

DOI:10.7524/AJE.1673-5897.20181031006

马捷,陈丰源,周贝贝,等.海洋硅藻细胞表面物理化学特性对镉累积的影响[J].生态毒理学报,2019,14(1):75-82

Ma J, Chen F Y, Zhou B B, et al. The effects of surface physicochemical properties on cadmium accumulation in marine diatoms [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(1): 75-82 (in Chinese)

海洋硅藻细胞表面物理化学特性对镉累积的影响

马捷, 陈丰源, 周贝贝, 段丹丹, 韦阳, 潘科*

深圳大学高等研究院,深圳 518060 收稿日期:2018-10-31 录用日期:2019-01-15

摘要: 硅藻是海洋生态系统中主要的初级生产者,在全球碳循环中扮演重要角色。硅藻在镉(Cd)的生物地球化学循环中同样 发挥了关键的作用。营养盐、盐度、pH、光照、温度等因子可改变 Cd 在硅藻中的累积,但其关键过程尚未清楚。借助多功能原 子力显微镜(AFM)、X 射线光电子能谱(XPS)、非损伤微测(NMT)等先进表征手段,可定量研究硅藻细胞的表面物理化学特性。 本综述讨论环境因子对细胞表面粗糙度的影响,探索粗糙度-表面功能基团-电势之间的联系,从微观层次揭示硅藻细胞与 Cd 之间的相互作用,诠释硅藻吸附金属 Cd 的过程。 关键词: 镉;浮游植物;生物累积;原子力显微镜 文章编号: 1673-5897(2019)1-075-08 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

The Effects of Surface Physicochemical Properties on Cadmium Accumulation in Marine Diatoms

Ma Jie, Chen Fengyuan, Zhou Beibei, Duan Dandan, Wei Yang, Pan Ke^{*} Institute for Advanced Study, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China **Received** 31 October 2018 **accepted** 15 January 2019

Abstract: Diatoms contribute over 40% of marine primary productivity, and their accumulation of cadmium (Cd) is closely related to the biogeochemical cycle of carbon. Environmental factors such as light, temperature, and nutrients can affect the diatom Cd, but how these factors influence the Cd uptake by changing the surface properties of diatoms are not fully understood. This review aims to discuss the effects of environmental factors on surface roughness and potential of the diatoms, and tries to illustrate how these properties influence the Cd uptake. The major purpose of this review is to elucidate the relationship among the environmental factors, surface physicochemical properties, and Cd adsorption in diatoms.

Keywords: cadmium; phytoplankton; bioaccumulation; atomic force microscopy

硅藻是海洋浮游植物的主要类群,也是海洋生态 系统中的重要初级生产者。硅藻具有种类多、数量大、 繁殖快等特点,其生物量可占海洋浮游植物的50%以 上^[1]。硅藻在真光层中吸收二氧化碳和营养盐,通过沉降作用向深海输出生源要素,在海洋生态系统的物质循环和能量流动过程中扮演重要角色^[2-3]。

基金项目:国家自然科学基金(41676095);国家自然基金青年科学基金(41503009,41701578);广西重点研发计划(桂科 AB18126075)

作者简介:马捷(1986-),男,博士后,研究方向为海洋生态毒理学,E-mail: chopin_mj@126.com

^{*} 通讯作者(Corresponding author), E-mail: panke@szu.edu.cn



图1 浮游植物吸收痕量金属的过程

k_d'为细胞表面金属络合物的解离速率常数;k_{int}为金属跨膜运输的速率常数;

D_{ML}, D_M^{Z+}分别为溶液中金属络合物和自由金属离子到达细胞表面扩散层的扩散系数。^[8]

Fig. 1 The process of the trace metal accumulation by phytoplankton

Note: MZ⁺ stands for free metal ion; ML stands for metal complex in solution; M-X stands for metal complex on the cell surface;

 $k_{\rm f}, k_{\rm f}$ ' stand for rate constant for the formation of the metal complex in cell surface; $k_{\rm d}, k_{\rm d}$ ' stand for rate constant for

the dissociation of the metal complex in cell surface; k_{int} stands for rate constant of metal across the membrane;

D_{ML}, D_{MZ+} stands for diffusion coefficient for the diffusing of the metal complex and free metal ion to the cell surface diffusion layer.^[8]

