

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021112302

韩泽蓉, 缪爱军. 金属纳米颗粒的环境行为及其与藻类的相互作用概述[J]. 环境化学, 2023, 42(5): 1466-1483.

HAN Zerong, MIAO Aijun. Environmental behavior of metal nanoparticles and their interactions with planktonic algae: A review[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (5): 1466-1483.

金属纳米颗粒的环境行为及其与藻类的相互作用概述*

韩泽蓉 缪爱军**

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210023)

摘要 金属纳米颗粒在各领域的应用日益广泛, 可通过多种途径进入环境, 并在水生生态系统中积累. 因此关于其进入水环境后的行为及与水中初级生产者—藻类相互作用的研究至关重要. 金属纳米颗粒在水中会发生团聚、沉降、溶解、硫化反应及光化学反应等, 这些行为受到自身理化性质(大小、形状、表面电荷、晶体结构、化学组成等)和环境因素(pH、离子强度、阳离子价态等)的影响, 进而改变金属纳米颗粒在藻类表面的吸附聚集和可能的吸收累积. 金属纳米颗粒还可能影响藻类光合作用, 引起氧化应激、甚至造成藻类的凋亡. 同时, 与金属纳米颗粒共存的其它污染物及天然有机质也可能改变金属纳米颗粒的行为、生物吸附、生物累积和生物效应. 相应地, 藻类在面对金属纳米颗粒胁迫时也会启动自我防御机制. 尽管如此, 真实环境中金属纳米颗粒与藻类的相互作用及分子机制仍有待进一步研究.

关键词 金属纳米颗粒, 藻类, 环境行为, 生物累积, 毒性.

Environmental behavior of metal nanoparticles and their interactions with planktonic algae: A review

HAN Zerong MIAO Aijun**

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract Metallic nanoparticles (MNPs) have been widely used in various fields. They can enter the environment through a variety of ways and accumulate in aquatic ecosystems. Researches on their behavior and interactions with planktonic algae, the important primary producers in the aquatic environment, are important. Once MNPs enter aquatic environment, they will undergo aggregation, settlement, dissolution, sulfidation, and photochemical reactions. The behavior of MNPs is affected by their own physicochemical properties (e.g., size, shape, surface charge, crystal structure and chemical composition) and environmental factors (e.g., pH, ionic strength, cation valence, etc.), which in turn changes the adsorption of MNPs on algal surface, as well as possible absorption and accumulation. MNPs may also affect algal photosynthesis, induce oxidative stress, and even cause algal apoptosis. At the same time, other pollutants and natural organic matter coexisting with MNPs

2021年11月23日收稿(Received: November 23, 2021).

* 国家自然科学基金(21822605, 22176093)和中央高校基本科研业务费专项资金(2022300303)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(21822605, 22176093) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2022300303).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 025-89680255, E-mail: miaoj@nju.edu.cn

may change the behavior, biosorption, bioaccumulation and biological effects of MNPs. Correspondingly, algae will also activate self-defense mechanisms when facing the stress of MNPs. Nevertheless, interactions between MNPs and algae in the real environment and the molecular mechanism underlying the above interactions still need to be studied in the future.

Keywords metallic nanoparticles, algae, environmental behavior, bioaccumulation, toxicity.

纳米材料通常被定义为外部尺寸或内部结构单元至少在一维尺度上小于 100 nm 的材料,包括纳米颗粒(nanoparticles, NPs)、纳米纤维、纳米管、纳米复合材料和纳米结构材料等^[1-2]。其中纳米颗粒是至少在二维尺度上直径小于 100 nm 的颗粒,因其纳米尺寸而具有较大的比表面积和其它一些独特的物理化学性质^[3]。金属纳米颗粒(metallic nanoparticles, MNPs)是含有金属元素的纳米颗粒^[4],主要包括单质金属纳米颗粒、金属氧化物纳米颗粒、量子点(Quantum dots, QD)等,如纳米银(Ag NPs)^[1,5]、纳米金(Au NPs)^[5-6]、纳米零价铁(nZVI)^[5]、纳米氧化锌(ZnO NPs)、纳米二氧化钛(TiO₂ NPs)^[5]、CdSe/ZnS QD^[7]等。

随着纳米技术的飞速发展,金属纳米颗粒在汽车制造、生物医学、化妆品生产、国防安全和能源制备等领域的应用日益广泛^[2]。如 TiO₂ NPs 作为一种光催化剂,已被用在太阳能电池、油漆和涂料中^[5];具有较强紫外线阻断能力的 ZnO NPs、TiO₂ NPs 常被添加在防晒剂、化妆品中^[5,8],而 Fe₂O₃ NPs 被广泛应用于水处理、气体传感、医学研究和催化领域^[9-10];CeO₂ NPs 可用于眼科疾病的分子治疗^[11],还可加入到生物柴油中起到催化、提高燃烧效率的作用,从而改善整体燃烧质量、降低制动比油耗、减少有害气体排放^[12];Au NPs 生物相容性较好,在生物医学方面可以用于成像、肿瘤的诊断以及作为靶向治疗的药物运输载体^[6];贵金属纳米催化剂在氧化还原反应、析氧反应、析氢反应等方面都表现出了优异的性能^[13];一些贵金属纳米颗粒(钯、银等)可用于改善固体储氢材料的性能^[14]。另外,有的纳米材料表面覆盖了具有不同功能的分子^[6],或通过纳米颗粒形状的控制和核-壳形态的结构设计进一步调节纳米催化剂的表面能,从而使纳米颗粒具有独特的催化活性和选择性^[15-16]。

近年来,纳米技术产品及应用的全球市场价值不断攀升,纳米材料的产量不断增长^[2,17]。MNPs 在生产及使用过程中可通过多种途径进入水环境,在其中迁移、积累。譬如工业生产过程产生的含 MNPs 废水会排放到河流、湖泊、河口、沿海水域等^[18-20];在水处理及环境修复过程中使用的纳米颗粒也可能排放到水环境中。这会导致水环境中纳米颗粒的暴露风险增加。目前,许多文献都阐述了 MNPs 在水环境中的行为^[5,17,21-26]、生物累积^[26-28]和毒性效应^[2,20,26,29-30]等。以 TiO₂ NPs 为例,Nam 等^[27]的研究表明 TiO₂ NPs 在水环境中会因发生一定程度的团聚而沉降到沉积物中,其团聚过程受到溶解性有机质、离子强度、zeta 电位及 pH 等因素的影响,而沉积物中的 TiO₂ NPs 主要聚集在底栖生物膜中,悬浮在水体中的 TiO₂ NPs 则主要附着于浮游型微生物上,TiO₂ NPs 还会通过食物链在不同营养级之间传递,也可能发生生物放大;此外,Chen 等^[31]的研究发现同为锐钛矿结构的 TiO₂ NPs 对蛋白核小球藻(*Chlorella pyrenoidosa*)的急性毒性作用随 TiO₂ NPs 粒径的增加而降低;Zhu 等^[32]的研究表明粒径相同(50—60 nm)时,晶体结构为锐钛矿结构的 TiO₂ NPs 能够比金红石结构的 TiO₂ NPs 引起更多的氧化损伤。

藻类作为水生生态系统中的初级生产者,是水生食物链的关键环节,亦是自然界营养循环的重要参与者^[33]。因此,了解 MNPs 在水环境中的行为及其与藻类间的相互作用机制对厘清 MNPs 的生态风险至关重要。本文关注的藻类既包括原核藻类(如蓝藻门的藻类),也包括真核藻类(如绿藻门、硅藻门的藻类);既有浮游生活的藻类,也有固着在岩石等生长基质上的藻类(如红藻门的藻类)。

本文的主要内容包括:(1) MNPs 在水中的环境行为;(2) MNPs 与藻类之间的相互作用,包括 MNPs 在藻类表面的吸附、在藻类细胞中的累积、对藻类的毒性效应、与水中其它污染物及天然有机质(natural organic matter, NOM)对藻类的共同作用以及 MNPs 胁迫下藻类的自我防御机制,如图 1 所示。

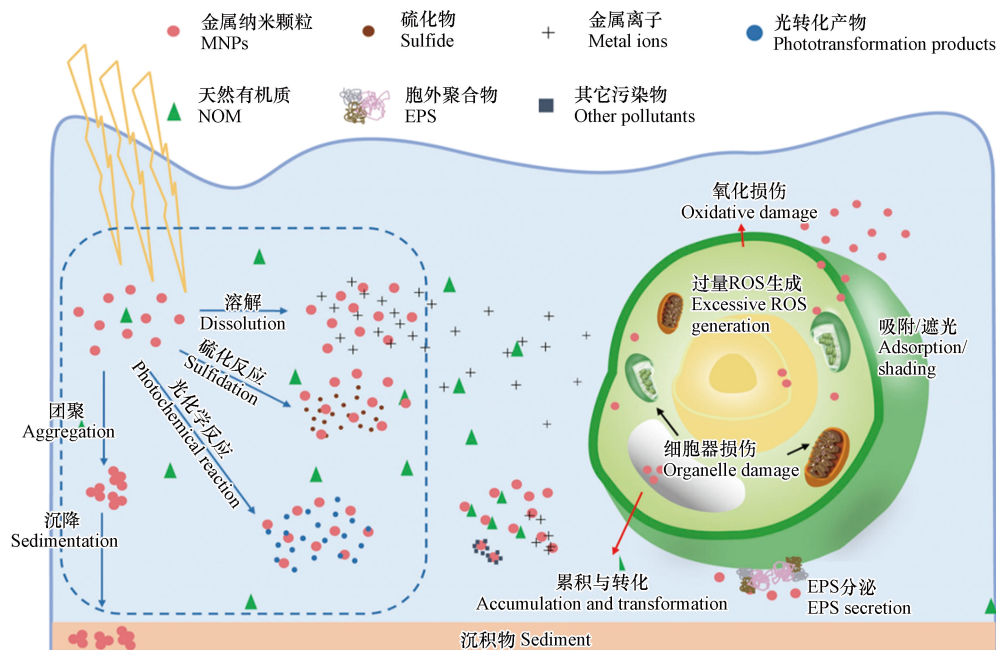


图1 MNPs 在水中的环境行为及其与藻类的相互作用示意图

Fig.1 Environmental behavior of MNPs and their interactions with algae

1 MNPs 在水中的环境行为(Behavior of MNPs in aquatic environment)

MNPs 在水环境中可能发生的转化过程有^[22]: (1) 在水环境中发生团聚、沉降及在多孔介质中的沉积^[22, 27, 34]; (2) 溶解、硫化、光化学反应、蛋白冠的形成, 但这些过程并非简单并列关系, 且往往包含氧化还原反应^[5, 22, 34]; (3) 生物介导的过程: 包括生物降解和生物修饰, 许多是由微生物介导的^[22]. 由于本文侧重于 MNPs 与浮游藻类的相互作用, 本部分将重点介绍 MNPs 可能影响该作用的行为, 即在水中的聚集和沉降、溶解、硫化反应和光化学反应.

1.1 MNPs 在水中的聚集和沉降

纳米颗粒因比表面积大而具有较高的反应活性, 容易在环境中发生团聚和沉降^[35]. 根据 DLVO 理论^[36], 胶体颗粒被双电层 (electrostatic double layer, EDL) 包围, 范德华引力和静电斥力之间的平衡决定了胶体的稳定性. 与胶体颗粒类似, MNPs 在水中进行布朗运动, 相互碰撞、吸附后即可能导致聚集 (可以是同质聚集也可以是异质聚集) 并伴随着沉降^[37].

