ying, HAN Su-qin, ZHANG Min, <i>et al.</i> (2548)
Comparison Between Atmospheric Wet-only and Bulk Nitrogen Depositions at Two Sites in Subtropical China	ZHU Xiao, WANG Jie-fei, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2557)
Emission Reduction Benefits When Eliminating Yellow-label Vehicles in the Jing-jin-ji Region	LU Ya-ling, ZHOU Jia, CHENG Xi, <i>et al.</i> (2566)
Health Assessment of the Stream Ecosystem in the North Canal River Basin, Beijing, China	GU Xiao-yun, XU Zong-xue, LIU Lin-fei, <i>et al.</i> (2576)
Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalic Acid Esters During High Water Level Periods in the Wuhan Section of the Yangtze River, China	DONG Lei, TANG Xian-qiang, LIN Li, <i>et al.</i> (2588)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Downstream Areas of the Aojiang River, Fujian Province	ZHANG Dan-dan, GUO Ya-ping, REN Hong-yun, <i>et al.</i> (2600)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of the Estuary of the Tributaries in the Three Gorges Reservoir, SW China	FANG Zhi-qing, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2607)
Assessment of Physico-chemical Properties and Phosphorus Fraction Distribution Characteristics in Sediments after Impounding of the Three Gorges Reservoir to 175 m	PAN Chan-juan, LI Rui, TANG Xian-qiang, <i>et al.</i> (2615)
Source of Nitrate in Surface Water and Shallow Groundwater Around Baiyangdian Lake Area Based on Hydrochemical and Stable Isotopes	KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, DING fei, <i>et al.</i> (2624)
Thermal Stratification and Its Impacts on Water Quality in Shahe Reservoir, Liyang, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (2632)
Spatial and Temporal Variation Characteristics of Drip Water Hydrogeochemistry in the Xueyu Cave of Chongqing and Its Implications for Environmental Research	ZENG Ze, JIANG Yong-jun, LÜ Xian-fu, <i>et al.</i> (2641)
Distinguishing the Compositions and Sources of the Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Typical Karst River During the Dry Season; A Case Study in Bitan River, Jinfo Mountain	LIU Yue, HE Qiu-fang, LIU Ning-kun, <i>et al.</i> (2651)
Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation at Different Altitudes in the Tuolai River Basin	LI Yong-ge, LI Zong-xing, GAO Hao-yang, FENG Qi, <i>et al.</i> (2661)
Spatial-Temporal Variations of CO ₂ and CH ₄ Flux Through a Water-air Interface Under the Effect of Primary Productivity in Wulixia Reservoir	PENG Wen-jie, LI Qiang, SONG Ang, <i>et al.</i> (2673)
Spatiotemporal Succession Characteristics of Algal Functional Groups and Its Impact Factors for a Typical Channel-Type Reservoir in a Southwest Mountainous Area	ZHANG Yao-wen, LI Hong, LI Jia, <i>et al.</i> (2680)
Seasonal Succession of Phytoplankton Functional Groups and Their Driving Factors in the Siminghu Reservoir	ZHENG Cheng, LU Kai-hong, XU Zhen, <i>et al.</i> (2688)
Effects of Nutrient Addition on the Growth and Competition of Bloom Forming Cyanobacterium <i>Chrysosporum ovalisporum</i> ; An In-situ Experiment	WANG Meng-meng, ZHANG Wei, ZHANG Jun-yi, <i>et al.</i> (2698)
Purification Effect of Submerged Macrophyte System with Different Plants Combinations and C/N Ratios	LIU Miao, CHEN Kai-ning (2706)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Concentration Dynamics in Natural Ditches Under an Irrigation-Drainage Unit in the Jiangnan Plain	HUA Ling-ling, ZHANG Fu-lin, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (2715)
Distribution and Treatment of Antibiotics in Typical WWTPs in Small Towns in China	CHAI Yu-feng, ZHANG Yu-xiu, CHEN Mei-xue, <i>et al.</i> (2724)
Effects and Mechanism of the Combination of Ozone-PAC as a Pretreatment for the Reduction of Membrane Fouling	DONG Bing-zhi, GAO Hao-yang, HU Meng-liu (2732)
Start-up and Process Characteristics of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) in a Pilot-scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR)	YU De-shuang, TANG Jia-jia, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (2740)
Phosphate Removal on Zirconium Alginate/Poly(<i>N</i> -isopropyl acrylamide) Hydrogel Beads with a Semi-interpenetrating Network	ZENG Xue-yang, LUO Hua-yong, ZHANG Yao-kun, <i>et al.</i> (2748)
Shortcut Nitrification Rapid Start and Stability of Corn Starch Wastewater	LONG Bei-sheng, LIU Xun-lei, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (2756)