此外,硅藻在 Cd 的生物地球化学循环中同样 发挥了关键的作用^[4]。一方面,硅藻中的 Cd 可以通 过食物链一步步富集,最终对人体健康产生危害^[5]; 另一方面,在缺乏痕量金属的大洋区域,硅藻可利用 Cd 代替锌(Zn)作为碳酸酐酶中的辅因子来催化二 氧化碳的水化反应^[6-7],这一过程对碳循环具有重要 意义。因此,研究海洋硅藻吸收 Cd 的过程,不仅有 利于深入了解 Cd 在海洋生态系统中的迁移规律, 而且有利于厘清硅藻在 Zn 限制条件下的适应性机 制。本文从硅藻累积 Cd 的过程出发,分析环境因 子对硅藻细胞表面形貌及其物理化学特性的影响, 讨论硅藻细胞表面特征与其吸附 Cd 之关系,为了 解硅藻吸收金属的机制提供新思路。

1 浮游植物吸收痕量金属的过程(The process of the trace metal accumulation by phytoplankton)

浮游植物吸收痕量金属的过程可以分为以下4 步:(1)溶液中的金属离子扩散至细胞表面附近;(2) 金属离子进入细胞粘液层或细胞壁;(3)金属离子被 吸附到细胞壁或细胞膜的结合位点;(4)金属离子缓 慢且不可逆地跨越细胞膜,被转运至细胞内,并与胞 内不同的组分结合^[8](图1)。可见,浮游植物吸收重 金属的过程既涉及水环境化学,又与生物过程密不可分。任何影响上述步骤的因子均会改变浮游植物 吸收重金属的速率。

海水中的重金属离子或以自由离子的形态存 在,或与无机配体或有机配体结合,或吸附于不同颗 粒物表面。大量的研究表明,水体中痕量金属的生 物可利用性或毒性主要取决于自由态金属离子的浓 度,而不是水中金属的总浓度。早期研究从多个方 面揭示了水化学因子对藻类吸收重金属的影响。溶 解性有机碳(DOC)可以有效降低金属的自由离子浓 度,减少藻类对金属的累积^[9-11]。在淡水环境中,pH 是影响藻类累积重金属的主要因素。pH 低时,环境 中H⁺会与金属离子竞争藻类细胞表面的吸附位点: 反之 pH 过高时, 金属离子会生成不溶性的氢氧化 物;在 pH 为 4~8 范围内,藻类对大部分金属离子 的吸附能力较强^[12-13]。海水的 pH 范围一般稳定在 8.0 左右,因而海洋藻类对金属有较强的吸附效应。 此外,水体中离子强度也会影响金属离子的可利用 性。研究表明,当海水盐度从 5‰升高到 25‰时, Hg、Cd、Cu、Zn、Ni、Pb等金属的自由离子浓度会显 著降低,毒性也随之下降[14-15]。

注: M^{Z+} 为自由金属离子;ML为溶液中的金属络合物;M-X为细胞表面的金属络合物; k_f , k_f '为细胞表面金属络合物的生成速率常数; k_d ,

早期的研究多数强调环境理化因子对浮游植物 吸收重金属的直接作用,往往较少关注理化因子所 引致的生物效应对吸收过程的影响。实际上,环境 因子不但会影响金属的生物可利用性,而且会改变 浮游植物的生理生化特征,间接作用于金属的累积 过程。例如,光照和温度会改变水体中自由离子 (free ion)的浓度。增加光强或光照时间可促进络合 态铁的解离,使铁的生物有效性提高^[16]。另一方面, 光照、温度和营养盐会影响浮游植物的生化成分、蛋 白活性和生物有效体积[17]。即,环境可以通过调节 浮游植物的生长间接影响浮游植物吸收金属的过 程^[18]。Wang和Dei^[19]通过改变营养盐浓度来控制 硅藻(Thalassiosira pseudonana)的生长,他们发现硅 藻的生长速率与 Cd、Se、Zn 的吸收速率成正比。类 似的生长-吸收关系同样见于自然海域。Luoma 等^[20]观察到旧金山湾的颗粒 Cd 和颗粒 Zn 浓度在 春季水华时期会大幅增加。浮游植物的 Cd 含量似 乎与其粒径呈正比。Cullen 等^[21]发现浮游植物的粒 径越大,其细胞内的 Cd 浓度越高。与此相似,西太 平洋真光层中悬浮有机颗粒物的粒径也与颗粒 Cd 浓度正相关^[22]。然而,这种现象背后的机制仍未清 楚。一种推测是环境因子改变了浮游植物细胞大 小,从而影响了它们吸附金属的能力。有趣的是, Miao 等^[23]研究发现, T. pseudonana 吸收 Cd 的速率 与藻类细胞大小、光合作用活动、细胞周期并无直接 联系。这意味着细胞大小不是环境因子调控硅藻吸 收 Cd 的唯一机制。

