

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.6
第41卷 第6期

目次

基于SPAMS的天津市夏季环境受体中颗粒物的混合状态及来源	林秋菊, 徐娇, 李梅, 王伟, 史国良, 冯银厂 (2505)
南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析	杨笑影, 曹芳, 林煜棋, 章炎麟 (2519)
西安市PM _{2.5} 中水溶性离子的季节变化特征	黄含含, 王羽琴, 李升苹, 陈庆彩 (2528)
新疆石化工业区颗粒物含水量和酸度对二次无机组分形成的影响	刘会斌, 迪丽努尔·塔力甫, 王新明, 张潇潇, 王威, 阿布力克木·阿不力孜, 买里克扎提·买合木提, 刘伟 (2536)
长秋季生物质燃烧对PM _{2.5} 中WSOC吸光性的影响	孟德友, 曹芳, 翟晓瑶, 张世春, 章炎麟 (2547)
2019年5月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源	王倩 (2555)
南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟 (2565)
郑州市春季大气污染过程VOCs特征、臭氧生成潜势及源解析	任义君, 马双良, 王思维, 于世杰, 李一丹, 张瑞芹, 尹沙沙 (2577)
上甸子区域背景站VOCs污染特征及其对臭氧生成贡献	韩婷婷, 李颖若, 邱雨露, 何迪, 王焱, 马志强 (2586)
北京市餐饮业大气污染物排放特征	孙成一, 白画画, 陈雪, 翟翼飞, 高启天, 何万清, 聂磊, 石爱军, 李国傲 (2596)
北京市农业机械排放因子与排放清单	王凯, 樊守彬, 亓浩云 (2602)
北京市土壤风蚀扬尘排放因子本地化	李贝贝, 黄玉虎, 毕晓辉, 刘李阳, 秦建平 (2609)
基于MODIS_C061的长三角地区AOD与Angström指数时空变化分析	张颖蕾, 崔希民 (2617)
环渤海地区2,4,4'-三氯联苯的多介质归趋模拟	张毅, 马艳飞, 宋帅, 吕永龙, 张盛, 吴强 (2625)
岗南水库沉积物间隙水有色溶解有机物的时空分布特征及差异分析	周石磊, 孙悦, 苑世超, 彭瑞哲, 刘世崇, 岳奇丞, 张航, 王周强, 李再兴, 罗晓 (2635)
“河-湖”沉积物重金属环境特征及来源解析	李悦昭, 陈海洋, 孙文超 (2646)
伊通河(城区段)沉积物重金属形态分布特征及风险评价	姜时欣, 翟付杰, 张超, 王蒙蒙, 单保庆 (2653)
典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析	赵然, 韩志伟, 申春华, 张水, 涂汉, 郭永丽 (2664)
沉积物参与氮磷脉冲式输入对太湖水体营养盐浓度和藻类生长的影响	陈洁, 许海, 詹旭, 许笛, 朱广伟, 朱梦圆, 李鹏飞, 康丽娟 (2671)
丰水期东洞庭湖超微型浮游藻类时空分布特征及其影响因素	李胜男, 陈豪宇, 彭华, 李芸君, 朱坚, 简燕, 纪雄辉 (2679)
胶网藻对水体中恩诺沙星的毒性响应及去除作用	王振方, 韩子玉, 王梦雪, 马逸驰, 王婷, 王丽卿, 张玮 (2688)
不同光照和磷水平下两种沉水植物磷富集和钙磷含量的比较	桑雨璇, 杨珈乐, 熊怡, 尹文博, 汪华, 王和云 (2698)
过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用	张帅, 李大鹏, 丁玉琴, 徐楚天, 许鑫澎, 孙培荣, 赵哲豪, 黄勇 (2706)
基于区域DNDC的稻田轮作氮素空间分异与驱动分析:以晋江流域为例	王亚楠, 倪伟, 祁新华, 范水生 (2714)
不同铁锰浓度的低温铁锰氨地下水净化中氨氮去除途径	张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (2727)
高晶度Mn-Fe LDH催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料RBK5	李立, 吴丽颖, 董正玉, 王霖, 张倩, 洪俊明 (2736)
Fe-cyclam/H ₂ O ₂ 体系催化降解罗丹明B机制	余雨清, 陈翔宇, 蔡荣华, 黄歆珏, 陈曼 (2746)
微生物光电化学池去除硝酸盐氮:以PANl/TiO ₂ -NTs为光阳极	卢忆, 周海珊, 彭瑞建, 叶杰旭, 陈建孟, 宋爽, 张士汉 (2754)
缺氧MBR-MMR处理海水养殖废水性能及膜污染特性	陈凡雨, 徐仲, 尤宏, 柳锋, 李之鹏, 陈其伟, 韩红卫 (2762)
HRT对改良式A ² /O-BAF反硝化除磷脱氮的影响	赵凯亮, 刘安迪, 南彦斌, 梁利民, 王云霞, 陈永志 (2771)
重金属Ni(II)对厌氧氨氧化脱氮性能的影响及其动力学特征变化	孙琪, 赵白航, 范飒, 周邦磊, 李玉璋 (2779)
异养硝化-好氧反硝化混合菌对尿素的去除及重金属和盐度的影响	王萌萌, 曹刚, 张迪, 冯乃亮, 潘涌璋 (2787)
火山岩填料曝气生物滤池的SNAD工艺启动特性及功能菌丰度演替	薛嘉俊, 张绍青, 张立秋, 李淑更, 姚海楠, 耿忠轩, 李鸿, 刘晓玲 (2796)
游离羟胺对两种典型亚硝态氮氧化菌活性的影响	沈琛, 张树军, 彭永臻 (2805)
死菌DNA对厌氧消化污泥中抗生素抗性基因及微生物群落分析的干扰	苏宇傲, 刘宏波, 毛秋燕, 张慧旻, 张衍, 刘和 (2812)
中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价	陈文轩, 李茜, 王珍, 孙兆军 (2822)
土壤环境质量预警体系构建与应用	李笑诺, 丁寿康, 陈卫平, 王夏晖, 吕斯丹, 刘睿 (2834)
不同母质发育土壤团聚体分布对外源输入秸秆的响应及其与有机碳矿化的关系	毛霞丽, 邱志腾, 张爽, 沈倩, 章明奎 (2842)
长期施肥稻田土壤胞外酶活性对底物可利用性的响应特征	宁玉菲, 魏亮, 魏晓梦, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 吴金水 (2852)
生物质炭对磷富集土壤中两种元素生物有效性及作物镉积累的影响	黄洋, 郭晓, 胡学玉 (2861)
基于田块尺度的农田土壤和小麦籽粒镉铅污染特征及健康风险评价	肖冰, 薛培英, 韦亮, 刘成程, 高培培, 樊利敏, 杜佳燕, 刘文菊 (2869)
重构土壤垂直剖面重金属Cd赋存形态及影响因素	胡青青, 沈强, 陈飞, 尹炳, 邹宏光, 庄红娟, 张世文 (2878)
新乡市镉污染土壤细菌群落组成及其对镉固定效果	陈兆进, 李英军, 邵洋, 林立安, 徐鸽, 陈彦, 田伟, 姚伦广, 韩辉 (2889)
三峡消落带适生植物根系活动调控土壤养分与细菌群落多样性特征	李丽娟, 李昌晓, 陈春桦, 杨治华, 陈雪梅 (2898)
滇池水中细菌和古菌氮代谢功能基因的空间分布	张宇, 左剑恶, 王丝可, Alisa Salimova, 李爱军, 李玲玲 (2908)
模拟升温对冰川前缘地微生物种群的影响	王愉琬, 马安周, 种国双, 谢飞, 周汉昌, 刘国华, 庄国强 (2918)
水肥气耦合对温室番茄土壤N ₂ O排放及番茄产量的影响	商子惠, 蔡焕杰, 陈慧, 孙亚楠, 李亮, 朱艳, 王晓云 (2924)
矸石山及其周边村庄土壤浸出液对大麦的毒性作用	尚誉, 杨丰隆, 宁夏, 董铁茹, 桑楠 (2936)
海南省昌化江河口海域生物体中多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评价	汪慧娟, 旷泽行, 周贤, 覃晓青, 黄洪辉 (2942)
春季北京市河流大型底栖动物群落结构特征及影响因素分析	贺玉晓, 李珂, 任玉芬, 王思琪, 方文颖 (2951)
热解温度和时间对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估	蔡朝卉, 楚沉静, 郑浩, 罗先香, 李锋民 (2963)
长江经济带交通碳排放测度及其效率格局(1985~2016年)	蒋自然, 金环环, 王成金, 叶士琳, 黄艳豪 (2972)
《环境科学》征订启事(2595) 《环境科学》征稿简则(2687) 信息(2697, 2713, 2811)	

胶网藻对水体中恩诺沙星的毒性响应及去除作用

王振方^{1,2,3}, 韩子玉^{1,2,3}, 王梦雪^{1,2,3}, 马逸驰^{1,2,3}, 王婷^{1,2,3}, 王丽卿^{1,2,3}, 张玮^{1,2,3*}

(1. 上海海洋大学农业部鱼类营养与环境生态研究中心, 上海 201306; 2. 上海海洋大学水产种质资源发掘与利用教育部重点实验室, 上海 201306; 3. 上海海洋大学水产科学国家级实验教学示范中心, 上海 201306)