Nitrifying Bacteria Culture in Entrapment Immobilization	YANG Hong, HU Yin-long (2763)
Performance of the Removal of Nitrogen During Anaerobic Ammonia Oxidation Using Different Operational Strategies	AN Fang-jiao, PENG Yong-zhen, DONG Zhi-long, <i>et al.</i> (2770)
Transformation of Protein in Sludge During High Solids Anaerobic Digestion	ZHAN Yu, SHI Wan-sheng, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (2778)
Changes in Heavy Metal Speciation and Release Behavior Before and After Sludge Composting Under a Phosphate-rich Atmosphere	LI Yu, FANG Wen, QI Guang-xia, <i>et al.</i> (2786)
Effect of Denitrification and Phosphorus Removal Microorganisms in Activated Sludge Bulking Caused by Filamentous Bacteria	GAO Chen-chen, YOU Jia, CHEN Yi, <i>et al.</i> (2794)
Microbial Population Dynamics During Domestication and Cultivation of Biofilm to Remove and Enrich Phosphate	MENG Xuan, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Elevated Tetracycline Concentrations on Aerobic Composting of Human Feces: Composting Behavior and Microbial Community Succession	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian, <i>et al.</i> (2810)
Effect of Long-term Organic Amendments on Nitric Oxide Emissions from the Summer Maize-Winter Wheat Cropping System in Guanzhong Plain	YUAN Meng-xuan, WANG Jin-feng, TAN Yue-hui, <i>et al.</i> (2819)
Effects of Mushroom Residue Application Rates on Net Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, ZHOU Peng, <i>et al.</i> (2827)
Estimation of Winter Wheat Photosynthesized Carbon Distribution and Allocation Belowground via ¹³ C Pulse-labeling	SUN Zhao-an, CHEN Qing, HAN Xiao, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Nitrogen Pathways in a Karst Region of Southwest China	YANG Yi, OUYANG Yun-dong, CHEN Hao, <i>et al.</i> (2845)
Identifying the Origins and Spatial Distributions of Heavy Metals in the Soils of the Jiangsu Coast	LÜ Jian-shu, HE Hua-chun (2853)
Source Identification and Spatial Distribution of Heavy Metals in Soils in Typical Areas Around the Lower Yellow River	YU Yuan-he, LÜ Jian-shu, WANG Ya-meng (2865)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in Lin'an City and Its Potential Risk Evaluation	ZHENG Jing-zhi, WANG Chu-dong, WANG Shi-han, <i>et al.</i> (2875)
Principal Component Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils around a Pb-Zn Mine in Southwestern China	ZHOU Yan, CHEN Qiang, DENG Shao-po, <i>et al.</i> (2884)
Spatial Variation of Heavy Metals in Soils and Its Ecological Risk Evaluation in a Typical <i>Carya cathayensis</i> Production Area	ZHANG Hong-ju, ZHAO Ke-li, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (2893)
Influence of Biochar Application on Growth and Antioxidative Responses of Macrophytes in Subsurface Flow Constructed Wetlands	HUANG Lei, CHEN Yu-cheng, ZHAO Ya-qi, <i>et al.</i> (2904)
Effect of Iron on the Release of Arsenic in Flooded Paddy Soils	WANG Xin, ZHONG Song-xiong, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2911)
Concentrations and Health Risk Assessments of Heavy Metal Contents in Soil and Rice of Mine Contaminated Areas	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (2919)
Effect of Calcium Silicate-biological Humus Fertilizer Composite on Uptake of Cd by Shallots from Contaminated Agricultural Soil	LIU De-ling, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2927)
Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Greenhouse Soil and Vegetables in Siping City, Jilin Province	LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, ZENG Xi-hai, <i>et al.</i> (2936)
Effect of Foliar Zinc Application on Bioaccessibility of Cadmium and Zinc in Pakchoi	WANG Lin, GU Peng-lei, LI Ran, <i>et al.</i> (2944)
Mercury Distribution of Benthonic Animals and Response to Mercury in Sediments in Caohai Wetland, Guizhou Province	XU Yi-yuan, ZENG Ling-xia, HE Tian-rong, <i>et al.</i> (2953)
Discussion of Emissions and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Retreading Process of Waste Tires	FU Jian-ping, ZHAO Bo, LI Yu-qing, <i>et al.</i> (2963)
Spatiotemporal Dynamics of CO ₂ Emissions in Chongqing: An Empirical Analysis at the County Level	SUN Xiu-feng, SHI Kai-fang, WU Jian-ping (2971)
Impact of Size on Environmental Behavior of Metal Oxide Nanoparticles	YAN Yu-peng, TANG Ya-dong, WAN Biao, <i>et al.</i> (2982)
Fate and Toxicity of UV Filters in Marine Environments	ZHU Xiao-shan, HUANG Jing-ying, LÜ Xiao-hui, <i>et al.</i> (2991)