DOI:10. 3880/j. issn. 1004 - 6933. 2020. 06. 019

水环境中莱茵衣藻对纳米氧化铜的吸附及离子溶出的影响

崔晓倩[1],陈国栋[2],郑 昊[3],李晓晨[1]

(1. 临沂首创博瑞水务有限公司,山东 临沂 276021; 2. 山东农业大学水利与土木工程学院,山东 泰安 271018;
3. 临沂首创环保发展有限公司,山东 临沂 276002)

摘要:以莱茵衣藻为研究对象,采用批量试验研究了莱茵衣藻对纳米氧化铜的吸附过程及其对自由金属离子溶出的影响。试验结果表明,莱茵衣藻对纳米氧化铜具有较强的吸附能力,吸附遵循 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型和准二次动力学模型,最大吸附量为 128 μg/10^6 个藻细胞。莱茵衣藻的存在对自由金属离子溶出具有显著影响,低浓度的莱茵衣藻促进 Cu^{2+} 溶出,高浓度的莱茵衣藻抑制 Cu^{2+} 溶出。

关键词:莱茵衣藻;纳米氧化铜;Cu^{2+} 离子;吸附;溶出;水环境

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1004 - 6933(2020)06 - 0117 - 05

Adsorption of *Chlamydomonas reinhardtii* to CuO-NPs and its effect on ion release in water environment // CUI Xiaoqian[1], CHEN Guodong[2], ZHENG Hao[3], LI Xiaochen[1] (1. *Linyi Shouchuangborui water Water Services Co., Ltd.*, *Linyi* 276021, *China*; 2. *College of Water Conservancy and Civil Engineering*, *Shandong Agricultural University*, *Tai'an* 271018, *China*; 3. *Linyi Shouchuang Environmental Protection Development Co., Ltd.*, *Linyi* 276002, *China*)

Abstract: The adsorption process of *Chlamydomonas reinhardtii* to copper oxide nanoparticles (CuO-NPs) and its effect on free metal ion release were studied by batch experiments. The results show that *Chlamydomonas reinhardtii* has a strong adsorption capacity for CuO-NPs. The adsorption follows the Langmuir and Freundlich isotherm model and the quasi secondary kinetic model. The maximum adsorption capacity of is 128 μg per 10^6 algal cell. The existence of *Chlamydomonas reinhardtii* has a significant effect on the release of free metal ions. The low concentration of *Chlamydomonas reinhardtii* promotes the release of Cu^{2+}, while the high concentration of *Chlamydomonas reinhardtii* inhibits the release of Cu^{2+}.

Key words: *Chlamydomonas reinhardtii*; copper oxide nanoparticles; Cu^{2+}; adsorption; release; water environment

随着纳米技术的广泛应用,金属纳米颗粒(metal nanoparticles,MNPs)不可避免地在生产、消费或处置过程中汇集于水环境[1-2],其在水环境中具有迁移能力强、影响范围广等特点[3-4]。MNPs 进入水环境后会受各种生物和非生物因素的影响发生相应的迁移转化[5],可通过静电吸引、氢键作用、配位作用等吸附在微生物细胞表面,也可通过微生物的吸附架桥作用发生异团聚作用[6-8],从而改变在水环境中的归趋和生态毒性效应[9]。对于水环境中的 MNPs(如 Ag-NPs、CuO-NPs、ZnO-NPs 等)来说,其粒子表面的溶解离子被释放到水体中是一个重要的过程。MNPs 的溶解不仅会改变其在水环境中的粒径和赋存形状,也会降低颗粒本身在环境中的持久性和长期的生物可利用性。MNPs 在水环境中的溶解受其自身特性、水化学条件等的影响,水生生物的存在也会影响其溶解程度[10]。微藻是自然水环境中广泛存在的一种细胞结构简单、生长繁殖快的水生生物[11]。在水环境中,微藻和 MNPs 会以多种形式长期共存,微藻必然对 MNPs 的迁移和潜在生物毒性产生重要影响[12]。微藻对 MNPs 的吸附主要依赖于微藻细胞表面含有丰富的羧基、羟基、氨基等官能团,这些官能团易于与 MNPs 结合,从而将其吸附

基金项目:国家自然科学基金(41771502);山东省水利科技促进项目(SDSLKY201605)