摘要: 恩诺沙星是医药及水产养殖业广泛使用的喹诺酮类抗生素, 是我国地表水中残留量较多的抗生素种类之一; 然而有关该抗生素对水体中浮游植物毒理作用以及后者对其去除作用的研究还鲜见报道。本研究以绿藻门的胶网藻 (*Dictyosphaerium* sp.) 为对象, 通过 12 d 室内培养实验, 分析在不同浓度 (0、5、25、50 和 100 mg·L⁻¹) 恩诺沙星暴露的条件下, 胶网藻的生长、光合作用活力和胞外多糖的响应变化及其对不同浓度恩诺沙星的去除效率。结果表明, 各处理组中胶网藻的生物量和光合色素含量均随培养时间的增加而升高, 但与对照组相比, 恩诺沙星对胶网藻的生长和光合色素积累均产生显著抑制作用 ($P < 0.01$)。通过拟合分析, 计算出恩诺沙星对胶网藻 96 h 半数致死浓度 (LC₅₀) 为 (241.29 ± 7.33) mg·L⁻¹, 表明胶网藻能够适应高浓度的恩诺沙星胁迫。同时发现, 当恩诺沙星浓度 < 5 mg·L⁻¹ 时, 能够促进胶网藻的最大光合速率 (F_v/F_m), 但浓度 > 5 mg·L⁻¹ 时则对胶网藻具有抑制作用 ($P < 0.01$); 实际光合速率 (Yield) 和最大电子传递速率 (ETR_{max}) 在 12 d 内呈现先降后升的变化趋势, 胶网藻在 6 d 后可逐渐适应胁迫环境而恢复一定的光合活力。此外, 恩诺沙星可刺激胶网藻释放胞外多糖, 水溶性多糖 (RPS) 和胞外胶鞘多糖 (CPS) 含量均随恩诺沙星浓度升高而增加。实验结束时, 4 个无藻对照组 (5、25、50 和 100 mg·L⁻¹) 中恩诺沙星的去除率分别为 7.27%、5.56%、5.30% 和 4.88%, 而添加胶网藻的处理组其去除率分别为对照组的 3.21、3.01、2.69 和 2.83 倍, 表明胶网藻对于恩诺沙星的去除具有显著的促进作用 ($P < 0.01$)。本研究结果为理解喹诺酮类抗生素对水体初级生产者的生态毒性提供了新资料, 同时也为水体抗生素残留的生态去除和淡水微藻的生物资源化利用提供了新的思路。

关键词: 胶网藻; 恩诺沙星 (ENR); 水溶性多糖; 胞外胶鞘多糖; 去除作用

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)06-2688-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.201912227

Toxicological Effects of Enrofloxacin and Its Removal by Freshwater Micro-Green Algae *Dictyosphaerium* sp.

WANG Zhen-fang^{1,2,3}, HAN Zi-yu^{1,2,3}, WANG Meng-xue^{1,2,3}, MA Yi-chi^{1,2,3}, WANG Ting^{1,2,3}, WANG Li-qing^{1,2,3}, ZHANG Wei^{1,2,3*}

(1. Centre for Research on Environmental Ecology and Fish Nutrient (CREEFN) of the Ministry of Agriculture, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Key Laboratory of Exploration and Utilization of Aquatic Genetic Resources, Ministry of Education, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 3. National Demonstration Center for Experimental Fisheries Science Education, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Enrofloxacin (ENR), a fluoroquinolones antibiotic, is widely used in the medical and aquaculture fields. Its residues in surface waters in China are high. However, few studies have evaluated both its toxicity to phytoplankton and the degradation or removal by microalgae. In this study, the growth, photosynthetic activity, and exopolysaccharides (EPS) of freshwater micro-green algae *Dictyosphaerium* sp. and the dynamics of ENR concentrations (0, 5, 25, 50, and 100 mg·L⁻¹) were studied through an exposure experiment for 12 days. Results showed that the biomass and photosynthetic pigment content of *Dictyosphaerium* sp. increased with increasing exposure time in each treatment; however, it showed a significant inhibitory effect on the growth and pigment accumulation of *Dictyosphaerium* sp. compared with the control group ($P < 0.01$). The LC₅₀ of ENR to *Dictyosphaerium* sp. was (241.29 ± 7.33) mg·L⁻¹ after 96-h exposure, indicating that *Dictyosphaerium* sp. could adapt to the stress conditions of high concentration ENR. Meanwhile, when the concentration of enrofloxacin was < 5 mg·L⁻¹, it was found to promote the maximum photosynthetic rate (F_v/F_m) of *Dictyosphaerium* sp. On the contrary, when the concentration of enrofloxacin was > 5 mg·L⁻¹, photosynthetic inhibition was observed ($P < 0.01$). The actual photosynthetic rate (Yield) and the maximum electron transfer rate (ETR_{max}) showed a trend of initially decreasing and then increasing in 12 days. It can gradually adapt to the stress conditions and recover certain photosynthetic activity after 6 days' exposure. In addition, ENR can also stimulate the EPS (RPS and CPS) release. At the end of the experiment, the removal rates of ENR in the four control groups (no algae addition groups) (5, 25, 50, and 100 mg·L⁻¹ ENR) were 7.27%, 5.56%, 5.30%, and 4.88%, respectively, while the removal rates of the treatment groups were 3.21, 3.01, 2.69, and 2.83 times of the no algae groups, indicating that *Dictyosphaerium* sp. had a significant promoting effect on the removal of ENR ($P < 0.01$). Overall, our results can provide new insights for the understanding of the ecological toxicity of fluoroquinolone antibiotics to primary

收稿日期: 2019-12-26; 修订日期: 2020-01-06

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07207002); 上海市科委部分地方院校能力建设项目 (19050501900); 上海海洋大学青年教师科研启动基金项目

作者简介: 王振方 (1993 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为藻类生态学, E-mail: aquawangzf@163.com

* 通信作者, E-mail: weizhang@shou.edu.cn

producers in the aquatic system and also provide new ideas for the ecological removal of antibiotic residues in water bodies and the biological resource utilization of freshwater microalgae.

Key words: *Dictyosphaerium* sp.; enrofloxacin (ENR); released polysaccharides; capsular polysaccharides; removal

近年来,由于医药领域和养殖业对抗生素的大量使用,使得该类物质在地表水体中呈逐年增加的趋势^[1,2]. 已有研究表明,抗生素进入生物体后,约 70% 不能被吸收,而是以母体的形式直接排出体外; 尽管抗生素在水体可自然降解,但速率较慢,外源性的不断排放,使其成为水环境中的一种“持久性”污染物^[3]. 水体中抗生素的积累会对水生生物群落结构及其稳定性产生严重影响,破坏水生态平衡,并且还可通过食物链的传递,影响高级生物,甚至人类健康^[4]. 目前,使用量较多的抗生素主要有四环素类、磺胺类、大环内酯类以及喹诺酮类等^[5,6]. 恩诺沙星是用量较大的喹诺酮类抗生素之一,是畜禽和水产养殖中常用的抗菌药物^[7],已成为地表水环境中最常检测出的新型污染物之一^[8,9]. 恩诺沙星具有一定的亲脂性,因而易造成生物体内累积,可损害生物体肠道健康,还可导致幼体动物畸形,其代谢产物环丙沙星还可引起皮疹等疾病^[10~12]. 因此,对恩诺沙星的生态毒性分析和去除研究,对于中国地表水环境健康评估和水生态保护非常重要.

淡水微藻是水生态系统中的重要初级生产者,在水质调控和维持水生态系统稳定性方面具有重要的作用^[13]. 已有研究表明,排放至水体中的农药、工业染料、重金属和某些抗生素等能够对藻类的生理生化过程产生重要影响^[14~17],如金霉素、氯霉素和氟苯尼考会显著影响铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*)、蛋白核小球藻 (*Chlorella pyrenoidesa*) 和斜生栅藻 (*Scenedesmus obliquus*) 的生长、生物膜通透性及细胞色素的积累等^[13,18~20]. 但同时也有研究发现,微藻对多种污染物具有显著的降解能力^[21],如小球藻 (*Chlorella* sp.) 和四尾栅藻 (*Scenedesmus quadricauda*) 等可以通过脱羧化和去甲基化的方式进行生物转化或生物催化引发环丙沙星和左氧氟沙星等抗生素的降解^[22~26]. 对于降解机制,有学者认为微藻细胞在光照条件下,可以产生具有氧化性的羟基离子和超氧阴离子,通过氧化或生物吸附的方式促进抗生素等污染物的降解^[27,28];也有学者认为是藻细胞的过氧化氢酶、超氧化物歧化酶及 P-450 同工酶等引起藻细胞的抗氧化反应,催化降解污染物^[29]. 但由于藻类物种繁多、不同微藻对于不同抗生素类污染物的适应性和处理效果也不尽相同,因此筛选出适合不同抗生素污染物生长的微藻种类对于应用藻类资源化处理污染水体具有重要的意义.

目前,虽已有学者对小球藻和栅藻等常见微藻与环丙沙星、诺氟沙星和恩诺沙星等抗生素的毒理作用进行了报道^[25,26],但有关其他微藻对恩诺沙星的毒性响应及去除作用的研究较少. 本文以绿藻门胶网藻属的纯种藻株胶网藻^[30] (*Dictyosphaerium* sp., 藻株编号: FACHB-1902) 为实验材料,通过添加不同浓度恩诺沙星进行室内培养实验,定时取样测定胶网藻生物量、细胞色素积累量、光合作用活力以及其水溶性多糖 (released polysaccharides, RPS) 和胞外胶鞘多糖 (capsular polysaccharides, CPS) 的变化,并对恩诺沙星的浓度去除效率进行检测,探究胶网藻对水体中恩诺沙星的毒性响应和降解能力,以期为我国地表水中抗生素污染的生态风险评价以及淡水微藻对水体新型污染物的生态去除作用提供新思路.

