

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024090801

CSTR:32061.14.hjhx.2024090801

李娜, 于婕, 杨晓文, 等. 污染物对海洋微藻光合固碳影响机制研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(6): 2013-2026.

LI Na, YU Jie, YANG Xiaowen, et al. The effects of contaminants on photosynthetic carbon sequestration by marine microalgae: A review[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (6): 2013-2026.

污染物对海洋微藻光合固碳影响机制研究进展*

李娜^{1,2}** 于婕^{1,2} 杨晓文^{1,2} 薛丹^{1,2} 王岩^{1,2} 杨军^{1,2}

(1. 大连海洋大学海洋科技与环境学院, 大连, 116023; 2. 大连海洋大学应用海洋学研究所, 大连, 116023)

摘要 大气中温室气体(CO_2)浓度不断上升, 为了保护全球气候变化稳定和生态系统健康, 我国提出了“双碳”目标. 近年来, 随着海洋固碳潜力被逐步发掘, “海洋碳汇”成为当下的研究热点. 作为海洋初级生产者的微藻被认为是我国实现碳中和路径上重要的一环, 然而海洋是污染物主要汇聚地, 不同污染物能够改变微藻的固碳效果, 从而影响整个海洋生态系统, 因此评估污染物对微藻固碳影响具有重要的生态学研究意义. 本文从碳的运输、碳的固定途径和碳的代谢三个方面归纳了微藻光合固碳原理, 综述了近年来传统污染物(海上溢油、农药和重金属)以及新污染物(微塑料和抗生素)对微藻固碳的影响和机制, 其中石油烃、农药及抗生素对微藻固碳的影响和作用机制仍需深入研究, 以上内容旨在为微藻固碳减排方面提供夯实的理论基础.

关键词 海洋微藻, 污染物, 固碳, 作用机制.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

The effects of contaminants on photosynthetic carbon sequestration by marine microalgae: A review

LI Na^{1,2}** YU Jie^{1,2} YANG Xiaowen^{1,2} XUE Dan^{1,2} WANG Yan^{1,2} YANG Jun^{1,2}

(1. College of Marine Technology and Environment, Dalian Ocean University, Dalian, 116023, China; 2. Operational Oceanography Institution (OOI), Dalian Ocean University, Dalian, 116023, China)

Abstract With the increasing concentration of greenhouse gas (CO_2) in the atmosphere, China has proposed the carbon peak and carbon neutrality goals to stabilize the global climate. In recent years, as the potential of ocean carbon sequestration is gradually being explored, Blue Carbon has become a research hotspot. Marine microalgae, the primary producers in the ocean, are considered to be an important part of the path to carbon neutrality in China. However, the oceans are the major recipients of pollutants. Different pollutants can affect the carbon sequestration of microalgae, which can influence the marine ecosystem. Therefore, it is important to evaluate the effects of typical pollutants on carbon sequestration by microalgae. In this paper, the carbon sequestration principle of microalgae photosynthesis is summarized from three aspects: carbon transport, fixation, and metabolism. We summarized recent literature on traditional contaminants (e.g., oil spills, pesticides and heavy metals)

2024年9月8日收稿(Received: September 8, 2024).

* 辽宁省科技计划联合计划项目(2023-BSBA-011), 辽宁省教育厅项目(JYTMS20230473), 大连市科技计划(2023RQ052)和大连海洋大学引进人才项目(HDYJ202306)资助.

Supported by Science and Technology Plan Joint Project of Liaoning Province (2023-BSBA-011), Liaoning Province Education Department Project (JYTMS20230473), Science and Technology Plan of Dalian (2023RQ052) and Talent Introduction Project of Dalian Ocean University (HDYJ202306).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: lina2023@dlou.edu.cn

and emerging contaminants (e.g., microplastics and antibiotics). However, the effects and mechanisms of petroleum hydrocarbons, pesticides, and antibiotics on microalgal carbon sequestration remain insufficiently studied. Further research is needed in these areas. This paper provides a solid theoretical basis for carbon sequestration and emission reduction by microalgae.

Keywords marine microalgae, pollutants, carbon sequestration, mechanism of action.

世界气象组织发布的《2023 年全球气候状况报告》(以下简称《报告》)中明确指出,截至 2023 年 10 月底,全球平均气温相较工业化前(1850 年—1900 年)水平高出 $(1.45 \pm 0.12)^\circ\text{C}$, 气候变暖已严重影响环境生态系统的稳定,全球升温失控导致海面温度升高、海洋酸化程度加重、海平面上升、冰川消融、海冰面积缩小和极端天气频发等^[1];此外,全球变暖也是人类面临最大的健康威胁之一,不断上升的气温会给各种传染病带来进化和扩张的机会^[2].

2020 年 9 月,中国在第 75 届联合国大会上宣布了“双碳”目标,即“中国二氧化碳排放力争于 2030 年前达到峰值,努力争取 2060 年前实现碳中和”,并将其纳入到中国生态文明建设的整体布局之中^[3]。“双碳”中的“碳”主要指的是引发全球温度上升的温室气体,《报告》表明二氧化碳(CO_2)、甲烷(CH_4)和一氧化二氮(N_2O)等 3 种主要温室气体的浓度在 2022 年达到了创纪录的水平,其中 CO_2 的排放量在所有温室气体中占比最高,2023 年, CO_2 排放量比前工业化时代高出了 50%,因此,通过固定 CO_2 是实现“碳中和”目标中非常重要的一环。

地球表面四分之三的面积被海洋覆盖,是地球上最大的碳库^[4],我国海域面积在世界排名前十,约有 473 万平方公里. 先前研究表明,海洋生态系统每年约固定 30% 人类活动排放的 CO_2 , 海洋储碳周期可到上千年^[5-6],随着海洋的碳汇潜力被逐步发掘,“蓝碳”近年来成为研究的热点^[7]. 海洋微藻是光合利用度非常高的自养生物,它能吸收并固定 CO_2 ,随之储存在海洋中,其固碳总量远高于陆地植物的固碳总量,因此微藻生物固碳也被认为是我国实现碳中和路径的重要一环^[8]. 然而微藻及其容易受到环境因素影响,海洋又几乎是所有污染物的主要汇聚地^[9],在过去几十年里,污染物如海上溢油^[10-11]、重金属^[12]、微塑料^[13-14]、农药^[15]、抗生素^[16-17]以及其他污染物通过各种途径进入海洋,无论短期或长期污染,都将干扰微藻的生理生化过程,这对海洋生态系统的健康造成了巨大的威胁^[18-19]. 近年来,研究学者针对海洋污染对微藻固碳影响开展了大量的研究,因此本文综述了近些年典型海洋污染物对微藻光合作用中暗反应固碳影响及其机制研究,重点围绕海洋微藻,论述了微藻光合固碳原理,总结了海洋污染物对微藻固碳的影响,并对未来应系统深入研究石油烃、农药和抗生素对微藻固碳途径的影响机制进行了展望,期望在“双碳”目标背景下,能够为研究海洋污染对微藻固碳的影响提供一定参考。

1 海洋微藻光合固碳原理(Photosynthetic carbon sequestration principle of marine microalgae)

据估计,目前全世界发现的微藻藻株已经突破 6 万种^[20],在极端温度和 pH 值的水域、深海及恶劣的营养环境中都有微藻的存在^[21],虽然微藻的总生物量不及陆地植被总生物量的百分之一,但每年通过微藻光合作用合成的有机物产量占地球的一半之多,微藻生物固碳在“双碳”背景下具有极大的发展潜能。

1.1 碳的运输

大气中的 CO_2 以溶解无机碳(dissolved inorganic carbon, DIC)的形式溶于海水中, DIC 的形态有 CO_2 (aqueous solution, aq)、碳酸(H_2CO_3)、碳酸盐(CO_3^{2-})、碳酸氢盐(HCO_3^-)其中大多数微藻仅将 CO_2 (aq)和 HCO_3^- 视为理想碳源^[22],被微藻利用的碳源要经过细胞膜和叶绿体膜才能到达暗反应场所(叶绿体基质). CO_2 和 HCO_3^- 进入藻细胞基质和叶绿体基质主要通过 3 种方式: 1) CO_2 的自由扩散,通过膜内外 CO_2 的浓度差,推动 CO_2 自由扩散进入基质^[23]; 2) 不同类型的碳酸酐酶(carbonic anhydrase, CA)催化 HCO_3^- 生成 CO_2 后经过直接扩散进入基质; 3) HCO_3^- 的主动运输,借助膜上不同类型的转运蛋白,经主动运输使 HCO_3^- 进入基质(图 1). 集胞藻 *PCC 6803* 类囊体膜上的 NDH-1 复合物(NDH-13 型和 NDH-14 型)在 CO_2 到 HCO_3^- 的转化中起重要作用^[24], 莱茵衣藻依靠两种质膜蛋白(*HLA3*、*LCII*),将 HCO_3^- 主动吸收进入细胞质基质^[25]. DIC 在胞内被转化为 CO_2 , 被运输至叶绿体或羧

酶体内的核酮糖-1,5-二磷酸羧化酶(Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase, Rubisco)的活性位点, 经过光合作用中的暗反应完成碳的固定^[26].

