

DOI:10.7524/AJE.1673-5897.20230710002

希日古丽·麦木提敏, 土玛日斯·木合塔尔, 王云, 等. 纳米塑料对硫酸铜抑制铜绿微囊藻生长的影响作用[J]. 生态毒理学报, 2024, 19(2): 359-366 Mamtimin X, Muhtar T, Wang Y, et al. Effects of CuSO₄ on Cyanobacterium (*Microcystis aeruginosa*) in presence of nanoplastics [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2024, 19(2): 359-366 (in Chinese)

纳米塑料对硫酸铜抑制铜绿微囊藻生长的影响作用

希日古丽·麦木提敏,土玛日斯·木合塔尔,王云,努扎艾提·艾比布*

新疆师范大学化学化工学院,乌鲁木齐 830054 收稿日期:2023-07-10 录用日期:2023-10-30

摘要:研究了水环境中聚苯乙烯(PS)纳米塑料的共存对应急杀藻剂 CuSO₄ 抑制铜绿微囊藻的影响作用。带不同基团 3 种聚苯乙烯纳米塑料单独处理和 CuSO₄+纳米塑料共存情况下,通过测定藻密度、叶绿素 a (Chl a)含量、丙二醛(MDA)含量以及超氧化物歧化酶(SOD)活性,研究了聚苯乙烯纳米塑料与 Cu²⁺对铜绿微囊藻生长抑制的作用机制。结果表明,PS-COOH,PS、PS-NH₂ 这 3 种纳米塑料均能缓解 CuSO₄ 对藻细胞胁迫。与空白对照组(CK)相比,CuSO₄、PS-COOH+CuSO₄,PS+CuSO₄和 PS-NH₂ 达 3 种纳米塑料均能缓解 CuSO₄ 对藻细胞胁迫。与空白对照组(CK)相比,CuSO₄、PS-COOH+CuSO₄,PS+CuSO₄和 PS-NH₂+CuSO₄ 暴露后藻密度分别抑制了 42%、7%、5%、36%,Chl a 含量降低了 55%、6%、7%和45%,说明 PS-NH₂ 与 CuSO₄ 共同暴露对藻细胞生长和叶绿素合成的抑制作用与其他 2 种纳米塑料更为显著。相应地,PS-COOH+PS 这 2 种纳米塑料显著缓解了 CuSO₄ 对藻细胞内 MDA 含量、SOD 活性的胁迫。与空白对照相比,PS-COOH+CuSO₄和 PS+CuSO₄ 处理组 MDA 含量和 SOD 活性分别增加了 31%、35%和7%、5%,而 CuSO₄和 PS-NH₂+CuSO₄处理后 MDA 含量和 SOD 活性分别增加了 99%、66%和22%、5%。同样的,除了 PS-NH₂外,其他 2 种纳米塑料均能显著降低在 CuSO₄处理蓝藻水华过程中铜绿微囊藻 胞外藻毒素(MCs)的释放。以上结果表明,带不同基团 PS 纳米塑料的共存在不同程度上影响 CuSO₄ 的除藻效率。 关键词:纳米塑料;CuSO₄;铜绿微囊藻;联合作用

文章编号: 1673-5897(2024)2-359-08 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Effects of CuSO₄ on Cyanobacterium (*Microcystis aeruginosa*) in Presence of Nanoplastics

Xirigul Mamtimin, Tumaris Muhtar, Wang Yun, Nuzahat Habibul*
Institute of Chemistry and Chemical Technology, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China
Received 10 July 2023 accepted 30 October 2023

Abstract: In this study, we explored the effects of $CuSO_4$ on a toxigenic strain of Cyanobacterium (*Microcystis aeruginosa*) in the presence of polystyrene nanoplastics (PS NPs). We investigated the individual impact of three different functionalized PS NPs (PS-COOH, PS, PS-NH₂), CuSO₄, and their combined effects on cell density, chlorophyll *a* (Chl *a*), malondialdehyde (MDA) content and superoxide dismutase (SOD) activity. The results demonstrated that the combination of PS NPs alleviated the toxicity of CuSO₄ to Cyanobacterium. Compared with the blank control (CK), after exposure to CuSO₄, PS-COOH+CuSO₄, PS+CuSO₄ and PS-NH₂+CuSO₄, the cell density of Cyanobacterium was inhibited by 42%, 7%, 5% and 36%, respectively, and the Chl *a* content was decreased by

