

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20181207002

洪喻, 郝立翀, 陈足音. 新兴污染物对微藻的毒性作用与机制研究进展[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(5): 22-45

Hong Y, Hao L C, Chen Z Y. Research progress on the toxic effects of emerging pollutants on microalgae and the mechanisms [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(5): 22-45 (in Chinese)

新兴污染物对微藻的毒性作用与机制研究进展

洪喻*,郝立翀,陈足音

北京林业大学环境科学与工程学院,北京 100083 收稿日期:2018-12-07 录用日期:2019-02-14

摘要:随着科技的发展,监测手段不断进步,新兴污染物普遍存在于环境中的问题及其可能带来的危害近年来才开始受到重视和研究。微藻作为初级生产者,对维持生态系统的稳定和平衡起到了至关重要的作用。本文综述了包括全氟化合物、多环 芳烃、药品及个人护理品、纳米材料、微塑料和稀土元素在内的新兴污染物对微藻毒性作用及机制的研究进展。重点针对微 藻的种间关系、生长和形态、对污染物的吸收和代谢、氧化应激反应、光合作用及基因表达等方面进行了总结,分析了新兴污 染物作用下微藻的响应规律,归纳了新型污染物作用于微藻的毒性影响与可能机制。最后思考了其中可能存在的问题,提出 了几点建议和展望。

关键词:新兴污染物;微藻;毒性作用;毒性机制 文章编号:1673-5897(2019)5-022-24 中图分类号:X592 文献标识码:A

Research Progress on the Toxic Effects of Emerging Pollutants on Microalgae and the Mechanisms

Hong Yu*, Hao Lichong, Chen Zuyin

College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China Received 7 December 2018 accepted 14 February 2019

Abstract: With the continuous development of monitoring methods during the advancement of science and technology, the problems of emerging pollutants in the environment and their possible risks to human health began to receive more attention and investigation in recent years. As primary producers on the earth, microalgae play a critical role in maintaining the stability and balance of the ecosystem. This paper describes and summarizes the research progress on the toxicity of six types of emerging pollutants (perfluorinated compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons, pharmaceutical and personal care products, nanomaterials, microplastics, and rare earth elements) on microalgae and the mechanisms, focusing on the growth, interspecific relationships, oxidative stress response, photosynthesis, and gene expression. The remaining problems are discussed, and some suggestions and prospects are proposed in the end.

基金项目:北京林业大学中央高校基本科研业务费专项资金自由探索研究项目(2017ZY43);国家自然科学基金面上项目(51571034);国家 大学生科研创新计划项目(201771)

作者简介:洪喻(1982—),女,博士,教授,研究方向为环境和生态毒理学、污染控制与资源化利用和环境功能材料,E-mail:yuhong829908 @gmail.com

Keywords: emerging pollutants; microalgae; toxic effects; toxicity mechanism

新兴污染物(emerging contaminants, ECs)在 2002 年由 Richardson 提出^[1],一般指尚未被相关的 环境管理政策法规或排放控制标准限制,但根据其 高检出频率,被视为存在潜在健康影响并有可能被 纳入管制范围的物质。这类物质通常不是新合成物 质,而是已长期存在环境中,但由于普遍浓度较低和 监测手段的局限,其普遍存在的特性和潜在的危害 在近期才被发现和研究。近年来,人们关注较多的 新兴污染物有全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)、微塑料(microplastics, MPs)、药品及个人护理 Harmaceuticals and personal care products, PPCPs) 和多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 等[1-5];此外,人造甜味剂[5-6]、卤代甲磺酸[7]和稀土元 素⁸¹等也逐渐引起关注。在研究污染物的水生态毒 理学时发现,新兴污染物在水环境中的长期存在,不 仅对生活用水的安全构成了威胁,还影响着湖库、海 洋及流域的生物生存与群落结构,干扰甚至破坏生 态系统的可持续发展,存在巨大的安全隐患。

近些年来,许多学者从基因、分子、生化、细胞、 生理器官、个体、种群及群落等不同生命层次,来研 究有毒有害因素(特别是环境污染物)对水生生态系 统中各种动物、植物与微生物的影响,通过直接或间 接的分析检测,解析损害作用、影响规律与可能的作 用机制,研究结果可为水环境中污染物的防治、水环 境保护及生态风险评价提供理论基础与数据支持。 微藻是研究水生生态必不可少的对象,常用来评价 水生生态系统的健康程度。污染物对微藻的影响表 现在多个方面,如对微藻生长、细胞形态和结构、光 合作用、细胞内氧化还原平衡及活性酶水平的影响 等。同时,微藻也是重要的水环境监测指示生物,一 直被用来直观判断水体的污染程度;近些年来,不仅 水生生态学和环境监测中利用微藻进行研究,微藻 还被视为水生态毒理学的重要研究对象。

本文综述了包括全氟化合物、多环芳烃、药品及个 人护理品、纳米材料、微塑料和稀土元素在内的共6类 新兴污染物对微藻的毒性作用与机制,通过总结分析 提出建议和展望,以期服务于该领域今后的发展。

1 全氟化合物对微藻的毒性作用与机制(Toxic effects and mechanisms of perfluorochemicals on microalgae)

PFCs 是一类广泛存在于自然环境中的持久性

有机污染物,被广泛应用于工业生产和日常生活的 诸多领域中,如作为表面活性剂和表面保护剂应用 于地毯、皮革、造纸、包装、家具、碱性清洁剂、洗发水 和杀虫剂等产品的制作中。自20世纪中期至今,已 有数百种含有全氟有机化合物产品被开发、生产并 大规模应用。

Latala 等¹⁹研究全氟化合物对微藻的毒性影响 发现,绿藻对全氟羧酸的敏感性高于全氟磺酸盐或 全氟羧酸的铵盐,而蓝藻和硅藻对这些化合物的敏 感性远远高于绿藻。表1中总结了现有的全氟污染 物对微藻的半数效应浓度(medium effective concentration, EC₅₀),发现全氟羧酸的毒性影响显著强于全 氟盐类。同时,除全氟辛磺酸(perfluorooctanesulfonate, PFOS)和 Polyfox 656 外,全氟化合物对绿藻的 毒性影响显著弱于蓝藻和硅藻。全氟化合物因其独 特的表面高疏水性而备受关注,然而该特性也可能 导致其掺入微藻细胞膜的脂质双分子层从而引起膜 通透性增大。Xu 等^[10]研究表明,高浓度 PFOS 显著 增加小球藻细胞膜的通透性,低浓度 PFOS 对通透 性改变不明显,而细胞膜高通透性可能造成 PFOS 刺激胞内活性氧自由基的产生,从而引起其他生物 大分子的脂质过氧化损伤,这可能是其毒性作用的 主要机制。PFCs 的烷基链长度或分配系数不同反 映其亲脂性差异,可对细胞膜通透性产生影响,因而 影响其对藻的毒性效应。一般来说, PFCs 对微藻的 EC50 值随着链增长而降低,LogEC50 值与链长具有良 好的线性关系[9,11]。由表1总结亦可发现上述规律, 表明当全氟化合物链增长时毒性影响也随之增大。

微藻长期暴露于低浓度的全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)细胞内也会产生过多的活性 氧自由基(reactive oxygen species, ROS),致使细胞出 现膜脂质过氧化在内的氧化损伤。例如,全氟辛酸 (PFOA)可显著抑制 2 种绿藻包括蛋白核小球藻 (*Chlorella pyrenoidosa*)和羊角月牙藻(*Selenastrum capricornutum*)的生长^[12], PFOA 具有高疏水疏油的 表面活性,可导致细胞膜通透性的降低并可通过被 动转运进入微藻细胞,使得叶绿素 *a*和叶绿素 *b* 含 量降低,超氧化物歧化酶(superoxide dismutase, SOD)和过氧化氢酶(catalase, CAT)活性随着浓度增 加出现先增加后降低,其中羊角月牙藻对 PFOA 的 耐受浓度高于蛋白核小球藻。在 PFOS 的影响下,

щ
щ
Ŧ
1111
鼍
沿
내면
廀
题
Ť.
×
ŝ
Ű
5
Ч.
ĭ
教
lπ
2.1
¥.
1
Jul I
√ #I
-
עוו
TIKA
111

Table 1 Toxicities of perfluorinated compounds (PFCs) on microalgae

(1) 21. 24.	64. IV.		美拉华米		44 3田 14 位日	キャナキ
(Contaminant)	uモン (Chain length)		(Microalgae species)	EC_{50}	Processing time)	変っっ 入画へ (References)
		绿蘃门(Chlorophyta)	蛋白核小球藻(Chlorella pyrenoidosa)	190.99 mg·L ⁻¹	96 h	[12]
		绿蘃门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Selenastrum capricomutum)	$207.46 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	96 h	[12]
		绿 蓁门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$1.807 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	120 h	[11]
全氟辛酸 (na-directories)	ſ	绿 蓁门(Chlorophyta)	羊角月 牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$39.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[15]
(Fermuorooctanorc acid. PFOA)	-	蓝藻门(Cyanophyta)	鱼腥薬(Anabeana sp. CPB4337)	$43.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[15]
		绿 蓁门(Chlorophyta)	普通小球藻(Chlorella vulgaris)	2.36 mmol·L ⁻¹	72 h	[6]
		硅藻门(Bacillariophyta)	玛氏骨条藻(Skeletonema marinot)	$0.89 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[6]
		蓝藻门(Cyanophyta)	盖 <u> </u>	$0.60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[6]
		绿 蓁门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	35.0 mg·L ⁻¹	72 h	[14]
全氟辛磺酸 (Derefinence)	ſ	蓝藻门(Cyanophyta)	鱼腥薬(Anabeana sp. CPB4337)	$143.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[15]
(Fermuorooctane sulphonate, PFOS)	-	绿 蓁门(Chlorophyta)	羊角月牙薬(Selenastrum capricomutum)	51.1 mg·L ⁻¹	120 h	[16]
		绿 蓁门(Chlorophyta)	普通小球藻(Chlorella vulgaris)	$67.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	120 h	[16]
全氟丁酸 (Perfluorobutyric acid, PFBA)	з	绿蘂门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	1.225 mmol • L ⁻¹	120 h	[11]
2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊醇 (2,2,3,3,4,5,5-Octafluoro- 1-pentanol,5H 4:1 FTOH)	4	绿藻[](Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	4.853 mmol • L ⁻¹	120 h	[11]
		绿藻门(Chlorophyta)	羊角月 牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	1.038 mmol $\cdot L^{-1}$	120 h	[11]
全氟壬酸	c	绿藻门(Chlorophyta)	普通小球藻(Chlorella vulgaris)	$1.07 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[6]
(Perfluorononic acid, PFNA)	ø	硅蘃门(Bacillariophyta)	玛氏骨条藻(Skeletonema marinot)	$0.42 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[6]
		蓝藻门(Cyanophyta)	盖丝藻(Geitlerinema amphibium)	$0.28 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[6]
全氟癸酸 (Perfluorodecanoic acid, PFDA)	6	绿 蘂门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	0.851 mmol·L ⁻¹	120 h	[11]
Polyfox 656	ų	绿藻门(Chlorophyta)	羊角月 牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$43.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[15]
(PF-656)	n	蓝藻门(Cyanophyta)	鱼腥藻(Anabeana sp. CPB4337)	$> 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[15]
全氟丁烷磺酸盐	¢	绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$>20 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[15]
(Perfluorobutane sulfonate, PFBS)	n	蓝藻门(Cyanophyta)	鱼腥藻(Anabeana sp. CPB4337)	8 386 mg·L ⁻¹	72 h	[15]
▲▲□		绿藁门(Chlorophyta)	普通小球藻(Chlorella vulgaris)	12.84 mmol • L ⁻¹	72 h	[6]
至弗口酸 (Perfluorohexanoic acid PFHxA)	5	硅藻门(Bacillariophyta)	玛氏骨条藻(Skeletonema marinot)	$4.72 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[6]
		蓝藻门(Cyanophyta)	盖丝藻(Geitlerinema amphibium)	3.18 mmol $\cdot L^{-1}$	72 h	[6]
全氟庚酸		绿藻门(Chlorophyta)	普通小球藻(Chlorella vulgaris)	5.21 mmol·L ⁻¹	72 h	[6]
(Perfluoro-n-heptanoic	9	硅藻门(Bacillariophyta)	玛氏骨条藻(Skeletonema marinot)	$2.40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[6]
acid, PFHpA)		蓝藻门(Cyanophyta)	盖丝薬(Geitlerinema amphibium)	$1.42 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[6]

24

第14卷

普通小球藻(Chlorella vulgaris)细胞内丙二醛(malondialdehyde, MDA)和活性氧含量随着 PFOS 浓度的 增加而增加,SOD 和 CAT 活性先增加后降低;PFOS 使小球藻的叶绿素 a 浓度降低,使得藻细胞生长和 繁殖受到抑制,而高浓度 PFOS 能使藻细胞叶绿素 b 浓度降低,进而加剧对藻光合作用的影响^[10]。

PFOS 的毒性作用还表现在与其他污染物的联合作用上,无论其他单个污染物的毒性程度如何, PFOS 的存在都将改变共存污染物的表观毒性。 PFOS 可能通过对细胞膜功能的破坏,影响藻细胞 对其他污染物的摄取,进而对不同疏水性有机化合 物的毒性产生差异性影响,表现为协同或拮抗作 用^[13]。因此,当 PFOS 与其他类型污染物共存时,可 能会对水生生态系统带来潜在风险^[14]。

2 多环芳烃对微藻的毒性作用与机制(Toxic effects and mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons on microalgae)

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是煤、石油、木材和纸张等在不完全燃烧或还 原性气氛中热分解产生的挥发性碳氢化合物,是一 类持久性有机污染物。迄今已发现有 200 多种 PAHs,其中相当一部分具有致癌性,如苯并[α]芘和 苯并[α]蒽等。多环芳烃对微藻的毒性作用亦表现 出不同的规律。现已知多种 PAHs 可以抑制微藻生 长繁殖、刺激氧化应激反应、干扰光合作用,同时微 藻也对 PAHs 存在富集、降解和代谢等方面的作用。