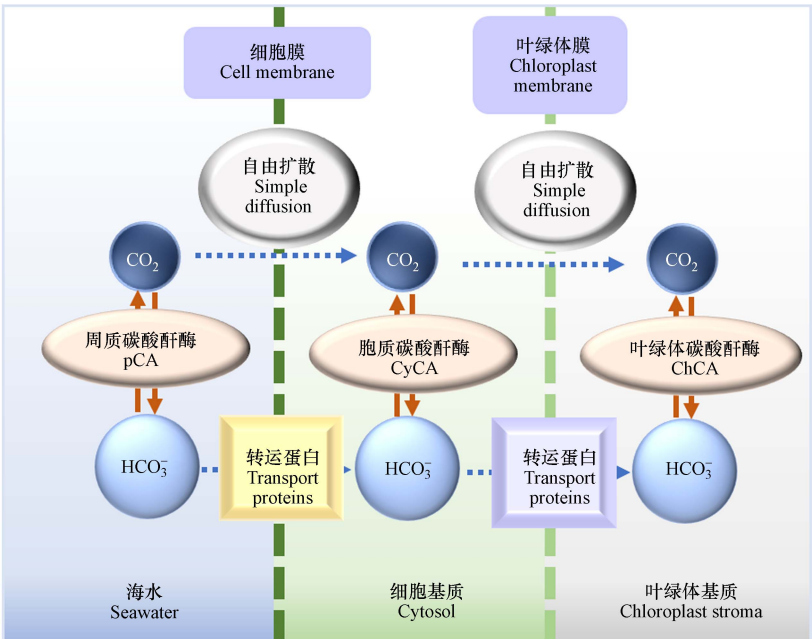


图 1 微藻碳的运输示意图
Fig.1 Schematic diagram of carbon transport on microalgae

Rubisco 在光合固碳过程中处于中心地位, 地球上几乎所有的生物质量都源于 Rubisco 参与的固碳反应. 然而 Rubisco 能同时进行“双向催化反应”, 既参与光合固碳反应又参与光合呼吸过程, 硅藻、绿藻和蓝藻均被检测出含有 I 型 Rubisco^[27], 某些甲藻利用 II 型 Rubisco 进行碳同化. Rubisco 的催化特性取决于其活性位点处 CO₂ 和 O₂ 的浓度^[28], 当 CO₂ 浓度过低时, Rubisco 会参与氧化反应, 催化 1,5-二磷酸核糖 (1,5-diphosphate ribose, RuBP) 与 O₂ 反应生成磷酸乙醇酸和 3-磷酸甘油酸 (3-phosphoglyceric acid, PGA), 而暗反应中固定 CO₂ 的羧化反应速率会大大降低, 并且 II 型 Rubisco 对 CO₂ 和 O₂ 分子的特异性识别能力明显低于 I 型. 因此为适应底物 CO₂ 浓度的限制, 海洋微藻演化出 CO₂ 浓缩机制 (CO₂-concentratin mechanism, CCM)^[29], 其本质是借助不同亚细胞位点的转运蛋白及 CA, 运输和转化水环境中的 DIC, 实现胞内 Rubisco 周围 CO₂ 的富集^[30]. CA 是微藻 CCM 的关键因子, 在细胞内外辅助 HCO₃⁻ 和 CO₂(aq) 的相互转化, 促进 DIC 在细胞内进行跨膜运输, 根据不同亚细胞位点, 将 CA 分为在胞外的周质 CA(periplasmic CA, pCA)、在胞内的胞质 CA(cytosolic CA, cyCA) 和在叶绿体内的叶绿体 CA(chloroplast CA, chCA)^[31].

1.2 碳的固定途径

碳是微藻生长重要的营养物质, 根据微藻固碳生成的最初产物, 将光合碳同化过程分为卡尔文循环(C3 途径)和 C4-二羧酸路径(C4 途径), C3 途径经过 Rubisco 酶催化游离的 CO₂ 生成了 PGA, (3 碳化合物)的过程; 而 C4 途径是在磷酸烯醇式丙酮酸羧化酶 (phosphoenolpyruvate carboxykinase, PEPC) 的催化下, 使 CO₂ 和磷酸烯醇式丙酮酸(phosphoenolpyruvate, PEP)反应形成苹果酸或草酰乙酸(4 碳化合物).

C3 途径是大多数微藻进行碳同化的基本路径, 吸收的 CO₂ 在叶绿体基质中与受体核糖酮-1,5-二磷酸(ribulose-1,5-bisphosphate, RuBP)结合, 产生 2 分子 PGA, 随后 PGA 经一系列的酶催化还原形成 3-磷酸-甘油醛 (glyceraldehyde 3-phosphate, G3P), 最后经过多步的复杂反应, G3P 的碳骨架被重新分配形成 RuBP. 蓝藻是典型的 C3 植物, 其 CO₂ 的固定是通过 C3 途径介导的, 由 RuBP 羧化酶催化使 CO₂ 和 RuBP 反应生成 PGA. 尽管 C4 酸也是蓝藻光合作用的初始产物之一, 但在蓝藻中未能检测到能完整操控 C4 途径的通路关键酶, 如 C4 酸脱羧酶、NADP-苹果酸酶和 NAD-苹果酸酶等^[32]. C4 途径形

成的中间体苹果酸或草酰乙酸能在 Rubisco 活性点位处完成脱羧反应并释放 CO_2 , 实现叶绿体内的 CO_2 的富集, 这也是微藻 CCM 的一种方式^[33]. 在低 CO_2 浓度环境下, 三角褐指藻细胞内 C4 途径的通路关键酶活性、转录组和蛋白质丰度上调, 提高线粒体产能和碳氮再捕获以应对碳限制, 在高 CO_2 浓度环境下, 微藻则通过提高光合作用和中心碳代谢活性来应对高碳环境^[34]; 在碳限制下, 假威氏海链藻的 PEPC 转录组丰度增加, 39 种蛋白质表达上调, 通过调整碳代谢途径, 使微藻在 CO_2 浓度变化的环境中能保持高效的光合作用^[35].

1.3 碳的代谢

简单来说, 微藻通过光合作用固定 CO_2 , 并转化为有机物和能量, 总反应方程式如公式 1 所示, 在光合作用的暗反应过程中, 参与循环的 CO_2 反应生成 G3P 和 3-GPA, 随后经过一系列复杂的生化反应生成葡萄糖, 葡萄糖通过磷酸戊糖途径、糖酵解途径和三羧酸(tricarboxylic acid, TCA)循环途径为细胞供能, 这三种途径是微藻主要的初级碳代谢途径. 磷酸戊糖途径是葡萄糖的氧化脱氢和脱羧, 能产生 NADPH; 糖酵解途径是将葡萄糖降解为丙酮酸并伴随 ATP 生成, 产生的丙酮酸可用于 TCA 循环中; TCA 循环通过丙酮酸生成乙酰辅酶 A(acetyl-CoA)^[36].



G3P 和 3-GPA 和 acetyl-A 是脂肪酸、氨基酸和糖类等营养物质合成的前体, 脂肪酸是 G3P 通过糖酵解途径生成 PEP, 在 PEP 脱氢酶复合体的催化作用下生成 acetyl-CoA, 在 acetyl-CoA 羧化酶的催化作用下形成丙二酰辅酶 A, 经一系列繁杂反应使丙二酰辅酶 A 的乙酰基与碳链结合生成的; 氨基酸主要由氨基和碳骨架构成, 其中碳骨架主要源于中央碳代谢, 主要通过糖酵解、光合作用、戊糖磷酸、呼吸作用和 TCA 循环途径获得; 多糖的关键中间代谢物为果糖-6-磷酸, 它处于卡尔文循环 RuBP 再生和进入糖代谢途径的分支点, 果糖-6-磷酸通过糖酵解、TCA 循环、戊糖磷酸等路径生产多糖.

2 污染物对海洋微藻固碳的影响(The effects of contaminants on photosynthetic carbon sequestration by marine microalgae)

海洋污染日益严重, 对海洋微藻影响广泛而又深远, 目前国内外大量学者对污染物损伤光和反应中光反应机制的研究较多, 但对暗反应的影响机制总结相对较少, 因此本节主要梳理了海上溢油、农药和重金属(典型污染物)以及微塑料和抗生素(新污染物)在内的污染物对海洋微藻固碳的影响.

2.1 海上溢油

随着人口扩张和经济增长, 海洋石油勘探和开发速度明显加快, 海洋石油运输和石油相关行业不断扩大, 根据数据显示, 1970 年至 2022 年全球发生了 1861 起因船舶碰撞而引发的溢油事故, 每次泄漏超 7 t 原油, 其中 470 起事件被归类为重大溢油事故, 每次泄漏量超 700 t^[37], 这对海洋生态系统和人类健康带来了极大的风险. “全球海洋空间计划”提出了以生态系统为基础的可持续蓝色经济发展规划, 针对海上石油污染在内的海洋能源开发与利用环节制定了具体措施^[38]. 石油一旦进入海洋环境, 就将经历无数次的迁移和转化, 一般通过物理和生物地球化学过程完成石油风化过程^[39], 海洋上层的浮油具有遮光效应, 抑制了海洋浮游植物生长和光合反应^[40].