1 材料与方法

1.1 实验材料

恩诺沙星 (enrofloxacin, ENR, $C_{19}H_{22}FN_3O_3$, 359.40), 购于生工生物工程 (上海) 股份有限公司. ENR 在 25℃ 条件下微溶于水,易溶于氢氧化钠溶液和氯仿等溶剂,实验使用时先精确称量 1 g 恩诺沙星,溶于 10 mL 0.1 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠溶液中,待其完全溶解后,用去离子水稀释定容至 100 mL,配置成 10 000 mg·L⁻¹ 的恩诺沙星标准母液用于实验.

1.2 藻种培养

胶网藻 (*Dictyosphaerium* sp., FACHB-1902) 藻株购于中国科学院水生生物研究所 (中国,武汉),以 BG-11 培养基进行培养,培养条件为: 25℃、光照度 3 000 lx、光周期 12 h: 12 h; 培养至对数生长期待用.

1.3 实验设计

取对数生长期的藻液,于 50 mL 无菌离心管中,用 Cetrifuge 5804R 型离心机以 6000 g 离心力离心 8 min,移去上清液,收集藻细胞,用 BG-11 培养基重新悬浮藻细胞,获得浓度较高的藻液 (母液) 待用,用母液绘制梯度生物量及吸光度的标准曲线,以确定每组中所添加的生物量相同. 分别向 BG-11 培养基中加入初始生物量相同的胶网藻 [(12.5 ± 0.1) mg·L⁻¹, 以干重计], 加入一系列梯度的恩诺沙星 (0、5、25、50 和 100 mg·L⁻¹), 每组设 3 个平行,培养体积共 240 mL,置于恒温培养箱中培养,每天定时摇动以使细胞均匀生长,在 0、2、4、6、8、10 和 12 d 时分别取样测定微藻比生长率、叶绿素 a 和 b

浓度、类胡萝卜素、叶绿素荧光参数、胞外多糖(exopolysaccharides, EPS)含量和恩诺沙星浓度变化等指标,另设置无藻组为对照,以分析胶网藻对恩诺沙星的毒性响应及去除作用。

1.4 指标参数测定方法

1.4.1 胶网藻生物量及比生长率测定

取一系列梯度体积的藻细胞母液稀释至 15 mL,取 3 mL 用 UV-2800 型分光光度计在 680 nm 波长下测定其对应吸光度,Whatman GF/F(孔径 0.7 μm)玻璃纤维滤膜于 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀盐酸溶液中浸泡 10 min 后,去离子水冲洗 3 次,以去除滤膜表面的杂质,减小使用时的称量误差。洗涤干净后于 105℃ 条件下烘干,分别取 10 mL 上述梯度的藻液抽滤,并编号,对折后于相同条件下烘干,再次称重,计算微藻生物量,以吸光度为横坐标,干重生物量为纵坐标绘制胶网藻标准曲线为: $y = 0.8262x - 0.0033$, $R^2 = 0.9989$ 。实验时每次取摇匀后的藻液 3 mL 于 680 nm 波长下测定其吸光度,根据标准曲线计算取样当日胶网藻的干重生物量,计算比生长率(μ),公式如下:

$$\mu = \frac{\ln N_2 - \ln N_0}{t_2 - t_0}$$

式中, N_2 表示测定当天(t_2)的干重生物量($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), N_0 表示第 0 天(t_0)的初始生物量; t 表示天数(d)。

1.4.2 叶绿素和类胡萝卜素的测定

取 5 mL 藻液 6000g 离心 15 min,移去上清液,然后加入 10 mL 90% 乙醇;混合均匀后,于 60℃ 恒温水浴锅热浴 10 min,再于 6000 g 离心 15 min;分光光度计测上清液在波长为 665、652 和 470 nm 下的吸光度。叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素的计算公式如下^[14,31]:

$$\text{叶绿素 a } (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}) = (16.82 A_{665} - 9.28 A_{652}) \times 10^3$$

$$\text{叶绿素 b } (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}) = (36.92 A_{652} - 16.54 A_{665}) \times 10^3$$

$$\text{类胡萝卜素 } (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}) = (1000 A_{470} -$$

$$1.91 c_a - 95.15 c_b) / 0.225$$

式中, c_a 表示叶绿素 a 的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); c_b 表示叶绿素 b 的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

1.4.3 叶绿素荧光参数的测定

取 3 mL 摇匀后的藻液于测量杯中,暗适应 5 min 后,用浮游植物荧光分析仪(Phyto-PAM, Walz, Germany)测定光合系统 II 的(PS II)最大光合速率(F_v/F_m)、实际光合效率(Yield)、快速光曲线的初始斜率(α)和最大相对电子传递速率(ETR_{max})。其中 F_v/F_m 与光化学量子产额成正比,运用 $F_v/F_m = (F_m - F_0)/F_m$ 计算,式中, F_v 为最大可变荧光发射, F_m 为最大荧光, F_0 为暗适应状态下的打开饱和和脉

冲前的最大荧光;当处于暗适应状态时 Yield 值即为 F_v/F_m ; α 表示初始斜率(胶网藻对光能的利用效率);具体参数指标测定及分析参照文献[32,33]。

1.4.4 胞外多糖(EPS)含量测定

胞外多糖的测定包括两部分,藻类分泌到培养液中的水溶性多糖(RPS)及包裹在藻细胞外的胶鞘多糖(CPS),提取及测定方法参照文献[34,35]。首先用标准蔗糖溶液绘制标准曲线,吸光度为横坐标,对应糖含量为纵坐标,求出线性回归方程:

$$y = 0.1681x + 0.0014, R^2 = 0.9993$$

取 3 mL 藻液于离心管中, 10 000 g 离心 15 min 收集含 RPS 的上清液,将上清液转移至另一干净的离心管,加入 0.5 mL 萘酮乙酸乙酯试剂和 5 mL 浓硫酸,充分振荡,立即将试管放入沸水浴中,准确保温 1 min。取出后自然冷却至室温,以空白作参比,在 630 nm 波长下测其吸光度;CPS 从上述离心所得沉淀的藻细胞中提取,用 3 mL 0.05% 的 NaCl 溶液重悬藻细胞, 60℃ 水浴 30 min,随后 10 000 g 离心 15 min 收集含 CPS 的上清液,将上清液全部转移至另一干净的离心管中,其余步骤同 RPS,由标准线性方程求出糖的量(mg)。根据以下公式计算每克干重藻细胞中多糖量(CPS 和 RPS):

$$\text{可溶性糖含量} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{m \times V_T \times N}{m_s \times V_s}$$

式中, m 表示从标准曲线查得的糖量(mg); V_T 表示提取液总体积(mL); V_s 表示测定时取用的样品体积(mL); N 表示稀释倍数; m_s 表示样品质量(g)。

1.4.5 恩诺沙星浓度的测定

利用高效液相色谱仪(HPLC, Agilent 1100, USA)测定恩诺沙星浓度^[10]。经色谱柱: Agilent Zorbax XDB-C18 分析柱;流动相: 甲醇:(0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸、0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铵混合溶液,柠檬酸铵)=25:75(体积比);激发波长:280 nm,发射波长:450 nm;流速 1.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;柱温 40℃;进样量为 10 μL 。首先,配置不同浓度恩诺沙星(0.1、0.25、0.5、1、2.5 和 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)标准样品,绘制标准曲线,以峰面积为横坐标,恩诺沙星浓度为纵坐标,拟合曲线方程为 $y = 0.0033x + 0.0448$, $R^2 = 0.9999$ 。实验样品取样测定时先将藻液摇匀,取 1 mL,用 0.22 μm 无菌滤头过滤至进样瓶中,避光保存于 -20℃ 冰箱,于高效液相色谱仪测定其峰面积,根据标准曲线计算恩诺沙星浓度。

1.5 数据处理与分析

利用单因素方差分析(ANOVA)比较不同浓度恩诺沙星处理条件下各组间的微藻生物量、胞外多糖(RPS 和 CPS)、叶绿素 a、叶绿素 b、类胡萝卜素、

叶绿素荧光参数和恩诺沙星浓度的差异性, 首先进行方差齐性检验, 符合正态分布, $P < 0.05$ 即为处理组和对照组间具有显著差异性, $P < 0.01$ 即认为处理组和对照组间在双侧水平上具有极显著的差异性, 所有统计分析均在 SPSS 17.0 中完成, 运用 Origin 9.0 进行图表的绘制。

2 结果与分析

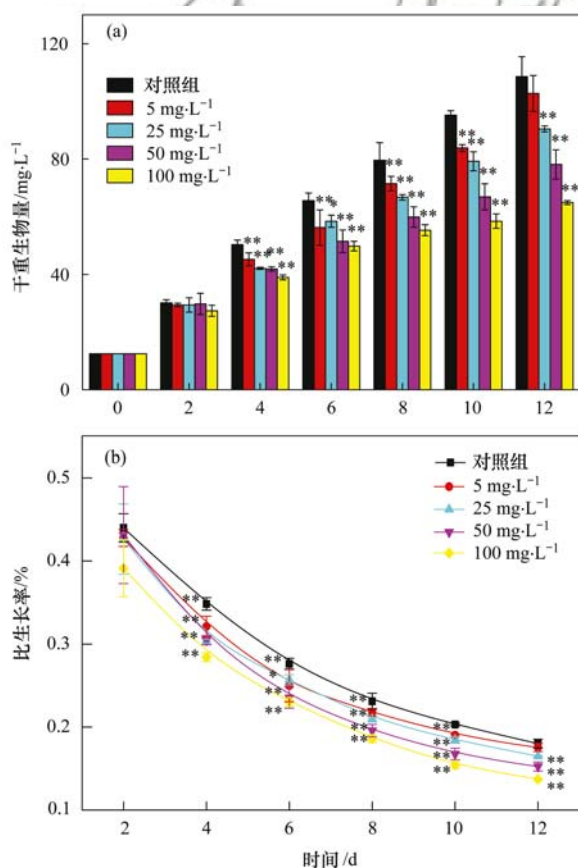
2.1 胶网藻生物量变化

各处理组胶网藻生物量在 12 d 内均逐渐增加; 但随着恩诺沙星浓度的升高, 胶网藻生物量的增加率降低 (图 1)。对照组由初始的 $(12.5 \pm 0.01) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 $(108.64 \pm 6.83) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 比生长率为 0.203, 而当恩诺沙星浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 生物量由 $(12.5 \pm 0.01) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 $(64.89 \pm 0.70) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 比生长率为 0.154, 显著低于对照组 ($P < 0.01$)。此外, 与对照组相比, 实验开始的前 2 d, 各处理组组间未表现出显著差异性, 但从第 4 d 开始, 各组均显著 ($P < 0.05$) 或极显著 ($P < 0.01$) 低于对

