

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20210913001

纪丽鹏, 王月, 褚福浩, 等. 纳米材料对微藻的生态毒性效应及机理[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(5): 175-189

Ji L P, Wang Y, Chu F H, et al. Ecological effects and toxic mechanisms of nanomaterials to microalgae [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(5): 175-189 (in Chinese)

纳米材料对微藻的生态毒性效应及机理

纪丽鹏¹, 王月¹, 褚福浩¹, 黄一¹, 鲁浩¹, 朱亮²³, 徐向阳²³, 李家科⁴, 莫淑红⁴, 孔赟^{13,45,*}

长江大学资源与环境学院,武汉 430100
 浙江大学环境工程系,杭州 310058
 浙江省水体污染控制与环境安全技术重点实验室,杭州 310058
 西安理工大学省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室,西安 710048
 南京大学宜兴环保研究院,宜兴 214205
 收稿日期:2021-09-13 录用日期:2021-12-24

摘要:纳米材料因具有界面效应、尺寸效应和隧道效应等特点被广泛应用于污染环境修复领域,但在修复污染物的同时残存 于环境中的纳米材料可以通过诸多途径进入水体,且与微生物、浮游微藻和有机质等相互作用后可能导致生态平衡被破坏, 其对生态环境的影响和潜在威胁不容忽视。本文总结了常见纳米材料及其与有机物、重金属等的联合作用对微藻的生态毒 性,在此基础上分析了颗粒粒径、颗粒浓度及环境因素等对纳米材料毒性的影响,探讨了纳米材料对微藻的致毒机理,并对今 后的研究方向进行了展望,以期为纳米材料环境毒理学领域的研究提供参考和借鉴。

关键词:纳米材料;微藻;生态效应;影响因素;致毒机理

文章编号:1673-5897(2022)5-175-15 中图分类号:X171.5 文献标识码:A

Ecological Effects and Toxic Mechanisms of Nanomaterials to Microalgae

Ji Lipeng¹, Wang Yue¹, Chu Fuhao¹, Huang Yi¹, Lu Hao¹, Zhu Liang^{2,3}, Xu Xiangyang^{2,3}, Li Jiake⁴, Mo Shuhong⁴, Kong Yun^{1,3,4,5,*}

1. College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan 430100, China

2. Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

3. Key Laboratory of Water Pollution Control and Environmental Safety of Zhejiang Province, Hangzhou 310058, China

4. State Key Laboratory of Eco-hydraulics in Northwest Arid Region, Xi' an University of Technology, Xi' an 710048, China

5. Yixing Academy of Environmental Protection, Nanjing University, Yixing 214205, China

Received 13 September 2021 accepted 24 December 2021

Abstract: Nanomaterials have been widely used in the field of environmental remediation due to their interfacial effect, size effect and tunneling effect. However, the nanomaterials residues enter the aquatic environment by multiple pathways, which might lead to the destruction of ecological balance because their interactions with microorgan-

基金项目:省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室(西安理工大学)开放研究基金项目(2021KFKT-8);江苏省自然科学基金项目 (BK20150165);中国博士后科学基金项目(2016M591832);浙江省水体污染控制与环境安全技术重点实验室开放基金项目(2018ZJSHKF06) 第一作者:纪丽鹏(1998—),女,硕士研究生,研究方向为环境微生物,E-mail: 1741019474@qq.com

^{*} 通讯作者(Corresponding author), E-mail: ky020241@hotmail.com

isms, planktonic microalgae and organic matters. Thus, the influences and potential threats of nanomaterials to the ecological environment should not be ignored. This review summarizes the ecotoxicity of the common nanomaterials and their combination with other substances (organic matters, heavy metals, etc.) on microalgae, and the effects of nanoparticle sizes, nanoparticle concentrations, environmental factors and microalgae diversities. In addition, the review also explores the toxic mechanisms of nanomaterials on microalgae and puts forward future research directions. It is hoped to provide reference for the research of environmental toxicology of nanomaterials. **Keywords**: nanomaterials; microalgae; ecological effects; influencing factors; toxic mechanisms

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳 米尺寸(1~100 nm)的材料,根据化学组成可分为纳 米颗粒(纳米金属、纳米金属氧化物)、碳纳米材料(富 勒烯、碳纳米管和石墨烯)和量子点(半导体晶体纳 米材料,包括 CdSe、CdTe 和 ZnSe 等)^[1]。因具有价 格低廉、比表面积大、还原性强、吸附性能高和反应 活性佳等优点^[1-2],纳米材料可通过不同机制去除典 型环境污染物^[1-3]。目前关于纳米材料在环境修复 领域的应用研究主要集中在 2 个方面:一是作为新 型吸附剂应用于有毒污染物的吸附去除(如抗生素、 重金属等)^[1];二是作为催化材料氧化还原降解有机 污染物(如硝基芳香化合物、内分泌干扰物等)^[2-3]。

纳米技术为环境污染修复提供了新的研究机 遇,推动了污染修复研究向更深层次发展,然而纳米 材料应用于污染治理的生命周期势必进入环境,其 给人类健康和生态环境带来的潜在危害不可忽 视^[4-6]。研究发现,地表淡水中纳米氧化钛(TiO₂-NP)、纳米氧化铈(CeO₂-NP)和纳米银(Ag-NP)的浓度 高达0.7~16、0.1~1和0.03~0.32 μg·L^{-1[7]},此外, 莱茵河荷兰段 Ag-NP、纳米钛(Ti-NP)和纳米锌(Zn-NP)的浓度分别为0.005、0.4和1.0 μg·L^{-1[8]}。纳米 材料作为新兴污染物逐渐在水体中累积,已对水生 生态系统构成威胁。

研究表明,纳米材料可通过静电作用、配位作用 等方式吸附于生物细胞表面;同时也可以通过吞噬 方式或从细胞壁上的小孔和破损处进入细胞,上述 吸附和吞噬作用均可引起一系列的生物毒性效 应^[3]。微藻作为食物链的初级生产者,对于维持水 生态系统平衡具有重要意义^[9-11],且其个体小、生长 周期短、对毒物较为敏感,被广泛用于评估纳米材料 的生态毒性^[12-14]。本文在总结国内外纳米材料对微 藻生态毒性相关研究的基础上,综述了纳米材料对微 微藻生态毒性效应的影响因素及致毒机理,并对今 后的研究方向进行了展望,以期为纳米材料环境毒 理学领域的研究提供参考和借鉴。

1 常见纳米材料对微藻的生态毒性(Ecotoxicity of common nanomaterials to microalgae)

选用微藻作为模型生物评估纳米材料的毒性效 应时,可以通过微藻生长状况、叶绿素含量、酶活变 化及半最大效应浓度(EC₅₀)等参数进行表征。EC₅₀ 是药物安全性指标,指引起试验生物产生50%某一 特定反应,或抑制某反应一半指标的浓度。目前对 微藻生态毒性效应的研究主要包括几种单一纳米材 料,如纳米金属(M-NP)^[4-6,9]、纳米金属氧化物(MO-NP)^[10-16]、碳纳米材料^[17-23]及量子点^[24]等,不同纳米 材料对典型微藻的 EC50 如表1 所示。由表1 可知, M-NP、MO-NP 和碳纳米材料对微藻的 EC50 范围分 别为 0.01~50、1.24~300.59 和 0.02~36 mg·L⁻¹,其 中,Fe-NP 对微藻的 EC₅₀ 最高。不同藻种对同一纳 米材料表现出的毒性效应不同,如 Ag-NP 对铜绿微 囊藻(Microcystis aeruginosa)的毒性高于小球藻 (Chlorella vulgaris)^[25],石墨烯纳米复合材料对莱茵 衣藻(Chlamydomonas reinhardtii)的生态毒性高于斜 生栅藻(Scenedesmus obliquus)^[26], ZnO-NP 可以显著 抑制杜氏藻(Dunaliella tertiolecta)和淡水绿藻(Chlorococcum sp.和 Scenedesmus rubescens)的生长,且对 杜氏藻的毒性比淡水绿藻更强^[27],3种藻在48h的 EC50 值分别为 1.24、7.99 和 300.59 mg·L⁻¹,其毒性 存在显著差异可能是因为藻细胞结构不同及其应对 胁迫环境的特定机制不一^[28]。由此可见,不同纳米 材料对藻类的生态毒性效应及致毒机理大不相同, 因此需对不同纳米材料的毒性机制开展深入研究。