原油的水溶性组分(water accommodated fraction, WAF)是引起海洋生物毒性效应的主要组分, WAF 由多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)和苯乙烯组成^[41], WAF 可以通过阻碍气体交换、破坏叶绿素结构、改变膜的通透性以及影响碳和硅同化过程等来抑制微藻的光合作用^[41-43]. 消油剂是处理溢油事故应急处理的重要举措之一, 常被用于分解浮油, 使海面上的油膜迅速扩散, 增加了碳氢化合物的降解速度^[44], 减轻溢油对海岸线、海洋生物和底栖生物造成的影响, 研究发现溢油被消油剂分解后形成的原油乳化液(chemical enhanced water accommodated fraction, CE-WAF)增加了对海洋微藻的毒性影响, 如减少细胞分裂和破坏微藻磷脂膜^[45]. 石油在自然溶解过程中, 海水中的 PAHs 主要是 2 环—4 环的芳烃组成, 如萘、苊、菲、芴、蒽和蒽等^[36, 46], 该区间的 PAHs 对微藻的毒性较强; 在加入分散剂后, 石油被乳化后会增加大分子量 PAHs 的溶解, 如苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘和二苯并[a,h]蒽、芘、茚并[1,2,3-cd]芘等^[47], 4 环—5 环 PAHs 具有强烈的致癌性、致畸性和基因突变作用^[48]. 微藻细胞内的脂肪含量较高, 具有强亲脂性的 PAHs 能被细胞大量积累, 该过程抑

制了微藻的光合作用,但同时增加呼吸作用并加快能量消耗^[49],这间接说明 PAHs 阻止了微藻对 CO₂ 和营养的吸收。

尽管 PAHs 对微藻具有一定毒性作用,但研究发现 PAHs 也可作为有机碳源被微藻利用,在适宜的营养物质条件下,PAHs 能提高小球藻对 CO₂ 的固定效率,微藻可以同时利用有机和无机碳源进行生长^[50],鉴于微藻具有光合能力,对 CO₂ 的吸收和代谢具有偏向性^[51],这对提高它们捕获碳的能力有很大帮助,因此 PAHs 能作为有机碳源参与微藻对 CO₂ 的吸收和固定。此外,不同的碳源对 WAF 的毒性影响也不相同,在添加葡萄糖或 NaHCO₃ 条件下,WAF 对小新月菱形藻叶绿素 a(chlorophyll a, Chl a)含量的影响趋势相反,NaHCO₃ 碳源显著促进了叶绿素的合成,而葡萄糖则抑制了 Chl a 的合成,这可能由于不同碳源参与的初级碳代谢途径不同,葡萄糖参与了呼吸作用,而 NaHCO₃ 水解的 HCO₃⁻ 能直接参与光合反应^[52]。通过测定碳稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$)发现,在低浓度 WAF 或 CEWAF 的胁迫下,三角褐指藻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值升高,这说明微藻吸收并富集了 DIC 较重的同位素(¹³C),水溶液中的 CO₂(aq)的 $\delta^{13}\text{C}\approx 9\text{‰}$,而 HCO₃⁻ 的 $\delta^{13}\text{C}\approx 0\text{‰}$,由此可知在 WAF 的影响下,微藻固定 DIC 的形式逐渐由 CO₂(aq)转变为 HCO₃⁻^[46]。

2.2 农药

随着农药在农业中的广泛使用,给环境带来了严重的污染,据统计从 2015 至 2020 年,中国农药的使用量较 1990 年增长了 76.9%,目前中国已成为世界上最大的农药生产国和消费国之一^[53]。海洋污染的很大一部分来自集约化农业,集约化农业中常见的农药可通过河流运输、气溶胶吸附和降雨沉积等形式,最终进入海洋^[54],因此农药残留已经成为了海洋污染的主要原因之一。常见的农药种类依据化学结构可分为有机氯型(organochlorine pesticides, OCPs)、有机磷型(organophosphorus pesticide, OPPs)、有机氮型(organic nitrogen pesticide, ONPs)、拟除虫菊酯类型(pyrethroids, PYRs)、氨基甲酸酯类型等(carbamates, CMs)^[55],大量研究表明,农药具有光合抑制剂的作用^[56-57],会严重影响微藻的固碳作用。

细胞膜是保护细胞的第一道屏障,对微藻生命活动具有重要意义,当中肋骨条藻暴露于不同浓度乙草胺(CMs 型)时,0.15 mg·L⁻¹ 乙草胺能使部分细胞出现细胞分裂和形态异常等现象,在 0.25 mg·L⁻¹ 乙草胺胁迫下,中肋骨条藻的细胞形态完全消失^[58]。只能由光合生物合成的多不饱和脂肪酸(polyunsaturated fatty acid, PUFA)和高度不饱和脂肪酸(highly unsaturated fatty acid, HUFA)是细胞膜主要的组成成分,其能调节细胞膜的流动性,也是许多激素的前体^[59-60],研究发现 Primextra®除草剂能降低威氏海链藻中 PUFA 和 HUFA 的比例^[61],同样异丙甲草胺也能降低念珠直链藻中 HUFA 的比例^[62],异丙甲草胺抑制了丙二酰辅酶 A 和 acetyl-CoA 缩合生成 CO₂ 和酮脂酰基 CoA 硫解酶的过程,影响长链脂肪酸的合成^[63]。此外,海水中残留的不同农药之间也可能发生协同作用,吡草胺导致微藻的极长链脂肪酸含量降低,囊体薄膜形态因此受到影响^[63],导致光合功能减弱,而这种损伤却增强了异丙醇对光合作用的破坏^[64],因此农药不仅能直接破坏微藻的细胞膜,使农药分子更容易进入细胞,还能抑制碳代谢通路上的关键酶活性,干扰脂肪酸的合成,直接影响海洋碳循环。

尽管海洋中的莠去津(OCPs 型)含量很低,但三角褐指藻仍能富集大量的莠去津,通过测定三角褐指藻的转录组发现,莠去津的毒性过程涉及光合作用和碳代谢,莠去津能显著影响胞内与 C3、C4、CAM、TCA 循环、糖酵解、磷酸戊糖和脂肪酸代谢等途径的相关基因,其中调控 CAM 的基因显著上调,CAM 作为一种碳守恒机制,基因上调可能是应对 C3 途径基因下调的一种补偿机制^[65]。利用黄海近岸海域莠去津总原位浓度胁迫浮游植物群落时发现,莠去津显著抑制了群落的生长和光合活性,并呈剂量依赖性,说明目前近海水域除草剂污染足以破坏浮游植物群落的正常生理,从而可能削弱浮游植物的生产力和海洋碳固定能力^[66]。

除了海洋污染,淡水中的克菌丹杀菌剂(OPPs 型)对斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)和灰念珠藻(*Nostoc muscorum*)的光合固碳关键酶也有显著影响,在 15 mg·L⁻¹ 和 30 mg·L⁻¹ 克菌丹的胁迫下,微藻 Rubisco 和 PEPC 的酶活性显著下降,最高抑制率可达 68.2%^[67];暴露于百草枯(OCPs 型)的莱茵衣藻,其线粒体和叶绿体均出现氧化紊乱^[68],这说明百草枯直接干扰了微藻的光合作用和呼吸作用等生命过程;斜生栅藻和灰念珠藻暴露于丙环唑 7 d 后,两种微藻的 Chl a 含量、光合活性、PEPC 和 Rubisco 酶活性均出现了显著下降的趋势^[69],丙环唑改变了蛋白质的结构和组成,破坏了类囊体膜,抑制光合作用,直接影响了微藻固定和转化 CO₂ 的能力^[70]。

2.3 重金属

21 世纪以来海洋生境受到了严重的有毒重金属污染,沿海和河口生态系统中的重金属污染可能会影响海洋和海洋生物,导致生物多样性丧失以及生态系统服务降低,当重金属被运输到海洋中,难以被水体净化,通过吸附或沉降作用存于沉积物中.在一定条件下,沉积物中重金属可重新入海,对水环境造成二次危害^[71],其特点是毒性高、难降解、在环境中残留时间长、在食物链中具有富集和生物放大的作用^[72].海洋环境中监测到的重金属常有铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)、铬(Cr)、镍(Ni)、铜(Cu)和锌(Zn)等,其中痕量的 Cu 和 Zn 是微藻生长过程中必需的微量营养元素,但一旦浓度过高,任何重金属都可能危及海洋生态系统的健康.经监测发现,中国莱州湾东部的 As、Cr 和 Hg 浓度最高^[73],南黄海丁字湾的 Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 和 Hg 主要富集在细颗粒物(<0.063 mm)中^[74].

重金属影响微藻固碳机制是一个系统性多因素综合互作的复合过程,涉及到重金属的种类、环境特征、微藻种类和细胞的理化反应等因素,重金属主要通过以下途径对海洋微藻的光合作用带来影响:1)重金属离子于细胞表面络合、离子交换、氧化还原和微沉淀吸附在细胞膜上,通过主动或被动运输的方式进入细胞内,随后富集在类囊体上,改变了类囊体的超微结构并破坏了其常规功能;2)进入细胞的重金属,如 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 或 Pb^{2+} 能取代叶绿素分子中 Mg^{2+} ,从而破坏叶绿素的分子结构,影响叶绿素合成和抑制光合活性;3)重金属还能通过干扰光合作用的电子传递、蛋白合成和酶促反应等过程^[75-76].

