

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+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 CuSO₄ 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(H₂O₂、KMnO₄)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

H₂O₂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 Cu²⁺相互作用,从而直接改变 Cu²⁺的生物有效性或者 NPs 的聚集行为,或者间接地,在 CuSO₄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 CuSO₄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 °C 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 mg·L ⁻¹ 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 mg·L ⁻¹ CuSO ₄ +50 mg·L ⁻¹ 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 72 h 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 72 h 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-NH₂ 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 CuSO₄ 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

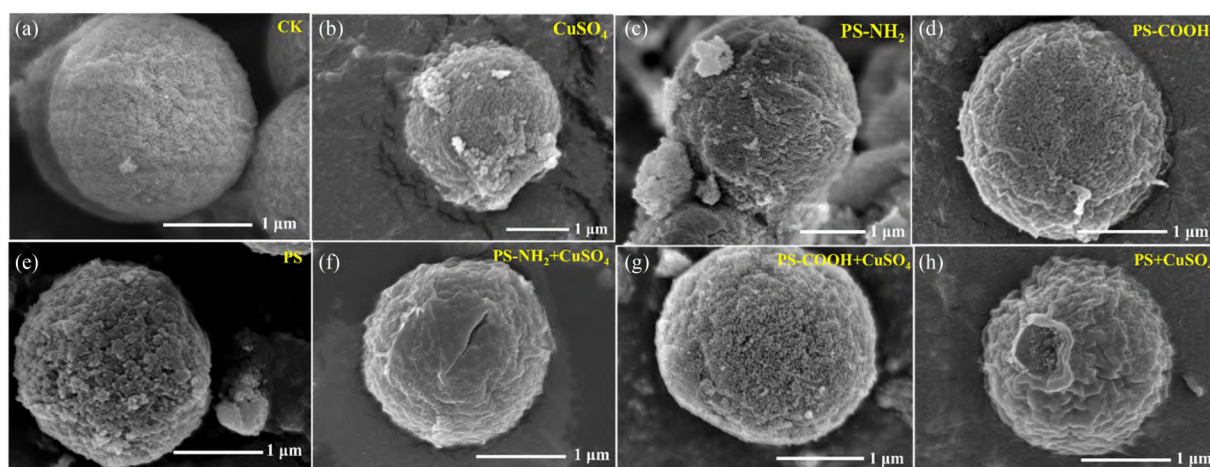
图1 PS、PS-NH₂、PS-COOH 与 CuSO₄ 单一及复合污染处理 72 h 后藻细胞 SEM 图

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 Cu^{2+} 被 MPs 吸附后降低了 Cu^{2+} 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 Cu^{2+} 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 Cu^{2+} 的吸附行为,结果表明 3 种不同基团 PS 纳米塑料对 Cu^{2+} 的吸附量有所差异(图 2(c)),其吸附量 $\text{PS-COOH} > \text{PS} > \text{PS-NH}_2$ 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-NH₂ 为 -8.87 mV 。多项研究结果表明,带不同官能团的微塑料对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 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 Cu^{2+} 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 Cu^{2+} 吸附效率最低 PS-NH₂ 对缓解游离态 Cu^{2+} 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 $0.94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.76 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,与空白对照组相比分别降低了 44.7% 和 55.3%。然而,与 CK ($1.70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 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 ($1.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、PS-COOH ($1.85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、PS ($1.96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),其中 PS 对 Chl *a* 含量的