基金项目:国家级大学生创新项目(202210762002);新疆天山英才-青年拔尖人才计划项目(2022TSYCCX0010)

第一作者:希日古丽·麦木提敏(1997—),女,硕士研究生,研究方向为水体新污染物环境行为分析,E-mail: 2575510713@qq.com

^{*} 通信作者(Corresponding author), E-mail: nuzahat@mail.ustc.edu.cn

55% and 6%, 7% and 45%. The results indicated that the co-exposure of PS-NH₂ and CuSO₄ had more significant inhibitory effects on Cyanobacterium growth and chlorophyll synthesis than the other two PS NPs. Accordingly, PS-COOH and PS significantly alleviated the toxic stress of CuSO₄ on the activities of MDA and SOD in Cyanobacterium. Compared with blank control, the MDA content and SOD activity in Cyanobacterium exposed to PS-COOH+CuSO₄ and PS+CuSO₄ treatment groups were increased by 31% and 35%, as well as 7% and 5%, respectively. While MDA content and SOD activity in Cyanobacterium exposed in CuSO₄ and PS-NH₂+CuSO₄ treatment groups were increased by 99% and 66%, as well as 22% and 5%, respectively. Similarly, except for PS-NH₂, the other two PS NPs can significantly reduce the extracellular microcystins (MCs) release from *Microcystis aeruginosa* during CuSO₄ treatment. Our findings illustrate the importance of taking the nanoplastics into account before CuSO₄ is applied to control cyanobacteria bloom.

Keywords: polystyrene nanoplastics; CuSO₄; Cyanobacterium; interactive effect

蓝藻,也被称为蓝绿藻,作为淡水和海洋生态系 统中平衡的浮游生物组合,由于其特殊的生理生态 特征,适合在高温和强光环境下生长^[1-2]。当水体中 蓝藻大量的生长,并在表层水面形成聚集行为时,称 为蓝藻水华(cyanobacterial bloom)^[3]。蓝藻水华的频 发是世界范围内影响地表水质量的重要问题,对人 类健康及水生态系统安全产生了严重的威胁。蓝藻 水华控制或治理的措施主要有减少营养物质的输 入、机械清除、紫外和微波辐照、投加化学除藻剂等。 物理除藻技术由于费用高、耗时、需要整个流域的协 调操作等缺点^[4-5]。化学法主要通过投加 CuSO₄、氧 化剂(H,O,、KMnO,)等来达到破坏藻细胞的目的^[6], 其中 CuSO₄ 作为使用历史较久的蓝藻水华应急处 理杀藻剂,具有价格便宜,短期除藻效果高,对人类 和环境相对安全等优点,在湖泊、水库及泳池等的藻 类控制中具有广泛应用实践[7-9]。

微(纳米)塑料作为一种难降解的微小颗粒型新 兴污染物,包括在地表水在内的生态环境中广泛存 在^[10]。由于纳米塑料(NPs)尺寸小,能进入生物细 胞,生物活跃性高等特性,对生物体的毒性效应显著 大于微塑料^[11-12],从而引起了国内外学者的关注。 先前的研究表明,纳米塑料可以诱导细胞膜的表面 重建,从而提高细胞膜的通透性^[13]。50 nm 聚苯乙 烯(PS)微塑料的短期和长期的暴露显著刺激了铜绿 微囊藻毒素-LR(MC-leucine-arginine, MC-LR)的合 成和胞外释放^[14]。另外,纳米塑料本身由于粒径小、 孔隙度高、比表面积大等特性,水体中可以作为水体 共存的其他污染物的载体,从而改变其水中的迁移 和生物毒性。最近的一项研究结果表明,在 H₂O₂ 抑制蓝藻水华过程中,100 nm PS 纳米塑料与 H₂O₂ 发生作用,影响了 H₂O₂ 在水体中的有效浓度,进而 减弱了 H_2O_2 对铜绿微囊藻的抑藻效率和 MC 的合成^[15]。同样地,在水体中的 NPs 能与 Cu^{2+} 相互作用,从而直接改变 Cu^{2+} 的生物有效性或者 NPs 的聚 集行为,或者间接地,在 $CuSO_4$ 应用之前, NPs 可能 会改变蓝藻的生理、分布或其他行为,从而影响蓝藻 对 $CuSO_4$ 的耐受能力。

