

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019122404

廖洋, 鲁金凤, 曹轶群, 等. 光催化降解对抗生素藻类毒性效应影响研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(1): 111-120.

LIAO Yang, LU Jinfeng, CAO Yiqun, et al. Research progress on the effects of photocatalytic degradation on the algae toxicity of antibiotics[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(1): 111-120.

光催化降解对抗生素藻类毒性效应影响研究进展*

廖 洋 鲁金凤** 曹轶群 刘睿哲 梅园园 熊若萱

(南开大学环境科学与工程学院, 天津, 300350)

摘 要 抗生素滥用带来环境中残留抗生素及其抗性基因的问题, 近年来已成为全球关注的热点问题. 光催化氧化技术是当前研究领域广泛采用的有效降解水环境中残留抗生素的热门方法; 但光催化氧化无法使水环境中抗生素完全矿化, 存在生态风险, 探明光催化降解抗生素对其藻类毒理效应影响及内在机制, 对研发高效、安全的光催化技术具有重要意义. 本文在总结水环境中残留抗生素的藻类毒性检测方法和毒性效应的基础上, 分析了光催化降解对抗生素藻类毒性效应的影响及其内在机制, 并总结了不同抗生素的光催化反应及降解产物, 讨论了两与藻类毒性效应之间可能存在的关系, 旨在为实现高效、安全光催化技术的可控设计提供思路.

关键词 抗生素, 光催化, 藻类, 毒性效应, 降解产物.

Research progress on the effects of photocatalytic degradation on the algae toxicity of antibiotics

LIAO Yang LU Jinfeng** CAO Yiqun LIU Ruizhe MEI Yuanyuan XIONG Ruoxuan

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin, 300350, China)

Abstract: The problem of residual antibiotics and antibiotic resistance gene, resulted from the abuse of antibiotics, have become a global concern in recent years. Photocatalytic oxidation is a widely used method for efficient degradation of residual antibiotics in aquatic environments. However, photocatalytic oxidation cannot completely mineralize the residual antibiotics, and there will be ecological risks. Therefore, it is of great importance to identify the toxicological effects of photocatalytic oxidation on residual antibiotics in aquatic environment. In this work, the influence of photocatalytic degradation on the algae toxicity of antibiotics and its internal mechanism were analyzed based on the summary of the detection methods and toxicity effects of antibiotics in aquatic environment. Furthermore, the photocatalytic reactions and degradation products of different antibiotics were summarized, and the possible relationship between them and the toxic effect of algae were discussed, aiming at providing guidance for controllable design of highly efficient and safe photocatalytic technology.

Keywords: antibiotics, photocatalysis, algae, toxicity, degradation products.

2019 年 12 月 24 日收稿 (Received: December 24, 2019).

* 国家自然科学基金 (51878357), 天津市自然科学基金 (18JCYBJC23200) 和南开大学本科生创新科研“百项工程”计划 (201910055809) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51878357), the National Natural Science Foundation of Tianjin (18JCYBJC23200) and Nankai University Undergraduate Innovation Projects 100(201910055809).

** 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 15822549319, E-mail: lujinfeng@nankai.edu.cn

滥用抗生素带来的生态环境中残留抗生素频繁检出以及抗生素耐药菌、抗性基因等高生态风险的环境问题,近年来已经成为全球性的热点关注问题.水环境中残留抗生素的污染分布范围广,问题尤为突出,水环境中检出抗生素类物质主要包括四环素类、磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类、青霉素类、头孢类等.这些残留抗生素具有毒性大、浓度低、难降解、易生物富集等特性.为明确水环境中残留抗生素的毒性效应,常用检测手段有非生物检测法和生物检测法.非生物检测法大多需要进行水样的富集,虽然准确,但无法反映原水环境中抗生素降解产物的毒性效应,生物检测法则克服了该缺点,是抗生素毒性效应的有效检测方法.生物检测法指选取合适的生物进行生物测试,将受试生物暴露于一种或多种污染物一段时间后,检测其中毒反应来判定物质毒性,常用的测试生物有发光细菌,大型蚤,藻类和鱼类.其中藻类对毒物敏感、易获取、个体小、繁殖快,在较短时间内可得到化学物质对藻类多世代及种群水平的影响评价,是检测毒性效应的重要途径.

光催化氧化是当前研究领域广泛采用的降解水环境中残留抗生素处理技术,具有简单、高效等特点.研究表明,在合适的光催化剂条件下,水中抗生素经光催化氧化后,其降解率可达 80% 以上^[1-3].虽然光催化氧化能高效降解抗生素,但无法实现完全矿化,而是生成了多种降解产物.这些降解产物往往结构复杂、性质多样,对生物的毒性效应各异,存在较大的生态风险.因此,亟需明确光催化降解对抗生素的毒性效应影响.本文在总结目前藻类毒性效应常用检测方法的基础上,系统综述了水环境中抗生素及其经光催化降解后对藻类的毒性效应及内在机制,分析了光催化氧化抗生素的降解产物对藻类毒理效应的影响,旨在为综合评价水环境中抗生素的降解技术、提出高效安全的抗生素防治方法提供参考.

1 水环境中抗生素的藻类毒性效应常用检测方法 (Common methods for antibiotics toxicity detection on algae in aquatic environments)

水环境中用于研究毒理特性常选用的藻类品种主要有羊角月牙藻 (*Selenastrum capricornutum*)、栅藻 (*Scenedesmus Meyen*)、普通小球藻 (*Chlorella vulgaris*)、舟形藻 (*Navicula pelliculosa*)、水华鱼腥藻 (*Anabaena flos-aquea*)、聚球藻 (*Synechococcus leopoliensis*) 等.水中各类抗生素对藻类的致毒机理不同,例如抑制藻类细胞生长,改变藻类细胞形态或者破坏藻类细胞原有结构,改变藻类细胞内各种酶的活性等.因此,研究者应根据实际情况采用不同的检测方法,最常用的方法有以下几种.