影响 MNPs 在水环境中稳定性的因素有:

(1) 纳米颗粒自身的理化性质. 譬如, 大小、晶体结构会影响颗粒的表面能, 进而影响它们之间的相互作用力, 且小颗粒由于具有更高的表面能而比大颗粒更容易发生团聚, 因为这一行为能够降低纳米颗粒的自由能^[21, 38]; 此外, 对于具有相同原子组成的材料, 其晶体结构能够在很大程度上决定其表面电荷^[39]. 例如 TiO_2 NPs 具有 3 种不同的晶体结构 (金红石、锐钛矿、板钛矿), 当锐钛矿和板钛矿为主要结构时, TiO_2 NPs 的 zeta 电位约为 20 mV^[40]; 当金红石结构为主要结构时, TiO_2 NPs 的 zeta 电位约为 35 mV (pH=7.5)^[41]. 由于具有不同的表面电荷和表面能, 不同结构的 TiO_2 NPs 在水溶液中的团聚和沉积速率也不同^[42-43].

(2) 环境因素. 根据 DLVO 理论, 双电层对于 MNPs 的稳定性十分重要, 而 EDL 内部电荷的大小和厚度则与溶液性质直接相关^[44]. 水环境中影响 MNPs 团聚和沉降行为的因素有:

(a) pH: 纳米颗粒表面电荷会随介质 pH 变化, 如向溶液中加入带正电荷的质子时, 表面带负电荷的 Ag NPs 的能垒会降低, 当能垒小于布朗运动的动能时, 颗粒之间就会发生团聚^[35, 45]. pH 对纳米颗粒稳定性的影响也与颗粒的表面修饰物有关, 如 pH 的变化对非离子型聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 修饰的 Ag NPs 的稳定性影响不大, 而不同 pH 下聚乙烯亚胺 (branched polyethylenimine, BPEI) 修饰的 Ag NPs 之间的静电斥力不同, 因而 Ag NPs 的稳定性会受到影响^[35].

(b) 离子强度: 纳米颗粒在水溶液中的稳定性很大程度上取决于离子强度. 当向介质中添加盐 (如

NaCl、KCl 等), 即增大离子强度时, 双电层会被压缩, 纳米颗粒之间的距离随之减小, 进而影响颗粒之间的范德华力、疏水作用力及由于电荷不均一产生的静电吸引力, 使得纳米颗粒更容易发生团聚和沉降^[35, 37]. Bian 等^[22] 利用 NaCl(0.00—0.08 mol·L⁻¹ NaCl) 调节离子强度来研究中性(pH=7.0)条件下离子强度对 ZnO NPs 稳定性的影响, 发现离子强度越高 ZnO NPs 越不稳定、容易团聚. 然而, 对于以 PVP 作为空间稳定剂修饰的 Ag NPs, 一定范围内离子强度的变化并未对其在水中的 zeta 电位及水动力学直径产生显著影响^[35].

(c) 阳离子价态: 有研究表明, 溶液中存在的阳离子价态也会影响 MNPs 在溶液中的团聚. French 等^[40] 发现, 在 pH 和离子强度相同的情况下, TiO₂ NPs 在含二价阳离子(如 Ca²⁺)的溶液中比含一价阳离子(如 Na⁺)的溶液中团聚得更快. 对于这一现象, 作者给出的解释是: 由于 TiO₂ NPs 表面整体带正电荷, 故 Ca²⁺不太可能在 TiO₂ NPs 之间起静电桥接作用; 同时, 由于离子的德拜长度(L_D)的倒数(1/L_D)与离子的价电荷成正比(式 1), 且离子间静电斥力随德拜长度的减小呈指数衰减(式 2), 电解质离子价态越高(如 Ca²⁺相比于 Na⁺), 离子间的静电斥力越小, 越容易团聚. 此外, Wang 等^[46] 的研究认为根据库仑定律, 相比于低价态金属离子(K⁺、Na⁺), 高价态金属离子(Ca²⁺、Mg²⁺)更能与 H⁺竞争吸附于 ZnO NPs 表面, 因而能够在离子强度低于 10 mmol·L⁻¹ 时提高 ZnO NPs 的 zeta 电位和稳定性, 且各种金属离子对 ZnO NPs 的团聚速率的影响大小顺序为 Ca²⁺>Mg²⁺>K⁺>Na⁺. 然而, 目前文献报道的结果中所用 MNPs 大多属于不同种类, 且 pH、离子强度等其它条件各不相同. 因此, 还需要控制其它变量来研究阳离子价态对具有不同表面电荷 MNPs 团聚的影响.

$$\frac{1}{L_D} = \sqrt{\frac{e^2 \sum n_i z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}} \quad (1)$$

其中, e 为电子电荷, n_i 为整个溶液中离子 i 的个数, z_i 为离子 i 的价态.

$$V_{\text{ESsphere-sphere}} = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0\zeta_1^2\ln[1 + e^{-kh}] \quad (2)$$

其中 $V_{\text{ESsphere-sphere}}$ 为离子间的静电斥力, h 为分散距离.

(d) NOM^[47]: NOM 也是影响 MNPs 在水溶液中稳定性的重要因素. NOM 在自然环境中普遍存在, 它是由不同分子量和化学性质的组分组成的高度非均相混合物^[48], 如富里酸(fulvic acid, FA)、胡敏酸(humic acid, HA)、多糖、脂类以及一些肽和蛋白质等生物大分子^[49-50]. 它们具有较小的尺寸, 单位质量表面积较大^[5], 其物理结构和分子量会随 pH、离子强度和电解质类型等溶液化学性质的变化而变化^[51]. NOM 可以吸附到纳米颗粒的表面, 影响纳米颗粒在水中的稳定性^[52-54], 这种影响不仅与 NOM 组分的结构、分子量、浓度有关, 还与溶液化学性质(pH、离子强度等)有关. 如芳香度更高的 NOM 组分对 Au NPs 团聚的抑制作用更强^[51]; 具有不同重均分子量(691000 g·mol⁻¹ 和 12800 g·mol⁻¹)的两种 NOM 组分对于 14 nm 的 Au NPs 在溶液中稳定性的影响也有所不同^[51]; 腐殖酸能够通过电荷中和作用降低 TiO₂ NPs 的 zeta 电位, 且只有当离子强度低于 TiO₂ NPs 的临界聚沉浓度(critical coagulation concentration, CCC)、pH 低于 TiO₂ NPs 的零电荷点时, HA 的加入才能促进 TiO₂ NPs 的团聚, 而当离子强度高于 CCC 时 HA 的加入会因产生空间位阻而抑制 TiO₂ NPs 的团聚^[55]; 此外, 水环境中的生物大分子能够通过改变纳米颗粒的表面电荷影响其稳定性^[56], 如胞外聚合物(extracellular polymeric substance, EPS)^[55]、细胞色素 c^[56]、胱氨酸^[57] 等.

(e) 温度: 温度是影响纳米颗粒稳定性的重要环境因素, 但目前关于温度如何影响 MNPs 在水中团聚行为的研究较少^[21]. 胶体颗粒在水中与 MNPs 做类似的布朗运动, 温度越高, 胶体颗粒在水中的布朗运动速度越大, 碰撞频率也越高. 但并非温度越高, 胶体颗粒一定越容易团聚, 如 Sandra 等^[58] 的研究发现温度对蒙脱土胶体颗粒稳定性的影响与 pH 值和离子强度有关, 在中等 pH 范围内, 除最高离子强度组颗粒在水中的聚合速率常数随温度的升高而增大外, 其余均随温度的升高而减小. 这一结果说明 MNPs 在水中的稳定性可能受到自身性质和多种环境因素的综合影响, 还需要更多的相关研究来阐明其具体机制.

(f) 溶解氧: Zou 等^[59] 的研究表明, Ag NPs 的稳定性在贫氧水溶液(含氧量为 0.25 mg·L⁻¹)中显著增加了. 这是因为缺氧条件下 Ag NPs 溶解减少, 且释放出的 Ag⁺能够被水中的还原性物质(如柠檬酸、

NOM)还原形成再生 Ag NPs. 这表明 Ag NPs 在贫氧水体中可长时间稳定存在,其环境危害比在富氧水体中更甚.

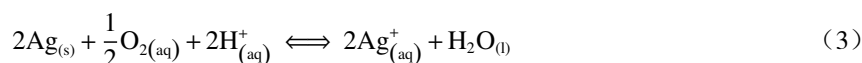
1.2 MNPs 在水中的溶解

MNPs 在环境中不仅以颗粒形式存在,还可能会发生溶解. MNPs 是否溶解、溶解到什么程度是决定其吸收途径、毒性机制的一个重要特性^[60],也是对纳米颗粒可能产生的环境健康风险进行评估的重要依据. 目前,许多研究发现 MNPs 会发生溶解,释放出金属离子,如 Ag NPs^[24, 34, 61-63]、CuO NPs^[64-65]、ZnO NPs^[64, 66-68]、nZVI^[69]等. 这一过程主要受到以下几方面因素的影响:

(1) 纳米颗粒自身的性质,如颗粒的大小和形状、组成金属、表面化学性质、表面修饰物等^[34, 70]. 根据 DLVO 理论,粒子间的相互作用能垒随粒子尺寸的减小而减小,颗粒尺寸的减小导致颗粒表面原子比例的增加,改变了颗粒的电子结构、表面电荷和表面反应活性^[38],所以不同大小和形状的纳米颗粒在相同的表面积和起始浓度下溶解速度不同^[71];表面具有凸结构的纳米颗粒因为具有较薄的扩散层而溶解更快^[72]. 此外,表面修饰物不同时纳米颗粒的溶解情况也可能不同,如 Kittler 等^[73]的研究表明,在 25 °C 的水中, PVP 修饰的 Ag NPs 有约 50% 溶解释放出了 Ag⁺,而柠檬酸钠修饰的 Ag NPs 只有约 14% 溶解,作者推测这可能是因为柠檬酸钠作为化学屏障能够减少银离子的释放.

(2) 溶液的性质. 如 pH 值、离子强度、离子种类、温度、是否存在可与释放的离子形成复合物的物质(如 NOM 等)^[45, 60, 74]. 在自然水体中,由于水体理化性质复杂,纳米颗粒在不同水体中的溶解情况往往不同. Zhang 等^[75]的研究表明, ZnO NPs 在海水水样中的溶解程度远大于其他水样,且与水样 pH 值和离子强度均呈正相关; Ag NPs 在远离城市区域的淡水中溶出量最大,这可能是因为 Ag NPs 释放的 Ag⁺可与水中 Cl⁻反应生成 AgCl 沉淀,而该水样中 Cl⁻含量在所有水样中最少,故使其中的 Ag⁺浓度高于其它水样.

(3) 光照、温度、溶解氧等其它因素. Niksa 等^[76]2017 年发表的一项研究称,可见光能够促进纳米银在自然水体中的溶解,而紫外光在照射 8 d 后能够减少 Ag⁺的释放; Kittler 等^[73]发现在 37 °C 的水中, PVP 和柠檬酸钠修饰的 Ag NPs 的溶解度比 25 °C 时均有所增加,说明 Ag NPs 的溶解也会受到温度的影响;当水中存在溶解氧时, Ag NPs 会发生缓慢氧化,随后溶解并释放出 Ag⁺(式(3))^[77-78].



