贾艳萍,马艳菊,郑 如,等.利用小球藻(*Chlorella vulgaris*)评价 Fe^0/H_2O_2 处理染料废水的生物毒性变化 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4322-4332.
Jia Y P, Ma Y J, Zheng R, et al. Evaluation of biotoxicity changes in dye wastewater treated with Fe^0/H_2O_2 using *Chlorella vulgaris* [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4322-4332.

利用小球藻(*Chlorella vulgaris*)评价 Fe^0/H_2O_2 处理染料废水的生物毒性变化

贾艳萍*,马艳菊,郑 如,郭嘉炜,张兰河 (东北电力大学化学工程学院,吉林 吉林 132012)

摘要：通过分析小球藻的生长指标(生长率和抑制率)、光合作用指标(叶绿素 a、叶绿素 b、类胡萝卜素)、蛋白质含量、多糖含量和抗氧化酶活系统(超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)、丙二醛(MDA))等指标的变化,以典型的三苯甲烷类染料(结晶紫)和吩嗪类染料(藏红 T)作为研究对象,考察染料废水经 Fe^0/H_2O_2 工艺处理前后的生物毒性变化.结果表明:随着反应时间延长,小球藻生长率下降,抑制率上升,染料废水原水显著抑制小球藻细胞的生长.与原水相比,处理后的出水中小球藻的叶绿素 a 升高 22.01%,叶绿素 b 和类胡萝卜素含量分别降低 12.97%和 16.02%;SOD 和 CAT 含量升高 15.13%和 12.5%,MDA 含量降低 23.97%.原水中小球藻的蛋白质含量较低,处理后出水中小球藻的蛋白质含量较高;与原水相比,出水中小球藻的多糖含量呈降低趋势.通过 EPI Suite 软件进行藻类毒性预测可知,结晶紫与藏红 T 降解的中间产物对鱼类、水蚤和绿藻的毒性明显降低.因此,Fe^0/H_2O_2 体系可有效降低染料废水的生物毒性.

关键词：小球藻；Fe^0/H_2O_2；染料废水；预测；生物毒性
中图分类号：X523 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)08-4322-11

Evaluation of biotoxicity changes in dye wastewater treated with Fe^0/H_2O_2 using *Chlorella vulgaris*. JIA Yan-ping*, MA Yan-ju, ZHENG Ru, GUO Jia-wei, ZHANG Lan-he (School of Chemical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4322~4332

Abstract：When typical triphenylmethane dyes (crystal violet) and phenazine dyes (saffron T) were used as the research objects, the biotoxicity of dye wastewater was investigated before and after treatment using the Fe^0/H_2O_2 process through the analysis in growth indicators (growth rate and inhibition rate), photosynthetic indicators (chlorophyll a, chlorophyll b, and carotenoid content), protein content, polysaccharide content, and antioxidant enzyme activity systems (superoxide dismutase (SOD), catalase (CAT), and malondialdehyde (MDA)) of *Chlorella vulgaris* (*C.vulgaris*). The results showed that with the extension of reaction time, the growth rate of *C.vulgaris* gradually decreased and its inhibition rate increased. The growth of *C.vulgaris* cells was significantly inhibited in raw dye wastewater. Compared with raw dye wastewater, chlorophyll-A content of *C.vulgaris* was increased by 22.01% in the effluent wastewater after treatment, and the contents of chlorophyll-B and carotenoid were decreased by 12.97% and 16.02%, respectively. The contents of SOD and CAT were increased by 15.13% and 12.5%, respectively, while the content of MDA was decreased by 23.97%, respectively. The protein content of *C.vulgaris* in raw dye wastewater was low, while its content was high in the effluent wastewater after treatment. Compared with raw dye wastewater, the content of polysaccharide in the effluent wastewater exhibited a decreasing trend. According to the toxicity prediction of algae using EPI Suite software, the toxicity of the intermediate product of crystal violet and saffron T degradation to fish, water flea and green algae was significantly reduced. Therefore, the biotoxicity of dye wastewater could be effectively reduced in the Fe^0/H_2O_2 system.

Key words：*Chlorella vulgaris*；Fe^0/H_2O_2；dye wastewater；prediction；biological toxicity

染料工业排放大量废水,我国每生产 1t 染料,就会排放约 740m^3 的染料废水,其中有 10%~15%的染料被释放到水环境中,引起环境污染问题[1-2].随着纺织、印染、油漆、化妆品等行业的发展,染料废水成分越来越复杂,处理难度不断加大,因此,寻求经济高效的染料废水处理工艺是目前亟需解决的问题.Fe^0/H_2O_2 工艺采用 Fe^0 作为 Fe^{2+}/Fe^{3+}的供体催化 H_2O_2,产生羟基自由基($HO^{\bullet}$),能在短时间内高效去除废水中的难降解污染物,提高废水的可生化性[3-5].采用零价铁作为 Fenton 反应的催化剂,催化降解染料废水,在合适的反应条件下,类芬顿工艺能够有效降解甲基橙染料、罗丹明 B 染料、直接蓝 71 等染料[6-8].零价铁本身具有很强的还原性和吸附性,与

收稿日期：2025-01-20
基金项目：吉林省科技发展计划项目(20230203168SF)
* 责任作者, 教授, jiayanping1111@sina.com

H_2O_2 联合利用氧化去除难降解的有机污染物,被广泛研究和应用于污水治理中.染料废水中的有机物及其降解中间产物可能具有急性或慢性毒性,生物毒性的残留仍会对水生生物或生态系统造成危害.通过植物与微生物毒性分析显示,染料废水中染料经过微生物脱色后的产物对植物与微生物的毒性大大降低[9-10].通过毒性评估可降低废水对环境的危害,确保处理后的废水满足生态安全要求.

小球藻(*C.vulgaris*)是一种游离形式的单细胞藻类,易培养、繁殖快、灵敏度高[11],通过分析污染物对小球藻生长及抗氧化酶活性的影响,可以反映污染物水生生态的毒性效应[12].当生物受到外界污染物刺激时,为了消除污染物产生的活性氧对细胞的迫害,降低外界刺激给细胞机体带来的氧化损伤,机体自身会产生抗氧化防御作用,对抗氧化应激引起的氧自由基和其他氧化活性物质的影响,能够保护细胞和组织免受氧化损伤.抗氧化酶是小球藻体内重要的毒性指标,它作为生物体内活性氧自由基的主要清除剂,当机体不能消除外界带来的损伤时,就会产生丙二醛(MDA)[13-14].研究阳离子蓝 SD-GSL 对小球藻的毒性变化及机制时发现[15],藻细胞超氧化物歧化酶(SOD)活性和叶绿素 a 含量显著降低,丙二醛(MDA)含量显著增加.部分金属离子被证明会影响微藻的生理活性,比如 Cr^{6+}、As^{5+}存在时,莱茵衣藻(*Chlamydomonas reinhardtii*)和小球藻(*Chlorella vulgaris*)的光合活性降低,胞内活性氧(ROS)和丙二醛(MDA)含量显著增加[16-17].目前,关于染料毒性的研究主要集中在染料降解、生物毒性和基因毒性等方面[18-20],关于染料对小球藻氧化损伤的影响机理尚不明确.

本文采用 Fe^0/H_2O_2 工艺处理染料废水,考察小球藻的生长率、抑制率、叶绿素 a、叶绿素 b、类胡萝卜素含量、蛋白质含量、多糖含量及抗氧化酶活性等指标的变化,通过 EPI Suite 软件对鱼类、水蚤、绿藻的急性毒性和慢性毒性进行预测,分析染料废水经 Fe^0/H_2O_2 工艺处理前后的生物毒性,为染料废水中的污染物达标排放提供科学依据.