1.1 利用藻生物量进行检测

藻群的生物量是最传统的藻类毒理测试指标.藻生物量的测定方法多样,常见的有显微计数法,浊度法,细胞干重法等.除此之外,藻细胞光合色素及丙二醛的含量变化,也可以间接反映藻类生物量的变化.周旭东^[4]通过测定藻类细胞浓度、叶绿素荧光参数、丙二醛等,分别探究了四环素类抗生素和磺胺类抗生素对小球藻与铜绿微囊藻的影响.

在以藻生物量作为毒理测试指标的实验方法中,藻类生长抑制实验是最常用的方法之一,可确定受试物对藻类生长的影响,用于受试物对藻类短期暴露效应的初评^[5].该方法准确可靠,得到了较为广泛的应用,但是操作繁琐,实验周期较长,需要多次重复实验以确保实验结果的可靠性.

1.2 利用藻类光合率检测

光合作用是藻类最重要的生理作用之一,光合作用的变化可用于检测环境毒物,随着技术的进步,这种检测方法较传统方法更为方便快捷.王美仙^[6]通过分析水华微囊藻和蛋白核小球藻的光合活性和细胞周期等指标的变化,讨论了微藻对天然纳米颗粒物 (NNPs) 以及氟苯尼考 (FF) 和甲砒霉素 (TAP) 等抗生素的复合污染胁迫的响应机制.

1.3 利用藻类细胞形态或结构进行检测

环境中的各类毒物对藻类细胞形态也有一定影响.由于藻细胞体积较大,其细胞内部结构可借助电子显微镜等观察.因此,近年来检测毒物对藻类细胞形态和结构的影响也是常用考察藻类毒性的方法之一.张迪等^[7]在研究水体中金霉素及其异构体降解产物的毒性效应时发现,金霉素及其异构体降解产物处理组的藻细胞形态发生了明显的质壁分离,且细胞通透性均显著增大.这种方法可定性判断物质的毒性强弱,但无法准确定量地检测出毒性大小及致毒机理.

1.4 利用酶活性进行检测

在藻类毒理检测中采用的酶活性指标主要有超氧化物歧化酶(SOD),过氧化物酶(POD),谷胱甘肽过氧化物酶(GSHPx/GPX),过氧化氢酶(CAT)等,利用酶活性变化以检测有毒物质的生物毒性.如崔晗^[8]研究了在螺旋霉素(spiramycin)和阿莫西林(amoxicillin)两种抗生素混合作用下,微囊藻中SOD、CAT、POD活性应激性的变化以分析微囊藻对混合抗生素的降解效应和混合抗生素对微囊藻的作用机制.

以上是常用的藻类毒性检测指标.除此之外,还可以通过转入报告基因^[9-10]、检测遗传物质的变化^[11-12]、藻类种群结构^[13-14]等来指示藻类毒性效应.综上,藻类毒物检测方法多样,在研究工作及解决实际问题时,应该合理、针对性采用不同的检测方法.

2 水环境中抗生素的藻类毒性效应 (Antibiotics toxicity on algae in aquatic environments)

藻类是水生生物中极为敏感的生物,故常以藻类为对象,研究抗生素对藻类的毒性效应,进而探寻抗生素所带来的潜在生态风险.水环境中抗生素母体对藻类的毒性效应规律及致毒机制,可作为研究光催化降解抗生素对藻类毒性效应的参考,对客观评估光催化氧化作用对抗生素毒理效应的影响有重要意义.因此,本文先总结了水环境中抗生素对藻类毒性效应的影响规律及其致毒机制.

2.1 水环境中抗生素对藻类毒性效应的影响规律

多项研究表明,藻类对不同抗生素的敏感性不同,因而不同抗生素对同种藻类表现出的毒性效应各异.斜生栅藻对盐酸恩诺沙星、盐酸环丙沙星和氧氟沙星等3种抗生素的敏感性不同^[15],低浓度时毒性影响不大,高浓度时毒性与对照组相比变化明显;头孢类抗生素对羊角月牙藻的毒性比四环素类抗生素的毒性要弱^[16];红霉素对月牙藻的毒性比环丙沙星和磺胺甲恶唑更强^[17].同一抗生素对不同藻类的毒性也存在差异,成丽芸^[18]用羊角月牙藻等8种水体毒性试验常用藻和青霉素等10种环境中最常见的最普遍的抗生素进行毒性试验来探寻早红外测试抗生素的敏感藻,结果显示蓝藻对抗生素的敏感性大于绿藻,并确定莱茵衣藻为藻红外测试抗生素急性毒性的敏感藻.Andreozzi等^[19]在林可霉素对藻类的毒性实验中发现,林可霉素主要影响蓝藻的生长,对大多数叶绿素菌株不起作用(亚甲藻除外),最为敏感的两种植物为*S. leopoliensis*和*P. subcapitata*.因此,在使用藻类作为抗生素生态毒性效应的检测指标时,选择相应的敏感藻,有利于更准确地进行毒性分析.

虽然不同藻类对不同抗生素的毒性效应不同,但通常存在一定规律.水环境中抗生素大多对藻类的生长有明显抑制作用,这是抗生素对藻类毒性效应的第一种常见类型.红霉素、环丙沙星、磺胺甲恶唑对淡水藻类的生长都有抑制作用,且红霉素的抑制作用大于另外两者^[20];氟苯尼考、土霉素对小球藻的生物毒性都表现为高毒^[21].Fu等^[22]的研究表明,阿奇霉素、多西环素等蛋白质合成抑制剂对藻类有明显的毒性作用,抑制藻类生长.

水体中抗生素对藻类毒性效应呈“钟型曲线”是另一种常见类型,即低浓度抗生素对藻类生长起促进作用,高浓度起抑制作用.连鹏等^[23]研究了恩诺沙星和盐酸环丙沙星对亚心形扁藻的毒理学效应,结果表明,两种抗生素在低浓度时对扁藻生长具有促进作用,而在高浓度时体现抑制作用,但当浓度达到一定高度后,抑制会达到其阈值.周旭东^[4]对四环素类和磺胺类中4种抗生素对铜绿微囊藻和小球藻的毒性研究表明,单一抗生素对单一藻类的影响,均表现出低浓度无害甚至促进、高浓度抑制的特征.在纯培养和混合培养条件下,两种藻类对抗生素的响应都呈现低浓度促进生长、高浓度抑制生长,并且两种藻类之间存在联合作用抵制抗生素毒性的现象.天然水环境中抗生素浓度较低,因此低浓度的抗生素藻类毒性效应加以重视,特别是在富营养化水体中.