研究表明,微藻生长所必需的金属元素能维持细胞基础生理代谢活动,一旦金属离子浓度过高,则会完全抑制细胞生长并导致死亡, Cu^{2+} 是合成质体蓝素重要的离子之一,质体蓝素在光合作用的电子传递过程中起着重要作用,Cu 缺乏会导致光合作用、碳固定、氮同化和糖酵解等代谢反应下调^[77].在 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 纳米氧化铜(CuO NPs)的胁迫下,小球藻和栅藻的光合机构的结构和功能被破坏,微藻的呼吸作用受到抑制.微藻既能吸收 CuO NPs 随后释放 Cu 离子,还能直接富集 CuO NPs,在叶绿体中浓缩转化为 Cu_2O NPs,释放出的 Cu 离子破坏了叶绿体结构;此外, CuO NPs 对微藻暗反应影响小于光反应的影响,因暗反应在能量和物质代谢中起着核心作用, CuO NPs 影响微藻的呼吸作用,加剧其对微藻的生长抑制作用^[78].在 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 纳米氧化锌(ZnO NPs)刺激下,小球藻的金属-叶绿素复合物(Zn-chl 和 Mg-Chl)的含量分别比对照显著增加了 81.8% 和 76.1%,说明低浓度 ZnO NPs 刺激了 Zn-Chl 和 Mg-Chl 的合成,然而在高浓度 Zn^{2+} 胁迫下, Mg-Chl 含量下降,这是由于 Zn^{2+} 具有毒性, ZnO NPs 释放的 Zn^{2+} 可以部分促进 Zn-Chl 的合成,微藻通过增加 Mg-Chl 含量来减轻 ZnO NPs 中 Zn^{2+} 带来的不利影响.研究还发现叶绿素卟啉环的 Mg^{2+} 被 Zn^{2+} 取代,增加了卟啉环中心金属的电负性,增强了微藻的捕光能力.细胞的 ATP 含量增加 53.2%,Rubisco 大亚基(*rbcl*)的基因表达水平上调了 2.6 倍,Rubisco 活性增加 54.4%,无机碳的吸收速率提高了 76.3%,Rubisco 小亚基(*rbcs*)编码基因和磷酸甘油酸激酶编码基因都显著上调^[79].同样,纳米锰氧化物释放的 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 也可以调节纤细角毛藻的卡尔文循环, Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 上调了光合作用核心蛋白和 Rubisco 的编码基因^[80].在固碳过程中,光反应中产生的 ATP 是驱动 CO_2 固定的关键步骤,并且 Rubisco 基因均上调,可以说明 Mn 和 Zn 都能显著增强微藻的固碳作用.

大部分重金属都具有明显的生物毒性,在钴(Co)、Cu、Cr、Pb 和 Hg 的混合作用下,Hg 对三角褐指藻的毒性最强^[81].淀粉粒常由蛋白核和淀粉鞘组成,Rubisco 的分子定位主要分布于蛋白核和淀粉鞘中,因此淀粉粒对 CCM 具有重要的作用,在 Hg 胁迫的 24 h 内,背侧绿球藻(*Chlorococcum dorsiventrle*)细胞内淀粉粒呈增殖状态,在最高 Hg 剂量($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)胁迫下,淀粉粒几乎占据了整个细胞体积,而在长期暴露下(72 h),Hg 会导致淀粉粒消失或降解,并且细胞的碳水化合物含量也显著降低.在 Hg 的作用下,微藻淀粉粒的中心蛋白核结构被破坏、淀粉代谢发生变化、Rubisco 的稳定性被干扰^[18],此外,在应激环境下,微藻会改变碳代谢过程,消耗淀粉用于生物合成中性脂^[82].在 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 纳米银(Ag NPs)胁迫下,小球藻 ATP 含量显著下降 94.2%,并且 ATP 与 Ag NPs 出现剂量效应,并且 ATP 与 ADP 比例也急剧下降, Ag NPs 能破坏小球藻的类囊体膜的结构,影响 *ATPase* 活性,固碳途径所需能量的供应被阻断,细胞的脂肪酸及碳水化合物含量显著减少^[83].与对照相比, $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cd 处理中肋骨条藻后发现许多参与 PEP 代谢和碳固定途径的基因显著下调,光合作用中的关键基因如 *psbM*、*psbU*、*psaA*、

psaB 和 *psaC* 在 Cd 处理下显著下调; 在叶绿体的糖异生和线粒体的 TCA 循环过程中, Cd 处理后的 *SHDA/SDH1*、*SHDB/SDH2/ACADM/acd*、*MDH1*、*GAPDH/gapA* 和 *pgm/PGM2* 基因表达水平较低, 这表明了 Cd 胁迫下调光合作用基因, 抑制微藻光合固碳的能力, 导致碳水化合物减少, 最终抑制了糖异生和 TCA 循环过程^[84]. 在卡尔文循环中, D-景天庚酮糖-7-磷酸钡是戊糖磷酸途径关键中间体, 用 Cd 处理集胞藻 *PCC 6803* 时发现, 在对照组及 Cd 处理组的 20 h 和 72 h 下, D-景天庚酮糖-7-磷酸钡的表达量先下降后上升, 说明光合作用系统在初期受到抑制, 而后期逐渐恢复到能维持生存代谢的正常状态^[85].

2.4 微塑料

环境中产生的塑料大多来源于人类的生产活动, 塑料制品和塑料废物在化学和物理的作用下被分解成微小的颗粒物, 形成直径小于 5 mm 的聚合物颗粒被称为微塑料 (microplastics, MPs)^[86], 大量的 MPs 通过降雨及地表径流进入海洋. 据统计, 2010 年每年从陆地排放入海洋的 MPs 在 4.8 万公吨至 12.7 万公吨之间, 估计至 2025 年全球海洋中的 MPs 量将达到 265 万公吨^[87]. 海洋中常见的 MPs 主要有聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene glycol terephthalate, PET)、聚苯乙烯 (polystyrene, PS)、聚丙烯 (polypropylene, PP)、聚乙烯 (polyethylene, PE) 和聚酰胺 (polyamide, PA) 等^[88], MPs 作为一种新兴的海洋环境污染物对生态系统造成了严重的威胁^[89]. MPs 具有较大的比表面积和疏水性, 可以直接或间接地影响微藻的生理生化反应, MPs 能直接吸附在微藻表面, 从而阻挡了微藻对光的吸收、气体交换、与外界的物质交换等功能, 进而影响微藻的光合作用、基因表达和能量代谢等过程^[90]; 此外, MPs 还可以吸附如多氯联苯、PAHs、重金属和阻燃剂等污染物, 从而通过改变这些污染物的生物利用度来影响其他污染物对微藻的毒性效应^[90-91].

通过扫描电镜观察三种硅藻 (三角褐指藻、纤细角毛藻和海链藻) 与 PVC 的相互作用, 硅藻具有一层由硅质构成的细胞外壁, 但不管微藻是否有细胞壁, PVC 都能被包裹在细胞表面的穴样内陷中, 嵌入硅藻细胞中的 PVC, 对细胞表面造成物理损伤, 抑制微藻的光合作用^[92]. 并且水中的 PS 吸附在小球藻表面后对光线有阻挡作用, 并且阻塞细胞膜的 CO₂ 交换过程, 研究发现, 向正常生活的小球藻中添加的 PS 珠剂量越多, 体系内 CO₂ 的消耗量越少^[93]. 纳米微塑料 (nano microplastics, NPs) 作为更小的存在, NPs-PS 和羧酸改性纳米聚苯乙烯 (NPs-COOH) 同样会吸附在青岛大扁藻的表面抑制其生长^[94]. 利用标记 ¹³C₂ 来确定铜绿微囊藻 (淡水) 暴露于 PS 时对 CO₂ 的固定和同化过程, 与对照相比, PS 胁迫的微藻 ¹³C 含量显著增加, 说明 PS 处理下的细胞吸收了更多的 CO₂ 用来产生能量, 能量不用于生长, 而是用于微囊藻素的合成和释放, 保护细胞产生的应激过程^[95].

在 NPs-COOH 和氨基改性纳米聚苯乙烯 (NPs-NH₂) 的处理下, 海洋小球藻 Rubisco 的活性受到了显著的抑制作用^[96], 已有研究证实 NPs、NPs-COOH 和 NPs-NH₂ 会通过非共价相互作用和配位键破坏 Rubisco 的三级结构, 从而抑制 Rubisco 的活性^[97]. 除此之外, PEPC 和三磷酸腺苷合成酶 (adenosine triphosphate synthase, *ATPase*) 也是光合作用暗反应中重要的反应物质, 光反应产生的 ATP 被 *ATPase* 水解为 ADP 和 Pi, 为固碳反应供能使物质转化过程顺利进行. 将 3 种海洋微藻 (海洋小球藻、微拟球藻和三角褐指藻) 和 2 种淡水微藻 (淡水小球藻和斜生四链藻) 暴露于不同浓度 PS 中, 除三角褐指藻、海洋小球藻和淡水小球藻 (48 h 和 72 h 监测区间) 之外, 相同时间下, PEPC 和 *ATPase* 的活性随着 PS 浓度增加而显著升高, 这表明 PS 促进了暗反应, 同时抑制了光反应^[98]. PEPC 和 *ATPase* 出现该现象可能原因如下: 1) 在 MPs 胁迫下 *ATPase* 与脂质过氧化反应呈显著正相关; 2) PEPC 也是参与其他生理功能的中间体, 能为天冬氨酸和天冬酰胺的合成提供碳骨架, 在 PVC 胁迫下为激活抗氧化系统提供了必需的能量; 3) 光反应被抑制导致 O₂ 产量降低, CO₂ 的分压升高促进了暗反应过程.