作者简介:崔晓倩(1990—),女,工程师,硕士,主要从事水污染控制研究。E-mail: 349896329@qq.com

通信作者:李晓晨,教授。E-mail: lixiaochen02@163.com

在细胞表面[13]。已有研究表明死亡藻体对重金属离子具有较强的吸附能力,如 Jacinto 等[14]发现马尾藻对 Cr^{6+} 和 Cu^{2+} 均具有较强的吸附去除能力,其吸附容量是普通商品活性炭的 6 倍;Gupta 等[15]发现水绵对铅离子具有很强的吸附能力等。此外,金属氧化物纳米颗粒在水体中会有不同程度的溶解,可以释放出自由金属离子。有些研究认为,水环境中 MNPs 的自由离子释放是其生态毒性的主要致毒机理,如 Hou 等[16]认为 Zn^{2+} 的释放是纳米氧化锌(ZnO-NP)对羊角月牙藻毒性抑制效应的主要原因。微藻细胞表面通常会存在大量的胞外多聚物(extracellular polymeric substances, EPS)和一些胞外酶,而 EPS 和胞外酶都可能会对 MNPs 的自由离子释放产生一定的影响[17]。

莱茵衣藻(*Chlamydomonas reinhardtii*)是一种常用的测试污染物毒性效应的模式水生生物[18],纳米氧化铜(CuO-NPs)则是人们生产、生活中广泛应用且备受生态毒理学关注的一类 MNPs[19-24]。本文采用批量试验研究莱茵衣藻对 CuO-NPs 的吸附特性和机理及其对 CuO-NPs 中自由离子(Cu^{2+})溶出的影响,旨在探讨微藻对水环境中金属纳米颗粒迁移转化的影响和利用其进行生态修复的可行性。

1 试验材料与方法

1.1 试验溶液的来源及配制

试验所用的 CuO-NPs 粉末购于上海阿拉丁有限公司,平均粒径 40 nm,纯度为 99.5%,比表面积为 29 m^2/g。储备液的配制参照文献[25],在超纯水中加入一定量的 CuO-NPs(需要时可调节 pH 值),为使其更好地分散,需进行超声处理,离心后取上清液作为储备液,初始浓度以上清液中的相应金属离子浓度为准。

试验所用的莱茵衣藻由中国科学院野生生物种质库-淡水藻种库提供。培养基为液体 SE 培养基。将莱茵衣藻接种于 SE 培养基中,放置于培养温度为 25 ℃、光照条件 2 000 lux、光照周期 12L/12D 的光照培养箱中培养。培养至对数生长初期后进行试验,起始浓度均为 100 万个/mL。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附等温线试验

在 100 mL 的聚乙烯塑料瓶中加入处于对数生长期的莱茵衣藻藻液 50 mL,温度为 22 ℃的情况下,分别投加 10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L 的 CuO-NPs,放入 220 r/min 的震荡培养箱中振荡一段时间后取出,置于 4 000 r/min 的离心机中离心 30 min,取上清液,用石墨炉原子吸收分光光度计在波长为 324.7 nm 处测定 Cu^{2+} 的质量浓度。为消除其他因素对试验结果的影响,在测定特定因素对莱茵衣藻吸附效果的影响时,将其他试验条件设置为相同的固定值。设置 3 组平行试验以排除容器对离子吸附造成的影响。在不添加藻液的 SE 培养基中加入 CuO-NPs,作为对照组研究 SE 培养基对试验的影响。采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型对试验数据进行拟合。Langmuir 和 Freundlich 模型的吸附等温线表达式分别为

$$q_e = \frac{q_{max} K_L \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \tag{1}$$

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n} \tag{2}$$

式中:q_e 为吸附反应达到平衡时莱茵衣藻对 Cu^{2+} 的吸附量,μg/10^6 个;q_{max} 为莱茵衣藻对 Cu^{2+} 发生单层吸附时的最大吸附量,为 Langmuir 等温线模型对所得试验数据进行线性拟合后拟合曲线斜率的倒数,即斜率越小,吸附效果越好,μg/10^6 个;ρ_e 为吸附反应达到平衡时 Cu^{2+} 的质量浓度,μg/L;K_L 为 Langmuir 吸附等温线的常数,与吸附速率正相关,L/μg;K_F 为单位浓度吸附质存在时,吸附剂对其的吸附量,数值大小与吸附剂和吸附质的性质以及温度有关,与温度呈负相关,可用来表征吸附剂的吸附能力;$1/n$ 为拟合曲线斜率,范围为 0 ~ 1,可反映溶液浓度对吸附强弱的影响程度,$1/n$ 越小说明吸附能力越强,当 $0.1 \leqslant 1/n \leqslant 0.5$ 时易于吸附,$1/n > 0.5$ 则难以吸附[26]。