不过,纳米颗粒的溶解过程并非取决于单一因素,而是多种因素共同作用的结果^[75]. 例如, Bian 等^[53]提到,当体系中存在 NOM 时,金属氧化物纳米颗粒的溶解会同时受到 NOM 和 pH 的影响. 他们的研究表明:当 pH≤6 时, HA 的羧基和酚基被质子化,对 ZnO NPs 的吸附活性降低;而当 pH≥9 时,尽管 ZnO NPs 的溶解较少,但当颗粒表面发生溶解、暴露出不同的晶面并产生更多的表面缺陷时, HA 就会吸附到亲和力较高的吸附位点,随后促进溶解.

如前所述, MNPs 在水环境中发生溶解会释放出金属离子,这一过程带来的毒性常常能与 MNPs 本身的毒性相提并论,甚至有的纳米颗粒对水生生物的毒性主要来源于其溶解释放的离子. 有研究表明 ZnO NPs 对于藻类如月牙藻 (*Pseudokirchneriella subcapitata*)^[79-80]、拟微型海链藻 (*Thalassiosira pseudonana*)、纤细角毛藻 (*Chaetoceros gracilis*)^[81] 的毒性与锌盐相当. Sotiriou 等^[77]的研究表明当氧气存在时, Ag NPs 在水中会发生缓慢氧化、溶解并释放出银离子; Xiu 等^[82]发现在厌氧条件下 Ag NPs 不具有任何抗菌作用,并且 Ag NPs 的形态特性(如大小、形状、表面修饰物)主要通过影响银离子的释放而间接影响其抗菌作用;另外,一些有氧条件下的研究发现 Ag NPs 的 Ag⁺溶出速率与其对莱茵衣藻 (*Chlamydomonas reinhardtii*)^[83]、近头状尖胞藻 (*Raphidocelis subcapitata*)^[84] 的毒性呈正相关. 上述研究都表明 MNPs 的溶解在很大程度上影响其对浮游藻类的毒性作用并改变其生物可利用性.

1.3 硫化反应和光化学反应

硫化反应是许多 MNPs 在环境中发生的一类重要反应,特别是在污水处理厂或缺氧、厌氧的沉积物中^[85-87]. 对于部分纳米颗粒(如 ZnO NPs^[88]、Ag NPs^[85-86]、CuO NPs^[89]),硫化反应能够在很大程度上影响其在环境中的行为归趋^[88]. 以 ZnO NPs 为例, Ma 等^[88]通过同步辐射(X 射线吸收和衍射光谱)分析观察到当 Na₂S 存在时, ZnO NPs 可通过溶解和再沉淀的机制转变成直径为 2.5—5 nm 的 ZnS NPs,

且硫化程度与硫化物浓度有关, 硫化物过量时, 5 d 内 ZnO NPs 转化率可达将近 100%; 硫化反应还会导致 ZnO NPs 的团聚, 通过减少 ZnO NPs 在环境中的迁移而降低 ZnO NPs 的生物可利用性。

纳米颗粒表面常常结合修饰物以赋予特定功能, 如提高其稳定性和分散性^[90-91]、用于靶向治疗^[92-95]等。这些物质在光照下可能发生变化, 进而影响纳米颗粒的环境行为和归趋。Louie 等^[96]的一项研究证明, 在紫外线照射下, Au NPs 表面的硫代甲氧基聚乙二醇(mPEGSH)涂层在 24 h 内迅速降解, 导致其稳定性下降; 其后他们观察到紫外光照射能够诱导 PVP 涂层在 Au NPs 上发生显著氧化, 进一步导致涂层坍塌, 形成更薄、水合程度更低的涂层, 且残余转化产物的存在能够使 PVP-Au NPs 与溶液中 Ca²⁺的相互作用发生改变; 另外, MNPs 表面涂层经光化学反应后其表面物质可能为原始涂层聚合物、聚合物转化产物和 NOM 的混合物, 因此, 还需要通过更多的研究了解 MNPs 其它环境行为与相关生态风险^[97]。

2 MNPs 与藻类的相互作用(Interactions between MNPs and algae)

近十多年来, 人们关注到了 MNPs 的环境风险, 并且进行了大量的研究工作以了解其对水生生物的潜在毒性及机制。在水生态系统中, 藻类作为初级生产者, 暴露于 MNPs 后可能会通过食物链给更高营养级的生物带来风险^[33]。目前, 许多生态毒理学方面的研究多用绿藻^[98-102]、硅藻^[103-105]、蓝藻^[98, 102, 106-110]等单细胞藻类作为实验生物, 且不同研究所用 MNPs 的大小、浓度、暴露时间及表征方法都有所不同, 因此很难进行系统比较。本部分从以下五个方面对 MNPs 与藻类之间的相互作用进行总结: (1) MNPs 在藻类表面的吸附; (2) 在藻类中的吸收和累积; (3) 对藻类的毒性效应; (4) 与其它物质对藻类的共同作用; (5) MNPs 胁迫下藻类的自我防御机制。

2.1 MNPs 在藻类表面的吸附

MNPs 与藻细胞表面的直接接触和吸附是它们发生相互作用的第一步, 也是后续 MNPs 进入细胞、产生毒性效应的先决条件, 如 MNPs 在水环境中聚集后吸附到藻细胞表面可能会对藻类细胞壁和细胞膜造成损伤, Chen 等^[111]观察到相比于对照组, 经 0.81 mg·L⁻¹ ZnO NPs 暴露 24 h 后, 小球藻(*Chlorella* sp.) 表面更加粗糙, 并发生了不规则形变, 表明 ZnO NPs 聚集体对小球藻细胞造成了严重损伤。许多藻类是研究 MNPs 生物毒性的模式生物, 因此对藻类吸附 MNPs 过程的研究至关重要。吸附过程中涉及的作用力有范德华力、疏水力、静电引力、氢键和配体-受体相互作用^[21, 112]。在藻类吸附动力学研究中, 常采用准一级模型和准二级模型来分析藻类对纳米颗粒的吸附动力学, Langmuir 和 Freundlich 这两种等温模型也被广泛用于拟合吸附等温实验数据, 且研究表明藻类对纳米颗粒的吸附最符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温模型^[113]。藻类对纳米颗粒吸附的初始阶段吸附过程非常快, 随后缓慢下降, 最终吸附达到饱和, 且吸附能力随着初始浓度的增加而增加^[114]。

MNPs 在细胞表面的吸附受到其物理化学性质、环境因素、藻细胞形态和表面性质的综合影响^[21]。例如, 研究表明具有不同表面电荷的 Ag NPs 因吸附差异而在普通小球藻(*Chlorella vulgaris*) 内的生物累积动力学不同, 其中聚乙烯亚胺(polyethylenimine, PEI) 修饰的 PEI-Ag NPs 表面带正电, 由于与带负电的 *C. vulgaris* 表面存在静电引力而能够迅速吸附在 *C. vulgaris* 表面^[115]; *P. subcapitata* 细胞表面能够吸附相当于其自身重量 2.3 倍的 TiO₂ NPs, 且其吸附动力学高度依赖于 pH 值, 最大吸附发生在 pH=5.5 时^[79]; 另有研究表明氮限制诱导了 Fe₂O₃ NPs 在裸藻(*Euglena intermedia*) 表面的吸附和随后的内化, 其原因可能是细胞膜粗糙度的增加和细胞表面多糖的显著增加^[116]; Zhang 等^[117]发现不同形状和特性的藻类对 ZnO NPs 的敏感性不同, 其表面对 ZnO NPs 的吸附也不同, 其中不具有细胞壁的杜氏藻(*Dunaliella salina*) 表面吸附 ZnO NPs 及其团聚体后发生了明显的损伤, 中肋骨条藻(*Skeletonema costatum*) 粗糙表面的小泡容易将 ZnO NPs 固定在细胞表面, 而三角褐指藻(*Phaeodactylum tricomutum*) 和、亚心型扁藻(*Platymonas subcordiforus*) 分别由于具有细长的形状和较为光滑的表面而没有吸附 ZnO NPs。

2.2 藻类对 MNPs 的吸收和累积

Luoma 等^[28]将水生生物经水或食物暴露后对 MNPs 的累积分为两大部分: 一部分是纳米颗粒在生物体组织上或组织内的累积; 另一部分是由于纳米颗粒在细胞外、细胞表面或细胞内发生溶解造成的金属离子累积, 如 Ribeiro 等^[118]认为, 暴露于 Ag NPs 的 *R. subcapitata*, 其细胞中累积的 Ag 来源于 Ag NPs

溶解释放的 Ag^+ . 已有研究表明, 不同聚集状态的 MNPs 在细胞内的分布因其与细胞内 DNA 和蛋白质的不同相互作用而异^[119]. 目前已有许多研究证明了 Ag NPs ^[62, 115]、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ NPs}$ ^[116]、 CuO NPs 、 $\text{TiO}_2 \text{ NPs}$ ^[120] 在藻类中的累积, 但藻类吸收 MNPs 的具体机制很大程度上是未明确的, 已有文献中提及的主动和被动机制多数并未得到实验证实^[121-122](表 1).

表 1 一些 MNPs 在藻细胞中的吸收和累积

Table 1 Absorption and accumulation of some MNPs in algal cells

金属纳米颗粒 MNPs		浮游藻类 Toxic effects	吸收途径 Absorption pathway	在细胞中的 分布 Intracellular distribution	存在 形式 Existing forms	成像/ 实验方法 Methods	参考文献 References
名称 Name	直径/nm Diameter						
Ag NPs	11.7±1.9	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	细胞内化	细胞浆周间隙 细胞质中	Ag NPs Ag_2S	HAADF-STEM*	[126]
Ag NPs	<100	<i>Ochromonas danica</i>	细胞内化	细胞质中	Ag NPs	TEM*、EDX*	[62]
$\text{CeO}_2 \text{ NPs}$	5, 7, 12	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	网格蛋白依赖介导的内吞/直接穿过膜孔	—	—	TEM、抑制剂实验	[127]
CuO NPs	40±10	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	内吞	液泡	$\text{Cu}_2\text{O NPs}$	TEM	[128]
CuO NPs	30—40	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	细胞内化	细胞质、液泡和细胞核	CuO NPs	TEM	[129]
$\text{TiO}_2 \text{ NPs}$	192±0.8	<i>Anabaena variabilis</i>	尚未明确	细胞质中	$\text{TiO}_2 \text{ NPs}$	拉曼光谱 TEM	[130]
ZnO NPs	40—44	<i>Scenedesmus obliquus</i>	细胞内化	细胞壁内 细胞质中 细胞核内	ZnO NPs	TEM	[131]

*HAADF-STEM; high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy, 高角度环形暗场扫描透射电子显微镜; TEM: transmission electron microscope, 透射电子显微镜; EDX: energy dispersive X-ray spectrum, 能量色散X射线光谱

MNPs 在进入有细胞壁的藻细胞之前首先要穿过细胞壁. 藻类细胞壁主要成分为纤维素和果胶, 还含有一些糖蛋白和多糖, 它能够支持细胞结构、发挥保护作用, 抵抗包括 NPs 在内的外来潜在有害物质^[112]. Worm 等^[123] 发现, 在 $20 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CdSe/ZnS QD 中暴露 1 h 后, 无细胞壁的 *C. reinhardtii* 细胞中有约 16% 在 CdSe/ZnS QD 的发射波长处有荧光信号, 而有细胞壁的野生型 *C. reinhardtii* 株系细胞中仅有约 1% 的细胞检测到了 CdSe/ZnS QD 荧光, 这说明细胞壁具有一定的保护作用. 一般来说, 藻类细胞壁上的微孔平均直径为 5—20 nm, 这使得细胞壁能够起到筛的作用. 只有孔径小于细胞壁孔径的纳米颗粒能够才穿过孔^[33]. 由于不同藻类的细胞壁结构和化学组成不同, 纳米颗粒通过不同藻类细胞壁的扩散速度也不同, 但目前还没有研究来系统比较 MNPs 在不同藻类中穿过细胞壁的扩散情况^[121]. 当藻细胞暴露于 MNPs 时, MNPs 一方面可能会聚集在藻细胞表面, 造成细胞壁孔的堵塞或孔数量的减少^[33]; 另一方面可能会对细胞壁造成损伤、形成更大的孔隙, 从而使得纳米颗粒更容易被细胞吸收^[124-125]. 因此, 需要更多的研究来测定经 MNPs 暴露后藻类细胞壁孔隙的变化, 以明确细胞壁在藻细胞吸收 MNPs 中的作用.