照组, 且恩诺沙星浓度越高, 抑制作用越强 [图 1(a)]。通过生物量和恩诺沙星浓度变化拟合计算恩诺沙星对胶网藻 96 h 半致死浓度 (LC_{50}) 为 $(241.29 \pm 7.33) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。不同浓度恩诺沙星处理条件下的比生长率在第 2 d 时各组间无显著性差异, 而在 4 ~ 12 d 内, 除第 6 d 时的 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理组及 12 d 时的 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理组与对照组有显著差异 ($P < 0.05$), 其余组均与对照组有极显著差异性 ($P < 0.01$), 实验结束时 (第 12 d) 的比生长率大小为对照组 $> 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} > 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} > 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} > 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 分别为 0.203、0.190、0.185、0.168 和 0.154 [图 1(b)]。

2.2 叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素浓度变化

在实验周期内, 各处理组的叶绿素 [图 2(a)、2



* 表示双侧水平上具有显著性差异 ($P < 0.05$), ** 表示双侧水平上具有极显著性差异 ($P < 0.01$), 下同

图 1 不同浓度恩诺沙星胁迫下胶网藻干重和比生长率变化

Fig. 1 Effects of enrofloxacin concentrations on microalgal growth in terms of dry cell weight and specific growth rate of *Dictyosphaerium* sp.

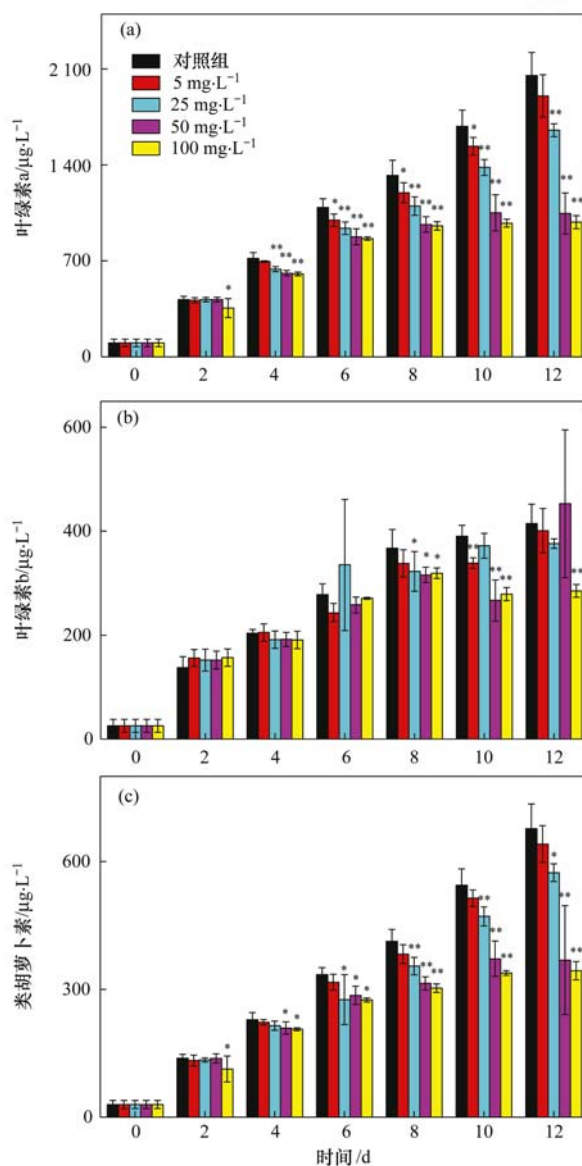


图 2 不同浓度恩诺沙星胁迫下胶网藻叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素含量的变化

Fig. 2 Effects of enrofloxacin concentrations on the chlorophyll a (Chl-a), chlorophyll b (Chl-b), and carotenoid levels of *Dictyosphaerium* sp.

(b)]和类胡萝卜素[图2(c)]含量均逐渐增加,但增长率随恩诺沙星浓度的增加逐渐降低.在第2 d时,仅有高浓度组($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的叶绿素 a 和对照组有显著的差异性($P < 0.05$),而在4~12 d内,高于 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的其余3组叶绿素 a 含量均极显著低于对照组($P < 0.01$),叶绿素 b 和类胡萝卜素的变化趋势类似于叶绿素 a.此外,在第12 d时,对照组的叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素积累量分别为 2051.61 、 414.57 和 $677.27 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,是0 d时的20.3、16.3和23倍,而 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 恩诺沙星胁迫条件下三者的积累量分别为 982.67 、 284.45 和 $343.59 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,是实验初期的9.7、11.1和11.7倍,极显著低于对照组($P < 0.01$),添加不同浓度恩诺沙星对于胶网藻藻细胞色素积累有不同程度的抑制作用.

2.3 叶绿素荧光参数变化

胶网藻光合系统 II (PS II) 的最大光合效率(F_v/F_m)在12 d内整体呈现先升高后降低的变化趋势(图3).第4 d时升至最高, $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理组平均值达到0.75,并且由图3(a)可以看出, $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 可以促进 F_v/F_m 的增加,使其测定值高于对照组和其他处理组.在第2 d时仅有高浓度组与对照组有

显著差异性,其余组无显著差异,在6~10 d内, $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 组的 F_v/F_m 均显著低于对照组,最后一天各组的 F_v/F_m 与对照组未表现出差异性.实际光合速率(Yield)在12 d内呈现先降低后有所升高的变化趋势[图3(b)],与 F_v/F_m 的变化有所不同,其测定值在第6 d时最低为0.09,随后有所回升.除第8 d外,快速光曲线的斜率 α 均随着恩诺沙星浓度的增加逐渐降低的变化趋势,并且 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理组的 α 均显著($P < 0.05$)或极显著($P < 0.01$)低于对照组,12 d时 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理组的斜率 α 最低为0.14,是对照组的0.77倍[图3(c)].最大电子传递速率(ETR_{max})在12 d内的变化趋势与Yield相似,第6 d降至最低后逐渐回升,但回升率较低,第12 d时各组的 ETR_{max} 分别是第0 d时的0.32、0.39、0.43、0.31和0.27倍[图3(d)].

2.4 不同胞外多糖的变化

在不同浓度恩诺沙星胁迫条件下,胶网藻细胞的胶鞘多糖(CPS)呈现逐渐下降的趋势,而释放到周围环境中的水溶性多糖(RPS)却表现为先升后降的趋势[图4(a)和4(b)].在2~10 d内,恩诺沙星胁迫浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的CPS测定值均高于其余

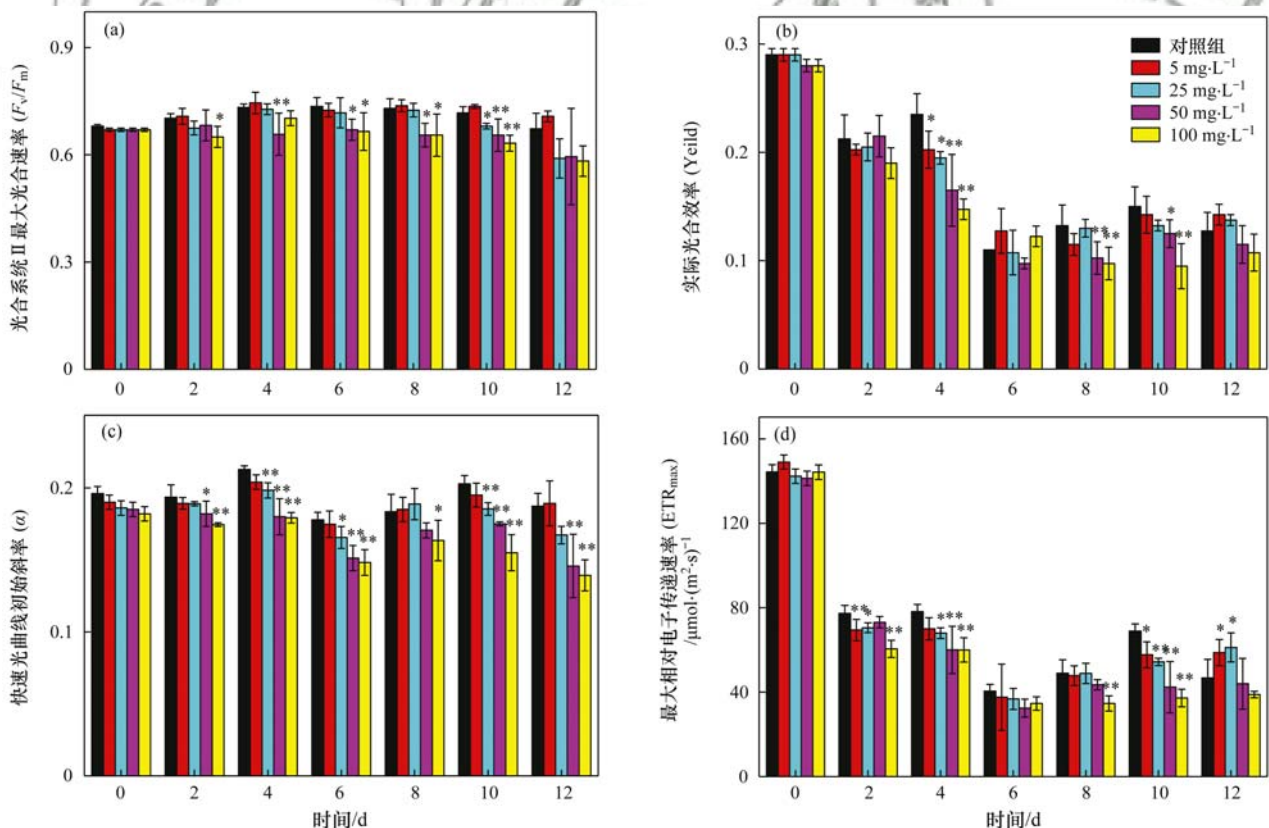


图3 不同浓度恩诺沙星胁迫下胶网藻最大光合效率(F_v/F_m)、实际光合效率(Yield)、初始斜率(α)和最大相对电子传递速率(ETR_{max})的变化趋势