1.2.2 吸附动力学试验

取 300 mL 处于对数生长期的莱茵衣藻藻液,在温度为 22 ℃情况下进行吸附试验,藻液初始 pH 值为 7.4,投加 50 mg/L 的 CuO-NPs,在接触时间分别为 0、10 min、30 min、60 min、90 min、120 min 时取藻液,测定其中 Cu^{2+} 的质量浓度。用准二级动力学模型对所得试验数据进行拟合,其线性方程表达式为

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3}$$

式中:q_t 为 t 时刻莱茵衣藻对 Cu^{2+} 的吸附量,μg/10^6 个;k_2 为二级动力学吸附速率常数,min^{-1}。

1.2.3 莱茵衣藻对 Cu^{2+} 溶出影响试验

在 SE 培养基及不同浓度(0、50 万个/mL、100 万个/mL、200 万个/mL)的莱茵衣藻藻液中分别加入不同质量浓度 ρ_1(10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L)的 CuO-NPs,并将混合液置于温度为 22 ℃、转速为 160 r/min 的恒温震荡箱中震荡。96 h 后取 10 mL 的混合液放入离心机中,以 4 000 r/min 的速率离心 30 min,取上清液用石墨炉原子吸收分光光度计测定 Cu^{2+} 离子的质量浓

度ρ_2，并计算离子溶出比例(ρ_1/ρ_2)。每组设置 3 组平行试验。利用 Microsoft Excel 和 Origin 8.0 对试验数据进行整理、分析。

2 结果与分析

2.1 莱茵衣藻对 CuO-NPs 的吸附及影响因素

2.1.1 CuO-NPs 投加量对吸附效果的影响

不同 CuO-NPs 投加量下莱茵衣藻对 CuO-NPs 的吸附情况如图 1 所示。由图 1 可见，随着 CuO-NPs 投加量增加，莱茵衣藻细胞对 CuO-NPs 的吸附量也随之增加。但当 CuO-NPs 的投加量为 100 mg/L 和 200 mg/L 时，两者的吸附量并无显著差异($P>0.05$)，产生这种现象的原因可能是在 CuO-NPs 质量浓度较低时，莱茵衣藻细胞表面吸附活性位点数量多于 CuO-NPs 粒子，藻细胞对 CuO-NPs 的吸附量取决于 CuO-NPs 的质量浓度；而随着 CuO-NPs 质量浓度的升高，CuO-NPs 粒子的数量逐渐超过了藻细胞表面的活性位点数量，藻细胞表面吸附达到饱和，吸附量难以继续增加。此外，高质量浓度的 CuO-NPs 在微藻培养液中更易发生团聚而沉降[26]，导致溶液中吸附质的浓度降低，减弱了吸附动力，也会降低莱茵衣藻细胞对 CuO-NPs 吸附效率。

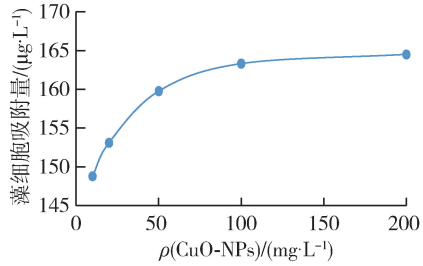


图 1 不同 CuO-NPs 投加量下莱茵衣藻对 CuO-NPs 的吸附情况

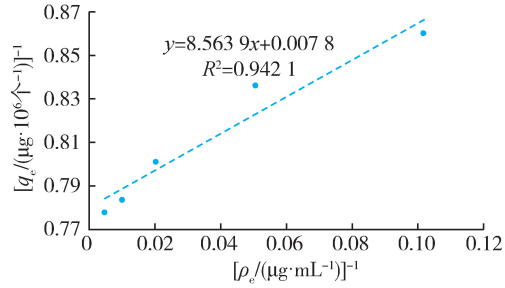
Fig. 1 Adsorption of CuO-NPs by *Chlamydomonas reinhardtii* at different dosage of CuO-NPs