PAHs 对微藻的毒性不仅体现在对微藻生长的 抑制,其对不同微藻的毒性特异还可能影响微藻间 的种群关系,甚至导致自然条件下的优势物种发生 改变。毕蓉^[17]研究发现, 蔥对赤潮异弯藻(Platymonas helgolandica)和青岛大扁藻(Heterosigma akashiwo)的 96h-EC50 分别为 3.092 mg·L⁻¹和 7.025 mg·L⁻¹,在共培养体系中青岛大扁藻的种群生长所 受的影响比赤潮异弯藻更显著。在青岛大扁藻和赤 潮异弯藻初始接种生物量比分别为1:4、1:1以及 4:1时, 蒽胁迫条件下青岛大扁藻种群的环境容纳 量 K 值分别达到对照组种群 K 值的 18 倍、9 倍和 4 倍, 蔥胁迫对赤潮异弯藻种群密度的影响与青岛大 扁藻相反。由此表明,这2种微藻的种间竞争关系 发生改变,其中赤潮异弯藻的竞争优势可被削弱,而 青岛大扁藻则在竞争中占据了极为明显的优势。一 般情况下,PAHs的存在对微藻表现出抑制作用,部 分条件下表现出毒物兴奋效应,但这种效应与 PAHs 及微藻的种类密切相关,因而表现出不同的规律。 例如,低浓度(0.02 mg·L⁻¹)菲、芘和蒽处理对 3 种赤 潮微藻的生长均表现出有刺激作用,而高浓度 (0.04、0.06、0.08、0.10 和 0.12 mg·L⁻¹)处理则显示出 抑制作用^[18];Croxton 等^[19]研究了萘、芘和苯并[α]芘 对底栖硅藻短吻菱形藻(*Nitzschia brevirostris*)生长的 影响,发现了一定浓度的 PAHs 暴露能够抑制该藻 的生长,同时 PAHs 的暴露可使该藻脂质和细胞膜 受损程度增加;蒽对米氏凯伦藻(*Karenia mikimotoi*) 的生长具有持续的抑制效应^[20];荧蒽在低浓度时对 中肋骨条藻表现出生长刺激作用,而在菲的作用下 该藻的生长则始终是受到抑制^[21]。

与 PAHs 对微藻生长影响类似, PAHs 对藻细胞 抗氧化系统的影响也具有不同规律。Lei 等^[22]在研 究芘对普通小球藻、扁盘栅藻(Scenedesmus platydisus)、四尾栅藻(Scenedesmus quadricauda)和羊角月牙 藻的毒性时发现,藻细胞中谷胱甘肽过氧化物酶 (glutathione peroxidase, GPX)、SOD 和 CAT 的活性 与对照相比均无显著差别,可见在上述4种淡水微 藻中抗氧化系统的改变可能并不是芘毒性作用的主 要机制。微藻对芘也有一定的耐受与代谢能力,但 不同藻之间差异较大,如扁盘栅藻和四尾栅藻代谢 芘效率高于羊角月牙藻,而相比之下普通小球藻则 几乎不能代谢芘[23]。相应的,不同微藻受芘胁迫时 的细胞响应规律也存在差异。经芘处理后,谷胱甘 肽(glutathione, GSH)含量与谷胱甘肽巯基转移酶 (glutathione S-transferase, GST)、谷胱甘肽过氧化物 酶和谷胱甘肽还原酶(glutathione reductase, GR)3 种 GSH依赖性酶的活性的变化在不同微藻中有所不 同。经1.0 mg·L⁻¹芘处理4d时,GSH和GST在扁 盘栅藻和羊角月牙藻中显著增加(>30U),在普通 小球藻(< 20 U)中保持不变,表明 GSH 和 GST 可能 参与芘在藻细胞中的转化过程。由于 GR 在维持细 胞内 GSH 稳态中起重要作用,因此,随着 GSH 含量 和 GST 活性的增加 GR 也应该有所增加。然而,在 Lei 等^[22]的研究中发现芘处理的扁盘栅藻和羊角月 牙藻中 GSH 和 GST 较对照显著提高,但 GR 仍与 对照在同一水平。据此推断,GSH可能是芘参与藻 细胞代谢转化的重要途径之一。Wang 等^[24]研究羊 角月牙藻暴露于多种 PAHs(包括菲、芴、荧蒽、芘和 苯并[α]芘)时发现藻细胞叶绿素与 GSH 含量均降 低,同时 SOD 和过氧化物酶(peroxidase, POD)的活 性在初期升高。可见, 微藻对不同 PAHs 的氧化应 激响应差异较大,现有研究十分有限,关于微藻抗氧 化系统对 PAHs 的响应规律仍需进一步研究。

PAHs 对微藻的光合作用系统也有一定的影响, 如表现出毒物兴奋效应,即高浓度抑制生长,低浓度 促进生长。Pérez 等^[25]研究球等鞭金藻(*Isochrysis galbana*)暴露于萘、菲、芘和荧蒽,发现这4种 PAHs 均能降低微藻的光化学效率,作用强弱依次为荧蒽 ≥芘>菲>萘。针对这几种 PAHs,还有学者研究发 现^[26],低浓度暴露下菲对赤潮异弯藻光合速率没有 明显的影响,而芘和蒽处理的赤潮异弯藻光合速率 则有所提高,但高浓度下上述 PAHs 对赤潮异弯藻 光合作用均表现为显著抑制。

不同微藻对 PAHs 的生物富集、吸附和转化过 程也不同。Lei 等[27]研究普通小球藻、四尾栅藻、扁 盘栅藻和羊角月牙藻对荧菌和芘的响应,发现4种 微藻均能通过吸附和转化将培养基中的荧蒽和芘去 除,但是去除效率各不相同。与去除单一 PAHs 相 比,微藻去除荧蔥和芘混合物的效率更高,表明两种 PAHs 共存可能刺激了微藻的吸附转化能力。另外 还发现,羊角月牙藻去除低分子量 PAHs 主要通过 降解,并且当同时暴露于低剂量的镉、锌、铜和镍混 合物时其去除效果可能被增强。进一步研究还发现 金属混合物的存在可刺激微藻对高分子量 PAHs 的 吸收,过程中未产生明显的降解,荧蒽和芘的中间体 未出现显著变化,对荧菌和芘的吸收率达到88%~ 117%^[28]。贾讷婵^[29]研究新月柱鞘藻(Cylindrotheca closterium)对沉积物中菲和芘的降解发现,藻细胞叶 绿素 a 含量在一定程度上可以影响其对 PAHs 的降 解,但多酚氧化酶(polyphenol oxidase, PPO)活性的 强弱才是影响菲和芘降解的主要因素,此外,新月柱 鞘藻的释氧作用对沉积物中菲和芘的降解影响 也较大。

当 PAHs 单一存在时,其对微藻的毒性往往低 于重金属,而与重金属共存时联合毒性则是随着暴 露时间和剂量表现为加成、协同或拮抗,特别是反映 在藻细胞抗氧化系统上(以抗氧化酶活性和抗氧化 物质含量表征)^[24]。例如,50 mg·L⁻¹表面活性剂长 链烷基苯磺酸盐(linear alkylbenzene sulfonates, LAS) 与不同浓度蒽(2、4、6、8 和 10 mg·L⁻¹)联合作用于青 岛大扁藻,发现藻细胞增长率比起蒽单独处理时分 别降低了 25.73%、42.60%、43.33%、60.79% 和 77.23%^[30]。当多种 PAHs 共存时,对微藻的联合 毒性也不是简单的叠加,而表现为协同或拮抗作用。 如,十六烷基三甲基氯化铵(cetyltrimethylammonium chloride, CTAC)与荧蒽混合对普通小球藻的联合毒 性随着荧蒽浓度增加而变化,由低浓度的协同效应 (0~50 µg·L⁻¹)变为高浓度的拮抗作用(50~200 µg ·L⁻¹)^[31]。总之,PAHs 对微藻的毒性作用与 PAHs 自 身的理化性质有关,也受到暴露的微藻藻种的影响, 另外,微藻生长状态与所处环境条件也可能会影响 PAHs 对微藻的毒作用^[32]。

3 药物和个人护理用品对微藻的毒性作用与机制 (Toxic effects and mechanisms of pharmaceutical and personal care products on microalgae)

药物和个人护理用品(pharmaceutical and personal care products, PPCPs)由抗生素、固醇类激素、 药物和清洁剂等物质组成,通过水相传递和食物链 进行扩散,在水环境中广泛存在。虽然其半衰期短、 浓度低,但由于人类活动连续输入使得 PPCPs 表现 为"持续存在"。在环境中 PPCPs 痕量存在,其对微 藻的毒作用随微藻的不同以及污染物本身的差异而 有所不同。目前,对微藻毒性研究较多的 PPCPs 主 要是抗生素与增塑剂类污染物,其中常用抗生素对 绿藻的研究最多,对硅藻的研究则相对较少,总结见 表2。

分析表2中 PPCPs 的种类和毒作用浓度的数 值大小,发现药品中大环内酯类抗生素对微藻的毒 作用最为显著,其次是喹诺酮类、四环素类和酰胺醇 类。β-内酰胺类抗生素作用于蓝藻的 EC₅₀ 远低于 绿藻和硅藻,数值相差2~7个数量级。此外,低剂 量的消炎镇痛药和抑菌剂对微藻的毒作用也十分明 显。抗抑郁类药物对微藻的毒性根据微藻种类和物 质类型差异有所不同,而表面活性剂对微藻的毒性 大小则随着链长度的增加而逐渐增大。杜氏盐藻对 抑菌剂三氯生最为敏感(EC_{so} = 3.55 μ g·L⁻¹),其次 是抗抑郁药物氟西汀;羊角月牙藻是 PPCPs 毒作用 研究最多的藻种之一,发现其对大环内酯类抗生素、 抗抑郁药物氟西汀和舍曲林均十分敏感;小球藻对 PPCPs 的敏感性则弱于其他绿藻;除磺胺地托辛外, 一般蓝藻对各类药物均表现出较强的敏感性,更适 合作为指示藻种。

痕量的 PPCPs 可能促进微藻的生长^[33],但是由 于 PPCPs 种类复杂,不同的 PPCPs 及其作用浓度对 微藻生长的影响也各有不同。相同浓度的邻苯二甲 酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)作用于不同微藻, 发现低剂量 DBP(<1000 μg·L⁻¹)显著促进球形棕

	(De) on micro
作用	1d) a
的毒性	roduct
对微藻	1 OLGO
(PPCPs)	nersonal
品理	pue
药品及个人护	ملفتينيته مستقره
表 2	f nh
	2

	Table 2	2 Toxicities of pha	urmaceuticals and personal care products (F	PCPs) on microalgae		
PPCPs	种类		微藻种类		处理时间	参考文献
(Classification	of PPCPs)		(Microalgae species)	ECIC	(Processing time)	(References)
			杜氏盐藻(Dunaliella tertiolecta)	$EC_{50} > 80\ 000\ \mu g \cdot L^{-1}$	96 h	[36]
抗惊厥药物 (Anticonvulsant)	卡马西平 (Carbamazepine)	绿藻门 (Chlorophyta)	*羊角月牙藻(Raphidocelis subcapitata NIES-35)	$EC_{10} = 8.4 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	72 h	[41]
~			羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 48.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	96 h	[42]
降血脂药物	辛伐他汀 (Simvastatin)	绿燕门(Chlorophyta)	杜氏盐藻(Dunaliella tertiolecta)	$EC_{50} = 22.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	-	S S
(Hypolipidemic drugs)	氯贝酸 (Clofibric acid)	绿濑门(Chlorophyta)	杜氏盐藻(Dunaliella tertiolecta)	$EC_{50} = 224.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	П 0%	[مد]
非甾体类抗炎药 (Non-steroidal	亚复达酸(Diclofenac)	绿蓝门(Chloronhuta)	雨生红球藻(Haematococcus pluvialis)	$EC_{50} = 103 mg \cdot L^{-1}$	4 96	[43]
anti-inflammatory drugs)			杜氏盐藻(Dunaliella tertiolecta)	$EC_{50} = 185.69 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	96 h	[36]
	推進す土		羊角月牙藻(Raphidocelis subcapitata NIES-35)	$EC_{10} = 0.00370 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[41]
大环内酯类抗生素	元1 ¹¹ 年系 (Clarithromycin)	绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 0.012 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ IC ₅₀ = 24.0 mg \cdot L ⁻¹	96 h 72 h	[42] [44]
(Macrolide anubiotic)	阿奇霉素 (Azithromycin)	绿藻[](Chlorophyta)	羊角月牙藻(Raphidocelis subcapitata NIES-35) 羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{10} = 0.0062 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $EC_{s0} = 0.019 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h 96 h	[41] [42]
B-受体阻滞剂	曹萘洛尔	绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Raphidocelis subcapitata NIES-35)	$EC_{10} = 0.76 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[41]
(Beta-blocker)	(Propranolol) $_{\vec{k}}$	诖漢门(Bacillariophyta)	骨条薬(Skeletonema pseudocostatum)	$EC_{50} = 8.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[45]
非甾体类抗炎药		(****)	羊角月 牙藻(Raphidocelis subcapitata NIES-35)	$EC_{10} = 11 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	72 h	[41]
(Non-steroidal anti-inflammatory drugs)	(Ibuprofen)	球澳 J(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 2.3 mg \cdot L^{-1}$	96 h	[42]
非甾体类镇痛药 (Non-steroidal analgesics)	非诺洛芬 (Fenoprofen)	绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 5.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	96 h	[42]
	I		羊角月 牙藻(Raphidocelis subcapitata NIES-35)	$EC_{10} = 5.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[41]
玩炎约 (Anti-inflammatory drugs)	甲火酸 (Mefenic acid)	绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙薬(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 5.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	96 h	[42]
			雨生红球藻(Haematococcus pluvialis)	$EC_{50} = 106 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	96 h	[43]