本研究探究了带不同官能团聚苯乙烯纳米塑料的共存条件下,CuSO₄抑制铜绿微囊藻生长的影响作用。对比分析了带羧基、氨基和未带任何官能团的聚苯乙烯纳米塑料(PS)-CuSO₄单一和复合暴露情况下抑制铜绿微囊藻生长、叶绿素含量、体内抗氧化酶活性等的影响作用,探讨在 CuSO₄抑制蓝藻水华过程中,不同表面化学性质的纳米塑料对 Cu²⁺抑制铜绿微囊藻生长抑制的影响作用,以期为控制蓝 藻水华暴发提供参考和数据支撑。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 纳米塑料及试剂

40 nm PS-NH₂(5% V:V)购于倍思乐色谱技术 开发中心(天津),40 nm PS-COOH(5% V:V)和40 nm PS(5% V:V)购于捷纳斯新材料有限公司(南 京)。MC 试剂盒购于上海尼倍生物科技有限公司。

1.2 铜绿微囊藻的培养和实验设计

M. aeruginosa(FACHB-905)购于中国科学院水 生生物研究所。用 BG-11 培养,在光照强度为 4 000 lx(明暗比为 12 h : 12 h),温度 27 ℃的培养箱 中培养。培养物每天至少摇晃 3 次,以防止藻类沉 积。在 680 nm 波长处测定铜绿微囊藻的光密度值 (OD₆₈₀)。通过藻密度观察,在对数生长期取藻液用 BG-11 定容至 1 L 密度达到 1.3×10⁶ cells·mL⁻¹加入 纳米塑料和 CuSO₄。具体实验处理方案如表 1。

表1 实验处理组	
Table 1 Experimental treatment group	
单一污染	复合污染
Single pollution	Combined pollution
$0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$	0.2 mg·L ⁻¹ CuSO ₄ +50 mg·L ⁻¹ PS-NH ₂
50 mg·L ⁻¹ PS-NH ₂	0.2 mg·L ⁻¹ CuSO ₄ +50 mg·L ⁻¹ PS-COOH
50 mg·L ^{-1} PS-COOH	$0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4 + 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PS}$
50 mg·L ^{-1} PS	-

1.3 测定方法

采集不同时间(0、4、24、48、72 h)藻液,对其生理 生化指标进行分析。采用丙酮浸提法,紫外分光光 度计在 750、664、647 和 630 nm 处测定吸光度^[16]测 定叶绿素(Chl a)含量。丙二醛(MDA)含量采用硫代 巴比妥酸显色法测定^[17],超氧化物歧化酶(SOD)采用 氮蓝四唑显色法测定,胞外藻毒素含量采用微囊藻毒 素(MC)酶联免疫试剂盒在 450 nm 下进行测定^[18]。

1.4 数据统计分析

每个实验处理均设置4个平行实验,实验数据 均使用 SPSS 26 进行单因素 ANOVA 检验分析。所 有的图均用 Origin 2019b 软件绘制。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 藻类形态分析

通过 SEM 观察了 NPs、CuSO₄ 以及复合污染对 铜绿微囊藻表面形态的影响。由图 1(a)可见,未处 理过的正常藻细胞呈球形,个体完整饱满,表面光 滑。CuSO₄ 和 NPs 单一或共同暴露后,部分 NPs 团 聚到细胞表面(图 1(c)),部分藻细胞出现明显粗糙、 凹陷(图 1(b)~图 1(f))、裂痕(图 1(f)),甚至部分细胞 表面出现破损(图 1(h))。