MNPs 穿过细胞壁后即与由磷脂双分子层组成的细胞膜接触并发生相互作用. MNPs 在细胞膜上可能发生溶解^[28], 使得藻细胞表面金属离子浓度升高^[121]. MNPs 在环境介质中及在细胞膜上所释放的金属离子也可能通过离子通道/载体进入藻细胞^[121], 例如从纳米颗粒释放出的 Ce^{3+} 能够通过钙离子通道进入到 *C. reinhardtii* 细胞内^[132]. 然而, 目前还不清楚离子载体能否直接运输纳米颗粒. 此外, 一些 MNPs 还能够进入叶绿体、线粒体、细胞核, 但具体机制尚不清楚^[121]. 许多研究表明纳米颗粒能够破坏膜结构, 还会通过过量活性氧自由基(reactive oxygen species, ROS)的积累等造成膜穿孔^[33], 这可能是 MNPs 进入藻细胞的途径之一^[121].

另外, 内吞也被认为是许多 MNPs 直接被藻细胞吸收的一个途径. 完整的 MNPs 往往较大, 难以利用离子通道, 故它们与自由金属离子的转运机制有所不同. 大颗粒跨膜运输机制主要包括: 网格蛋白介导的内吞作用^[28, 133-134]、小窝蛋白介导的内吞作用^[28]、巨胞饮作用^[20, 28] 和不依赖于网格蛋白和小窝蛋白的内吞作用^[135]. 目前藻类吸收 MNPs 的途径和机制并未完全明了, 但已经有研究发现用 NaN_3 和氯

丙酮分别抑制能量依赖性的内吞作用和网格蛋白介导的内吞作用后, *C. pyrenoidosa* 对 CuO NPs 的吸收被显著抑制^[128], Ag NPs 也能够通过内吞被棕鞭藻 (*Ochromonas danica*) 吸收^[62].

2.3 MNPs 对藻类的毒性

前文提到, 纳米颗粒因其纳米尺寸而具有高比表面积和高反应活性, 还能够在藻细胞中累积. 目前已有许多关于纳米颗粒对藻类毒性作用的研究, 结果表明纳米颗粒会影响藻类的生长、叶绿素含量、蛋白质含量及酶活性等(表 2). MNPs 在水中环境行为的复杂性决定了其毒性效应的复杂性, 其毒性作用与纳米颗粒的形态、大小、化学组成、浓度、环境行为均有关, 也与被暴露的藻类的细胞结构和生理生化特性相关^[113, 136-139]. 如 MNPs 在藻细胞表面大量聚集可能造成遮光效应、阻碍藻细胞内外营养物质传递, 从而对藻细胞产生毒性^[33, 124, 140]; 一些 MNPs 在水中发生溶解后释放出的金属离子对藻类具有较强的毒性^[141-142]. MNPs 的团聚行为将影响其细胞毒性, 如 MNPs 团聚程度越大, 对细胞的影响(包括累积、毒性等)越小^[119], 因此对于易团聚的 MNPs, 其毒性往往受团聚状态影响变化较大^[143]. 不同藻类对于不同 MNPs 的耐受性/敏感性不同. 例如, 与绿藻相比, 藻红蛋白含量高的红藻对 CdS-NPs 和 ZnS-NPs 的敏感性较低, 这与它们的细胞壁结构不同有关^[144]; 据 Wang 等^[138] 的统计, *P. subcapitata* 对 ZnO NPs 最敏感 (72 h EC₅₀<50 μg·L⁻¹), Ag NPs 对其也有较高的毒性 (96 h EC₅₀=9.9—190 μg·L⁻¹), 而 ZnO NPs 和 Ag NPs 对海洋藻类产生毒性需要更高的浓度 (高达 1 mg·L⁻¹ 或更高数量级). 根据目前的文献报道, MNPs 对藻类造成毒性的主要机制有以下几种:

表 2 常见 MNPs 对藻类的毒性效应
Table 2 Toxic effects of MNPs on algae

金属纳米颗粒 MNPs	浮游藻类 Planktonic algae	毒性效应 Toxic effects	参考文献 References
TiO ₂ NPs	<i>Nitzschia frustulum</i> , <i>Desmodesmus subspicatus</i> , <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> , <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	生长抑制; 光合作用抑制(叶绿素含量变化等); 诱导氧化应激(SOD*活性↑, MDA*含量↑, CAT*活性↑); 在藻细胞表面聚集; 使藻细胞变形; 改变细胞膜通透性	[79, 104, 137, 146, 149, 157-159]
Ag NPs	<i>Thalassiosira weissflogii</i> , <i>Raphidocelis subcapitata</i> , <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> , <i>Dunaliella salina</i> , <i>Chlorella autotrophica</i>	生长抑制(特异生长率↓, 细胞密度↓); 光合作用抑制(Fv/Fm*↓, 叶绿素a含量↓); 诱导氧化应激(ROS过量累积, SOD活性↑, CAT活性↑, POD*活性↑)	[61, 83-84]
ZnO NPs	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> , <i>Thalassiosira pseudonana</i> , <i>Chaetoceros gracilis</i> , <i>Phaeodactylum tricornutum</i> , <i>Scenedesmus obliquus</i>	生长抑制(特异生长率↓); 在藻细胞表面吸附; 进入藻细胞	[79, 81, 131]
CuO NPs	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> , <i>Chlorella vulgaris</i> , <i>Scenedesmus sp.</i> , <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	生长抑制; 光合作用抑制; 呼吸作用抑制; 破坏细胞亚结构(破坏叶绿体); 诱导ROS过量累积; 造成谷胱甘肽代谢紊乱; 破坏细胞膜结构; 诱导膜脂重塑相关代谢反应	[79, 124, 142, 160]
Au NPs	<i>Scenedesmus subcapitata</i> , <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	生长抑制; 在藻细胞表面吸附聚集	[161-163]
Al ₂ O ₃ NPs	<i>Chlorella sp.</i>	生长抑制	[159]
CeO ₂ NPs	<i>Dunaliella salina</i> , <i>Chlorella autotrophica</i>	生长抑制(细胞密度↓); 光合作用抑制; 诱导ROS过量累积	[151]
Cr ₂ O ₃ NPs	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	生长抑制; 诱导ROS生成; 影响细胞代谢(酯酶活性增加)	[154]
ThO ₂ NPs	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	生长抑制; 光合作用抑制(叶绿素含量降低); 在藻细胞表面聚集; 破坏藻类细胞壁; 诱导ROS生成、损伤细胞膜	[164]

*SOD: superoxide dismutase, 超氧化物歧化酶; MDA: malondialdehyde, 丙二醛, 与脂质过氧化有关; CAT: catalase, 过氧化氢酶; Fv/Fm: 光系统 II 的量子产率; POD: peroxidase, 过氧化物酶.

(1) 藻细胞被大量的 MNPs 包裹, 可能影响营养物质的吸收, 还可能起到遮光作用, 影响藻类的光合作用; 藻类细胞会通过色素组成的变化而快速适应光照条件的变化, 以优化光合作用, 保护细胞免受光照胁迫^[145]. 因此, MNPs 在藻细胞表面吸附、聚集可能会造成物理遮蔽作用, 进而影响藻类的光合作用和对营养物质的摄取、抑制其生长^[33, 124]. 经过 nZVI 处理的蓝藻细胞表面会迅速形成一层铁和氢氧

化铁的涂层,其遮光作用会影响光系统 II (PS II) 的捕光复合物,影响蓝藻细胞的光合作用^[140].有研究将纳米颗粒与藻细胞进行物理分离,即将纳米颗粒放置在藻类和光源之间,通过消除纳米颗粒与藻类的直接接触和吸附以评估其遮光作用对藻类生长的影响^[146],但这一方法存在其局限性:实验中藻类可能由于不断摇晃的原因并不能时刻处于遮蔽条件下,且由于纳米颗粒均匀分散时,溶液内部的光强随与光源距离的增加而指数性降低,其实际遮蔽效果与光源的位置及 MNPs 的分散性密切相关^[145].由此,Hjorth 等提出利用分析藻类色素组成变化的方法确定遮蔽作用对藻类的影响,叶绿素含量可能随着遮光程度的增加而增加,以补偿光照的减少^[145].

(2) MNPs 可诱导 ROS 的过量产生,造成一系列后续的损伤,如膜损伤、基因毒性等. MNPs 在与生物体相互作用及受到紫外线照射时均可能产生 ROS,尤其是有光催化性质的纳米颗粒^[124],如 TiO₂ NPs^[147-149]、Ag NPs^[150-152] 等. ROS 是细胞氧化代谢的副产物,包括超氧阴离子自由基、羟基自由基、单线态氧和过氧化氢,它们的过量产生会引发氧化应激,使细胞无法维持正常的生理氧化还原调节功能^[124,153],导致膜脂过氧化和抗氧化酶的激活^[33],而膜脂过氧化会增加细胞膜的通透性、影响细胞膜的完整性、流动性和选择性^[101].膜损伤是评估纳米颗粒暴露对藻类毒性最常用的生物学指标之一^[151],通常与磷脂代谢过程有关^[33].当 MNPs 穿过细胞壁与细胞膜表面发生相互作用时可能破坏细胞膜的结构,也可能通过酶的激活或 ROS 的过量积累而造成膜损伤(细胞膜通透性的增加或细胞膜穿孔)^[33],还可能导致乳酸脱氢酶的释放,这可能是诱导细胞死亡的毒性机制之一^[113,131].例如,三氧化二铬纳米颗粒(Cr₂O₃ NPs)可诱导 *C. reinhardtii* 的酯酶活性,导致磷脂降解^[154];有研究表明,CuO NPs 能够引起 *C. vulgaris* 轻微的氧化应激和膜损伤,并且使其发生叶绿素中间体的积累、膜脂重塑、谷胱甘肽代谢紊乱等代谢途径的变化^[142].此外,ROS 过量产生还会抑制光合作用相关蛋白的基因编码使其在暴露后下调,甚至对线粒体膜及 DNA 造成损伤^[33].

(3) MNPs 溶解释放出离子对藻类细胞产生毒性.如前所述,MNPs 在水环境中会因溶解释放出金属离子,这些离子往往对藻类是有害的,如 Ag⁺、Cu²⁺、Zn²⁺等.溶解过程既可以发生在细胞外,也可以发生在细胞内^[155-156],并且离子在细胞内可能重新形成能够破坏液泡的纳米颗粒^[122].尽管溶出的金属离子对于总累积质量的影响非常有限,但它们的毒性作用不可小视^[138].Navarro 等^[141]利用半胱氨酸-银络合的方法证实了 Ag⁺会影响 *C. reinhardtii* 的光合作用,且 Ag NPs 对其产生的毒性作用主要是由溶解的 Ag⁺所引起;Wang 等发现 CuO NPs 对 *C. vulgaris* 代谢途径的影响与氧化应激和膜损伤有关,而它们主要来源于溶解的 Cu²⁺^[142];近 50% 的文献将 ZnO NPs 的毒性作用主要归因于溶解的 Zn²⁺^[138].目前,许多关于 MNPs 的毒理学研究将等当量离子暴露的毒性与 MNPs 的毒性进行比较^[118,141-142],但由于 MNPs 在水溶液中的溶解往往需要较长时间,溶液中金属离子的浓度处于动态变化中^[138].因此,评估溶出离子毒性对 MNPs 毒性效应的贡献需要综合其溶解及吸收动力学,才能更好地了解 MNPs 的毒性机制、评估 MNPs 在水环境中的生态风险.