洪喻等:新兴污染物对微藻的毒性作用与机制研究进展

27

×112						
PPCPs 种类	(NC		微藻种类		处理时间	参考文献
(Classification of	PPCPs)		(Microalgae species)	BUIL	(Processing time)	(References)
			杜氏盐藻(Dunaliella tertiolecta)	$EC_{50} = 169.81 \ \mu g \cdot L^{-1}$	96 h	[36]
			椭圆小球藻(Chlorella ellipsoidea)	$EC_{50} = 640.0 \ \mu g \cdot L^{-1}$	4 70	1311
			蛋白核小球藻(Chlorella pyrenoidosa)	$EC_{50} = 773.3 \ \mu g \cdot L^{-1}$	1 06	[40]
	氟西汀	— 绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$IC_{50} = 44.99 \ \mu g \cdot L^{-1}$		
	(Fluoxetine)		头栅藻(Scenedesmus acutus)	$IC_{50} = 91.23 \ \mu g \cdot L^{-1}$	1.70	
			四尾栅藻(Scenedesmus quadricauda)	$IC_{50} = 212.98 \ \mu g \cdot L^{-1}$	И 06	[4 /]
			普通小球藻(Chlorella vulgaris)	$IC_{50} = 4 \ 339.25 \ \mu g \cdot L^{-1}$		
抗抑郁药物		硅藻门(Bacillariophyta)	· 冒条薬属(Skeletonema pseudocostatum)	$EC_{50} = 5.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[45]
(Antidepressant)			羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$IC_{50} = 4\ 002.88\ \mu g \cdot L^{-1}$		
	氟伏沙明	(11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-	头栅藻(Scenedesmus acutus)	$IC_{50} = 3 \ 620.24 \ \mu g \cdot L^{-1}$	1 20	
	(Fluvoxamine)	採牌」 J (Cnioropnyta)	四尾棚藻(Scenedesmus quadricauda)	$IC_{50} = 3.563.34 \ \mu g \cdot L^{-1}$	1 06	[4 /]
			普通小球藻(Chlorella vulgaris)	$IC_{50} = 10.21 mg \cdot L^{-1}$		
			羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$IC_{50} = 12.10 \ \mu g \cdot L^{-1}$		
	舍曲林	(11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-	头栅藻(Scenedesmus acutus)	$IC_{50} = 98.92 \ \mu g \cdot L^{-1}$	1 20	
	(Sertraline)	※溧1 J(Cnioropnyは)	四尾栅藻(Scenedesmus quadricauda)	$IC_{50} = 317.02 \ \mu g \cdot L^{-1}$	90 II	[4 /]
			普通小球藻(Chlorella vulgaris)	$IC_{50} = 763.66 \ \mu g \cdot L^{-1}$		
抗肿瘤药物	硫鸟嘌呤	柱 蕭(1(Booillorionbuto)	中文述(Chalatonama neaudooochatum)	$EC = 8.5 \times 10^{-6} \text{ mol}.1^{-1}$	4 65	נאאן
(Antineoplastic drugs)	(Guanine)	₩± #≮1 J(Dacinanopuyta)	H 75 1 (JACICIONCHIA DSCUDOCOMUNI)	T-20 - 67 × 10 1001 T	II 7/	[^ t]
抗炎镇痛药物	萘普生	绿蕕 (T(Chloronhuta)	羊角目牙端(Deandokirchnerialls cubranitata)	$FC_{} = 3.7 m \omega \cdot 1^{-1}$	4 YO	LCN]
nti-inflammatory analgesics)	(Naproxen)	with 1 (Amonolut) m (11 07	[⁊⊾]
抗炎药物	酮洛芬	绿蓝(J1(Chlownhuto))	关	$EC = 2.0 ma. 1^{-1}$	96 h	
(Anti-inflammatory drugs)	(Ketoprofen)	※(米1 J(しIII010pii)yは)	十月月ろ 茶(r senuovircinici rena suocapitata)	LC50 - 2.0 IIIS - L	п 02	[7+]
抗皮肤病药物	克罗米通	是蓝 (1(Chlorochuto)	关角日平薄(Desurdolyinchnariallo_subconitate)	$EC = 3.5 m \alpha \cdot 1^{-1}$	4 90	ICN
Anti-dermatological drugs)	(Crotamiton)	※读I J(℃III010pIIyla)	十 H J A 傑(Location Line) Fina Subcapitata)	T-20 CC - 02-T	л п	[74]
心血管药物	普鲁卡因胺	是蓝门(Chlomohuto)	已 站(Totrocolmic chuit)	EC = 104 ma.1 -1	4 90	1917
(Cardiovascular drugs)	(Procainamide)	迷读1 J(CIII010pII)如)	油 深(I CU aSCIIIIS CIUII)	T-20 - 104 III	л п	[0+]
四环素类抗生素	强力霉素	是蕴 (1(Chlorochuta)	品 藩(Tetracolmic chuiù	$FC = 22 ma. I^{-1}$	4 YO	181
(Tetracycline antibiotic)	(Doxycycline)	-***/ J(Cunotopuya)		т.Su 77 ш5 т	II 07	[ot]
镇痛药物	二氟尼柳	绿燕(1(Chloronhuta)	丽仕红球薄(Haematoroccus nhurialis)	FC = 0.12 mo.ml ⁻¹	96 h	[24]
(Analgesic)	(Diflunisal)	(m (md anona) t 1 winter	(mm mp maaaaamman) where the ful			۲ <u>)</u>

第14卷

续表2						
PPCPs 种	类		微漢种类		处理时间	参考文献
(Classification of	PPCPs)		(Microalgae species)	ECILC	(Processing time)	(References)
	出来出		普通小球藻(Chlorella vulgaris)	$EC_{50} = 0.313 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	96 h	[49]
	アートリン生 (Cinroflovacin)	绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Selenastrum capricornutum)	$EC_{50} = 2.97 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	未知(Unknown)	[50]
喹诺酮类抗生素	(Ciptollovacul)		羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 11.3 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	72 h	[51]
(Quinolone antibiotic)	※「何 ふん目	蓝藻门(Cyanophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)	$EC_{50} = 0.015 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
	ひ.剰.ひ.生 (Choffanoin)	硅藻门(Bacillariophyta)	角毛藻(Rhodomonas salina)	$EC_{50} = 24 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	96 h	[52]
	(Shalloxachi)	绿蘃门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Selenastrum capricornutum)	$EC_{50} = 16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
氟奎诺酮类抗生素	恩诺沙星	绿藻[](Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$IC_{50} = 5.18 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	96 h	[53]
(Fluoroquinolone antibiotic)	(Enrofloxacin)		棱杆纤维藻(Ankistrodesmus fusiformis)	$IC_{50} = 10.6 \text{ mg} \cdot L^{-1}$,
	左氧氟沙星 (Levofloxacin)	绿燕门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Raphidocelis subcapitata NIES-35)	$EC_{10} = 1.3 mg \cdot L^{-1}$	72 h	[41]
I			圆柱类鱼腥藻(Anabaena cylindrica NIES-19)	$EC_{50} = 0.053 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
			水华鱼腥薬(Anabaena flos-aquae ATCC 29413)	$EC_{50} = 0.29 \text{ mg} \cdot L^{-1}$		
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			鱼腥藻(Anabaena variabilis NIES-23)	$EC_{50} = 0.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
喹咕酮尖机生杀 (Ouinolone antihiotio)	计有头目	(***********)に海井	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa NIES-44)	$EC_{50} = 0.062 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1 1 1 1	[14.2]
	店 剰 <i>砂</i> 生 Monforcein)	≌深IJ(Cyanopnyta)	惠氏微囊薬(Microcystis wesenbergii NIES-107)	$EC_{50} = 0.038 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	144 11	[+C]
			念珠藻属(Nostoc sp. PCC 7120)	$EC_{50} = 1.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
			聚球藻(Synechococcus leopoldensis IAM M-6)	$EC_{50} = 0.63 \text{ mg} \cdot L^{-1}$		
			聚球藻(Synechococcus sp. PCC 7002)	$EC_{50} = 0.63 \text{ mg} \cdot L^{-1}$		
		绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 16.6 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	144 h	[54]
计书	林司使孝	绿蓁门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 1.510 \ \mu g \cdot L^{-1}$	4 90	[25]
ひに生系 (Antibiotio)	你可每系 (Tinconnioin)	硅藻门(Bacillariophyta)	梅尼小环藻(Cyclotella meneghiniana)	$EC_{50} = 1$ 630 $\mu g \cdot L^{-1}$	л п	[د د]
	(TITICOTTI)	蓝藻门(Cyanophyta)	聚球藻(Synechococcus leopoliensis)	$EC_{50} = 195 \ \mu g \cdot L^{-1}$	96 h	[55]
		蓝藻门(Cyanophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)	$EC_{50} = 0.05 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	1	1731
四环素类抗生素	金霉素	绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙薬(Selenastrum capricornutum)	$EC_{50} = 3.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	90 II	[oc]
(Tetracycline antibiotic)	(Chlortetracycline)	与速行(Chiametrue)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$IC_{50} = 1.19 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	7 70	[53]
		※除し(Cunotopuya)	核杆纤维藻(Ankistrodesmus fusiformis)	$IC_{50} = 2.23 mg \cdot L^{-1}$	п 04	[د د]
抑菌药物	喹乙醇	蓝藻门(Cyanophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)	$EC_{50} = 5.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4 YO	נצצו
(Antibacterial drug)	(Olaquindox)	绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Selenastrum capricornutum)	$EC_{50} = 40 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	П Ос	[مر]
大环内酯类抗生素	螺旋霉素	蓝藻门(Cyanophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)	$EC_{50} = 0.005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1	1731
(Macrolide antibiotic)	(Spiramycin)	绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Selenastrum capricornutum)	$EC_{50} = 2.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	уо п	[مر]

第5期

洪喻等:新兴污染物对微藻的毒性作用与机制研究进展

29

PPCPs 种	秋		微薬种类		处理时间	参考文献
(Classification of	PPCPs)		(Microalgae species)	ECIL	(Processing time)	(References)
氨基糖苷类抗生素	链霉素	蓝藻门(Cyanophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)	$EC_{50} = 0.007 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $EC_{50} = 0.034 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	96 h 24 h	[56] [57]
(Aminoglycoside antibiotic)	(Streptomycin)	绿蓁门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Selenastrum capricornutum) 羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 0.133 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $EC_{50} = 1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	96 h 24 h	[56] [57]
四环素类抗生素 (Tetracycline antibiotic)	四环素 (Tetracycline)	蓝藻门(Cyanophyta) 绿藻门(Chlorophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa) 羊角月豕薬(Selenastrum capricornutum)	$EC_{50} = 0.09 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ $EC_{50} = 2.2 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	96 h	[56]
大环内酯类抗生素	泰乐菌素	蓝藻门(Cyanophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)	$EC_{s0} = 0.034 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $EC_{s0} = 0.29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	96 h 24 h	[56] [57]
(Macrolide antibiotic)	(Tylosin)	绿蘃门(Chlorophyta)	羊角月牙薬(Selenastrum capricornutum) 羊角月牙薬(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 1.38 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $EC_{50} = 0.0089 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	96 h 24 h	[56] [57]
抗生素 (Antibiotic)	泰妙菌素 (Tylenin)	蓝藻门(Cyanophyta) 绿藻门(Chlorophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa) 羊角月牙藻(Selenastrum capricornutum)	$EC_{50} = 0.003 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $EC_{50} = 0.165 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	96 h	[56]
β-内酰胺类抗生素(β-Lactam antibiotics)	苄青霉素 (Benzethin)	蓝藻门(Cyanophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)	$EC_{50} = 0.006 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	96 h	[56]
氨基糖苷类抗生素 (Aminoglycoside antibiotic)	庆大霉素 (Gentamicin)	绿蘃门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 19.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[51]
多肽类抗生素 (Peptide antibiotic)	万古霉素 (Vancomycin)	绿燕门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 724 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[51]
大环内酯类抗生素 (Macrolide antibiotic)	红霉素 (Erythromycin)	蓝濑门(Cyanophyta) 绿濑门(Chlorophyta)	圆柱类鱼腥藻(Anabaena cylindrica NIES-19) 水华鱼腥藻(Anabaena flos-aquae ATCC 29413) 鱼腥藻(Anabaena variabilis NIES-23) 铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa NIES-44) 恵氏微囊藻(Microcystis wesenbergii NIES-107) 念珠藻属(Nostoc sp. PCC 7120) 聚球蘂(Synechococcus sp. PCC 702) 聚球蘂(Synechococcus sp. PCC 702) 羊角月子藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{so} = 0.035 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ $EC_{so} = 0.27 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ $EC_{so} = 0.43 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ $EC_{so} = 0.023 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ $EC_{so} = 0.023 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ $EC_{so} = 0.023 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ $EC_{so} = 0.16 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ $EC_{so} = 0.16 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ $EC_{so} = 0.23 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ $EC_{so} = 0.23 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	144 h 144 h	[54]
		绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$IC_{50} = 170 mg \cdot L^{-1}$	72 h	[44]

