

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020122902

曹曼曼, 王飞, 周北海, 等. 人工纳米颗粒对微型藻类的毒性效应及其机制[J]. 环境化学, 2021, 40(8): 2332-2344.

CAO Manman, WANG Fei, ZHOU Beihai, et al. Toxic effect and mechanism of manufactured nanoparticles on microalgae [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (8): 2332-2344.

人工纳米颗粒对微型藻类的毒性效应及其机制*

曹曼曼 王飞** 周北海 陈辉伦 袁蓉芳

(北京科技大学能源与环境工程学院, 北京, 100083)

摘要 随着纳米技术的飞速发展和人工纳米颗粒(manufactured nanoparticles, MNPs)的广泛应用, 释放到环境中的MNPs不断增多, MNPs的环境行为及生态效应一直是国内外研究的热点. 由于水生生态系统的复杂性, 目前MNPs对藻类的毒性机制仍不明确. 本文以藻类为模型, 综述了MNPs在水环境中的行为, 重点探讨了MNPs的理化性质和环境因子对MNPs生物毒性的影响和调控机制. 系统总结了碳基MNPs、金属基MNPs、量子点及有机聚合物对藻类的致毒效应. 基于复合污染的真实环境, 本文还重点总结了MNPs与环境中共存污染物的复合效应, 并从生物终端指标和组学指标两个方面揭示了MNPs的潜在毒性机制. 最后, 分析了目前纳米毒理学研究中存在的问题, 并对今后的研究方向进行了展望, 以期更好地认识MNPs的环境和生态安全性问题, 以便更好地促进MNPs的可持续发展.

关键词 人工纳米颗粒, 纳米毒性, 微型藻类, 氧化应激, 复合效应.

Toxic effect and mechanism of manufactured nanoparticles on microalgae

CAO Manman WANG Fei** ZHOU Beihai CHEN Huilun YUAN Rongfang

(School of Energy & Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083, China)

Abstract With the rapid development of nanotechnology and the wide application of manufactured nanoparticles (MNPs), the large amount of MNPs were released into the environment. The environmental behavior and ecological effects of MNPs have been the hotspots. Due to the complexity of aquatic ecosystem, the toxic mechanism of MNPs on algae is still unclear. In this paper, the behavior of MNPs in the aquatic environment was reviewed. Meanwhile, we emphatically discussed the effect of physical and chemical properties of MNPs and environmental factors on the biological toxicity of MNPs and the regulatory mechanism of algae. The toxic effects of carbon-based MNPs, metal-based MNPs, quantum dots and organic polymer on algae were systematically summarized. Considering the real environment containing various pollutants, this paper also focused on the combined effects of MNPs and coexisting pollutants. The potential toxicity mechanism of MNPs was revealed from two aspects of biological terminal index and omics index. Finally, the existing problems were analyzed in the research of nanotoxicology, and the future research direction

2020年12月29日收稿(Received: December 29, 2020).

* 国家自然科学基金优秀青年项目(41822706), 北京市自然科学基金(8182034)和中央高校基本科研业务费专项资金(FRF-TP-19-001C1)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China Youth Fund (41822706), Beijing Municipal Natural Science Foundation (8182034) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (FRF-TP-19-001C1).

** 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 15120015634, E-mail: wangfei@ustb.edu.cn

was prospected, in order to better understand the environmental and ecological safety of MNPs for promoting the sustainable development of MNPs.

Keywords manufactured nanoparticles, nanotoxicity, microalgae, oxidative stress, combined effects.

作为 21 世纪三大科学之一的纳米科学, 从 20 世纪 80 年代以来逐渐成为科学研究的热点. MNPs 具有独特的物理化学特性, 近年来在多个领域广泛应用, 据估计 MNPs 年产量接近 100 万吨^[1]. 随着 MNPs 的大量涌现和广泛应用, 关于 MNPs 的环境行为及其生态毒性引起了公众的高度关注. 2003 年 Science^[2] 和 Nature^[3] 杂志相继发表文章探讨纳米颗粒存在的安全问题以及对环境和人类健康的影响, 从此, MNPs 对环境及生物的毒性效应研究逐渐成为国内外的研究热点.

随着 MNPs 生产和使用的增加, 其在环境中的释放量也越来越多, 尤其对于水环境, 水环境是 MNPs 的主要汇集地. 在水环境中 MNPs 会经历各种物理化学反应, 且会受到各种因素的影响 (如 MNPs 的物化特性和环境条件). MNPs 暴露于水环境中, 势必会与水生生物接触, 进而被水生生物吸收, 并对其产生系列影响. 藻类是水环境中的主要生产者, 由于其在 MNPs 存在时的 EC_{50} (在规定时间内产生 50% 生长抑制率的浓度) 值低, 即对 MNPs 敏感性高, 而被作为研究 MNPs 生态影响的典型模型生物之一^[4-5]. MNPs 被藻类吸收后会随着食物链传递, 最终暴露于人类, 因此研究 MNPs 对藻类的毒性效应及效应机制具有重要意义. 近年来 MNPs 对藻类的毒性研究得到了迅速发展, 特别是从 2010 年以来, 相关研究的发文量直线提升, 表明 MNPs 安全性问题特别是藻毒性受到公众的普遍关注 (图 1).

从图 1 可以看出, 目前已广泛研究单一 MNPs 对藻类的毒性效应, 而尚未充分开展 MNPs 与环境中共存污染物共同暴露对藻类的复合效应相关研究. 真实环境中, 生物往往同时暴露于多种污染物, 因此对不同污染物质及多种 MNPs 共同暴露进行风险评估至关重要^[6]. 因此, 本文重点介绍了 MNPs 与环境中共存污染物对藻类的复合效应. 随着组学技术的发展, MNPs 对藻类毒性效应的机理研究进入了一个新阶段, 蛋白质组学^[7]、基因组学^[8]、代谢组学^[9]、转录组学^[10] 等组学技术是进一步了解 MNPs 毒理学的关键, 但是目前关于 MNPs 对藻类的毒性机理的认识并不全面. 此外, 对 MNPs 在环境中的长期动态变化的认知也不够深入. 因此, 应该发挥多组学的优势, 与传统的生物终端指标结合, 探索 MNPs 的毒性机理, 以进一步认识 MNPs 的安全性问题. 本文系统地综述了 MNPs 的环境行为、MNPs 毒性的影响因素、不同 MNPs 对藻类的毒性效应和毒性机制、MNPs 与环境中共存污染物的联合效应, 并对目前相关研究中存在的问题进行了总结及就今后的研究方向进行了展望, 希望能有助于理解 MNPs 在水环境中的风险, 促进纳米技术的可持续发展.

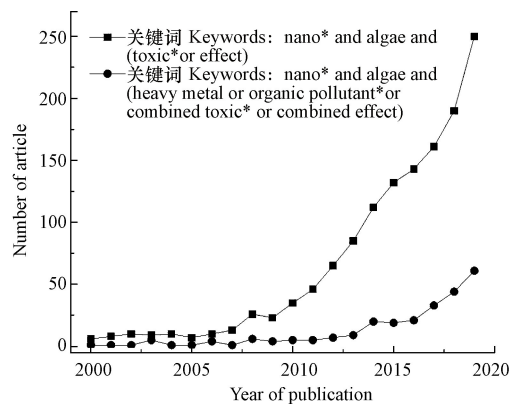


图 1 纳米颗粒对藻类的毒性效应发文量 (2000—2020 年)

检索方式: 数据来源于 Web of Science 数据库.

Fig.1 Number of published articles in the field of the toxic effect of nanoparticles on algae(2000—2020)

Query method: data from Web of Science database.

1 人工纳米颗粒 (Manufactured nanoparticles)

1.1 人工纳米颗粒概述

按照美国试验与材料协会 (the American Society for Testing and Materials) 的定义, 纳米颗粒 (nanoparticles, NPs) 为至少在一个维度上小于 100 nm 的颗粒^[11]. NPs 因其纳米粒径而具有独特的小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应、量子尺寸效应等, 并在日用品、农业、光电、生物、医学、环境、能源等多个领域得到广泛应用^[12-15]. NPs 是天然或人造的小颗粒, 按来源可分为天然纳米颗粒 (natural nanoparticles, NNPs) 和人工纳米颗粒 (manufactured nanoparticles, MNPs), 按化学组成可分为金属基 NPs (包括 Ag、Zn、Cu 等零价金属 NPs 和 TiO₂、ZnO、CeO₂ 等金属氧化物 NPs)、碳基 NPs (如石墨烯、富勒烯和碳纳米管)、量子点 (quantum dots, QDs) 和有机聚合物等其他纳米颗粒. 根据纳米技术消费品目录, 32 个国家或机构的 622 家公司中含有 MNPs 的产品共有 1814 种, 其中金属及金属氧化物纳米颗粒 (如 Ag、TiO₂、SiO₂ 和 ZnO) 是占比最大 (37%) 的纳米材料^[16]. 据预测到 2022 年, 全球纳米材料市场值将从 2015 年的 147 亿美元增长到 550 亿美元, 从 2017 年到 2024 年纳米材料市场的年增长率预计为 17%^[17].