1　实验材料与方法

1.1　实验材料

1.1.1　小球藻及培养　小球藻(*C.vulgaris*, FACHB-30),购自中国科学院水生生物研究所淡水藻种库.小球藻培养基为 BG11 培养基[21],在光照培养箱(型号:SG-2501B)中培养,培养温度为 26℃,光照强度为 3000lx,光暗比为 12h:12h.

BG11 培养基成分:1500mg/L $NaNO_3$,40mg/L K_2HPO_4,36.6mg/L $MgSO_4$,27.2mg/L $CaCl_2$,6mg/L 柠檬酸,6mg/L 柠檬酸铁铵,1mg/L 乙二胺四乙酸二钠,20mg/L Na_2CO_3,2.86mg/L H_3BO_3,1.81mg/L $MnCl_2·4H_2O$,0.22mg/L $ZnSO_4$,0.39mg/L $Na_2MoO_4·2H_2O$,0.08mg/L $CuSO_4·5H_2O$,0.0409mg/L $CoCl_2·6H_2O$.

1.1.2　实验试剂　铁粉(粒径 8μm,比表面积 8.5m^2/g),分析纯,天津市光复精细化工研究所生产;乙醇,分析纯,辽宁泉瑞试剂有限公司生产;考马斯亮蓝 G-250,分析纯,天津市众联化学试剂有限公司生产;氮蓝四唑,分析纯,天津市华盛化学试剂有限公司生产;钼酸铵,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司生产;硫代巴比妥酸,分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司生产.

1.2　实验用水

模拟染料废水成分:0.1g/L 藏红 T, 0.05g/L 结晶紫, 0.48g/L $(NH_4)_2SO_4$, 0.08g/L K_2HPO_4, 0.03g/L KH_2PO_4, 0.248g/L $NaHCO_3$, 0.5g/L 葡萄糖.

实验组分别采用 Fe^0/H_2O_2 工艺的进水(模拟染料废水)、出水配制 BG11 培养基;Fe^0/H_2O_2 工艺的进水、出水水质指标,如表 1 所示.

表 1　进水和出水指标

Table 1　Water quality index of influent and effluent

组别	COD (mg/L)	NH_4^+-N (mg/L)	TP (mg/L)	浊度 (NTU)	色度 (Hazen)	pH 值
进水组	2408	3.072	0.452	89.53	72.62	6.5
出水组	528.2	1.698	0.216	63.98	47.82	7.8

1.3　小球藻毒性试验

利用小球藻分析对照组、进水组和出水组生物毒性的变化,对照组采用超纯水配制 BG11 培养基.小球藻接种量按 20%(约 5×10^5 个/mL)接入预处理后的染料废水中进行培养[22],培养 7d 后,实验过程中每 2d 取样 20mL,10000r/min 离心 5min,取上清液经 0.45μm 滤膜过滤,测定小球藻的生长量及生理生化指标.采用 EPI Suite 软件对鱼类、水蚤、绿藻的急性毒性和慢性毒性进行预测.

1.3.1 藻细胞生长量的测定 采用小球藻细胞干重表征细胞生长量的变化[23-24].利用预先烘干、称重的 0.22μm 滤膜过滤 100mL 小球藻悬浮液,在 105℃烘箱中烘干至质量保持稳定,冷却至室温后,再次称量滤膜和干细胞的重量,计算得到 100mL 悬浮液中小球藻细胞的干重,然后测量小球藻悬浮液在 680nm 下的吸光度.小球藻细胞的干重(W)和对应的吸光度呈线性相关,以公式(1)表示.

$$W(\mathrm{g/L}) = 0.1585 \times OD_{680} - 0.0016 \quad (1)$$

采用公式(2)计算小球藻的生长率[25].

$$\mu = \frac{\ln W_2 - \ln W_1}{t_2 - t_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中:W_2 为时间 t_2 时的小球藻细胞干重,W_1 为时间 t_1 时的小球藻细胞干重.

采用公式(3)计算小球藻生长的抑制率[26].

$$I = \frac{\mu_0 - \mu_t}{\mu_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中:I 为小球藻生长的抑制率,μ_t 为处理组的小球藻生长率,μ_0 为对照组的小球藻生长率.

1.3.2 藻细胞生理生化指标的测定 采用乙醇提取法测定藻细胞叶绿素含量[27],量取 20mL 小球藻悬浮液,8000r/min 离心 10min,弃去上清液,利用 20mL 95%的乙醇将沉淀的藻细胞重新悬浮,摇匀后置于 4℃黑暗环境中浸提 24h.浸提完成后,10000r/min 离心 10min,分别在波长 665、649 和 470nm 下测量含有叶绿素的上清液吸光度.小球藻叶绿素含量(C)和对应的吸光度呈线性相关,根据公式(4)~(6)计算叶绿素 a(Chlorophyll a)、叶绿素 b(Chlorophyll b)和类胡萝卜素(Carotenoid)的含量[28-30].

叶绿素 a(Chlorophyll a)含量:

$$C_a(\mathrm{mg/L}) = 13.95 \times A_{665} - 6.88 \times A_{649} \quad (4)$$

叶绿素 b(Chlorophyll b)含量:

$$C_b(\mathrm{mg/L}) = 24.96 \times A_{649} - 7.32 \times A_{665} \quad (5)$$

类胡萝卜素(Carotenoid)含量:

$$C_d(\mathrm{mg/L}) = 1000 \times A_{470} - 2.05 \times C_a - (114.8 \times C_b)/245 \quad (6)$$

粗酶液的提取:将藻液放入离心管中,在温度 0~4 ℃下,4000r/min 离心 10min,弃去上清液,藻体中加入 5mL 预冷的 0.05mol/L pH 值为 7.6 的磷酸盐缓冲液,将沉淀的藻细胞重新悬浮,悬浮液在 4000r/min 下离心 5min,上清液即为粗酶液.

采用考马斯亮蓝 G-250 染色法测定蛋白质含量[31],在 1mL 粗酶液中加入 100μg/mL 蛋白质标准液 0.2mL 和 100mg/L 考马斯亮蓝 G-250 溶液 5mL,摇匀并反应 5min,测定其在 595nm 处的吸光度.采用蒽酮-硫酸法[32]测定多糖含量,分别吸取 5mL 藻液,80℃水浴加热 30min,3000r/min 离心 15min 后收集藻细胞,加入 6mL 蒽酮试剂立即摇匀,在 80℃水浴、15min 后取出流水冷却,室温静置 10min,在 625nm 处读取其吸光度值,测定藻细胞内多糖含量.

采用氮蓝四唑光化学还原反应法[33]测定 SOD 活性,在 0.3mL 粗酶液中依次加入 0.05mol/L 的磷酸盐缓冲液 1.5mL、130mmol/L 甲硫氨酸溶液 0.3mL、750μmol/L 氮蓝四唑溶液 0.3mL、100μmol/L EDTA-Na_2 溶液 0.3mL、20μmol/L 核黄素溶液 0.3mL,充分摇匀,反应 20min 后,测定其在 560nm 处的吸光度.采用钼酸铵可见光法[34]测定 CAT 活性,在 1mL 粗酶液中依次加入 65μmol/mL 的 H_2O_2 溶液 1mL、32.4mol/L 的钼酸铵溶液 1mL,充分混匀,再加入 0.05mol/L 的磷酸盐缓冲液 1mL,充分摇匀在室温下放置 10min,测定其在 405nm 处的吸光度.采用硫代巴比妥酸(TBA)法[35]测定 MDA 含量,在 2mL 粗酶液中加入 0.05mol/L 的磷酸盐缓冲液 2mL 和 0.6%的硫代巴比妥酸溶液 2mL,充分摇匀,沸水浴中煮沸 15min,迅速冷却后 3500r/min 离心 10min,在 450、532、600nm 处读取其吸光度值.