Fig. 3 Effects of different concentrations of enrofloxacin on the maximum photosynthetic efficiency (F_v/F_m), the potential photosynthetic activity of PS II (Yield), the initial slope (α), and the maximum relative electronic rate (ETR_{max}) of *Dictyosphaerium* sp.

几组,并且在6 d 时与对照组有极显著差异性($P < 0.01$),第12 d 时的CPS有所回升,但各组与对照组无显著性差异.对于RPS而言,第8 d 时的测定值升至最高,且 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理组与对照组无显著差异, $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理组与对照组有显著差异性($P <$

0.05),另外两组与对照组存在极显著性差异($P < 0.01$),恩诺沙星浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,1 g 干重的胶网藻RPS升高至 $251.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ [图4(b)].RPS的初始含量是CPS的5.78倍,释放到培养液中的多糖含量远高于包裹在细胞外的胶鞘多糖含量.

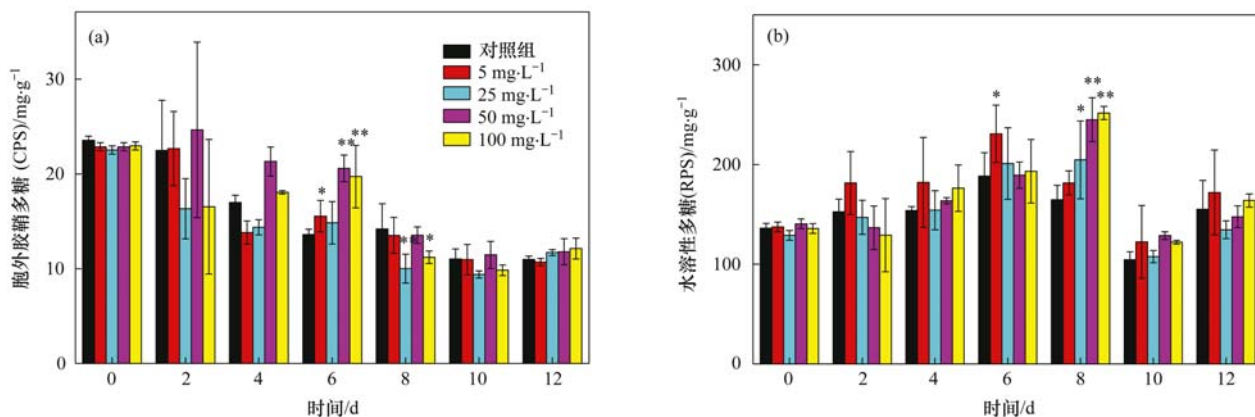


图4 不同浓度恩诺沙星胁迫下胶网藻胞外胶鞘多糖(CPS)和水溶性多糖(RPS)含量变化

Fig. 4 Effects of enrofloxacin concentrations on the capsular polysaccharides (CPS) and released polysaccharides (RPS) of *Dictyosphaerium* sp.

2.5 胶网藻对不同浓度恩诺沙星去除效率

通过比较各组对恩诺沙星的去除量可发现,除了在第2 d 时, $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 恩诺沙星浓度条件下,有藻组和无藻组(对照组)之间无显著差异外,添加胶网藻的处理组对于恩诺沙星的去除量总体显著高于各对照组($P < 0.01$)(图5).在第2 d 时,添加胶网藻对 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的去除率达到9.6%,高于其它几组

的去除率[图5(a)],但随培养天数的增加,各组的去除速率逐渐加快.对于只添加BG-11培养基的条件下,4个梯度(5 、 25 、 50 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)在12 d 内分别降至 4.64 、 23.61 、 47.35 和 $95.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率分别为7.27%、5.56%、5.30%和4.88%.而添加胶网藻的4组在12 d 内分别降至 3.83 、 20.82 、 42.87 和 $86.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率分别为

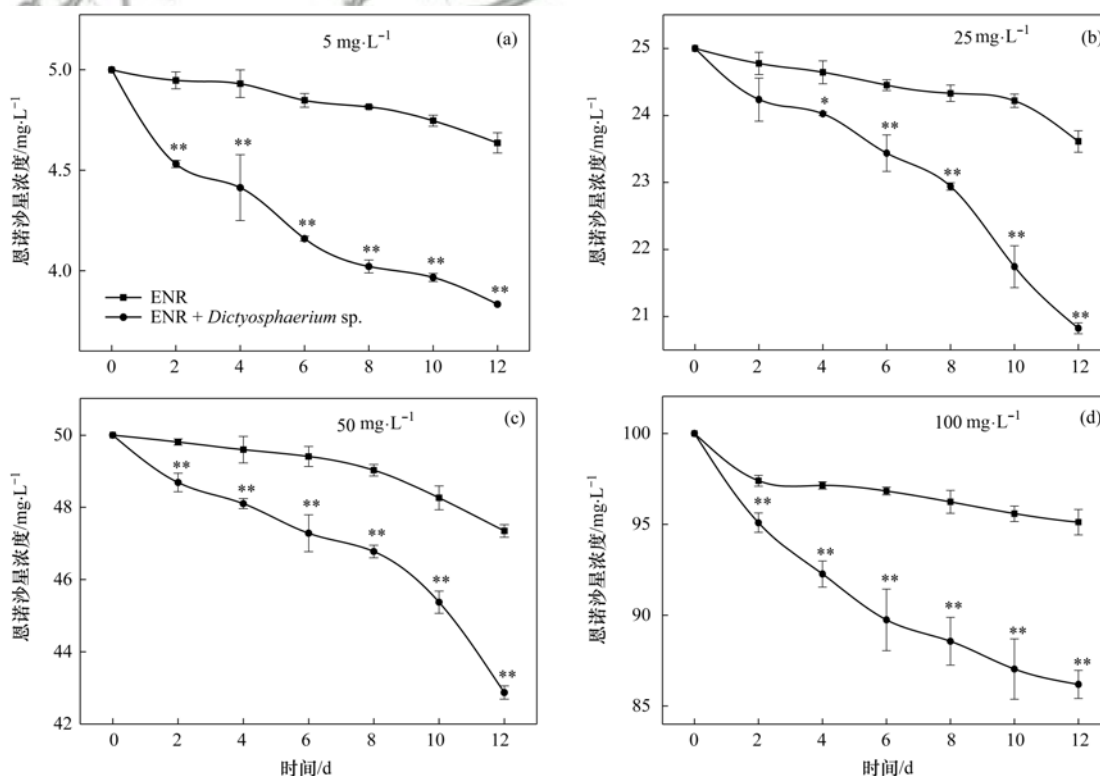


图5 不同浓度的恩诺沙星在有藻和无藻条件下的去除量比较

Fig. 5 Removal of enrofloxacin at different concentrations under the *Dictyosphaerium* sp. and no algae

23.34%、16.71%、14.26% 和 13.80%,是无藻组的 2.69~3.21 倍。

3 讨论

自然水体中抗生素含量一般为 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别,虽然其含量较低,但在水体中留存时间长,并且由于有持续性的外源增补,长期残留,会对水生生物产生愈发严重的毒害作用,因此有必要设置一定的浓度梯度,探究高于水体含量的抗生素浓度对于水生生物所造成的影响,来预估抗生素对水生生物的潜在危害^[36]。单细胞藻类对抗生素的应激反应主要表现为生长、细胞形态变化及生理生化等各个方面^[37, 38],具体是通过影响藻类细胞成分、改变细胞膜的通透性、影响基因表达、阻碍光合作用进程、诱导产生活性氧自由基引发氧化胁迫及破坏抗氧化酶系统等方式^[39]。目前,关于微藻和恩诺沙星相互作用的研究较少,仅有 Xiong 等^[40]研究了 $1\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的恩诺沙星对斜生栅藻、墨西哥衣藻(*Chlamydomonas mexicana*)、普通小球藻和微芒藻(*Micractinium reisseri*)等 4 种绿藻对恩诺沙星之间的响应关系,该研究发现,当恩诺沙星浓度 $\geq 1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对几种微藻的生长及色素积累(光合作用)均有显著地抑制作用,但这 4 种绿藻的形态特征及生长特性与胶网藻有所不同,不能反映胶网藻对恩诺沙星胁迫的应激能力以及对恩诺沙星的去除能力。因而本研究在此基础上设置了 0、5、25、50 和 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 进行实验探究,结果表明 $5\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的恩诺沙星胁迫均会对胶网藻的生长、光合作用及胞外多糖的含量产生影响(图 1~4),与 Andrieu 等^[41]和 Ebert 等^[42]的研究结果一致。虽然恩诺沙星对胶网藻的 96 h 半数致死浓度(LC_{50})高达 $241.29\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,但恩诺沙星为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时即可对胶网藻产生显著的抑制作用,且浓度越高,抑制作用越强;单就 96 h 的 LC_{50} 浓度而言,胶网藻对该抗生素的耐受力高于小球藻和四尾栅藻等其它藻类^[13]。另有研究发现,抗生素等污染物能够影响微藻细胞膜的通透性,使其分泌的多糖和蛋白质等物质增加^[39],在本研究中发现,胶网藻在受到恩诺沙星刺激时,其分泌到培养液中的 RPS 含量在短期(8 d)内逐渐升高,随后有所下降,而 CPS 积累量呈现逐渐降低的趋势(图 4),可能是由于恩诺沙星致使藻细胞膜受损,细胞黏附性降低^[43]导致溶液中的 RPS 短期升高而 CPS 快速下降。此外,不同浓度恩诺沙星对胶网藻的光合作用过程也产生了一定的影响(图 3),首先表现为叶绿素的积累速率随恩诺沙星浓度的升高而降低,针对此项结果,已有研究表明光合色素的降低是微藻的一