1.2 人工纳米颗粒的环境行为

随着 MNPs 的大量使用, 其会通过大气沉降、地表径流等途径在生产、运输、使用及处理处置等过程中释放到环境介质土壤和水中. 相比于土壤, MNPs 在水环境中具有更强的迁移能力, 影响范围也更广, 且水环境是 MNPs 进入其他环境介质的连接点, 是 MNPs 的主要汇集地^[18]. 因此, 探究 MNPs 在水环境中的行为至关重要. 目前, 对 MNPs 的环境行为的研究也集中于水环境. MNPs 的环境行为是了解其对环境健康影响的基础, 且是对其进行风险评估的关键. 了解 MNPs 的源、汇及转化途径, 能够进一步认识 MNPs 对环境及生物体的特定危害, 如 MNPs 在水生环境食物网中的生物蓄积能力.

MNPs 释放出来要经历多种转化过程, 主要取决于 MNPs 的固有性质 (颗粒尺寸、表面性质、颗粒浓度和类型) 和水化学条件 (天然有机质 (natural organic matters, NOM)、pH、温度和离子强度). MNPs 的水环境行为主要为物理 (聚集、团聚和沉积)、化学 (光化学反应、溶解和氧化还原反应) 或生物 (生物降解和生物修饰) 转化. MNPs 在水环境中的行为根据纳米颗粒的性质和环境条件 (例如 pH、离子强度以及 NOM) 的不同而不同^[19]. 转化前后的 MNPs 都有可能被水生生物吸收, 并在其体内积累. 因此, MNPs 在水环境中的存在会对水生生物产生影响, 特别是水生微生物、藻类和水生植物、水生无脊椎动物和鱼类, 并最终影响人类健康. 总之, 随着 MNPs 的广泛生产和使用, 会使其暴露于环境, 特别是水环境中. 即使 90% 的 MNPs 在进入水体后 10—100 h 会通过沉积、团聚等过程从水环境中去除^[20], 但仅通过短时间的暴露, MNPs 就会与水生生物相互作用, 从而被水生生物吸收, 并会通过食物链暴露于人类^[21]. 虽然目前已经知道 MNPs 在水环境中的转化取决于 MNPs 的性质和环境因素, 但是这两个因素的可变性和复杂性使得进一步理解和预测 MNPs 的环境行为极具挑战性.

2 人工纳米颗粒生态效应的影响因素 (Influencing factors of the ecological effects of MNPs)

MNPs 在水环境中的毒性受到多种因素的影响, 主要有纳米颗粒的物理化学特性和环境因素.

2.1 人工纳米颗粒的物理化学特性

人工纳米颗粒的理化特性在调节 MNPs 的环境行为方面起着关键的作用, 会影响 MNPs 的毒性机制^[22]. 纳米毒理学研究中一项重要的工作就是表征纳米颗粒的物理化学特性. 了解纳米颗粒的物理化学性质对了解纳米颗粒的环境行为、归宿及与其他共存污染物的相互作用至关重要. MNPs 的物理化学特性 (例如颗粒的粒径、表面性质与溶解度) 会影响 MNPs 的毒性.

粒径对 MNPs 的性能及生态毒性具有很大的影响, 粒径的改变不仅会使表面积与体积比及表面活性随之改变, 而且会影响 MNPs 在生物表面上的附着效率和沉积效率. Angel 等发现 CeO₂ NPs 比 CeO₂ 微米颗粒 (micron particles, MPs) 的毒性更大^[23], Carlson 等也发现 15 nm AgNPs 与 55 nm AgNPs 相比, 使吞噬细胞产生更多的活性氧 (reactive oxygen species, ROS)^[24]. 20—80 nm 的 AgNPs 的毒性效应主要由其溶解释放的 Ag⁺引起, 而与 Ag⁺相比, 10 nm 的 AgNPs 更容易被生物体利用, 毒性更大^[25]. MNPs 进入藻类是一个复杂的过程, 涉及与细胞壁和细胞膜的相互作用. 尺寸较小的 MNPs 可以穿透

细胞壁, 而较大的颗粒会受到限制^[26]. 粒径在 30—50 nm 的 MNPs 与细胞膜受体有效地相互作用, 从而被内在化, 而其他粒径的 MNPs 被摄取减少^[27]. 总体来说, 纳米颗粒尺寸越小, 生物毒性越大. 表面电荷控制 MNPs 的稳定性, 进而控制 MNPs 的团聚和毒性^[22]. MNPs 的表面涂层 (如 PbS NPs 和 SiO₂ NPs 表面的聚合物和 Al₂O₃ 涂层) 会降低颗粒之间的相互作用, 提高颗粒的稳定性, 降低其对藻细胞的毒性效应^[28]. 金属 NPs 的溶解也是影响其毒性效应的关键因素, 如 AgNPs、CuO NPs、CaO NPs 和 ZnO NPs^[29-32]. 此外, MNPs 的浓度、光化学特性及结晶结构等都会影响其生态毒性.

2.2 环境因素

MNPs 在水体中的环境行为会受到水化学条件 (pH、离子强度和天然有机物)、光照、风速、水流等环境因素的影响^[33]. 其中水化学条件是影响 MNPs 悬浮的主要因素. 水环境中的 pH 值会影响 MNPs 表面的电荷分布^[34]. MNPs 的稳定性取决于 pH 与零电势点 (pH_{ZPC}) 的差值, 二者差值较大时, MNPs 表面电荷增多, 不易团聚, 体系较稳定, 反之亦然. 如 TiO₂ NPs 的等电点与自然水体的 pH 接近, 因此其在水环境中具有极强的团聚性能^[35]. MNPs 在水环境中会形成双电层, 水中的离子会产生吸附电中和或压缩双电层作用, 从而促进 MNPs 的团聚. 由于二价离子压缩双电层的作用比单价离子更强, 因此其更有利于 MNPs 的团聚^[36].

天然有机物 (NOM) 在水生系统中起着至关重要的作用, 探索 MNPs 与 NOM 之间的相互作用对确定 MNPs 在水生环境中的命运和毒性具有重要意义. NOM 主要是通过改变 MNPs 与生物体细胞间的静电作用, 来清除 MNPs 产生的 ROS, 进而影响 MNPs 的毒性. MNPs 的表面积、表面特性及疏水性会对 MNPs 与 NOM 之间的静电作用产生显著的影响. 如带负电的 NOM 可以将带正电的 TiO₂ NPs 表面电荷由正变为负, 而导致 MNPs 的生物利用度降低^[37]. 现有的关于在 NOM 存在下 MNPs (CeO₂ NPs 和 AgNPs) 毒性的研究发现 NOM 减轻了 MNPs 对藻类的不良影响, 并通过吸附到 MNPs 的表面来增加 MNPs 的稳定性^[38-39]. NOM 可以充当保护层, 通过化学键来加强 MNPs 与 NOM 之间的联系, 将 MNPs 与外界隔离, 从而减弱 MNPs 的毒性. 藻类分泌的胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 是 NOM 中的一种, 其主要由多糖和蛋白质组成. EPS 中的多糖可以将 Ag⁺ 转化为 AgNPs^[40], 而 EPS 中的蛋白质可以附着在 MNPs 表面, 形成稳定的 MNPs 的蛋白质复合物^[41]. 总体来说, 在 NOM 存在下, 通过静电作用和化学键结合, 可以有效地抑制 MNPs 在藻类细胞的内在化能力. 但也有研究报道了相反的结果, 如在 NOM 存在下, 多壁碳纳米管对硅藻细胞分裂的抑制作用明显增强^[42].

除上述水化学条件外, 水硬度、温度等也会影响 MNPs 的毒性效应. Nolte 等^[43] 发现水硬度具有减少 MNPs 溶解及减轻 MNPs 毒性的潜力. Goswami 等^[44] 通过研究发现升高温度可以加快 AgNPs 的溶解速度. 综上, 环境因素可以通过改变 MNPs 的悬浮性、表面性质等进一步影响 MNPs 的环境行为, 从而影响 MNPs 的毒性.

3 人工纳米颗粒对藻类毒性效应 (Toxic effect of MNPs on algae)

水环境是 MNPs 的重要汇集地之一, 当前关于 MNPs 的毒理学研究主要关注 MNPs 对水生生物的毒性效应. 而藻类是水环境中构成食物链的基础, 参与水环境中的养分循环, 且对 MNPs 表现出高敏感性, 因此 MNPs 对藻类的生态毒性引起了广泛的关注. 多种淡水藻类 (如小球藻、斜生栅藻和铜绿微囊藻) 和海藻成为 MNPs 生态毒性研究中的受试生物^[45].

MNPs 对藻类毒性也主要分为两个方面: 一是直接作用, MNPs 直接破坏细胞膜或引起藻类结构的改变, 造成氧化应激、DNA 损伤、蛋白质激活或失活; 二是间接作用, 如在细胞外释放毒物 (如金属离子或活性氧), 然后毒物触发 MNPs 的毒性^[46-47]. 目前, 国内外关于 MNPs 对藻类的毒性效应研究主要从以下两个方面进行: 一是通过实验室模拟控制变量, 观察确定条件下 MNPs 对藻类的毒性效应; 二是原位分析, 即在特定的环境条件下探究外界因素对 MNPs 毒性效应的影响. 总体来说, MNPs 对藻类的毒性不仅是 MNPs 特异性的, 也是藻类特异性的. 即不同的 MNPs 对藻类的影响不同, 同种 MNPs 对不同藻类的毒性也不同. 高浓度的 MNPs 抑制藻类的生长, 而低浓度的 MNPs 则刺激藻类的性能. 此外, 金属 MNPs 是目前研究最为普遍的 MNPs, 其对藻类的毒性主要由纳米颗粒特性 (如 TiO₂ NPs 和 CeO₂ NPs) 和溶解离子 (如 CuNPs 和 AgNPs) 决定. 表 1 总结了典型 MNPs 对藻类的毒性效应.