2.1.2 接触时间对吸附效果的影响

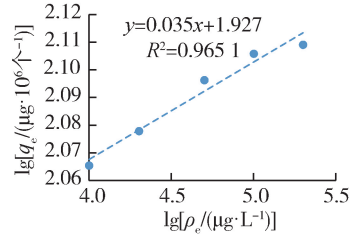
在 0 ~ 30 min 的初始吸附阶段，莱茵衣藻细胞对 CuO-NPs 的吸附量迅速增加，很快达到了最大值 167 μg/L，主要是因为此阶段莱茵衣藻藻细胞表面的活性点位数量充足，加之 CuO-NPs 的质量浓度大，吸附驱动力大，CuO-NPs 可快速被吸附到藻细胞表面，属于快速吸附阶段。随着时间的延长，CuO-NPs 发生团聚、沉降，溶液中的吸附质减少，驱动力降低，同时，莱茵衣藻细胞表面空闲活性点位减少，吸附量增加缓慢，属于缓慢吸附阶段[27]。在试验后期，莱茵衣藻对 CuO-NPs 的吸附量有所降低，吸附量下降至 160 μg/L，出现了解吸现象；但是解吸量很低，说明 CuO-NPs 与藻细胞的吸附较为稳定。

2.2 吸附等温线

莱茵衣藻细胞对 CuO-NPs 的吸附等温线如图 2 所示。可以看出，Langmuir 和 Freundlich 等温线模型对莱茵衣藻细胞吸附 CuO-NPs 的过程均有较高的拟合度，R^2 分别为 0.942 1 及 0.965 1。Langmuir 等温线模型拟合效果优良说明莱茵衣藻对 CuO-NPs 的吸附是单层的，CuO-NPs 占据莱茵衣藻细胞表面不同活性位点的可能性是一样的，并且不同位点是否吸附 CuO-NPs 与其他位点无关，即各位点之间是相互独立的。Freundlich 等温线模型中 $1/n$ 远远小于 1，说明莱茵衣藻对 CuO-NPs 亲和力较好，吸附较易进行，且为多分子层吸附。从两种等温线模型的拟合结果可以看出，莱茵衣藻细胞对 CuO-NPs 的吸附是单层吸附和多层吸附共存的过程。此外，由 Langmuir 等温线模型可以得到莱茵衣藻对 CuO-NPs 的最大吸附量为 128 μg/10^6 个。



(a) Langmuir 模型



(b) Freundlich 模型

图 2 莱茵衣藻对 CuO-NPs 的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of *Chlamydomonas reinhardtii* to CuO-NPs

2.3 吸附动力学

莱茵衣藻对 CuO-NPs 的吸附动力学拟合结果如图 3 所示。可以看出，莱茵衣藻吸附 CuO-NPs 的准二次模型的 R^2 为 0.999 97，说明吸附过程的拟合效果很好，能准确地反映吸附模式，也说明了物理吸附和化学吸附同时对莱茵衣藻吸附 CuO-NPs 起作用。

由试验结果可以看出，莱茵衣藻对水环境中的 CuO-NPs 表现出较强的吸附去除能力，可有效降低

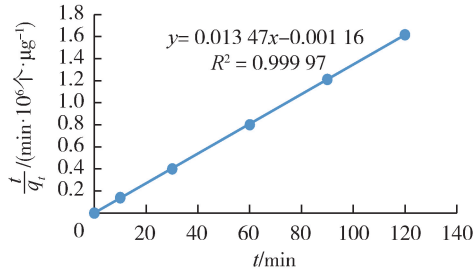


图 3　莱茵衣藻对 CuO-NPs 的吸附动力学拟合结果

Fig. 3　Fitting results of adsorption kinetics of Chlamydomonas reinhardtii to CuO-NPs