由上可见,浮游植物吸收重金属是一个受多因 素制约的复杂过程。理解这一过程不但要分析水中 金属离子的化学形态特征,而且要研究相应条件下 浮游植物生理状态。在金属离子进入藻类细胞内部 之前,金属离子会首先与藻类表面的各类生物分子 结合。这一生物吸附过程很大程度制约了金属的内 化速率。藻类细胞的表面物理化学特性如何影响其 吸附金属的能力,尚有待深入研究予以揭示。

2 多变的硅藻细胞表面形貌及其物理化学特性 (The diversity of surface morphology for diatoms and their physicochemical properties)

除了隐藻、裸藻和金藻,大部分浮游植物细胞外 层都包覆有细胞壁。浮游植物的细胞壁形态各异, 通常分为内外两层。例如绿藻细胞壁的外层为果胶 质,内层为纤维质。而硅藻的细胞壁较为特殊,主要 由硅质(SiO₂•nH₂O)外壳和果胶质内层组成^[24]。硅 质壳(frustule)分为上下 2 个壳面,它们形态相似,大 小不等,相互套合,形如培养皿。硅藻外形及纹理通 常具有规律性^[25]。硅质壳的物理化学性质接近于石 英玻璃。Hamm 等^[26]发现羽纹纲硅藻壳体肋部和环 带可分别承受约 680 和 330 MPa 的压力而不被破坏。 此外,硅质壳外包裹了一层由多糖和蛋白组成的有机 被膜(organic coating)。被膜富含羧基、氨基和硅醇基 等基团,为各种金属离子提供了丰富的结合位点^[27]。

硅藻的表面形貌结构具有一定的可塑性。当光 照强度、温度、营养盐水平、pH、盐度、捕食压力、污 染物浓度等因子改变时,硅藻细胞的大小、细胞壁的 轮廓和纹理、以及细胞壁的组分均可发生变化^[28]。 例如,弱光照会导致膨胀海链藻(Thalassiosira tumida)细胞壳面直径的显著减小^[29]。此外,硅藻的形态 特征与温度密切相关。Montagnes 和 Franklin^[30]发 现,水温每升高一摄氏度,硅藻的细胞体积会降低约 4%。当水体的 pH 值过高或过低时, 硅藻细胞壳面 轮廓会发生变形^[31]。当硅藻的生长受到 N、P 和 Si 等营养元素限制时,其体积和表面积会同时缩小^[32]。 此外,Cu、Zn和Cd等金属的毒性效应会造成硅藻 细胞畸变。例如 $0.2 \text{ mmol } L^{-1}$ 的 Cd 能引起三角褐 指藻(Phaeodactylum tricornutum)表面出现类似螺旋 的微观结构^[33]。可见,环境因子很大程度上影响了 硅藻形态特征。究其原因,是环境因子改变了硅藻 细胞的光合作用活性^[34]和细胞组分^[35],又或抑制了 营养盐的吸收^[36]和相关蛋白质的合成^[37-38],从而间 接影响细胞的生理状态,包括细胞壁的生长和细胞 的表面物理化学特性。

值得注意的是,这些微观结构的变化很可能会 影响硅藻吸收利用金属的能力。首先,细胞大小的 变化会改变细胞的比表面积,而细胞的比表面积是 影响藻类吸收痕量金属的关键因素^[39]。再者,当环 境因子改变时,细胞表面的物理化学属性,例如表面 粗糙度、表面电荷密度,或者官能团的种类和数量会 发生改变,从而影响硅藻对金属离子的吸附^[40-41]。 早期的研究主要利用光学显微镜和电子显微镜对硅 藻的表面形貌进行定性描述,鲜有研究定量地测定 环境因子如何影响硅藻的微观特性,例如表面粗糙 度和表面电势。随着技术的发展,我们可以利用原 子力显微镜技术(Atomic Force Microscopy, AFM)定 量测定细胞表面细微结构的各种物理特性(粗糙度、 表面电势、弹性、硬度、摩擦力等)。与其他显微技术 (如荧光显微镜和电子显微镜等)不同,AFM 对制样 的要求很少,无需进行染色或包裹处理。它可以直接获得生物样品(例如细胞、蛋白或 DNA 分子)的三 维表面形貌和表面物理特性,可最大程度地反映硅 藻的自然表面特性。借助于 AFM 技术,我们可以 深入研究不同环境条件下硅藻表面物理特性与其吸 附金属之间的关系。