第14卷

续表2						
PPCPs 种	类		微藻种类		处理时间	参考文献
(Classification of	f PPCPs)		(Microalgae species)	ECIC	(Processing time)	(References)
			圆柱类鱼腥藻(Anabaena cylindrica NIES-19)	$EC_{50} = 1.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
			水华鱼腥薬(Anabaena flos-aquae ATCC 29413)	$EC_{50} = 13 mg \cdot L^{-1}$		
			鱼腥薬(Anabaena variabilis NIES-23)	$EC_{50} = 14 \text{ mg} \cdot L^{-1}$		
÷ 11 - + 17 - 21 - 41 - 11	牛田口口		铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa NIES-44)	$EC_{50} = 0.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
耽败跸尖机生系 (Amida alaahal andriada)	甲侧龟系 (Thismurbaries))	监梁 J(Cyanopnyta)	惠氏微囊藻(Microcystis wesenbergii NIES-107)	$EC_{50} = 0.43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	144 h	[2 4]
(Annue alconol anuolouc)	(1 mampnemcoi)		念珠藻属(Nostoc sp. PCC 7120)	$EC_{50} = 3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
			聚球藻(Synechococcus leopoldensis IAM M-6)	$EC_{50} = 0.36 \text{ mg} \cdot L^{-1}$		
			聚球藻(Synechococcus sp. PCC 7002)	$EC_{50} = 0.67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
		绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 8.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	144 h	[54]
			圆柱类鱼腥藻(Anabaena cylindrica NIES-19)	$EC_{50} = 0.032 mg \cdot L^{-1}$		
			水华鱼腥薬(Anabaena flos-aquae ATCC 29413)	$EC_{50} = 0.39 \text{ mg} \cdot L^{-1}$		
			鱼腥藻(Anabaena variabilis NIES-23)	$EC_{50} = 0.19 \text{ mg} \cdot L^{-1}$		
			铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa NIES-44)	$EC_{50} = 0.062 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
		睑裸口(Cyanopnyta)	惠氏微囊薬(Microcystis wesenbergii NIES-107)	$EC_{50} = 0.35 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	144 II	[1 C]
			念珠藻属(Nostoc sp. PCC 7120)	$EC_{50} = 7.0 \text{ mg} \cdot L^{-1}$		
			聚球薬(Synechococcus leopoldensis IAM M-6)	$EC_{50} = 1.1 \text{ mg} \cdot L^{-1}$		
四环素类抗生素	土霉素		聚球藻(Synechococcus sp. PCC 7002)	$EC_{50} = 2.0 \text{ mg} \cdot L^{-1}$		
(Tetracycline antibiotic)	(Terramycin)	绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 0.342 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	144 h	[54]
		绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Selenastrum capricornutum)	$EC_{50} = 4.5 \text{ mg} \cdot L^{-1}$		
		蓝藻门(Cyanophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)	$EC_{50} = 0.207 mg \cdot L^{-1}$	96 h	[52]
		硅 藻门(Bacillariophyta)	角毛薬(Rhodomonas salina)	$EC_{50} = 1.6 \text{ mg} \cdot L^{-1}$		
		蓝藻门(Cyanophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)	$EC_{50} = 5.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4 70	רבז
		绿蕖门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	11 +7	[/c]
			羊角月牙薬(Pseudokirchneriella subcapitata)	$IC_{50} = 0.64 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	- 20	- C23
		अ深□J(Cnioropnyia)	棱杆纤维藻(Ankistrodesmus fusiformis)	$IC_{50} = 4.17 mg \cdot L^{-1}$	и ос	[دد]

第5期

洪喻等:新兴污染物对微藻的毒性作用与机制研究进展

31

天 424						
PPCPs 种 	жV		微薬种类		处理时间	参考文献
(Classification of	PPCPs)		(Microalgae species)	EC/IC	(Processing time)	(References)
			圆柱类鱼腥藻(Anabaena cylindrica NIES-19)	$EC_{50} = 480 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
			水华鱼腥藻(Anabaena flos-aquae ATCC 29413)	$EC_{50} > 2 \ 000 \ mg \cdot L^{-1}$		
		蓝藻门(Cyanophyta)	鱼腥薬(Anabaena variabilis NIES-23)	$EC_{50} = 1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	144 h	[54]
	수 가구 눈을 들려 놓기		铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa NIES-44)	$EC_{50} = 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
噸胺奀犰囷约襉 //	傅胶地批半 (6-16-1::)		惠氏微囊藻(Microcystis wesenbergii NIES-107)	$EC_{50} = 470 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
(sullonalinge anuolocis)	(Sunacupine)		念珠藻属(Nostoc sp. PCC 7120)	$EC_{50} > 2 \ 000 \ mg \cdot L^{-1}$		
		蓝藻门(Cyanophyta)	聚球藻(Synechococcus leopoldensis IAM M-6)	$EC_{50} = 1 \ 100 \ mg \cdot L^{-1}$	144 h	[54]
			聚球藻(Synechococcus sp. PCC 7002)	$EC_{50} = 760 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
		绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 2.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	144 h	[54]
·····································	14 m 11 元 44	蓝藻门(Cyanophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)	$EC_{50} = 0.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	24 h	[57]
佣基哧唑尖机生系 Witcoincidencels antibiotic)	傅胺甲卷唑 (Sulfamothernorelie)	11	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} > 9 mg \cdot L^{-1}$	24 h	[57]
Nitrolimidazole anublouc)	(Sulfamemoxazole)	琢溧」J(Cnioropnyta) —	羊角月牙藻(Raphidocelis subcapitata NIES-35)	$EC_{10} = 0.066 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[41]
咪唑类抗真菌药 (Imidazole antifungal)	酮康唑 (Ketoconazole)	绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$IC_{50} = 3.25 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	72 h	[44]
硝基咪唑类抗生素	甲硝唑		小球藻(Chlorella sp.)	$EC_{50} = 45.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	-	TO L
Nitroimidazole antibiotic)	(Metronidazole)	※楽」」(Cnioropnyta)	羊角月牙藻(Selenastrum capricornutum)	$EC_{50} = 39.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	U 7/	[86]
			圆柱类鱼腥藻(Anabaena cylindrica NIES-19)	EC_{50} > 200 mg · L ⁻¹		
			水华鱼腥薬(Anabaena flos-aquae ATCC 29413)	EC_{50} > 200 mg · L ⁻¹		
			鱼腥薬(Anabaena variabilis NIES-23)	$EC_{50} = 11 mg \cdot L^{-1}$		
			铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa NIES-44)	$EC_{50} = 150 mg \cdot L^{-1}$		L 4 2 1
		照楽」」(Cyanopnyta)	惠氏微囊藻(Microcystis wesenbergii NIES-107)	EC_{50} > 200 mg · L ⁻¹	144 n	[40]
			念珠藻属(Nostoc sp. PCC 7120)	$EC_{50} = 53 mg \cdot L^{-1}$		
抑菌药物	甲氧苄啶		聚球藻(Synechococcus leopoldensis IAM M-6)	EC_{50} > 200 mg · L ⁻¹		
(Antibacterial drug)	(Trimethoprim)		聚球藻(Synechococcus sp. PCC 7002)	EC_{50} > 200 mg · L ⁻¹		
		/	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 80.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	144 h	[54]
		※ 楽」J(Cnioropnyは)	羊角月牙藻(Selenastrum capricornutum)	$EC_{50} = 130 mg \cdot L^{-1}$	96 h	[52]
		硅藻门(Bacillariophyta)	角毛藻(Rhodomonas salina)	$EC_{50} = 16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	- 20	
		蓝藻门(Cyanophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)	$EC_{50} = 112 mg \cdot L^{-1}$	1 06	[70]
		蓝藻门(Cyanophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)	$EC_{50} = 6.9 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	-	[[]
		绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} > 9 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	24 N	[/c]

第 14 卷

续表2						
PPCPs 种	茯		微藻种类		处理时间	参考文献
(Classification of	PPCPs)		(Microalgae species)	EC/IC	(Processing time)	(References)
磺胺类抗菌药物 (Sulfonamide antibiotics)	磺胺嘧啶 (Sulfadiazine)	蓝蓁门(Cyanophyta) 硅蘂门(Bacillariophyta) 绿蘂门(Chlorophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa) 角毛藻(Rhodomonas salina) 羊角月牙藻(Selenastrum capricornutum)	$EC_{50} = 0.135 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $EC_{50} = 403 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $EC_{50} = 7.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	96 h	[52]
β-内酰胺类抗生素 (β-Lactam antibiotics)	阿莫西林 (Amoxicillin)	蓝藻门(Cyanophyta) 硅藻门(Bacillariophyta) 绿藻门(Chlorophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa) 角毛藻(Rhodomonas salina) 羊角月牙藻(Selenastrum capricornutum)	$EC_{50} = 0.0037 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $EC_{50} = 3 \ 108 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $EC_{50} = 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	96 h	[52]
		绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} > 2\ 000\ mg \cdot L^{-1}$	72 h	[51]
β-内酰胺类抗生素 (β-Lactam antibiotics)	氨苄西林 (Ampicillin)	蓝燕门(Cyanophyta)	國柱类鱼腥藻(Anabaena cylindrica NIES-19) 水华鱼腥藻(Anabaena flos-aquae ATCC 29413) 鱼腥藻(Anabaena variabilis NIES-23) 铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa NIES-44) 惠氏微囊藻(Microcystis aeruginosa NIES-107) 念珠藻属(Nostoc sp. PCC 7120) 聚球藻(Synechococcus leopoldensis IAM M-6) 聚球藻(Synechococcus sp. PCC 7002)	$\begin{split} EC_{50} &= 0.14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \\ EC_{50} &= 3.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \\ EC_{50} &= 2.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \\ EC_{50} &= 0.00020 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \\ EC_{50} &= 0.013 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \\ EC_{50} &= 0.013 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \\ EC_{50} &= 0.003 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \\ EC_{50} &= 0.0069 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \end{split}$	144 h	[54]
		/////////////////////////////////////	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} > 1\ 000\ mg \cdot L^{-1}$	144 h	[54]
			羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} > 2\ 000\ mg \cdot L^{-1}$	72 h	[51]
抗生素 (Amthiotic)	氟甲喹 (Eluoroomine)	蓝藻门(Cyanophyta) 硅藻门(Bacillariophyta) 绿藻门(Chlorophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa) 角毛藻(Rhodomonas salina) 羊角月牙藻(Selenastrum capricornutum)	$EC_{50} = 0.159 mg \cdot L^{-1}$ $EC_{50} = 18 mg \cdot L^{-1}$ $EC_{50} = 5.0 mg \cdot L^{-1}$	96 h	[52]
		蓝藻门(Cyanophyta) 绿藻门(Chlorophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa) 羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} > 8.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $EC_{50} = 0 \sim 16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	24 h	[57]
喹啉酮类杀菌剂 (Quinolinone fungicide)	恶喹酸 (Oxolinic acid)	蓝藻门(Cyanophyta) 硅薬门(Bacillariophyta) 绿藻门(Chlorophyta)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa) 角毛藻(Rhodomonas salina) 羊角月牙藻(Selenastrum capricornutum)	$EC_{s0} = 0.180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $EC_{s0} = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $EC_{s0} = 16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	96 h	[52]
β-内酰胺类抗生素 (β-Lactam antibiotics)	头孢菌素 (Cephalosporins)	绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} > 600 mg \cdot L^{-1}$	72 h	[51]

第5期

洪喻等:新兴污染物对微藻的毒性作用与机制研究进展

33

PPCPs 身	钟类		微藻种类		处理时间	参考文献
(Classification	of PPCPs)		(Microalgae species)	PC/IC	(Processing time)	(References)
降高血压药物 (Hypertensive drugs)	阿替洛尔 (Atenolol)			$EC_{10} = 27 mg \cdot L^{-1}$		
镇痛药物 (Analgesic)	对乙酰氨基酚 (Paracetamol)			$EC_{10} = 490 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
精神药物 (Psychotropic drugs)	咖啡因 (Caffeine)			$EC_{10} = 120 \text{ mg} \cdot L^{-1}$		
心脑血管病药物 (Cardiovascular drugs)	艾芬地尔 (Affindel)	绿藻门(Chlorophyta)	羊角月 牙藻(Raphidocelis subcapitata NIES-35)	$EC_{10} = 0.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[41]
杀虫剂(Insecticide)	避蚊胺(Mosquito)			$EC_{10} = 16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
消炎镇痛药 (Anti-inflammatory analgesics)	吲哚美辛 (Indomethacin)			$EC_{10} = 4.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
香料 (Spices)	P-百里香酚 (P-Thymol)	绿藻门(Chlorophyta)	羊角月 牙藻(Raphidocelis subcapitata NIES-35)	$EC_{10} = 3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[41]
表面活性剂 (Surfactant)	C ₁₁ -LAS C ₁₂ -LAS	绿蘂门(Chlorophyta)	羊角月 牙藻(Raphidocelis subcapitata NIES-35)	$EC_{10} = 26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $EC_{10} = 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[41]
	CI3-LAS			$E C_{10} = 1.7 \text{ mg} \cdot L$		
			杜氏盐藻(Dunaliella tertiolecta)	$EC_{s0} = 3.55 \ \mu g \cdot L^{-1}$	96 h	[36]
	: 1	Ι	椭圆小球藻(Chlorella ellipsoidea)	$EC_{50} = 1 441.5 \ \mu g \cdot L^{-1}$	L L	[46]
	二氯生 (Triclosan)	绿藻门(Chlorophyta)	巴夫杜氏藻(Dunaliella parva)	$EC_{50} = 39 \ \mu g \cdot L^{-1}$	11 06	[40]
		I	羊角月牙薬(Pseudokirchneriella subcapitata)	$EC_{50} = 0.012 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	96 h	[42]
抑菌剂		I	羊角月牙藻(Selenastrum capricornutum)	$EC_{50} = 0.112 \text{ mg} \cdot L^{-1}$	96 h	[59]
(Bacteriostatic agent)	三氯生			$EC_{10} = 0.00054 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
	(Triclosan) 三気 牛車	绿藻门(Chlorophyta)	羊角月牙藻(Raphidocelis subcapitata NIES-35)		72 h	[41]
	(Triclocarban)			$EC_{10} = 0.0077 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
	三氯生 (Triclosan)	硅藻门(Bacillariophyta)	冒条薬属(Skeletonema pseudocostatum)	$EC_{50} = 9.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	72 h	[45]

第 14 卷

₹表2						
PPCPs	神类		微蘂种类	ECAC	处理时间	参考文献
(Classificatio	n of PPCPs)		(Microalgae species)	BC/IC	(Processing time)	(References)
	2-苯氧基乙醇			EC > 130 mα.1 ⁻¹		
	(2-Phenoxyethanol)	「すっすっこう」の方法である	关舟日正或(n		1 62	[1 7]
	间苯二酚	≫溧IJ(CIII0I0pIIylä)	十月月ろ際(Kaphildocen's subcapitata INIES-53)		II 7/	[41]
+ \fr	(Resorcinol)			$EC_{10} = 1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}$		
头他 Mham)				$EC = 11 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot 1 ^{-1}$		
(erorne	(Benzophenone)			$E \sim 50 - 1.1 \times 10 - 1101 E$		
	西曲溴铵	硅藻门(Bacillariophyta)	骨条薬属(Skeletonema pseudocostatum)		72 h	[45]
	(Cedrammonium			$EC_{50} = 4.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$		
	bromide)					

注:* 羊角月牙藻的拉丁名为 Raphidocelis subcapitata,以前也称为 Selenastrum capricomutum或 Pseudokirchneriella subcapitata。 Note: * Raphidocelis subcapitata was formerly known as Selenastrum capricornutum or Pseudokirchneriella subcapitata.