1.1 纳米金属

纳米金属材料因具有界面效应、尺寸效应和隧 道效应等独特性质而得到广泛应用,尤其是在国防、 化工、催化和医药等领域具有重要的实用价值^[1-2]。 纳米金属进入水体环境后会对水生生物产生一定毒 性,不同纳米金属材料对微藻的生态毒性差异明 显^[6,9-10,22-24,32]。目前关于纳米金属粒子对微藻的毒 性效应研究主要集中于纳米金(Au-NP)、Ag-NP、纳

表1 纳米材料对典型微藻的半最大效应浓度)% of maximal effect concentration of nanomaterials to typical microalgae
	The 50% (
	Table 1

		T ATONT		oncommentation of manofiliance in the providence of the second seco		
纳米材料		粒径/nm	受试薬种	毒性效应		参考文献
Nanomaterials	5	Particle size/nm	Tested algae species	Toxic effect	LC 50/(IIIg. L)	Reference
		40 ,100	海链濑 Thalassiosira pseudonana	纳米银聚集状态和粒径大小共同作用导致毒性效应 The combined action of aggregated state and size of the Ag-NP induces the toxic effects	0.097 (96 h)	[4]
	Ag-NP	50	小球藥 Chlorella vulgaris 杜氏薬 Dunaliella tertiolecta	叶绿素含量、活性细胞显著减少,活性氧增加 Significantly decreases in chlorophyll content and viable microalgal cells, while increases in ROS	10 (24 h) $1 \sim 10 (24 h)$	[29]
纳米金属(M-NP)		$9 \sim 10$	铜绿微囊藻 Microcystis aeruginosa	显著抑制微凝生长 Significantly inhibits the growth of microalgae	0.01 (96 h)	[25]
Metallic nanomaterials (M-NP)		60 ~ 120	業菌衣薬 Chlamydomonas reinhardtii	叶绿素受损,光合色素合成受阻 Chloroplasts are damaged and the synthesis of photosynthetic pigments is blocked	32.19 (96 h)	[30]
	Au-NP	30 ,40	小球藻 Chlorella vulgaris	ROS $\vec{P}^{x}\pm$ Increases the ROS formation	1 (24 h)	[2]
	Cu-NP	I	中肋骨条藻 Skeletonema costatum	降低漢密度和叶绿素含量 Decreases the algal density and chlorophyll content	0.15 (24 h)	[9]
	Fe-NP	70	近具棘栅藻 Desmodesmus subspicatus	藻细胞受到损伤 The destruction of microalgae cells	50(24 h)	[6]
		<50	小球藥 Chlorella vulgaris 羊角月芽藥 Selenastrum capricornutum	藻细胞的生长、叶绿素含量和 DNA 均受到不同程度损伤 Different degrees of damage of microalgal cells growth, chlorophyll content and DNA	17.11 (96 h) 2.26 (96 h)	[11]
	ZnO-NP	50±10	中肋骨条藻 Skeletonema costatum	纳米氧化锌聚集和跨膜导致脂质过氧化损伤 The agregation and transmembrane of nano-ZnO lead to the injury of lipid peroxidation	3.6 (96 h)	[31]
纳米金属氧化物		<100	杜氏漢 Dunaliella tertiolecta 绿球藻 Chlorococcum sp. 栅鯊 Scenedesmus rubescens	显著抑制微淡生长 Significantly inhibits the growth of microalgae	1 24 (48 h) 7 99 (48 h) 300 59 (48 h)	[27]
(MO-NP) Metallic oxide NP (MO-NP)	CuO-NP	Ś	铜瑈徵獎潾 Microcystis aeruginosa	形成活性氧、破坏 DNA,影响膜的完整性和藻类生长 Form ROS, damage the DNA, and affect the membrane integrity as well as algae growth	0.47 (72 h)	[10]
		25 ,100	近具棘栅藻 Desmodesmus subspicatus	光催化活性抑制微薬生长 Inhibits the microalgae growth by photocatalytic activity	44 (72 h)	[15]
	TiO2-NP	5 ~ 10	腰鞭毛藻 Karenia brevis 中肋骨条藻 Skeletonema costatum	ROS 累积、导致脂质过氧化和抑制微凝生长 Accumulation of ROS results in the lipid oxidation and inhibits microalgae growth	10.69 (72 h) 7.37 (72 h)	[13]
		25	小球粪 Chlorella vulgaris 斜生栅藻 Scenedesmus obliquus	ROS 产生和细胞胰损伤 ROS generation and membrane damage	16.12(72 h) 21.2(72 h)	[28]

第5期

纪丽鹏等:纳米材料对微藻的生态毒性效应及机理

177

小肉作 omaterials		粒径/nm Particle size/nm	受试藏种 Tested algae species	華性双 <i>应</i> Toxic effect	$EC_{50}/(mg\cdot L^{-1})$	参考文献 Reference
The	O2-NP	52±5 141±6	蛋白核小球藻 Chlorella pyrenoidosa	ROS 产生和细胞腺损伤 ROS generation and membrane damage	16.93 (96 h) 26.46 (96 h)	[12]
Al ₂	2O3-NP	50	小球薬 Chlorella sp. 畫溪 Scenedesmus sp.	遮光效应导致叶绿素含量降低 Decreases in the chlorophyll content due to the shading effect	45.4 (72 h) 39.35 (72 h)	[14]
Ż	IO-NP	<10 µm	小球灘 Chlorella vulgaris	氧化胁迫导致脂质过氧化和细胞损伤 Oxidative stress leads to the lipid peroxidation and cell damage	30 (48 h)	[16]
C ₆₀		12 -	斜生栅藻 Scenedesmus obliquus 莱茵衣藻 Chlamydomonas reinhardtü	抑制微薬生长 Inhibits the growth of microalgae 促进微薬生长 Promotes the growth of microalgae	13.1 (96 h) 0.02 (72 h)	[23] [19]
G		长度 291.3、 直径 1.25 Length 291.3、 Diameter 1.25	斜生栅藻 Scenedesmus obliquus 潮泊微拟球藻 Nannochlonopsis linnetica	藻细胞质整分离、叶绿体收缩、淀粉粒数量减少 Cytoplasmic wall separation, chloroplast contraction, starch grains decreased	25.63 (72 h) 48.44 (72 h)	[22]
		I	小球濑 Chlorella vulgaris	抑制微凝生长	1.8 (分散体系)和24 (混凝悬浮液)(96 h) 1.8 (dispersed suspensions) and 24 (agglomerated suspensions) (96 h)	
	SWCNT	I	月 芽瀨 Pseudokirchneriella subcapitata	Inhibits the growth of microalgae	20 (分散体系)和 36 (混凝悬浮液)(96 h) 20 (well dispersed suspensions) and 36 (agglomerated suspensions) (96 h)	[07]
CNT		长度 2 ~ 5 μm 直径 1.2 ~ 1.5 Length 2 ~ 5 μm Diameter 1.2 ~ 1.5	月 芽藻 Pseudokirchneriella subcapitata	抑制微淡生长 Inhibits the growth of microalgae	1.04(72 h)	[17]
		20 ~ 30	杜氏濑 Dunaliella tertiolecta	直接接触导致光系统 II 功能界面减少和氧化应激 The direct contact leads to the reduction of PS II and oxidative stress	0.82(96 h)	[21]
	MWCNI	0.7 ~ 2.1	海链濑 Thalassiosira pseudonana	抑制微淡生长 Inhibits the growth of microalgae	1.86(超声分散)和 22.7 (搅拌分散)(96 h) 1.86 (sonication dispersion) and 22.7 (stirring dispersion) (96 h)	[18]
QDs		3.5 ~ 4.5	業茵衣藻 Chlamydomonas reinhardtii	脂质过氧化和氧化损伤 Lipid peroxidation and oxidative damage	5(72 h)	[24]

