

李金丽, 李梦婷, 黄兵, 等. 亚砷酸盐提高藻与蚤培养基下纳米二氧化钛的稳定性[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(2): 376–381.

LI Jin-li, LI Meng-ting, HUANG Bing, et al. Arsenite enhance the stability of nano-TiO<sub>2</sub> in aquatic culture media for freshwater algae and daphnia [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(2): 376–381.

## 亚砷酸盐提高藻与蚤培养基下纳米二氧化钛的稳定性

李金丽<sup>1,2</sup>, 李梦婷<sup>2</sup>, 黄兵<sup>1</sup>, 王振红<sup>2</sup>, 罗专溪<sup>2\*</sup>

(1.昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500; 2.中国科学院城市环境研究所环境与健康重点实验室, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 进入水环境的纳米二氧化钛(nTiO<sub>2</sub>)会影响水体中其他污染物的环境行为, 进而影响其生态风险, 这种影响机制受其在水环境中分散、团聚及沉降等稳定性的影响。为更好地认识和预测淡水环境中 nTiO<sub>2</sub> 的生态风险, 以超纯水和常见的培养基(绿藻培养基 BG11、大型水蚤培养基 SM7)作为分散介质, 分析了亚砷酸盐[As(Ⅲ)]影响下 nTiO<sub>2</sub> 在分散介质中的稳定性。结果表明: nTiO<sub>2</sub> 稳定性与其初始浓度、分散介质离子强度显著负相关; As(Ⅲ)能够影响分散介质的 pH 值、Zeta 电位, 从而影响 nTiO<sub>2</sub> 的稳定性, nTiO<sub>2</sub> 稳定性与 As(Ⅲ)浓度显著正相关。这说明水环境中的 As(Ⅲ)能增强 nTiO<sub>2</sub> 的稳定性和迁移能力, 使绿藻和大型蚤暴露于稳定的 nTiO<sub>2</sub>-As(Ⅲ)体系, 增大两者的生态风险。

**关键词:** nTiO<sub>2</sub>; As(Ⅲ); 稳定性

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2017)02-0376-06 doi:10.11654/jaes.2016-1031

### Arsenite enhance the stability of nano-TiO<sub>2</sub> in aquatic culture media for freshwater algae and daphnia

LI Jin-li<sup>1,2</sup>, LI Meng-ting<sup>2</sup>, HUANG Bing<sup>1</sup>, WANG Zhen-hong<sup>2</sup>, LUO Zhuan-xi<sup>2\*</sup>

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** Nano-titanium dioxide (nTiO<sub>2</sub>) has an impact on the behavior of other co-contaminants in the environment, then pose to its ecological risk. To better understand and then to predict the ecological risk of nTiO<sub>2</sub> in fresh water, we investigated the stability of nTiO<sub>2</sub> under arsenite [As(Ⅲ)] stress in different culture media—ultrapure water, Freshwater Algae and Daphnia Culture Media BG11 and SM7. The results showed that: The stability of nTiO<sub>2</sub> significantly negatively related with its initial concentration and ion strength of the disperse medium; Arsenite could influence the pH and Zeta-potential of the medium, thus the stability of nTiO<sub>2</sub>; The stability significantly positively related with arsenite's concentration, indicating enhanced stability and migration of nTiO<sub>2</sub> by arsenite. As a result algae and daphnia were fully exposed to the stable nTiO<sub>2</sub>-As(Ⅲ) system, and the ecological risk of both species increased.

**Keywords:** nTiO<sub>2</sub>; arsenite; stability

近年来,随着纳米技术的飞速发展,工程纳米材料大量生产、使用及排放引起了人们极大的关注。nTiO<sub>2</sub> 是最重要的纳米材料之一, 由于其特殊的理化性质(超微性、紫外吸收性和高效光催化活性)被大量生产和广泛使用<sup>[1-2]</sup>。据估计,2006—2010年 nTiO<sub>2</sub> 的

产量约为 5000 t·a<sup>-1</sup>, 2011—2014 年约为 1 万 t·a<sup>-1</sup>, 到 2025 年将高达 250 万 t<sup>[3-4]</sup>, 大量的生产和使用, 将使其通过空气沉降、地表径流、污水排放直接或间接地进入水环境<sup>[5-6]</sup>。nTiO<sub>2</sub> 在淡水水体中浓度数量级从 ng·L<sup>-1</sup> 到 μg·L<sup>-1</sup> 不等, 当有污染源时可达 15 μg·L<sup>-1</sup><sup>[7]</sup>。