囊藻、红胞藻的生长,对普林藻、东海原甲藻、血红哈 卡藻、中肋骨条藻和海洋小球藻也有较强的促进作 用,而对三角褐指藻的生长则无明显影响^[34]。已有 研究发现邻苯二甲酸酯类污染物具有内分泌干扰物 的特性,对微藻可能起到了类似生长激素的作用,使 得剂量很低时也表现出显著的生长促进作用^[35]。 Delorenzo 和 Fleming^[36]考察了双氯芬酸、三氯生、卡 马西平、辛伐他汀、氯贝西酸和氟西汀共6种 PPCPs 对杜氏盐藻(Dunaliella tertiolecta)的毒性,发现均影 响盐藻细胞的生长,其中三氯生影响最大,经80 mg ·L⁻¹处理时密度降低 42%。除卡马西平外,三氯 生、氟西汀、辛伐他汀、双氯芬酸和氯贝酸的 96 h-EC50 含量分别为 3.55、169.81、22 800、185 690 和 224 180 μg·L⁻¹。Jarvis 等^[37]的研究也发现卡马西 平并不直接影响初级生产力。而三氯生则在环境浓 度下即可对盐藻产生显著的毒性效应。另有关于三 氯生与卡马西平对绿球藻的毒作用研究,发现三氯 生的毒作用强于卡马西平,其中低浓度(0.391 mmol ·L⁻¹)三氯生作用下绿球藻表现出适应能力,细胞内 脂肪酸合成的抑制程度、蛋白质构象的改变均明显 较高浓度(100 mmol·L⁻¹)时低;而卡马西平则是通 过其疏水作用而影响藻细胞磷脂双层,作用于膜上 特定蛋白质从而破坏细胞膜,并且藻细胞经长时间 暴露可对卡马西平的毒作用产生抗性^[38]。

PPCPs 对微藻生长及光系统 Ⅱ(PS Ⅱ)表现出的 抑制作用与其物质种类有关。大环内酯类抗生素是 一类典型的蛋白质合成抑制剂,可直接抑制叶绿体 基因的表达,使包括反应中心、光合电子传递蛋白以 及一些关键酶在内的蛋白合成受阻,导致光合系统 机能整体下降,从而影响细胞生长。以乳糖酸红霉 素(erythromycin lactobionate, ETM)为例,作用于斜生 栅藻(Scenedesmus obliquus)可使得藻细胞 PS Ⅱ的 反应中心供体侧与受体侧同时受到攻击,导致反应 中心失活,光化学反应效率降低^[39],此外 ETM 还参 与抑制电子传递、光合磷酸化和碳同化等多个光合 作用过程。而双氯芬酸钠(declofenac sodium, DCF)、 壬基酚十氧乙烯醚(polyoxyethylenenonylphenol ethers, NPEO₁₀)^[39]和左氧氟沙星^[40]则主要抑制电子传 递链 Q_a后的电子传递过程,使 Q_a通过电荷重组被 氧化。DBP 对藻细胞 PS II 反应中心原初光化学反 应、最大光合转化效率以及电子传递等过程亦表现 出干扰作用^[34]。

PPCPs 作用于藻细胞诱发氧化应激反应可能是

其毒害微藻的重要机制之一。如卡马西平几乎可以 完全抑制斜生栅藻和小球藻叶绿素 a 的合成,同时 微藻细胞内 SOD 和 CAT 活性均出现活性提高的变 化[60]。四环素也被发现可显著抑制微藻生长与生理 活动,抑制光化学过程并刺激细胞抗氧化系统[61];红 霉素、环丙沙星和磺胺甲恶唑均对羊角月牙藻的抗 氧化系统产生破坏作用,主要表现在对抗坏血酸 (ascorbic acid, AsA)和 GSH 生物合成、抗坏血酸-谷 胱甘肽循环、叶黄素循环和抗氧化酶(如 SOD、CAT 和 GPX)活性等方面的削弱或促进^[62]。抗生素对蓝 藻的毒作用机制主要是通过影响蛋白质合成(如氯 霉素)和 DNA 复制(如喹诺酮)起作用,但对绿藻的 毒害则主要归因于抑制光合作用[56,63]。由于目前研 究仍不充分,同时也有一些技术手段方面的限制,使 得 PPCPs 对微藻致毒的精准细胞分子机制仍不十 分明确。

微藻暴露于 PPCPs 时细胞可能出现损伤变化, 但是同样微藻反作用于 PPCPs 对其表现出一定的 去除作用,包括生物吸附、生物累积和细胞内外的生 物降解^[64]。因此微藻可影响 PPCPs 的迁移转化及 其在食物链中的毒性^[65]。如海洋舟形硅藻(Navicula incerta)对壬基酚表现出一定的生物降解和较强的生 物积累作用,因此壬基酚有可能经微藻富集向上层 食物链转移最终对高等生物及人类造成威胁[66];而 有研究报道2种淡水绿藻斜生栅藻和蛋白核小球藻 (Chlorella pyrenoidosa)对黄体酮和炔诺孕酮表现出 较强的降解转化作用,生物吸附是次要作用,生物转 化才是主要机制^[66]。微藻对 PPCPs 的生物累积可 能与后者的致毒机制有关^[67];微藻吸附 PPCPs 可能 与细胞表面的官能团结构有关,且与环境因素(如 pH、碳含量等)有关。微藻也可能通过代谢作用和 胞外酶直接作用降解 PPCPs^[68]。然而同一微藻对不 同浓度的 PPCPs 以及不同微藻对相同 PPCPs 均具 有不同程度的生物累积与生物降解特性[69]。如,蛋 白核小球藻吸附三氯生为主要去除机制,而链带藻 (Desmodesmus sp.)和斜生栅藻则主要通过生物转化 来去除三氯生^[70]。目前关于微藻吸附转化 PPCPs 的研究仍然有限,且去除机制随微藻和 PPCPs 种类 而异。

多种 PPCPs 共存时表现为联合作用,如低剂量时的协同作用,可显著增加对水生生物的不利影响。 Delorenzo 和 Fleming 等^[36]研究 2 种混合物——"辛 伐他汀+氯贝特酸"和"氟西汀+三氯生"的组合效应 时发现 2 种混合物均对杜氏盐藻均表现为毒性相加 作用。然而 PPCPs 种类复杂,其联合效应既与混合 比例有关又与具体剂量有关,基因表达差异等也决 定了毒性作用机制的差异。如,螺旋霉素与阿莫西 林混合对铜绿微囊藻呈现复杂的毒性效应,即随着 混合物中螺旋霉素比例的增加,毒性效应从拮抗转 为协同,同时 psbA、psaB 与 rbcL 表达水平的变化导 致叶绿素 a 含量的差异,mcyB 表达的差异也在基因 水平上调控了微囊藻毒素的产生量^[71]。

4 纳米材料对微藻的毒性作用与机制(Toxic effects and mechanisms of nanomaterials on microalgae)

纳米氧化物、碳纳米材料以及纳米金属等新兴 合成材料应用范围广,近年来越来越多地涌入环境 当中,由于其结构微小,能轻易进入生命体,高环境 暴露风险使得其可能对水生生态系统构成巨大潜在 的威胁^[72]。纳米材料通常粒径小于100 nm,主要包 括碳基纳米材料(如石墨烯、氧化石墨烯、单壁碳纳 米管和多壁碳纳米管等)、无机纳米材料(如纳米金 属、纳米金属氧化物和量子点等)。纳米材料最显著 的特征是其粒径大小,这是它们的理化性质与生物 活性的重要决定因素,目前已经发现多种纳米材料 可能引起有害生物学效应^[73-74]。

早在 2003 年, 就有学者在《Science》期刊上发 表了关于纳米材料毒性效应的文章。随后 2006 年, Nel 等^[75]在《Science》上就纳米材料的毒性与机理发 表了更为深入的研究成果。纳米材料对环境与人体 健康的影响开始备受关注。纳米材料作用于微藻的 研究是近几年才开始的。2013 年 Ahmad 等^[76]发现 纳米 CoFe,O4 对小球藻的生长抑制率高达 32.30% (50 µmol·L⁻¹)和 58.75% (100 µmol·L⁻¹),表明纳米 CoFe,O4 低浓度即可显著抑制小球藻的繁殖。2016 年 Chae 和 An^[77]研究了银纳米线对莱茵衣藻的毒作 用,发现20 µm长的纳米线毒性远大于10 µm。银 纳米粒子的大小对其产生溶解 Ag⁺的量有很大影 响,而 Ag⁺的存在可能直接对微藻产生毒性影响^[78]。 尺寸较大的纳米粒子无法进入细胞内,而较小的则可 能引起复杂的细胞毒性效应。总的来说,纳米颗粒可 引起藻细胞生长与光合作用抑制及脂质过氧化,且毒 性程度取决于纳米材料的性质、浓度和粒径。

纳米粒子损伤微藻主要表现在降低叶绿素含量,使细胞生成 ROS 引发脂质过氧化等自由基损伤

反应。如,纳米 CoFe,O4 能引起小球藻的剂量依赖 性氧化应激。随着纳米 CoFe₂O₄ 浓度的增加,氧化 应激响应的蛋白质含量增加,酸性磷酸酶(acid phosphatase, AP)活性增大。低浓度与高浓度纳米 $CoFe_2O_4$ 经 ROS 作用于微藻可能产生 2 种不同的 毒作用模式,较低浓度下小球藻具有较高的 ROS 清 除活性,而较高浓度下 CoFe₂O₄ 会麻痹抗氧化系统 使 ROS 清除能力丧失^[76]。2012 年 Oukarroum 等^[79] 发现,纳米银可降低小球藻和杜氏盐藻的叶绿素含 量,促使细胞产生过量 ROS;纳米银粒子可直接作 用于小球藻细胞表面,并结合成大的聚集体[79-80];而 纳米塑料珠则可通过电荷作用吸附于微藻表面[81]: 多壁碳纳米管暴露浓度大于1 mg·L⁻¹时可显著影 响杜氏盐藻的生长,随着浓度增加抑制作用增强, ROS 水平升高,其与细胞表面的直接接触可能与 PS II功能损伤有关^[82];纳米 TiO, 亦可抑制微藻的生长 与光合作用,可诱导可溶性蛋白质的合成,使细胞器 降解,减少叶绿体的数量,甚至出现质壁分离,过程中 类胡萝卜素和叶绿素 b 含量出现增加^[83]。同时,诸如 石墨烯等纳米材料还能通过吸附常量营养素,导致培 养基营养物质耗竭,对微藻产生间接毒作用^[84]。

另外,遮蔽效应和损伤类囊体膜可能是纳米材 料作用于微藻光合作用系统的主要机制。纳米 CoFe₂O₄ 附着于小球藻的细胞壁阻碍其对光的利 用,并且聚集于藻细胞内使光合作用类囊体膜严重 受损,同时降低叶绿素 a 含量进而抑制光合作用^[76]。 此外,纳米粒子还可与藻细胞表面的蛋白质发生反 应,经反应还原金属离子并重新释放,使得藻细胞出 现结构溶解、细胞膜破裂与类囊体紊乱等现象^[85-86]。

纳米材料对微藻的基因亦表现出毒作用,但作 用机制差别较大,如可能激发氧化应激导致 DNA 损伤,或破坏膜结构进入核内直接损伤 DNA 分子, 或达到特定浓度和剂量才对 DNA 有所损伤。针对 TiO₂ 对衣藻造成的氧化胁迫,有研究通过检测基因 表达量发现,TiO₂ 胁迫作用已在基因水平出现了明 显响应,SOD1、GPX、CAT 和 PTOX2 基因的表达水 平出现异常变化,呈现先激增后下降的趋势^[87]。 Ahmad 等^[76]在对纳米 CoFe₂O₄ 作用于小球藻的研 究中也发现,随着纳米 CoFe₂O₄ 浓度的增加,诱变 型谷胱甘肽 S-转移酶(mutagenic glutathione S-transferase, Mu-GST)活性持续增加,表现出潜在的遗传 毒性。该研究提示了一些纳米材料对微藻的毒作用 具有级联效应,即随着 ROS 的产生引发氧化应激进 而导致 DNA 损伤并表现为生长抑制。而 Schiavo 等^[88]研究纳米材料对杜氏盐藻的损伤作用发现, TiO₂ 破坏细胞壁后首先作用于 DNA。纳米 ZnO 与 TiO₂ 不同,前者通过在杜氏盐藻细胞壁附近的连续 离子释放产生毒作用,过程可能为首先干扰细胞分 裂,进而导致生长抑制,且对 DNA 的损伤随着 ZnO 浓度增大而增强。总之,纳米材料对微藻的毒作用 机制主要包括细胞膜完整性破坏、蛋白质氧化与变 性、氧化胁迫、基因毒性和纳米粒子中金属离子的释 放等^[89]。

5 微塑料对微藻的毒性作用与机制(Toxic effects and mechanisms of microplastics on microalgae)