米铜(Cu-NP)以及纳米铁(Fe-NP)等。

Behra 等^[32]发现 Au-NP 对莱茵衣藻没有明显的 毒性作用,而 Iswarya 等^[5]的研究表明 Au-NP 对小 球藻(Chlorella sp.)的毒性与粒径尺寸有关,即尺寸 越小毒性越强。Oukarroum 等^[29]发现粒径为 50 nm 的 Ag-NP 对小球藻和杜氏藻均有抑制效果,具体表 现为叶绿素含量下降、活性细胞减少,从而促进体内 活性氧(reactive oxygen species, ROS)生成,造成藻细 胞的氧化损伤。Qian 等^[25]比较了 Ag-NP 对不同藻 种的生态毒性,结果表明 Ag-NP 显著影响微藻生 长、光合作用、抗氧化系统及碳水化合物代谢,且对 铜绿微囊藻的毒性要高于小球藻。此外, Ag-NP 可 导致莱茵衣藻腺嘌呤核苷三磷酸和光合作用下降, 造成氧化应激损伤,从而抑制微藻的生长^[30,33-34]。 李芳芳等⁶⁰在考察 Cu-NP 对中肋骨条藻(Skeletonema costatum)的毒性试验中发现 Cu-NP 会抑制其生 长,且藻密度和叶绿素含量与 Cu-NP 投加量呈负相 关。Nguyen 等^[35]研究4种含铁复合材料对衣藻 (Chlamydomonas sp.)的生态毒性,发现 Fe-NP 在高 浓度(500 mg·L⁻¹)作用 2 h 后细胞内 ROS 水平升 高,毒性显著增强。

相对而言,纳米金属对蓝藻(铜绿微囊藻)的生态毒性要高于绿藻(小球藻、莱茵衣藻等);不同纳米 金属材料中 Fe-NP 对藻类的毒性较小,浓度达到 50 mg·L⁻¹时才会造成藻细胞受损。目前关于纳米金 属对藻类生态毒性效应的研究大多只涉及上述几种 常见的材料,众多纳米金属对藻类致毒机理分析尚 不明确,因此有待进一步探究其他纳米金属对藻类 的毒性效应及致毒机理。

1.2 纳米氧化物

纳米粒子及纳米粒子与其他材料之间的相互作 用对水体环境中的鱼类、水生植物和微生物等均有 不同程度的毒性效应^[36]。相比纳米金属,纳米金属 氧化物对微藻生态毒性的报道更为常见,主要包括 纳米氧化锌(ZnO-NP)、纳米氧化硅(SiO₂-NP)、TiO₂-NP、纳米氧化铝(Al₂O₃-NP)、纳米氧化铜(CuO-NP) 和 CeO₂-NP 等。

Rodea-Palomares 等^[37]研究发现 CeO₂-NP 对羊 角月芽藻 (*Pseudokirchneriella subcapitata*) 24 h 的 EC_{50} 值为 0.27 ~ 6.3 mg·L⁻¹, 且毒性模式是 CeO₂-NP 颗粒包裹藻细胞, 破坏其细胞壁和细胞膜。 Zhang 等^[31]比较分析了 ZnO-NP 和块状 ZnO 对中肋 骨条藻的毒性, 96 h 时 EC₅₀ 值分别为 3.6 mg·L⁻¹和 5.5 $mg \cdot L^{-1}$,说明 ZnO-NP 的毒性明显大于块状 ZnO。寥兴盛等^[38]研究了不同浓度 TiO₂-NP 对三角 褐指藻(Phaeodactylum tricornutum)的毒性效应,结 果表明 TiO,-NP 对 P. tricornutum 的毒性效应随着时 间的延长而逐渐减弱, 推测 P. tricornutum 对 TiO,-NP存在一定的抗性。Hou等^[39]考察了不同纳米氧 化物对铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)的生态毒 性,结果显示 CuO-NP 和 ZnO-NP 可引起藻细胞膜 损伤,且 CuO-NP 和 ZnO-NP 的毒性明显高于 nCeO₂。梁长华^[16]以小球藻为受试对象研究了 NiO-NP 的生态毒理,发现 NiO-NP 对小球藻的生态毒性 表现为低浓度刺激效应和高浓度抑制效应。朱小山 等[40]发现纳米金属氧化物对斜生栅藻的毒性大小顺 序为:ZnO-NP>TiO,-NP>Al,O,-NP;而对月牙藻的 毒性大小顺序为: ZnO-NP > CuO-NP > TiO, -NP, 且 CuO-NP 对微藻的毒性作用与释放的 Cu²⁺有关^[41]。

在纳米金属氧化物中,不同纳米金属氧化物对 微藻的毒性效应不同,ZnO-NP和 CuO-NP的毒性 较强,TiO₂-NP的毒性次之,而 Al₂O₃-NP的毒性较 弱;且由于纳米材料对不同微藻的毒性强度不同,可 能导致不同微藻对纳米材料的耐受能力不同。

1.3 碳纳米材料

碳纳米材料(包括富勒烯、碳纳米管、石墨烯及 其复合材料等)因具有质量小、强度大、导电性强和 吸附性好等特点,被广泛应用于电子电气、生物制 药、化工涂料和环境修复等领域,其在环境中的潜在 生态风险逐渐引起了研究人员的重视,尤其对水生 生物的毒性效应备受关注。

富勒烯是一种呈球型、椭球型、柱型或管状且完 全由碳组成的中空石墨球,其中因 C_{60} 价格低廉和 易于提纯,被称为富勒烯。研究发现, C_{60} 颗粒在水 体中溶解度较低,但水体中的 C_{60} 及其衍生物对底 栖生物有一定的毒性效应,同时其对微藻的毒性研 究也逐渐得到重视^[42]。于叶^[42]采用搅拌法制备获得 n C_{60} 悬浊液并比较分析了其对斜生栅藻、小球藻和 铜绿微囊藻的生态毒性效应,结果表明,n C_{60} 对 3 种微藻的毒性效应不同,其对小球藻有促进作用,对 斜生栅藻和铜绿微囊藻则有抑制作用,且对斜生栅 藻的抑制作用随 n C_{60} 浓度的增加而加大; Lang 等^[19]则发现 C_{60} 浓度为 20 μ g·L⁻¹时可以促进莱茵 衣藻生长。以上研究表明,n C_{60} 对微藻的毒性不仅 与藻种类别有关,还与 n C_{60} 的浓度有关,总体趋势 是 n C_{60} 浓度越高,毒性越大。