表 1 不同类型 MNPs 对藻类的毒性效应及其机制

纳米颗粒 Nanoparticles	受试生物 Subject organism	毒性效应及机制 Toxic effect and mechanism	文献 Reference
碳基NPs	绿藻斜角藻	72 h时, 150 mg·L ⁻¹ 和300 mg·L ⁻¹ 的氧化石墨烯(GO)暴露使藻类生长量分别降低了47%和95%	[48]
	绿藻和蓝藻	蓝藻比绿藻对GO更敏感, 生长抑制更强; 轻度氧化的GO比重度氧化的GO引起的膜损伤严重	[49]
	淡水藻类	不同类型石墨烯毒性不同, 还原的氧化石墨烯(rGO)>GO>多层石墨烯(MG), 96 h的EC ₅₀ 分别为34.0 mg·L ⁻¹ 、37.3 mg·L ⁻¹ 、62.2 mg·L ⁻¹	[50]
	小球藻	活性氧产生而导致的细胞膜肿胀, 24 h时促进细胞分裂, 96 h时抑制. 96 h时GO和多壁碳纳米管(SWCNT)对细胞分裂的抑制率分别为0.08%—15%和0.8%—28.3%	[51]
	斜生栅藻	72 h斜生栅藻对富勒烯(nC ₆₀)的亚致死浓度为0.09 mg·L ⁻¹ , 此浓度下, 藻类的光合产物及叶绿素的含量降低	[52]
	斜生栅藻	随着nC ₆₀ 浓度增加, 藻类生长速率下降, 浓度>0.18 mg·L ⁻¹ 时, 显著抑制斜生栅藻生长, 72 h的IC ₅₀ =1.94 mg·L ⁻¹	[53]
	铜绿假单胞菌和金黄色葡萄球菌	28 d铜绿假单胞菌对nC ₆₀ 的LC ₅₀ =1336 mg·L ⁻¹ , 而nC ₆₀ 对金黄色葡萄球菌几乎无毒性. 且减少的细菌数量: 富勒烯醇>nC ₆₀ . 不利影响: 非环氧化nC ₆₀ -28 d>环氧化nC ₆₀ -14 d	[54]
	小球藻	分别将0、5、10 mg·L ⁻¹ 的氧化型多壁碳纳米管(o-MNCNTs)和原始多壁碳纳米管(p-MNCNTs)暴露于小球藻, 发现o-MNCNTs的毒性大于p-MNCNTs, 且急性毒性与CNTs聚集及氧化水平有关	[55]
	海藻杜氏藻	0.1—20 mg·L ⁻¹ 时, 单壁碳纳米管的毒性随浓度增加而增强, 生长抑制率高达30%, 光和产量下降达18%, 谷胱甘肽降低达95%	[56]
	淡水硅藻	CNT存在下, 24、48、72、96 h的EC ₅₀ 分别为24.64、22.49、28.98、12.15 mg·L ⁻¹	[57]
金属基NPs	绿藻	100 mg·L ⁻¹ 的NiO NPs暴露96 h时, 游离的Ni ²⁺ 为6.42%, EC ₅₀ =13.7 mg·L ⁻¹ , 藻类细胞暴露于0—100 mg·L ⁻¹ 的NiO NPs, 研究发现浓度越高, 毒性越大, 毒性主要表现为抑制细胞分裂和光合作用的进程、产生ROS、发生氧化应激反应	[5]
	绿藻	CeO ₂ NPs存在下藻类的IC ₅₀ =7.6—28 mg·L ⁻¹ , 而CeO ₂ MPs存在下藻类的IC ₅₀ =59 mg·L ⁻¹ , 表明较小颗粒毒性大. DOM存在下IC ₅₀ >100 mg·L ⁻¹ , 表明DOM减轻了NPs对藻类的毒性	[23]
	短凯伦藻和中肋骨条藻	72 h时对TiO ₂ NPs的EC ₅₀ 分别为10.69 mg·L ⁻¹ 和7.37 mg·L ⁻¹ , TiO ₂ NPs会抑制藻类生长, 发生氧化应激反应, 产生ROS, ROS的产生位置是叶绿体的电子转移链	[58]
	小球藻	EC ₅₀ : ZnO>NiO>CuO>Ti ₂ O ₃ >Fe ₂ O ₃ , ZnO对藻类生长抑制最强, Fe ₂ O ₃ 抑制作用最小	[59]
	小球藻	分别暴露于0.08、1、10 mg·L ⁻¹ 的Cu ²⁺ 、CuO NPs和CuO MPs中, 小球藻生长不变、活性氧产生较少、膜损伤明显, 与Cu ²⁺ 和CuO MPs相比, CuO NPs暴露时, 代谢途径会发生变化, 且具有额外的颗粒特异性毒性	[60]
	微藻	20—80 nm 的AgNPs的毒性效应主要由其溶解释放的银离子引起, 而10 nm的AgNPs与Ag ⁺ 相比由于更容易被生物体利用, 毒性更大	[25]
	微囊藻和颤藻	暴露在1—5 mg·L ⁻¹ 的CoNPs下5 d, 微藻的生长速率稳定下降. 5 mg·L ⁻¹ 时, 生物量分别下降78%和88%, 且随着浓度越大, 对藻类的毒性越大	[61]
	小球藻	带负电的柠檬酸盐包覆的AgNPs(Cit-AgNPs)特异性调节与线粒体功能相关的蛋白质, 破坏相关的代谢途径; 带正电的聚乙烯胺包覆的AgNPs(PEI-AgNPs)主要靶向核糖体功能相关蛋白, 中断蛋白合成和遗传信息的传递途径. 另外, AgNPs释放的Ag ⁺ 影响蛋白质调节和细胞应激的调节	[62]
	蓝藻原球藻	AgNPs的浓度>10 μg·L ⁻¹ 时, 藻类数量减少90%以上, 表明此环境中AgNPs的浓度上限为10 μg·L ⁻¹ , AgNPs对藻类的毒性依赖于细胞密度, 藻毒性主要是由有毒超氧化物的产生和Ag ⁺ 的浸出引起	[63]
	量子点(QDs)	铜绿微囊藻	碳量子点(CQDs)浓度小于50 mg·L ⁻¹ 时, 轻微抑制藻类生长; 浓度大于500 mg·L ⁻¹ 后, 显著抑制藻类生长
小球藻		无掺杂QDs, N掺杂QDs和N、S共掺杂QDs的96h EC ₅₀ 分别为232.47、185.83、38.56 mg·L ⁻¹	[65]
莱茵衣藻		QDs的溶出度随着pH的降低和QDs浓度的增大而增加, 当暴露于QDs时, 生物积累由溶解的Cd ²⁺ 引起	[66]
聚苯乙烯等其他NPs	微藻	聚苯乙烯(PsNPs)在高于1.8 mg·L ⁻¹ 时, 使吸收的CO ₂ 减少, 促进ROS产生	[67]
	绿藻	由于电动电位和细胞膜的变化, PsNPs对绿藻的吸附速率增加	[43]

4 人工纳米颗粒与环境中共存物质的复合效应 (The combined effect of MNPs and coexisting compounds in the environment)

4.1 人工纳米颗粒与其他污染物的复合效应

纳米颗粒具有表面积大、表面活性高等物理化学特性, 在中环境中易与其他污染物(如重金属污染物、有机污染物、表面活性剂、无机配体和天然有机质)相互作用, 产生复合效应^[68]. MNPs对共存污