种常见应激反应,是由于类囊体脂质过氧化和 PS II 复合物的降解所引起的^[44]。另外,在低浓度($5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)恩诺沙星胁迫条件下,可以在一定程度上促进胶网藻的光合系统 II (PS II) 最大光合效率(F_v/F_m),这主要是由于类胡萝卜素的抗氧化特性发挥了重要作用,研究表明低浓度恩诺沙星的暴露可使类胡萝卜素通过抑制单线态氧和细胞内产生的自由基来保护细胞,防止脂质过氧化,促进光合器官的稳定性和功能,使光合作用增强^[45]。另外,类胡萝卜素还可以促进细胞膜的完整性,这对细胞存活至关重要^[40],本研究中类胡萝卜素的积累量逐天增加,正是在对恩诺沙星胁迫所做出的应激反应。但高于 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,对几个光合参数均有一定的抑制作用,这主要是大量进入藻细胞的抗生素可以引发一系列氧化还原反应,产生大量自由基,阻碍叶绿体上的电子传递过程,导致膜脂过氧化,抑制 PS I 和 PS II 的光合活性;另外也可以直接抑制叶绿体蛋白质的表达或降低光合作用电子传递链上递氢电子体的表达,从而抑制光合作用过程^[46~48]。

前期已有研究发现,微藻具有促进水体中抗生素等污染物的去除潜力^[26, 49]。Xiong 等^[40]的研究也表明多种微藻协同作用比单种藻对抗生素的去除率更高,小球藻、墨西哥衣藻、斜生栅藻和微芒藻等对恩诺沙星的去除率最高分别可达到 26%、25%、23% 和 18%,主要为微藻的生物积累、生物吸附和酶系统催化等方式去除或降解抗生素。不过,另有研究认为水解和光解通常也是污染物降解的主要途径^[50]。在本研究中,添加胶网藻的组中 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 恩诺沙星的去除率在 12 d 时即可达到 23.34%,是相同浓度下对照组(无藻组)的 3.21 倍,低于前期所研究的墨西哥衣藻和普通小球藻,但高于微芒藻和斜生栅藻等^[40]。胶网藻的存在能够促进恩诺沙星的去除,并且在恩诺沙星浓度低于 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水平内,去除率随胁迫浓度的降低而升高。而各对照组由自然光解或水解对恩诺沙星的去除率仅为 4.88%~7.27%,处于较低水平。除生物积累和酶系统催化降解外,微藻在受胁迫的情况下可产生大量的活性氧自由基,可氧化降解抗生素等污染物,同时,微藻也具有内源性分解代谢系统以及污染物转化能力^[25]。此外,藻类胞外聚合物(EPS)主要成分为蛋白质和多糖,不仅可以起到保护细胞,使其凝聚为团体以抵御捕食等作用,还可以通过结合成糖蛋白的形式捕捉水体中的污染物从而达到吸附去除的目的^[43];恩诺沙星的暴露可刺激藻细胞不断分泌多糖类、活性氧等物质,以降解污染物^[39];同时,微藻也可通过细胞壁所富有的蛋白质和多糖类物质结合形成的糖蛋

白吸附污染物,以产生去除水体抗生素、重金属等物质的效果^[51]。另外,EPS 成分中也含有氨基酸、腐殖酸等多种氧化性物质^[34],它们可参与水体光降解过程,起到促进有机污染物产生光降解的作用^[14, 52, 53],不过在本研究中,EPS 在胶网藻对恩诺沙星的毒性响应以及在胶网藻对恩诺沙星的降解过程中具体如何发挥作用,其机制还需要进一步深入研究。

4 结论

(1) 恩诺沙星对胶网藻的生长及色素积累均有显著抑制作用($P < 0.05$),并且恩诺沙星可刺激胶网藻释放 EPS。

(2) 当恩诺沙星浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,能够促进胶网藻的光合作用,高于 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 则对其具有抑制作用;暴露培养 6 d 后,胶网藻可逐渐恢复光合作用活力。

(3) 第 12 d 时,添加胶网藻的各处理组恩诺沙星去除率分别为对照组(无藻组)的 3.21、3.01、2.69 和 2.83 倍,与自然条件相比,胶网藻对于水体中恩诺沙星残留物的去除具有显著的促进作用($P < 0.05$)。

参考文献:

- [1] Schwarzenbach R P, Escher B I, Fenner K, *et al.* The challenge of micropollutants in aquatic systems[J]. *Science*, 2006, **313**(5790): 1072-1077.
- [2] Barber L B, Keefe S H, Brown G K, *et al.* Persistence and potential effects of complex organic contaminant mixtures in wastewater-impacted streams[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(5): 2177-2188.
- [3] 杨弯弯, 武秋贤, 吴亦潇, 等. 恩诺沙星和硫酸红霉素对铜绿微囊藻的毒性研究[J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(10): 1829-1834.
Yang W W, Wu Q X, Wu Y X, *et al.* Toxicity of enrofloxacin and erythromycin thiocyanate on *Microcystis aeruginosa* [J]. *China Environmental Science*, 2013, **33**(10): 1829-1834.
- [4] González-Pleiter M, Gonzalo S, Rodea-Palomaes I, *et al.* Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: implications for environmental risk assessment[J]. *Water Research*, 2013, **47**(6): 2050-2064.
- [5] 姜蕾, 陈书怡, 杨蓉, 等. 长江三角洲地区典型废水中抗生素的初步分析[J]. *环境化学*, 2008, **27**(3): 371-374.
Jiang L, Chen S Y, Yang R, *et al.* Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of the Changjiang Delta, China[J]. *Environmental Chemistry*, 2008, **27**(3): 371-374.
- [6] Yi R H, Wang Q J, Mo C H, *et al.* Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Guangzhou and Macao [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(7): 2350-2358.
- [7] 朱婷婷, 宋战锋, 尹魁浩, 等. 南方某水库水体中抗生素生态与健康风险研究[J]. *生态毒理学报*, 2015, **10**(5): 124-131.
Zhu T T, Song Z F, Yin K H, *et al.* Assessments of ecological and health risk induced by antibiotics in source water of a reservoir in a Southern City[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, **10**(5): 124-131.
- [8] Lin A Y C, Tsai Y T. Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(12): 3793-3802.
- [9] Liu J Z, Danneels B, Vanormelingen P, *et al.* Nutrient removal from horticultural wastewater by benthic filamentous algae *Klebsormidium* sp., *Stigeoclonium* spp. and their communities: from laboratory flask to outdoor algal turf scrubber (ATS)[J]. *Water Research*, 2016, **92**: 61-68.
- [10] 朱凤娇. 恩诺沙星在中华绒螯蟹模拟养殖系统中的分布及其耐药性在转录水平的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2017.
Zhu F J. Distribution of enrofloxacin in simulated aquaculture system of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) and study its resistance at the transcription level[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2017.
- [11] 宋红波, 吴光红, 沈美芳, 等. 恩诺沙星在水产品中残留的风险评估[J]. *渔业现代化*, 2008, **35**(5): 39-42.
Song H B, Wu G H, Shen M F, *et al.* Risk evaluation of enrofloxacin in aquatic products[J]. *Fishery Modernization*, 2008, **35**(5): 39-42.
- [12] Vancutsem P M, Babish J G, Schwark W S. The fluoroquinolone antimicrobials: structure, antimicrobial activity, pharmacokinetics, clinical use in domestic animals and toxicity[J]. *Cornell Veterinarian*, 1990, **80**(2): 173-186.
- [13] 徐冬梅, 王艳花, 饶桂维. 四环素类抗生素对淡水绿藻的毒性作用[J]. *环境科学*, 2013, **37**(9): 3386-3390.
Xu D M, Wang Y H, Rao G W. Cellular response of freshwater green algae to the toxicity of tetracycline antibiotics[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(9): 3386-3390.
- [14] Xiong J Q, Kurade M B, Kim J R, *et al.* Ciprofloxacin toxicity and its co-metabolic removal by a freshwater microalga *Chlamydomonas mexicana* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **323**: 212-219.
- [15] Sathasivam R, Ebenezer V, Guo R Y, *et al.* Physiological and biochemical responses of the freshwater green algae *Closterium ehrenbergii* to the common disinfectant chlorine [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, **133**: 501-508.
- [16] 孔玄庆, 郭军, 金晨钟, 等. 农药与藻类互作研究进展[J]. *现代农业科技*, 2016, (5): 222-224, 228.
Kong X Q, Guo J, Jin C Z, *et al.* Research progress on interaction between pesticides and algae[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2016, (5): 222-224, 228.
- [17] Qin H W, Chen L F, Lu N, *et al.* Toxic effects of enrofloxacin on *Scenedesmus obliquus* [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2012, **6**(1): 107-116.
- [18] Yao L L, Wang Y X, Tong L, *et al.* Occurrence and risk assessment of antibiotics in surface water and groundwater from different depths of aquifers: a case study at Jiangnan Plain, central China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, **135**: 236-242.
- [19] Guo R X, Chen J Q. Phytoplankton toxicity of the antibiotic chlortetracycline and its UV light degradation products [J]. *Chemosphere*, 2012, **87**(11): 1254-1259.
- [20] Lai H T, Hou J H, Su C I, *et al.* Effects of chloramphenicol, florfenicol, and thiamphenicol on growth of algae *Chlorella pyrenoidosa*, *Isochrysis galbana*, and *Tetraselmis chui* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, **72**(2): 329-334.