3 硅藻细胞表面物理化学特性与 Cd 累积之关系 (The relationship between the physicochemical properties of diatom cell surface and Cd accumulation)

硅藻吸附 Cd 是一个发生在细胞表面固液界面的复杂物理、化学与生物过程。硅藻细胞的表面物理化学特性(粗糙度、粘附力、基团的种类和数量)直接影响了细胞表面与水溶液中的金属离子的相互作用,从而改变了金属离子在藻细胞中的内化速率^[39-44]。

3.1 硅藻表面粗糙度与镉吸附

显而易见,硅藻表面的粗糙度首先反映了细胞

表面积的大小。粗糙度越大细胞接触水体的面积越 大。但目前较少研究以表面粗糙度来定量描述藻类 的表面特征。Henke 等^[45]利用 AFM 测量了二氧化 硅基片的粗糙度。他们发现基片的粗糙度越大,比 表面积就越大,基片能共价结合的有机基团就越多。 换而言之,基片能提供的金属离子结合位点会大大 增加。藻类细胞的表面粗糙度会随环境而变。Vrieling 等^[46]发现,低盐度下威氏海链藻(T. weissflogii) 的细胞表面粗糙度会增加。这是因为低盐度会导致 硅藻细胞表面形成粒径更小、结构更为致密的纳米 二氧化硅结构。我们在研究中也有类似发现。当盐 度从 32‰降低到 18‰后, 新月菱形藻(Nitzschia closterium)的细胞表面粗糙度显著增加,而且单位细 胞面积吸附 Cd 更多(图 2, Ma 等, 待发表数据)。营 养盐供应同样会影响硅藻的表面粗糙度,例如缺硅 会造成硅藻细胞壁形成缺陷区域而增加细胞表面粗 糙度。有趣的是,缺硅细胞吸附 Cd 的能力不升反 降。深入研究后发现,虽然缺硅细胞的表面积增大, 但其表面的功能基团的种类和数量同时改变(见下),



图 2 低盐度(18 psu)和高盐度(32 psu)条件下硅藻(Nitzschia closterium)细胞的形貌、 表面粗糙度的原子力显微镜(AFM)示意图

注:(a)低盐度条件下的细胞表面 AFM 形貌图,(b)为(a)中红框部分放大的 3D 形貌图;(c, d)对应的高盐度条件下的细胞 AFM 图像; 由(b, d)可见低盐度和高盐度条件下细胞的表面粗糙度存在显著差异(数据来自 Ma 等,待发表数据)。

Fig. 2 Atomic Force Microscopy (AFM) images of N. closterium cells acclimated at 18 and 32 psu

Note: (a and c) AFM 3D images showing the representative morphology of the diatom cells.

(b and d) Amplified 3D morphology of typical difference in roughness in 2 \times 2 μm

(amplified the square frame area in red) area on the cell walls of cells cultivated at salinities of 18 and 32 psu, respectively (Ma et al., in press).



图 3 不同盐度(18, 32 psu)或硅浓度(Low-, High-Si)条件下硅藻(Nitzschia closterium)细胞表面电势的原子力显微镜示意图 注:(a)低盐度条件下的细胞表面 AFM 形貌(上)和电势(下)图,(b)为对应高盐度的细胞图;(c, d)低硅和高硅条件下的细胞图像。 由电势图像可见盐度和硅营养条件都会影响细胞的表面电势(数据来自 Ma 等,待发表数据)。
Fig. 3 AFM morphology (up) and surface potential (down) images of *N. closterium* cells acclimated at 18 and 32 psu, or Low- and High- silicon conditions Note: (a) Representative AFM potential images of the diatom cells acclimated at 18 psu; (b) Corresponding potential images of the diatom cells acclimated at 32 psu; (c and d) Representative morphology and potential images of the diatom cells acclimated at 32 psu; (c and d) Representative morphology and potential images of the diatom cells acclimated at 10, in press).