1.4 气相色谱-质谱联用仪测定染料降解中间产物

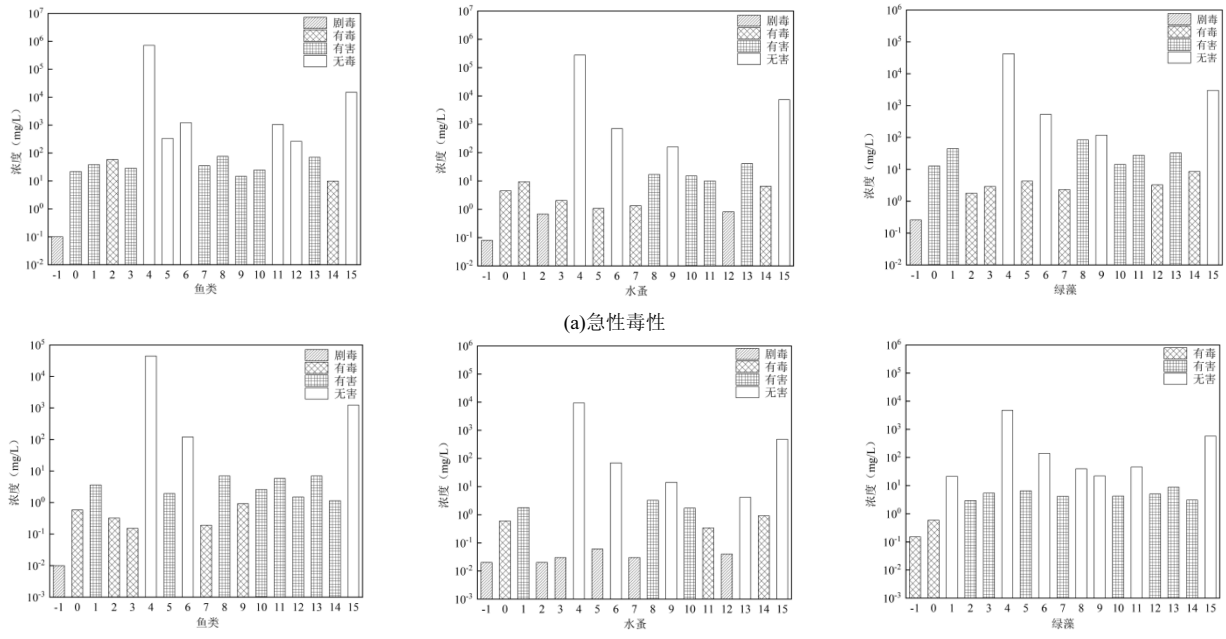
采用气相色谱-质谱联用仪(GCMS-QP2010Ultra;日本岛津公司)检测结晶紫与藏红 T 的降解中间产物,将柱温从 60℃(保持 3min)升温至 280℃(保持 2min),升温速率为 5℃/min;进样口温度为 250℃,进样量为 1.0μL,载气为氦气.

2 结果与讨论

2.1 降解中间产物的生物毒性分析

根据课题组前期研究表明,经过 Fe^0/H_2O_2 体系处理后,染料废水中大分子物质被降解[36].为了研究染料降解产物对生态环境的影响,采用 EPI Suite 软件对鱼类、水蚤、绿藻的急性毒性和慢性毒性进行预测[37],评估结果以全球统一分类和标签系统的毒性评估等级作参比标准.Fe^0/H_2O_2 体系降解结晶紫

与藏红 T 过程中产生的中间产物对鱼类、水蚤和绿藻的急性毒性和慢性毒性预测结果,如图 1 和表 2 所示.从表 2 可以看出,产物 4、6、15 对鱼类、水蚤和绿藻的急性毒性和慢性毒性均为无害,其他产物均有害或有毒.由图 1(a)可知,结晶紫在水中的急性毒性对鱼类、水蚤和绿藻都是剧毒,藏红 T 在水中的急性毒性对鱼类有害,对水蚤和鱼类有毒.经过 Fe^0/H_2O_2 体系对染料废水处理后,中间产物对鱼类和水蚤的毒性明显降低.由图 1(b)可知,结晶紫在水体中的慢性毒性对鱼类和水蚤产生剧毒,对绿藻有毒,藏红 T 在水中的慢性毒性对鱼类、水蚤、绿藻有毒.结晶紫与藏红 T 降解的中间产物对鱼类、水蚤、绿藻的毒性明显降低,最终可转化为无害产物 4、6、15.当 Fe^0/H_2O_2 体系处理染料废水后,染料分子结构在降解过程中被破坏,由大分子有毒物质转变为小分子物质,染料废水对小球藻的毒性大大降低.



(a)急性毒性

(b)慢性毒性

图 1　降解中间产物对鱼类、水蚤、绿藻的急性毒性和慢性毒性

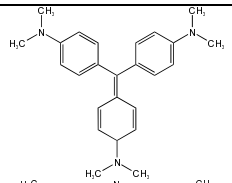
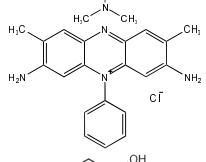
Fig.1　Acute and chronic toxicity of degradation intermediate products to fish, daphnia and green algae

(a)急性毒性中: <1 为剧毒,1~10 为有毒,10~100 为有害,>100 为无害　(b)慢性毒性中: <0.1 为剧毒,0.1~1 为有毒,1~10 为有害,>10 为无害

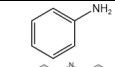
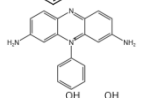
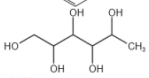
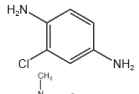
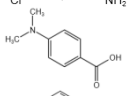
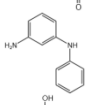
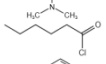
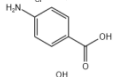
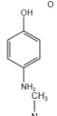
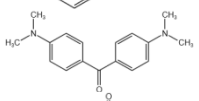
图中横坐标“−1”代表结晶紫,“0”代表藏红 T,“1~15”代表染料降解的中间产物,对应表 2 中产物“1~15”

表 2　降解产物的毒性评估参数

Table 2　Toxicity assessment parameters of degradation products

产物	分子结构	*m*/*z*	急性毒性(mg/L)			慢性毒性(Chv,mg/L)		
			鱼类 96h−LC_{50}	水蚤 48h−LC_{50}	绿藻 96h−EC_{50}	鱼类	水蚤	绿藻
结晶紫		373.5	0.10	0.08	0.26	0.01	0.02	0.15
藏红 T		315	21.60	4.50	12.69	0.58	0.60	0.59
1		94	38.35	9.29	44.82	3.61	1.77	21.19