染物的吸附会对污染物的毒性产生影响, 吸附能力强的 MNPs 也可能成为共存污染物在环境中迁移转化的载体. Yang 等^[69]发现, TiO_2 NPs 对 Cr^{2+} 的吸附量与 TiO_2 NPs 的浓度呈正比, TiO_2 NPs 的浓度分别为 1、3、10、30、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cd^{2+} 的吸附量分别为 0.16、0.33、0.70、0.90、0.93 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 大量研究表明, 碳基纳米颗粒(如石墨烯、富勒烯和碳纳米管)会显著提高有机污染物(如芳香族污染物菲和布洛芬)在生物体内的积累量, 诱导氧化应激反应, 从而增大其毒性效应^[70-73]. 而 TiO_2 NPs 和 Al_2O_3 NPs 等金属氧化物纳米颗粒会降低重金属离子对藻类的毒性^[74-75]. 不同 MNPs 对不同污染物生物效应的影响都不尽相同. Chen 等^[76]发现 TiO_2 NPs 可以减少 Cu 的生物利用度, 从而降低 Cu 对铜绿微囊藻的毒性; 而 Tang 等^[77]则发现 TiO_2 NPs 和 Zn 对鱼腥藻光合作用和存活能力都具有协同作用. 同样地, Tang 等^[78]研究表明, 低浓度的 GO 会增强 Cd^{2+} 的毒性. 不同的 MNPs 对重金属的藻毒性影响不同, 这种毒性影响不是绝对的. 多项研究表明, 这可能取决于 MNPs 的浓度, 且 MNPs 与环境中共存污染物的复合毒性并不等于二者的简单加和. 例如, 在较低的 TiO_2 NPs 浓度下, Zn^{2+} 的毒性可能增加, 而当 TiO_2 NPs 浓度增加至一定值时, 毒性会降低. 同样, 关于 Cd^{2+} 与 GO 系统组合毒性的研究也得出了相同的结果. 不同的表面活性剂与 MNPs 间会产生不同的相互作用. 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和叔辛基苯氧基聚乙烯氧基乙醇(TX-100)通过促进 MWCNTs 的细胞内化, 引发更高的氧化应激, 从而提高 MWCNTs 的毒性^[79]. 十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)抑制 ZnO 溶解为 Zn^{2+} , 减少 Zn^{2+} 在藻细胞内的蓄积, 产生拮抗作用^[80]. 而 SDBS 促进 Zn^{2+} 溶出, 增加 ZnO NPs 的毒性^[81]. 无机配体主要通过络合金属纳米颗粒释放的金属离子, 改变纳米颗粒的毒性. 例如, ZnO NPs 能与 PO_4^{3-} 反应生成影响细胞活性的磷酸锌, 细胞培养液中存在 PO_4^{3-} 时, 会提高 ZnO NPs 对成纤维细胞的致死率^[82]. 总体来说, MNPs 可通过增加共存污染物的生物利用度、促进有机污染物的代谢、改变重金属的形态和改变细胞膜的功能和结构等方式来增强共存污染物的毒性, 也可通过吸附污染物、竞争细胞膜上的结合位点、调节生物体内的酶活性等途径来减轻共存污染物的毒性.

另一方面, 共存污染物也可能通过改变 MNPs 表面性质和性能来影响 MNPs 的毒性. 例如, 在 Zn^{2+} 与 AuNPs 组合系统中, AuNPs 的毒性减弱了, 主要是因为 Zn^{2+} 诱导了 AuNPs 的聚集, 进而显著降低了 MNPs 的毒性^[83]. 不同污染物质通过不同的途径影响 MNPs 的毒性, 如重金属主要通过吸附在 MNPs 的表面, 表面活性剂主要通过改善 MNPs 的分散性, 而无机配体主要通过络合金属 NPs 释放出来的游离离子来改变 MNPs 的毒性. 共存污染物影响 MNPs 的毒性主要通过以下几种方式:(1) 吸附在 MNPs 的表面, 从而改变 MNPs 的悬浮性和颗粒表面的电负性;(2) 改变生物体细胞膜的完整性和流动性, 从而促进 MNPs 的内化, 增加 MNPs 的毒性;(3) 改变生物体对 MNPs 的耐受性, 从而减轻 MNPs 对生物体的影响;(4) 通过清除或增加 MNPs 产生的 ROS, 从而减轻或增加毒性;(5) 共存污染物还有可能通过改变 MNPs 的官能团或者影响 MNPs 的胞吐过程等来改变 MNPs 的毒性.

总的来说, 一方面, MNPs 能够成为污染物质的载体, 改变污染物质的毒性效应, 且 NPs 具有极强的吸附能力, 能够吸附污染物质, 从而使其生物利用度降低. 另一方面, 共存污染物也能够通过修饰 MNPs 的表面性质来改变 MNPs 的性能, 进而对 MNPs 的毒性产生影响. 由于 MNPs 与共存污染物会相互影响双方在环境中的毒性, 而在自然环境中, 生物不仅暴露于一种污染物, 通常情况下会受到多种污染物的混合影响. 因此, 探究 MNPs 与其他污染物共同暴露的生态效应至关重要.

4.2 不同人工纳米颗粒共同暴露的复合效应

MNPs 不仅会与环境中共存的其他污染物质相互作用, 不同 MNPs 之间也会相互影响, 具有联合毒性效应. 目前, 大量研究关注于单一 MNPs 对藻类的毒性效应, 而对于多种 MNPs 共同暴露的研究尚不充分. 而自然界是一个复杂的体系, 藻类往往会同时暴露于多种 MNPs, 因此对多种 MNPs 共同暴露的毒性效应研究具有重要的现实意义. Ko 等^[59]通过对 30 种二元纳米颗粒混合物组合对藻类叶绿素含量的影响进行评估, 再与单个 MNPs 的毒性进行比较, 发现有 67% 的二元纳米颗粒混合物表现出加成作用, 而拮抗作用和协同作用各占 16.5%. Li 等^[84]发现 ZnO NPs 与 CuO NPs 的联合毒性远远大于二者单独作用的单纯加和毒性. 另外, 即使是加成作用, 每种 MNPs 对毒性的贡献也不同. 如 Ye 等^[85]研究了 ZnO NPs 和 CuO NPs 二元系统对淡水斜生藻的生态毒性, 浓度—响应的分析结果表明, CuO NPs 对二元系统组合毒性的贡献大于 ZnO NPs, 该研究还表明溶解的金属离子不是二元系统组合毒性的主要

来源. 他们的另外一项关于 ZnO NPs 和 GO 混合物对不同营养水平的生物毒性的研究也同样表明, 在 MNPs 二元系统中, 溶解的金属离子不能决定二元组合系统对不同营养水平的生物的综合毒性^[86].

尽管目前关于多种 MNPs 的联合毒性的研究十分有限, 但当前的研究揭示了单一 MNPs 与其他 MNPs 存在时可能发生的各种毒性机制. 主要包括: MNPs 与生物之间的接触减少、通过吸附 MNPs 释放的金属离子, 而使其生物利用度降低以及 MNPs 的光催化活性. 如 Tong 等^[87]研究了 ZnO NPs 和 TiO₂ NPs 单独存在和同时存在时的生态毒性, 结果发现 1 mg·L⁻¹ 的 ZnO NPs 就可以消除 100 mg·L⁻¹ 的 TiO₂ NPs 的破坏作用, 主要是因为 ZnO NPs 减少了细胞与 TiO₂ 的接触, 从而减少了 TiO₂ 的毒性. 同时, TiO₂ NPs 会吸附 Zn²⁺来减轻 ZnO NPs 的毒性. MNPs 的光催化活性对 MNPs 的毒性也产生了较大的影响. 在黑暗中, TiO₂ NPs 通过 Ag⁺的表面吸附减弱了 AgNPs 的毒性^[88];但在光照下, 由于 MNPs 的光催化活性会产生更多的 ROS, 二者对生物体的毒性表现出协同作用^[89]. 在关于 MNPs 组合系统的联合毒性研究中, 大多研究发现会出现明显的异物聚集. 如 Zhang 等^[90]发现 CuNPs 与 CNT 之间形成聚集体, 会使 CuNPs 对微型藻类的毒性减弱; HemNPs 和 AgNPs 发生杂聚会降低 AgNPs 的毒性^[91]. 而 Huang 等^[92]关于 AgNPs 和赤铁矿 (HemNPs) 及 AgNPs 和 PsNPs 对两种淡水藻类的联合毒性研究中, 发现这几种 MNPs 呈良好的分散状态, 没有出现杂聚现象; 另外一项研究也发现 HemNPs 与 TiO₂ NPs 之间也不会形成聚集体^[93].

相比于二元系统, 三元 MNPs 混合物的生态毒性更加的复杂. Liu 等^[94]研究了 TiO₂ NPs、SiO₂ NPs 和 ZrO₂ NPs 对单细胞藻类的毒性, 通过二元和三元组合的比较研究, 结果表明, 三元组合体系显著提高了藻类线粒体的膜电位及细胞内活性氧的含量. 另外, 抗氧化酶 (超氧化物歧化酶 (SOD) 和过氧化氢酶 (CAT))、脂质过氧化产物及小分子代谢产物在三元组合体系下都增加了. 且三元组合体系可引发明显的氧化损伤, 比单一及二元系统表现出更强烈的氧化应激. 多元组合系统毒性增加的原因可能是 MNPs 种类和数量的增加, 不同 MNPs 同时存在会产生相互影响. 自然环境是一个复杂的系统, 包含不同类型的 MNPs, 单一类型 MNPs 的毒性研究结果可能无法反映其对环境的真实影响. 因此, 对不同 MNPs 组合系统的联合毒性研究具有至关重要的现实意义, 更能够了解 MNPs 在环境中的生态效应. 而目前关于不同 MNPs 组合系统的生态效应及其机制研究尚不全面, 特别是组合系统的毒性机制还有待于进一步研究.

5 人工纳米颗粒对藻类毒性机理 (Toxic mechanism of MNPs on algae)

大量研究表明 MNPs 对藻类具有毒性效应, 借助生物终端指标 (活性氧、膜损伤、抗氧化酶和叶绿素等) 和组学指标 (包括蛋白质组、基因组、转录组和代谢组), 能够有效地研究 MNPs 对藻类的毒性效应.