2.2 纳米塑料与硫酸铜对铜绿微囊藻生长的影响

铜绿微囊藻在 BG-11 中培养 0~70 d 的藻密 度,0~10 d 为藻细胞的出生初期,10~55 d 为对数 生长期(图 2(a)),因此本研究选择为重要的对数生长 期为实验周期。由图 2(b)所示,与空白对照相比,50 mg·L⁻¹的单一 PS-NH₂、PS-COOH、PS 暴露对铜绿 微囊藻藻密度均有促进作用,在72h时藻密度分别 为1.85×10⁶、1.87×10⁶、1.97×10⁶ cells·mL⁻¹, 与空白 对照组(CK, 1.79×10⁶ cells·mL⁻¹)相比较增大了 3%、4%和10%。当单一CuSO₄抑制剂暴露后,铜 绿微囊藻密度在72h内出现持续下降的趋势,与 CK组相比,显著下降了42% (P<0.05)。由于高浓 度 Cu²⁺对藻细胞壁含硫基团具有很强的亲和力,并 通过干扰新陈代谢、抑制光合作用和破坏细胞膜结 构等作用抑制藻类的生长^[18]。在纳米塑料和 CuSO₄ 共同暴露时,纳米塑料的存在缓解了 CuSO4 对藻细 胞生长的抑制作用,与单 CK 组相比, PS-COOH+ CuSO₄、PS+CuSO₄和 PS-NH₂+CuSO₄暴露分别抑 制了 7%、5% 和 36%, 尤其 PS-NH, 与 CuSO4 共同 暴露情况下,对藻细胞的抑制作用与其他2种纳米 塑料更为显著(P<0.05)。纳米塑料缓解 CuSO 对藻 细胞的毒性作用可能水体中的纳米塑料吸附了部分 Cu²⁺,从而降低 Cu²⁺的抑藻效果。由于 PS 纳米塑料 具有较大的比表面积和不同的表面官能团,通过静电 引力、共价键结合、表面络合等作用吸附水体中的 Cu 等重金属,从而影响其环境行为^[19-20]。Davarpanah



图 1 PS、PS-NH₂、PS-COOH 与 CuSO₄ 单一及复合污染处理 72 h 后藻细胞 SEM 图 Fig. 1 SEM images of algal cells after single and combined PS, PS-NH₂, PS-COOH and CuSO₄ pollution treatment for 72 h

和 Guilhermino^[21]的研究结果也表明 Cu²⁺被 MPs 吸 附后降低了 Cu²⁺的生物有效性,尤其如果 Cu-MPs 络 合后减少其被生物吸收,从而降低其对生物的毒性。 然而微塑料老化程度、表面官能团的差异会引起其 对 Cu²⁺的吸附量和结合点位,从而进一步影响 Cu-MPs 络合物的生物有效性^[19]。为此,进一步研究了 3 种不同基团的 PS 纳米塑料对 Cu²⁺的吸附行为,结 果表明3种不同基团 PS 纳米塑料对 Cu²⁺的吸附量 有所差异(图 2(c)),其吸附量 PS-COOH>PS>PS-NH, 这是可能因为不同基团 3 种纳米塑料表面电荷有 关,PS-COOH和PS表面电荷分别为-24.2 mV和-21.1 mV, 而 PS-NH, 为-8.87 mV。多项研究结果表 明,带不同官能团的微塑料对 Cu2+、Zn2+等重金属离 子的吸附主要是通过静电引力、含氧官能团和 N-H 官能团的结合作用[22-23]。因此,在本研究中不同官 能团的 PS 对 Cu²⁺的差异性可能由电荷和官能团结 合作用的不同引起的。相应地,不同官能 MPs 对 Cu²⁺吸附效率最低 PS-NH₂ 对缓解游离态 Cu²⁺毒性 的作用为最低。

2.3 纳米塑料与硫酸铜对铜绿微囊藻光合作用 的影响

叶绿素 *a* (Chl *a*)在藻细胞光合作用能量转移和 光能转换过程中起着重要的作用^[21]。由图 3 可知, 铜绿微囊藻 Chl *a* 含量变化与藻密度的变化有相同 趋势。在 72 h时,PS-NH₂+CuSO₄ 共暴露和 CuSO₄ 单一处理组中铜绿微囊藻 Chl *a* 含量显著降低(*P* <0.05),含量分别为 0.94 mg·L⁻¹、0.76 mg·L⁻¹,与空 白对照组相比分别降低了 44.7%和 55.3%。然而, 与 CK (1.70 mg·L⁻¹)相比,纳米塑料单一暴露组铜 绿微囊藻 Chl *a* 含量有不同程度的增长趋势,其 Chl *a* 含量分别为 PS-NH₂(1.75 mg·L⁻¹)、PS-COOH (1.85 mg·L⁻¹)、PS (1.96 mg·L⁻¹),其中 PS 对 Chl *a* 含量的