碳纳米管是由碳原子形成石墨烯片层卷成的管 体,可根据石墨烯片层数分为单壁碳纳米管(SWC-NTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs),其对微藻的毒性 研究亦有报道。Blaise 等^[17]发现 SWCNTs 对月芽藻 (Pseudokirchneriella subcapitata)72 h 的 EC₅₀ 为 1.04 mg·L⁻¹: Schwab 等^[20]比较了 SWCNTs 对小球藻和 月芽藻在分散体系及混凝悬浮液中的致毒作用,发 现小球藻在不同体系中96 h 的 EC₅₀ 分别为1.8 mg •L⁻¹和 24 mg·L⁻¹,而月芽藻的 EC₅₀ 分别为 20 mg· L⁻¹和36 mg·L⁻¹,表明在相同暴露条件下 SWCNTs 对小球藻的生态毒性要高于月芽藻,且在不同的暴 露条件下月芽藻对 SWCNTs 敏感程度不同。另有 研究表明, MWCNTs 对杜氏藻 96 h 的 EC₅₀ 值为 0.82 mg·L^{-1[21]}, 而朱小山等^[23]发现 SWCNTs 和 MWCNTs 这2种碳纳米材料悬浮液对斜生栅藻96 h 的 EC₅₀ 值分别为 22.6 mg·L⁻¹和 15.5 mg·L⁻¹。综 上,碳纳米管对小球藻的毒性高于月球藻,而MWC-NTs 对绿藻的毒性高于 SWCNTs。

石墨烯(GO)是由碳原子紧密堆积而成且具有 抗菌活性的新型二维碳纳米材料。研究表明,GO 表面的羟基、羰基和羧基等含氧官能团对微藻有显 著抑制作用,Wahid 等^[43]发现 GO 能有效降低藻细 胞的分裂速率,Nogueira 等^[44]研究结果显示 GO 对 月芽藻 96 h 的 EC₅₀ 值为 20 µg·L⁻¹,而 GO 对蛋白 核小球藻 96 h 的 EC₅₀ 值为 37.3 mg·L^{-1[45]}。Yin 等^[26]发现莱茵衣藻对石墨烯纳米复合材料的敏感性 高于斜生栅藻,其原因是莱茵衣藻细胞表面具有丰 富的疏水性成分,可吸附更多的金属离子从而引起 藻细胞氧化应激和膜损伤。相比碳纳米管和富勒烯 而言,GO 毒性更高,其致毒机理原因可能是 GO 导 致藻细胞膜损伤并生成 ROS;此外,遮光效应也可 能降低藻密度。

1.4 量子点

量子点(QDs)为半导体纳米材料,其在水体环境 中的迁移及与浮游植物相互作用的研究尚不多 见^[46]。Zhang 等^[46]发现 CdSe 量子点对海链藻 (*Thalassiosira pseudonana*)产生毒性; Morelli 等^[47]发 现 QDs 在 1~2.5 nmol·L⁻¹浓度范围内可抑制三角 褐指藻的生长;相反 QDs 在 0.5~2.0 nmol·L⁻¹范围 内对杜氏藻的生长有促进作用。Wang 等^[24]研究了 TiO₂-NP 和 QDs 对莱茵衣藻的毒性,发现 QDs 对 *C. reinhardtii* 的毒性约是 TiO₂-NP 毒性的 10 倍。 Lin 等^[48]发现水溶性 CdSe/ZnS QDs 对 *C. reinhardtii* 亲和力较强,大量 QDs 吸附在藻细胞的表面阻碍 了微藻的光合活性。目前关于 QDs 对微藻的生态 毒性效应研究较少,毒性机制尚不清楚,有待深入 探索。

2 纳米材料与其他物质对微藻的联合毒性(Combined toxicity of nanomaterials and other substances to microalgae)

纳米材料的数量和种类随着科技的发展日益增 多,其在生命周期过程中必将进入水体和土壤环境 中,并与有机物和无机物等发生物理化学或生物反 应(图1)^[49]。研究单一纳米材料在环境中的毒性存 在局限性,联合毒性效应可以更准确、真实地反映纳 米材料与其他物质的生态毒性。世界卫生组织将联 合毒性效应分为相加作用、协同作用、拮抗作用和独 立作用4种,目前联合毒性效应被广泛应用于毒理 学研究。简要总结了纳米材料与有机物、重金属及 纳米复合材料对藻类的毒理效应。



2.1 纳米材料与有机物

在水体环境中,有机污染物、天然有机质(natural organic matters, NOM)及腐殖酸(humic acids, HA) 等与纳米材料相互作用导致纳米材料的分散状态和 迁移转化规律发生变化,从而改变纳米材料对微藻 的毒性效应^[50]。Wang 等^[51]发现 CeO₂-NP 和 TiO₂-NP 协同氟苯尼考(FLO)可以增强纳米材料的毒性, 且 CeO₂-NP 和 FLO 的联合毒性显著高于 TiO₂-NP 或 FLO。Baun 等^[52]发现 C₆₀ 聚集体存在时,芳香族 化合物(菲)对月芽藻的毒性提高了 60%,而五氯苯 酚与 C₆₀ 的拮抗作用使得其对月芽藻的毒性降低了 65.5%。也有研究表明,有机物会降低纳米材料的 毒性,Gunasekaran 等^[53]研究低浓度的 ZnO-NP(1 mg ·L⁻¹)与微塑料聚苯乙烯(PS)对杜氏藻的联合毒性, 发现在 PS 存在条件下 ZnO-NP 颗粒对杜氏藻的毒 性显著降低。Hall 等^[54]发现高岭土和低浓度有机 碳(1.5 mg·L⁻¹)均会削弱 TiO₂-NP 对月芽藻的毒 性,可能是由于高岭土或有机碳与 TiO₂-NP 的拮 抗作用所致。

相比于有机污染物而言,NOM 和 HA 更易吸附 在纳米材料表面,从而增强纳米材料在水体中的稳 定性。Xie 等^[5]发现 NOM 使 C₆₀ 晶体在水体中发 生解体和聚集,导致 C₆₀ 颗粒大小和形状发生显著 变化,进而削弱了 C_{so} 对微藻的生态毒性。NOM 与 MWCNTs 结合 48 h 后, MWCNTs 对硅藻的生态毒 性明显降低,藻细胞分裂速度加快^[56]。同样,HA 与 纳米材料共存时亦可削减纳米材料的生态毒性[57], 透射扫描电镜(TEM)结果表明 HA 通过增加静电斥 力阻碍了藻细胞对 ZnO-NP 的吸附: HA 还可降低 ZnO-NP 和 TiO₂-NP 对月芽藻的抑制作用^[58],尤其 是当 HA 和 TiO,-NP 共存时能显著缓解 TiO,-NP 对 小球藻的毒性^[59]。因此,FLO、芳香族化合物等有机 污染物可以增加纳米材料对藻类的生物毒性,而五 氯苯酚、微塑料、HA 和 NOM 等与碳纳米材料会产 生拮抗作用,削减了碳纳米材料对微藻的生态毒性。 2.2 纳米材料与重金属离子

纳米材料进入水体中可与重金属离子结合形成 复合污染物,其与重金属离子的联合毒性有2种表 现,一是重金属离子的毒性覆盖纳米材料毒性,二是 纳米材料使得重金属离子毒性增强或减弱。深入研 究纳米材料与重金属离子对微藻的联合毒性效应有 助于揭示纳米材料的致毒机制。Tang 等^[0]研究了 GO和 Cd²⁺对铜绿微囊藻的联合毒性,发现低浓度 的 GO 对铜绿微囊藻没有明显毒性,但 GO 显著增 强了 Cd²⁺的毒性,使得 Cd²⁺对铜绿微囊藻 96 h 的 EC₅₀ 值由(0.51±0.01) mg·L⁻¹降至(0.474±0.01) mg· L⁻¹;SiO₂-NP 协助中肋骨条藻吸附 Hg²⁺进入其内部 并累积,导致藻细胞内部的 Hg²⁺浓度增加从而抑制 了藻细胞生长^[61]。与之相反, TiO, -NP 会吸附 Cd²⁺ 导致水体中游离态 Cd²⁺浓度降低,从而降低 Cd²⁺对 铜绿微囊藻的毒性^[62]; TiO₂-NP 还可吸附 Cu²⁺导致 二者之间产生拮抗效应,从而显著削弱 Cu2+对铜绿 微囊藻的毒性效应^[63]。GO 与 Cu²⁺之间也有明显的 拮抗作用,GO 在低浓度(1 mg·L⁻¹)时能降低 Cu²⁺对 斜生栅藻的生态毒性^[64]。此外,不同纳米金属氧化 物材料对 Cr⁶⁺的毒性效应影响不同,如 TiO₂-NP 能 降低 Cr⁶⁺对斜生栅藻的毒性,但 Al₂O₃-NP 并不影响 Cr⁶⁺对斜生栅藻毒性^[65]。由此可见,纳米材料与不 同重金属离子形成的复合污染物对微藻的毒性效应 有所差异。