2.4 MNPs 与其它物质对藻类的共同作用

纳米颗粒在水环境中与共存污染物的相互影响是非常复杂的,它们可能对藻类产生协同或拮抗作用.据报道,纳米颗粒可以通过多种不同的机制增加污染物的毒性:(1)被生物摄取后在其体内释放出所吸附的污染物^[165];(2)吸附水中其它阳离子,减少其与重金属离子的竞争,从而增加重金属离子的毒性/累积^[166-167];(3)促进污染物代谢生成更活泼的代谢产物而增加毒性^[168];(4)破坏细胞膜,使得污染物累积和毒性增强^[166].但纳米颗粒也可能降低其它污染物的生物有效性和毒性,如吸附污染物后发生沉降或在细胞内储存、促进污染物在体外的无毒性降解或与污染物竞争膜受体等^[166].同时其它污染物也会通过改变生物细胞膜通透性和完整性、改变生物体的耐受性、清除或增加 ROS、改变纳米颗粒的表面电荷和官能团等影响纳米颗粒的毒性^[166].

MNPs 进入水环境中后,不可避免地会与环境中共存的污染物及溶解性的有机物发生相互作用,还可能吸附重金属离子或有机物形成复合物,这些复合物的形成可能会改变 MNPs 的大小、表面电势、浓度等^[169],从而影响其生物可利用性以及和藻类的相互作用. MNPs 吸附污染物后不仅能够作为污染物在环境中的运输载体,还可能在与生物发生相互作用的过程中重新释放污染物,使得污染物的累积和毒性发生变化^[170]:(1)与重金属离子的相互影响. MNPs 能够通过静电相互作用和/或表面络合吸

附重金属离子^[166, 171-172], 影响重金属离子对藻类的毒性效应. 例如 Al_2O_3 NPs 与 Pb^{2+} 对球等鞭金藻 (*Isochrysis galbana*) 的毒性存在协同效应, Al_2O_3 NPs 能够显著提高 *I. galbana* 对 Pb^{2+} 的累积, 且细胞内 Al_2O_3 NPs 上的 Pb^{2+} 比游离 Pb^{2+} 具有更强的毒性^[173]. (2) 与有机污染物的相互作用. 已有研究表明 MNPs 表面能够通过疏水键、氢键等相互作用吸附有机物^[53, 174-175]; 共存的有机物也能够影响 MNPs 的累积和毒性, 如十六烷基三甲基氯化铵 (cetyltrimethyl ammonium chloride, CTAC) 能够静电吸附在 ZnO NPs 表面, 形成一层疏水膜, 阻止 ZnO NPs 溶解释放 Zn^{2+} , 从而减少 ZnO NPs 在 *C. vulgaris* 中的累积、减轻其毒性^[169].

MNPs 与其它纳米材料的共暴露也是影响其与藻类相互作用的重要因素. 碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 可以缓解铜纳米颗粒 (Cu NPs) 对海洋硅藻 *S. costatum* 生长和光合作用的抑制, Cu^{2+} 在 CNTs 上的吸附和 Cu NPs 与 CNTs 在介质中团聚是其主要原因^[176]. Huang 等^[171] 报道了 Ag NPs 与 Fe_2O_3 NPs 或聚苯乙烯纳米颗粒共暴露对 *C. reinhardtii* 和 *O. danica* 的毒性, 其中无毒的 Fe_2O_3 NPs 能够通过吸附 Ag^+ 减轻 Ag NPs 对 *C. reinhardtii* 的毒性, 并且通过竞争性地抑制 Ag NPs 的摄取来降低 Ag NPs 对 *O. danica* 的毒性. 然而, 目前 MNPs 与其它纳米材料的共暴露对藻类的影响机制还不够明朗, 缺乏更多的实验证据, 还需要更多的研究来全面了解相同或不同形态和组成的纳米材料与藻类的相互作用.

除上述污染物外, 水中的 NOM 分子也可能通过改变 MNPs 的稳定性、促进或抑制 MNPs 溶解释放金属离子、吸附于 MNPs 表面使其电负性增加、阻止 MNPs 与细胞直接接触、增强或减少 MNPs 诱导的氧化应激来影响其毒性^[74]. 有文献报道称, NOM 的存在能够在一定程度上缓解 TiO_2 NPs 对 *P. subcapitata* 生长的抑制^[177]; FA 能够提高 CuO NPs 的分散性, 促使其溶解释放出高达 6 倍的 Cu^{2+} , 因而使 CuO NPs 对铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*) 的毒性增加, 但同时又能够减少藻细胞 ROS 的产生^[178]; 此外, Li 等^[179] 的研究表明 Au NPs 表面吸附的 HA 与大肠杆菌 (*Escherichia coli*) 表面的脂多糖负电荷基团之间存在静电排斥作用, 从而阻碍了 Au NPs 与 *E. coli* 的结合、减轻细菌细胞膜损伤, 降低了 Au NPs 的毒性. 由此可见, 不同成分的 NOM 对不同 MNPs 的环境行为有着不尽相同的影响, 因而对 MNPs 与藻类相互作用的影响也较为复杂. 目前已有研究结果并不能直接解释大规模复杂水环境中 NOM 对 MNPs 的影响, 并且缺乏对该过程分子机制的解释, 需要更多的模型研究和基因组学/蛋白组学/代谢组学研究阐明真实环境下 NOM 对 MNPs 与藻类相互作用的影响及其机理.

2.5 MNPs 胁迫下藻类的自我防御机制

当藻类暴露于对其有害的纳米颗粒时会诱导产生多种防御策略以尽可能减小纳米颗粒带来的危害, 如激活抗氧化防御系统以消除生成的 ROS^[180-181]、向胞外分泌 EPS 以形成保护层^[182-183]、通过细胞内的局部储存或转化减少细胞内纳米颗粒的含量等^[126].

(1) 抗氧化防御机制. ROS 的过量积累是 MNPs 诱导毒性的重要机制, 为了应对这一变化, 藻细胞内超氧化物歧化酶 (superoxide dismutase, SOD) 和过氧化物酶 (peroxidase, POD) 将作为主要的抗氧化酶被激活^[33]; 过氧化氢酶 (catalase, CAT) 活性、可溶性蛋白及糖类含量亦有所提高, 这表明抗氧化酶等物质将参与藻类细胞抗氧化应激^[184]. 尽管如此, 超出抗氧化酶清除能力的 ROS 依旧会对藻细胞造成氧化损伤, 如 2.3 所述.

(2) 藻类分泌 EPS, 在胞外形成一层保护层^[182]. EPS 主要由蛋白质、多糖、腐殖质等组成^[185], 通常形成动态的双层结构: 可溶性 EPS (soluble-EPS, S-EPS) 和结合性 EPS (bound-EPS, B-EPS)^[186]. Zhao 等观察到 CuO NPs 的暴露使 *C. pyrenoidosa* 外的 EPS 层增厚了近 4 倍^[128]. EPS 具有丰富的官能团, 能够与外源性有机化合物和无机离子结合^[187], 可以通过静电作用和化学键作用减少 MNPs 在藻类表面的吸附, 甚至改变 MNPs 的表面电荷, 降低其与藻类的亲和力^[33]. EPS 还可以通过阻止 MNPs 与藻细胞直接接触而降低其累积和毒性. Liu 等认为 *C. vulgaris* 能够通过调节 B-EPS 的分泌防止 ZnO NPs 进入细胞^[169]. 但是, MNPs 暴露导致 EPS 分泌增多, 意味着藻类需耗费更多的能量和物质, 因此其生长将受到影响^[188]. 此外, EPS 的组成也会受到 MNPs 暴露的影响, 如 Ag NPs 的暴露能使 *C. reinhardtii* 的 EPS 化合物从高分子量组分转变为低分子量组分^[188], 而高分子量组分可以促进纳米颗粒的团聚和沉降^[189], 其含量减少将使纳米颗粒在水环境中停留更长时间, 可能增加其对包括藻类在内的水生生物的风险.

(3) 在细胞内对 MNPs 进行局部储存或转化. 一些 MNPs 在进入藻细胞后仍保留其纳米颗粒形态

(如 Au NPs), 此时藻类可以直接将其沉积在不同的细胞位置/结构(如液泡)中, 以抑制其在细胞内的转化和毒性^[33]. 如 Ag NPs 在进入 *C. reinhardtii* 后累积于胞浆质间隙, 减少了其对细胞器的破坏^[126]; 在 *O. danica* 的液泡中发现了 Ag NPs 的存在^[62]; 由 CuO NPs 转化形成的 Cu₂O NPs 也被储存在 *C. pyrenoidosa* 的液泡中^[128]. MNPs 在藻类细胞中的暂时储存虽可在一定程度上降低其毒性, 但可能会增加向更高营养级生物传递的风险; 此外, MNPs 在液泡内仍可能发生溶解, 产生具有更高毒性的离子, 值得进一步研究.

此外, 一些研究结果显示, 低浓度 MNPs 暴露反而会刺激藻类的生长, 如 5 mg·L⁻¹ CeO₂ NPs 和 0.01—1 mg·L⁻¹ Ag NPs 暴露分别促进了三角褐指藻 (*Phaeodactylum tricornutum*) 和自养小球藻 (*Chlorella autotrophica*) 的生长^[105, 151]; Fe₂O₃ NPs 在 0—20 mg·L⁻¹ 范围内能够促进斜生栅藻 (*Scenedesmus obliquus*) 的生长, 这可能是因为较低浓度下藻细胞能够以某种方式应对氧化应激并维持生长, 或 MNPs 发生微量溶解释放的离子(如 Fe³⁺)能够作为微量元素来源对藻类生长产生积极影响^[185].

3 结论与展望(Conclusion and future prospect)

综上, 本文重点总结了 MNPs 在水环境中的行为及其与藻类的相互作用. MNPs 进入水环境后将发生一系列物理、化学变化, 如团聚及沉降、溶解、硫化反应、光化学反应等, 以上过程受到 MNPs 自身的性质(大小、形状、表面电荷、晶体结构)及环境化学性质(pH、离子强度、阳离子价态、NOM 和溶解氧的存在等)的影响. 目前已有许多关于 MNPs 与藻类相互作用的研究. MNPs 与藻类表面的直接接触和吸附是它们相互作用的第一步, 是后续发生累积和毒性效应的前提. MNPs 可穿过藻类细胞壁, 使细胞膜发生损伤或穿孔后进入细胞, 也可通过离子通道或内吞的方式在细胞内累积. MNPs 在藻细胞表面的大量聚集可能产生物理遮蔽, 影响藻类的光合作用, 同时也可诱导 ROS 过量积累, 引发氧化应激, 发生磷脂降解或膜脂过氧化, 造成细胞膜损伤, 甚至损伤线粒体膜及 DNA; MNPs 溶解释放的离子也是其对藻类造成毒性的重要原因. 此外, 环境中其它污染物及 NOM 均可能改变 MNPs 在藻类中的累积和毒性效应, 并因不同的物质和藻类而不同. 最后, 藻类在应对 MNPs 胁迫时将激活抗氧化酶、增加胞外 EPS 的分泌或将 MNPs 在细胞内进行局部储存或转化.