图 2 0~70 d 铜绿微囊藻的生长曲线图(a),3 种 PS 纳米塑料与 CuSO₄ 单一和共存对藻密度影响(b), PS-NH,、PS-COOH、PS 对 Cu²⁺的吸附动力学(c)

Fig. 2 Growth curve of *M. aeruginosa* during $0 \sim 70$ d (a); Effects of single and coexistence of three PS nanoplastics and CuSO₄

on algal density (b); Adsorption kinetics of PS-NH₂, PS-COOH and PS for Cu²⁺(c)





促进作用最为显著(15%, P<0.05)。相应地, PS- $COOH+CuSO_4(1.60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$, $PS+CuSO_4(1.58 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$ L⁻¹)共同暴露情况下,2种纳米塑料显著缓解了 $CuSO_4$ 对铜绿微囊藻 Chl a 含量的抑制作用。Chl a 含量的变化是因为藻细胞密度和光合色素的变化引 起的。通常在 CuSO₄ 应急处理蓝藻水华过程中, Cu²⁺进入细胞竞争取代叶绿素分子活性部位中的 Mg²⁺,从而破坏叶绿素的结构^[22]。多项研究表明, 不同浓度、粒径和表面电荷的纳米塑料暴露,均能够 不同程度地调控铜绿微囊藻的生长和细胞光合作 用^[23]。3种不同基团的纳米塑料对铜绿微囊藻 Chl a 含量的影响作用不同可能与纳米塑料的表面 电荷有关。带负电荷的纳米颗粒与藻类细胞壁的亲 和力往往低于带正电荷的颗粒,因此 PS-NH₂(-8.87 mV)对Chl a 含量的抑制作用显著高于 PS-COOH (-24.2 mV)。Feng 等^[24]的研究结果也表明 PS-NH, 可能通过消弱细胞光合电子传递,降低碳水化合物 代谢,从而抑制铜绿微囊藻的光合作用。纳米塑料 与CuSO₄共存下缓解了Cu²⁺对铜绿微囊藻光合作 用的抑制,可能因为不同电荷的3种纳米塑料对水 体中 Cu²⁺有不同程度的吸附,从而进一步减少游离 态 Cu²⁺进入细胞内,阻止其对叶绿体结构的破坏。

2.4 纳米塑料和硫酸铜对铜绿微囊藻氧化应激影响

在正常生长条件下,蓝藻体内活性氧自由基 (ROS)的产生和清除处于动态平衡状态。当藻类处 在逆境中,其细胞内产生大量的超氧自由基(·O₂)、 羟基自由基(·OH)等活性氧自由基,而 ROS 会氧化 破坏藻细胞内蛋白质、核酸、多不饱和脂肪酸(polyunsaturated fatty acids, PUFA)等,导致细胞内代谢功 能紊乱,增加膜通透性,甚至破坏细胞膜^[25]。SOD 作为生物体内重要的抗氧化酶,能清除细胞内超氧 自由基,在细胞氧化-抗氧化体系平衡中发挥重要作 用^[26]。MDA 作为 PUFA 的代谢产物,其含量直接反 映了细胞膜的破坏程度。从图 4(a)可以看到,单一 纳米塑料和 CuSO₄+纳米塑料共同暴露在不同程度 上引起细胞内 SOD 活性不同程度地提高,其中单独 CuSO₄处理组和 PS-NH2+CuSO4 中的铜绿微囊藻 细胞内 SOD 活性的增大趋势最为显著,48 h 时分别 达到最高值 1.82 U·cell⁻¹ 和 1.81 U·cell⁻¹,比 CK (1.07 U·cell⁻¹) 组中的 SOD 活性高 41%, 说明 CuSO₄和纳米塑料的暴露刺激铜绿微囊藻产生氧 化应激反应。有研究表明 PS-NH, 的短期暴露下, 铜绿微囊藻光合电子传递链的减弱导致多余电子的 积累和诱导氧化应激。在铜绿微囊藻体内 SOD 活 性的增加对于高浓度 PS-NH2 下暴露,铜绿微囊藻 的这种氧化应激在会持续存在导致 SOD 活性的提 高^[24]。然而到了 72 h 时 SOD 活性有所下降,这可 能是随着时间的推移细胞内积累的·O5已超过酶作 用阈值[27],且氧化应激反应过程中产生的过量的 H,O, 也会抑制 SOD 活性^[28]。