其总效应为硅藻细胞吸附 Cd 的能力下降。

3.2 硅藻表面功能基团与镉吸附

硅藻的表面功能基团是影响硅藻吸附金属的另 外一个重要因素。硅藻细胞壁主要由肽聚糖、多糖、 脂质和蛋白构成。这些组分中的羧基、氨基、硅醇基 和巯基等功能基团带有负电,对吸附金属离子起关 键作用^[35]。从元素构成来看,新月菱形藻(*N. closterium*)细胞壁上的 C 和 O 可占到细胞壁的 80% 以 上,而 Si 和 N 元素也可占到 5% ~15%, P 和 S 元素 所占的比例则在 2% 左右,其他元素通常情况下所 占比例低于 1%^[47]。作为一种软金属离子,理论上 Cd 更易于与硫醇等含硫的基团结合。但硅藻细胞 壁的 S 原子比较低,因此硫醇基团在吸附 Cd 的过 程中所起的作用有限。我们认为,对硅藻细胞壁吸 附 Cd 起决定性作用的,主要还是 C、O、Si、N 等元 素构成的功能基团^[48]。

通过 X 射线光电子能谱(XPS)研究发现, 硅藻 细胞表面功能基团的组成和比例会随环境条件而 变。当环境中 Si 缺乏时, N. closterium 细胞壁的 Si 原子比会显著下降(从 19.2% 降至 4.5%)。同时, 细

胞壁 Si 的形态也会发生明显变化——二氧化硅的 比例下降,而低密度无定形硅酸的比例上升。这一 系列变化的最终结果是细胞表面 SiO 基团密度减 少,降低了细胞壁吸附 Cd 的能力[47]。大量研究表 明,盐度对藻类吸收金属离子具有显著的调控作用。 低盐度会促进藻类对金属离子的吸收,并引起更强 的金属毒性效应。这是因为在相同金属浓度下,盐 度越低,自由金属离子的比例越高。盐度变化并不 会导致新月菱形藻细胞壁 Si 含量产生变化。然而, 盐度从 32 psu 降低到 18 psu 时, 硅藻(P. tricornutum 和 N. closterium)细胞壁的 Si 多以 SiO 的形式存在。 而且低盐度时 O:C 的比例升高,这说明含 O 的负电 基团(例如羧基)等增多;此外,低盐度下 S 的原子比 也会显著升高,表明细胞壁中含硫基团的数量有所 提升,这对提高细胞对 Cd 的亲和力具有重要作用 (Ma 等, 待发表数据)。

3.3 硅藻的表面电势与镉吸附

细胞的表面基团的种类和数量决定了其表面电势。后者直接决定了藻细胞对金属离子的吸附能力。Gélabert等^[39]通过电泳迁移率的方法测定了硅

藻表面电势,他们发现硅藻表面的羧基和硅醇基团 在吸附 Zn 的过程中起到了主要作用。进一步的研 究表明,羧基的电负性比羰基和硅醇基等基团更强, 富含羧基的细胞壁极性更高,因而能吸附更多的 Zn 和 Cd^[49]。然而,这些研究均以细胞群体作为测量对 象,没有原位测量藻类单细胞的表面电势,缺乏细胞 表面结构-电化学性质之间直接关联的证据。而 AFM 可以在单个细胞或者分子上同时原位探测生 物(分子)表面结构和电势,为深入了解藻类表面物 理化学特性铺开了道路。

目前有关环境因子对硅藻细胞表面电势的影响研究几近空白。已有一些研究者使用 AFM 研究外界刺激对动物细胞表面电势的影响。Tsai 等^[50]利用开尔文探针力显微镜(KPFM)测量了小鼠肿瘤细胞表面电势。结果发现,经过 H₂O₂ 和 Zn 离子预处理的细胞表面电势更高,这一结果为进一步借助KPFM 研究环境因子对硅藻表面电势的影响提供了经验。我们的初步研究结果显示,低盐度或者高 Si 条件下培养的硅藻(*N. closterium*)细胞的表面电势更低(图 3,待发表数据)。结合上述 XPS 结果可知,这是由细胞表面更多带负电荷功能基团引起的。