MPs 与其他污染物对微藻的联合毒性效应备受关注, MPs 与重金属之间的相互吸附作用, MPs 可以作为运输载体, 改变重金属作用于微藻的影响方式^[99-100], 在单一处理下, PS 和 PS-COOH 能增加青岛大扁藻微藻 Chl a 含量, 而 nCuO 相反, 但在联合处理微藻时, Chl a 含量显著降低, 由于 PS、PS-COOH 与 nCuO 形成异构聚集体, 减少了 nCuO 与细胞表面的相互作用^[101]. 三苯基氯化锡作为船底防污漆的基本原料, 在单一 PS 处理下, 小球藻的细胞结构被损伤, 抑制了光合作用和生长, 在 0.55 μm PS 和三苯基氯化锡联合处理下, 培养基中三苯基氯化锡浓度降低了 15%—19%, 可能由于细胞结构受损, 增

加细胞对三苯基氯化锡的吸收,这说明 PS 的存在增加了三苯基氯化锡的毒性^[102];邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)是一种常用的增塑剂,在 PS 和 DBP 共同作用下,DBP 的存在会使 PS 以无团聚体形式沉积,增加了蛋白核小球藻的细胞形态的不规则性,造成细胞形态学损伤,并且类囊体也因此遭受到扭曲和变形,影响光合作用^[103];二氧化硅纳米颗粒(nSiO_2)是生产应用中最广泛的纳米材料之一,随着 nSiO_2 与 PS 浓度增加,小新月菱形藻的叶绿素荧光参数和 *ATPase* 活性降低,这说明微藻的光合作用系统损伤,但在环境压力下,细胞利用大量的 *ATPase* 来维持正常的新陈代谢^[104]。综上所述,MPs 和污染物的联合效应是非常复杂的,有可能是协同作用,也可能是拮抗作用,微藻固碳可能受各种因素影响,其中包括 MPs 的浓度、种类和大小、颗粒官能团、污染物的化学性质和受试生物种类等。

2.5 抗生素

因抗生素的大范围使用和处置不当带来的环境风险,已将其变成新兴海洋污染物之一^[105],中国现已成为世界上最大的抗生素生产国之一,抗生素产量从 2009 年到 2013 年增长了双倍,2019 年我国抗生素产量达到 $2.18 \times 10^9 \text{ kg}$ ^[106]。常见的抗生素主要有四环素类(tetracyclines, TCs)、磺胺类(sulfonamides, SAs)、大环内酯类(macrolides antibiotics, MAs)、氨基糖苷类(aminoglycosides, AAs)和喹诺酮类(4-quinolones, QNs)等抗生素。抗生素不能被有机体完全代谢,残留的抗生素由废水处理厂进行不完全处理后排入海中^[107-109],在中国渤海湾的海水中检测到了 11 种抗生素,总浓度在 $(2.3-6800) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,在中国东海沉积物中检测到 17 种抗生素,干重最高浓度达 $537.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[110]。环境中抗生素对微藻等非靶向水生生物也会产生不利影响,威胁海洋生态系统健康^[111],此外,抗生素还能被光降解,导致其化学结构改变,这可能给暴露在水环境中的微生物带来更大的影响^[112]。

使用水产养殖中常用的氯霉素、氟霉素和氧四环素胁迫四鞭片藻(*Tetraselmis suecica*),并利用碘化丙啶染色法和流式细胞仪分别测定细胞活性和代谢活性,发现微藻的细胞活性不受抗生素的影响,但其代谢活性却显著下降,这可能是胞内细胞器变成抗生素的靶点造成的^[113]。众所周知,抗生素的杀菌作用是具有靶向性的,通过从不同的绿藻和蓝绿藻中提取了各种参与光合作用的蛋白,将蛋白与不同抗生素进行对接,结果发现抗生素能抑制光合作用所需的不同蛋白质,例如庆大霉素、氨基苄西林、氯霉素、红霉素和利福霉素主要影响了 PSI 蛋白;艾拉普利、克林霉素、磺胺嘧啶和四环素主要影响 PSII 蛋白;环丙沙星和萘啶酸影响了细胞色素 b6f 复合体^[114]。更重要的是,微藻细胞内叶绿体起源于原始蓝藻,因此,叶绿体基质中包含的叶绿体 DNA、RNA、叶绿体色素和酶、核糖体、羧酶体、类囊体等物质和细胞器都有可能变成抗生素的靶点(图 2)^[115-116]。

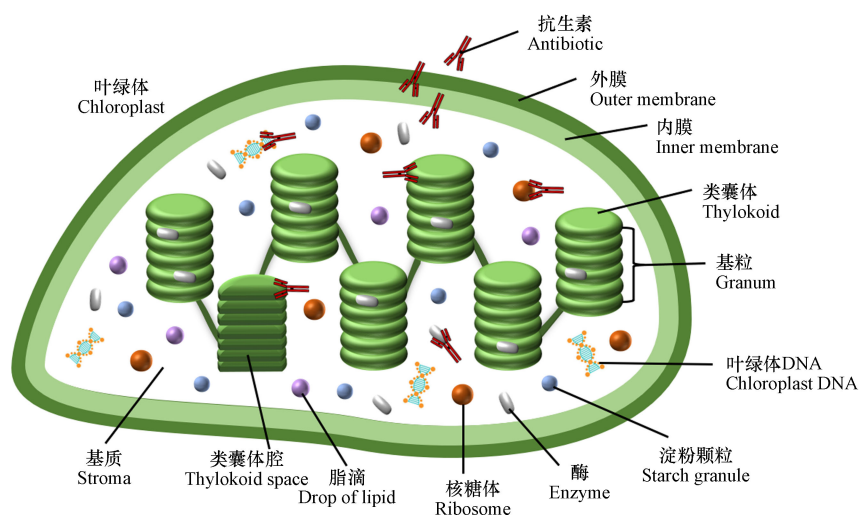


图 2 抗生素对微藻叶绿体的靶向性示意图

Fig.2 Schematic diagram of antibiotic targeting to chloroplasts in microalgae

在细胞结构方面,红霉素胁迫后三角褐指藻叶绿体的生理状态受到影响^[117];等金鞭藻暴露于 $(2.5-10) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氧四环素时,叶绿体的超微结构发生紊乱^[118];当氟苯尼考浓度为 $8.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,中肋骨条藻细胞形态出现显著肿胀,氟苯尼考破坏了细胞膜的完整性和通透性,导致细胞内 pH 值紊乱,对

光合细胞器产生破坏性的影响^[115]; 在 96 h 时, 小球藻(淡水)分别暴露于高于 $5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的四环素、无水四环素和外延四环素中, 结果发现细胞的通透性显著增强, 胞内叶绿体类囊体片层模糊变形、液泡变大、细胞质壁分离和淀粉粒沉积等结构变化^[119]. 实际上, 光合机构的蛋白质是在叶绿体中合成的^[120], 从宏观层面也能发现抗生素能显著降低微藻 Chl a 的含量^[121], 而抗生素破坏了叶绿体的结构和功能, 叶绿体受到伤害会对叶绿素合成带来不利影响, 尽管抗生素对微藻没有靶向性, 但在大量研究后发现, 环境中的抗生素能直接作用于细胞叶绿体, 影响微藻光合作用^[122].

在基因调控方面, 红霉素和罗红霉素影响微藻叶绿体 DNA 翻译和类囊体蛋白合成的过程^[123]; 抗生素通过下调与光合作用相关基因(*psa B*、*psb A* 和 *rbc L*), 损伤了微藻的光合机构^[124], 由于叶绿体具有类似原核生物代谢和繁殖的质体, 并且叶绿体与细菌具有相似的核糖体 RNA, 这些特性导致叶绿体成为潜在的抗生素靶点, 并且已有研究证实红霉素能通过干扰羊角月牙藻(淡水)叶绿体基因表达的翻译过程, 诱导肽基-Trna 过早从核糖体解离, 抑制了 Rubisco 八个大亚基合成, 从而降低 Rubisco 活性^[125]; 此外, 抗生素同样会对淡水微藻的固碳功能造成影响, 在蓝藻细胞内的羧酶体是具有 CCM 功能的“类细胞器”, *CcmK2* 蛋白是羧酶体外壳蛋白的主要成分, 在混合抗生素的刺激下, 铜绿微囊藻上调了 *CcmK2* 的相关基因, 这增强了铜绿微囊藻的固碳性能, 帮助微藻获得更高的适应性^[126]; 在罗红霉素处理的铜绿微囊藻中发现, 在较低浓度($300\text{--}1000 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)胁迫下, 参与光合作用的基因上调, 碳水化合物代谢途径相关的基因表达量升高, 但在高浓度罗红霉素($5000 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $8000 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)胁迫下, 微藻的溶解有机碳(dissolved organic carbon, DOC)含量显著降低, 这说明在低浓度罗红霉素能促进光合作用, 并提高了 DOC 向 DIC 转化速率, 然而高浓度则抑制了碳水化合物代谢途径^[127]; 蛋白核小球藻暴露在磺胺甲恶唑中发现, 短期暴露下, 磺胺甲恶唑能够显著刺激微藻 Rubisco 活性升高, 24 h 后其活性降低, 微藻 CA 活性则被磺胺甲恶唑显著抑制, 由于 Rubisco 羧化的底物仅为 CO_2 , 因此微藻必须通过提高 CA 活性来满足 Rubisco 固碳需求, 然而细胞的 CA 活性远低于正常水平, 最终导致了微藻生物积累和固碳效率显著下降^[128].

3 结论与展望(Conclusion and prospect)

海洋微藻是地球上最重要的初级生产者, 在“双碳”目标扮演着重要的角色, 海洋污染物能直接作用于微藻, 因此, 研究海洋污染物对微藻固碳影响及机制是非常重要的, 不仅对海洋污染物的环境风险控制具有重要作用, 同时对于计算微藻碳汇给予重要理论参考价值. 目前, 不同的污染物对微藻固碳机制的影响不尽相同, 本文从固碳路径角度总结了 5 种典型污染物对微藻的影响机制, 仍有诸多污染物影响固碳路径的变化机制尚不清晰, 建议从以下 3 个方面开展研究:

- 1) 单一 PAHs 化合物对微藻固碳途径的影响尚不明晰, 通过测定分析微藻固碳途径中关键酶的变化, 进一步解析中心碳代谢中代谢物质的变化, 从而更加深入了解单个 PAHs 对微藻固碳的影响机制;
- 2) 因农药主要应用于作物, 在淡水范围内的污染研究颇为广泛, 但大量农药残留物最终汇入海洋, 因此应加强农药对海洋初级生产者影响的相关研究, 为构建健康的海洋生态系统提供理论依据;
- 3) 不同抗生素胁迫微藻的影响机制不尽相同, 应细化抗生素在海洋中的环境行为, 研究抗生素对微藻胞内不同细胞器的影响, 开展对固碳途径变化机制的相关研究. 以期为深入了解海洋碳循环影响机制提供可靠的理论基础, 全力实现“双碳”目标, 旨在为人与海洋的可持续发展做出更大的贡献.