与 SOD 活性变化趋势相似,单独 CuSO₄ 处理 组和 PS-NH₂+CuSO₄ 处理对铜绿微囊藻体内 MDA 含量的影响最为显著(图 4(b))。CuSO4 处理组 48 h 时的 MDA 含量为 1.09 mmol·L⁻¹·cell⁻¹,比 CK 中 MDA 含量(0.507 mmol·L⁻¹·cell⁻¹)的高出 53%, PS-NH₂+CuSO₄复合污染的处理组 48 h 时的 MDA 含 量为 0.917 mmol·L⁻¹·cell⁻¹,比 CK 中 MDA 含量的 高44%,说明单独CuSO4和PS-NH2+CuSO4复合处 理导致细胞内 ROS 水平的增加,导致铜绿微囊藻细 胞膜发生脂质过氧化因此 MDA 含量的增加。有研 究表明0.5 μmol·L⁻¹ CuSO₄ 处理后的铜绿微囊藻在 48 h,96 h 时的 MDA 是空白处理组的 4 倍和 5 倍, ROS 水平的增加导致细胞膜的损坏,这可以通过 MDA 含量的增加来说明^[29]。从 MDA 含量变化可 知,纳米塑料的共同存在均减轻了 CuSO₄ 对藻细胞 膜脂过氧化作用的损伤。

2.5 纳米塑料和硫酸铜对铜绿微囊藻的藻毒素释 放的影响

在用 CuSO₄ 治理蓝藻水华的过程中, Cu²⁺引起



Fig. 4 Effects of single and coexistence of three PS nanoplastics with $CuSO_4$ on MDA content (a)

and SOD activity (b) of M. aeruginosa

藻类细胞迅速死亡,从而破裂的藻细胞中所含的 MCs释放到水中,导致水中 MCs 的浓度升高^[30]。 近期一项研究发现,氨基修饰的 PS 纳米塑料通过 上调铜绿微囊藻产生藻毒素基因的表达和增加细胞 膜上 MCs 释放相关的蛋白质含量,最终促进 MCs 的合成及释放^[24]。由图 5 可见, CuSO₄ 单独处理、 PS-NH,+CuSO₄和PS-NH,单独处理下铜绿微囊藻 胞外 MCs 的含量随着暴露时间逐渐增加,到 72 h 时 CuSO₄ 处理组的胞外 MCs 含量由 0.38 μg·L⁻¹增 加到0.7 µg·L⁻¹,增加了45%,而PS-NH₂+CuSO₄处 理组由 0.36 μg·L⁻¹增加到 0.62 μg·L⁻¹,增加了 41%。与空白对照相比, PS-NH2 暴露促进了胞外 MCs 的释放,与空白对照相比增加了 37%。其他 2 种纳米塑料(PS-COOH、PS)与 CuSO4 共同暴露和单 独处理对胞外 MCs 含量的影响不显著,这结果与铜 绿微囊藻细胞密度、氧化应激反应、MDA 含量、Chl a 含量变化趋势一致。进入藻细胞后, PS-NH, 可能通 过促进光合系统 II 的光合效率,减少有机质合成并 引起氧化胁迫。同时 PS-NH2 通过破损细胞膜和转 运蛋白的上调促进了 MCs 的胞外释放^[24]。纳米塑 料的共存减缓 CuSO4 对胞外 MCs 释放的影响可能 是纳米塑料通过表面吸附 Cu²⁺,降低了 Cu²⁺对铜绿 微囊藻细胞膜的损伤,从而减缓胞外 MCs 释放量。 PS 的共存使减少溶液中 MCs 含量的另一个原因可 能是 PS 与铜绿微囊藻释放的 MCs 相结合,吸附到 PS 表面上,降低其水体中溶解态 MCs,从而影响 MCs 在水体的赋存形态。Pestana 等^[31]也证实了水 体中的不同材质的微塑料吸附 MCs 浓度高于水



图 5 3 种 PS 纳米塑料与 CuSO₄ 单一和共存对铜绿 微囊藻胞外藻毒素 (MCs) 含量的影响

Fig. 5 Effects of three PS nanoplastics and $CuSO_4$ on extracellular microcystins (MCs) content in *M. aeruginosa*