5.1 生物终端毒性指标

MNPs 暴露对藻类的毒性机制主要包括氧化应激、光催化效应、遮光效应、物理损伤及内化效应. 目前, MNPs 毒性的研究重点主要分为两个方面. 一是间接影响, 具体取决于它们的物理和化学特性, 包括遮光作用、聚集行为、溶解度等; 二是直接影响, MNPs 直接引起藻类细胞膜、结构和分子的改变. MNPs 对藻类的毒性效应主要受物理作用和氧化应激的影响^[95]. 积累的 MNPs 在细胞表面聚集, 不仅减少了光合作用的可用光, 而且会阻止养分的吸收. MNPs 暴露于微藻会刺激微藻细胞内过度积累 ROS, 从而导致氧化应激的发生. MNPs 存在条件下, ROS 的水平提高了 90%, 最终导致藻细胞发生氧化应激^[96]. 大量研究表明, 氧化应激是 MNPs 对藻类的主要毒性机制^[97]. MNPs 诱导的 ROS 积累与 MNPs 的剂量及藻类种类有关. 研究表明, 在 200—500 mg·L⁻¹ 的 MNPs 下诱导的 ROS 水平最高达 207%, 且 MNPs 暴露后, 铜绿微囊藻是最易感的藻类^[96].

MNPs 的吸收和内化是一个复杂的过程, 目前尚不清楚其吸收和内化的具体机制. MNPs 可能通过不同的途径内化, 一方面会受到细胞膜和细胞壁的作用, 另一方面可能通过内吞作用进入细胞. MNPs 的存在会刺激磷脂代谢且激活相关的酶, 而特定区域磷脂的减少是膜穿孔的驱动力, 因为这些磷脂是细胞膜的组成部分, 它们的缺乏会破坏细胞膜的完整性^[98]. 如 AgNPs 下调铜绿微囊藻中的磷脂代谢, 导致磷脂酰相关化合物 (如磷脂酰胆碱、磷脂酰乙醇胺和磷脂酰甘油) 减少, 从而影响细胞膜的

结构^[99]. 一些研究发现 MNPs 内在化之后细胞膜的结构并未发生改变, 这表明 MNPs 可能通过其他的途径(如通过运输载体蛋白和离子通道)进入细胞^[100]. 目前, 关于水生环境中 MNPs 的生物利用度和吸收机制的实验证据还远远不够, 需进一步完善.

光合作用是藻类存活和生长必不可少的过程, 叶绿素和光系统 2(PSII) 可用来表示藻类的生长和健康状况^[101]. MNPs 暴露后, 叶绿素 a 和 b 的含量降低, PSII 反应也受到抑制^[102]. 其中叶绿素含量的变化受 MNPs 表面修饰、MNPs 类型、MNPs 剂量和藻类种类的影响. 而 PSII 反应主要依赖于 MNPs 的剂量. 暴露于 MNPs 后, 叶绿素含量下降可能是由于 ROS 在叶绿体中的积累导致了色素-蛋白质复合物的脂蛋白比例变化^[48, 58]. 叶绿素含量降低会导致光化学反应的能量传导中断, 从而阻碍藻类的光合作用, 使藻细胞的密度降低. 而 Li 等的研究则表明, AuNPs(5 nm) 可以被藻类内在化, 提高类胡萝卜素的含量. 主要原因是 AuNPs 提高了 PSII 的电子传递速率, 且使 ROS 的产生量增多, 从而增强了类胡萝卜素的光合作用^[103]. 为应对 MNPs 的毒性, 藻类细胞会启动防御系统, 以保护生物体免受 ROS 干扰. 常见的清除 ROS 的主要抗氧化酶有超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化物酶(POD)、过氧化氢酶(CAT)、谷胱甘肽过氧化物酶(GPX)和谷胱甘肽转移酶(GST). 在 MNPs 暴露后, 抗氧化酶的活性增强, 从而降低 MNPs 对藻类的毒性. 如小球藻可以通过诱导抗氧化酶 SOD 和 POD 的产生, 从而有效地降低 AgNPs 的毒性^[104]. 但是当 ROS 的产生量超过它们的清除能力, 防御能力不足, 导致某些酶失活, 会生成丙二醛(MDA)并发生脂质过氧化反应. 而脂质过氧化作用会导致细胞膜通透性增加, 细胞膜的选择性、流动性和完整性降低, 甚至完全丧失^[105]. 总的来说, MNPs 的暴露会影响藻类的光合作用及损害藻类的细胞膜, 进而可能会进一步影响水生生态系统中营养级别更高的生物体的生长.

5.2 组学指标

对 MNPs 毒性的研究, 除了上述常规的生物终端指标外, 组学技术(蛋白质组学、基因组学、转录组学和代谢组学)是进一步了解 MNPs 毒性机制的关键. 在蛋白质组学方面, 转录和翻译的相关蛋白(如核糖体蛋白和延伸因子)的下调表明 MNPs 会阻碍蛋白质的翻译和折叠^[104]. Zhang 等^[62]通过蛋白质组学研究发现带负电的 AgNPs 能够特异性地调节与线粒体功能相关的蛋白质, 从而破坏了几种相关的代谢途径, 如与氧化磷酸化、氨基酸合成及能量代谢有关的代谢途径. 在基因组学方面, 与细胞分裂相关的电子传输链(如 *cox3*、*nad5* 和 *psaB*)、吸光蛋白(LHCA3,5,8、LHCB4,5)、二酰基甘油酰基转移酶和 PSII 反应蛋白(D1)下调^[8, 106-107]. 在光化学合成过程中, 光能向光合电子的转化率下降, 电子传输的速率随之下降, 从而降低了 NADPH 和 ATP 的合成速率, 最终会限制细胞的分裂. AgNPs 会抑制铜绿假单胞菌(PAO1)的生长, 诱导氧化应激使细胞膜损伤, 且抑制 PAO1 中与群体感应及金属外排相关的基因的表达, 但会促进甘油、氨基酸、红霉素等的过量生成^[9]. 在转录组学方面, 通过转录组分析, 发现 AgNPs 使参与运输、碱基代谢和能力产生的相关基因上调, 而参与运输和定位的基因下调^[10]. 应用全基因组测序和转录组发现, 莱茵衣藻中与光合作用(PSBP1)、钙转运(CHLREDRAFT_189266、CHLREDRAFT_187187、CHLREDRAFT_191203、CSE1)及谷胱甘肽代谢(CHLREDRAFT_167073)相关的基因会影响镉耐受性^[108]. 在代谢组学方面, MNPs 暴露减少了碳固定途径的代谢产物, 并且抑制了氨基酸、核苷酸和脂肪酸的合成, 从而抑制了藻类的代谢功能^[109]. 另外, 小球藻的代谢谱显示, 在碳纳米管存在下, 小球藻的代谢产物对 ROS 的产生具有促进作用^[110]. 代谢组学和蛋白质组学组合分析表明, 抑制碳水化合物、脂肪酸和氨基酸的代谢有利于 ROS 的产生^[7]. 通过代谢组学研究发现, MNPs 暴露于小球藻会使其代谢途径发生变化, 如与 CuO MPs 和 Cu²⁺相比, CuO NPs 暴露引起如下代谢途径变化: 叶绿素中间产物积累、膜脂重塑、谷胱甘肽代谢紊乱及渗透调节物质的积累^[60]. 且 MNPs 暴露对脂肪酸氧化具有特异的破坏模式, 藻细胞的膜流动性可能由于颗粒的附着而特异性地降低. 目前, 代谢组学的研究使得在 MNPs 存在下能够更早的发现 ROS. Hu 等人认为代谢产物可能会成为快速识别和检测 ROS 的生物标志^[51].

蛋白质组学、基因组学、转录组学和代谢组学结果表明, MNPs 暴露主要抑制与细胞增殖、光合作用及脂质生物合成有关的基因表达. 然而, 当前并没有系统化的组学研究, 并不能根据不同组学方面得到的结果来整体评估细胞的状态. 因此, 进一步理解生物标志物及其信号传导途径对于控制 MNPs 的藻毒性至关重要. 此外, 组学分析表明 MNPs 暴露时, 微型藻类具有修复机制. 如 0.01—0.1 mg·L⁻¹ 的

AgNPs 促进了小球藻的生长^[97]。5 mg·L⁻¹ 的 Fe₂O₃ NPs 不仅促进了绿藻的生长, 而且提高了不饱和脂肪酸及脂质的含量^[111]。由此说明, 低剂量的 MNPs 可能会促进藻类的生长。鉴于 MNPs 暴露对藻类影响的复杂性和多样性, 我们有必要进一步深入的研究, 以更准确、更全面的了解 MNPs 对藻类的毒性效应及其毒性机制。

6 结果与展望(Results and perspectives)

随着 MNPs 的广泛应用, 其在环境中的迁移转化及其生态效应方面的研究成为当务之急。近年来, MNPs 的相关研究已取得了巨大进步, 如在 MNPs 的转化、生物利用度和毒性机理方面都有明显的发展。但由于纳米颗粒的多样性和生态系统的复杂性, MNPs 的致毒机理及 MNPs 与其他污染物的相互影响等方面还不清楚。相关研究建议从以下 4 个方面进一步开展。