续表 2

产物	分子结构	m/z	急性毒性(mg/L)			慢性毒性(Chv,mg/L)		
			鱼类 96h-LC_{50}	水蚤 48h-LC_{50}	绿藻 96h-EC_{50}	鱼类	水蚤	绿藻
2		93	58.45	0.68	1.76	0.32	0.02	2.93
3		287	28.69	2.04	2.89	0.15	0.03	5.39
4		166	7.14×10^5	2.77×10^5	42408.42	44454.88	9308.12	4740.39
5		142.5	334.67	1.06	4.23	1.92	0.06	6.50
6		165	1218.68	695.31	528.32	119.80	68.72	139.84
7		184	34.82	1.32	2.31	0.19	0.03	4.14
8		137	75.72	16.98	83.32	6.94	3.24	39.47
9		134.5	14.78	157.76	118.01	0.91	14.24	22.06
10		112.5	24.74	14.90	14.16	2.59	1.71	4.23
11		137	1040.96	10.03	27.63	5.80	0.34	45.50
12		109	259.74	0.81	3.25	1.49	0.04	4.99
13		121	69.96	40.35	32.08	6.97	4.11	8.70
14		268	9.86	6.43	8.51	1.14	0.92	3.03
15		72	14859.62	7306.54	3002.01	1225.72	477.40	570.61

注:LC_{50} <1为剧毒,1<LC_{50} <10为有毒,10<LC_{50} <100为有害,LC_{50} >100为无害 Chv<0.1为剧毒,0.1<Chv<1为有毒,1<Chv<10为有害,Chv>10为无害.

2.2 小球藻的生长率和抑制率

进水、出水中小球藻的生长率,如图 2(a)所示.利用进水培养小球藻 24h 后,小球藻的生长率为 15.1%,当培养时间从 48h 提高至 96h 时,小球藻的生长率从 9.5%下降至 5.2%;随着培养时间的增加,小球藻的生长率逐渐下降,小球藻的生长受到明显抑制.利用出水培养小球藻 24h 至 48h 后,小球藻的生长率从 26.7%上升至 33.8%,当培养时间从 72h 提高至 96h 后,小球藻的生长率从 51.4%下降至 43.5%,小球藻生长在初期得到短暂的促进,但是随着处理时间增加,小球藻的生长率逐渐缓慢下降.这是因为染料胁迫超过了藻细胞的耐受极限,致使藻细胞的膜脂质发生过氧化反应,破坏了细胞膜和细胞器膜的完整性,使小球藻生理功能受到影响,甚至导致细胞死亡[38].

进水、出水中小球藻的抑制率,如图 2(b)所示.利用进水培养小球藻 24h 后,小球藻的抑制率为 52.5%,当培养时间从 48h 提高至 96h 时,小球藻的抑制率从 68.1%上升至 71.9%;随着培养时间的增加,小球藻的抑制率逐渐上升,进水对小球藻的生长表现出极高的抑制作用.利用出水培养小球藻 24h 后,小球藻的抑制率为 37.6%,当培养时间从 48h 提高至 96h 后,小球藻的抑制率从 29.5%下降至-6.4%,抑制率的数值由正值变为负值,表明对小球藻的生长由抑制变为促进.这主要因为这一浓度范围内染料的胁迫激活了藻细胞生理生化反应过程中酶的活性,同时藻细胞通过自身调节产生抗性物质将染料部分降解,或者将其作为营养源吸收代谢[39].进水组抑制率在 48h 降至-10%,同期生长率仍保持 60%,与处理初期诱导的应激保护机制有关.据文献报道,污染

物短期暴露可激活抗氧化酶(如 SOD),暂时维持细胞稳态,但长期暴露会导致能量耗竭(96h 生长率降至 20%)[40].此现象表明,抑制率反映即时毒性效应,而生长率体现累积损伤,这就导致了生长率和抑制率规律不一致.

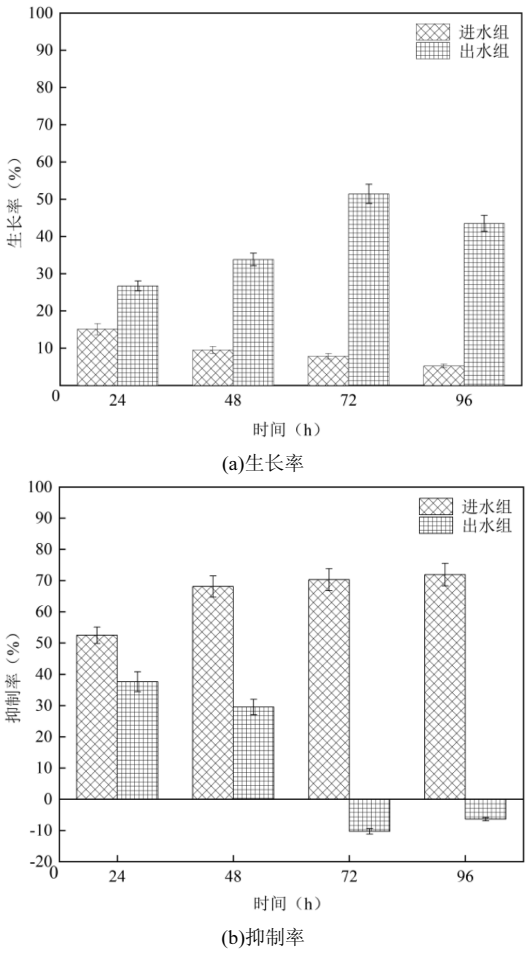


图 2　进、出水组小球藻生长率和抑制率的变化

Fig.2　The changes of growth and inhibition rate of *C.vulgaris* of influent and effluent

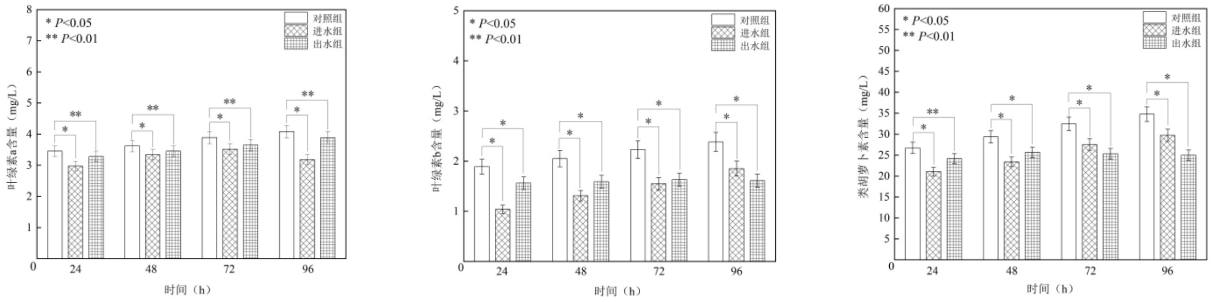
2.3　藻细胞生理生化特性分析

2.3.1　光合作用指标变化　叶绿素a是叶绿素中的重要组成部分,叶绿素 a 的含量可以直接反映藻细胞的光合作用效率[41].小球藻在对照组、进水组及出水组中的叶绿素含量变化,如图 3 所示.随着反应时间从 24h 增加至 72h,进水组小球藻的叶绿素 a 含量从 2.97mg/L 升高至 3.52mg/L,叶绿素 b 含量从 1.04mg/L 升高至 1.55mg/L,类胡萝卜素含量从 21.05mg/L 升高至 27.52mg/L;当反应时间在 72h 到 96h 时,小球藻的叶绿素 a 含量从 3.52mg/L 降低至 3.18mg/L,叶绿素 b 含量从 1.55mg/L 升高至 1.85mg/L,类胡萝卜素含量从 27.52mg/L 升高至 29.71mg/L.由于染料吸附在藻细胞表面,影响藻类的光合作用,从而抑制叶绿素 a 的生成;小球藻受到进水染料的胁迫作用,细胞产生过量的活性氧(ROS),激活小球藻的自我保护功能,对抗进水染料引起机体氧化损伤,生成大量叶绿素 b 和类胡萝卜素[42-43].随着反应时间延长,出水中小球藻的叶绿素 a 含量缓慢增加,叶绿素 b 和类胡萝卜素含量缓慢减少;当反应 96h 后,与进水组相比,出水组小球藻的叶绿素 a 含量升高 22.01%,叶绿素 b 和类胡萝卜素含量分别降低 12.97%和 16.02%.这表明进水组显著抑制了小球藻叶绿素的生成,而出水组轻微促进了叶绿素的合成,染料通过抑制叶绿体中蛋白质的合成,间接影响小球藻的光合作用、细胞增殖和生长[44].