体溶解态 MCs 的 40 倍并进一步影响其生物有效性 及其他环境行为。然而,纳米塑料吸附 MCs 是一个 复杂的过程,吸附效率受到纳米塑料材质、表面化学 性质、粒径、溶液 pH 和 MCs 同分异构体的化学性 质的影响。因此 PS 和 PS-COOH 对铜绿微囊藻 MCs 释放的抑制机制待进一步深入研究。

综上所述,本研究表明:

(1) 3 种带不同官能团 PS 纳米塑料的存在不同 程度地影响 CuSO₄ 对铜绿微囊藻生长的抑制效率, 其中 PS 和 PS-COOH 的共同暴露对 CuSO₄ 的抑藻 效率的减缓作用最为显著; (2) CuSO₄ 单一和 CuSO₄+PS-NH₂ 共同暴露均 显著抑制铜绿微囊藻 Chl a 的合成以及增加 MDA 含量、SOD 活性,表明 PS-NH₂ 能对铜绿微囊藻细胞 造成氧化胁迫,而其他 2 种 PS 反而显著降低 CuSO₄ 对铜绿微囊藻细胞的氧化损伤;

(3) 除了 PS-NH₂ 外,其他 2 种纳米塑料均能显 著降低在 CuSO₄ 处理蓝藻水华过程中铜绿微囊藻 胞外 MCs 的释放。PS 和 PS-COOH 单一和 CuSO₄ 共同暴露情况下对 MCs 释放的影响作用机制还需 进一步研究。

通信作者简介:努扎艾提·艾比布(1982—),女,博士,教授,主要 研究方向为水体新污染物的环境行为分析与去除机制研究。

参考文献(References):

- [1] Peschek G A, Bernroitner M, Sari S, et al. Life Implies Work: A Holistic Account of Our Microbial Biosphere Focusing on the Bioenergetic Processes of Cyanobacteria, the Ecologically Most Successful Organisms on Our Earth [M]// Bioenergetic Processes of Cyanobacteria. Dordrecht: Springer, 2011: 3-70
- [2] Paerl H W, Otten T G. Harmful cyanobacterial blooms: Causes, consequences, and controls [J]. Microbial Ecology, 2013, 65(4): 995-1010
- [3] Rastogi R P, Madamwar D, Incharoensakdi A. Bloom dynamics of cyanobacteria and their toxins: Environmental health impacts and mitigation strategies [J]. Frontiers in Microbiology, 2015, 6: 1254
- [4] Paerl H W. Mitigating toxic planktonic cyanobacterial blooms in aquatic ecosystems facing increasing anthropogenic and climatic pressures [J]. Toxins, 2018, 10(2): 76
- [5] Yang Z, Buley R P, Fernandez-Figueroa E G, et al. Hydrogen peroxide treatment promotes chlorophytes over toxic cyanobacteria in a hyper-eutrophic aquaculture pond [J]. Environmental Pollution, 2018, 240: 590-598
- [6] Lushchak V I, Matviishyn T M, Husak V V, et al. Pesticide toxicity: A mechanistic approach [J]. EXCLI Journal, 2018, 17: 1101-1136
- [7] Xu H Z, Brookes J, Hobson P, et al. Impact of copper sulphate, potassium permanganate, and hydrogen peroxide on *Pseudanabaena galeata* cell integrity, release and degradation of 2-methylisoborneol [J]. Water Research, 2019, 157: 64-73
- [8] Le Jeune A H, Charpin M, Deluchat V, et al. Effect of copper sulphate treatment on natural phytoplanktonic communities [J]. Aquatic Toxicology, 2006, 80(3): 267-280