细胞表面电势的变化最终会影响硅藻细胞吸收 Cd 的速率。Yang 等^[51]利用非损伤微测技术(NMT) 测量了硅藻(*Cylindrotheca* sp.)表面的 Ca 离子流。 发现细胞表面电势减弱后,Ca 离子的外排速率加 快。有趣的是,Ma 等^[52]报道,水稻悬浮细胞的表面 电势在 Si 限制条件下更弱,但其吸收 Cd 的速率却 较高。NMT 能反映出细胞表面电势差与离子流速 之间的关系,这使它成为了一种研究细胞生物学和 生理学极为有效的工具^[53]。但目前为止,针对藻类 单细胞表面 Cd 离子流的研究却非常匮乏。

综上所述,硅藻累积 Cd 的动力学过程与碳等 关键生源要素的生物地球化学循环密切相关。环境 条件(盐度、营养盐、pH、光照、温度)会影响硅藻累积 Cd,但其背后的调控机制有待我们进一步挖掘。已 有的研究表明,硅藻细胞的表面形貌在不同环境条 件下有较大变化。这些变化包括了直观可见的细胞 表面结构的改变,也包括了潜在的物理特性转变。 重要的是,这些微观的变化可能对 Cd 的内化与转 运过程产生深远的影响。环境因子如何影响硅藻细 胞的表面物理特性,并作用于硅藻累积 Cd 的关键 过程,均有待系统阐明。环境因子会改变硅藻细胞 表面的粗糙度和表面电势,影响硅藻细胞吸附 Cd 的能力和 Cd 的内化速率,并最终影响硅藻细胞的 Cd 含量。未来采用多学科交叉的研究思路,从机理 上对上述问题进行深入的剖析和探讨,研究环境因 子-硅藻表面物化特性与硅藻吸收 Cd 过程之关系, 从而拓展我们对硅藻吸收利用痕量金属的认识。

通讯作者简介:潘科(1980-),男,理学博士,研究员,主要研究 方向为海洋环境科学,发表学术论文20余篇。

参考文献(References):

(2): 455-464 (in Chinese)

- [1] 高亚辉,梁君荣,陈长平,等.海洋硅藻多样性与生态 作用研究[J]. 厦门大学学报:自然科学版, 2011, 50(2): 455-464
 Gao Y H, Liang J R, Chen C P, et al. Studies on biodiversity and ecological importance of marine diatoms [J]. Journal of Xiamen University: Natural Science, 2011, 50
- [2] Strzepek R F, Harrison P J. Photosynthetic architecture differs in coastal and oceanic diatoms [J]. Nature, 2004, 431: 689-692
- [3] Benitez-Nelson C R, Bidigare R R, Dickey T D, et al. Mesoscale eddies drive increased silica export in the subtropical Pacific Ocean [J]. Science, 2007, 316: 1017-1021
- [4] Sunda W. Feedback interactions between trace metal nutrients and phytoplankton in the ocean [J]. Frontiers in Microbiology, 2012, 3: 204
- [5] Campbell P G. Cadmium—A priority pollutant [J]. Environmental Chemistry, 2007, 3: 387-388
- [6] Lane T W, Morel F M M. A biological function for cadmium in marine diatoms [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2000, 97: 4627-4631
- [7] Xu Y, Feng L, Jeffrey P D, et al. Structure and metal exchange in the cadmium carbonic anhydrase of marine diatoms [J]. Nature, 2008, 452: 56-61
- [8] Tessier A, Turner D R. (Eds.). Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems (Vol. 3) [M]. Chichester: Wiley, 1995: 47
- [9] Fisher N S, Frood D. Heavy metals and marine diatoms: Influence of dissolved organic compounds on toxicity and selection for metal tolerance among four species [J]. Marine Biology, 1980, 59(2): 85-93
- [10] Pickhardt P C, Fisher N S. Accumulation of inorganic and methylmercury by freshwater phytoplankton in two contrasting water bodies [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(1): 125-131
- [11] Duong T T, Morin S, Coste M, et al. Experimental toxicity and bioaccumulation of cadmium in freshwater per-

iphytic diatoms in relation with biofilm maturity [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(3): 552-562