水环境中 CuO-NPs 的质量浓度，减小其对环境的潜在危害。微藻与 MNPs 之间的吸附机理主要包括范德华力、疏水性、静电吸引和特定的化学反应（包括氢键和受体配体的相互作用）。此外，微藻细胞及其分泌的 EPS 还会通过吸附架桥作用导致 MNPs 的异团聚作用[28]。还应当引起注意的是，目前有关微藻对 MNPs 的吸附（去除）多针对死亡藻体来探讨，主要原因在于研究者多数认为 MNPs 对微藻生长及生物活性的抑制效应会导致微藻死亡[29-30]。然而，在实际水环境中，MNPs 的赋存浓度一般仅仅处于 μg 或者 ng 的痕量水平，即按照已有的关于 MNPs 的毒性效应研究结果来分析，尚不足以导致微藻死亡。在实际地表水环境中微藻广泛而大量存在，对于处于痕量水平的 MNPs，利用水体原有的微藻进行原位处理或修复具有重要的潜在价值。

2.4　莱茵衣藻对 Cu^{2+} 溶出的影响

图 4 为不同质量浓度莱茵衣藻对 Cu^{2+} 溶出的影响。由图 4 可见，随着 CuO-NPs 投加量的增加，Cu^{2+} 的溶出比例呈现出逐渐降低的趋势，原因可能在于随着质量浓度的增加，CuO-NPs 更易于发生自团聚和异团聚，从而导致 CuO-NPs 胶体颗粒的有效表面积和裸露于水相的活性点位降低，由此抑制了 Cu^{2+} 的溶出。Baalousha 等[31-32]研究也发现 MNPs

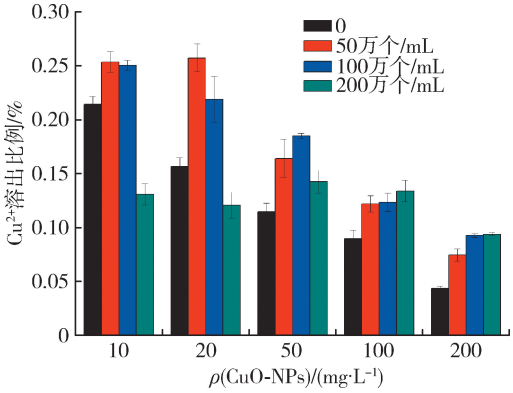


图 4　不同质量浓度莱茵衣藻对 Cu^{2+} 溶出的影响

Fig. 4　Effect of *Chlamydomonas reinhardtii* with different concentrations on Cu^{2+} release

在水中的初始浓度会影响其在水中的溶解和聚合过程，自然水体中更低浓度会导致更高的溶解率和较小的团聚粒径。

从图 4 中还可以看出，莱茵衣藻的加入破坏了溶液中 CuO-NPs 和 Cu^{2+} 之间的溶解平衡。与对照组（藻液浓度为 0）相比，莱茵衣藻的存在明显地促进了 Cu^{2+} 的溶出。当莱茵衣藻的浓度为 100 万个/mL 时 Cu^{2+} 的溶出比例是对照组的 2 倍多；但是，与莱茵衣藻浓度为 50 万个/mL、100 万个/mL 相比，当莱茵衣藻浓度进一步升高到 200 万个/mL 时，Cu^{2+} 的溶出比例反而迅速下降。水环境中 CuO-NPs 的溶解是氧气和质子共同参与的化学反应[33]，即，

$$CuO\text{-}NPs + O_2 + H^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + H_2O \qquad (4)$$

由式（4）可知，在莱茵衣藻浓度较低时，由于藻细胞表面的有机官能团与 Cu^{2+} 络合而吸附在藻细胞表面，降低了水体中 Cu^{2+} 的浓度，从而促进了 Cu^{2+} 的溶出。此外，藻在光合作用过程中释放出游离 O_2，也会促进 CuO-NPs 释放出 Cu^{2+}。但是，当莱茵衣藻浓度进一步增加后，一方面会由于藻细胞表面的 EPS 对 CuO-NPs 颗粒产生包覆现象而阻碍 Cu^{2+} 的溶出，另一方面也会由于藻细胞及有机分泌物的桥联作用促进 CuO-NPs 发生异团聚而形成大颗粒或者沉降与水底，从而抑制了 Cu^{2+} 离子的溶出效率[34]。