2.3 纳米复合材料

纳米复合材料是2种或2种以上的固相材料复 合而成,其分散性、稳定性、表面活性及与其他物质 的相容性均发生了变化,可间接影响纳米材料对微 藻的毒性。Saison 等^[6]考察了核壳式 CuO-NP 的毒 性作用,发现其对莱茵衣藻的毒性比常规 CuO-NP 更高。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)/聚乙烯亚胺包覆 Ag-NP 形成的复合材料可促进 Ag⁺释放,且对海洋微藻 的毒性显著增强^[67],纳米零价铁(NZVI)改性后形成 的复合材料对藻类的生态毒性亦会显著增强,如氢 氧化镁包覆 NZVI 形成的新型核壳结构纳米粒子对 铜绿微囊藻的生态毒性显著高于 NZVI^[68],采用高 浓度的硫化硅改性 NZVI 后形成的化合物 FeSSi 导 致莱茵衣藻生长滞后且藻细胞数量减少[69]。另有研 究表明,纳米复合材料对藻类的生态毒性低于纳米 材料本身。如碳基纳米铜复合材料对小球藻有胁迫 作用,但毒性低于 Cu-NP ^[70]; PVP 与三聚磷酸钠合 成的 Ag-NP 复合材料限制了 Ag⁺的还原,同时降低 了 Ag-NP 对小球藻和斜生栅藻的毒性[71]; Ag-NP 与 草本植物叶提取物反应生成的复合银纳米粒子 (AR-Ag NPs)具有高稳定性且对小球藻的毒性低于 Ag-NP^[72]。由此可见,纳米复合材料通过表面包覆 作用增加了空间位阻和分散性,致使大多数纳米复 合材料对微藻的毒性明显高于单一的纳米材料,但 纳米复合材料的高稳定性亦可降低纳米材料的生态 毒性。

3 纳米材料毒性效应影响因素(Influencing factors for the toxic effects of nanomaterials)

纳米材料对微藻的生长状况、叶绿素含量、蛋白 质含量以及酶活等均产生一定的影响,其毒性效应 与纳米材料的形态、尺寸、浓度、化学组成等相关,此 外,还取决于水体环境因素(如 pH、溶解性有机质 等)及受试藻种的细胞结构和生理生化特性。

3.1 颗粒尺寸

颗粒尺寸是影响纳米材料对微藻生态毒性的关

键因素之一。纳米颗粒尺寸越小,其比表面积较大, 更容易穿透藻细胞壁或吸附到藻细胞表面并与之结 合,从而生态毒性越强。Hartmann 等^[73]研究发现, 相比于 30 nm 和 300 nm 的 TiO₂-NP, 粒径为 10 nm 的 TiO₂-NP 对月芽藻表现出更强的抑制作用;同样, Ag-NP 对月芽藻的毒性与粒径大小成反比,即粒径 越小其毒性越强^[74];此外,NZVI 粒径越小,其对小 球藻的生长抑制作用越强^[75]。另有学者的研究结果 却不尽相同,如球形 ZnO-NP 对月芽藻的生态毒性 与粒径大小无关,而棒状 ZnO-NP 对月芽藻的毒性 随着尺寸的增加而降低[76];不同长度的纳米银线对 莱茵衣藻的毒性差异显著^[77],长度越大 Ag-NP 毒性 越高,其原因可能是 Ag-NP 的晶型不同导致毒性机 制差异较大。此外,不同粒径 CeO,-NP(14、20 和 29 nm)对月芽藻的毒性效应显示, CeO,-NP 对月芽藻 的抑制效果与纳米材料粒径呈正相关[78],其原因可 能与 NPs 对微藻细胞的聚集作用有关。因此,纳米 材料的物化性质、形状和聚集程度等均会对微藻产 生不同的毒性效应。

3.2 颗粒浓度

诸多研究表明纳米材料对微藻的生态毒性存在 剂量-效应关系。Roy 等^[28]发现 TiO₂-NP(平均粒径 为 25 nm)在 0.01~1.0 mg·L⁻¹浓度范围内对小球藻 和斜生栅藻均有毒性,且毒性随着纳米材料浓度的 增加而增强; ZnO-NP和 TiO2-NP 对斜生栅藻毒性 效果的研究表明,纳米材料浓度低于5 mg·L⁻¹时均 有显著促进作用,而高浓度(ZnO-NP 为 50 mg·L⁻¹, TiO₂-NP 为 200 mg·L⁻¹)时 2 种藻的生长受到明显 抑制^[79],然而 TiO₂-NP 浓度<12.5 mg·L⁻¹时对近具 棘链带藻(Desmodesmus subspicatus)的生长无明显 影响^[15]。Manier 等^[80]研究发现, CeO₂-NP 对月芽藻 的毒性效应与纳米材料的浓度呈正比,当 CeO₂-NP 浓度为 25 mg·L⁻¹时抑制效果高达 93.91%; MWC-NTs 在低于 0.5 mg·L⁻¹时会刺激铜绿微囊藻的生 长,而高于 50 mg·L⁻¹则会抑制微囊藻的生长^[81]; SiO,-NP浓度低于25 mg·L⁻¹时对斜生栅藻生长促 进作用不明显,而高于 50 mg·L⁻¹时藻类生长受到 抑制[82]。由此可见,纳米粒子浓度越大,其对藻类的 毒性越大,多数纳米材料浓度高于 50 mg·L⁻¹时对 藻类抑制效果明显。

3.3 化学组成

纳米材料对微藻的毒性不仅受颗粒尺寸和浓度 的影响,还与其化学组成相关,如 M-NP 和 MO-NP 对微藻的生态毒性可能与溶解释放的金属离子有 关。研究发现,CeO₂-NP 对莱茵衣藻的毒性效应主 要是由于其溶解的 Ce³⁺所致^[83];Ag-NP 溶解释放的 Ag⁺可以显著抑制月牙藻生长^[84],纳米材料和微藻 的作用时间越长,金属离子释放的浓度越高,微藻生 长抑制现象越显著。此外,相同尺度的不同纳米材 料毒性强弱不一。ZnO-NP 主要通过持续释放金属 离子对微藻表现出生态毒性作用,而同等粒径的 SiO₂-NP 和 TiO₂-NP 则通过渗透或吸附在藻细胞表 面并破坏藻细胞壁而产生毒性,上述 3 种 MO-NP 对杜氏藻的毒性大小顺序为:TiO₂-NP>SiO₂-NP> ZnO-NP ^[85]。

3.4 环境因素

纳米材料进入水环境中其存在形式与水体中 pH、盐离子强度等无机因素有关,且不同环境因素 下纳米材料与有机物的相互作用不一,因此,环境因 素最终影响纳米材料对微藻的生态毒性。van Hoecke 等^[82]发现采用氧化铝涂层的 SiO₂-NP 在低浓 度时(<46 mg·L⁻¹)对杜氏藻的毒性效应不明显,而 SiO₂-NP浓度较高且 pH 为 6.0~6.8 时毒性较强; TiO₂-NP(5 mg·L⁻¹)在 pH 为 6.0 时对铜绿微囊藻毒 性作用最强,该情况下藻类光合活性最低,ROS 产 量最高^[86]:此外,中性条件下胞外聚合物可以提高 Cu-NP 的溶解性和稳定性,溶液 pH 为 7 时 Cu^{2+} 含 量最高,其对藻类的毒性作用最大[87]。除此之外,溶 液中盐离子强度也会影响纳米材料的毒性,如磷酸 盐会减小 CeO₂-NP 颗粒的平均粒径并提高 Ce³⁺的 释放强度,导致其对莱茵衣藻的毒性增大[83],而 NaCl则可削弱 TiO,-NP 对杜氏藻的毒性, NaCl 浓 度越高时 TiO₂-NP 毒性作用越弱^[88]。综上,溶液 pH 为中性时纳米材料毒性较大,盐离子存在时纳米材 料对藻类的毒性作用不一,主要是由于盐离子浓度 导致溶液表面电荷发生变化,进而影响纳米颗粒的 聚集和团聚作用。