参考文献 (References)

- [1] FU X T, QIN J H, DING C L, et al. Effect of increased pCO_2 and temperature on the phytoplankton community in the coastal of Yellow Sea[J]. Science of the Total Environment, 2024, 918: 170520.
- [2] MIKA J, FORGO P, LAKATOS L, et al. Impact of 1.5K global warming on urban air pollution and heat island with outlook on human health effects[J]. Current Opinion in Environmental Sustainability, 2018, 30: 151-159.
- [3] JIANG B H, RAZA M Y. Research on China's renewable energy policies under the dual carbon goals: A political discourse analysis[J]. Energy Strategy Reviews, 2023, 48: 101118.
- [4] GRUBER N, CLEMENT D, CARTER, B R, et al. The oceanic sink for anthropogenic CO_2 from 1994 to 2007[J]. Science, 2019, 363(6432): 1193-1199.

- [5] PIERRE F, MICHAEL O, JONES MATTHEW W, et al. Global carbon budget 2020[J]. *Earth System Science Data*, 2020, 12(4): 3269-3340.
- [6] BOYD P W, CLAUSTRE H, LEVY M, et al. Multi-faceted particle pumps drive carbon sequestration in the ocean[J]. *Nature*, 2019, 568(7752): 327-335.
- [7] SUN Y Z, ZHANG H K, LIN Q, et al. Exploring the international research landscape of blue carbon: Based on scientometrics analysis[J]. *Ocean & Coastal Management*, 2024, 252: 107106.
- [8] 张虎, 谭英南, 朱瑞鸿, 等. 微藻生物固碳技术在“双碳”目标中的应用前景 [J]. *生物加工过程*, 2023, 21(4): 390-400.
ZHANG H, TAN Y N, ZHU R H, et al. Application potential of microalgae-based CO₂ sequestration technology in CO₂ emission peak and carbon neutrality[J]. *Chinese Journal of Bioprocess Engineering*, 2023, 21(4): 390-400 (in Chinese).
- [9] SURATISSA D M, RATHNAYAKE U. Effect of pollution on diversity of marine gastropods and its role in trophic structure at Nasese Shore, Suva, Fiji Islands[J]. *Journal of Asia-Pacific Biodiversity*, 2017, 10(2): 192-198.
- [10] KLIMENKO S K, IVANOV A Y, TERLEEVA N V. Oil pollution in the Kerch strait based on five-year monitoring with synthetic aperture radar: Current status and main sources[J]. *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, 2022, 58(9): 993-1007.
- [11] YU L L, XIA W, DU H. The toxic effects of petroleum pollutants to microalgae in marine environment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2024, 201: 116235.
- [12] öZBAY ö. Assessment of heavy metal pollution in coastal surface sediments of the Mersin Bay, Northeastern Mediterranean Sea[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2024, 21(1): 875-884.
- [13] AL-TARSHI M, DOBRETISOV S, GALLARDO W. Marine litter and microplastic pollution in mangrove sediments in the Sea of Oman[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2024, 201: 116132.
- [14] RIBÓ M, WATSON S J, NOVIKOVA N I, et al. Microplastic pollution distribution: Differences between marine reserves and urbanised areas[J]. *Continental Shelf Research*, 2023, 267: 105115.
- [15] SAHA A, DAS B K, SARKAR D J, et al. Trace metals and pesticides in water-sediment and associated pollution load indicators of netravathi-gurupur estuary, India: Implications on coastal pollution[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2024, 199: 115950.
- [16] XU N, SHEN Y, JIANG L, et al. Occurrence and risk levels of antibiotic pollution in the coastal waters of Eastern China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(27): 71371-71381.
- [17] WANG N, SHEN W T, ZHANG S H, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Taizhou Bay, China: impacts of industrial activities and marine aquaculture[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(54): 81670-81684.
- [18] THABET J, ELLEUCH J, MARTÍNEZ F, et al. Characterization of cellular toxicity induced by sub-lethal inorganic mercury in the marine microalgae *Chlorococcum dorsiventrale* isolated from a metal-polluted coastal site[J]. *Chemosphere*, 2023, 338: 139391.
- [19] LI N, LIU Y, LIANG Z Y, et al. Influence of fuel oil on *Platymonas helgolandica*: An acute toxicity evaluation to amino acids[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 271: 116226.
- [20] 魏延丽, 王金虎, 李静, 等. 碳中和背景下微藻生物固碳技术的研究进展 [J]. *环境生态学*, 2023, 5(5): 42-48.
WEI Y L, WANG J H, LI J, et al. Research on microalgae biological carbon sequestration technology in the context of carbon neutrality[J]. *Environmental Ecology*, 2023, 5(5): 42-48 (in Chinese).
- [21] GAO L, QIN Y J, ZHOU X, et al. Microalgae as future food: Rich nutrients, safety, production costs and environmental effects[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 927: 172167.
- [22] RAVEN J A, BEARDALL J. The ins and outs of CO₂ [J]. *Journal of Experimental Botany*, 2016, 67(1): 1-13.
- [23] MACKINDER L C M, CHEN C, LEIB R D, et al. A spatial interactome reveals the protein organization of the algal CO₂-concentrating mechanism[J]. *Cell*, 2017, 171(1): 133-147. e14.
- [24] BURNAP R L, HAGEMANN M, KAPLAN A. Regulation of CO₂ concentrating mechanism in cyanobacteria. *Life*, 2015, 5(1): 348-371.
- [25] DUANMU D Q, MILLER A R, HORKEN K M, et al. Knockdown of limiting-CO₂-induced gene HLA3 decreases HCO₃⁻ transport and photosynthetic Ci affinity in *Chlamydomonas reinhardtii*[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(14): 5990-5995.
- [26] HANSON D T. Breaking the rules of rubisco catalysis[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2016, 67(11): 3180-3182.
- [27] GIORDANO M, BEARDALL J, RAVEN J A. CO₂ concentrating mechanisms in algae: Mechanisms, environmental modulation, and evolution[J]. *Annual Review of Plant Biology*, 2005, 56: 99-131.
- [28] 朱世钰, 何勇锦, 王明兹, 等. 微藻固定燃煤电厂烟气 CO₂ 的研究进展 [J]. *化工进展*, 2024: 1-20.
ZHU S Y, HE Y J, WANG M Z, et al. Research progress about microalgae to fix CO₂ of flue gas from coal-fired power plants[J]. 2024: 1-20 (in Chinese).
- [29] UDAYPAL, GOSWAMI R K, MEHARIYA S, et al. Advances in microalgae-based carbon sequestration: Current status and future perspectives[J]. *Environmental Research*, 2024, 249: 118397.
- [30] 林昕, 陈曦贝, 石哲萱, 等. 海洋微藻碳酸酐酶研究进展 [J]. *厦门大学学报 (自然科学版)*, 2023, 62(03): 325-337.
LIN X, CHEN X B, SHI Z X et al. Research progress on carbonic anhydrase of marine microalgae[J]. *Journal of Xiamen University*