3　结　论

a. 莱茵衣藻对水环境中低浓度的 CuO-NPs 表现出较强的吸附力，藻细胞与 CuO-NPs 之间结合力较强，且 CuO-NPs 被微藻吸附到细胞表面后不易于重新释放到水环境中。

b. 莱茵衣藻细胞对 CuO-NPs 的吸附是单层覆盖和多层吸附共存的过程，吸附类型包括物理吸附和化学吸附。

c. 莱茵衣藻对 Cu^{2+} 离子的溶出影响显著，低浓度的莱茵衣藻促进 Cu^{2+} 离子溶出，而高浓度的莱茵衣藻抑制 Cu^{2+} 离子溶出。同时，莱茵衣藻可促进 CuO-NPs 的团聚沉降，减少水中 CuO-NPs 的质量浓度，降低其对水生生物的毒性。

参考文献：

[1] DIMKPA C O, MCLEAN J E, BRITT D W, et al. Antifungal activity of ZnO nanoparticles and their interactive effect with a biocontrol bacterium on growth antagonism of the plant pathogen Fusarium graminearum [J]. Biometals, 2013, 26(6): 913-924.

[2] WESTERHOFF P, NOWACK B. Searching for global

descriptors of engineered nanomaterial fate and transport in the environment[J]. Accounts of Chemical Research, 2013,46(3):844-853.

[3] GOTTSCHALK F,NOWACK B. The release of engineered nanomaterials to the environment [J]. Journal of Environmental Monitoring,2011,13(5):1145-1155.

[4] SERVICE R F. Nanomaterials show signs of toxicity[J]. Science,2003,300:243.

[5] BORM P J, ROBBINS D, HAUBOLD S, et al. The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC [J]. Particle and Fibre Toxicology, 2006, 3(1):11.

[6] JI Jing, LONG Zhifeng, LIN Daohui. Toxicity of oxide nanoparticles to the green algae *Chlorella sp.* [J]. Chemical Engineering Journal,2011,170(2/3):525-530.

[7] HUND-RINKE K, SIMON M. Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles (TiO_2) on algae and daphnids(8 pp)[J]. Environmental Science and Pollution Research,2006,13(4):225-232.

[8] STEVENSON L M, DICKSON H, KLANJSCEK T, et al. Environmental feedbacks and engineered nanoparticles: mitigation of Silver nanoparticle toxicity to *Chlamydomonas reinhardtii* by algal-produced organic compounds[J]. Plos One,2013,8(9):e74456.

[9] DWIVEDI A D, DUBEY S P, SILLANPAA M, et al. Fate of engineered nanoparticles: implications in the environment[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2015, 287(5):64-78.

[10] QUIK J T, MEENT D V D, KOELMANS A A. Simplifying modeling of nanoparticle aggregation-sedimentation behavior in environmental systems: a theoretical analysis [J]. Water Research,2014,62(7):193-201.

[11] 廖利民. 基于微藻培养技术的废水资源化利用研究[D]. 包头:内蒙古科技大学,2015.

[12] MA Si, ZHOU Kaijun, YANG Kun, et al. Heteroagglomeration of oxide nanoparticles with algal cells:effects of particle type, ionic strength and pH[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49 (2): 932-939.

[13] SADIQ I M, DALAI S, CHANDRASEKARAN N, et al. Ecotoxicity study of titania(TiO_2) NPs on two microalgae species: *Scenedesmus sp.* and *Chlorella sp.* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2011, 74 (5): 1180-1187.

[14] JACINTO M L J A J, DAVID C P C, PEREZ T R, et al. Comparative efficiency of algal biofilters in the removal of chromium and copper from wastewater [J]. Ecological Engineering,2009,35(5):856-860.

[15] GUPTA V K, RASTOGI A. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra species*:kinetics and equilibrium studies [J]. Journal of Hazardous Materials,2008,152(1):407-414.

[16] HOU Jing, WU Yazhou, LI Xin, et al. Toxic effects of different types of Zinc Oxide nanoparticles on algae, plants, invertebrates, vertebrates and microorganisms[J]. Chemosphere,2018,193(1):852-860.

[17] LI Mei, YIN Daohui, ZHU Lizhong. Effects of water chemistry on the dissolution of ZnO nanoparticles and their toxicity to *Escherichia coli*[J]. Environmental Pollution, 2013,173:97-102.