4 纳米材料对微藻的致毒机理(Toxic mechanisms of nanomaterials on microalgae)

基于纳米材料的特殊结构和性能,不同纳米材 料对微藻的毒性机理差异较大。现有研究提出的纳 米材料对微藻的致毒机理主要包括金属离子释放、 氧化损伤、团聚效应和遮光作用等(图 2)^[89-90]。

4.1 离子释放

众多学者认为纳米金属及其氧化物对微藻的生



注:ROS 表示活性氧。 Fig. 2 Toxic mechanism of nanomaterials^[89-90] Note: ROS stands for reactive oxygen species.

态毒性主要是由于其释放于水体中的金属离子所 致。Franklin 等^[91]将 ZnO-NP 对月芽藻的生态毒性 归因于溶解释放的 Zn²⁺, Zn²⁺主要是对藻细胞胁迫 产生 ROS 而使微藻生长受到抑制;ZnO-NP 和 CuO-NP可直接释放离子引起铜绿微囊藻藻细胞中毒, Al₂O₃-NP 对小球藻的毒性作用是由于 Al³⁺溶解后 与藻细胞相互作用引起藻细胞表面官能团发生改 变,从而导致藻细胞损伤和氧化应激^[92];同理,Ag-NP 溶出的 Ag⁺对海链藻有较强的抑制作用,且抑制 效果与 Ag⁺的浓度成正比^[93]。花文凤等^[94]考察了 16 种纳米金属氧化物对羊角月芽藻(Selenastrum capricornutum)的毒性效应,认为光照强度和溶出金 属离子浓度是纳米材料对月芽藻毒性产生的主要原 因。另有研究表明,金属离子对微藻的毒性作用并 不明显,如 ZnO-NP 对鱼腥藻的毒性效果与溶解态 Zn²⁺浓度无关^[57], CeO₂-NP 在水体中几乎不释放离 子,仅与藻细胞直接接触时才产生毒性作用^[39]。综 上,不同纳米金属材料对微藻毒性机理不一样,可 通过释放金属离子或自身与藻细胞接触而产生毒

性效应。

4.2 氧化损伤

微藻为了保护自身抵御氧化损伤而产牛氧化应 激反应,其是由丙二醛含量(MDA)、超氧化歧化酶 (SOD)、过氧化氢酶(CAT)和过氧化物酶(POD)等一 系列抗氧化酶组成的保护系统。当纳米材料对微藻 产生胁迫作用时,微藻体内酶活会增强抵御氧化损 伤,随着纳米材料毒性不断增强,最终显著抑制酶活 性,而氧化损伤是目前比较认可的一种致毒机制。 Qian 等^[25]研究了 Ag-NP 对铜绿微囊藻和小球藻的 毒性机理,发现2种藻在Ag-NP胁迫96h后MDA、 CAT 和 ROS 均有所增加,小球藻在 TiO,-NP 胁迫下 时 ROS 增加但 SOD 降低^[28];CuO-NP 对其他藻类的 胁迫作用研究也有报道,铜绿微囊藻暴露于 CuO-NP 48 h 后藻细胞内 ROS 水平上升 20%,72 h 后出 现明显的 DNA 损伤,最终藻细胞膜破裂^[10]:莱茵衣 藻暴露于 CuO-NP 和聚合物涂层 CuO-NP 6 h 后,藻 细胞产生 ROS 且光系统 II 受到抑制^[95];小球藻受二 氧化钍纳米颗粒(ThO2-NP)胁迫导致 ROS 产生和藻

细胞膜损伤^[12]。此外,Zhang 等^[31]结合 TEM 阐明了 ZnO-NP 对中肋骨条藻的毒性机制,ZnO-NP 直接进 入藻细胞引起藻细胞 MDA 和 ROS 增加,进一步导 致藻细胞中毒死亡。纳米材料可对藻类产生胁迫导 致 ROS 上升,研究还发现在纳米材料和腐殖酸的联 合毒性导致小球藻的 MDA 和 ROS 均有所增加^[59]。 综上,微藻在纳米材料胁迫下发生氧化损伤时, MDA、CAT 和 ROS 等会增加,但 SOD 会降低。 4.3 团聚效应

纳米材料由于尺寸微小会与微藻发生团聚作 用,致使微藻形成自团聚和机械损伤,或纳米材料团 聚吸附在藻细胞表面而导致藻细胞壁和细胞膜受 损。研究表明,ZnO-NP 对淡水小球藻和海洋硅藻 的生态毒性均是由于团聚效应所致,纳米材料的聚 集作用改变了 ZnO-NP 的表面积从而使小球藻和硅 藻发生团聚效应^[96];同理,CeO₂-NP 对月芽藻的生 态毒性是纳米材料的聚集作用^[78],MgO-NP 与斜生 栅藻直接发生团聚效应导致藻细胞质壁分离,进一 步引起藻细胞死亡^[97]。团聚效应主要是纳米材料在 藻细胞表面聚集而改变藻细胞的渗透压引起细胞死 亡,部分纳米材料可导致藻类发生团聚效应,但目前 仅有纳米氧化物对藻类团聚效应机理的报道,其他 纳米材料对藻类的团聚效应还有待深入研究。

4.4 遮光作用

纳米材料吸附于藻细胞表面或与藻细胞发生团 聚效应可导致藻类光合作用减弱,从而直接或间接 地抑制微藻生长。研究发现,绿藻(小球藻和月芽 藻)的生长情况均与碳纳米管的阴影强弱及藻细胞 的聚集程度相关,碳纳米管聚集使得绿藻光合作用 减弱从而生长受到抑制^[20]; TEM 结果显示 SiO,-NP 颗粒吸附在月芽藻细胞壁上产生遮光效应从而削弱 了藻细胞的光合作用能力^[98]。除此之外,离子浓度 及多糖类物质等因素可以加速纳米材料的聚集或吸 附效果,进而通过遮光作用抑制藻类生长。如海水 在碱性条件下可加速 NiO-NP 对小球藻的聚集效果 并通过遮光作用抑制了藻细胞的生长[99];羧基与多 糖或糖蛋白的胺基相互作用导致水溶性 CdSe/ZnS 量子点吸附于莱茵衣藻细胞表面,从而削弱了藻类 的光合活性。另有研究表明,纳米材料对藻细胞的 遮光作用并非其主要致毒机理,虽然遮光效应存在, 但碳纳米管对海链藻的生长抑制效果并不明显[18]。 综上,纳米材料对藻类的遮光效应主要是通过吸附 作用和聚集作用完成,当纳米材料仅对藻类有遮光 作用时,生态毒性较弱。

5 结论与展望(Conclusion and prospect)

随着纳米材料在各个领域的广泛应用,大量纳 米材料经迁移、转化后残存于环境中,其对生态环境 的影响备受关注,尤其是纳米材料的生态毒性及其 致毒机理。不同纳米材料对微藻的毒性与纳米材料 的物化性质、形状、粒径及浓度等有关,致毒机理为 离子释放、氧化损伤、团聚效应、遮光效应或通过上 述效应的联合作用。目前,关于纳米材料对微藻的 致毒机理研究已取得初步进展,但在未来仍有以下 内容亟待开展:

(1)大量纳米材料进入水体后严重威胁水生态 健康,然而国内外尚无纳米材料生态毒性的评估标 准。因此,基于微藻生态毒理学研究制定纳米材料 毒性评估标准迫在眉睫。

(2)纳米材料的毒性取决于其理化性质、环境因 素及水体中可溶性物质种类和浓度,探究多种纳米 材料及纳米材料与可溶性物质的联合生态毒性将是 微藻生态毒理学的重点研究内容。

(3)纳米材料对微藻生态毒性的研究大多集中 于淡水绿藻(小球藻、栅藻)、蓝藻(铜绿微囊藻)及海 洋硅藻(海链藻、中肋骨条藻)等几类,对鱼腥藻、束 丝藻和颤藻等典型水华蓝藻的生态效应和毒性机理 等研究亟待开展;此外,纳米材料胁迫条件下微藻分 子水平上的蛋白质组学及基因组学调控机制鲜有报 道,因此,未来可采用分子生物学技术进一步揭示纳 米材料对微藻的毒性机制。

通讯作者简介:孔赟(1983—),男,博士,高级工程师,硕士生 导师,主要研究方向为废水生物处理。

参考文献(References):

- Khin M M, Nair A S, Babu V J, et al. A review on nanomaterials for environmental remediation [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(8): 8075-8109
- [2] Madima N, Mishra S B, Inamuddin I, et al. Carbon-based nanomaterials for remediation of organic and inorganic pollutants from wastewater [J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18(4): 1169-1191
- [3] Xue L L, Lu B Z, Wu Z S, et al. Synthesis of mesoporous hexagonal boron nitride fibers with high surface area for efficient removal of organic pollutants [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 243: 494-499
- [4] Burchardt A D, Carvalho R N, Valente A, et al. Effects of

silver nanoparticles in diatom *Thalassiosira pseudonana* and cyanobacterium *Synechococcus* sp. [J]. Environmental

Science & Technology, 2012, 46(20): 11336-11344

- [5] Iswarya V, Manivannan J, De A, et al. Surface capping and size-dependent toxicity of gold nanoparticles on different trophic levels [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(5): 4844-4858
- [6] 李芳芳, 潘容, 张偲, 等. 纳米铜粉对中肋骨条藻的毒 性效应[J]. 中国环境科学, 2015, 35(9): 2874-2880
 Li F F, Pan R, Zhang C, et al. Inhibition effects of copper nanoparticles on the growth of *Skeletonema costatum* [J]. China Environmental Science, 2015, 35(9): 2874-2880 (in Chinese)
- [7] 丛艺,穆景利,王菊英.纳米材料在水环境中的行为及 其对水生生物的毒性效应[J].海洋湖沼通报,2014(3):
 112-120
 Cong Y, Mu J L, Wang J Y. Behavior and toxicity of

nanomaterials in aquatic environment [J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2014(3): 112-120 (in Chinese)

- [8] Markus A A, Parsons J R, Roex E W M, et al. Predicting the contribution of nanoparticles (Zn, Ti, Ag) to the annual metal load in the Dutch reaches of the Rhine and Meuse [J]. Science of the Total Environment, 2013, 456-457: 154-160
- [9] 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
- [10] 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
- [11] 汪苹, 孙志强, 王宇涛, 等. 纳米 ZnO 对微藻的毒性效应和生物富集的研究[J]. 环境科学与技术, 2018, 41 (12): 13-19
 Wang P, Sun Z Q, Wang Y T, et al. Toxicity and bioaccumulation of zinc oxide nanoparticles by microalgaes [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(12): 13-19 (in Chinese)
- [12] He X X, Xie C J, Ma Y H, et al. Size-dependent toxicity of ThO₂ nanoparticles to green algae *Chlorella pyrenoid*osa [J]. Aquatic Toxicology, 2019, 209: 113-120
- [13] 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
- [14] Sadiq I M, Pakrashi S, Chandrasekaran N, et al. Studies

on toxicity of aluminum oxide (Al_2O_3) nanoparticles to microalgae species: *Scenedesmus* sp. [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2011, 13(8): 3287-3299

- [15] 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
- [16] 梁长华. 纳米 NiO 对小球藻的生物毒性及致毒机制研 究[D]. 大连: 大连海事大学, 2010: 27
 Liang C H. Research on biotoxicity and toxic mechanism of NiO nanoparticles on *Chlorella vulgaris* [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2010: 27 (in Chinese)
- [17] Blaise C, Gagné F, Férard J F, et al. Ecotoxicity of selected nano-materials to aquatic organisms [J]. Environmental Toxicology, 2008, 23(5): 591-598
- [18] Kwok K W H, Leung K M Y, Flahaut E, et al. Chronic toxicity of double-walled carbon nanotubes to three marine organisms: Influence of different dispersion methods [J]. Nanomedicine, 2010, 5(6): 951-961
- [19] Lang J, Melnykova M, Catania M, et al. A water-soluble [60] fullerene-derivative stimulates chlorophyll accumulation and has no toxic effect on *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Acta Biochimica Polonica, 2019, 66 (3): 257-262
- [20] Schwab F, Bucheli T D, Lukhele L P, et al. Are carbon nanotube effects on green algae caused by shading and agglomeration? [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(14): 6136-6144
- [21] Wei L P, Thakkar M, Chen Y H, et al. Cytotoxicity effects of water dispersible oxidized multiwalled carbon nanotubes on marine alga, *Dunaliella tertiolecta* [J]. Aquatic Toxicology, 2010, 100(2): 194-201
- [22] 彭晓玲, 孟范平, 张倩, 等. 氧化石墨烯对淡水微藻生 长及生物活性物质的影响[J]. 中国环境科学, 2019, 39 (11): 4849-4857

Peng X L, Meng F P, Zhang Q, et al. Effects of graphene oxide on the growth and bioactive compounds in freshwater microalgae [J]. China Environmental Science, 2019, 39 (11): 4849-4857 (in Chinese)

- [23] 朱小山,朱琳,田胜艳,等. 三种碳纳米材料对水生生物的毒性效应[J]. 中国环境科学, 2008, 28(3): 269-273 Zhu X S, Zhu L, Tian S Y, et al. Toxicity effect of three kinds of carbon nanomaterials on aquatic organisms [J]. China Environmental Science, 2008, 28(3): 269-273 (in Chinese)
- [24] Wang J X, Zhang X Z, Chen Y S, et al. Toxicity assessment of manufactured nanomaterials using the unicellular green alga *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Chemosphere,

2008, 73(7): 1121-1128

- [25] 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
- [26] Yin J Y, Dong Z M, Liu Y Y, et al. Toxicity of reduced graphene oxide modified by metals in microalgae: Effect of the surface properties of algal cells and nanomaterials [J]. Carbon, 2020, 169: 182-192
- [27] Aravantinou A F, Tsarpali V, Dailianis S, et al. Effect of cultivation media on the toxicity of ZnO nanoparticles to freshwater and marine microalgae [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 114: 109-116
- [28] 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
- [29] Oukarroum A, Bras S, Perreault F, et al. Inhibitory effects of silver nanoparticles in two green algae, *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella tertiolecta* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 78: 80-85
- [30] 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
- [31] Zhang C, Wang J T, Tan L J, et al. Toxic effects of nano-ZnO on marine microalgae *Skeletonema costatum*: Attention to the accumulation of intracellular Zn [J]. Aquatic Toxicology, 2016, 178: 158-164
- [32] Behra R, Wagner B, Sgier L, et al. Colloidal stability and toxicity of gold nanoparticles and gold chloride on *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Aquatic Geochemistry, 2015, 21(2): 331-342
- [33] Navarro E, Piccapietra F, Wagner B, et al. Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42 (23): 8959-8964
- [34] Pillai S, Behra R, Nestler H, et al. Linking toxicity and adaptive responses across the transcriptome, proteome, and phenotype of *Chlamydomonas reinhardtii* exposed to silver [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, 111(9): 3490-3495
- [35] Nguyen N H A, von Moos N R, Slaveykova V I, et al. Biological effects of four iron-containing nanoremediation materials on the green alga *Chlamydomonas* sp. [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 154: 36-44