- (Natural Science), 2023, 62(03): 325-337 (in Chinese).
- [31] SEYED HOSSEINI N, SHANG H, SCOTT J A. Biosequestration of industrial off-gas CO₂ for enhanced lipid productivity in open microalgae cultivation systems[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 92: 458-469.
- [32] COLMAN B. Photosynthetic carbon assimilation and the suppression of photorespiration in the cyanobacteria[J]. *Aquatic Botany*, 1989, 34(1): 211-231.
- [33] WU W B, TAN L, CHANG H X, et al. Advancements on process regulation for microalgae-based carbon neutrality and biodiesel production[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 171: 112969.
- [34] WU S C, GU W H, JIA S A, et al. Proteomic and biochemical responses to different concentrations of CO₂ suggest the existence of multiple carbon metabolism strategies in *Phaeodactylum tricornutum*[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2021, 14(1): 235.
- [35] KUSTKA A B, MILLIGAN A J, ZHENG H Y, et al. Low CO₂ results in a rearrangement of carbon metabolism to support C4 photosynthetic carbon assimilation in *Thalassiosira pseudonana*[J]. *New Phytologist*, 2014, 204(3): 507-520.
- [36] LI N, LIU Y, LIU Y X, et al. Effect of oil spill on compound-specific stable carbon isotope composition of amino acid in *Nitzschia closterium* and *Heterosigma akashiwo*[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 653: 1095-1104.
- [37] LI P, LU Z H, ZOU S C, et al. Marine oil spill photodegradation: Laboratory simulation, affecting factors analysis and kinetic model development[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 197: 115729.
- [38] 王学栋, 王梦科. “双碳”背景下中国海上石油污染防治法律制度的体系化构建 [J]. *中国人口·资源与环境*, 2024, 34(04): 117-125.
- WANG X D, WANG M K. Systematic construction of the Chinese marine oil pollution prevention and control legal framework in the context of ‘dual carbon’ goals[J]. *China Population, Resources and Environment*, 2024, 34(04): 117-125 (in Chinese).
- [39] 丁家琪, 罗丽娟, 栾天罡. 海洋多环芳烃及其衍生物的污染特征和来源分析 [J]. *环境化学*, 2023, 42(3): 893-903.
- DING J Q, LUO L J, LUAN T G. Characteristics and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in marine environment[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(3): 893-903 (in Chinese).
- [40] QUIGG A, PARSONS M, BARGU S, et al. Marine phytoplankton responses to oil and dispersant exposures: Knowledge gained since the deepwater horizon oil spill[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 164: 112074.
- [41] WHEELER J R, LYON D, DI PAOLO C, et al. Challenges in the regulatory use of water-accommodated fractions for assessing complex substances[J]. *Environmental Sciences Europe*, 2020, 32(1): 153.
- [42] BRETHERTON L, HILLHOUSE J, BACOSA H, et al. Growth dynamics and domoic acid production of *Pseudo-Nitzschia sp.* in response to oil and dispersant exposure[J]. *Harmful Algae*, 2019, 86: 55-63.
- [43] CARVALHO R N, BURCHARDT A D, SENA F, et al. Gene biomarkers in diatom *Thalassiosira pseudonana* exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated marine surface sediments[J]. *Aquatic Toxicology*, 2011, 101(1): 244-253.
- [44] GROTE M, VAN BERNEM C, BÖHME B, et al. The potential for dispersant use as a maritime oil spill response measure in German waters[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 129(2): 623-632.
- [45] HOOK S E, OSBORN H L. Comparison of toxicity and transcriptomic profiles in a diatom exposed to oil, dispersants, dispersed oil[J]. *Aquatic Toxicology*, 2012, 124: 139-151.
- [46] LOU Y D, WANG Y, LI S Y, et al. Different responses of marine microalgae *Phaeodactylum tricornutum* upon exposures to WAF and CEWAF of crude oil: A case study coupled with stable isotopic signatures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 468: 133833.
- [47] MU J L, JIN F, MA X D, et al. Comparative effects of biological and chemical dispersants on the bioavailability and toxicity of crude oil to early life stages of marine medaka (*Oryzias melastigma*)[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(11): 2576-2583.
- [48] JIANG Z B, HUANG Y J, XU X Q, et al. Advance in the toxic effects of petroleum water accommodated fraction on marine plankton[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30(1): 8-15.
- [49] D'ADAMO R, PELOSI S, TROTTA P, et al. Bioaccumulation and biomagnification of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic organisms[J]. *Marine Chemistry*, 1997, 56(1): 45-49.
- [50] DANIELA RIOS RAMIREZ K, BOTERO ÑAÑEZ K, LEONARDO GONZALEZ GOMEZ C, et al. Efficient PAHs removal and CO₂ fixation by marine microalgae in wastewater using an airlift photobioreactor for biofuel production[J]. *Environmental Research*, 2024, 261: 119672.
- [51] SFORZA E, CIPRIANI R, MOROSINOTTO T, et al. Excess CO₂ supply inhibits mixotrophic growth of *Chlorella protothecoides* and *Nannochloropsis salina*[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 104: 523-529.
- [52] 刘瑀, 郝效玉, 范惟佳, 等. 不同碳源对溢油胁迫下小新月菱形藻毒性缓解作用研究 [J]. *海洋环境科学*, 2023, 42(04): 534-541.
- LIU Y, HAO X Y, FAN W J, et al. Effects of different carbon sources on mitigation of toxicity of oil spill to *Nitzschia Closterium*[J]. *Marine Environmental Science*, 2023, 42(04): 534-541 (in Chinese).
- [53] JIAO C, CHEN L, SUN C, et al. Evaluating national ecological risk of agricultural pesticides from 2004 to 2017 in China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 259: 113778.
- [54] LINTNER M, SCHAGERL M, LINTNER B, et al. Impact of pesticides on marine coral reef foraminifera[J]. *Marine Pollution*

- Bulletin, 2024, 201: 116237.
- [55] 李梦娜. 我国东部近海海产品中农药类污染物的分布特征与健康风险评估 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2023.
LI M N. Distribution characteristics and health risk assessment of pesticide in seafood off the eastern shore of China [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2023 (in Chinese).
- [56] MAGNUSSON M, HEIMANN K, NEGRI A P. Comparative effects of herbicides on photosynthesis and growth of tropical estuarine microalgae [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 56(9): 1545-1552.
- [57] LEWIS S E, BRODIE J E, BAINBRIDGE Z T, et al. Herbicides: A new threat to the Great Barrier Reef [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(8): 2470-2484.
- [58] ZHANG Z L, CHEN Q L, CHEN B, et al. Toxic effects of pesticides on the marine microalga *Skeletonema costatum* and their biological degradation [J]. *Science China Earth Sciences*, 2023, 66(3): 663-674.
- [59] DEMAILLY F, ELFEKY I, MALBEZIN L, et al. Impact of diuron and S-metolachlor on the freshwater diatom *Gomphonema gracile*: Complementarity between fatty acid profiles and different kinds of ecotoxicological impact-endpoints [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 688: 960-969.
- [60] ALLAN E L, AMBROSE S T, RICHOUX N B, et al. Determining spatial changes in the diet of nearshore suspension-feeders along the South African coastline: Stable isotope and fatty acid signatures [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2010, 87(3): 463-471.
- [61] FILIMONOVA V, GONÇALVES F, MARQUES J C, et al. Biochemical and toxicological effects of organic (herbicide Primextra® Gold TZ) and inorganic (copper) compounds on zooplankton and phytoplankton species [J]. *Aquatic Toxicology*, 2016, 177: 33-43.
- [62] ROBERT S, MANSOUR M P, BLACKBURN S I. Metolachlor-mediated selection of a microalgal strain producing novel polyunsaturated fatty acids [J]. *Marine Biotechnology*, 2007, 9(2): 146-153.
- [63] THAKKAR M, RANDHAWA V, WEI L P. Comparative responses of two species of marine phytoplankton to metolachlor exposure [J]. *Aquatic Toxicology*, 2013, 126: 198-206.
- [64] DUPRAZ V, MÉNARD D, AKCHA F, et al. Toxicity of binary mixtures of pesticides to the marine microalgae *Tisochrysis lutea* and *Skeletonema marinoi*: Substance interactions and physiological impacts [J]. *Aquatic Toxicology*, 2019, 211: 148-162.
- [65] YANG L Q, LI H M, ZHANG Y Y, et al. Environmental risk assessment of triazine herbicides in the Bohai Sea and the Yellow Sea and their toxicity to phytoplankton at environmental concentrations [J]. *Environment International*, 2019, 133: 105175.
- [66] YANG L Q, MOU S L, LI H M, et al. Terrestrial input of herbicides has significant impacts on phytoplankton and bacterioplankton communities in coastal waters [J]. *Limnology and Oceanography*, 2021, 66(11): 4028-4045.
- [67] HAMED S M, OKLA M K, AL-SAAD L S, et al. Evaluation of the phycoremediation potential of microalgae for captan removal: Comprehensive analysis on toxicity, detoxification and antioxidants modulation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 427: 128177.
- [68] ESPERANZA M, CID á, HERRERO C, et al. Acute effects of a prooxidant herbicide on the microalga *Chlamydomonas reinhardtii*: Screening cytotoxicity and genotoxicity endpoints [J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, 165: 210-221.
- [69] HAMED S M, AL-NUAEMI I J, KORANY S M, et al. Hazard assessment and environmental fate of propiconazole degradation by microalgae: Differential tolerance, antioxidant and detoxification pathway [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(4): 108170.
- [70] NONG Q Y, LIU Y A, QIN L T, et al. Toxic mechanism of three azole fungicides and their mixture to green *Alga Chlorella pyrenoidosa* [J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 127793.
- [71] CHAKRAVORTY M, NANDA M, BISHT B, et al. Heavy metal tolerance in microalgae: Detoxification mechanisms and applications [J]. *Aquatic Toxicology*, 2023, 260: 106555.
- [72] ABOUGABAL A A, MOHAMED A A E, ABOUL-ELA H M, et al. DNA barcoding of marine macroalgae as bioindicators of heavy metal pollution [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 189: 114761.
- [73] WANG K, ZHAO L L, ZHU Y G, et al. Characterization of nutrients, heavy metals, petroleum and their impact on phytoplankton in Laizhou Bay: Implications for environmental management and monitoring [J]. *Journal of Ocean University of China*, 2024, 23(3): 822-834.
- [74] GU X Y, LIU Y, YANG S X, et al. Characteristics and sources of heavy metals pollution in surface sediments: An integrated land-sea comparative analysis in dingzi bay, south Yellow Sea [J]. *Water*, 2024, 16(12): 1692.
- [75] CHENG J F, QIU H C, CHANG Z Y, et al. The effect of cadmium on the growth and antioxidant response for freshwater algae *Chlorella vulgaris* [J]. *Spring Plus*, 2016, 5(1): 1290.
- [76] XIAO X F, LI W F, JIN M, et al. Responses and tolerance mechanisms of microalgae to heavy metal stress: A review [J]. *Marine Environmental Research*, 2023, 183: 105805.
- [77] KONG L L. Copper requirement and acquisition by marine microalgae [J]. *Microorganisms*, 2022, 10(9): 1853.
- [78] CHE X K, DING R R, LI Y T, et al. Mechanism of long-term toxicity of CuO NPs to microalgae [J]. *Nanotoxicology*, 2018, 12(8): 923-939.
- [79] QU R H, LIU N, WEN Q, et al. Molecular mechanism of dissolvable metal nanoparticles-enhanced CO₂ fixation by algae: Metal-chlorophyll synthesis [J]. *Environmental Pollution*, 2024, 349: 123987.