2.2 抗生素对藻类的毒性机制

不同种类的抗生素在水体中对水生生物的毒害过程不同,其毒性机制尚无统一论.但整体上,大部分抗生素主要是通过影响藻类生长所需物质的合成、转化与运输,进而影响藻类的生长代谢过程.抗生素对藻类的毒性机制主要有以下几种类型.

2.2.1 影响基因的表达

影响基因表达是研究中较为常见的致毒机制之一.在基因层面上,抗生素主要通过影响复制、转录、

翻译等基因表达过程,进而直接或间接影响藻类生命活动必须物质的合成与代谢。

对基因的直接影响主要是通过抑制细胞内核酸的合成所产生,该类过程可直接作用于基因的复制、转录以及基因序列间的信息传递等过程。Fu 等^[22]的研究表明,环丙沙星、甲硝唑、诺氟沙星、氧氟沙星和利福平等属于核酸合成抑制剂,可抑制 DNA 螺旋酶和拓扑异构酶Ⅳ的合成,而这两种酶在原核生物的复制和转录过程中必不可少,硝基咪唑类(甲硝唑等)为硝基还原酶依赖性 DNA 合成抑制剂,喹诺酮类为 DNA 拓扑异构酶抑制剂。某些抗生素还是糖代谢抑制剂,如以呋喃唑酮(痢特灵)为代表的硝基呋喃类可抑制乙酰辅酶 A 合成酶的合成。此外,Koussevitzky 等^[24]指出一些抗生素可以干扰到真核生物叶绿体基因组与核基因组间的协同表达,进而导致叶绿素合成受阻。

间接影响主要是通过介入基因的翻译过程,这类过程主要通过作用于基因的翻译,影响相关蛋白酶的合成与代谢。刘滨扬^[25]对羊角月牙藻的毒性研究表明,氨基糖苷类可与核糖体 30S 亚基结合,四环素类可阻止氨酰 tRNA 进入核糖体 A 位点,大环内酯类可与核糖体 50S 亚基结合,阻止新合成的肽酰 tRNA 由 A 位向 P 位的移动;氯霉素可与核糖体 P 位结合,抑制肽酰转移酶的活性。该过程主要作用于叶绿素与叶酸相关酶的合成,进而产生毒性效应。

叶绿素是藻类进行光合作用的必需物质,一些研究者^[26-27]通过对四环素抑制植物生长的作用机理研究提出,绿藻的叶绿体与原核细胞在结构组成以及基因表达等方面具有很高的相似性,而叶绿体本身属于半自主性细胞器,相当一部分的叶绿体蛋白质由叶绿体基因自主编码,因此抗生素的抑制机制有可能源于对叶绿体代谢过程的抑制。Bradel 等^[27]的研究表明四环素对叶绿体基因的表达活性以及叶绿素合成酶的活性产生抑制作用,从而引发叶绿素含量下降。王明兹等^[28]的研究表明,四环素对藻细胞中叶绿素 a 含量具有浓度梯度抑制效应,进而导致细胞生长和分裂停滞,甚至破裂死亡,而青霉素在较低浓度情况下,可通过促进细胞内核酸和蛋白质合成和表达来促进叶绿素 a 合成^[29],这解释了上述“钟形曲线”现象的形成机制。

叶酸对藻细胞的物质合成与代谢起着重要作用。抗生素可作用于叶酸的合成及代谢,该过程中起作用的主要有两类抗生素,一类是以磺胺类为代表的二氢叶酸合成酶抑制剂,另一类是以甲氧节啉为代表的二氢叶酸还原酶抑制剂^[25]。叶酸及其衍生物作为一碳化合物的载体参加代谢过程,影响 DNA 及 RNA 的嘧啶、嘌呤及腺苷的代谢过程。抗生素通过影响藻类叶酸进而影响藻类正常的生理活动,如磺胺类药物作为二氢叶酸合成酶抑制剂对藻类的细胞内物质合成产生影响^[30]。

2.2.2 改变细胞通透性

抗生素可通过渗透作用改变藻细胞通透性,使得藻细胞在低渗状态下破裂死亡。该致毒机制往往与藻类细胞的类型和抗生素种类有关。

对于不同的水生微藻,蓝藻对于各种抗生素的敏感程度要远高于绿藻、隐藻等真核藻类,表现为在抗生素暴露条件下有较低的 EC_{50} 值,这可能是因为蓝藻在代谢过程等方面均与细菌有相似之处^[25]。因此,低浓度的抗生素即可影响蓝藻等原核生物正常的生理活动。而对于绿藻等真核生物,则需较高的浓度。Halling-Serensen 等^[26]进行了用四环素类药物对藻类的毒性试验,结果表明铜绿微囊藻比绿藻对四环素类药物敏感性高出两个数量级。

对于不同种类抗生素,其改变细胞膜通透性的机制具有差异。制霉菌素可与细胞膜上的甾醇相结合,引起细胞膜通透性的改变,导致重要细胞内容物漏失而发挥抗菌作用,Lampen 等^[31]在研究制霉菌素毒性时发现其会导致小球藻细胞内钾离子泄漏,使细胞的通透性改变。三氯生可吸附于细胞细胞壁后穿透细胞,与细胞质中的脂质、蛋白质发生反应,产生不可逆变性,最终杀死微生物,Wang 等^[32]发现暴露于三氯生导致蛋白核小球藻细胞中的叶绿体膜消失,内基质溢出,细胞质空泡化,细胞壁整体受损。