马捷等:海洋硅藻细胞表面物理化学特性对镉累积的影响

- [12] Crist R H, Oberholser K, Schwartz D, et al. Interactions of metals and protons with algae [J]. Environmental Science & Technology, 1988, 22(7): 755-760
- [13] Fan J, Okyay T O, Rodrigues D F. The synergism of temperature, pH and growth phases on heavy metal biosorption by two environmental isolates [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 279: 236-243
- [14] Klimmek S, Stan H J, Wilke A, et al. Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(21): 4283-4288
- [15] Verslycke T, Vangheluwe M, Heijerick D, et al. The toxicity of metal mixtures to the estuarine mysid *Neomysis integer* (Crustacea: Mysidacea) under changing salinity [J]. Aquatic Toxicology, 2003, 64(3): 307-315
- [16] Sunda W, Huntsman S. Effect of pH, light, and temperature on Fe-EDTA chelation and Fe hydrolysis in seawater[J]. Marine Chemistry, 2003, 84: 35-47
- [17] Harrison P J, Thompson P A, Calderwood G S. Effects of nutrient and light limitation on the biochemical composition of phytoplankton [J]. Journal of Applied Phycology, 1990, 2: 45-56
- [18] Boyd P W, Strzepek R, Fu F, et al. Environmental control of open-ocean phytoplankton groups: Now and in the future [J]. Limnology and Oceanography, 2010, 55: 1353
- [19] Wang W X, Dei R C. Metal uptake in a coastal diatom influenced by major nutrients (N, P, and Si) [J]. Water Research, 2001, 35: 315-321
- [20] Luoma S N, Van Geen A, Lee B G, et al. Metal uptake by phytoplankton during a bloom in South San Francisco Bay: Implications for metal cycling in estuaries [J]. Limnology and Oceanography, 1998, 43: 1007-1016
- [21] Cullen J T, Lane T W, Morel F M, et al. Modulation of cadmium uptake in phytoplankton by seawater CO₂ concentration [J]. Nature, 1999, 402: 165-167
- [22] Liao W H, Yang S C, Ho T Y. Trace metal composition of size-fractionated particles in the Western Philippine Sea: The importance of adsorption [C]. Sapporo, Japan: AOGS Annual Meeting, 2014
- [23] Miao A J, Wang W X. Relationships between cell-specific growth rate, and uptake rate of cadmium and zinc by a coastal diatom [J]. Marine Ecology Progress Series, 2004, 275: 103-113
- [24] 梁君荣,陈丹丹,高亚辉,等.海洋硅藻硅质细胞壁结构的形成机理研究概述[J].海洋学报,2010,5:1-8
 Liang J R, Chen D D, Gao Y H, et al. A review on the

process and mechanism of marine diatom silica structure formation [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2010, 5: 1-8 (in Chinese)

- [25] Sumper M, Kröger N. Silica formation in diatoms: The function of long-chain polyamines and silaffins [J]. Journal of Materials Chemistry, 2004, 14: 2059-2065
- [26] Hamm C E, Merkel R, Springer O, et al. Architecture and material properties of diatom shells provide effective mechanical protection [J]. Nature, 2003, 421(6925): 841-843
- [27] Monteiro C M, Castro P M, Malcata F X. Metal uptake by microalgae: Underlying mechanisms and practical applications [J]. Biotechnology Progress, 2012, 28: 299-311
- [28] Falasco E, Bona F, Badino G, et al. Diatom teratological forms and environmental alterations: A review [J]. Hydrobiologia, 2009, 623: 1-35
- [29] Wood A M, Lande R, Fryxell G A. Quantitative genetic analysis of morphological variation in an antarctic diatom grown at two light intensities [J]. Journal of Phycology, 1987, 23(2): 42-54
- [30] Montagnes D J, Franklin M. Effect of temperature on diatom volume, growth rate, and carbon and nitrogen content: Reconsidering some paradigms [J]. Limnology and Oceanography, 2001, 46(8): 2008-2018
- [31] Barber H G, Carter J R. Observations on some deformities found in British diatoms [J]. Microscopy, 1981, 34(2): 14-226
- [32] Harrison P J, Conway H L, Holmes R W, et al. Marine diatoms grown in chemostats under silicate or ammonium limitation. III. Cellular chemical composition and morphology of *Chaetoceros debilis*, *Skeletonema costatum*, and *Thalassiosira gravida* [J]. Marine Biology, 1977, 43 (1): 19-31
- [33] Torres E, Cid A, Herrero C, et al. Effect of cadmium on growth, ATP content, carbon fixation and ultrastructure in the marine diatom *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2000, 117(1-4): 1-14
- [34] Paulsson M, Nyström B, Blanck H. Long-term toxicity of zinc to bacteria and algae in periphyton communities from the River Göta Älv, based on a microcosm study [J]. Aquatic Toxicology, 2000, 47: 243-257
- [35] Pistocchi R, Mormile M A, Guerrini F, et al. Increased production of extra-and intracellular metal-ligands in phytoplankton exposed to copper and cadmium [J]. Journal of Applied Phycology, 2000, 12: 469-477
- [36] Marchetti A, Cassar N. Diatom elemental and morphological changes in response to iron limitation: A brief review with potential paleoceanographic applications [J]. Geobiology, 2009, 7: 419-431