收稿日期: 2016-08-11

作者简介: 李金丽(1991—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向: 纳米污染科学。E-mail: 15912415941@163.com

\* 通信作者: 罗专溪 E-mail: zxlouire@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271484, 41401552)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41271484, 41401552)

已有研究证明, nTiO<sub>2</sub> 对水体中常见的月牙藻、网纹蚤、大型水蚤<sup>[8]</sup>、浮游植物<sup>[9]</sup>均有毒性。nTiO<sub>2</sub> 还会改变水环境中其他污染物的行为进而影响其生物效应, Rosenfeldt 等<sup>[10]</sup>的研究表明, 水环境中的 nTiO<sub>2</sub> 能够增加银(Ag)对大型蚤的毒性, 也能够作为载体增加大型蚤体内 Ag 的累积量。因此, 全面了解纳米二氧化钛在特定水环境中的行为特征对于其风险评价具有重要意义。

砷(As)是普遍存在于环境中的有毒类金属元素, 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, 砷污染事件一直备受重视<sup>[11]</sup>。虽然在河流湖泊等淡水环境中砷的类型主要以砷酸盐(以 As(V) 表示)为主, As(III) 的含量则较低, 但 As(III) 比 As(V) 具有更大的毒性(60 倍)、更好的溶解性以及迁移性, 且水体中氧化还原条件、生物活动的改变以及含 As 废水的排入都将改变水体中 As(V) 与 As(III) 的比例<sup>[12]</sup>。例如, As 污染严重的阳宗海中 As(III) 的含量介于 20.89~30.44 μg·L<sup>-1</sup>, 平均值为 25.55 μg·L<sup>-1</sup>, 约占溶解态的 32%<sup>[11]</sup>; 另外, 在湖泊中 As(V) 和 As(III) 的分布呈现分层现象, 处于好氧状态的表层水以 As(V) 为主, 而厌氧状态的深层水则以 As(III) 为主<sup>[13]</sup>。当这些淡水水体中的 As(III) 被浮游动物摄入后, 可能会随着食物链的传递进入人体而对人类健康构成威胁。因此, 淡水环境中 As(III) 的生物效应也值得关注。

nTiO<sub>2</sub> 对 As(III) 具有吸附作用<sup>[14]</sup>, 可作为污染物运输载体携带 As(III) 进入水生生物体内<sup>[10]</sup>, 但 nTiO<sub>2</sub> 对这一污染物运输能力受其在水环境中稳定性的影响。nTiO<sub>2</sub> 进入水体后的行为特征、对其他污染物的影响能力又与环境因素(离子强度、离子类型、pH 值)密切相关<sup>[15]</sup>。由于缺乏 As(III) 如何影响 nTiO<sub>2</sub> 稳定性的研究, 不利于 nTiO<sub>2</sub> 与 As 相互作用机制的阐述, 不利于对二者相互作用风险的理解。淡水藻和大型蚤在水生生态系统中为主要的生产者 and 初级消费者, 对环境中污染物的分布、传递和循环起重要作用, 且两者均广泛用于水生生物毒理试验。因此, 本文选择这两种受试生物的特定培养基及超纯水(对照)为介质来探讨 As(III) 对 nTiO<sub>2</sub> 稳定性的影响, 对于 As(III) 和 nTiO<sub>2</sub> 的水环境风险评价具有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

实验所用 nTiO<sub>2</sub> (粒径小于 25 nm, 晶型 100% 为锐钛矿型) 购买于 Sigma-Aldrich 公司, 纯度 >99%。在

分析天平上称取 0.167 g 的 nTiO<sub>2</sub> 粉末, 将其分散于 100 mL 超纯水中并超声 20 min (50 W·L<sup>-1</sup>, 40 kHz), 配制成 1 g·L<sup>-1</sup> (以 Ti 计) 的 nTiO<sub>2</sub> 悬浮液, 每次实验前超声 30 min (50 W·L<sup>-1</sup>, 40 kHz)。在分析天平上称取 1.299 2 g NaAsO<sub>2</sub> 溶于 100 mL 超纯水中, 配制成 7.5 g·L<sup>-1</sup> As(III) 储备液, 置于 4 °C 的冰箱中保存, 每次实验前采用逐级稀释的方法来配制所需 As(III) 浓度。其他化学试剂均为优级纯。培养基 BG11 和 SM7 根据 OECD 方法配制<sup>[16]</sup>, 两种培养基性质如表 1 所示。