2.3.2　多糖及蛋白质含量变化　对照组、进水组及出水组中的小球藻蛋白质含量变化,如图 4(a)所示.当反应时间从 24h 增加至 96h 后,对照组中小球藻的蛋白质含量从 2.95mg/mL 增加至 3.72mg/mL,进水组中小球藻的蛋白质含量从 2.71mg/mL 下降至 2.15mg/mL,出水组小球藻的蛋白质含量从 2.24mg/mL 上升至 3.28mg/mL.对照组中,随反应时间延长,小球藻的蛋白质含量显著增加,进水组蛋白质含量逐渐降低,出水组蛋白质含量呈缓慢上升趋势.进水、出水组小球藻的蛋白质含量均低于对照组,这表明藻细胞的正常生理活动受到不同程度的影响.对照组正常生长的小球藻含有丰富的蛋白质,然而进水组中小球藻受到染料的胁迫,藻细胞受到严重损伤,细胞结构和功能遭到破坏,细胞内活性物质减少,从而使蛋白质合成途径受到影响,导致蛋白质含量降低[45].随反应时间延长,小球藻逐渐适应了出水组的环境,在稳定的状态下,蛋白质的分解速率低于合成速率,导致净积累,从而使蛋白质含量上升,有利于细胞维持正常代谢,促进小球藻恢复生长.

对照组、进水组及出水组中小球藻的多糖含量变化,如图 4(b)所示.当反应时间从 24h 增加至 96h 后,对照组中小球藻的多糖含量从 0.24mg/mL 降低至 0.16mg/mL,进水组小球藻的多糖含量从 0.18mg/mL 降低至 0.11mg/mL,出水组小球藻的多糖含量从 0.22mg/mL 降低至 0.14mg/mL.随着反应时间延长,对照组、进水组及出水组中小球藻的多糖含量逐渐降低.这表明藻细胞受到染料胁迫时,细胞结构和功

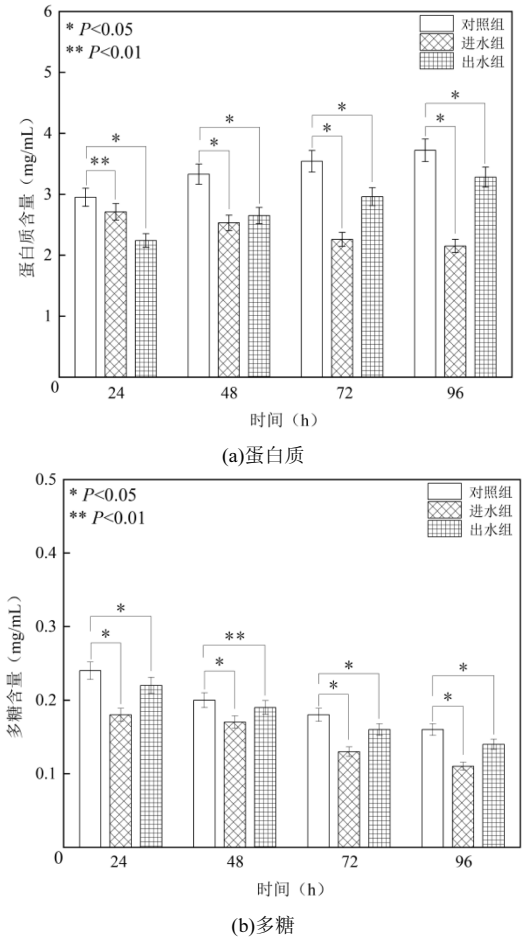
能遭到破坏,藻细胞内碳、氮、磷等物质外泄进入出水中,导致出水污染物浓度增大,影响多糖的合成,多糖含量降低[46].多糖(如糖原)是藻细胞内重要的能量储存形式,在外界营养输入不足的情况下,藻细胞会分解多糖以获取能量维持正常代谢,从而导致多糖含量下降.



(a)叶绿素 a (b)叶绿素 b (c)类胡萝卜素

图 3 进、出水组小球藻光合作用指标变化

Fig.3 The changes of photosynthetic index of *C.vulgaris* of influent and effluent



(a)蛋白质

(b)多糖

图 4 进、出水组蛋白质与多糖含量变化

Fig.4 The changes of protein and polysaccharide content of influent and effluent

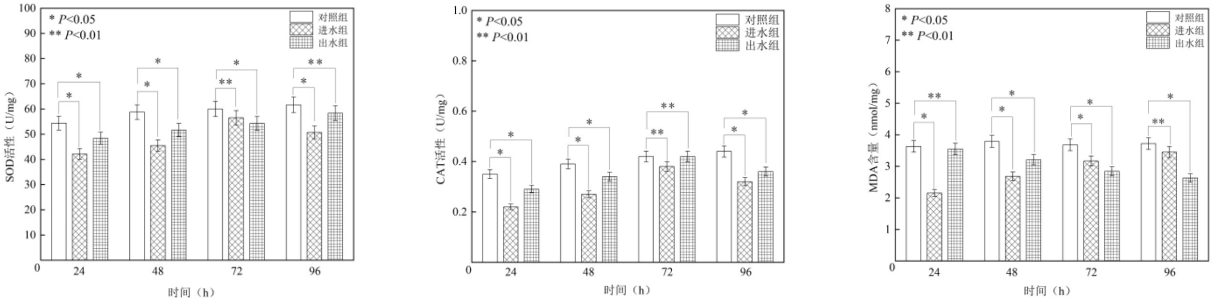
2.3.3 抗氧化系统分析 SOD 是生物体防御氧化损伤中重要的抗氧化酶,可参与清除细胞内活性氧,保护细胞不被氧化损伤[47].它主要催化细胞内的超氧自由基 $O_2^{\bullet-}$,使其转变为细胞毒性相对较低的 H_2O_2,如式(7)所示,在细胞的抗氧化保护机制中起主要作用[48].小球藻在进水组和出水组的 SOD 活性变化,如图 5(a)所示.进水组小球藻的 SOD 活性显著升高,在反应 72h 后,SOD 活性达到最高;随着反应时间继续延长,SOD 活性呈下降趋势,但仍高于对照组;出水组 SOD 活性先升高后降低,表明小球藻 SOD 对染料废水中的污染物产生应激反应,从而激活 SOD 活性,以维持细胞功能, 增强藻细胞的自我保护机制,清除细胞机体产生过多的自由基,SOD 活性相对增强[49].由于出水组的染料导致藻细胞内毒性物质过量累积,从而破坏了生物体的抗氧化防御系统,造成藻细胞结构和功能的损伤,SOD 活性缓慢降低.