2.2.3 影响电子传递和光化学反应

抑制藻类细胞的电子传递速率和光化学反应效率是抗生素引起藻类毒性效应的原因之一。Pan 等^[33]的研究表明,左氧氟沙星、两性霉素 B 等会抑制藻类细胞电子传递过程,降低了蓝藻集胞藻(*Synechocystis* sp.)中活性光合反应中心的密度;Liu 等发现红霉素、环丙沙星和磺胺甲恶唑可以显著抑制真核藻类中包括初级光化学,电子传输,光磷酸化和碳同化在内的生理进程^[17];Ravenel 等^[34]发现抗霉素 A 不仅会抑制藻类细胞 PSI 附近的电子循环运输,还会抑制莱茵衣藻氯呼吸作用中的电子传递,其抑

制位点位于暗氧化途径上。

2.2.4 诱导产生自由基引起氧化或酸化

当抗生素在环境中的暴露浓度较低时,藻类可以提高抗氧化酶的活性来增加抗氧化物质的含量以清除体内多余的自由基,以免氧化胁迫的伤害。而当污染物浓度超过一定限度时,植物体自身的抗氧化保护体系将无法维持体内自由基产生和清除的动态平衡,这将引发膜质过氧化,丙二醛(MDA)积累,使机体受到氧化损伤。如 Seoane 等^[35]发现奥美拉唑会导致四鞭扁藻内活性氧(ROS)的产生,引发细胞膜和线粒体膜极化,细胞质酸化。

以上即为较为常见的毒性机制。由上述可知,抗生素的种类繁多,其抑制作用涉及到细胞生命活动的众多方面,从藻类的基因表达到物质合成、转化、利用等都可能受到抑制,故抗生素对生命体有着不容小觑的毒害作用。

3 光催化降解抗生素的藻类毒性效应 (Effects of photocatalytic degradation of antibiotics on algae toxicity)

光催化氧化是当前研究领域广泛采用的有效降解水环境中残留抗生素的热点,具有反应简单、高效等特点。目前,国内外有较多相关光催化技术的研究,不同的光催化技术降解抗生素所得中间产物及其藻类毒性效应各异,存在生态风险。因此,探寻光催化降解抗生素对藻类毒性效应的影响及降解产物在该过程中所起作用的内在机制,对解决水环境中残留抗生素所带来的生态风险问题具有指导意义。

3.1 对藻类生长的影响

藻类生长情况能较为直观地体现物质的藻类毒性效应,反映出物质对藻细胞的生长、繁殖的影响。评价藻类生长情况的常用指标有生长抑制率、半最大效应浓度(EC50)、半抑制浓度(IC50)、半致死浓度(LC50)等。该部分对国内外研究中光催化处理抗生素对藻类生长的影响进行了综述,从宏观规律的角度总结了对藻类生长的毒性效应,旨在为今后光催化剂技术的发展指明方向。

光催化氧化技术虽能高效降解水体中残留抗生素,但其矿化率远低于降解率,这主要是因为抗生素的分子结构复杂,部分化学键键能较低,在光降解过程中易断裂,而其余化学键键能较高,进一步破坏困难,较为稳定,导致矿化率低于降解率^[36]。该过程中所形成的这类较稳定的降解产物对藻类生长的影响不可忽略。Van Doorslaer 等^[37]用异质结 TiO₂/紫外光催化降解莫西沙星(MOX),90 min 后 MOX 浓度低于检测限,但无明显矿化现象,此时对藻类的生长抑制率仍为初始的 1/3;Lofrano 等^[38]异质 TiO₂辅助光催化的研究表明,光催化降解大环内酯螺旋霉素(SPY)全过程中,对绿藻的毒性持续大于 40%。

光催化氧化抗生素过程对藻类的毒性效应变化各异,主要有以下 3 种情况:

在光催化过程中,降解液的藻类毒性呈下降趋势是常见情况之一,这类过程能较好地实现脱毒。Lofrano^[39]光催化降解氯霉素的毒性效应研究表明,光催化降解过程中,降解液对羊角月牙藻的毒性呈下降趋势,在 120 min、0.16 g·L⁻¹ TiO₂时检测到最低毒性,生长抑制率为 4%—5%;Van Doorslaer 等^[37]的研究表明,150 min 后,MOX 对微藻的平均生长抑制率从 72%降至 14%,并初步表明溶液的生物毒性主要来源于母体化合物。具有这类毒性变化趋势的光催化技术,能够高效实现水环境中残留抗生素的脱毒,更适于实际应用。但同时,目前暂无彻底实现脱毒的光催化技术,最终降解产物的毒性仍不可忽略,需在已有研究基础上,多角度深入研究光催化技术,如催化剂制备、催化条件等,以尽可能降低环境风险。

在第二种情况下,即使有较为理想的降解率,但其藻类生长抑制率反而升高,对藻细胞的毒性增大。这主要是由于在降解过程中,生成的部分中间产物具有较高的毒性,其毒性甚至大于母体化合物。Gong 等^[40]紫外/CoFe₂O₄/TiO₂降解磺胺甲恶唑的研究结果表明,与母液相比,降解开始与基本完全降解时溶液毒性显著降低,但在降解中间阶段,藻类生长明显下降,有较高毒性的物质生成;Sayed 等^[41]通过 UPLC/MS-MS 鉴别了光催化降解依诺沙星过程中的 12 种中间产物,并测定了其绿藻的 EC50,结果表明,大多数中间产物毒性较小,但少数存在比母体化合物更强的毒性。值得注意的是,实际情况中高毒性中间产物往往并非单独作用环境,而是与母体抗生素、其他降解产物、催化剂等对环境产生联合作用,如何利用物质间的联合效应以实现最大程度上减小环境风险,是今后研究应该关注的方向。

第三种情况较为复杂,在光催化降解过程中,对藻类生长的影响无规律波动,或抑制或促进生长.Lofrano 等^[42]用两种浓度的二氧化钛降解盐酸万古霉素(VAN),辐照 120 min 后 VAN 去除率都达 90% 以上,但在光催化降解过程中的藻类毒性并无明显规律;Baran 等^[43]对 4 种磺胺类抗生素光催化降解实验结果表明,在光照 30—300 min 内对小球藻生长具有促进或抑制作用,其中 3 种对小球藻生长在中期为促进效应,在初、末期为抑制效应;师雯洁^[44]磷钨酸-钛复合催化剂降解水体中磺胺类物质对藻类的毒性研究表明,反应 1 h 内磺胺间甲氧嘧啶(SMM)和磺胺二甲嘧啶(SM2)对藻类生长抑制作用显著,3 h 后抑制作用降低,甚至出现轻微促进作用.这类现象与降解途径、降解产物有关.降解过程中产生的小分子物质^[45-46],如一些无机盐离子,作为藻类生长的营养物质促进藻类生长,同时某些高毒性中间产物抑制藻类生长,由于二者的联合作用,在降解过程中藻类生长情况变化无明显规律.