表 1 培养基的基本性质

Table 1 Water chemistry analysis of algae and daphnia culture media

介质	总溶解固体/ mg·L <sup>-1</sup>	电导率/ μS·cm <sup>-1</sup>	离子强度/ mmol·L <sup>-1</sup>	pH
BG11	1239±11	1881±15	26.53±0.42	7.09±0.18
SM7	419±21	1598±24	22.37±0.35	8.06±0.13

分别从 As(III)、nTiO<sub>2</sub> 储备液中吸取不同体积的液体加入超纯水、BG11、SM7 中, 配制成 As(III) 浓度为 0、75、750、7500 μg·L<sup>-1</sup> 以及 nTiO<sub>2</sub> 浓度为 2、10、20 mg·L<sup>-1</sup> 的混合液, 混合体系现配现用, 配制后立即上机测定。在实验过程中, 放置样品的离心管均用铝箔纸包裹(避光), 每个样设置三个平行。

### 1.2 nTiO<sub>2</sub> 的分散和沉降实验

nTiO<sub>2</sub> 分散在三种混合体系中的粒径和 Zeta 电位采用纳米粒度-Zeta 电位分析仪(ZetasizerNano, 英国 Malvern 公司)测定。通过紫外可见分光光度计(UV-2450, 日本津岛公司)于 219 nm 下测定 24 h 内混合体系吸光度的变化, 根据不同时刻吸光度 A 与初始吸光度 A<sub>0</sub> 的比值判断 As(III) 对 nTiO<sub>2</sub> 沉降性能的影响, 比值越小说明越容易团聚和沉降, 稳定性越低。

### 1.3 数据分析

实验结果均为 3 次平行数据的平均值和标准差。实验数据采用统计软件 PASW SPSS Statistics 18 进行单因素方差分析(ANOVA)和 Pearson 相关关系分析, 采用 OriginPro 8.0 作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 nTiO<sub>2</sub> 的分散

nTiO<sub>2</sub> 在 BG11、SM7 和超纯水 SEM 图如图 1 所示。nTiO<sub>2</sub> 在超纯水中分散状态更好, 粒径稳定在 200 nm; nTiO<sub>2</sub> 在 BG11 和 SM7 中更容易团聚, 粒径稳定在 500 nm 和 600 nm, 且团聚得更紧实, 表面更光滑。

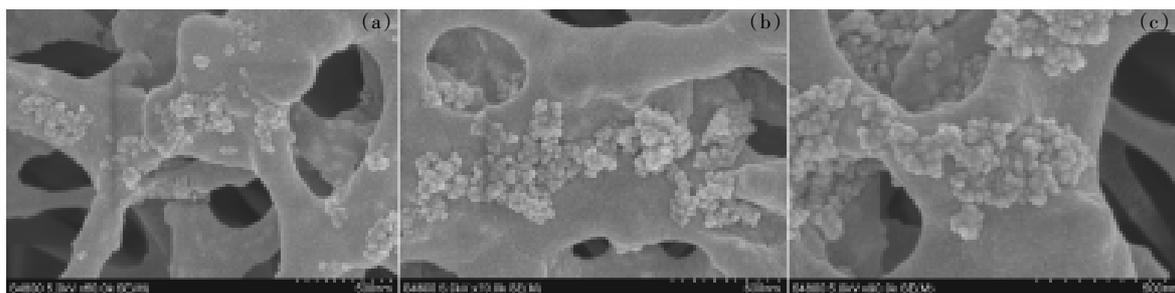


图1 nTiO<sub>2</sub>在超纯水(a)、BG11(b)、SM7(c)中的SEM图

Figure 1 SEM images of nTiO<sub>2</sub> Nanoparticles dispersed in Ultra-pure water(a), BG11(b), SM7(c)