微塑料(microplastics, MPs)(< 5 mm)在水生生态 环境中广泛存在,尺寸小至纳米级别,介于1~100 nm之间的塑料称为纳米级微塑料。与纳米材料类 似,纳米级微塑料体积很小,能够轻易地穿过细胞膜 进入藻细胞内部,或在藻细胞表面聚集从而引发遮 蔽效应,因此,纳米级微塑料对微藻的毒性影响不容 小觑。微塑料作为持久性有机污染物的一种,在环 境中能够稳定存在,并且逐渐由大粒径向小粒径转 变。大量证据显示,微塑料可能成为一个"长期"而 "持久"的污染问题。近年来微塑料的污染情况逐 渐加重,有研究估计到2025年海洋中塑料的积累将 增加一个数量级^[90]。

研究已发现纳米微塑料和微藻之间存在吸附作 用,吸附取决于微塑料的理化性质和微藻的形态与 生理生化特性,这种吸附会阻碍微藻的光合作用并 促进 ROS 的产生^[81]。吸附在微藻细胞表面的微塑 料可能在表面包裹甚至存在于功能区,从而限制细 胞与环境之间的能量与物质的交换或转移,并阻碍 营养物质、光、CO₂和O₂从培养基进入藻细胞内。 有害的藻代谢产物也有可能被锁定在细胞内从而扰 乱藻细胞生长^[91]。微藻培养物中微塑料的分布取决 于微藻的种类和生理状态^[92]。物理损伤和氧化应激 可能使微藻在微塑料暴露过程中产生类黄酮,并且 损伤类囊体和细胞膜^[93]。

微塑料对微藻的毒性与其粒径大小有关。如小 粒径(0.1 μm)的聚苯乙烯可抑制小球藻的光合作 用,其强度大于大粒径条件下(1.0 μm)。一般来说, 微塑料粒径越小对微藻的毒作用越显著^[93]。Sjollema等^[94]发现小粒径聚苯乙烯(0.05 μm)可显著抑制 杜氏盐藻的生长,但当粒径增加至 6 μm 时却无明 显影响。另外, Zhang 等^[91]发现聚氯乙烯微塑料 (mPVC)(平均粒径 1 µm)显著抑制微藻的生长,而聚 氯乙烯大块塑料碎片(bPVC)(平均粒径 1 mm)在考 察的浓度范围内对微藻生长并无影响。

微塑料可干扰微藻细胞的光合作用。如,纳米 塑料对微藻生长和叶绿素 a 的含量有抑制作用,随 浓度增加抑制作用增大^[95]。Mao 等^[93]研究小球藻 暴露于不同粒径的聚苯乙烯时藻细胞光合作用参数 的变化发现,初期高浓度聚苯乙烯对小球藻的光合 作用有抑制作用,且小粒径(0.1 μm)的抑制作用强 于大粒径(1.0 μm)。随着聚苯乙烯浓度的增加,对 光合参数的影响也加剧。 $F_{\rm v}/F_{\rm m}$ 在100 mg·L⁻¹聚苯 乙烯(0.1 µm)处理下的最大抑制比分别为 10 mg· L⁻¹和 50 mg·L⁻¹浓度下的 1.4 倍和 1.3 倍, 而随着暴 露时间延长,0.1 μm 聚苯乙烯(100 mg·L⁻¹)30 d 后 F_v/F_m、RC/ABS和 rETR_{max}相比对照分别升高 了 5.1%、7.2% 和 21.8%, F_o/F_v 降低了 14.6%, 而暴 露于1.0 μm 聚苯乙烯(100 mg·L⁻¹)时前三个参数分 别升高了 5.1%、6.5% 和 12.5%, F_o/F_v 降低了 14.1%。 光合参数的变化规律与生长规律基本一致,可见,微 塑料可以初期抑制而后期促进小球藻的生长,这些结 果为理解微塑料的水生态风险提供了数据支持。

微塑料作用于微藻还可以引起基因水平的改 变。Lagarde 等^[66]研究聚丙烯(PP)和高密度聚乙烯 (HDPE)微塑料对莱茵衣藻的基因表达的影响发现, PP 和 HDPE(两者粒径均超过 400 μm)在 60 d 内不 影响莱茵衣藻的生长,但参与糖生物合成的微藻相 关基因却出现了显著的过表达,HDPE 的影响尤为 突出。关于基因水平影响的研究仍十分有限,关于 微藻在微塑料胁迫时的基因表达差异与作用机制的 研究今后有待加强。

微塑料也可与其他多种污染物共存发生联合毒 性作用。Prata等^[48]研究发现在红色荧光聚乙烯微 球(1~5 μm)的存在时,普鲁卡因胺和强力霉素在低 mg·L⁻¹范围内对海洋朱氏四爿藻(*Tetraselmis chuii*) 均表现出毒作用,并且与普鲁卡因胺单独处理相比, 微塑料-普鲁卡因胺混合物作用下微藻平均生长速 率及叶绿素含量显著降低,同样微塑料-强力霉素混 合处理亦对该藻表现出明显的生长抑制,可见微塑 料存在下混合毒性比药物单独存在时对微藻的毒性 更强。而 Davarpanah 和 Guilhermino^[97]研究铜对朱 氏四爿藻的毒作用时,发现 1~5 μm 红色荧光聚乙 烯微球在 3.68 、7.36 、14.72 、29.44 和 58.88 mg·L⁻¹浓 度下与铜共存并不对其毒作用产生干扰。内分泌类 干扰物双酚 A(BPA)常用于塑料制品的生产过程,目前在许多微塑料污染物中也发现有 BPA 的存在。对于微藻转化 BPA, Nakajima 等^[98]研究发现,环境中的淡水绿藻可以将 BPA 代谢为 BPA 糖苷,而后者可以积累在藻细胞内,也可在绿藻作用下部分转化为其他糖苷。

现有的研究认为,微塑料对微藻无明显的毒性 累积效应。Zhang等^[91]研究mPVC对微藻的毒性效 应发现,微塑料不会在短时间内向微藻释放有毒物 质,其与大部分纳米材料不同对微藻没有毒性累积 效应,对光合作用的损害作用可随着暴露时间的延 长而减缓。而微藻的生物适应机制(如细胞壁的增 厚与微藻之间的均相团聚(homo-aggregation)以及微 藻微塑料之间的异相团聚(hetero-aggregation)可能 是微塑料对藻类没有毒性累积效应的潜在原因^[93]。

6 稀土元素对微藻的毒性作用与机制(Toxic effects and mechanisms of rare earth elements on microalgae)

稀土元素(rare earth elements, REEs)是周期表中 IIIB族钇和镧系元素的总称,是一类容易被忽视的 新兴污染物。最近随着 REEs 在医学、农业、移动通 信、能源和弹药等方面使用量的增加,越来越多的 REEs 进入水生态环境,对人体和生态环境构成一定 威胁。

目前,研究普遍认为不同的稀土元素对微藻的 毒性作用相似,但之间仍存在一定差异^[99]。Tai 等[100]研究发现镧系元素对单细胞微藻的毒性作用 水平相当,通过毒性大小对元素之间难以区分。而 Gonzalez 等^[101]的研究却发现,随着原子序数的增 加,镧系元素对微藻的毒性作用按照镥(Lu)>钆(Gd) >铈(Ce)依次减小。一般来说,低剂量的 REEs 可促 进微藻生长,而高剂量 REEs 则显著抑制微藻的生 长,表现为"Hormesis"即毒物兴奋效应,如,钇(Y)作 用于微藻,在叶绿素形成过程中钇是某些酶的活化 剂,同时Y可促进氮和磷的吸收,因此Y对微藻叶 绿素 a 和可溶性蛋白含量的影响具有毒物兴奋效应 特征^[102];另有报道指出,0.1~2.0 mg·L⁻¹的钕(Nd Ⅲ)能促进铜绿微囊藻的生长,而高浓度 Nd(Ⅲ)则显 著抑制微囊藻的生长^[103];较低浓度的镧(La)和 Ce 则对微囊藻的生长具有促进作用,在高浓度时则表 现抑制作用,但抑制程度有差异^[104]。低剂量 La、Gd 和 Y 混合作用于牟氏角毛藻和球等鞭金藻时,混合 与单一 REEs 在低浓度时均可促进藻体生长,但最 佳促藻浓度不同^[105-106]。对藻细胞膜结构的影响方 面,REEs 可影响细胞中的中性脂质组成,多不饱 和脂肪酸降低,饱和脂肪酸增加^[99]。干扰 Ca(II) 的代谢及破坏细胞膜也是 REEs 对微藻的毒作用 机制之一^[107-108]。

REEs 诱导微藻细胞发生氧化应激反应是其致 毒作用的重要机制之一。如,低浓度钇可使藻细胞 中 SOD 活性提高,减少脂质过氧化产物 MDA 含 量,而高浓度钇则降低细胞 SOD 活性导致 MDA 含 量迅速增加^[102];低浓度 Nd(III)胁迫下,铜绿微囊藻 细胞内叶绿素 a 与可溶性蛋白含量及 CAT 活性均 增加,而高浓度处理组中细胞膜脂过氧化严重, MDA 含量激增,CAT 酶活性降低,藻细胞自身防御 系统遭到破坏,氧化还原状态失衡,微囊藻生长受到 抑制^[107]。

REEs 作用于微藻光合作用系统,可通过影响光 合色素发挥作用^[99,109],从而导致藻细胞组成的 C/P、 N/P 和 C/N 比率发生变化[110]。REEs 影响藻细胞光 合色素含量的潜在机制可能是其促进了藻体对 N 和 P 的吸收,诱发了叶绿素前体物大量合成,同时 REEs 还可能是叶绿素形成过程中某些酶的活化剂, 在叶绿素形成过程中起到了间接作用[102,107,111]。王 学等^[112]研究认为叶绿素 a 含量的变化主要是由于 REEs 影响了原叶绿素酸酯还原酶的活性和氨基-γ-酮戊酸的合成。一定浓度的 REEs 可增加藻细胞中 C/P、N/P和 C/N比率,该现象可能与低剂量 REEs 促进了微藻同化二氧化碳与氮的吸收有一定关系。 Rubisco(ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase)被称为双功能酶,表现出羧化酶和氧化酶活 性,对光合作用有重要影响。刘超^[113]研究发现一定 浓度的 La(Ⅲ)、Ce(Ⅲ)和 Nd(Ⅲ)可诱导植物的 Rubisco-Rubisco 活化酶超复合体产生,从而大大加强 Rubisco 的羧化活性,提高光合碳同化能力;Hong^[114] 发现低剂量 La(Ⅲ)和 Nd(Ⅲ)可诱导 Rubisco 与其活 化酶形成中间复合物。同时,杨革和孔庆娥[115]研究 隐甲藻发现,La(Ⅲ)和 Nd(Ⅲ)可促进其固氮酶的活 性。此外,随着藻细胞生长至稳定期增长速度的减 缓,经不同剂量 REEs 处理的藻细胞中 P 含量的变 化不显著[110]。

反过来,微藻也反作用于稀土元素,表现出一定的吸收和富集的能力。Birungi等^[116]研究微藻细胞对 La 的吸附和解吸,发现链带藻(Desmodesmus

multivariabilis)吸附 La 的效率最高,其最大吸附容量为 100 mg·g⁻¹。在初始浓度为 100 mg·L⁻¹时,链带 藻对 La 的解吸效率可达到初始浓度的 90.92%,若 用于富集稀土元素,该藻是优选生物之一。

7 小结(Summary)

环境中各种新兴污染物不断出现,研究人员正 积极努力开展针对新兴污染物的风险评价和控制方 面的工作。但是无论在科学研究层面,还是在风险 控制与管理层面上,做好新兴污染物的环境暴露、作 用影响与毒性分析都是危害评估和生态风险评价的 基础。微藻是地球上生长最快的自养生物,其光合 作用为地球生产了约1/2 的氧气^[117],同时作为地球 上最重要的初级生产者之一,将大量的二氧化碳固 定用于生产各种有机碳化合物,肩负着为其他生物 的生存与发展提供物质与能量基础的重要使命,因 此,研究新兴污染物对微藻的毒性作用与机制十分 必要,不仅对新兴污染物的生态风险研究有重要意 义,同时对开发基于微藻的新兴污染物毒性检测技 术有重要理论参考价值。

目前,新兴污染物对微藻的毒性影响具体表现 在影响微藻的种间关系、细胞生长与结构、胞内氧化 还原状态、干扰细胞内抗氧化系统、光合作用过程、 基因表达及微藻对污染物的吸收与降解转化等方 面。本文介绍了多种新兴污染物,其中 PFCs 对微 藻的毒作用与机制仍不深入,主要是氧化应激反应 方面有一些报道,对微藻种群和基因层面的影响有 待深入探究。PFCs长期持久地存在于水环境中,其 与其他多种污染物的联合作用可能具有持续深远的 危害,应当予以重视。PAHs 对微藻的毒作用与机制 研究较少,目前主要集中研究了微藻如何去除 PAHs 及其机制,因此,今后应当加强其对微藻种间关系、 微藻抗氧化系统与基因表达等方面的研究,特别关 注新型多环芳烃类污染物。对于 PPCPs 由于其种 类繁多,目前针对微藻的毒作用研究主要集中在抗 生素上,针对其他类型 PPCPs 的研究有待加强。另 外,PPCPs 在水环境中长期痕量存在,需关注低浓度 PPCPs 的长期污染对微藻的毒性效应乃至对水生生 态系统的影响。现已发现纳米材料及微塑料对微藻 的毒作用与其浓度与粒径有关,而这2类污染物对 微藻种间关系及藻细胞基因表达方面的影响研究却 十分有限亟待加强,对藻光合作用的影响机制亦不 够全面。REEs 对微藻的毒性研究主要集中在对光 合作用的影响方面,对基因表达的影响以及微藻吸