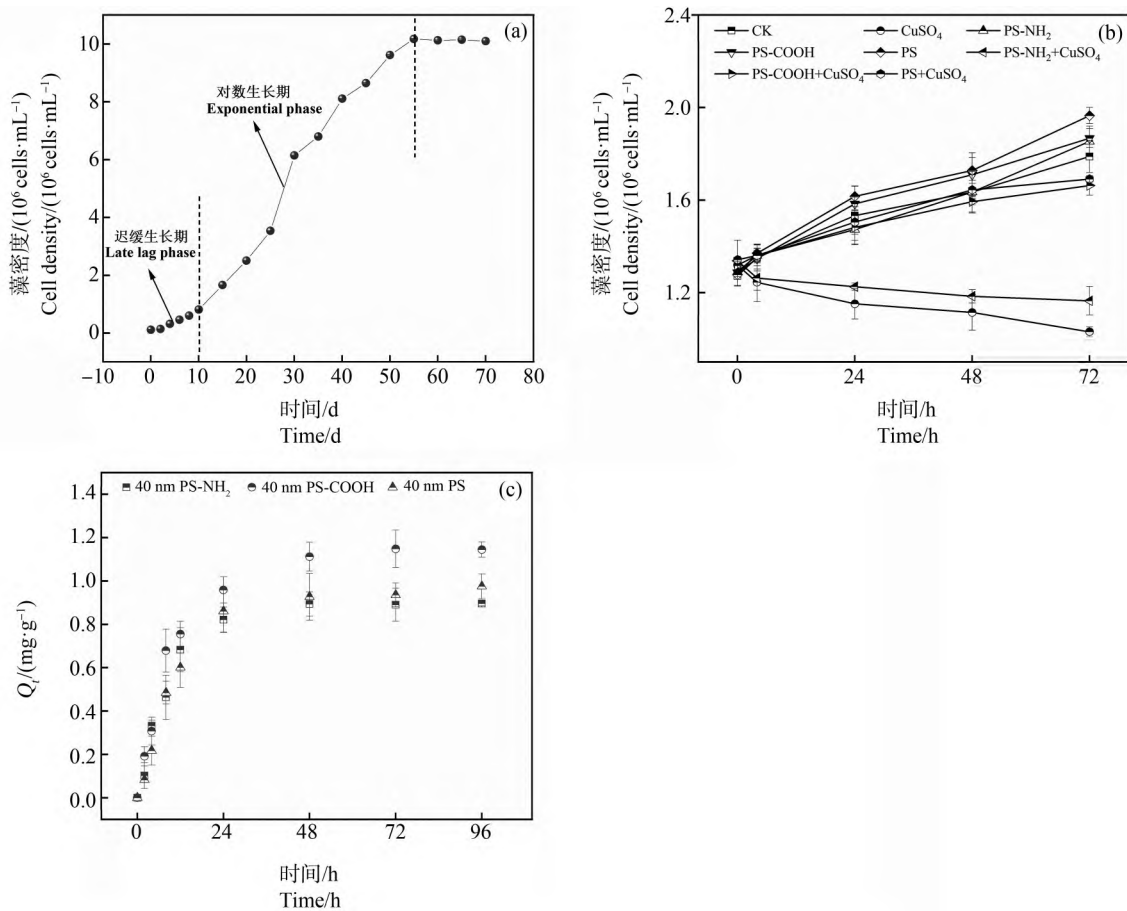


图 2 0~70 d 铜绿微囊藻的生长曲线图(a) 3 种 PS 纳米塑料与 CuSO₄ 单一和共存对藻密度影响(b), PS-NH₂、PS-COOH、PS 对 Cu²⁺ 的吸附动力学(c)

Fig. 2 Growth curve of *M. aeruginosa* during 0~70 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)

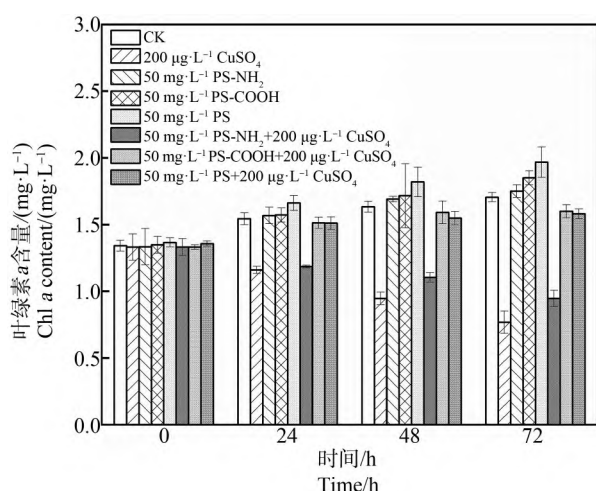


图3 3种PS纳米塑料与CuSO₄单一和共存对叶绿素含量的影响

Fig. 3 Effects of single and coexistence of three PS nanoplastics and CuSO₄ on chlorophyll content

促进作用最为显著 (15%, $P < 0.05$)。相应地, PS-COOH+CuSO₄ (1.60 mg·L⁻¹)、PS+CuSO₄ (1.58 mg·L⁻¹) 共同暴露情况下, 2种纳米塑料显著缓解了 CuSO₄ 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-NH₂ 可能通过削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 (poly-unsaturated 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-NH₂ 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 ·O₂⁻ 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 H₂O₂ 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