[18] CHEN Lanzhou, ZHOU Lina, LIU Yongding, et al. Toxicological effects of nanometer titanium dioxide(nano-TiO_2) on *Chlamydomonas reinhardtii*[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2012,84(10):155-162.

[19] 付昕,葛泰根,朱方,等. 氧化铜纳米颗粒的环境影响及其生态毒理效应综述[J]. 江苏农业科学,2015,43(8):340-344. (FU Xin, GE Taigen, ZHU Fang, et al. Review on the environmental impact and ecotoxicological effects of copper oxide nanoparticles [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2015, 43 (8): 340-344. (in Chinese))

[20] 夏俊,陆光华,赵海洲,等. 人工纳米材料在流动水域中的环境行为与生物效应[J]. 水资源保护,2013,29(6):1-5. (XIA Jun, LU Guanghua, ZHAO Haizhou, et al. Environmental behaviors and biological effects of manufactured nanomaterials in flowing waters[J]. Water Resources Protection,2013,29(6):1-5. (in Chinese))

[21] 王举,陈荣,陈静,等. 铁在不同磷源条件下对铜绿微囊藻生长与产毒的影响[J]. 水资源保护,2019,35(1):87-94. (WANG Ju, CHEN Rong, CHEN Jing, et al. Effect of iron on growth and toxicity in production of *Microcystis aeruginosa* under different phosphorus sources [J]. Water Resources Protection, 2019, 35 (1): 87-94. (in Chinese))

[22] MOSCHINI E, GUALTIERI M, COLOMBO M, et al. The modality of cell-particle interactions drives the toxicity of nanosized CuO and TiO_2 in human alveolar epithelial cells [J]. Toxicology Letters,2013,222(2):102-116.

[23] BLINOVA I, IVASK A, HEINLAAN M, et al. Ecotoxicity of nanoparticles of CuO and ZnO in natural water[J]. Environmental Pollution,2010,158(1):41-47.

[24] MIDANDER K, CRONHOLM P, KARLSSON H L, et al. Surface characteristics, Copper release, and toxicity of nano-and micrometer-sized Copper and Copper(Ⅱ) Oxide particles: a cross-disciplinary study [J]. Small, 2009, 5 (3):389-399.

[25] ZHAO Jian, WANG Zhenyu, DAI Yanhui, et al. Mitigation of CuO nanoparticle-induced bacterial membrane damage by dissolved organic matter[J]. Water Research,2013,47 (12):4169-4178.

(下转第 130 页)

Water Resources,2019,39(4):41-48. (in Chinese))
[22] 林达,陈志坚. 基于遗传算法与 Weibull 模型的软土地基沉降预测[J]. 中国煤炭地质,2016,28(8):63-67. (LIN Da,CHEN Zhijian. Settlement prediction of soft soil foundation based on genetic algorithm and Weibull model [J]. Coal Geology of China,2016,28(8):63-67. (in Chinese))
[23] 燕振刚,胡贺年,李广. 基于粒子群优化算法的 Richards 模型参数估计和算法有效性[J]. 计算机应用,2014,34(10):2827-2830. (YAN Zhen'gang HU Henian,LI Guang. Parameter estimation of Richards model and algorithm effectiveness based on particle swarm optimization algorithm [J]. Journal of Computer Applications,2014,34(10):2827-2830. (in Chinese))
[24] 杜勇立. 单桩承载力预测的 PSO-Gompertz 模型研究[J]. 公路工程,2012,37(5):87-91. (DU Yongli. PSO-Gompertz model for prediction of single pile bearing capacity[J]. Highway Engineering,2012,37(5):87-91. (in Chinese))
[25] 牛亚超. 基于变步长 FOA-Richards 模型的地表沉降动态预计[J]. 黑龙江工程学院学报,2019,33(4):17-19,45. (NIU Yachao. Dynamic prediction of surface subsidence based on variable step size FOA-Richards model[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Technology,2019,33(4):17-19,45. (in Chinese))
[26] 许小健,干洪,张金轮. 沉降预测广义 Usher 模型参数确定的优化算法[J]. 水利水电科技进展,2010,30(5):73-76. (XU Xiaojian,QIAN Hong,ZHANG Jinlun. Optimization algorithm for parameter determination of generalized Usher model for settlement prediction [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources,2010,30(5):73-76. (in Chinese))
[27] ZHAO W,WANG L,ZHANG Z. Artificial ecosystem-based optimization:a novel nature-inspired meta-heuristic algorithm[J]. Neural Computing and Applications,2019(4):1-43.
[28] 魏兰婷,许强,杨琴. 基于三参 Weibull 分布的泥石流降雨动态预警模型[J]. 科学技术与工程,2015,15(34):144-149. (WEI Lanting,XU Qiang,YANG Qin. The dynamic precipitation forecasting model of debris flow based on Weibull distribution[J]. Science Technology and Engineering,2015,15(34):144-149. (in Chinese))
[29] 耿东升. 改良 Weibull 模型对药物溶出曲线的评价[J]. 药物分析杂志,2016(11):2067-2073. (GENG Dongsheng. Evaluation of drug dissolution curve by modified weibull model [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis,2016(11):2067-2073. (in Chinese))
[30] 高洁,王建伟,李琳娜. 基于 Richards-BP 神经网络的交通运输碳排放量组合预测模型[J]. 长安大学学报(自然科学版),2013,33(4):99-105. (GAO Jie,WANG Jianwei,LI Linna. A combined model of Richards model and BP neural network to predict transportation carbon emission[J]. Journal of Chang'an University (Natural Science Edition),2013,33(4):99-105. (in Chinese))
[31] 陈国飞,孙艾茵,唐海,等. 基于 Usher 模型及水驱特征曲线的综合预测模型[J]. 新疆石油地质,2016,37(2):231-235. (CHEN Guofei,SUN Aiyin,TANG Hai,et al. A comprehensive prediction model based on usher model and water drive characteristic curves[J]. Xinjiang Petroleum Geology,2016,37(2):231. (in Chinese))