收、富集和代谢 REEs 的研究均涉及较少。

总之,新兴污染物对微藻的毒作用与机制的研 究仍不系统,尚不清晰,毒性效应及其生态风险也未 能准确判定,今后可以考虑加强以下几个方面的研 究:(1)不仅开展微藻暴露于新兴污染物的场景模拟 研究,更应重视实际暴露研究,在此过程中探明新兴 污染物在水/微藻、水/颗粒/微藻、水/底质/微藻等多 介质环境中的迁移转化行为与赋存形态变化,分析 新兴污染物的生物可利用性,并解析新兴污染物对 微藻的实际暴露水平;(2)开展微藻对新兴污染物的 降解转化行为研究,探明暴露后微藻代谢通路水平、 信号通路水平的变化与机制,更为准确地评估新兴 污染物对微藻可能带来的毒性效应,尤其关注对微 藻增殖与固碳产氧能力的影响;(3)微藻在地球上无 处不在,是生态系统中重要的初级生产者,包括氧气 在内为其他生物提供了大量用于生存与繁衍所需的 物质与能量,新兴污染物对微藻生长及其群落的干 扰可能对整个生态系统造成巨大风险,因此,建议将 微藻列为优先检测生物类群,研究并开发适用于不 同环境介质(包括不同水环境)的新兴污染物微藻毒 性快速检测技术。

致谢:感谢中国科学院生态环境研究中心魏东斌研究员在文 章小结修改中给予的帮助;感谢美国佐治亚理工大学土木与 环境工程学院谢兴助理教授对本文英文摘要修改的帮助。

通讯作者简介:洪喻(1982—),女,环境科学与工程博士,教授,主要研究方向为环境和生态毒理学、污染控制与资源化利用、环境功能材料,发表 SCI 收录的期刊论文 33 篇。

参考文献(References):

- Richardson S D. Environmental mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues [J]. Analytical Chemistry, 2002, 74(12): 2719-2742
- [2] Petrović M, Gonzalez S, Barceló D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22(10): 18-26
- [3] 吕小明. 典型新兴环境污染物的研究进展[J]. 中国环境监测, 2012, 28(4): 118-123
 Lv X M. Research progress of endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) [J]. Environmental Monitoring in China, 2012, 28(4): 118-123 (in Chinese)
- [4] 杨红莲,袭著革,闫峻,等.新型污染物及其生态和环

41

境健康效应[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(1): 28-34

Yang H L, Xi Z G, Yan J, et al. Ecological and environmental health effects of emerging contaminant of concern [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2009, 4(1): 28-34 (in Chinese)

- [5] Richardson S D, Ternes T A. Water analysis: Emerging contaminants and current issues [J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(1): 398-428
- [6] Sharma B M, Becanova J, Scheringer M, et al. Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India [J]. Science of the Total Environment, 2019, 646: 1459-1467
- [7] Zahn D, Fromel T, Knepper T P. Halogenated methanesulfonic acids: A new class of organic micropollutants in the water cycle [J]. Water Research, 2016, 101: 292-299
- [8] Gwenzi W, Mangori L, Danha C, et al. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of hightechnology rare earth elements as emerging contaminants [J]. Science of the Total Environment, 2018, 636: 299-313
- [9] Latala A, Nedzi M, Stepnowski P. Acute toxicity assessment of perfluorinated carboxylic acids towards the Baltic microalgae [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2009, 28(2): 167-171
- Xu D, Chen X, Shao B. Oxidative damage and cytotoxicity of perfluorooctane sulfonate on *Chlorella vulgaris* [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2017, 98(1): 127-132
- [11] Ding G, Wouterse M, Baerselman R, et al. Toxicity of polyfluorinated and perfluorinated compounds to lettuce (*Lactuca sativa*) and green algae (*Pseudokirchneriella subcapitata*) [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2012, 62(1): 49-55
- [12] Xu D, Li C, Chen H, et al. Cellular response of freshwater green algae to perfluorooctanoic acid toxicity [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013, 88: 103-107
- [13] Liu W, Zhang Y B, Quan X, et al. Effect of perfluorooctane sulfonate on toxicity and cell uptake of other compounds with different hydrophobicity in green alga [J]. Chemosphere, 2009, 75(3): 405-409
- [14] Boltes K, Rosal R, Garcia-Calvo E. Toxicity of mixtures of perfluorooctane sulphonic acid with chlorinated chemicals and lipid regulators [J]. Chemosphere, 2012, 86(1): 24-29
- [15] Rosal R, Rodea-Palomares I, Boltes K, et al. Ecotoxicological assessment of surfactants in the aquatic environment: Combined toxicity of docusate sodium with chlorinated pollutants [J]. Chemosphere, 2010, 81(2): 288-293
- [16] Boudreau T M, Sibley P K, Mabury S A, et al. Laborato-

ry evaluation of the toxicity of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on *Selenastrum capricornutum, Chlorella vulgaris, Lemna gibba, Daphnia magna,* and *Daphnia pulicaria* [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2003, 44(3): 307-313

- [17] 毕蓉. 多环芳烃-蒽对两种海洋微藻的种群增长和种间 竞争影响的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009: 35-45
 Bi R. Effects of anthracene on the population growth and interspecific competition between two species of marine microalgae under controlled laboratory conditions [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009: 35-45 (in Chinese)
- [18] 周立明, 孟祥红, 肖慧, 等. 3 种多环芳烃和 UV-B 辐射 对 3 种赤潮微藻生长的作用[J]. 武汉大学学报:理学版, 2006, 52(6): 773-777
 Zhou L M, Meng X H, Xiao H, et al. Interactive studies of three kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons and UV-B radiation on the growth of three species of red tide microalgae [J]. Journal of Wuhan University: Natural Science Edition, 2006, 52(6): 773-777 (in Chinese)
- [19] Croxton A N, Wikfors G H, Schulterbrandt-Gragg R D. The use of flow cytometric applications to measure the effects of PAHs on growth, membrane integrity, and relative lipid content of the benthic diatom, *Nitzschia brevirostris* [J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 91(1): 160-165
- [20] 王亚, 王仁君, 孙晓伟, 等. 蔥和 UV-B 辐射对米氏凯伦 藻生长的影响[J]. 生物学通报, 2009, 44(12): 44-46
- [21] 洪有为,袁东星. 典型多环芳烃对红树林区硅藻的毒 性效应[J]. 海洋环境科学, 2008, 27(4): 338-342
 Hong Y W, Yuan D X. Toxic effect of typical polycyclic aromatics hydrocarbons on diatoms in mangrove area [J]. Marine Environmental Science, 2008, 27(4): 338-342 (in Chinese)
- [22] Lei A P, Hu Z L, Wong Y S, et al. Antioxidant responses of microalgal species to pyrene [J]. Journal of Applied Phycology, 2006, 18(1): 67-78
- [23] Lei A P, Wong Y S, Tam N F Y. Removal of pyrene by different microalgal species [J]. Water Science and Technology, 2002, 46(11-12): 195-201
- [24] Wang P, Luo L, Ke L, et al. Combined toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals to biochemical and antioxidant responses of free and immobilized *Selenastrum capricornutum* [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013, 32(3): 673-683
- [25] Pérez P, Fernández E, Beiras R. Use of fast repetition rate fluorometry on detection and assessment of PAH toxicity on microalgae [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2009, 209(1-4): 345-356
- [26] 唐学玺, 王明, 张珺, 等. 多环芳烃在赤潮微藻光合作 用中所起作用的研究[J]. 中国海洋大学学报, 2014, 44

(10): 80-85

Tang X X, Wang M, Zhang J, et al. Study on the effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on the photosythesis in red tide microalgae [J]. Journal of Ocean University of China, 2014, 44(10): 80-85 (in Chinese)

- [27] Lei A P, Wong Y S, Tam N F. Pyrene-induced changes of glutathione-S-transferase activities in different microalgal species [J]. Chemosphere, 2003, 50: 293-301
- [28] Ke L, Luo L, Wang P, et al. Effects of metals on biosorption and biodegradation of mixed polycyclic aromatic hydrocarbons by a freshwater green alga *Selenastrum capricornutum* [J]. Bioresource Technology, 2010, 101 (18): 6961-6972
- [29] 贾汭婵. 新月柱鞘藻对沉积物中多环芳烃的耐受性和 修复作用[D]. 天津: 天津大学, 2016: 63-64
 Jia R C. Tolerance and remedial function of *Cylindrotheca closterium* to polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments [D]. Tianjin: Tianjin University, 2016: 63-64 (in Chinese)
- [30] 丁艳萍. 多环芳烃和表面活性剂及其联合毒性对青岛 大扁藻的影响[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2012: 25-30
 Ding Y P. The effect of PAHs and surfactants combined pollution system on the *Platymonas helgolandica* [D].Qufu: Qufu Normal University, 2012: 25-30 (in Chinese)
- [31] Yu F, Ge F, Zhou W, et al. Subcellular distribution of fluoranthene in *Chlorella vulgaris* with the presence of cetyltrimethylammonium chloride [J]. Chemosphere, 2013, 90 (3): 929-935
- [32] 黄健, 韩德婷, 唐学玺, 等. 多环芳烃对 2 种海洋微藻的 联合毒性效应研究[J]. 青岛海洋大学学报, 2003, 33(1): 71-74
 Huang J, Han D T, Tang X X, et al. Study on the toxic coeffect of polycyclic aromatics hydrocarbons on two kinds of marine microalgae [J]. Journal of Ocean Univer-

sity of Qingdao, 2003, 33(1): 71-74 (in Chinese)

- [33] Melin C, Egneus H. Effects of di-n-butyl phthalate on growth and photosynthesis in algae and on isolated organelles from higher plants [J]. Physiologia Plantarum, 1983, 59(3): 461-466
- [34] 何瑞. 邻苯二甲酸二丁酯对海洋微藻生长的影响及机制[D]. 广州: 暨南大学, 2014: 46
 He R. Effects and mechanisms of DBP on the growth of marine microalgae [D]. Guangzhou: Jinan University, 2014: 46 (in Chinese)
- [35] Khalil N, Chen A, Lee M. Endocrine disruptive compounds and cardio-metabolic risk factors in children [J]. Current Opinion in Pharmacology, 2014, 19: 120-124
- [36] Delorenzo M E, Fleming J. Individual and mixture effects of selected pharmaceuticals and personal care products on the marine phytoplankton species *Dunaliella tertiolecta* [J].

Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, 54(2): 203-210

- [37] Jarvis A L, Bernot M J, Bernot R J. The effects of the psychiatric drug carbamazepine on freshwater invertebrate communities and ecosystem dynamics [J]. Science of the Total Environment, 2014, 496: 461-470
- [38] Xin X, Huang G, Liu X, et al. Molecular toxicity of triclosan and carbamazepine to green algae *Chlorococcum* sp.: A single cell view using synchrotron-based Fourier transform infrared spectromicroscopy [J]. Environmental Pollution, 2017, 226: 12-20
- [39] 朱术超, 刘滨扬, 陈本亮, 等. 3 种药物及个人护理品对 斜生栅藻生长及光系统 II 的影响[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2014, 53(1): 121-126
 Zhu S C, Liu B Y, Chen B L, et al. Effects of three pharmaceuticals and personal care products on growth and photosystem II in *Scenedesmus obliquus* [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2014, 53(1): 121-126 (in Chinese)
- [40] Pan X, Zhang D, Chen X, et al. Effects of levofloxacin hydrochloride on photosystem II activity and heterogeneity of *Synechocystis* sp [J]. Chemosphere, 2009, 77 (3): 413-418
- [41] Tamura I, Yasuda Y, Kagota K I, et al. Contribution of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) to whole toxicity of water samples collected in effluent-dominated urban streams [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 144: 338-350
- [42] Harada A, Komori K, Nakada N, et al. Biological effects of PPCPs on aquatic lives and evaluation of river waters affected by different wastewater treatment levels [J]. Water Science and Technology, 2008, 58(8): 1541-1546
- [43] Bácsi I, Deli J, Gonda S, et al. Non-steroidal anti-inflammatory drugs initiate morphological changes but inhibit carotenoid accumulation in *Haematococcus pluvialis* [J]. Algal Research, 2018, 31: 1-13
- [44] Yamagishi T, Horie Y, Tatarazako N. Synergism between macrolide antibiotics and the azole fungicide ketoconazole in growth inhibition testing of the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. Chemosphere, 2017, 174: 1-7
- [45] Petersen K, Heiaas H H, Tollefsen K E. Combined effects of pharmaceuticals, personal care products, biocides and organic contaminants on the growth of *Skeletonema pseudocostatum* [J]. Aquatic Toxicology, 2014, 150: 45-54
- [46] Bi R, Zeng X, Mu L, et al. Sensitivities of seven algal species to triclosan, fluoxetine and their mixtures [J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 15361
- [47] Johnson D J, Sanderson H, Brain R A, et al. Toxicity and hazard of selective serotonin reuptake inhibitor antidepressants fluoxetine, fluvoxamine, and sertraline to algae [J].