以上 3 种情况都与光催化降解抗生素降解途径、降解产物有关.高毒性的降解产物无疑存在较大的环境风险,而促进藻类生长的情况也不容忽略,因为这可能引起水华、水体富营养化等环境问题.

3.2 对藻细胞生理功能的影响

藻类生长情况虽能直观地反映物质的藻类毒性效应,但若想实现定向高效脱毒,则应明确其内在机理,从细胞层次来研究光催化降解抗生素对藻类的影响.这些指标往往与藻细胞的生理功能有关,如光合色素含量、丙二醛含量、抗氧化系统等.

3.2.1 对光合色素的影响

光合色素是藻类生长的基础,光催化降解抗生素对光合色素含量的变化,是常用评估藻细胞生理功能受影响程度的指标之一.Chen 等^[47]用光降解处理后的头孢拉定处理铜绿微囊藻(蓝藻)和斜生栅藻(绿藻)的研究发现,两种藻类的叶绿素 a 的积累均受到抑制,并且抑制程度大于纯抗生素溶液,同时,抑制程度与降解时间并无明显线性关系,这可能与降解液中混合物的联合、协同和拮抗作用有关;Thiagarajan 等^[48]对纳米 TiO_2 ($n\text{-TiO}_2$) 和四环素(TC)的研究得出了的类似结论,在光照条件下,当将 $n\text{-TiO}_2$ 与 TC 混合,低浓度的 $n\text{-TiO}_2$ 具有拮抗作用,而高浓度的 $n\text{-TiO}_2$ 具有协同作用.上述研究表明,光催化降解对藻类光合色素含量的影响往往是多种物质联合作用,使藻细胞内与光合色素相关的蛋白质、结构受到影响,如叶绿体中的类囊体片层变形与减少、液泡变大^[49].

3.2.2 对细胞的氧化胁迫

正常情况下,藻细胞内的抗氧化系统能调控细胞内活性氧化物质(ROS)的浓度以维持细胞的正常代谢功能,低浓度的 ROS 可作为重要的信号分子参与调控生理反应及非生物胁迫反应,而高浓度的 ROS 会阻碍生长甚至导致死亡^[50].光催化技术是通过产生 ROS 氧化降解抗生素,该过程中生成的强氧化性物质对藻细胞具有不同程度的氧化胁迫作用,进而影响细胞生理功能、生长代谢.Thiagarajan 等^[48]的研究表明,进行光降解处理的四环素溶液对小球藻活 ROS 的产生具有促进作用,线粒体和叶绿体都是小球藻产生 ROS 的场所.超氧化物歧化酶(SOD)和过氧化氢酶(CAT)都属于藻类抗氧化酶系统,在 Thiagarajan 等^[48]的研究中,SOD 活性下降、CAT 活性增加,这与氧化胁迫过程中起作用的 ROS 种类有关.在 Xu 等^[49]对四环素及其降解产物对绿藻毒性研究中,SOD、CAT 活性都表现为增加.

光催化降解抗生素对藻细胞的氧化胁迫不仅体现在抗氧化系统反馈上,细胞膜也收到了不同程度的影响.多项研究表明^[37,48-49],经过光催化处理后抗生素会引起丙二醛(MDA)含量上升,意味着藻细胞脂膜过氧化增强,对藻细胞造成了不可逆损伤,这也使得光催化过程中产生的强氧化性物质易进入藻细胞内,加剧了对藻细胞的氧化胁迫;Van Doorslaer 等^[37]用光降解预处理的莫西沙星、环丙沙星溶液处理微藻,结果表明降解产物的亲脂性降低,且酸碱形态发生改变,导致藻细胞的生物活性和细胞膜通透性改变.

从细胞层次研究对藻细胞的影响,对明确光催化降解抗生素对藻类的毒理、实现高效脱毒有重要意义.目前相关方面的研究较少,今后的研究可结合纯抗生素、光催化剂对藻细胞的毒理,探寻光催化降解过程中混合物对藻细胞的联合效应.

3.3 光催化降解产物及藻类毒性

在光催化降解抗生素过程中,由于抗生素种类、催化剂种类、催化条件等因素的差异,起主要作用的活性物质不同,使降解途径与降解产物各异,从而引起不同的藻类毒性效应.研究光催化降解途径,探明

光催化降解过程中降解产物的生成势,对明确引起藻类毒性效应的关键原因、实现光催化降解技术的可控设计,具有重要意义.因此,本部分综述了不同种类抗生素的降解反应类型和降解产物的藻类毒性效应.

3.3.1 光催化降解反应与降解产物

降解反应直接影响光催化降解途径及降解产物的生成势,是光催化处理抗生素藻类毒性效应的影响因素之一.抗生素以环类物质为主,常见有四环素类、磺胺类、喹诺酮类等.通常光催化降解过程中,抗生素分子的环状结构逐步裂解,生成多种中间产物,对于不同种类的抗生素,在不同催化方法、催化条件下,降解反应、降解产物各异.

四环素类抗生素在光降解的过程中,一般发生羟基化、脱氨或氨基分离、酯化脱水、开环或氧化开口、酯键和碳碳双键断裂(脱烷基化)、去羰基化反应.刘杰^[51]用 0.1% CNT/LaVO₄ 催化降解四环素,推测该过程主要涉及加成、氧化分解、去甲酰胺、碳碳键断裂等反应;汪琼^[52]用 BiOCl/TiO₂ 降解四环素表明—N(CH₃)₂ 被氧化;邓垚成^[46]的研究中提到了抗生素的甲基化反应.四环素类的降解产物中有机中间产物所含碳原子数目一般在 20 个左右,同时基本都具有羰基、苯环、羟基等分子结构,最终降解产物中,一般包括水、二氧化碳、氨、羧酸等无机小分子^[51-52].