- [21] Xiong J Q, Kurade M B, Jeon B H, *et al.* Biodegradation of levofloxacin by an acclimated freshwater microalga, *Chlorella vulgaris* [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **313**: 1251-1257.
- [22] Matamoros V, Uggetti E, García J, *et al.* Assessment of the mechanisms involved in the removal of emerging contaminants by microalgae from wastewater: a laboratory scale study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **301**: 197-205.
- [23] 杜迎翔, 冯云庆, 项钟润, 等. 蛋白核小球藻去除 2 种头孢类抗生素的研究 [J]. 环境科学与技术, 2015, **38**(10): 105-111.
- Du Y X, Feng Y Q, Xiang Z R, *et al.* Removal of two cephalosporins in *Chlorella pyrenoidosa* [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **38**(10): 105-111.
- [24] Xiong J Q, Kurade M B, Patil D V, *et al.* Biodegradation and metabolic fate of levofloxacin via a freshwater green alga, *Scenedesmus obliquus* in synthetic saline wastewater [J]. Algal Research, 2017, **25**: 54-61.
- [25] 朱小燕. 淡水藻引发喹诺酮类抗生素的降解行为研究 [D]. 南京: 东南大学, 2012.
- Zhu X Y. Study on degradation behavior of quinolone antibacterial induced by freshwater algae [D]. Nanjing: Southeast University, 2012.
- [26] 朱小燕, 傅大放, 邓琳, 等. 小球藻引发水中环丙沙星的光降解效能研究 [J]. 中国环境科学, 2013, **33**(4): 663-668.
- Zhu X Y, Fu D F, Deng L, *et al.* Efficiency of ciprofloxacin photodegradation induced by *Chlorella* in aqueous solutions [J]. China Environmental Science, 2013, **33**(4): 663-668.
- [27] 姜晶, 李亮, 李海鹏, 等. 蛋白核小球藻对 Pb(II) 和 Cd(II) 的生物吸附及其影响因素 [J]. 生态学报, 2012, **32**(7): 1995-2003.
- Jiang J, Li L, Li H P, *et al.* Biosorption of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solution by *Chlorella pyrenoidosa* and its influential factors [J]. Acta Ecologica Sinica, 2012, **32**(7): 1995-2003.
- [28] Peng Z E, Wu F, Deng N S. Photodegradation of bisphenol A in simulated lake water containing algae, humic acid and ferric ions [J]. Environmental Pollution, 2006, **144**(3): 840-846.
- [29] Gao Q T, Tam N F Y. Growth, photosynthesis and antioxidant responses of two microalgal species, *Chlorella vulgaris* and *Selenastrum capricornutum*, to nonylphenol stress [J]. Chemosphere, 2011, **82**(3): 346-354.
- [30] 王秀海, 赵震宇, 刘平怀, 等. 胶网藻化学成分及其体外抗氧化、抗菌活性研究 [J]. 食品工业, 2018, **39**(7): 206-211.
- Wang X H, Zhao Z Y, Liu P H, *et al.* The chemical components of *Dictyosphaerium* sp. and their antioxidant, antibacterial activities in vitro [J]. The Food Industry, 2018, **39**(7): 206-211.
- [31] Xiong J Q, Kurade M B, Abou-Shanab R A I, *et al.* Biodegradation of carbamazepine using freshwater microalgae *Chlamydomonas mexicana* and *Scenedesmus obliquus* and the determination of its metabolic fate [J]. Bioresource Technology, 2016, **205**: 183-190.
- [32] Roháček K, Barták M. Technique of the modulated chlorophyll fluorescence: basic concepts, useful parameters, and some applications [J]. Photosynthetica, 1999, **37**(3): 339-363.
- [33] Zhang W, Jeppesen E, Wang M M, *et al.* Allelopathic effect boosts *Chrysochloris ovalisporum* dominance in summer at the expense of *Microcystis panniformis* in a shallow coastal water body [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(5): 4666-4675.
- [34] 陈毛珍, 谢梅娟, 巫伟, 等. 微囊藻胶多糖和水溶性胞外多糖的化学特性 [J]. 湖泊科学, 2016, **28**(3): 609-615.
- Chen M Z, Xie M J, Wu W, *et al.* Chemical characteristics of capsular polysaccharide and water-soluble released exopolysaccharide from *Microcystis* [J]. Journal of Lake Sciences, 2016, **28**(3): 609-615.
- [35] 王学奎. 植物生理生化实验原理和技术 [M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [36] 管超, 毛杰. 抗生素对水生态环境毒性效应研究概述 [J]. 资源节约与环保, 2014, (2): 136.
- [37] Chen J Q, Guo R X. Assess the toxic effect of the antibiotic cefradine and its UV light degradation products on two freshwater algae [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **209-210**: 520-523.
- [38] Wen Y Z, Chen H, Shen C S, *et al.* Enantioselectivity tuning of chiral herbicide dichlorprop by copper: Roles of reactive oxygen species [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(11): 4778-4784.
- [39] 万禁禁. 淡水微藻对几种抗生素胁迫的响应研究 [D]. 泉州: 华侨大学, 2014.
- Wan J J. Study the response of freshwater microalgae to several antibiotics stress [D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2014.
- [40] Xiong J Q, Kurade M B, Jeon B H. Ecotoxicological effects of enrofloxacin and its removal by monoculture of microalgal species and their consortium [J]. Environmental Pollution, 2017, **226**: 486-493.
- [41] Andrieu M, Rico A, Phu T M, *et al.* Ecological risk assessment of the antibiotic enrofloxacin applied to *Pangasius catfish* farms in the Mekong Delta, Vietnam [J]. Chemosphere, 2015, **119**: 407-414.
- [42] Ebert I, Bachmann J, Kühnen U, *et al.* Toxicity of the fluoroquinolone antibiotics enrofloxacin and ciprofloxacin to photoautotrophic aquatic organisms [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2011, **30**(12): 2786-2792.
- [43] 支田田, 程丽华, 徐新华, 等. 藻类去除水体中重金属的机理及应用 [J]. 化学进展, 2011, **23**(8): 1782-1794.
- Zhi T T, Cheng L H, Xu X H, *et al.* Advances on heavy metals removal from aqueous solution by algae [J]. Progress in Chemistry, 2011, **23**(8): 1782-1794.
- [44] 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.
- [45] Jahns P, Holzwarth A R. The role of the xanthophyll cycle and of lutein in photoprotection of photosystem II [J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics, 2012, **1817**(1): 182-193.
- [46] 刘滨扬. 红霉素、环丙沙星和磺胺甲噁唑对羊角月牙藻的毒性效应及其作用机理 [D]. 广州: 暨南大学, 2011.
- Liu B Y. Toxic effects and its mechanism of erythromycin, ciprofloxacin and sulfamethoxazole to *Selenastrum capricornutum* [D]. Guangzhou: Jinan University, 2011.
- [47] Pan X L, Deng C N, Zhang D Y, *et al.* Toxic effects of amoxicillin on the photosystem II of *Synechocystis* sp. characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests [J]. Aquatic Toxicology, 2008, **89**(4): 207-213.
- [48] Liu W H, Ming Y, Huang Z W, *et al.* Impacts of florfenicol on marine diatom *Skeletonema costatum* through photosynthesis inhibition and oxidative damages [J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2012, **60**: 165-170.

- [49] Matamoros V, Gutierrez R, Ferrer I, *et al.* Capability of microalgae-based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants: a pilot-scale study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **288**: 34-42.
- [50] Andreozzi R, Raffaele M, Nicklas P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment [J]. *Chemosphere*, 2013, **50**(10): 1319-1330.
- [51] 王奇, 葛姝洁, 王传花, 等. 水华期间藻类分层胞外聚合物与重金属的相互作用机制研究[J]. *环境保护与循环经济*, 2017, **37**(3): 35-40.
- [52] De Godos I, Muñoz R, Guieysse B. Tetracycline removal during wastewater treatment in high-rate algal ponds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **229-230**: 446-449.
- [53] Zhang J W, Fu D F, Wu J L. Photodegradation of Norfloxacin in aqueous solution containing algae[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(4): 743-749.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2019年11月19日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了2018年度中国科技论文统计结果.统计结果显示《环境科学》2018年度总被引频次14 644,影响因子2.130,多项引证指标位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列.