(收稿日期:2019-11-26 编辑:王 芳)

(上接第 121 页)

[26] ZHANG Chiqian,LIANG Zhihua,HU Zhiqiang. Bacterial response to a continuous long-term exposure of silver nanoparticles at sub-ppm silver concentrations in a membrane bioreactor activated sludge system[J]. Water Research,2014,50(3):350-358.
[27] 江用彬. 莱茵衣藻(*Chlamydomonas reinhardtii*)对镉污染水体的生物修复研究[D]. 北京:首都师范大学,2007.
[28] JOO S H,ZHAO D. Environmental dynamics of metal oxide nanoparticles in heterogeneous systems:a review [J]. Journal of Hazardous Materials,2016,322:29-47.
[29] 支田田,程丽华,徐新华,等. 藻类去除水体中重金属的机理及应用[J]. 化学进展,2011(8):1782-1794. (ZHI Tiantian,CHENG Lihua,XU Xinhua,et al. Advances on heavy metals removal from aqueous solution by algae[J]. Progress in Chemistry,2011(8):1782-1794. (in Chinese))
[30] 苗令占,王沛芳,侯俊,等. 金属纳米材料对不同微生物聚集体的毒性研究进展[J]. 水资源保护,2019,35(1):73-78. (MIAO Lingzhan,WANG Peifang,HOU Jun,et al. Research progress on toxicity of metallic nanomaterials to different microbial aggregates[J]. Water Resources Protection,2019,35(1):73-78. (in Chinese))
[31] BAALOUSHA M,SIKDER M,PRASAD A,et al. The concentration-dependent behaviour of nanoparticles[J]. Environmental Chemistry,2016,13(1):1-3.
[32] 侯俊,次瀚林,吕博文,等. 典型人工纳米材料的水环境行为研究进展[J]. 水资源保护,2017,33(6):1-8. (HOU Jun,CI Hanlin,LYU Bowen,et al. Research progress of water environment behavior of typical engineered nanomaterials [J]. Water Resources Protection,2017,33(6):1-8. (in Chinese))
[33] VALE G,MEHENNAOUI K,CAMBIER S,et al. Manufactured nanoparticles in the aquatic environment-biochemical responses on freshwater organisms:a critical overview[J]. Aquatic Toxicology,2016,170(4):162-174.
[34] 马偲. 水中纳米颗粒的自团聚及与藻细胞的异团聚[D]. 杭州:浙江大学,2014.

(收稿日期:2019-04-10 编辑:王 芳)