磺胺类抗生素一般发生脱硫、开环、羟基氧化、裂解和氨氧化反应.肖华花^[53]的研究表明,磺胺二甲嘧啶可能发生了碳氮单键断裂、环间耦合以及去质子化等反应.Gong 等^[40]光催化降解磺胺甲恶唑研究表明,降解过程主要发生羟基化、S—N 键断裂、氨基硝化和异构化反应.磺胺类抗生素一般通过降解可以基本实现矿化和无毒化,产生硫酸根、水、二氧化碳、铵根离子等无机物.

喹诺酮类抗生素光催化反应类型主要包括羟基化、开环、夺氢、氨基硝化、异构化等.Sayed 等^[41]认为诺氟沙星降解主要通过羟基化、电子提取、碳氮键断裂以及开环等反应降解,生成有机中间体含碳氮双键、羟基、羰基及非苯环的环状结构,最终降解为水、卤原子、小分子烷基、氨基,乙醛等.氧氟沙星在光降解过程中通常发生脱烷基化或去甲基反应,部分还发生羟基化、亲电取代、自由基重排、脱羰基等反应^[46,52].汪琼^[51]研究认为氧氟沙星最终降解为羧酸分子,实现完全矿化.

对于光催化降解途径和反应类型的研究往往是通过检测降解产物进行推测,无肯定性结论.同种抗生素可能存在多种降解途径,目前暂无相关的系统性研究.降解途径与光催化条件、催化剂种类之间的关系有待进一步探索.

3.3.2 降解产物的藻类毒性效应

降解产物的类型是影响藻类毒性效应的关键因素之一.降解产物对藻类的影响主要可分为促进和抑制两种.

降解产物通常对藻类生长起抑制作用,这主要是由未完全矿化的大分子物质引起.石丽娟^[16]的研究表明,头孢类抗生素中间体 7-氨基头孢烷酸(7-ACA)的大量积累,将抑制藻类生长;Lofrane 等^[42]通过二氧化钛光催化降解 VAN-B 的研究,初步推测毒性的增加可能与氨和氯化物的积累有关;Gong 等^[40]猜想磺胺甲恶唑(SMX)的中间产物磺胺具有较大的毒性.

另外,少数研究表明,在光催化降解抗生素中期、末期,降解液对藻类的生长起促进作用,这可能是由于部分抗生素及其中间产物被彻底矿化,生成的小分子物质、无机盐等可作为藻类生长的营养物质.Gong 等^[40]的研究中,SMX 基本完全降解时溶液毒性显著降低,推测 SMX 分解释放的无机盐可作为藻类生长的营养物质,从而起促进作用.同时,存在部分大分子物质对藻类生长起促进作用,如头孢类抗生素中间体 7-氨基去乙酰氧基头孢烷酸(7-ADCA)在一定浓度范围内,对藻类的生长起促进作用^[16].

由于降解产物的测定对实验条件要求较高,检测与分析较为困难,目前相关研究较少.同时,实际中往往是多种降解产物联合作用于藻类,该方面的研究较少.

4 总结与展望(Summary and perspectives)

藻类毒性效应是检测水环境中抗生素及相关产物毒性效应的有效方法,人们常通过测定藻类生物量、光合率、细胞形态结构、酶活性等来研究水环境中残留抗生素的生态毒性效应;水环境中抗生素对藻类的毒性效应多样,其毒性机理主要与藻类的基因表达、物质合成与利用、生长代谢有关;光催化氧化法

可有效降解抗生素,但由于无法实现抗生素的完全矿化,生成的降解产物仍存在生态风险.同时,对于不同光催化剂和抗生素,光催化降解抗生素对藻类的生长及生理功能等具有不同的影响,这与光催化降解途径、降解产物有关,目前相关研究较少.今后可从以下方向进行深入研究:

(1)当前,对藻类毒性的中间产物研究少且不够深入,大多数研究仅检测到了部分中间产物.因此,可加强对降解产物的鉴定,在明确降解产物后,检测其与藻类毒性的对应关系,以探寻对藻类毒性效应变化起关键作用的中间产物,并研究毒性效应显著的中间产物之间的竞争机制.

(2)需进一步在光催化降解抗生素引起的藻类毒性效应的基础上,深入探究引起毒理效应变化的直接原因和内在机理.

(3)催化剂是影响降解中间产物种类的重要因素之一,研究催化剂特性与中间产物之间的关系,探明其生成机理,对指导催化剂的可控设计、降低水环境中残留抗生素带来的生态风险具有重要意义.可进一步明确催化剂结构特性与中间产物、抗生素毒理特性之间的内在关系,以提出催化剂实现可控设计的方向.

(4)现有研究主要为单一抗生素的毒性效应,并且停留在实验阶段,而实际水环境中情况复杂,往往是多种物质的联合作用,因此,探明催化剂、抗生素及其降解产物的联合毒性效应和机理,是今后的重要研究方向之一.

参考文献 (References)