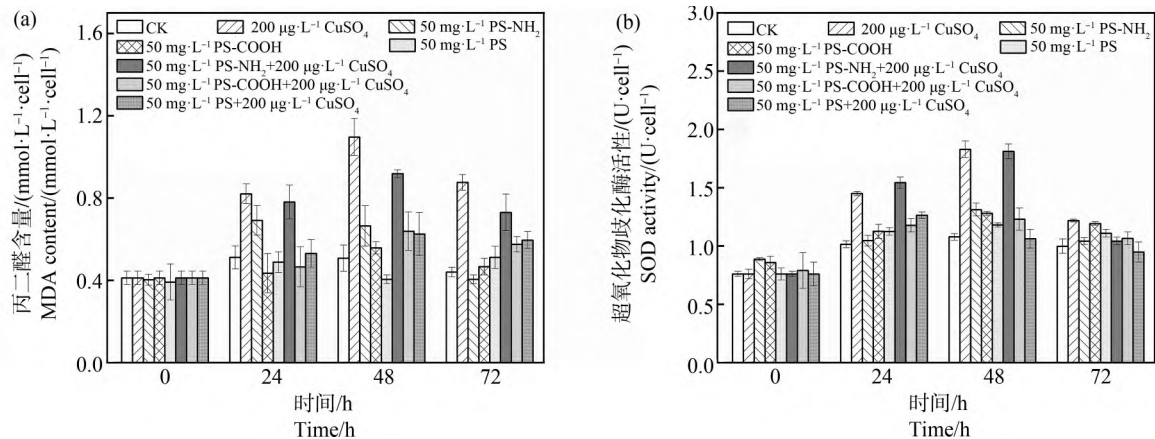


图 4 3 种 PS 纳米塑料与 CuSO_4 单一和共存对铜绿微囊藻 MDA 含量 (a) 和 SOD 活性 (b) 的影响

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, CuSO_4 单独处理、PS- NH_2 + CuSO_4 和 PS- NH_2 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 CuSO_4 处理组的胞外 MCs 含量由 $0.38 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,增加了 45%,而 PS- NH_2 + CuSO_4 处理组由 $0.36 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.62 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,增加了 41%。与空白对照相比,PS- NH_2 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 CuSO_4 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_2 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- NH_2 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 CuSO_4 对胞外 MCs 释放的影响可能是纳米塑料通过表面吸附 Cu^{2+} ,降低了 Cu^{2+} 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

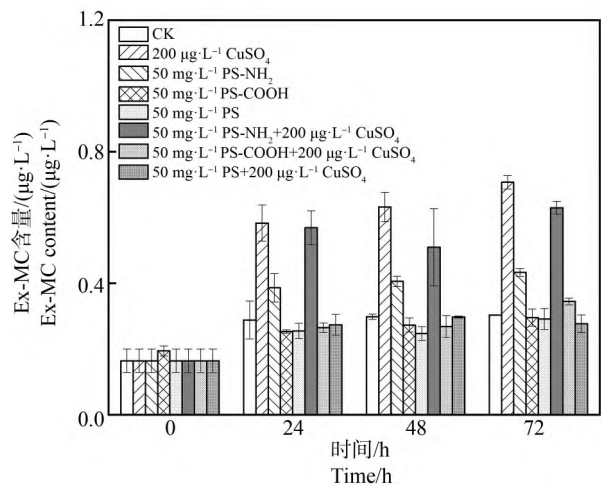


图 5 3 种 PS 纳米塑料与 CuSO_4 单一和共存对铜绿微囊藻胞外藻毒素 (MCs) 含量的影响

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 CuSO_4 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 CuSO_4 的抑藻效率的减缓作用最为显著;

(2) CuSO_4 单一和 $\text{CuSO}_4 + \text{PS-NH}_2$ 共同暴露均显著抑制铜绿微囊藻 $\text{Chl } a$ 的合成以及增加 MDA 含量、SOD 活性,表明 PS-NH_2 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 CuSO_4 对铜绿微囊藻细胞的氧化损伤;

(3) 除了 PS-NH_2 外,其他 2 种纳米塑料均能显著降低在 CuSO_4 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 CuSO_4 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, Bernroither 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
- [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 Cu^{2+} 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 Cu^{2+} and Zn^{2+} 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
- [25] Latifi A, Ruiz M, Zhang C C. Oxidative stress in cyanobacteria [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2009, 33(2): 258-278
- [26] Lu T, Zhu Y C, Xu J H, et al. Evaluation of the toxic response induced by azoxystrobin in the non-target green alga *Chlorella pyrenoidosa* [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 234: 379-388
- [27] Zhou C Q, Lu C H, Mai L, et al. Response of rice (*Oryza 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- TiO_2 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 in 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 H_2O_2 [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 ◆