(1) 目前的相关研究大都是在超环境水平下进行的, 研究中 MNPs 的暴露浓度很高, 且暴露时间短, 多为急性实验, 还没有确切的关于低浓度 MNPs 长期暴露下可能影响的描述, 在不断变化的复杂环境中, 低浓度 MNPs 的分布及迁移转化机理的研究仍是一个挑战。

(2) 自然环境是个复杂的系统, MNPs 与共存污染物(如重金属和有机污染物)相互作用, 会影响它们的环境行为和毒性。另外, 不同的 MNPs 共同暴露也会改变它们对藻类的毒性效应, 多元 MNPs 组合系统对藻类的毒性大多为加成作用, 小部分为协同作用和拮抗作用。为了更好地了解真实环境中 MNPs 对藻类的毒性效应, 应加强多元 MNPs 组合体系对藻类毒性效应及毒性机制的研究。且随着更复杂的新型复合纳米材料和产品的开发与使用, 纳米技术有待于进一步发展和创新。

(3) 氧化应激被认为是 MNPs 对藻类的主要毒性机制, 而毒性作用效果主要取决于 MNPs 的类型和剂量。通过生物终端指标和组学指标可以有效地解释 MNPs 的毒性机制。但是, 关于 MNPs 对藻类的毒性机制目前还没有系统全面的解释, 有待于进一步研究。且在 MNPs 暴露期间藻类会发生自我修复, 有必要了解这种响应机制, 从而更深入的理解 MNPs 与藻类之间的相互作用。

(4) MNPs 在水环境中的迁移转化会影响 MNPs 的生态效应, 应建立一套 MNPs 在环境中迁移转化的模型, 通过模型研究 MNPs 的环境行为, 进而分析 MNPs 对不同生物体的毒性情况。另外, 需要完善及标准化 MNPs 的毒理学测定和研究方法, 相关检测仪器的缺乏会使很多研究无法开展, 开发相关的检测仪器有利于更好地认识 MNPs 的环境行为及生态效应, 促进 MNPs 的毒理学研究及 MNPs 可持续发展。

参考文献 (References)

- [1] KELLER A A, LAZAREVA A. Predicted releases of engineered nanomaterials: From global to regional to local [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2013, 1(1): 65-70.
- [2] SERVICE R F. American chemical society meeting: nanomaterials show signs of toxicity [J]. *Science*, 2003, 300(5617): 243-243.
- [3] BRUMFIEL G. Nanotechnology: A little knowledge [J]. *Nature*, 2003, 424(6946): 246-248.
- [4] WANG S S, LV J T, MA J Y, et al. Cellular internalization and intracellular biotransformation of silver nanoparticles in *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Nanotoxicology*, 2016, 10(8): 1129-1135.
- [5] OUKARROUM A, ZAIDI W, SAMADANI M, et al. Toxicity of nickel oxide nanoparticles on a freshwater green algal strain of *Chlorella vulgaris* [J]. *BioMed Research International*, 2017, 2017: 1-8.
- [6] ASHAUER R, O'CONNOR I, ESCHER B I. Toxic mixtures in time—the sequence makes the poison [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(5): 3084-3092.
- [7] OUYANG S H, ZHOU Q X, ZENG H, et al. Natural nanocolloids mediate the phytotoxicity of graphene oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(8): 4865-4875.
- [8] HUANG J, CHENG J P, YI J. Impact of silver nanoparticles on marine diatom *Skeletonema costatum* [J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2016, 36(10): 1343-1354.
- [9] LU J, ZHANG S, GAO S H, et al. New insights of the bacterial response to exposure of differently sized silver nanomaterials [J]. *Water Research*, 2020, 169: 115205.
- [10] BARROS D, PRADHAN A, PASCOAL C, et al. Transcriptomics reveals the action mechanisms and cellular targets of citrate-coated silver nanoparticles in a ubiquitous aquatic fungus [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268: 115913.
- [11] LEAD J R, BATLEY G E, ALVAREZ P J J, et al. Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects [J].

- [Environmental Toxicology and Chemistry](#), 2012, 31(12): 2893-2096.
- [12] THOMAS N, KUMAR M, PALMISANO G, et al. Antiscaling 3D printed feed spacers via facile nanoparticle coating for membrane distillation [J]. [Water Research](#), 2021, 189: 116649.
- [13] MORADI F, SEDAGHAT S, MORADI O, et al. Review on green nano-biosynthesis of silver nanoparticles and their biological activities: With an emphasis on medicinal plants [J]. [Inorganic and Nano-Metal Chemistry](#), 2021, 51(1): 133-142.
- [14] KOOK J K, PHUNG V D, KOH D Y, et al. Facile synthesis of boronic acid-functionalized magnetic nanoparticles for efficient dopamine extraction [J]. [Nano Convergence](#), 2019, 6(1): 30.
- [15] BANIHASHEM S, NIKPOUR NEZHATI M N, PANAHI H A, et al. Synthesis of novel chitosan-g-PNVCL nanofibers coated with gold-gold sulfide nanoparticles for controlled release of cisplatin and treatment of MCF-7 breast cancer [J]. [International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials](#), 2020, 69(18): 1197-1208.
- [16] VANCE M E, KUIKEN T, VEJERANO E P, et al. Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory [J]. [Beilstein Journal of Nanotechnology](#), 2015, 6: 1769-1780.
- [17] BRATAN S, INSHAKOVA E, INSHAKOV O, et al. World market for nanomaterials: Structure and trends [J]. [MATEC Web of Conferences](#), 2017, 129: 02013.
- [18] LEAD J R, BATLEY G E, ALVAREZ P J J, et al. Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects—An updated review [J]. [Environmental Toxicology and Chemistry](#), 2018, 37(8): 2029-2063.
- [19] TURAN N B, ERKAN H S, ENGIN G O, et al. Nanoparticles in the aquatic environment: Usage, properties, transformation and toxicity—A review [J]. [Process Safety and Environmental Protection](#), 2019, 130: 238-249.
- [20] ESPINASSE B P, GEITNER N K, SCHIERZ A, et al. Comparative persistence of engineered nanoparticles in a complex aquatic ecosystem [J]. [Environmental Science & Technology](#), 2018, 52(7): 4072-4078.
- [21] EVARISTE L, MOTTIER A, LAGIER L, et al. Assessment of graphene oxide ecotoxicity at several trophic levels using aquatic microcosms [J]. [Carbon](#), 2020, 156: 261-271.
- [22] GATOO M A, NASEEM S, ARFAT M Y, et al. Physicochemical properties of nanomaterials: implication in associated toxic manifestations [J]. [BioMed Research International](#), 2014, 2014: 498420.
- [23] ANGEL B M, VALLOTTON P, APTE S C. On the mechanism of nanoparticulate CeO₂ toxicity to freshwater algae [J]. [Aquatic Toxicology](#), 2015, 168: 90-97.
- [24] CARLSON C, HUSSAIN S M, SCHRAND A M, et al. Unique cellular interaction of silver nanoparticles: size-dependent generation of reactive oxygen species [J]. [The Journal of Physical Chemistry B](#), 2008, 112(43): 13608-13619.
- [25] IVASK A, KURVET I, KASEMETS K, et al. Size-dependent toxicity of silver nanoparticles to bacteria, yeast, algae, crustaceans and mammalian cells in vitro [J]. [PLoS One](#), 2014, 9(7): e102108.
- [26] KALMAN J, PAUL K B, KHAN F R, et al. Characterisation of bioaccumulation dynamics of three differently coated silver nanoparticles and aqueous silver in a simple freshwater food chain [J]. [Environmental Chemistry](#), 2015, 12(6): 662-672.
- [27] FOROOZANDEH P, AZIZ A A. Insight into cellular uptake and intracellular trafficking of nanoparticles [J]. [Nanoscale Research Letters](#), 2018, 13(1): 339.
- [28] ZAMANI H, MORADSHAHI A, JAHROMI H D, et al. Influence of PbS nanoparticle polymer coating on their aggregation behavior and toxicity to the green algae *Dunaliella salina* [J]. [Aquatic Toxicology](#), 2014, 154: 176-183.
- [29] YUE Y, LI X M, SIGG L, et al. Interaction of silver nanoparticles with algae and fish cells: a side by side comparison [J]. [Journal of Nanobiotechnology](#), 2017, 15(1): 1-11.
- [30] KOSAK NEE ROHDER L A, BRANDT T, SIGG L, et al. Uptake and effects of cerium(III) and cerium oxide nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. [Aquatic Toxicology](#), 2018, 197: 41-46.
- [31] SCHIAVO S, OLIVIERO M, MIGLIETTA M, et al. Genotoxic and cytotoxic effects of ZnO nanoparticles for *Dunaliella tertiolecta* and comparison with SiO₂ and TiO₂ effects at population growth inhibition levels [J]. [Science of the Total Environment](#), 2016, 550: 619-627.
- [32] PHAM T L. Effect of silver nanoparticles on tropical freshwater and marine microalgae [J]. [Journal of Chemistry](#), 2019, 2019: 1-7.
- [33] BUNDSCHUH M, SEITZ F, ROSENFELDT R R, et al. Effects of nanoparticles in fresh waters: Risks, mechanisms and interactions [J]. [Freshwater Biology](#), 2016, 61(12): 2185-2196.
- [34] 王震宇, 赵建, 李娜, 等. 人工纳米颗粒对水生生物的毒性效应及其机制研究进展 [J]. [环境科学](#), 2010, 31(6): 1409-1418.
WANG Z Y, ZHAO J, LI N, et al. Review of ecotoxicity and mechanism of engineered nanoparticles to aquatic organisms [J]. [Environmental Science](#), 2010, 31(6): 1409-1418 (in Chinese).
- [35] VALE G, FRANCO C, DINIZ M S, et al. Bioavailability of cadmium and biochemical responses on the freshwater bivalve *Corbicula fluminea*—the role of TiO₂ nanoparticles [J]. [Ecotoxicology and Environmental Safety](#), 2014, 109: 161-168.
- [36] SON J, VAVRA J, FORBES V E. Effects of water quality parameters on agglomeration and dissolution of copper oxide nanoparticles (CuO-NPs) using a central composite circumscribed design [J]. [Science of the Total Environment](#), 2015, 521-522: 183-190.
- [37] ADELEYE A S, KELLER A A. Interactions between algal extracellular polymeric substances and commercial TiO₂ nanoparticles in aqueous media [J]. [Environmental Science & Technology](#), 2016, 50(22): 12258-12265.