- [1] SHI Y Y, YANG Z W, WANG B, et al. Adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using a palygorskite-supported $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ composite[J]. Applied Clay Science, 2016, 119: 311-320.
- [2] 赵艳艳,缪情娥,梁旭华,等. ZnSe/CN 复合材料降解水中污染物头孢曲松钠的机制探索[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(6): 1286-1292.
ZHAO Y Y, LIAO Q E, LIANG X H, et al. Study on the mechanism of ceftriaxone sodium degradation in aquatic environment with ZnSe/CN composites[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2018, 47(6): 1286-1292 (in Chinese).
- [3] 赵雪辉. 改性 TiO_2 对四环素类抗生素降解研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2015.
ZHAO X H. Study on degradation of tetracycline antibiotics by modified TiO_2 [D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2015 (in Chinese).
- [4] 周旭东. 四环素类、磺胺类抗生素对铜绿微囊藻和小球藻的影响研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2017.
ZHOU X D. Effects of tetracyclines and sulfonamides on *Microcystis aeruginosa* and *Chlamydomonas microspheara* [D]. Xianyang: Northwest A&F University, 2017 (in Chinese).
- [5] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
Editorial Board of Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods of State Environmental Protection Administration. Water and waste water monitoring and analysis method[M]. Beijing: China Environment Science Press, 2002 (in Chinese).
- [6] 王美仙. 淡水微藻对水体颗粒物与抗生素及其复合污染胁迫的响应研究[D]. 厦门: 华侨大学, 2017.
WANG M X. Study the response of freshwater microalgae to suspended particles antibiotics and combined stress [D]. Xiamen: Huaqiao University, 2017 (in Chinese).
- [7] 张迪, 厉圆, 沈忱思, 等. 金霉素及其异构体降解产物对斜生栅藻的毒性效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4): 756-764.
ZHANG D, LI Y, SHEN C S, et al. Understanding the toxic effects of chlortetracycline and its and its isomer degradation products on *Scenedesmus obliquus* [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(4): 756-764 (in Chinese).
- [8] 崔哈. 两种混合抗生素对铜绿微囊藻的生物效应和作用机理[D]. 济南: 山东大学, 2015.
CUI H. The biological effects and toxic mechanisms of two mixed antibiotics in *Microcystis aeruginosa* [D]. Jinan: Shandong University, 2015 (in Chinese).
- [9] 薛丽香, 童坦君, 张宗玉. 报告基因的选择及其研究趋向[J]. 生理科学进展, 2002, 33(4): 364-366.
XUE L X, TONG T J, ZHANG Z Y. Selection and research trend of reporter gene [J]. Progress in Physiological Sciences, 2002, 33(4): 364-366 (in Chinese).
- [10] 查士红, 徐旭东, 胡哈华. 利用蓝藻生物报告体检测水体中可利用铁的研究[J]. 水生生物学报, 2012, 36(1): 73-77.
ZHA S H, XU X D, HU H H. Iron-dependent cyanobacterial bioreporter for measuring Fe bioavailability in freshwater environments [J]. Acta Hydrobiologica Sinica, 2012, 36(1): 73-77 (in Chinese).
- [11] DESAI S R, VERLECAR X N, NAGARAJAPPA, et al. Genotoxicity of cadmium in marine diatom *Chaetoceros tenuissimus* using the alkaline Comet assay [J]. Ecotoxicology, 2006, 15(4): 359-363.
- [12] 李晓敏, 耿存珍. 离子液体的环境风险评价[J]. 环境科技, 2013, 26(5): 67-72.
LI X M, GENG C Z. The environmental risks assessment of ionic liquids [J]. Environmental Science and Technology, 2013, 26(5): 67-72 (in Chinese).

- [13] KUANG Q J, Y ZHAO W, P CHENG S. Toxicity of dibutyl phthalate to algae.[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2003, 71(3): 602-608.
- [14] 董娟,李大平,陶勇,等. 氮磷胁迫下藻-菌群落的变化研究[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(12): 40-45.
DONG J, LI D P, TAO Y, et al. Variation of algal-bacterial community under nitrogen-phosphorus stress[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(12): 40-45 (in Chinese).
- [15] 陈柳芳. 三种喹诺酮类抗生素对斜生栅藻的毒性效应[D]. 长春: 东北师范大学, 2010.
CHEN L F. The toxicity effect of three quinolone antibiotics on *Scenedesmus obliquus*[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2010 (in Chinese).
- [16] 石丽娟. 水环境中典型抗生素类药物的检测分析和生态毒性研究[C]. 上海: 上海交通大学, 2010: 110.
SHI L J. Analysis of typical antibiotics in water environment and investigation of their ecological toxicity[C]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2010: 110 (in Chinese).
- [17] 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 & Environmental Safety, 2011, 74(4): 1027-1035.
- [18] 成丽芸. 急性毒性藻红外测试中抗生素的敏感藻确定[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
CHENG L Y. Research on the determining sensitive algae in measuring algae infrared radiation to respond to acute toxicity of antibiotics [D]. Chongqing: Chongqing University, 2010 (in Chinese).
- [19] ANDREOZZI R, CANTERINO M, GIUDICE R L, et al. Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation[J]. Water Research, 2006, 40(3): 630-638.
- [20] LIU B, LIU W, NIE X, et al. Growth response and toxic effects of three antibiotics on *Selenastrum capricornutum* evaluated by photosynthetic rate and chlorophyll biosynthesis[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011(9): 154-159.
- [21] 王作铭,陈军,陈静,等. 地表水中抗生素复合残留对水生生物的毒性及其生态风险评价[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(4): 149-160.
WANG Z M, CHEN J, CHEN J, et al. Toxicity to aquatic organisms and ecological risk assessment of antibiotic compound residues in the surface water[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(4): 149-160 (in Chinese).
- [22] FU L, HUANG T, WANG S, et al. Toxicity of 13 different antibiotics towards freshwater green algae *Pseudokirchneriella subcapitata* and their modes of action[J]. Chemosphere, 2017, 168: 217-222.
- [23] 连鹏,葛利云,邓欢欢,等. 两种喹诺酮类抗生素对亚心形扁藻的毒性效应研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(5): 46-48.
LIAN P, GE L Y, DENG H H, et al. Toxic effects of two quinolone antibiotics on *Platymonas subcordiformis* [J]. Environmental Science And Management, 2014, 39(5): 46-48 (in Chinese).
- [24] KOUSSEVITZKY S, NOTT A, MOCKLER T C, et al. Signals from chloroplasts converge to regulate nuclear gene expression[J]. Science, 2007, 316(5825): 715.
- [25] 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 (in Chinese).
- [26] HALLINGSØRENSEN B. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming.[J]. Chemosphere, 2000, 40(7): 731-739.
- [27] BRADEL B G, PREIL W, JESKE H. Remission of the Free-branching Pattern of *Euphorbia pulcherima* by tetracycline treatment[J]. Journal of Phytopathology, 2000, 148(11/12): 587-590.
- [28] 王明兹,施巧琴,庄惠如,等. 紫球藻对抗生素的生物学效应[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2004, 20(3): 59-62.
WANG M Z, SHI Q Q, ZHUANG H R, et al. The biological effects of *Porphyridium* to antibiotics [J]. Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition), 2004, 20(3): 59-62 (in Chinese).
- [29] 周文礼,王悠,肖慧,等. 三种海洋微藻叶绿素 a 含量对抗生素胁迫的响应变化[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2007, 37(6): 957-960.
ZHOU W L, WANG Y, XIAO H, et al. Response of chlorophyll-a levels of different marine microalgae to antibiotic stress [J]. Periodical of Ocean University of China, 2007, 37(6): 957-960 (in Chinese).
- [30] 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, 89(2): 136.
GUAN C, MAO J. Overview of studies on the toxic effects of antibiotics on aquatic environment [J]. Resources Economization & Environment Protection, 2014, 89(2): 136 (in Chinese).
- [31] LAMPEN J O, ARNOW P. Inhibition of algae by nystatin[J]. Journal of Bacteriology, 1961, 82(2): 247-251.
- [32] WANG S, WANG X, POON K, et al. Removal and reductive dechlorination of triclosan by *Chlorella pyrenoidosa*[J]. Chemosphere, 2013, 92(11): 1498-1505.
- [33] PAN X, ZHANG D, CHEN X, et al. Effects of levofloxacin hydrochloride on photosystem II activity and heterogeneity of *Synechocystis* sp. [J]. Chemosphere, 2009, 77(3): 413-418.
- [34] RAVENEL J, PELTIER G. Inhibition of chlororespiration by myxothiazol and antimycin A in *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Photosynthesis Research, 1991, 28(3): 141-148.