然而, 由于现阶段许多研究结果局限于简单实验室条件下, 无法反映复杂环境中 MNPs 的综合命运, 许多机制还未明确, 如 MNPs 如何进入叶绿体、线粒体、细胞核, 与其他纳米材料如何共同对藻类产生影响, 水中 NOM 影响 MNPs 累积和毒性的分子机制, MNPs 如何从藻细胞中排出等. 此外, 在评估 MNPs 的生态风险时, 还应重视 MNPs 与环境中其它污染物(如重金属离子、有机污染物、其它纳米材料等)及 NOM 的相互作用, 以更全面、准确地评估 MNPs 对水中藻类的生态风险. 因此, 未来需要更多关于真实环境中 MNPs 的环境行为及其与藻类相互作用的研究, 并通过多组学技术阐明更深层次的作用机制.

参考文献 (References)

- [1] TOURINHO P S, van GESTEL C A M, LOFTS S, et al. Metal-based nanoparticles in soil: Fate, behavior, and effects on soil invertebrates [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(8): 1679-1692.
- [2] SENGUL A B, ASMATULU E. Toxicity of metal and metal oxide nanoparticles: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(5): 1659-1683.
- [3] AUFFAN M, ROSE J, WIESNER M R, et al. Chemical stability of metallic nanoparticles: A parameter controlling their potential cellular toxicity *in vitro* [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(4): 1127-1133.
- [4] VENKATESH N. Metallic nanoparticle: A review [J]. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*, 2018, 4(2): 3765-3775.
- [5] KLAINE S J, ALVAREZ P J J, BATLEY G E, et al. Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27(9): 1825-1851.
- [6] YANG Q Q, WEI X L, FANG Y P, et al. Nanochemoprevention with therapeutic benefits: An updated review focused on epigallocatechin gallate delivery [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, 60(8): 1243-1264.
- [7] KLOEPFER J A, MIELKE R E and NADEAU, J L. Uptake of CdSe and CdSe/ZnS quantum dots into bacteria via purine-dependent mechanisms [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71(5): 2548-2557.

- [8] SCHNEIDER S L, LIM H W. A review of inorganic UV filters zinc oxide and titanium dioxide [J]. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine*, 2019, 35(6): 442-446.
- [9] 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 (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 2018, 14(10).
- [10] LIU Y Y, GUO W B, ZHAO Y T, et al. Algal foods reduce the uptake of hematite nanoparticles by downregulating water filtration in *Daphnia magna* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(13): 7803-7811.
- [11] WANG Y H, RAJALA A, RAJALA R V S. Nanoparticles as delivery vehicles for the treatment of retinal degenerative diseases [J]. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 2018, 1074: 117-123.
- [12] E J, ZHANG Z Q, CHEN J W, et al. Performance and emission evaluation of a marine diesel engine fueled by water biodiesel-diesel emulsion blends with a fuel additive of a cerium oxide nanoparticle [J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 169: 194-205.
- [13] PARK J, KWON T, KIM J, et al. Hollow nanoparticles as emerging electrocatalysts for renewable energy conversion reactions [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(22): 8173-8202.
- [14] ZLOTEA C, LATROCHE M. Role of nanoconfinement on hydrogen sorption properties of metal nanoparticles hybrids [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 439: 117-130.
- [15] TAO A R, HABAS S, YANG P D. Shape control of colloidal metal nanocrystals [J]. *Small*, 2008, 4(3): 310-325.
- [16] CHEN M, WU B H, YANG J, et al. Small adsorbate-assisted shape control of Pd and Pt nanocrystals [J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2012, 24(7): 862-879.
- [17] NOWACK B, BUCHELI T D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150(1): 5-22.
- [18] DAUGHTON C G. Non-regulated water contaminants: Emerging research [J]. *Environmental Impact Assessment Review*, 2004, 24(7/8): 711-732.
- [19] MOORE M N. Biocomplexity: The post-genome challenge in ecotoxicology [J]. *Aquatic Toxicology*, 2002, 59(1/2): 1-15.
- [20] MOORE M N. Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment? [J]. *Environment International*, 2006, 32(8): 967-976.
- [21] PENG C, ZHANG W, GAO H P, et al. Behavior and potential impacts of metal-based engineered nanoparticles in aquatic environments [J]. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 2017, 7(1): 21.
- [22] 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.
- [23] CHRISTIAN P, von der KAMMER F, BAALOUSHA M, et al. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media [J]. *Ecotoxicology (London, England)*, 2008, 17(5): 326-343.
- [24] ZHANG C Q, HU Z Q, DENG B L. Silver nanoparticles in aquatic environments: Physicochemical behavior and antimicrobial mechanisms [J]. *Water Research*, 2016, 88: 403-427.
- [25] FABREGA J, LUOMA S N, TYLER C R, et al. Silver nanoparticles: Behaviour and effects in the aquatic environment [J]. *Environment International*, 2011, 37(2): 517-531.
- [26] THWALA M, KLAINE S J, MUSEE N. Interactions of metal-based engineered nanoparticles with aquatic higher plants: A review of the state of current knowledge [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, 35(7): 1677-1694.
- [27] NAM D H, LEE B C, EOM I C, et al. Uptake and bioaccumulation of titanium- and silver-nanoparticles in aquatic ecosystems [J]. *Molecular & Cellular Toxicology*, 2014, 10(1): 9-17.
- [28] LUOMA S N, KHAN F R, CROTEAU M N. Bioavailability and bioaccumulation of metal-based engineered nanomaterials in aquatic environments [M]. *Nanoscience and the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 2014: 157-193.
- [29] ROCHA T L, GOMES T, SOUSA V S, et al. Ecotoxicological impact of engineered nanomaterials in bivalve molluscs: An overview [J]. *Marine Environmental Research*, 2015, 111: 74-88.
- [30] SCOWN T M, van AERLE R, TYLER C R. Review: Do engineered nanoparticles pose a significant threat to the aquatic environment? [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2010, 40(7): 653-670.
- [31] CHEN X J, ZHU Y, YANG K, et al. Nanoparticle TiO₂ size and rutile content impact bioconcentration and biomagnification from algae to *Daphnia* [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 247: 421-430.
- [32] ZHU R R, WANG S L, CHAO J, et al. Bio-effects of Nano-TiO₂ on DNA and cellular ultrastructure with different polymorph and size [J]. *Materials Science and Engineering:C*, 2009, 29(3): 691-696.
- [33] 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.
- [34] TANGAA S R, SELCK H, WINTHER-NIELSEN M, et al. Trophic transfer of metal-based nanoparticles in aquatic environments: A review and recommendations for future research focus [J]. *Environmental Science:Nano*, 2016, 3(5): 966-981.
- [35] EL BADAWY A M, LUXTON T P, SILVA R G, et al. Impact of environmental conditions (pH, ionic strength, and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4):

- 1260-1266.
- [36] HERMANSSON M. The DLVO theory in microbial adhesion [J]. *Colloids and Surfaces B:Biointerfaces*, 1999, 14(1/2/3/4) : 105-119.
- [37] HANDY R D, von der KAMMER F, LEAD J R, et al. The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles [J]. *Ecotoxicology (London, England)*, 2008, 17(4) : 287-314.
- [38] WAYCHUNAS G A, KIM C S, BANFIELD J F. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: Unique properties and contaminant scavenging mechanisms [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2005, 7(4/5) : 409-433.
- [39] HOTZE E M, PHENRAT T, LOWRY G V. Nanoparticle aggregation: Challenges to understanding transport and reactivity in the environment [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(6) : 1909-1924.
- [40] FRENCH R A, JACOBSON A R, KIM B, et al. Influence of ionic strength, pH, and cation valence on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(5) : 1354-1359.
- [41] LEBRETTE S, PAGNOUX C, ABÉLARD P. Stability of aqueous TiO₂ suspensions: Influence of ethanol [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280(2) : 400-408.
- [42] BUETTNER K M, RINCIOG C I, MYLON S E. Aggregation kinetics of cerium oxide nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes [J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 366(1/2/3) : 74-79.
- [43] ZHOU D X, JI Z X, JIANG X M, et al. Influence of material properties on TiO₂ nanoparticle agglomeration [J]. *PLoS One*, 2013, 8(11) : e81239.
- [44] JIANG J K, OBERDÖRSTER G, BISWAS P. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, 11(1) : 77-89.
- [45] FERNANDO I, ZHOU Y. Impact of pH on the stability, dissolution and aggregation kinetics of silver nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 297-305.
- [46] WANG X G, SUN T S, ZHU H, et al. Roles of pH, cation valence, and ionic strength in the stability and aggregation behavior of zinc oxide nanoparticles [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 267: 110656.
- [47] 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.
- [48] FILELLA M. Freshwaters: which NOM matters? [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2009, 7(1) : 21-35.
- [49] ZHAO J, WANG Z Y, GHOSH S, et al. Phenanthrene binding by humic acid-protein complexes as studied by passive dosing technique [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184: 145-153.
- [50] ERHAYEM M, SOHN M. Stability studies for titanium dioxide nanoparticles upon adsorption of Suwannee River humic and fulvic acids and natural organic matter [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468/469: 249-257.
- [51] LOUIE S M, TILTON R D, LOWRY G V. Effects of molecular weight distribution and chemical properties of natural organic matter on gold nanoparticle aggregation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(9) : 4245-4254.
- [52] ZHANG Y, CHEN Y S, WESTERHOFF P, et al. Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles [J]. *Water Research*, 2009, 43(17) : 4249-4257.
- [53] BIAN S W, MUDUNKOTUWA I A, RUPASINGHE T, et al. Aggregation and dissolution of 4 nm ZnO nanoparticles in aqueous environments: Influence of pH, ionic strength, size, and adsorption of humic acid [J]. *Langmuir:the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2011, 27(10) : 6059-6068.
- [54] ZHOU D X, KELLER A A. Role of morphology in the aggregation kinetics of ZnO nanoparticles [J]. *Water Research*, 2010, 44(9) : 2948-2956.
- [55] LIN D, STORY S D, WALKER S L, et al. Influence of extracellular polymeric substances on the aggregation kinetics of TiO₂ nanoparticles [J]. *Water Research*, 2016, 104: 381-388.
- [56] SHENG A X, LIU F, XIE N, et al. Impact of proteins on aggregation kinetics and adsorption ability of hematite nanoparticles in aqueous dispersions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5) : 2228-2235.
- [57] AFSHINIA K, GIBSON I, MERRIFIELD R, et al. The concentration-dependent aggregation of Ag NPs induced by cystine [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 557/558: 395-403.
- [58] GARCÍA-GARCÍA S, WOLD S, JONSSON M. Effects of temperature on the stability of colloidal montmorillonite particles at different pH and ionic strength [J]. *Applied Clay Science*, 2009, 43(1) : 21-26.
- [59] ZOU X Y, LI P H, LOU J, et al. Stability of single dispersed silver nanoparticles in natural and synthetic freshwaters: Effects of dissolved oxygen [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 674-682.
- [60] SOHAL I S, O'FALLON K S, GAINES P, et al. Ingested engineered nanomaterials: State of science in nanotoxicity testing and future research needs [J]. *Particle and Fibre Toxicology*, 2018, 15(1) : 29.
- [61] MIAO A J, SCHWEHR K A, XU C, et al. The algal toxicity of silver engineered nanoparticles and detoxification by exopolymeric substances [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(11) : 3034-3041.
- [62] MIAO A J, LUO Z P, CHEN C S, et al. Intracellular uptake: A possible mechanism for silver engineered nanoparticle toxicity to a