- [38] ZHOU C, VITIELLO V, PELLEGRINI D, et al. Toxicological effects of CdSe/ZnS quantum dots on marine planktonic organisms [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 123: 26-31.
- [39] BOOTH A, STORSETH T, ALTIN D, et al. Freshwater dispersion stability of PAA-stabilised cerium oxide nanoparticles and toxicity towards *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 596-605.
- [40] KROLL A, BEHRA R, KAEGI R, et al. Extracellular polymeric substances (EPS) of freshwater biofilms stabilize and modify CeO₂ and Ag nanoparticles [J]. *Plos One*, 2014, 9(10): e110709. doi: [10.1371/journal.pone.0110709](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0110709).
- [41] MORELLI E, GABELLIERI E, BONOMINI A, et al. TiO₂ nanoparticles in seawater: aggregation and interactions with the green alga *Dunaliella tertiolecta* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 148: 184-193.
- [42] VERNEUIL L, SILVESTRE J, MOUCHET F, et al. Multi-walled carbon nanotubes, natural organic matter, and the benthic diatom *Nitzschia Palea*: "A sticky story" [J]. *Nanotoxicology*, 2015, 9(2): 219-229.
- [43] NOLTE T M, HARTMANN N B, KLEIJN J M, et al. The toxicity of plastic nanoparticles to green algae as influenced by surface modification, medium hardness and cellular adsorption [J]. *Aquatic Toxicology*, 2017, 183: 11-20.
- [44] GOSWAMI L, KIM K H, DEEP A, et al. Engineered nano particles: Nature, behavior, and effect on the environment [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 196: 297-315.
- [45] 范功端, 陈薇, 郑小梅, 等. 纳米材料对藻细胞毒性效应及致毒机理 [J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(2): 23-33.
FAN G D, CHEN W, ZHENG X M, et al. The cytotoxic effects of nanomaterials on algae and its mechanisms [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(2): 23-33 (in Chinese).
- [46] SENDRA M, YESTE M P, GATICA J M, et al. Direct and indirect effects of silver nanoparticles on freshwater and marine microalgae (*Chlamydomonas reinhardtii* and *Phaeodactylum tricoratum*) [J]. *Chemosphere*, 2017, 179: 279-289.
- [47] CHEN X J, LU R R, LIU P, et al. Effects of nano-TiO₂ on *Chlamydomonas reinhardtii* cell surface under UV, natural light conditions [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2017, 32(1): 217-222.
- [48] DU S T, ZHANG P, ZHANG R R, et al. Reduced graphene oxide induces cytotoxicity and inhibits photosynthetic performance of the green alga *Scenedesmus obliquus* [J]. *Chemosphere*, 2016, 164: 499-507.
- [49] MALINA T, MARŠÁLKOVÁ E, HOLÁ K, et al. Toxicity of graphene oxide against algae and cyanobacteria: Nanoblade-morphology-induced mechanical injury and self-protection mechanism [J]. *Carbon*, 2019, 155: 386-396.
- [50] ZHAO J, CAO X S, WANG Z Y, et al. Mechanistic understanding toward the toxicity of graphene-family materials to freshwater algae [J]. *Water Research*, 2017, 111: 18-27.
- [51] HU X G, OUYANG S H, MU L, et al. Effects of graphene oxide and oxidized carbon nanotubes on the cellular division, microstructure, uptake, oxidative stress, and metabolic profiles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(18): 10825-10833.
- [52] TAO X J, YU Y X, FORTNER J D, et al. Effects of aqueous stable fullerene nanocrystal (nC₆₀) on *Scenedesmus obliquus*: Evaluation of the sub-lethal photosynthetic responses and inhibition mechanism [J]. *Chemosphere*, 2015, 122: 162-167.
- [53] PONTE S, MOORE E A, BORDER C T, et al. Fullerene toxicity in the benthos with implications for freshwater ecosystem services [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 687: 451-459.
- [54] INDEGLIA P A, GEORGIEVA A T, KRISHNA V B, et al. Toxicity of functionalized fullerene and fullerene synthesis chemicals [J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 1-9.
- [55] ZHANG L Q, LEI C, YANG K, et al. Cellular response of *Chlorella pyrenoidosa* to oxidized multi-walled carbon nanotubes [J]. *Environmental Science: Nano*, 2018, 5(10): 2415-2425.
- [56] THAKKAR M, MITRA S, WEI L P. Effect on growth, photosynthesis, and oxidative stress of single walled carbon nanotubes exposure to marine Alga *Dunaliella tertiolecta* [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2016: 2016: 1-9.
- [57] JIA K, SUN C L, WANG Y L, et al. Effect of TiO₂ nanoparticles and multiwall carbon nanotubes on the freshwater diatom *Nitzschia frustulum*: Evaluation of growth, cellular components and morphology [J]. *Chemistry and Ecology*, 2019, 35(1): 69-85.
- [58] LI F M, LIANG Z, ZHENG X, et al. Toxicity of nano-TiO₂ on algae and the site of reactive oxygen species production [J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, 158: 1-13.
- [59] KO K S, KOH D C, KONG I C. Toxicity evaluation of individual and mixtures of nanoparticles based on algal chlorophyll content and cell count [J]. *Materials*, 2018, 11(1): 121.
- [60] WANG L, HUANG X L, SUN W L, et al. A global metabolomic insight into the oxidative stress and membrane damage of copper oxide nanoparticles and microparticles on microalga *Chlorella vulgaris* [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113647.
- [61] ANUSHA L. Inhibition effects of cobalt nano particles against fresh water algal blooms caused by *Microcystis* and *Oscillatoria* [J]. *American Journal of Applied Scientific Research*, 2017, 3(4): 26.
- [62] ZHANG J L, SHEN L, XIANG Q Q, et al. Proteomics reveals surface electrical property-dependent toxic mechanisms of silver nanoparticles in *Chlorella vulgaris* [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265: 114743.
- [63] DEDMAN C J, NEWSON G C, DAVIES G L, et al. Mechanisms of silver nanoparticle toxicity on the marine cyanobacterium *Prochlorococcus* under environmentally-relevant conditions [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 747: 141229.
- [64] YAN Z Y, CHEN J, XIAO A, et al. Effects of representative quantum dots on microorganisms and phytoplankton: A comparative