$$2O_2^{\bullet-} + 2H^+ \xrightarrow{SOD} H_2O_2 + O_2 \quad (7)$$

CAT 作为一种常见的抗氧化酶普遍存在于藻细胞中,生物体内的 H_2O_2 通过 CAT 酶的催化作用被分解为 H_2O 和 O_2[50],避免 H_2O_2 在体内积累,从而阻断细胞的过氧化反应,保护藻细胞免受损伤.对照组、进水组和出水组小球藻的 CAT 活性,如图 5(b)所示.随着反应时间的延长,对照组中 CAT 活性逐渐升高,进水、出水中 CAT 活性呈先升高后降低的趋势,表明小球藻受到染料废水中污染物的刺激后,产生一定的应激反应,从而激活 CAT 活性对抗应激反应带来的氧化伤害[51].随着反应时间的延长,CAT 活性受到抑制,自由基产生和消除之间的平衡被破坏,使小球藻体内积累过多的自由基,对藻细胞造成伤害.与进水组相比,出水组小球藻的 SOD 和 CAT 活性

分别升高 15.13%和 12.5%.SOD 和 CAT 共同作用,建立起生物体对活性氧物质的应激防御机制.SOD 和 CAT 活性变化趋势保持一致,当藻细胞受到氧化伤害时,激活抗氧化防御机制,通过SOD和CAT活性升高来消除染料带来的氧化伤害.

当抗氧化防御系统不能有效清除外界有毒物质刺激下细胞产生的有害物质时,就会打破细胞抗氧化系统平衡,导致细胞脂质氧化[52].MDA 是细胞膜脂质过氧化的产物,反映环境胁迫下膜系统氧化损伤的程度[53].对照组、进水组和出水组小球藻的 MDA 含量,如图 5(c)所示.随着反应时间延长,对照组 MDA 含量无明显变化,细胞处于正常生理代谢状态;当反应时间从 24h 增加至 96h 后,进水组中小球藻的 MDA 含量逐渐升高,从 2.15nmol/mg 升高至 3.45nmol/mg;当过量的自由基在细胞内积累时,细胞发生脂质过氧化反应,导致氧化损伤,产生大量副产物 MDA.染料废水中的污染物造成小球藻细胞内活性氧清除系统逐渐失去作用,不能有效地建立活性氧平衡,最终小球藻自身抗氧化系统无法清除污染物产生的活性氧自由基,MDA 含量急剧上升,藻细胞受到氧化损伤[54].随着反应时间延长,出水组 MDA 含量逐渐降低,当反应 96h 后,与进水组相比,出水组小球藻的MDA含量降低了23.97%.这是由于藻细胞功能受损,与脂质过氧化作用相关的酶被分解,导致细胞膜的结构遭到破坏,MDA 含量减少.



(a)SOD　　(b)CAT　　(c)MDA

图 5　进、出水组 SOD 活性、CAT 活性及 MDA 含量对比

Fig.5　Comparison of SOD activity、CAT activity and MDA content of influent and effluent

综上所述,结晶紫与藏红 T 浓度高、色度大且不透光,一方面染料吸附在藻细胞表面,减少藻类在光合过程中的光吸收,抑制藻细胞正常生长;另一方面染料与藻细胞相互作用,破坏藻细胞的细胞壁及叶绿体结构,诱导藻细胞的叶绿体结构中产生大量活性氧 ROS,致使藻细胞发生氧化损伤并降低细胞质内囊体膜中 PS II 活性,引起光合色素含量(如叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素等)的变化以维持机体氧化平衡[55].在正常条件下,机体产生的活性氧 ROS 含量低,可被机体的抗氧化系统有效地清除,ROS 产生速率和抗氧化系统的运作处于动态平衡,以避免机体损伤.当机体受到超过其抗氧化系统能力的环境胁迫时,机体代谢过程中产生的过量 ROS 无法消除,从而导致膜脂质过氧化和光合器官损伤[56].结晶紫与藏红 T 染料对小球藻生物毒性变化的影响如图 6 所示.小球藻在结晶紫与藏红 T 染料的胁迫下,自身抗氧化系统无法完全清除污染物产生的自由基,致使藻细胞受到氧化损伤,从而表现为藻细胞生长受到抑制,叶绿素 a 含量、蛋白质和多糖含量下降,SOD、CAT 活性升高,ROS、MDA 含量上升.

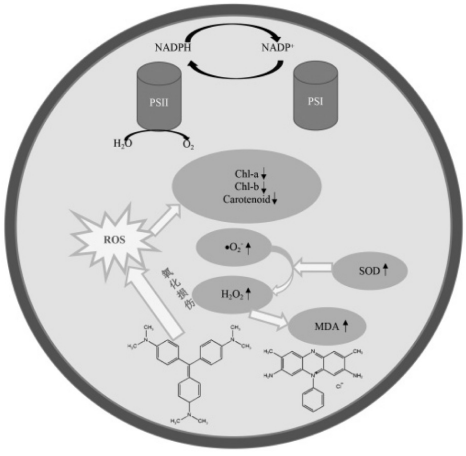


图 6　结晶紫与藏红 T 染料对小球藻生物毒性变化的影响

Fig.6　The impact of crystal violet and saffron T dye on changes of biotoxicity to *C.vulgaris*

3 结论

3.1 通过进水、出水中小球藻的生长率和抑制率变化可知,随反应时间增加,进水中小球藻的生长率逐渐下降,小球藻生长受到明显抑制,出水中小球藻生长在初期得到短暂的促进,但是随着反应时间增加,小球藻生长率逐步下降;进水中小球藻的抑制率逐渐上升,进水对小球藻的生长表现出极高的抑制作用,出水中小球藻抑制率由正值变为负值,出水对小球藻的生长由抑制变为促进.

3.2 与进水组相比,出水组小球藻的叶绿素 a 含量升高 22.01%,叶绿素 b 和类胡萝卜素含量分别降低 12.97%和 16.02%.出水组小球藻的 SOD 活性和 CAT 活性升高 15.13%和 12.5%,MDA 含量降低 23.97%.随着反应时间延长,出水组蛋白质含量呈现小幅度上升趋势;出水组多糖含量呈降低趋势.

3.3 通过 EPI Suite 软件进行藻类毒性预测可知,结晶紫与藏红 T 降解的中间产物对鱼类、水蚤、绿藻的毒性明显降低,最终可转化为毒性更小的小分子物质和无害产物.经过 Fe^0/H_2O_2 工艺处理后,染料分子结构在降解过程中被破坏,染料废水对小球藻的毒性大大降低.

参考文献:

[1] 李雪松,伍新木.我国水资源循环经济发展与创新体系构建 [J]. 长江流资源与环境, 2007,16(3):297-301.
Li X S, Wu X M. The water resources of China recycling economy development and innovation system construction [J]. Yangtze River Flow Resources and Environment, 2007,16(3):297-301.

[2] Sureshkumam M V, Namasivayam C. Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008,317(1):277-283.

[3] 张全碧,羊依金,郭旭晶.芬顿氧化法对利福平制药废水中溶解性有机物的催化降解 [J]. 化工学报, 2023,74(5):2217-2227.
Zhang Q B, Yang Y J, Guo X J, et al. Catalytic degradation of dissolved organic matter in Rifampicin pharmaceutical wastewater by Fenton oxidation [J]. CIESC Journal, 2023,74(5):2217-2227.