- [37] Wang M J, Wang W X. Cadmium toxicity in a marine distom as predicted by the callular metal constitue fraction [46].
 - atom as predicted by the cellular metal sensitive fraction [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42: 940-946
- [38] Dyhrman S T, Jenkins B D, Rynearson T A, et al. The transcriptome and proteome of the diatom *Thalassiosira pseudonana* reveal a diverse phosphorus stress response [J]. PLoS One, 2012, 7: e33768
- [39] Gélabert A, Pokrovsky O S, Viers J, et al. Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70: 839-857
- [40] Gélabert A, Pokrovsky O S, Schott J, et al. Cadmium and lead interaction with diatom surfaces: A combined thermodynamic and kinetic approach [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71: 3698-3716
- [41] Tesson B, Genet M J, Fernandez V, et al. Surface chemical composition of diatoms [J]. Chembiochem, 2010, 10: 2011-2024
- [42] Buszewski B, Jezierska M, Wełniak M, et al. Survey and trends in the preparation of chemically bonded silica phases for liquid chromatographic analysis [J]. Journal of High Resolution Chromatography, 1998, 21: 267-281
- [43] Gélabert A, Pokrovsky O S, Reguant C, et al. A surface complexation model for cadmium and lead adsorption onto diatom surface [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2006, 88: 110-113
- [44] Farooq U, Kozinski J A, Khan M A, et al. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—A review of the recent literature [J]. Bioresource Technology, 2010, 101: 5043-5053
- [45] Henke L, Nagy N, Krull U J. An AFM determination of the effects on surface roughness caused by cleaning of fused silica and glass substrates in the process of optical biosensor preparation [J]. Biosensors and Bioelectronics,

2002, 17: 547-555

- [46] Vrieling E G, Sun Q, Tian M, et al. Salinity-dependent diatom biosilicification implies an important role of external ionic strength [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, 104: 10441-10446
- [47] Ma J, Zhou B, Duan D, et al. Silicon limitation reduced the adsorption of cadmium in marine diatoms [J]. Aquatic Toxicology, 2018, 202: 136-144
- [48] 斯冬芳,杨利民, 严华, 等. 三角褐指藻对镉的富集机 制和转化途径[J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(2): 136-143
 Si D F, Yang L M, Yan H, et al. Study on tolerance and detoxification mechanism of *Phaeodactylum tricornutum* to cadmium [J]. Science China Chemistry, 2010, 40(2): 136-143 (in Chinese)
- [49] Sbihi K, Cherifi O, Bertrand M, et al. Biosorption of metals (Cd, Cu and Zn) by the freshwater diatom *Planothidium lanceolatum*: A laboratory study [J]. Diatom Research, 2014, 29: 55-63
- [50] Tsai C C, Hung H H, Liu C P, et al. Changes in plasma membrane surface potential of PC12 cells as measured by Kelvin probe force microscopy [J]. PLoS One, 2012, 7: e33849 (1-7)
- [51] Yang C, Yu Y, Sun W, et al. Indole derivatives inhibited the formation of bacterial biofilm and modulated Cd²⁺ efflux in diatom [J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 88: 62-69
- [52] Ma J, Cai H, He C, et al. A hemicellulose-bound form of silicon inhibits cadmium ion uptake in rice (*Oryza sativa*) cells [J]. New Phytologist, 2015, 206: 1063-1074
- [53] Vincent P, Chua M, Nogue F, et al. A sec14p-nodulin domain phosphatidylinositol transfer protein polarizes membrane growth of *Arabidopsis thaliana* root hairs [J]. Journal of Cell Biology, 2005, 168: 801-812