- study [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(129): 106406-106412.
- [65] XIAO A, WANG C, CHEN J, et al. Carbon and metal quantum dots toxicity on the microalgae *Chlorella pyrenoidosa* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 133: 211-217.
- [66] DOMINGOS R F, SIMON D F, HAUSER C, et al. Bioaccumulation and effects of CdTe/CdS quantum dots on *Chlamydomonas reinhardtii* - nanoparticles or the free ions? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(18): 7664-7669.
- [67] BHATTACHARYA P, LIN S J, TURNER J P, et al. Physical adsorption of charged plastic nanoparticles affects algal photosynthesis [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(39): 16556-16561.
- [68] 许志珍, 赵鹏, 张元宝, 等. 人工纳米材料对典型生物的毒性效应研究进展 [J]. *安全与环境学报*, 2017, 17(2): 786-792.
XU Z Z, ZHAO P, ZHANG Y B, et al. Research progress review in the toxic effects of the engineering nanomaterials on the typical organisms [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, 17(2): 786-792(in Chinese).
- [69] YANG W W, MIAO A J, YANG L Y. Cd²⁺ Toxicity to a green alga *Chlamydomonas reinhardtii* as influenced by its adsorption on TiO₂ engineered nanoparticles [J]. *PLoS One*, 2012, 7(3): e32300.
- [70] SU Y, YAN X M, PU Y B, et al. Risks of single-walled carbon nanotubes acting as contaminants-carriers: potential release of phenanthrene in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(9): 4704-4710.
- [71] QU R J, WANG X H, WANG Z Y, et al. Metal accumulation and antioxidant defenses in the freshwater fish *Carassius auratus* in response to single and combined exposure to cadmium and hydroxylated multi-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 275: 89-98.
- [72] LAMMEL T, BOISSEAU P, NAVAS J M. Potentiating effect of graphene nanomaterials on aromatic environmental pollutant-induced cytochrome P450 1A expression in the topminnow fish hepatoma cell line PLHC-1 [J]. *Environmental Toxicology*, 2015, 30(10): 1192-1204.
- [73] CHEN Q Q, YIN D Q, HU X L, et al. The effect of nC₆₀ on tissue distribution of ibuprofen in *Cyprinus carpio* [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 496: 453-460.
- [74] HARTMANN N B, von der KAMMER F, HOFMANN T, et al. Algal testing of titanium dioxide nanoparticles—testing considerations, inhibitory effects and modification of cadmium bioavailability [J]. *Toxicology*, 2010, 269(2-3): 190-197.
- [75] DALAI S, PAKRASHI S, BHUVANESHWARI M, et al. Toxic effect of Cr(VI) in presence of n-TiO₂ and n-Al₂O₃ particles towards freshwater microalgae [J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, 146: 28-37.
- [76] CHEN J Y, QIAN Y, LI H R, et al. The reduced bioavailability of copper by nano-TiO₂ attenuates the toxicity to *Microcystis aeruginosa* [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(16): 12407-12414.
- [77] TANG Y L, LI S Y, QIAO J L, et al. Synergistic effects of nano-sized titanium dioxide and zinc on the photosynthetic capacity and survival of *Anabaena* sp [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, 14(7): 14395-14407.
- [78] TANG Y L, TIAN J L, LI S Y, et al. Combined effects of graphene oxide and Cd on the photosynthetic capacity and survival of *Microcystis aeruginosa* [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 532: 154-161.
- [79] ZHANG L Q, LEI C, CHEN J J, et al. Effect of natural and synthetic surface coatings on the toxicity of multiwalled carbon nanotubes toward green algae [J]. *Carbon*, 2015, 83: 198-207.
- [80] LIU N, WANG Y P, GE F, et al. Antagonistic effect of nano-ZnO and cetyltrimethyl ammonium chloride on the growth of *Chlorella vulgaris*: Dissolution and accumulation of nano-ZnO [J]. *Chemosphere*, 2018, 196: 566-574.
- [81] 陈昊喆. 纳米ZnO/十二烷基苯磺酸钠复合污染体系对小球藻生长的影响[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2018.
CHEN H Z. The joint effect of binary mixtures of nano-ZnO and sodium dodecyl benzene sulfonate on the growth of *Chlorella vulgaris*[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2018 (in Chinese).
- [82] EVERETT W N, CHERN C, SUN D Z, et al. Phosphate-enhanced cytotoxicity of zinc oxide nanoparticles and agglomerates [J]. *Toxicology Letters*, 2014, 225(1): 177-184.
- [83] ISWARYA V, JOHNSON J B, PARASHAR A, et al. Modulatory effects of Zn²⁺ ions on the toxicity of citrate- and PVP-capped gold nanoparticles towards freshwater algae, *Scenedesmus obliquus* [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(4): 3790-3801.
- [84] LI L, FERNANDEZ-CRUZ M L, CONNOLLY M, et al. The potentiation effect makes the difference: non-toxic concentrations of ZnO nanoparticles enhance Cu nanoparticle toxicity in vitro [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 253-260.
- [85] YE N, WANG Z, FANG H, et al. Combined ecotoxicity of binary zinc oxide and copper oxide nanoparticles to *Scenedesmus obliquus* [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2017, 52(6): 555-560.
- [86] YE N, WANG Z, WANG S, et al. Toxicity of mixtures of zinc oxide and graphene oxide nanoparticles to aquatic organisms of different trophic level: Particles outperform dissolved ions [J]. *Nanotoxicology*, 2018, 12(5): 423-438.
- [87] TONG T Z, WILKE C M, WU J S, et al. Combined Toxicity of Nano-ZnO and Nano-TiO₂: from single to multinanomaterial systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(13): 8113-8123.
- [88] WILKE C M, TONG T Z, GAILLARD J F, et al. Attenuation of microbial stress due to nano-Ag and nano-TiO₂ interactions under dark conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(20): 11302-11310.
- [89] WILKE C M, WUNDERLICH B, GAILLARD J F, et al. Synergistic bacterial stress results from exposure to nano-Ag and nano-TiO₂

- mixtures under light in environmental media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5): 3185-3194.
- [90] ZHANG C, CHEN X H, TAN L J, et al. Combined toxicities of copper nanoparticles with carbon nanotubes on marine microalgae *Skeletonema costatum* [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(13): 13127-13133.
- [91] HUYNH K A, MCCAFFERY J M, CHEN K L. Heteroaggregation reduces antimicrobial activity of silver nanoparticles: Evidence for nanoparticle-cell proximity effects [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, 1(9): 361-366.
- [92] HUANG B, WEI Z B, YANG L Y, et al. Combined toxicity of silver nanoparticles with hematite or plastic nanoparticles toward two freshwater algae [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(7): 3871-3879.
- [93] HUANG B, YAN S, XIAO L, et al. Label-free imaging of nanoparticle uptake competition in single cells by hyperspectral stimulated raman scattering [J]. *Small*, 2018, 14(10): 1703246.
- [94] LIU Y H, WANG S, WANG Z, et al. TiO₂, SiO₂ and ZrO₂ nanoparticles synergistically provoke cellular oxidative damage in freshwater microalgae [J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2018, 8(2): 95.
- [95] QUIGG A, CHIN W C, CHEN C S, et al. Direct and indirect toxic effects of engineered nanoparticles on algae: role of natural organic matter [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1(7): 686-702.
- [96] CHEN F R, XIAO Z G, YUE L, et al. Algae response to engineered nanoparticles: current understanding, mechanisms and implications [J]. *Environmental Science-Nano*, 2019, 6(4): 1026-1042.
- [97] von MOOS N, SLAVEYKOVA V I. Oxidative stress induced by inorganic nanoparticles in bacteria and aquatic microalgae—state of the art and knowledge gaps [J]. *Nanotoxicology*, 2014, 8(6): 605-630.
- [98] DUAN G X, ZHANG Y Z, LUAN B Q, et al. Graphene-induced pore formation on cell membranes [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 42767.
- [99] ZHANG J L, ZHOU Z P, PEI Y, et al. Metabolic profiling of silver nanoparticle toxicity in *Microcystis aeruginosa* [J]. *Environmental Science: Nano*, 2018, 5(11): 2519-2530.
- [100] GRZELCZAK M P, DANKS S P, KLIPP R C, et al. Ion transport across biological membranes by carborane-capped gold nanoparticles [J]. *Acs Nano*, 2017, 11(12): 12492-12499.
- [101] SENDRA M, BLASCO J, ARAUJO C V M. Is the cell wall of marine phytoplankton a protective barrier or a nanoparticle interaction site? Toxicological responses of *Chlorella autotrophica* and *Dunaliella salina* to Ag and CeO₂ nanoparticles [J]. *Ecological Indicators*, 2018, 95: 1053-1067.
- [102] NGUYEN M K, MOON J Y, LEE Y C. Microalgal ecotoxicity of nanoparticles: An updated review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 201: 110781.
- [103] LI X J, SUN H, MAO X M, et al. Enhanced photosynthesis of carotenoids in microalgae driven by light-harvesting gold nanoparticles [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(20): 7600-7608.
- [104] QIAN H F, ZHU K, LU H P, et al. Contrasting silver nanoparticle toxicity and detoxification strategies in *Microcystis aeruginosa* and *Chlorella vulgaris*: New insights from proteomic and physiological analyses [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 572: 1213-1221.
- [105] LEI C, ZHANG L Q, YANG K, et al. Toxicity of iron-based nanoparticles to green algae: Effects of particle size, crystal phase, oxidation state and environmental aging [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 505-512.
- [106] TAYLOR N S, MERRIFIELD R, WILLIAMS T D, et al. Molecular toxicity of cerium oxide nanoparticles to the freshwater alga *Chlamydomonas reinhardtii* is associated with supra-environmental exposure concentrations [J]. *Nanotoxicology*, 2016, 10(1): 32-41.
- [107] MIDDEPOGU A, HOU J, GAO X, et al. Effect and mechanism of TiO₂ nanoparticles on the photosynthesis of *Chlorella pyrenoidosa* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 161: 497-506.
- [108] YU Z, ZHANG T, ZHU Y. Whole-genome re-sequencing and transcriptome reveal cadmium tolerance related genes and pathways in *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 191: 110231.
- [109] TAYLOR C, MATZKE M, KROLL A, et al. Toxic interactions of different silver forms with freshwater green algae and cyanobacteria and their effects on mechanistic endpoints and the production of extracellular polymeric substances [J]. *Environmental Science-Nano*, 2016, 3(2): 396-408.
- [110] von MOOS N, BOWEN P, SLAVEYKOVA V I. Bioavailability of inorganic nanoparticles to planktonic bacteria and aquatic microalgae in freshwater [J]. *Environmental Science: Nano*, 2014, 1(3): 214-232.
- [111] HE M L, YAN Y Q, PEI F, et al. Improvement on lipid production by *Scenedesmus obliquus* triggered by low dose exposure to nanoparticles [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 15526.