[4] Martins R C, Lopes D V, Quina M J, et al. Treatment improvement of urban landfill leachates by Fenton-like process using ZVI [J]. Chemical Engineering Journal, 2012,192(2):219-225.

[5] Teixeira A P C, Trista J C, Araujo M H, et al. Iron: A versatile element to produce materials for environmental applications [J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2012,23(9):1579-1593.

[6] 李 赛,田 瑜,徐婷婷,等.绿色纳米零价铁为催化剂的类芬顿法降解甲基橙 [J]. 应用化工, 2020,49(2):302-307.
Li S, Tian Y, Xu T T, et al. Degradation of methyl orange by Fenton-like with green synthesis of nano-zero-valence iron as catalytic [J]. Applied Chemical Industry, 2020,49(2):302-307.

[7] 康 娟,周 雯,权维强,等.微波强化零价铁-芬顿法降解罗丹明B的研究 [J]. 环境科学与技术, 2015,38(12):205-209.
Kang J, Zhou W, Qu W Q, et al. Degradation of rhodamine B by microwave enhanced zero valent iron-fenton process [J]. Environmental Science & Technology, 2015,38(12):205-209.

[8] Ertugay N, Acar F N. Sonocatalytic degradation of Direct Blue 71azo dye at the presence Zero-Valent Iron (ZVI)[J]. Desalination and Water Treatment, 2013,51:7570-7576.

[9] 党亚爱,王国栋,辛宝平,等.几种染料抑制斜生栅藻生长的毒性效应 [J]. 西北植物学报, 2003,23(2):332-335.
Dang Y A, Wang G D, Xin B P, et al. Toxic effects of several kinds of dyes using algae growth inhibition test [J]. Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica, 2003,23(2):332-335.

[10] Tian Q J, Lin Y H, He X B, et al. Toxicity test and decolorization of simulated orange G dye wastewater by *ceriporia lacerata* P2 with a high-salinity tolerance [J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Biology, 2011,17(6):876-882.

[11] Ouyang S H, Hu X G, Zhou Q X. Envelopment-Internali-zation synergistic effects and metabolic mechanisms of graphene oxide on single-cell *Chlorella vulgaris* are dependent on the nanomaterial particle size [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015,7(32):18104-18112.

[12] 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.

[13] 江雨萌,张稳乐,罗朝晖,等.萜类物质抑藻效应及富萜植物共培养抑藻研究 [J]. 中国环境科学, 2024,44(10):5788-5800.
Jiang Y M, Zhang W L, Luo Z H, et al. Terpenoid-induced algal inhibition and the co-culture of terpene-enriched plants for algal suppression [J]. China Environmental Science, 2024,44(10):5788-5800.

[14] Qiao Z P, Guo P Y, Yang D M, et al. Evaluation of acute toxicity response to the algae *Chlorella pyrenoidosa* of biosynthetic silver nanoparticles catalysts [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022,30(4):10955-10968.

[15] Liang J, Zhang C M, Zhu C C. Toxic effects and mechanisms of cationic blue SD-GSL on *Chlorella vulgaris* before and after the biological decolorization process [J]. Chemosphere, 2024,349:140947.

[16] Wei S J, Cao J, Ma X Y, et al. The simultaneous removal of the combined pollutants of hexavalent chromium and o-nitrophenol by *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020,198:110648.

[17] 李立杰,彭 梦,杨 帆,等.五价砷胁迫处理对普通小球藻的急性毒性效应 [J]. 水生生物学报, 2022,46(9):1374-1381.
Li L J, Peng M, Yang F, et al. Acute toxic effect of arsenates on *Chlorella vulagaris* [J]. Acta Hydrobiologica Sinica, 2022,46(9):1374-1381.

[18] Neamtu M, Yediler A, Siminiceanu I, et al. Decolorization of disperse red 354azo dye in water by several oxidation processes-a comparative study [J]. Dyes and Pigments, 2004,60(1):61-68.

[19] Waghmode T R, Kurade M B, Kabra A N, et al. Biodegradation of Rubine GFL by *Galactomyces geotrichum* MTCC 1360 and subsequent toxicological analysis by using cytotoxicity, genotoxicity and oxidative stress studies [J]. Microbiology, 2012,158:2344−2352.

[20] Chequer F M D, Angeli J P F, Ferraz E R A, et al. The azo dyes Disperse Red I and Disperse Orange I increase the micronuclei frequencies in human lymphocytes and in HepG2cells [J]. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2009, 676(1/2):83−86.

[21] 卢诗焕,陈　彬,尹　璐,等.地钱浸提液对小球藻的生长抑制效应 [J]. 中国环境科学, 2020,40(2):824−831.
Lu S H, Chen B, Yin L, et al. The inhibiting effect on inhibition of *Chlorella* growth by liverwort aqueous extract [J]. China Environmental Science, 2020,40(2):824−831.

[22] 贾艳萍,丁　雪,单晓倩,等.小球藻强化餐厨废水处理效果及机理 [J]. 中国环境科学, 2022,42(6):2603−2610.
Jia Y P, Ding X, Shan X Q, et al. Effeet and mechanism of *C.vulgaris* intensified treatment of kitchen wastewater [J]. China Environmental Science, 2022,42(6):2603−2610.

[23] Huo S, Zhou W, Wang Z, et al. Biomass measurement of microalgae cultivated under photoautotrophic conditions for biofuels [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization.and Environmental Effects, 2015,37(13):1447−1454.

[24] Xiong J Q, Kurade M B, Abou−Shanab R A, 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.

[25] Converti A, Casazza A A, Ortiz E Y, et al. Effect of temperature and nitrogen concentrationon the growth and lipid content of Nannochloropsis oculata and *Chlorella vulgaris* forbiodiesel production [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2009,48(6):1146−1151.

[26] 于万禄,熊振湖,马华继.Photo−Fenton 法降解水中新型污染物双氯芬酸及降解产物的毒性评价 [J]. 环境科学学报, 2009,29(10): 2070−2075.
Yu W L, Xiong Z H, Ma H J. Degradation of the emergent pollutant Diclofenac in water by photo−Fenton and toxicity evaluation of its degradation products [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009,29(10): 2070−2075.

[27] 汪　苹,孙志强,王宇涛,等.纳米 ZnO 对微藻的毒性效应和生物富集的研究 [J]. 环境科学与技术, 2018,41(12):13−19.
Wang P, Sun Z Q, Wang Y T, et al. Toxicity and bioaccumulation of zinc oxide nanoparticles by microalgaes [J]. Environmental Science & Technology, 2018,41(12):13−19.

[28] Xu D M, Li C D, Chen H, et al. Cellular response of freshwater green algae to perfluorooctanoic acid toxicity [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013,88:103−107.

[29] Kumar M, Lee S C, Kim J Y, et al. Over−expression of dehydrin gene, OsDhn1, improves drought and salt stress tolerance through scavenging of reactive oxygen species in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Journal of Plant Biology, 2014,57(6):383−393.

[30] Huang L, Lu Y Y, Gao X, et al. Ammonium−induced oxidative stress on plant growth and antioxidative response of duckweed (*Lemna minor* L) [J]. Ecological Engineering, 2013,58:355−362.

[31] 杨　良,葛　飞,喻方琴,等.十六烷基三甲基氯化铵与荧蒽对小球藻的联合毒性及其作用机制 [J]. 中国环境科学, 2011,31(1):150−155.
Yang L, Ge F, Yu F Q, et al. Combined toxicity of cetyltrimethyl ammonium chloride and fluoranthrene to *Chlorella* and its mechanism of action [J]. Chinese Environmental Science, 2011,31(1):150−155.