根据表2, nTiO<sub>2</sub>浓度为20 mg·L<sup>-1</sup>时, 加入不同浓度As(Ⅲ)后, nTiO<sub>2</sub>在三种介质中的Zeta电位值发生了显著改变。随着As(Ⅲ)浓度的增加, nTiO<sub>2</sub>Zeta电位绝对值显著增加( $P < 0.05$ ), 相对于BG11和SM7, nTiO<sub>2</sub>分散在超纯水中的Zeta电位绝对值更高, 说明在超纯水中分散状态更好, 体系更稳定, 在SM7和BG11中则更容易团聚。

众所周知, 在水溶液中, Zeta电位是反映粒子之间排斥力大小的一个重要参数, 对胶体的分散和沉降性能产生很大影响。Zeta电位绝对值越低, 悬浮颗粒表面的电荷密度越低, 悬浮颗粒越容易发生团聚和沉降; 相反, Zeta电位绝对值越高, 颗粒表面的电荷密度越高, 颗粒表面高电荷密度使颗粒之间产生较大的静电排斥力, 使悬浮体保持较高的稳定性。相比于BG11和SM7, nTiO<sub>2</sub>在超纯水中的Zeta电位绝对值最高, 稳定性也最强。另外, 由表2可知, 当As(Ⅲ)浓度相

同时, 初始浓度为20 mg·L<sup>-1</sup>的nTiO<sub>2</sub>在三种介质中Zeta电位有较大差异, 超纯水中Zeta电位的绝对值远大于在BG11和SM7中。这可能是因为BG11和SM7中的离子强度较高而引起的<sup>[17-18]</sup>(表1), 体系离子强度越高, nTiO<sub>2</sub>越容易团聚, 稳定性越差。根据Zeta的DLVO理论, 悬浮液中胶体的稳定性是由两种力的合力来决定的: 即能够使胶体保持分散状态的静电斥力和促使胶体团聚的范德华引力<sup>[19]</sup>。当电解质溶液中离子强度较低时, 例如在超纯水中, 粒子表面的能量壁垒较高, 颗粒之间很难克服能量壁垒相互团聚, 此时范德华引力较弱, 静电斥力占主导地位, 两者的合力为斥力, 颗粒处于较分散状态; 随着电解质溶液中离子强度增加, 双电层被压缩, 能量壁垒逐渐减小, 粒子之间阻力降低, 此时范德华引力增大, 颗粒开始团聚。因此, 可观察到nTiO<sub>2</sub>在离子强度较高的BG11和SM7培养基中大量团聚。这与Shih等<sup>[20]</sup>的结论相似, 培养基中盐类的加入减小nTiO<sub>2</sub>悬液的Zeta电位绝对值, 悬液稳定性显著降低。

20 mg·L<sup>-1</sup> nTiO<sub>2</sub>在不同As(Ⅲ)条件下pH值如表2所示。可看出随As(Ⅲ)浓度增加, 三种体系中pH值逐渐增大, 且不同浓度As(Ⅲ)下三种体系的pH值均高于nTiO<sub>2</sub>的等电点( $pH_{pzc}=6.5$ ), 体系稳定性也逐渐增大。这可能与nTiO<sub>2</sub>颗粒在不同pH条件下的表面电荷有关。当pH值接近nTiO<sub>2</sub>的等电点时, 其表面电位接近0 mV, 颗粒容易团聚; 随着pH值的增大, 表面电位逐渐远离等电点, 颗粒带电量增多, 悬液中的排斥力相应增大<sup>[19, 21]</sup>, 稳定性逐渐增强。

## 2.2 nTiO<sub>2</sub>的沉降

当不同浓度nTiO<sub>2</sub>分散在超纯水、BG11和SM7中时, 均发生不同程度的团聚和沉降(图2)。在前4 h, 团聚和沉降较为明显; 12 h后逐渐达到平衡, 且只观察到轻微的团聚和沉降; nTiO<sub>2</sub>在超纯水中稳定性最好, 在SM7中最容易沉降, 这一结论也可通过相

表2 不同As(Ⅲ)浓度下20 mg·L<sup>-1</sup> nTiO<sub>2</sub>在三种培养基中的Zeta电位和pH值

Table 2 Zeta potential( $\zeta$ ), and pH measurements of nTiO<sub>2</sub> at a 20 mg·L<sup>-1</sup> in culture media influencing by different arsenite levels