- [9] Levy J L, Stauber J L, Jolley D F. Sensitivity of marine microalgae to copper: The effect of biotic factors on copper adsorption and toxicity [J]. The Science of the Total Environment, 2007, 387(1/3): 141-154
- [10] Wang Y H, Yang Y N, Liu X, et al. Interaction of microplastics with antibiotics in aquatic environment: Distribution, adsorption, and toxicity [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(23): 15579-15595
- [11] Gigault J, El Hadri H, Nguyen B, et al. Nanoplastics are neither microplastics nor engineered nanoparticles [J]. Nature Nanotechnology, 2021, 16(5): 501-507
- [12] Li J Y, Liu H H, Chen J P. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection [J]. Water Research, 2018, 137: 362-374
- [13] Zettler E R, Mincer T J, Amaral-Zettler L A. Life in the "plastisphere": Microbial communities on plastic marine debris [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(13): 7137-7146
- [14] Murphy F, Russell M, Ewins C, et al. The uptake of macroplastic & microplastic by demersal & pelagic fish in the Northeast Atlantic around Scotland [J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 122(1/2): 353-359
- [15] Guo Y W, O' Brien A M, Lins T F, et al. Effects of hydrogen peroxide on Cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* in the presence of nanoplastics [J]. ACS ES&T Water, 2021, 1(7): 1596-1607
- [16] 中华人民共和国水利部. SL88-2012 水质 叶绿素的测定 分光光度法[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2012
 Ministry of Water Resources of the People's Republic of China. SL88-2012 Water Quality-determination of Chlorophyll by Spectrophotometric Method [S]. Beijing: China Water Power Press, 2012 (in Chinese)
- [17] Kong Q X, Zhu L Z, Shen X Y. The toxicity of naphthalene to marine *Chlorella vulgaris* under different nutrient conditions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178 (1/3): 282-286
- [18] Xian X X, Li X, Ye C S, et al. Higher sensitivity to Cu²⁺ exposure of *Microcystis aeruginosa* in late lag phase is beneficial to its control [J]. Water Research, 2022, 214: 118207
- [19] Chen C C, Zhu X S, Xu H, et al. Copper adsorption to microplastics and natural particles in seawater: A comparison of kinetics, isotherms, and bioavailability [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55 (20): 13923-13931
- [20] Liu S, Huang J H, Zhang W, et al. Microplastics as a vehicle of heavy metals in aquatic environments: A review

of adsorption factors, mechanisms, and biological effects [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 302(Pt A): 113995

- [21] 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
- [22] 王琼杰,张勇,张阳阳,等.老化微塑料对水体中重金 属铜和锌的吸附行为研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41 (7): 2712-2726 Wang Q J, Zhang Y, Zhang Y Y, et al. Adsorption of heavy metal ions Cu2+ and Zn2+ onto UV-aged microplastics in aquatic system [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(7): 2712-2726 (in Chinese)
- [23] Holmes L A, Turner A, Thompson R C. Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment [J]. Environmental Pollution, 2012, 160(1): 42-48
- [24] Feng L J, Sun X D, Zhu F P, et al. Nanoplastics promote microcystin synthesis and release from cyanobacterial Microcystis aeruginosa [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(6): 3386-3394
- Latifi A, Ruiz M, Zhang C C. Oxidative stress in cya-[25] nobacteria [J]. FEMS Microbiology Reviews, 2009, 33(2): 258-278
- [26] Lu T, Zhu Y C, Xu J H, et al. Evaluation of the toxic re-

sponse induced by azoxystrobin in the non-target green alga Chlorella pyrenoidosa [J]. Environmental Pollution, 2018, 234: 379-388

- Zhou C Q, Lu C H, Mai L, et al. Response of rice (Oryza [27] sativa L.) roots to nanoplastic treatment at seedling stage [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123412
- [28] Zheng W, Zou H F, Lv S W, et al. The effect of nano-TiO₂ photocatalysis on the antioxidant activities of Cu, Zn-SOD at physiological pH [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B, Biology, 2017, 174: 251-260
- [29] Qian H F, Yu S Q, Sun Z Q, et al. Effects of copper sulfate, hydrogen peroxide and N-phenyl-2-naphthylamine on oxidative stress and the expression of genes involved photosynthesis and microcystin disposition in Microcystis aeruginosa [J]. Aquatic Toxicology, 2010, 99(3): 405-412
- [30] Zhou S Q, Yu Y H, Sun J L, et al. Oxidation of microcystin-LR by copper (II) coupled with ascorbic acid: Kinetic modeling towards generation of H2O2[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 443-450
- [31] Pestana C J, Moura D S, Capelo-Neto J, et al. Potentially poisonous plastic particles: Microplastics as a vector for cyanobacterial toxins microcystin-LR and microcystin-LF [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(23): 15940-15949