- freshwater alga *Ochromonas danica* [J]. *PLoS One*, 2010, 5(12): e15196.
- [63] ZHANG W C, XIAO B D, FANG T. Chemical transformation of silver nanoparticles in aquatic environments: Mechanism, morphology and toxicity [J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 324-334.
- [64] MORTIMER M, KASEMETS K, KAHRU A. Toxicity of ZnO and CuO nanoparticles to ciliated protozoa *Tetrahymena thermophila* [J]. *Toxicology*, 2010, 269(2/3): 182-189.
- [65] IVASK A, JUGANSON K, BONDARENKO O, et al. Mechanisms of toxic action of Ag, ZnO and CuO nanoparticles to selected ecotoxicological test organisms and mammalian cells *in vitro*: A comparative review [J]. *Nanotoxicology*, 2014, 8(sup1): 57-71.
- [66] MCCracken C, ZANE A, KNIGHT D A, et al. Minimal intestinal epithelial cell toxicity in response to short- and long-term food-relevant inorganic nanoparticle exposure [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2013, 26(10): 1514-1525.
- [67] de ANGELIS I, BARONE F, ZIJNO A, et al. Comparative study of ZnO and TiO₂ nanoparticles: Physicochemical characterisation and toxicological effects on human colon carcinoma cells [J]. *Nanotoxicology*, 2013, 7(8): 1361-1372.
- [68] MILLER R J, LENIHAN H S, MULLER E B, et al. Impacts of metal oxide nanoparticles on marine phytoplankton [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(19): 7329-7334.
- [69] ZHANG W Y, QIAN L B, da OUYANG, et al. Effective removal of Cr(VI) by attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron from aqueous solution: Enhanced adsorption and crystallization [J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 683-692.
- [70] PERETYAZHKO T S, ZHANG Q B, COLVIN V L. Size-controlled dissolution of silver nanoparticles at neutral and acidic pH conditions: Kinetics and size changes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(20): 11954-11961.
- [71] TANG R, ORME C A, NANCOLLAS G H. Dissolution of crystallites: Surface energetic control and size effects [J]. *Chemphyschem*, 2004, 5(5): 688-696.
- [72] BORM P, KLAESSIG F C, LANDRY T D, et al. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, part V: Role of dissolution in biological fate and effects of nanoscale particles [J]. *Toxicological Sciences*, 2006, 90(1): 23-32.
- [73] KITTLER S, GREULICH C, DIENDORF J, et al. Toxicity of silver nanoparticles increases during storage because of slow dissolution under release of silver ions [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(16): 4548-4554.
- [74] WANG Z Y, ZHANG L, ZHAO J, et al. Environmental processes and toxicity of metallic nanoparticles in aquatic systems as affected by natural organic matter [J]. *Environmental Science:Nano*, 2016, 3(2): 240-255.
- [75] ZHANG L Q, LI J Y, YANG K, et al. Physicochemical transformation and algal toxicity of engineered nanoparticles in surface water samples [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 211: 132-140.
- [76] ODZAK N, KISTLER D, SIGG L. Influence of daylight on the fate of silver and zinc oxide nanoparticles in natural aquatic environments [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 226: 1-11.
- [77] SOTIRIOU G A, MEYER A, KNIJENBURG J T N, et al. Quantifying the origin of released Ag⁺ ions from nanosilver [J]. *Langmuir:the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2012, 28(45): 15929-15936.
- [78] LIU J Y, HURT R H. Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(6): 2169-2175.
- [79] ARUOJA V, DUBOURGUIER H C, KASEMETS K, et al. Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(4): 1461-1468.
- [80] FRANKLIN N M, ROGERS N J, APTE S C, et al. Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl₂ to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): The importance of particle solubility [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(24): 8484-8490.
- [81] PENG X H, PALMA S, FISHER N S, et al. Effect of morphology of ZnO nanostructures on their toxicity to marine algae [J]. *Aquatic Toxicology*, 2011, 102(3/4): 186-196.
- [82] XIU Z M, ZHANG Q B, PUPPALA H L, et al. Negligible particle-specific antibacterial activity of silver nanoparticles [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(8): 4271-4275.
- [83] NAVARRO E, PICCAPIETRA F, WAGNER B, et al. Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(23): 8959-8964.
- [84] WANG Z, CHEN J W, LI X H, et al. Aquatic toxicity of nanosilver colloids to different trophic organisms: Contributions of particles and free silver ion [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(10): 2408-2413.
- [85] KAEGI R, VOEGELIN A, ORT C, et al. Fate and transformation of silver nanoparticles in urban wastewater systems [J]. *Water Research*, 2013, 47(12): 3866-3877.
- [86] KIM B, PARK C S, MURAYAMA M, et al. Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(19): 7509-7514.
- [87] LIU J Y, PENNELL K G, HURT R H. Kinetics and mechanisms of nanosilver oxysulfidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(17): 7345-7353.
- [88] MA R, LEVARD C, MICHEL F M, et al. Sulfidation mechanism for zinc oxide nanoparticles and the effect of sulfidation on their solubility [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(6): 2527-2534.

- [89] MA R, STEGEMEIER J, LEVARD C, et al. Sulfidation of copper oxide nanoparticles and properties of resulting copper sulfide [J]. *Environ Sci:Nano*, 2014, 1(4): 347-357.
- [90] DONGARGAONKAR A A, CLOGSTON J D. Quantitation of surface coating on nanoparticles using thermogravimetric analysis [J]. *Methods in Molecular Biology*, 2018, 1682: 57-63.
- [91] CARTWRIGHT A, JACKSON K, MORGAN C, et al. A review of metal and metal-oxide nanoparticle coating technologies to inhibit agglomeration and increase bioactivity for agricultural applications [J]. *Agronomy*, 2020, 10(7): 1018.
- [92] HUA M Y, YANG H W, CHUANG C K, et al. Magnetic-nanoparticle-modified paclitaxel for targeted therapy for prostate cancer [J]. *Biomaterials*, 2010, 31(28): 7355-7363.
- [93] VIGDERMAN L, ZUBAREV E R. Therapeutic platforms based on gold nanoparticles and their covalent conjugates with drug molecules [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2013, 65(5): 663-676.
- [94] SHARMA A, GOYAL A K, RATH G. Recent advances in metal nanoparticles in cancer therapy [J]. *Journal of Drug Targeting*, 2018, 26(8): 617-632.
- [95] KENNEDY L C, BICKFORD L R, LEWINSKI N A, et al. A new era for cancer treatment: Gold-nanoparticle-mediated thermal therapies [J]. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 2011, 7(2): 169-183.
- [96] LOUIE S M, GORHAM J M, MCGIVNEY E A, et al. Photochemical transformations of thiolated polyethylene glycol coatings on gold nanoparticles [J]. *Environmental Science:Nano*, 2016, 3(5): 1090-1102.
- [97] LOUIE S M, GORHAM J M, TAN J J, et al. Ultraviolet photo-oxidation of polyvinylpyrrolidone (PVP) coatings on gold nanoparticles [J]. *Environmental Science. Nano*, 2017, 4(9): 1866-1875.
- [98] RODEA-PALOMARES I, BOLTES K, FERNÁNDEZ-PIÑAS F, et al. Physicochemical characterization and ecotoxicological assessment of CeO₂ nanoparticles using two aquatic microorganisms [J]. *Toxicological Sciences*, 2010, 119(1): 135-145.
- [99] BONDARENKO O, JUGANSON K, IVASK A, et al. Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells *in vitro*: A critical review [J]. *Archives of Toxicology*, 2013, 87(7): 1181-1200.
- [100] KÖSER J, ENGELKE M, HOPPE M, et al. Predictability of silver nanoparticle speciation and toxicity in ecotoxicological media [J]. *Environmental Science:Nano*, 2017, 4(7): 1470-1483.
- [101] 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.
- [102] LU T, ZHANG Q, ZHANG Z Y, et al. Pollutant toxicology with respect to microalgae and cyanobacteria [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 99: 175-186.
- [103] HUANG J, CHENG J P, YI J. Impact of silver nanoparticles on marine diatom *Skeletonema costatum* [J]. *Journal of Applied Toxicology:JAT*, 2016, 36(10): 1343-1354.
- [104] 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.
- [105] DENG X Y, CHENG J, HU X L, et al. Biological effects of TiO₂ and CeO₂ nanoparticles on the growth, photosynthetic activity, and cellular components of a marine diatom *Phaeodactylum tricornutum* [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 575: 87-96.
- [106] 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.
- [107] BRAYNER R, SICARD C, SASSI H B, et al. Design of ZnO nanostructured films: Characterization and ecotoxicological studies [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(10): 3340-3345.
- [108] MAHFOOZ S, SHAMIM A, HUSAIN A, et al. Physicochemical characterisation and ecotoxicological assessment of nano-silver using two cyanobacteria *Nostoc muscorum* and *Plectonema boryanum* [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16(8): 4407-4418.
- [109] SOHN E K, JOHARI S A, KIM T G, et al. Aquatic toxicity comparison of silver nanoparticles and silver nanowires [J]. *BioMed Research International*, 2015, 2015: 893049.
- [110] BRAYNER R, DAHOUMANE S A, YÉPRÉMIAN C, et al. ZnO nanoparticles: Synthesis, characterization, and ecotoxicological studies [J]. *Langmuir:the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2010, 26(9): 6522-6528.
- [111] CHEN P Y, POWELL B A, MORTIMER M, et al. Adaptive interactions between zinc oxide nanoparticles and *Chlorella* sp. [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(21): 12178-12185.
- [112] MA S, LIN D H. The biophysicochemical interactions at the interfaces between nanoparticles and aquatic organisms: Adsorption and internalization [J]. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 2013, 15(1): 145-160.
- [113] WANG F, GUAN W, XU L, et al. Effects of nanoparticles on algae: Adsorption, distribution, ecotoxicity and fate [J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(8): 1534.
- [114] HARJA M, BUEMA G, BULGARIU L, et al. Removal of cadmium(II) from aqueous solution by adsorption onto modified algae and ash [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32(9): 1804-1811.
- [115] ZHANG J L, XIANG Q Q, SHEN L, et al. Surface charge-dependent bioaccumulation dynamics of silver nanoparticles in freshwater