介质 Medium	As/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\zeta/\text{mV}$	pH
超纯水	0	18.57±0.80	6.60±0.03
	75	23.57±0.93	6.92±0.2
	750	-27.5±0.85	7.21±0.02
	7500	-47.9±1.56	9.02±0.07
BG11	0	-12.8±0.56	7.21±0.03
	75	-21.07±0.42	7.22±0.02
	750	-26.83±0.31	7.24±0.00
	7500	-31.93±0.50	7.80±0.04
SM7	0	-2.91±0.06	7.83±0.02
	75	-4.41±0.07	7.89±0.04
	750	-5.64±0.02	7.95±0.06
	7500	-9.02±0.07	8.38±0.10

应体系中 Zeta 电位绝对值得出。另外,前 4 h 内 2、10、20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{nTiO}_2$  在 BG11 中的分散情况相似,在超纯水中差异较大,可能是由 BG11 中较高的总溶解固体量而引起,此时  $\text{nTiO}_2$  稳定性受总溶解固体影响较大,4 h 后  $\text{nTiO}_2$  稳定性主要受其初始浓度影响。这说明沉降介质总溶解固体量、离子强度、离子类型、pH 是影响  $\text{nTiO}_2$  稳定性的主要因素。

As(III)浓度为  $75\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, $\text{nTiO}_2$  在三种介质中的粒径均随着其初始浓度(2~20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )的增加而增大,团聚程度、沉降速率、粒径逐渐增大,粒径范围分别为 137~191 nm、210~473 nm 和 311~513 nm(图 3)。这说明  $\text{nTiO}_2$  的初始浓度是影响其稳定性的又一重要因素,与 Brunellit 等<sup>[22]</sup>的研究结论一致。Tan 等<sup>[16]</sup>研究了  $\text{nTiO}_2$  分散在 SM7 中的粒径,发现随着  $\text{nTiO}_2$  浓度从  $0.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增大到  $2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,粒径从 189.0 nm 增至 266.1 nm;Seitz 等<sup>[23]</sup>考察了 P25  $\text{nTiO}_2$  分散在 ASTM 培养基中粒径,发现  $\text{nTiO}_2$  的粒径超过 1000 nm;Lin 等<sup>[24]</sup>研究了浓度为  $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{nTiO}_2$  在与 BG11 类似的培养基中的分散状况,发现  $\text{nTiO}_2$  的粒径为 940 nm。这些结果说明,即使  $\text{nTiO}_2$  分散在同种培养基中,它的分散、团聚和沉降情况也与很多因素有关,如来源、结构、浓度以及实验者的差异,从而为以后比较  $\text{nTiO}_2$  的毒性差异提供了更多的理论依据。

### 2.3 As(III)对 $\text{nTiO}_2$ 稳定性影响

As(III)对  $\text{nTiO}_2$  稳定性的影响结果如图 4 和图 5 所示。随着 As(III)浓度的增加, $\text{nTiO}_2$  在三种介质中的沉降速率显著( $P<0.05$ )降低(图 4),粒径逐渐减小(图 5),说明 As(III)显著减小  $\text{nTiO}_2$  的团聚程度和粒径,即增强  $\text{nTiO}_2$  的稳定性。 $\text{nTiO}_2$  初始浓度一定时,随着 As(III)浓度的增加,Zeta 电位绝对值显著增加,pH 值逐渐增大而远离  $\text{nTiO}_2$  等电点,表明  $\text{nTiO}_2$  稳定性增强。这可能是因为 As(III)通过显著改变介质的 Zeta 电位和 pH 值而改变  $\text{nTiO}_2$  的稳定性;也可能是  $\text{nTiO}_2$  对 As(III)的吸附作用,研究表明  $\text{nTiO}_2$  对 As(III)具有一定的吸附能力,且吸附能力随 pH 增大而增大<sup>[25]</sup>。本实验中三种介质的 pH 值均小于 9.1,此时  $\text{nTiO}_2$  表面带负电荷,As(III)在溶液中主要以非离子状态的中性物质氢氧化砷 $[\text{As}(\text{OH})_3]$ 存在, $\text{nTiO}_2$  对 As(III)的吸附量大为降低,吸附复合物内层的负电荷是由于 As(III)增加  $\text{nTiO}_2$  表面羟基的去质子化作用而形成,这些负电荷会增加纳米颗粒间的静电斥力使其处于较为稳定的状态。因此,随着 As(III)浓度增加, $\text{nTiO}_2$  颗粒间的静电斥力逐渐增强,在体系中的稳定性