CONTENTS

Mixed State and Sources of Fine Particulate Matter in the Summer in Tianjin City Based on Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	LIN Qiu-ju, XU Jiao, LI Mei, <i>et al.</i> (2505)
Characteristics and Sources of Inorganic Ions and Organic Acids in Precipitation in the Northern Suburb of Nanjing, China	YANG Xiao-ying, CAO Fang, LIN Yu-qi, <i>et al.</i> (2519)
Seasonal Variation of Water-soluble Ions in PM _{2.5} in Xi'an	HUANG Han-han, WANG Yu-qin, LI Sheng-ping, <i>et al.</i> (2528)
Effect of Liquid Water Content of Particles and Acidity of Particulate Matter on the Formation of Secondary Inorganic Components in Xinjiang Petrochemical Industrial Area	LIU Hui-bin, Dilinuer-Talifu, WANG Xin-ming, <i>et al.</i> (2536)
Effect of Biomass Burning on the Light Absorption Properties of Water Soluble Organic Carbon in Atmospheric Particulate Matter in Changchun	MENG De-you, CAO Fang, ZHAI Xiao-yao, <i>et al.</i> (2547)
Chemical Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Shanghai During an Ozone and Particulate Pollution Episode in May 2019	WANG Qian (2555)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in the Nanjing Industrial Area in Autumn	CAO Meng-yao, LIN Yu-chi, ZHANG Yan-lin (2565)
Ambient VOCs Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of Air Pollution in Spring in Zhengzhou	REN Yi-jun, MA Shuang-liang, WANG Si-wei, <i>et al.</i> (2577)
Characteristics of VOCs and Their Roles in Ozone Formation at a Regional Background Site in Beijing, China	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, QIU Yu-lu, <i>et al.</i> (2586)
Emission Characteristics of the Catering Industry in Beijing	SUN Cheng-yi, BAI Hua-hua, CHEN Xue, <i>et al.</i> (2596)
Emission Factors and Emission Inventory of Agricultural Machinery in Beijing Under Real-world Operation	WANG Kai, FAN Shou-bin, QI Hao-yun (2602)
Localization of Soil Wind Erosion Dust Emission Factor in Beijing	LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (2609)
Spatial and Temporal Characteristics of AOD and Angström Exponent in the Yangtze River Delta Based on MODIS_C061	ZHANG Ying-lei, CUI Xi-min (2617)
Fate Simulation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl in the Bohai Rim Using the Multimedia Model	ZHANG Yi, MA Yan-fei, SONG Shuai, <i>et al.</i> (2625)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Sediment Interstitial Water from Gangnan Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUAN Shi-chao, <i>et al.</i> (2635)
Environmental Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in the Sediments of a River-Lake System	LI Yue-zhao, CHEN Hai-yang, SUN Wen-chao (2646)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Yitong River City Area	JIANG Shi-xin, ZHAI Fu-jie, ZHANG Chang, <i>et al.</i> (2653)
Identifying Nitrate Sources in a Typical Karst Underground River Basin	ZHAO Ran, HAN Zhi-wei, SHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2664)
Influence of Nutrient Pulse Input on Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Algal Growth in the Sediment-Water System of Lake Taihu	CHEN Jie, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2671)
Temporal and Spatial Variation Patterns of Picophytoplankton and Their Correlations with Environmental Factors During the Wet Season in East Lake Dongting	LI Sheng-nan, CHEN Hao-yu, PENG Hua, <i>et al.</i> (2679)
Toxicological Effects of Enrofloxacin and Its Removal by Freshwater Micro-Green Algae <i>Dictyosphaerium</i> sp.	WANG Zhen-fang, HAN Zi-yu, WANG Meng-xue, <i>et al.</i> (2688)
Comparative Phosphorus Accumulation and Ca-P Content of Two Submerged Plants in Response to Light Intensity and Phosphorus Levels	SANG Yu-xuan, YANG Jia-le, XIONG Yi, <i>et al.</i> (2698)
Effect of Calcium Peroxide Composite Tablets on Water Remediation and Phosphorus Control in Sediment	ZHANG Shuai, LI Da-peng, DING Yu-qin, <i>et al.</i> (2706)
Spatial Differentiation and Driving Analysis of Nitrogen in Rice Rotation Based on Regional DNDC: Case Study of Jinjiang River Watershed	WANG Ya-nan, SHUI Wei, QI Xin-hua, <i>et al.</i> (2714)
Low Temperature Ammonia Nitrogen Removal from an Iron, Manganese, and Ammonia Groundwater Purification Process with Different Concentrations of Iron and Manganese	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i> (2727)
Degradation of RBKS by High Crystallinity Mn-Fe LDH Catalyst Activating Peroxymonosulfate	LI Li, WU Li-ying, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (2736)
Mechanisms of Fe-cyclam/H ₂ O ₂ System Catalyzing the Degradation of Rhodamine B	YU Yu-qing, CHEN Xiang-yu, CAI Quan-hua, <i>et al.</i> (2746)
Removal of Nitrate Nitrogen by Microbial Photoelectrochemical Cell; PANI/TiO ₂ -NTs as a Photoanode	LU Yi, ZHOU Hai-shan, PENG Rui-jian, <i>et al.</i> (2754)
Performance and Membrane Fouling Characteristics of Mariculture Wastewater Treated by Anoxic MBR-MMR	CHEN Fan-yu, XU Zhong, YOU Hong, <i>et al.</i> (2762)
Effect of HRT on Denitrifying Phosphorus and Nitrogen Removal in Modified A ² /O-BAF	ZHAO Kai-liang, LIU An-di, NAN Yan-bin, <i>et al.</i> (2771)
Effect of Ni(II) on Anaerobic Ammonium Oxidation and Changes in Kinetics	SUN Qi, ZHAO Bai-hang, FAN Sa, <i>et al.</i> (2779)
Removal of Urea by Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Mixed Strains and Effects of Heavy Metals and Salinity	WANG Meng-meng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (2787)
Start-up Characteristics of SNAD Process and Functional Abundance Succession of Volcanic Rock Biological Aerated Filter	XUE Jia-jun, ZHANG Shao-qing, ZHANG Li-qiu, <i>et al.</i> (2796)
Effect of Free Hydroxylamine on the Activity of Two Typical Nitrite-oxidizing Bacteria	SHEN Chen, ZHANG Shu-jun, PENG Yong-zhen (2805)
Interference of Dead Cell DNA on the Analysis of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in Anaerobic Digestion Sludge	SU Yu-ao, LIU Hong-bo, MAO Qiu-yan, <i>et al.</i> (2812)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Arable Land Soil of China	CHEN Wen-xuan, LI Qian, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2822)
Construction and Application of Early Warning System for Soil Environmental Quality	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2834)
Response of Aggregate Distribution to Input Straw and Their Linkages to Organic Carbon Mineralization in Soils Developed from Five Different Parent Materials	MAO Xia-li, QIU Zhi-teng, ZHANG Shuang, <i>et al.</i> (2842)
Response of Extracellular Enzyme Activities to Substrate Availability in Paddy Soil with Long-term Fertilizer Management	NING Yu-fei, WEI Liang, WEI Xiao-meng, <i>et al.</i> (2852)
Effects of Biochar on Bioavailability of Two Elements in Phosphorus and Cadmium-Enriched Soil and Accumulation of Cadmium in Crops	HUANG Yang, GUO Xiao, HU Xue-yu (2861)
Characteristics of Cd, As, and Pb in Soil and Wheat Grains and Health Risk Assessment of Grain-Cd/As/Pb on the Field Scale	XIAO Bing, XUE Pei-ying, WEI Liang, <i>et al.</i> (2869)
Reconstructed Soil Vertical Profile Heavy Metal Cd Occurrence and Its Influencing Factors	HU Qing-qing, SHEN Qiang, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2878)
Bacterial Community Composition in Cadmium-Contaminated Soils in Xinxiang City and Its Ability to Reduce Cadmium Bioaccumulation in Pak Choi (<i>Brassica chinensis</i> L.)	CHEN Zhao-jin, LI Ying-jun, SHAO Yang, <i>et al.</i> (2889)
Root Activities of Re-Vegetated Plant Species Regulate Soil Nutrients and Bacterial Diversity in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Li-juan, LI Chang-xiao, CHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2898)
Spatial Distribution of Nitrogen Metabolism Functional Genes of Eubacteria and Archaeobacteria in Dianchi Lake	ZHANG Yu, ZUO Jian-e, WANG Si-ke, <i>et al.</i> (2908)
Effect of Simulated Warming on Microbial Community in Glacier Forefield	WANG Yu-wan, MA An-zhou, CHONG Guo-shuang, <i>et al.</i> (2918)
Effect of Water-Fertilizer-Gas Coupling on Soil N ₂ O Emission and Yield in Greenhouse Tomato	SHANG Zi-hui, CAI Huan-jie, CHEN Hui, <i>et al.</i> (2924)
Toxicity of Soil Leachate from Coal Gangue and Its Surrounding Village of Barley (<i>Hordeum vulgare</i>)	SHANG Yu, YANG Feng-long, NING Xia, <i>et al.</i> (2936)
Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Pollution in Marine Organisms from Estuaries of Changhua River in Hainan Province	WANG Hui-juan, KUANG Ze-xing, ZHOU Xian, <i>et al.</i> (2942)
Characteristics of Macrobenthos Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Rivers of Beijing in Spring	HE Yu-xiao, LI Ke, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2951)
Effect of Pyrolytic Temperature and Time on Characteristics of <i>Typha angustifolia</i> Derived Biochar and Preliminary Assessment of the Ecological Risk	CAI Zhao-hui, CHU Chen-jing, ZHENG Hao, <i>et al.</i> (2963)
Measurement of Traffic Carbon Emissions and Pattern of Efficiency in the Yangtze River Economic Belt (1985-2016)	JIANG Zi-ran, JIN Huan-huan, WANG Cheng-jin, <i>et al.</i> (2972)