[32] Ras M, Girbal−Neuhauser E, Paul E, et al. Protein extraction from activated sludge: an analytical approach [J]. Water research, 2008, 42(8/9):1867−1878.

[33] 杜青平,黄彩娜,贾晓珊.1,2,4−三氯苯对斜生栅藻的毒性效应及其机制研究 [J]. 农业环境科学学报, 2007,(4):1375−1379.
Du Q P, Huang C N, Jia X S. Toxic Effects and Mechanisms of 1,2,4−Trichlorobenzene on *Sceneophytes oblique* [J]. Journal of Agro−Environment Science, 2007,(4):1375−1379.

[34] 李　青.天然有机质对纳米 TiO_2 与有机氯污染物藻类复合毒性的影响及机理 [D]. 贵阳:贵州师范大学, 2022.
Li Q. Effect and mechanism of natural organic matter on combined toxicity of nano−TiO_2 and organochlorines pollutants to algae [D]. Guiyang: Guizhou Normal University, 2022.

[35] 刘　欢,陈雪晴,裴元生.硼化合物对普通小球藻的急性毒性效应 [J]. 环境科学研究, 2015,28(12):1887−1894.
Liu H, Chen X Q, Pei Y S. Acute toxic effects of boron compounds on *Chlorella vulgaris* [J]. Environmental Scientific Research, 2015,28 (12):1887−1894.

[36] 贾艳萍,马艳菊,管文昕,等.响应面法优化 Fe^0/H_2O_2 体系降解染料废水的工艺条件及机理 [J]. 化工学报, 2025,76(1):1−25.
Jia Y P, Ma Y J, Guan W X, et al. Process conditions optimization and degradation mechanism of dye wastewater by Fe^0/H_2O_2 system using response surface methodology [J]. CIESC Journal, 2025,76(1):348−362.

[37] 滕跃发,王晓晴,李　斐,等.基于极限梯度提升算法和特征筛选方法的羊角月牙藻(*Selenastrum capricornutum*)急性毒性定量构效关系(QSAR)模型的建立与应用 [J]. 生态毒理学报, 2023,18(3):33−46.
Teng Y F, Wang X Q, Li F, et al. Establishment and application of quantitative structure−activity relationship (QSAR) model of acute toxicity of *selenastrum capricornutum* based on limit gradient lifting algorithm and feature screening method [J]. Journal of Ecotoxicology, 2023,18(3):33−46.

[38] Xiong Q, Hu L X, Liu Y S, et al. New insight into the toxic effects of chloramphenicol and roxithromycin to algae using FTIR spectroscopy [J]. Aquatic Toxicology, 2019,207:197−207.

[39] Xu D M, Xiao Y P, Pan H, et al. Toxic effects of tetracycline and its degradation products on freshwater green algae [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019,174:43−47.

[40] Liu S J, Ding R, Nie X P. Assessment of oxidative stress of paracetamol to *Daphnia magna* via determination of *Nrf1*and genes related to antioxidant system [J]. Aquatic Toxicology, 2019,211:73−80.

[41] Cheng C M, Wei Y H, Sun X P, et al. Estimation of chlorophyll−a concentration in turbid lake using spectral smoothing and derivative analysis [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2013,10(7):2979−2994.

[42] Guo J H, Bai Y, Chen Z, et al. Transcriptomic analysis suggests the inhibition of DNA damage repair in green alga *Raphidocelis*

subcapitata exposed to roxithromycin [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020,201:110737.

[43] Machado M D, Soares E V. Impact of erythromycin on a non-target organism: Cellular effects on the freshwater microalga *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. Aquatic Toxicology, 2019,208: 179-186.

[44] Wang X T, Dou X, Wu J G, et al. Attenuation pathways of erythromycin and biochemical responses related to algal growth and lipid synthesis in a microalga-effluent system [J]. Environmental Research, 2021,195:110873.

[45] Liu L L, Wu W, Zhang J Y, et al. Progress of research on the toxicology of antibiotic pollution in aquatic organisms [J]. Acta Ecologica Sinica, 2018,38(1):36-41.

[46] 余佳妮,李立杰,葛 恒,等.六价铬对普通小球藻的急性毒性效应 [J]. 淡水渔业, 2023,53(6):80-87.
Yu J N, Li L J, Ge H, et al. Acute toxic effects of hexavalent chromium on *Chlorella vulgaris* [J]. Freshwater Fisheries, 2023,53(6):80-87.

[47] Qin H W, Chen L F, Lu N, et al. Toxic effects of enrofloxacin on *Sceneophytes oblique* [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2012,6(1):107-116.

[48] Wu L, Qiu Z H, Zhou Y, et al. Physiological effects of the herbicide glyphosate on the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* [J]. Aquatic Toxicology, 2016,178:72-79.

[49] Wang G X, Zhang Q, Li J L, et al. Combined effects of erythromycin and enrofloxacin on antioxidant enzymes and photosynthesis-related gene transcription in *Chlorella vulgaris* [J]. Aquatic Toxicology, 2019, 212:138-145.

[50] 阎学凤,杨 斌,于 红,等.抗生素对微藻的毒性作用和卤代烃释放的影响 [J]. 中国环境科学, 2023,43(4):1985-1994.
Yan X F, Yang B, Yu H, et al. Effects of antibiotics on toxicity and halocarbons release of microalgae [J]. China Environmental Science, 2023,43(4):1985-1994.

[51] 贾艳萍,张 真,佟泽为,等.利用 E.coli 评价铁碳微电解处理印染废水的生物毒性变化 [J]. 化工学报, 2020,71(8):3752-3760.
Jia Y P, Zhang Z, Tong Z W, et al. The biological toxicity of dyeing wastewater treated by iron-carbon microelectrolysis was evaluated by E.coli [J]. CIESC Journal, 2020,71(8):3752-3760.

[52] Du Y X, Wang J, Zhu F Y, et al. Comprehensive assessment of three typical antibiotics on cyanobacteria(*Microcystis aeruginosa*): The impact and recovery capability [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018,160:84-93.

[53] Yang W W, Tang Z P, Zhou F Q, et al. Toxicity studies of tetracycline on *Microcystis aeruginosa* and *Selenastrum capricornutum* [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2013,35(2):320-324.

[54] Zhong X Q, Zhu Y L, Wang Y J, et al. Effects of three antibiotics on growth and antioxidant response of *Chlorella pyrenoidosa* and *Anabaena cylindrical* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021,211:111954.

[55] 潘雪梅.有机三维层状双金属氢氧化物和甲基橙复合体系对小球藻的生物效应及机制研究 [D]. 南昌:南昌大学, 2021.
Pan X M. Study on biological effect and mechanism of composite system of organic three-dimensional layered double hydroxides and methyl orange on *Chlorella vulgaris* [D]. Nanchang: Nanchang University, 2021.

[56] Thiagarajan V, Iswarya V, Abraham Julian P, et al. Influence of differently functionalized polystyrene microplastics on the toxic effects of P25TiO_2NPs towards marine algae *Chlorella* sp. [J]. Aquatic Toxicology, 2019,(207):208-216.

作者简介：贾艳萍(1973-),女,吉林省吉林市人,教授,博士,主要从事废水处理理论与工艺的研究.发表论文 70 余篇.jiayanping1111@sina.com.