Ecotoxicology and Environmental Safety, 2007, 67 (1): 128-139

- [48] Prata J C, Lavorante B, Montenegro B S M M, et al. Influence of microplastics on the toxicity of the pharmaceuticals procainamide and doxycycline on the marine microalgae *Tetraselmis chuii* [J]. Aquatic Toxicology, 2018, 197: 143-152
- [49] Nie X P, Wang X, Chen J F, et al. Response of the freshwater alga *Chlorella vulgaris* to trichloroisocyanuric acid and ciprofloxacin [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(1): 168-173
- [50] Halling-Sørensen B, Holten Lützhøft H C, Andersen H R, et al. Environmental risk assessment of antibiotics: Comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin [J]. Antimicrobial Chemotherapy, 2000, 46(90001): 53-58
- [51] Magdaleno A, Saenz M E, Juárez A B, et al. Effects of six antibiotics and their binary mixtures on growth of *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 113: 72-78
- [52] Lützhøft H C H, Halling-Sørensen B, Jørgensen S E. Algal toxicity of antibacterial agents applied in Danish fish farming [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1999, 36(1): 1-6
- [53] Carusso S, Juarez A B, Moretton J, et al. Effects of three veterinary antibiotics and their binary mixtures on two green alga species [J]. Chemosphere, 2018, 194: 821-827
- [54] Ando T, Nagase H, Eguchi K, et al. A novel method using cyanobacteria for ecotoxicity test of veterinary antimicobial agents [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2007, 26(4): 601-606
- [55] Andreozzi R, Canterino M, Giudice R L, et al. Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation [J]. Water Research, 2006, 40(3): 630-638
- [56] Halling-Sørensen B. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming [J]. Chemosphere, 2000, 40(7): 731-739
- [57] Van der Grinten E, Pikkemaat M G, Van den Brandhof E J, et al. Comparing the sensitivity of algal, cyanobacterial and bacterial bioassays to different groups of antibiotics [J]. Chemosphere, 2010, 80(1): 1-6
- [58] Lanzky P F, Halling-Sørensen B. The toxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms [J]. Chemosphere, 1997, 35(11): 2553-2561
- [59] 李义刚. 三氯生、布洛芬和氯化镉对羊角月牙藻的毒 性效应[D]. 广州: 暨南大学, 2013: 64
 Li Y G. Toxic effects of triclosan, ibuprofen and cadmium chloride to *Selenastrum capricornutum* [D]. Guangzhou: Jinan University, 2013: 64 (in Chinese)
- [60] Zhang W, Zhang M, Lin K, et al. Eco-toxicological effect

of carbamazepine on *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella pyrenoidosa* [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2012, 33(2): 344-352

- [61] Yang W, Tang Z, Zhou F, et al. Toxicity studies of tetracycline on *Microcystis aeruginosa* and *Selenastrum capricornutum* [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2013, 35(2): 320-324
- [62] Nie X P, Liu B Y, Yu H J, et al. Toxic effects of erythromycin, ciprofloxacin and sulfamethoxazole exposure to the antioxidant system in *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. Environmental Pollution, 2013, 172: 23-32
- [63] Liu B Y, Nie X P, Liu W Q, et al. Toxic effects of erythromycin, ciprofloxacin and sulfamethoxazole on photosynthetic apparatus in *Selenastrum capricornutum* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2011, 74(4): 1027-1035
- [64] Xiong J Q, Kurade M B, Jeon B H. Can microalgae remove pharmaceutical contaminants from water? [J]. Trends in Biotechnology, 2018, 36(1): 30-44
- [65] Bai X, Acharya K. Removal of trimethoprim, sulfamethoxazole, and triclosan by the green alga *Nannochloris* sp [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 315: 70-75
- [66] Liu Y, Guan Y, Gao Q, et al. Cellular responses, biodegradation and bioaccumulation of endocrine disrupting chemicals in marine diatom *Navicula incerta* [J]. Chemosphere, 2010, 80(5): 592-599
- [67] Ding T, Lin K, Yang M, et al. Biodegradation of triclosan in diatom *Navicula* sp.: Kinetics, transformation products, toxicity evaluation and the effects of pH and potassium permanganate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 344: 200-209
- [68] Norvill Z N, Shilton A, Guieysse B. Emerging contaminant degradation and removal in algal wastewater treatment ponds: Identifying the research gaps [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 313: 291-309
- [69] Ji M K, Kabra A N, Choi J, et al. Biodegradation of bisphenol A by the freshwater microalgae *Chlamydomonas mexicana* and *Chlorella vulgaris* [J]. Ecological Engineering, 2014, 73: 260-269
- [70] Wang S, Poon K, Cai Z. Removal and metabolism of triclosan by three different microalgal species in aquatic environment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 342: 643-650
- [71] Liu Y, Zhang J, Gao B, et al. Combined effects of two antibiotic contaminants on *Microcystis aeruginosa* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 279: 148-155
- [72] 郐安琪,赵伟华,李青云,等.典型污染物对藻类生态 毒性效应研究进展[J].长江科学院院报,2015,32(6): 100-109

Kuai A Q, Zhao W H, Li Q Y, et al. Research advances in

ecotoxicological effects of typical pollutants on algae [J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2015, 32(6): 100-109 (in Chinese)

- [73] Peralta-Videa J R, Zhao L, Lopez-Moreno M L, et al. Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008-2010 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 1-15
- [74] Adams L K, Lyon D Y, Alvarez P J. Comparative ecotoxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions [J]. Water Research, 2006, 40(19): 3527-3532
- [75] Nel A. Toxic potential of materials at the nanolevel [J]. Science, 2006, 311(5761): 622-627
- [76] Ahmad F, Yao H, Zhou Y, et al. Toxicity of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanobeads in *Chlorella vulgaris*: Interaction, adaptation and oxidative stress [J]. Chemosphere, 2015, 139: 479-485
- [77] Chae Y, An Y J. Toxicity and transfer of polyvinylpyrrolidone-coated silver nanowires in an aquatic food chain consisting of algae, water fleas, and zebrafish [J]. Aquatic Toxicology, 2016, 173: 94-104
- [78] Sendra M, Yeste M P, Gatica J M, et al. Direct and indirect effects of silver nanoparticles on freshwater and marine microalgae (*Chlamydomonas reinhardtii* and *Phaeodactylum tricornutum*) [J]. Chemosphere, 2017, 179: 279-289
- [79] Oukarroum A, Bras S, Perreault F, et al. Inhibitory effects of silver nanoparticles in two green algae, *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella tertiolecta* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 78: 80-85
- [80] Klaine S J, Alvarez P J J, Batley G E, et al. Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(9): 1825-1851
- [81] Bhattacharya P, Lin S, Turner J P, et al. Physical adsorption of charged plastic nanoparticles affects algal photosynthesis [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(39): 16556-16561
- [82] Wei L, Thakkar M, Chen Y, et al. Cytotoxicity effects of water dispersible oxidized multiwalled carbon nanotubes on marine alga, *Dunaliella tertiolecta* [J]. Aquatic Toxicology, 2010, 100(2): 194-201
- [83] Chen L, Zhou L, Liu Y, et al. Toxicological effects of nanometer titanium dioxide (nano-TiO₂) on *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 84: 155-162
- [84] Zhao J, Cao X, Wang Z, et al. Mechanistic understanding toward the toxicity of graphene-family materials to freshwater algae [J]. Water Research, 2017, 111: 18-27
- [85] Gong N, Shao K, Feng W, et al. Biotoxicity of nickel oxide nanoparticles and bio-remediation by microalgae

Chlorella vulgaris [J]. Chemosphere, 2011, 83(4): 510-516

- [86] Wang Z, Li J, Zhao J, et al. Toxicity and internalization of CuO nanoparticles to prokaryotic alga *Microcystis aeruginosa* as affected by dissolved organic matter [J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45(14): 6032-6040
- [87] Wang J, Zhang X, Chen Y, et al. Toxicity assessment of manufactured nanomaterials using the unicellular green alga *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Chemosphere, 2008, 73(7): 1121-1128
- [88] Schiavo S, Oliviero M, Miglietta M, et al. Genotoxic and cytotoxic effects of ZnO nanoparticles for *Dunaliella tertiolecta* and comparison with SiO₂ and TiO₂ effects at population growth inhibition levels [J]. Science of the Total Environment, 2016, 550: 619-627
- [89] 程艳红, 陈金媛, 李何荣, 等. 纳米材料的水生毒性研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2014, 31(4): 371-376 Cheng Y H, Chen J Y, Li H R, et al. Aquatic toxicity of nanomaterials: A review of recent studies [J]. Journal of Environment and Health, 2014, 31(4): 371-376 (in Chinese)
- [90] Jambeck J R, Geyer R, Wilcox C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean [J]. Science, 2015, 347 (6223): 768-771
- [91] Zhang C, Chen X, Wang J, et al. Toxic effects of microplastic on marine microalgae *Skeletonema costatum*: Interactions between microplastic and algae [J]. Environmental Pollution, 2017, 220(Pt B): 1282-1288
- [92] Long M, Paul-Pont I, Hegaret H, et al. Interactions between polystyrene microplastics and marine phytoplankton lead to species-specific hetero-aggregation [J]. Environmental Pollution, 2017, 228: 454-463
- [93] Mao Y, Ai H, Chen Y, et al. Phytoplankton response to polystyrene microplastics: Perspective from an entire growth period [J]. Chemosphere, 2018, 208: 59-68
- [94] Sjollema S B, Redondo-Hasselerharm P, Leslie H A, et al. Do plastic particles affect microalgal photosynthesis and growth? [J]. Aquatic Toxicology, 2016, 170: 259-261
- [95] Besseling E, Wang B, Lurling M, et al. Nanoplastic affects growth of *S. obliquus* and reproduction of *D. magna* [J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48 (20): 12336-12343
- [96] Lagarde F, Olivier O, Zanella M, et al. Microplastic interactions with freshwater microalgae: Hetero-aggregation and changes in plastic density appear strongly dependent on polymer type [J]. Environmental Pollution, 2016, 215: 331-339
- [97] Davarpanah E, Guilhermino L. Single and combined effects of microplastics and copper on the population growth of the marine microalgae *Tetraselmis chuii* [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2015, 167: 269-275

- [98] Nakajima N, Teramoto T, Kasai F, et al. Glycosylation of bisphenol A by freshwater microalgae [J]. Chemosphere, 2007, 69(6): 934-941
- [99] Goecke F, Vítová M, Lukavský J, et al. Effects of rare earth elements on growth rate, lipids, fatty acids and pigments in microalgae [J]. Phycological Research, 2017, 65 (3): 226-234
- [100] Tai P, Zhao Q, Su D, et al. Biological toxicity of lanthanide elements on algae [J]. Chemosphere, 2010, 80(9): 1031-1035
- [101] Gonzalez V, Vignati D A, Pons M N, et al. Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms [J]. Environmental Pollution, 2015, 199: 139-147
- [102] Wang Y J, Li Y W, Luo X Y, et al. Effects of yttrium and phosphorus on growth and physiological characteristics of *Microcystis aeruginosa* [J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(7): 781-788
- [103] 余游, 冉奎林, 王应军, 等. 钕对铜绿微囊藻生长及生理特性的影响[J]. 现代农业科技, 2011, 17: 239-241
 Yu Y, Ran K L, Wang Y J, et al. Effects of neodymium on the growth and physiological characteristics of *Microcystic aeruginosa* [J]. Modern Agricultural Sciences and Technology, 2011, 17: 239-241 (in Chinese)
- [104] 葛新华, 储昭升, 金相灿, 等. 外源性稀土 La 和 Ce 对 几种淡水微藻生长影响的研究[J]. 环境科学研究, 2004, 17(S1): 66-69

Ge X H, Chu S S, Jin X C, et al. Effects of external rareearth lanthanum and cerium on growth gharacteristics of algae in fresh water [J]. Research of Environmental Sciences, 2004, 17(S1): 66-69 (in Chinese)

- [105] 曲克明, 袁有宪, 辛福言. 轻、中和重稀土元素对牟氏 角毛藻的促生长作用[J]. 水产学报, 1998, 22(S1): 31-35 Qu K M, Yuan Y X, Xin F Y. Enhancement of three rare earth elements on reproduction of *Chaetoceros mulleri* [J]. Journal of Fisheries of China, 1998, 22(S1): 31-35 (in Chinese)
- [106] 曲克明, 袁有宪, 辛福言. 轻、中和重稀土元素对球等 鞭金藻的促生长作用[J]. 中国水产科学, 1998, 5(4): 42-47

Qu K M, Yuan Y X, Xin F Y. Enhancement of 3 rare earth elements to *Isochrysis galbana* [J]. Journal of Fishery Sciences of China, 1998, 5(4): 42-47 (in Chinese)

[107] 王应军, 钧伍, 金航标, 等. 钕对铜绿微囊藻生长及生 理特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(7): 1261-1267 Wang Y J, Jun W, Jin H B, et al. Effects of neodymium on the growth and physiological characteristics of *Microcystis aeruginosa* [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(7): 1261-1267 (in Chinese)

- [108] Joonas E, Aruoja V, Olli K, et al. Potency of (doped) rare earth oxide particles and their constituent metals to inhibit algal growth and induce direct toxic effects [J]. Science of the Total Environment, 2017, 593-594: 478-486
- [109] Rezanka T, Kaineder K, Mezricky D, et al. The effect of lanthanides on photosynthesis, growth, and chlorophyll profile of the green alga *Desmodesmus quadricauda* [J]. Photosynthesis Research, 2016, 130(1-3): 335-346
- [110] Shen F, Wang L, Zhou Q, et al. Effects of lanthanum on *Microcystis aeruginosa*: Attention to the changes in composition and content of cellular microcystins [J]. Aquatic Toxicology, 2018, 196: 9-16
- [111] 廖铁军, 黄云, 苏彬彦. 稀土对菠菜产量、品质的作用 及生理效应研究[J]. 稀土, 1992, 13(2): 62-64
- [112] 王学, 施国新, 徐勤松, 等. 镧、铈及重金属元素铬、锌对竹叶眼子菜的毒害作用[J]. 中国稀土学报, 2004, 22 (5): 682-686
 Wang X, Shi G X, Xu Q S, et al. Toxic effects of lanthanum, cerium, chromium and zinc on *Potamogeton malaianus* [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004, 22(5): 682-686 (in Chinese)
- [113] 刘超. 稀土元素的理化特性与光合作用的关系及其作 用机制[D]. 苏州: 苏州大学, 2010: 18-21 Liu C. The relationships between physico-chemical characteristics of rare earth elements and photosynthesis as well as their underlying mechanisms [D]. Suzhou: Suzhou University, 2010: 18-21 (in Chinese)
- [114] Hong F S. Formation of complexes of Rubisco-Rubisco activase from La³⁺, Ce³⁺ treatment spinach [J]. Science in China Series B Chemistry, 2005, 48(1): 67-74
- [115] 杨革, 孔庆娥. 镧与钕对隐甲藻的生长、DHA 合成及固 氮活性的影响[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(S1): 168-170
- [116] Birungi Z S, Chirwa E M N, Botai O J. Competitive adsorption in a ternary system of toxic metals and rare earth elements using *Desmodesmus multivariabilis*: Empirical and kinetic modelling [J]. Journal of Applied Phycology, 2017, 29(6): 2899-2910
- [117] Field C B, Behrenfeld M J, Randerson J T, et al. Primary production of the biosphere: Integrating terrestrial and oceanic components [J]. Science, 1998, 281(5374): 237-240