- [80] HOU X, HU X G. Self-assembled nanoscale manganese oxides enhance carbon capture by diatoms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(23): 17215-17226.
- [81] CABRITA M T, DUARTE B, GAMEIRO C, et al. Photochemical features and trace element substituted chlorophylls as early detection biomarkers of metal exposure in the model diatom *Phaeodactylum tricornutum*[J]. *Ecological Indicators*, 2018, 95: 1038-1052.
- [82] KATO Y, HO S H, VAVRICKA C J, et al. Evolutionary engineering of salt-resistant *Chlamydomonas sp.* strains reveals salinity stress-activated starch-to-lipid biosynthesis switching[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 1484-1490.
- [83] QU R H, CHEN M, LIU J F, et al. Blockage of ATPase-mediated energy supply inducing metabolic disturbances in algal cells under silver nanoparticles stress[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 131: 141-150.
- [84] DONG F, WANG P, QIAN W, et al. Mitigation effects of CO₂-driven ocean acidification on Cd toxicity to the marine diatom *Skeletonema costatum*[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 259: 113850.
- [85] WANG J J, TIAN Q H, ZHOU H, et al. Physiological regulation of microalgae under cadmium stress and response mechanisms of time-series analysis using metabolomics[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 916: 170278.
- [86] PURAYIL N C, THOMAS B, TOM R T. Microplastics—A major contaminant in marine macro algal population: Review[J]. *Marine Environmental Research*, 2024, 193: 106281.
- [87] LEBRETON L, EGGER M, SLAT B. A global mass budget for positively buoyant macroplastic debris in the ocean[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 12922.
- [88] WEITHMANN N, MÖLLER J N, LÖDER M G J, et al. Organic fertilizer as a vehicle for the entry of microplastic into the environment[J]. *Science Advances*, 2018, 4(4): eaap8060.
- [89] BARNES D K A. Invasions by marine life on plastic debris[J]. *Nature*, 2002, 416(6883): 808-809.
- [90] CARBERY M, O'CONNOR W, PALANISAMI T. Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health[J]. *Environment International*, 2018, 115: 400-409.
- [91] ZHANG W X, SUN S G, DU X Y, et al. Toxic impacts of microplastics and tetrabromobisphenol A on the motility of marine microalgae and potential mechanisms of action[J]. *Gondwana Research*, 2022, 108: 158-170.
- [92] WANG S, WANG Y, LIANG Y, et al. The interactions between microplastic polyvinyl chloride and marine diatoms: Physiological, morphological, and growth effects[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 203: 111000.
- [93] BHATTACHARYA P, LIN S J, TURNER J P, et al. Physical adsorption of charged plastic nanoparticles affects algal photosynthesis[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(39): 16556-16561.
- [94] GAO Z Y, WANG S C, ZHANG Y X, et al. Single and combined toxicity of polystyrene nanoplastics and copper on *Platymonas helgolandica var. tsingtaoensis*: Perspectives from growth inhibition, chlorophyll content and oxidative stress[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 829: 154571.
- [95] WU D, DENG L, WANG T, et al. Aging process does not necessarily enhance the toxicity of polystyrene microplastics to *Microcystis aeruginosa*[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 882: 163608.
- [96] LIU S B, HAN J H, YAO L J, et al. Integrated multilevel investigation of photosynthesis revealed the algal response distinction to differentially charged nanoplastics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 475: 134815.
- [97] SONG Z G, ZHAO X S, DONG Y M, et al. Effects of polystyrene nanoplastics with different functional groups on the accumulation and toxicity of Pb on dandelion[J]. *Chemosphere*, 2023, 310: 136874.
- [98] XU H T, LI L A, WANG Y J, et al. Differential physiological response of marine and freshwater microalgae to polystyrene microplastics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 448: 130814.
- [99] NAVA V, LEONI B. A critical review of interactions between microplastics, microalgae and aquatic ecosystem function[J]. *Water Research*, 2021, 188: 116476.
- [100] WANG H M, LUO L Z, YAN B H, et al. Mechanism of microplastics effects on the purification of heavy metals in piggery effluents by microalgae[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 351: 124028.
- [101] LIU F F, GAO Z Y, CHU W C, et al. Polystyrene nanoplastics alleviate the toxicity of CuO nanoparticles to the marine algae *Platymonas helgolandica var. tsingtaoensis*[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2022, 9: 1089282.
- [102] YI X L, CHI T T, LI Z C, et al. Combined effect of polystyrene plastics and triphenyltin chloride on the green algae *Chlorella pyrenoidosa*[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(15): 15011-15018.
- [103] LI Z C, YI X L, ZHOU H, et al. Combined effect of polystyrene microplastics and dibutyl phthalate on the microalgae *Chlorella pyrenoidosa*[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257: 113604.
- [104] WANG J Y, TAN L J, LI Q, et al. Toxic effects of nSiO₂ and mPS on diatoms *Nitzschia closterium f. Minutissima*[J]. *Marine Environmental Research*, 2024, 193: 106298.
- [105] SANTOS L H M L M, ARAÚJO A N, FACHINI A, et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1): 45-95.
- [106] ACHAL V. Ecological and societal impacts of antibiotics pollution in China[J]. *Socio-Ecological Practice Research*, 2023, 5(2): 215-220.

- [107] PENG J, CAO K L, LV S B, et al. Algal strains, treatment systems and removal mechanisms for treating antibiotic wastewater by microalgae[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 56: 104266.
- [108] 贾世杰, 高会旺, 祁建华. 海洋环境中抗生素抗性基因研究进展[J]. *环境化学*, 2023, 42(3): 792-804.
JIA S J, GAO H W, QI J H. Antibiotic resistance genes in marine environment-a review[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(3): 792-804 (in Chinese).
- [109] 葛林科, 任红蕾, 鲁建江, 等. 我国环境中新兴污染物抗生素及其抗性基因的分布特征[J]. *环境化学*, 2015, 34(5): 875-883.
GE L K, REN H L, LU J J, et al. Occurrence of antibiotics and corresponding resistance genes in the environment of China[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(5): 875-883 (in Chinese).
- [110] LIU S S, ZHAO H X, LEHMLER H J, et al. Antibiotic pollution in marine food webs in Laizhou Bay, North China: Trophodynamics and human exposure implication[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(4): 2392-2400.
- [111] GUO R X, XIE W S, CHEN J Q. Assessing the combined effects from two kinds of cephalosporins on green *Alga (Chlorella pyrenoidosa)* based on response surface methodology[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2015, 78: 116-121.
- [112] LIU Y H, WANG Y Q, ZHANG J, et al. An integrated assessment of ceftazidime and photoproducts on the feeding behavior of rotifers: From exposure to post-exposure[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 144: 245-251.
- [113] SEOANE M, RIOBOO C, HERRERO C, et al. Toxicity induced by three antibiotics commonly used in aquaculture on the marine microalga *Tetraselmis suecica* (Kylin) Butch[J]. *Marine Environmental Research*, 2014, 101: 1-7.
- [114] ROY B, SURESH P K. Antibiotic interactions with key algal proteins responsible for photosynthesis: Molecular docking-based correlates[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Sciences*, 2021, 91(3): 715-725.
- [115] 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.
- [116] EBRINGER L. Are plastids derived from prokaryotic micro-organisms? Action of antibiotics on chloroplasts of *Euglena gracilis*[J]. *Journal of General Microbiology*, 1972, 71(1): 35-52.
- [117] SENDRA M, MORENO-GARRIDO I, BLASCO J, et al. Effect of erythromycin and modulating effect of CeO₂ NPs on the toxicity exerted by the antibiotic on the microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* and *Phaeodactylum tricornutum*[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 357-366.
- [118] MORO I, TRENTIN R, MOSCHIN E, et al. Morpho-physiological responses by *Isochrysis galbana* Parke to different concentrations of oxytetracycline[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 262: 114273.
- [119] 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.
- [120] OVERMYER K, BROSCHE M, KANGASJÄRVI J. Reactive oxygen species and hormonal control of cell death[J]. *Trends in Plant Science*, 2003, 8(7): 335-342.
- [121] SHARMA L, SIEDLEWICZ G, PAZDRO K. The toxic effects of antibiotics on freshwater and marine photosynthetic microorganisms: State of the art[J]. *Plants*, 2021, 10(3): 591.
- [122] GONZÁLEZ-PLEITER M, GONZALO S, RODEA-PALOMARES 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.
- [123] YU C, PANG H, WANG J H, et al. Occurrence of antibiotics in waters, removal by microalgae-based systems, and their toxicological effects: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 813: 151891.
- [124] QIAN H F, PAN X J, CHEN J, et al. Analyses of gene expression and physiological changes in *Microcystis aeruginosa* reveal the phytotoxicities of three environmental pollutants[J]. *Ecotoxicology*, 2012, 21(3): 847-859.
- [125] LIU B Y, NIE X P, LIU W Q, et al. Toxic effects of erythromycin, ciprofloxacin and sulfamethoxazole on photosynthetic apparatus in *Selenastrum capricornutum*[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011, 74(4): 1027-1035.
- [126] XU S J, LIU Y, ZHANG J. Transcriptomic mechanisms for the promotion of cyanobacterial growth against eukaryotic microalgae by a ternary antibiotic mixture[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(39): 58881-58891.
- [127] XIN R X, YU X, FAN J. Physiological, biochemical and transcriptional responses of cyanobacteria to environmentally relevant concentrations of a typical antibiotic—Roxithromycin[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 814: 152703.
- [128] ZHOU Y H, YUE Y J, CHEN X Y, et al. Physiological-biochemical responses and transcriptomic analysis reveal the effects and mechanisms of sulfamethoxazole on the carbon fixation function of *Chlorella pyrenoidosa*[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 917: 170460.