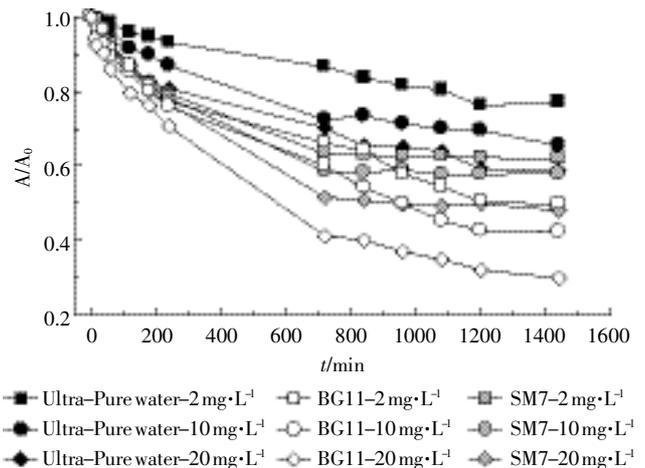


图 2  $75\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  As(III)下不同浓度  $\text{nTiO}_2$  的沉降情况  
Figure 2 Sedimentation of  $\text{nTiO}_2$  nanoparticles with different concentration under arsenite concentration of  $75\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

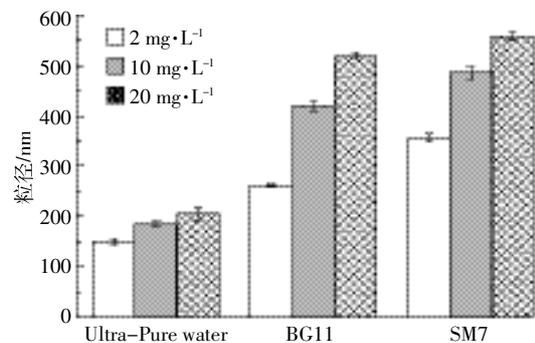


图 3  $75\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  As(III)下不同浓度  $\text{nTiO}_2$  的粒径  
Figure 3 Size changes of  $\text{nTiO}_2$  with different concentration under  $75\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  arsenite

也逐渐增强;同时, $\text{nTiO}_2$  表面吸附氢氧化砷后会产生较强的空间位阻而提高  $\text{nTiO}_2$  的稳定性<sup>[26-27]</sup>。

### 2.4 环境意义

由于特殊的理化性质,进入水环境的  $\text{nTiO}_2$  将会对水生生态系统造成不可忽视的影响。已有研究表明, $\text{nTiO}_2$  的吸附作用使其能够作为水体中其他污染物的载体而进入生物体内,提高污染物的生物有效性<sup>[28-30]</sup>。Yang 等<sup>[31]</sup>的研究表明  $\text{nTiO}_2$  能够作为镉的载体而影响其对水生生物的毒性和体内累积量;Sun 等<sup>[32]</sup>的研究则表明在水相中  $\text{nTiO}_2$  能够吸附大量 As 后促进鲤鱼对 As 的累积;Tan 等<sup>[16]</sup>得出了相似的结论,其研究表明大型蚤对于吸附在  $\text{nTiO}_2$  上的镉(Cd)和锌(Zn)具有更高的摄入量和较低的排泄量。当水环境中同时存在 As 和  $\text{nTiO}_2$  两种污染物时, $\text{nTiO}_2$  稳定性的提高将可能促进生物对  $\text{nTiO}_2$ -As 这一共存污染物的利用而增加 As 的生态风险。因此,研究  $\text{nTiO}_2$  在特定环境