- [35] SEOANE M, ESPERANZA M, CID Á. Cytotoxic effects of the proton pump inhibitor omeprazole on the non-target marine microalga, *Tetraselmis suecica*[J]. Aquatic Toxicology, 2017, 191:62-67.
- [36] 郭晋,陈作雁,石林,等. 光催化复合氧化技术对环丙沙星和磺胺甲恶唑的深度处理[J]. 环境化学, 2019, 38(12): 2757-2767.
GUO J, CHEN Z Y, SHI L, et al. Advanced treatment of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by the combined photocatalysis and oxidation technology[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(12):2757-2767(in Chinese).
- [37] VAN DOORSLAER X, ISRAEL-DENEKE H, JO D, et al. Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin in water: Chemical transformation and ecotoxicity[J]. Chemosphere, 2015, 119S(SI): S75-S80.
- [38] LOFRANO G, LIBRALATO G, CASABURI A, et al. Municipal wastewater spiramycin removal by conventional treatments and heterogeneous photocatalysis[J]. Science of the Total Environment, 2018, 624: 461-469.
- [39] LOFRANO G. Photocatalytic degradation of the antibiotic chloramphenicol and effluent toxicity effects[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 123: 65-71.
- [40] GONG H, CHU W. Determination and toxicity evaluation of the generated products in sulfamethoxazole degradation by UV/CoFe₂O₄/TiO₂ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 314: 197-203.
- [41] SAYED M, ARANDA A, NOOR S S, et al. Narrowing the band gap of TiO₂ by co-doping with Mn²⁺ and Co²⁺ for efficient photocatalytic degradation of enoxacin and its additional peroxidase like activity: A mechanistic approach[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 272: 403-412.
- [42] LOFRANO G, MAURIZIO C, CEYDA-SENE M U D, et al. An integrated chemical and ecotoxicological assessment for the photocatalytic degradation of vancomycin[J]. Environmental Technology, 2013, 35(10): 1234-1242.
- [43] BARAN W, JOLANTA S, WŁADYSŁAW W. Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions[J]. Chemosphere, 2006, 65(8): 1295-1299.
- [44] 师雯洁. 磷钨酸-钛复合催化剂对水体中磺胺类物质的降解特性研究[D]. 西安:西安理工大学, 2018.
SHI W J. The study of distribution characteristics of sulfonamides in water by H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂ composite catalyst[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2018(in Chinese).
- [45] REN Z Q, CHEN F Y, WEN K X, et al. Enhanced photocatalytic activity for tetracyclines degradation with Ag modified g-C₃N₄ composite under visible light[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 2020, 389: 112217.
- [46] 邓彦成. 基于石墨相氮化碳的高效光催化剂制备及其去除水体污染物的应用和机理研究[D]. 长沙:湖南大学, 2018.
DENG Y C. The preparation of highly efficient graphitic carbon nitride based photocatalysts for the removal of aqueous pollutants and mechanism study[D]. Changsha: Hunan University of Science and Technology, 2018(in Chinese).
- [47] CHEN J Q, GUO R X. Access 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.
- [48] THIAGARAJAN V, LOKESHWARI N, SEENIVASAN R, et al. Tetracycline affects the toxicity of P25 n-TiO₂ towards marine microalgae *Chlorella* sp.[J]. Environmental Research, 2019, 179(Pt A): 108808.
- [49] 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.
- [50] 白英俊,李国瑞,黄凤兰,等. 活性氧与植物抗氧化系统研究进展[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(36): 1-3.
BAI Y J, LI G R, HUANG F L, et al. Research progress of reactive oxygen species and plant antioxidant system[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2017, 45(36): 1-3(in Chinese).
- [51] 刘杰. LaVO₄复合材料的构建及光催化降解环境污染物研究[D]. 镇江:江苏大学, 2019.
LIU J. Construction of LaVO₄ composites materials and their photocatalytic activities in degradation for pollutants[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2019(in Chinese).
- [52] 汪琼. 铋系异质结的制备及对混合抗生素的光催化降解研究[D]. 南京:南京师范大学, 2018.
WANG Q. Study on synthesis of bismuth heterojunction and photocatalytic degradation of mixed antibiotics[D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2018(in Chinese).
- [53] 肖华花. 磺胺二甲嘧啶在水环境中的光化学行为及光催化降解研究[D]. 广州:广东工业大学, 2015.
XIAO H H. Study on photochemical behavior and photocatalytic degradation of sulfamethazine in aqueous environment[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2015(in Chinese).