- algae [J]. *Chemosphere*, 2020, 247: 125936.
- [116] HUANG B, MIAO A J, XIAO L, et al. Influence of nitrogen limitation on the bioaccumulation kinetics of hematite nanoparticles in the freshwater alga *Euglena intermedia* [J]. *Environmental Science:Nano*, 2017, 4(9): 1840-1850.
- [117] ZHANG C, CHEN X H, WANG J T, et al. Toxicity of zinc oxide nanoparticles on marine microalgae possessing different shapes and surface structures [J]. *Environmental Engineering Science*, 2018, 35(8): 785-790.
- [118] RIBEIRO F, GALLEGO-URREA J A, GOODHEAD R M, et al. Uptake and elimination kinetics of silver nanoparticles and silver nitrate by *Raphidocelis subcapitata*: The influence of silver behaviour in solution [J]. *Nanotoxicology*, 2015, 9(6): 686-695.
- [119] LANKOFF A, SANDBERG W J, WEGIEREK-CIUK A, et al. The effect of agglomeration state of silver and titanium dioxide nanoparticles on cellular response of HepG2, A549 and THP-1 cells [J]. *Toxicology Letters*, 2012, 208(3): 197-213.
- [120] 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.
- [121] MAHANA A, GULIY O I, MEHTA S K. Accumulation and cellular toxicity of engineered metallic nanoparticle in freshwater microalgae: Current status and future challenges [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 208: 111662.
- [122] NGUYEN M K, MOON J Y, LEE Y C. Microalgal ecotoxicity of nanoparticles: An updated review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 201: 110781.
- [123] WORMS I A M, BOLTZMAN J, GARCIA M, et al. Cell-wall-dependent effect of carboxyl-CdSe/ZnS quantum dots on lead and copper availability to green microalgae [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 167: 27-33.
- [124] NAVARRO E, BAUN A, BEHRA R, et al. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi [J]. *Ecotoxicology (London, England)*, 2008, 17(5): 372-386.
- [125] TRIPATHI D K, TRIPATHI A, Shweta, et al. Uptake, accumulation and toxicity of silver nanoparticle in autotrophic plants, and heterotrophic microbes: A concentric review [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2017, 8: 07.
- [126] 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.
- [127] PULIDO-REYES G, BRIFFA S M, HURTADO-GALLEGO J, et al. Internalization and toxicological mechanisms of uncoated and PVP-coated cerium oxide nanoparticles in the freshwater alga *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Environmental Science:Nano*, 2019, 6(6): 1959-1972.
- [128] ZHAO J, CAO X S, LIU X Y, et al. Interactions of CuO nanoparticles with the algae *Chlorella pyrenoidosa*: Adhesion, uptake, and toxicity [J]. *Nanotoxicology*, 2016, 10(9): 1297-1305.
- [129] MELEGARI S P, PERREAULT F, COSTA R H R, et al. Evaluation of toxicity and oxidative stress induced by copper oxide nanoparticles in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2013, 142/143: 431-440.
- [130] CHERCHI C, CHERNENKO T, DIEM M, et al. Impact of nano titanium dioxide exposure on cellular structure of *Anabaena variabilis* and evidence of internalization [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, 30(4): 861-869.
- [131] BHUVANESHWARI M, ISWARYA V, ARCHANAA S, et al. Cytotoxicity of ZnO NPs towards fresh water algae *Scenedesmus obliquus* at low exposure concentrations in UV-C, visible and dark conditions [J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, 162: 29-38.
- [132] KOSAK NÉE RÖHDER 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.
- [133] NAM H Y, KWON S M, CHUNG H, et al. Cellular uptake mechanism and intracellular fate of hydrophobically modified glycol chitosan nanoparticles [J]. *Journal of Controlled Release*, 2009, 135(3): 259-267.
- [134] LIMBACH L K, WICK P, MANSER P, et al. Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: Influence of chemical composition and catalytic activity on oxidative stress [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(11): 4158-4163.
- [135] DAMM E M, PELKMANS L, KARTENBECK J, et al. Clathrin- and caveolin-1-independent endocytosis: Entry of Simian virus 40 into cells devoid of caveolae [J]. *The Journal of Cell Biology*, 2005, 168(3): 477-488.
- [136] 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.
- [137] ROY R, PARASHAR A, BHUVANESHWARI M, et al. Differential effects of P25 TiO₂ nanoparticles on freshwater green microalgae: *Chlorella* and *Scenedesmus* species [J]. *Aquatic Toxicology*, 2016, 176: 161-171.
- [138] WANG J, WANG W X. Significance of physicochemical and uptake kinetics in controlling the toxicity of metallic nanomaterials to aquatic organisms [J]. *Journal of Zhejiang University Science A*, 2014, 15(8): 573-592.
- [139] MORENO-GARRIDO I, PÉREZ S, BLASCO J. Toxicity of silver and gold nanoparticles on marine microalgae [J]. *Marine Environmental Research*, 2015, 111: 60-73.
- [140] MARSALEK B, JANCULA D, MARSALKOVA E, et al. Multimodal action and selective toxicity of zerovalent iron nanoparticles against cyanobacteria [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(4): 2316-2323.
- [141] NAVARRO E, WAGNER B, ODZAK N, et al. Effects of differently coated silver nanoparticles on the photosynthesis of *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(13): 8041-8047.

- [142] 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.
- [143] AKTER M, SIKDER M T, RAHMAN M M, et al. A systematic review on silver nanoparticles-induced cytotoxicity: Physicochemical properties and perspectives [J]. *Journal of Advanced Research*, 2018, 9: 1-16.
- [144] PIKULA K, MINTCHEVA N, KULINICH S A, et al. Aquatic toxicity and mode of action of CdS and ZnS nanoparticles in four microalgae species [J]. *Environmental Research*, 2020, 186: 109513.
- [145] HJORTH R, SØRENSEN S N, OLSSON M E, et al. A certain shade of green: Can algal pigments reveal shading effects of nanoparticles? [J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2016, 12(1): 200-202.
- [146] HARTMANN N B, der KAMMER F V, 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.
- [147] WU D, YANG S X, DU W C, et al. Effects of titanium dioxide nanoparticles on *Microcystis aeruginosa* and microcystins production and release [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 377: 1-7.
- [148] FU L, HAMZEH M, DODARD S, et al. Effects of TiO₂ nanoparticles on ROS production and growth inhibition using freshwater green algae pre-exposed to UV irradiation [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2015, 39(3): 1074-1080.
- [149] 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.
- [150] ZHAO Z L, XU L M, WANG Y, et al. Toxicity mechanism of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*: Photosynthesis, oxidative stress, membrane permeability, and ultrastructure analysis [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(12): 15032-15042.
- [151] SENDRA M, BLASCO J, ARAÚJO 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.
- [152] HAZANI A A, IBRAHIM M M, ARIF I A, et al. Ecotoxicity of Ag-nanoparticles to microalgae [J]. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 2013, 7: 233-241.
- [153] FU P P, XIA Q S, HWANG H M, et al. Mechanisms of nanotoxicity: Generation of reactive oxygen species [J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2014, 22(1): 64-75.
- [154] da COSTA C H, PERREAULT F, OUKARROUM A, et al. Effect of chromium oxide (III) nanoparticles on the production of reactive oxygen species and photosystem II activity in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 565: 951-960.
- [155] MISRA S K, DYBOWSKA A, BERHANU D, et al. The complexity of nanoparticle dissolution and its importance in nanotoxicological studies [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 438: 225-232.
- [156] YU S J, LAI Y J, DONG L J, et al. Intracellular dissolution of silver nanoparticles: Evidence from double stable isotope tracing [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(17): 10218-10226.
- [157] HUND-RINKE K, SIMON M. Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles (TiO₂) on algae and daphnids [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2006, 13(4): 225-232.
- [158] CHEN L Z, ZHOU L N, LIU Y D, et al. Toxicological effects of nanometer titanium dioxide (nano-TiO₂) on *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 84: 155-162.
- [159] JI J, LONG Z F, LIN D H. Toxicity of oxide nanoparticles to the green algae *Chlorella* sp. [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170(2/3): 525-530.
- [160] 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.
- [161] van HOECKE K, de SCHAMPHELAERE K A C, ALI Z, et al. Ecotoxicity and uptake of polymer coated gold nanoparticles [J]. *Nanotoxicology*, 2013, 7(1): 37-47.
- [162] RENAULT S, BAUDRIMONT M, MESMER-DUDONS N, et al. Impacts of gold nanoparticle exposure on two freshwater species: A phytoplanktonic alga (*Scenedesmus subspicatus*) and a benthic bivalve (*Corbicula fluminea*) [J]. *Gold Bulletin*, 2008, 41(2): 116-126.
- [163] PERREAULT F, BOGDAN N, MORIN M, et al. Interaction of gold nanoglycodendrimers with algal cells (*Chlamydomonas reinhardtii*) and their effect on physiological processes [J]. *Nanotoxicology*, 2012, 6(2): 109-120.
- [164] HE X X, XIE C J, MA Y H, et al. Size-dependent toxicity of ThO₂ nanoparticles to green algae *Chlorella pyrenoidosa* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2019, 209: 113-120.
- [165] YANG K, XING B S. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(2): 529-537.
- [166] DENG R, LIN D H, ZHU L Z, et al. Nanoparticle interactions with co-existing contaminants: Joint toxicity, bioaccumulation and risk [J]. *Nanotoxicology*, 2017, 11(5): 591-612.

- [167] KIM I, LEE B T, KIM H A, et al. Citrate coated silver nanoparticles change heavy metal toxicities and bioaccumulation of *Daphnia magna* [J]. *Chemosphere*, 2016, 143: 99-105.
- [168] FANG Q, SHI X J, ZHANG L P, et al. Effect of titanium dioxide nanoparticles on the bioavailability, metabolism, and toxicity of pentachlorophenol in zebrafish larvae [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283: 897-904.
- [169] 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.
- [170] NADDAFI K, ZARE M R, NAZMARA S. Investigating potential toxicity of phenanthrene adsorbed to nano-ZnO using *Daphnia magna* [J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2011, 93(4): 729-737.
- [171] 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.
- [172] LING L L, LIU W J, ZHANG S, et al. Magnesium oxide embedded nitrogen self-doped biochar composites: Fast and high-efficiency adsorption of heavy metals in an aqueous solution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(17): 10081-10089.
- [173] HU J, ZHANG Z C, ZHANG C, et al. Al₂O₃ nanoparticle impact on the toxic effect of Pb on the marine microalga *Isochrysis galbana* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 161: 92-98.
- [174] SAHLE-DEMESSIE E, HAN C, ZHAO A, et al. Interaction of engineered nanomaterials with hydrophobic organic pollutants [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(28): 284003.
- [175] 何莹, 刘洋, 陈治廷, 等. 溶解性有机质的表面吸附行为及其对金属基纳米颗粒环境行为的影响 [J]. *环境化学*, 2019, 38(8): 1757-1767.
- HE Y, LIU Y, CHEN Z T, et al. Surface adsorption of dissolved organic matters and their effects on environmental behaviors of metal-based nanoparticles [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(8): 1757-1767(in Chinese).
- [176] 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 International*, 2018, 25(13): 13127-13133.
- [177] NEALE P A, JÄMTING Å K, O'MALLEY E, et al. Behaviour of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in the presence of wastewater-derived organic matter and implications for algal toxicity [J]. *Environmental Science:Nano*, 2015, 2(1): 86-93.
- [178] WANG Z Y, LI J, ZHAO J, et al. Toxicity and internalization of CuO nanoparticles to prokaryotic alga *Microcystis aeruginosa* as affected by dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(14): 6032-6040.
- [179] LI S X, WANG S Q, YAN B, et al. Surface properties of nanoparticles dictate their toxicity by regulating adsorption of humic acid molecules [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(41): 13705-13716.
- [180] 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.
- [181] 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.
- [182] ZHOU K, HU Y, ZHANG L, et al. The role of exopolymeric substances in the bioaccumulation and toxicity of Ag nanoparticles to algae [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 32998.
- [183] CHIU M H, KHAN Z A, GARCIA S G, et al. Effect of engineered nanoparticles on exopolymeric substances release from marine phytoplankton [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1): 620.
- [184] HE M, YAN Y, 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.
- [185] CHEN B, LI F, LIU N, et al. Role of extracellular polymeric substances from *Chlorella vulgaris* in the removal of ammonium and orthophosphate under the stress of cadmium [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 190: 299-306.
- [186] HENDERSON R K, BAKER A, PARSONS S A, et al. Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms [J]. *Water Research*, 2008, 42(13): 3435-3445.
- [187] WINGENDER J, NEU T R, FLEMMING H C. What are bacterial extracellular polymeric substances?[M]. *Microbial Extracellular Polymeric Substances*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999: 1-19.
- [188] 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.
- [189] 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.