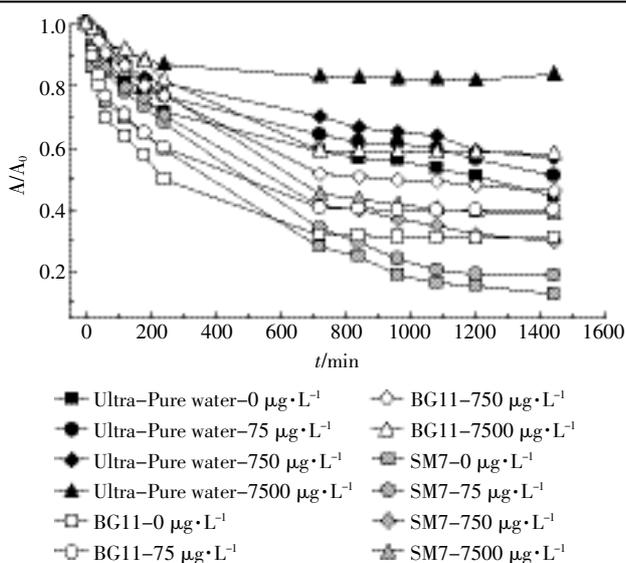


图4  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{nTiO}_2$  在不同  $\text{As}(\text{III})$  浓度下的沉降情况

Figure 4 Sedimentation of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles with  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  under different arsenite concentration

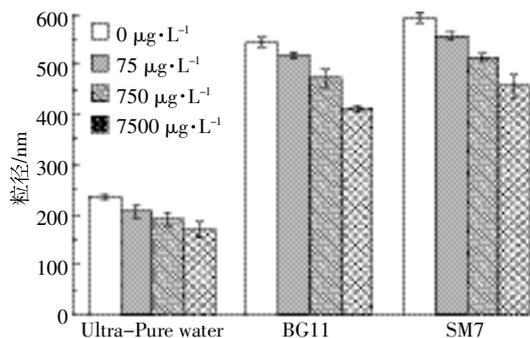


图5  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{nTiO}_2$  在不同  $\text{As}(\text{III})$  浓度下的粒径

Figure 5 Effect of arsenite concentration on  $\text{nTiO}_2$  nanoparticles ( $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) dispersion

中的行为特征对于其全面的风险评价具有重要意义。

### 3 结论

(1)分散介质中离子强度的高低、pH 值均能够影响纳米颗粒的团聚和沉降。离子强度越高,  $\text{nTiO}_2$  颗粒越容易团聚, 相应的粒径也越大, 因而越容易沉降; pH 值越远离  $\text{nTiO}_2$  等电点,  $\text{nTiO}_2$  越稳定。

(2) $\text{nTiO}_2$  的稳定性与  $\text{As}(\text{III})$  浓度显著正相关。 $\text{nTiO}_2$  稳定性的提高将可能促进生物对 As 的利用而增加 As 的生态风险, 研究  $\text{nTiO}_2$  在特定环境中的行为特征对于其全面的风险评价具有重要的意义。

#### 参考文献:

[1] Aravantinou A F, Tsarpali V D, Ailianis S, et al. Effect of cultivation media on the toxicity of ZnO nanoparticles to freshwater and marine mi-

croalgae[J]. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 2015, 114: 109–116.

- [2] Arturo A, Anastasiya Lazareva. Predicted releases of engineered nano-materials; From global to regional to local[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, 1(1): 65–70.
- [3] Baun A, Hartmann N B, Grieger K D, et al. Setting the limits for engineered nanoparticles in European surface waters—are current approaches appropriate[J]. *Environmental Monitoring Assessment*, 2009, 11(10): 1774–1781.
- [4] Weir A, Westerhoff P, Fabricius L, et al. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(4): 2242–2250.
- [5] Troy M. Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 4133–4139.
- [6] Nowack B, Bucheli T D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150(1): 5–22.
- [7] Westerhoff P, Song G. Occurrence and removal of titanium at full scale wastewater treatment plants: Implications for  $\text{TiO}_2$  nanomaterials[J]. *Environmental Monitoring Assessment*, 2011, 13(5): 1195–1203.
- [8] Baun A, Hartmann N B, Grieger K, et al. Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: A brief review and recommendations for future toxicity testing[J]. *Ecotoxicology*, 2008, 17(5): 387–395.
- [9] Miller R J, Bennett S, Keller A A, et al.  $\text{TiO}_2$  nanoparticles are phototoxic to marine phytoplankton[J]. *Public-Library of Science*, 2012, 7(1): 310–321.
- [10] Rosenfeldt R R, Seitz F, Schulz R. Heavy metal uptake and toxicity in the presence of titanium dioxide nanoparticles: A factorial approach using *Daphnia magna*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(12): 6965–6972.
- [11] 张玉玺, 向小平. 云南昌宗海神的分布与来源[J]. *环境科学*, 2012, 33(11): 3768–3778.
- ZHANG Yu-xi, XIANG Xiao-ping. Distribution and sources of arsenic in Yangzonghai Lake, China[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(11): 3768–3778.
- [12] Smedley P L, A review of the source, behaviour and distribution[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(8): 517–568.
- [13] Philip R, dowlle ronald S. Bacterial dissimilatory reduction of arsenate and sulfate in meromictic Mono Lake[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(18): 3073–3084.
- [14] Pena M E, Korfiatis G P. Adsorption of  $\text{As}(\text{V})$  and  $\text{As}(\text{III})$  by nanocrystalline titanium dioxide[J]. *Water-Research*, 2005, 39(11): 2327–2337.
- [15] 吴其圣, 杨琛, 胡秀敏. 环境因素对纳米二氧化钛颗粒在水体中沉降性能的影响[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(7): 1596–1603.
- WU Qi-sheng, YANG Chen, HU Xiu-min. Influences of environmental factors on aggregation of titanium dioxide nanoparticles[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(7): 1596–1603.
- [16] Tan C, Fan W H. Role of titanium dioxide nanoparticles in the elevated uptake and retention of cadmium and zinc in *Daphnia magna*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(1): 469–476.

- [17] Wang H, Dong Y N. Heteroaggregation of engineered nanoparticles and kaolin clays in aqueous environments[J]. *Water Research*, 2015, 80(14): 130–138.
- [18] Zhu M, Wang H. The effect of humic acid on the aggregation of titanium dioxide nanoparticles under different pH and ionic strengths[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 487(8): 375–380.
- [19] Praetorius A, Labille J. Heteroaggregation of titanium dioxide nanoparticles with model natural colloids under environmentally relevant conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(18): 10690–10698.
- [20] Shih Y H, Liu W S, Su Y F. Aggregation of stabilized TiO<sub>2</sub> nanoparticle suspensions in the presence of inorganic ions[J]. *Environmental Toxicology Chemistry*, 2012, 31(8): 1693–1698.
- [21] Jiang C L, Jean-Marie Séquaris, Harry Vereecken. Effects of inorganic and organic anions on the stability of illite and quartz soil colloids in Na-, Ca- and mixed Na-Ca systems[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 415(7): 134–141.
- [22] Brunelli A, Pojana G, Callegaro S. Agglomeration and sedimentation of titanium dioxide nanoparticles(n-TiO<sub>2</sub>) in synthetic and real waters[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15(6): 1684–1693.
- [23] Seitz F, Rosenfeldt R R, Schneider S. Size-, surface- and crystalline structure composition-related effects of titanium dioxide nanoparticles during their aquatic life cycle[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 493(5): 891–897.
- [24] Lin D, Ji J, Long Z. The influence of dissolved and surface-bound humic acid on the toxicity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles to *Chlorella* sp.[J]. *Water Research*, 2012, 46(14): 4477–4487.
- [25] Meng X G, Korfiatis P. Adsorption mechanism of arsenic[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(4): 1257–1262.
- [26] Romanello M B, Fidalgo M M. An experimental study on the aggregation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles under environmentally relevant conditions[J]. *Water Research*, 2013, 47(12): 3887–3898.
- [27] Topuz E, Sigg L, Talinli I. A systematic evaluation of agglomeration of Ag and TiO<sub>2</sub> nanoparticles under freshwater relevant conditions[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 193(9): 37–44.
- [28] Tian S, Zhang Y, Song C. Titanium dioxide nanoparticles as carrier facilitate bioaccumulation of phenanthrene in marine bivalve, ark shell (*Scapharca subcrenata*)[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 192(13): 59–64.
- [29] Tan C, Wang W X. Modification of metal bioaccumulation and toxicity in *Daphnia magna* by titanium dioxide nanoparticles[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 186(12): 36–42.
- [30] Fan W, Cui M, Liu H. Nano-TiO<sub>2</sub> enhances the toxicity of copper in natural water to *Daphnia magna*[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(3): 729–734.
- [31] Yang W W, Wang Y, Huang B. TiO<sub>2</sub> nanoparticles act as a carrier of Cd bioaccumulation in the ciliate *Tetrahymena thermophila*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(13): 7568–7575.
- [32] Sun H W, Zhang Q N. Enhanced accumulation of arsenate in carp in the presence of titanium dioxide nanoparticles[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2006, 178(1/2/3/4): 245–254.