- [36] Velzeboer I, Hendriks A J, Ragas A M J, et al. Aquatic ecotoxicity tests of some nanomaterials [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(9): 1942-1947
- [37] Rodea-Palomares I, Boltes K, Fernúndez-Piñas F, et al. Physicochemical characterization and ecotoxicological assessment of CeO₂ nanoparticles using two aquatic microorganisms [J]. Toxicological Sciences, 2010, 119(1): 135-145
- [38] 廖兴盛, 王一翔, 陈佐泓, 等. 纳米二氧化钛(nTiO₂)对 三角褐指藻(*Phaeodactylum tricornutum*)光合系统的影 响[J]. 生态环境学报, 2020, 29(4): 778-785
 Liao X S, Wang Y X, Chen Z H, et al. Effects of nano-titanium dioxide on photosystem of *Phaeodactylum tricornutum* [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2020, 29 (4): 778-785 (in Chinese)
- [39] Hou J, Yang Y Y, Wang P F, et al. Effects of CeO₂, CuO, and ZnO nanoparticles on physiological features of *Microcystis aeruginosa* and the production and composition of extracellular polymeric substances [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2017, 24(1): 226-235
- [40] 朱小山,朱琳,田胜艳,等. 三种金属氧化物纳米颗粒的水生态毒性[J]. 生态学报, 2008, 28(8): 3507-3516
 Zhu X S, Zhu L, Tian S Y, et al. Aquatic ecotoxicities of nanoscale TiO₂, ZnO and Al₂O₃ water suspensions [J]. Acta Ecologica Sinica, 2008, 28(8): 3507-3516 (in Chinese)
- [41] Aruoja V, Dubourguier H C, Kasemets K, et al. Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. The Science of the Total Environment, 2009, 407(4): 1461-1468
- [42] 于叶. 水介质中 C₆₀ 纳米颗粒对藻类的作用效应研究
 [D]. 上海: 上海交通大学, 2016: 52-53
 Yu Y. Effects of C₆₀ nanocrystallines on algae in aqueous system [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2016: 52-53 (in Chinese)
- [43] Wahid M H, Eroglu E, Chen X J, et al. Entrapment of *Chlorella vulgaris* cells within graphene oxide layers [J]. RSC Advances, 2013, 3(22): 8180-8183
- [44] Nogueira P F M, Nakabayashi D, Zucolotto V. The effects of graphene oxide on green algae *Raphidocelis subcapitata* [J]. Aquatic Toxicology, 2015, 166: 29-35
- [45] 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
- [46] Zhang S J, Jiang Y L, Chen C S, et al. Ameliorating effects of extracellular polymeric substances excreted by *Thalassiosira pseudonana* on algal toxicity of CdSe quan-

tum dots [J]. Aquatic Toxicology, 2013, 126: 214-223

- [47] Morelli E, Salvadori E, Bizzarri R, et al. Interaction of CdSe/ZnS quantum dots with the marine diatom *Phaeodactylum tricornutum* and the green alga *Dunaliella tertiolecta*: A biophysical approach [J]. Biophysical Chemistry, 2013, 182: 4-10
- [48] Lin S J, Bhattacharya P, Rajapakse N C, et al. Effects of quantum dots adsorption on algal photosynthesis [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(25): 10962-10966
- [49] 张盼红, 庞成芳, 赵斌. 纳米材料对底栖动物的毒性效 应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(4): 66-78
 Zhang P H, Pang C F, Zhao B. Review on the ecotoxicity of manufactured nanomaterials to the benthic invertebrates
 [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(4): 66-78 (in Chinese)
- [50] Lamelas C, Slaveykova V I. Comparison of Cd(II), Cu (II), and Pb(II) biouptake by green algae in the presence of humic acid [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(11): 4172-4178
- [51] Wang Z, Wang S, Peijnenburg W J G M. Prediction of joint algal toxicity of nano-CeO₂/nano-TiO₂ and florfenicol: Independent action surpasses concentration addition [J]. Chemosphere, 2016, 156: 8-13
- [52] Baun A, Sørensen S N, Rasmussen R F, et al. Toxicity and bioaccumulation of xenobiotic organic compounds in the presence of aqueous suspensions of aggregates of nano-C₆₀[J]. Aquatic Toxicology, 2008, 86(3): 379-387
- [53] Gunasekaran D, Chandrasekaran N, Jenkins D, et al. Plain polystyrene microplastics reduce the toxic effects of ZnO particles on marine microalgae *Dunaliella salina* [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104250
- [54] Hall S, Bradley T, Moore J T, et al. Acute and chronic toxicity of nano-scale TiO₂ particles to freshwater fish, cladocerans, and green algae, and effects of organic and inorganic substrate on TiO₂ toxicity [J]. Nanotoxicology, 2009, 3(2): 91-97
- [55] Xie B, Xu Z H, Guo W H, et al. Impact of natural organic matter on the physicochemical properties of aqueous C60 nanoparticles [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(8): 2853-2859
- [56] 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
- [57] Tang Y L, Li S Y, Lu Y, et al. The influence of humic acid on the toxicity of nano-ZnO and Zn²⁺ to the Anabae-

na sp. [J]. Environmental Toxicology, 2015, 30(8): 895-903

- [58] Neale P A, Jamting à 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
- [59] Lin D H, Ji J, Long Z F, et al. The influence of dissolved and surface-bound humic acid on the toxicity of TiO₂ nanoparticles to *Chlorella* sp. [J]. Water Research, 2012, 46(14): 4477-4487
- [60] 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
- [61] 章哲超, 胡佶, 刘淑霞, 等. 纳米二氧化硅与汞(Hg²⁺)对 中肋骨条藻(*Skeletonema costatum*)的联合毒性效应[J]. 环境化学, 2018, 37(4): 661-669
 Zhang Z C, Hu J, Liu S X, et al. Effect of nano-SiO₂ on the toxicity of Hg²⁺ to *Skeletonema costatum* [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(4): 661-669 (in Chinese)
 [62] 辛元元, 陈金媛, 程艳红, 等. 纳米 TiO₂ 与重金属 Cd
- [62] 辛九九, 陈金媛, 桂杷红, 寺. 纳木 HO₂ 与重金属 Cd 对铜绿微囊藻生物效应的影响 [J]. 生态毒理学报, 2013, 8(1): 23-28 Xin Y Y, Chen J Y, Cheng Y H, et al. Biological effects of nano-TiO₂ and heavy metal Cd on *M. aeruginosa* [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2013, 8(1): 23-28 (in Chinese)
- [63] 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
- [64] Hu C W, Hu N T, Li X L, et al. Graphene oxide alleviates the ecotoxicity of copper on the freshwater microalga *Scenedesmus obliquus* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 132: 360-365
- [65] 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
- [66] Saison C, Perreault F, Daigle J C, et al. Effect of coreshell copper oxide nanoparticles on cell culture morphology and photosynthesis (photosystem II energy distribution) in the green alga, *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Aquatic Toxicology, 2010, 96(2): 109-114
- [67] Schiavo S, Duroudier N, Bilbao E, et al. Effects of PVP/ PEI coated and uncoated silver NPs and PVP/PEI coating agent on three species of marine microalgae [J]. Science

of the Total Environment, 2017, 577: 45-53

- [68] Fan J J, Hu Y B, Li X Y. Nanoscale zero-valent iron coated with magnesium hydroxide for effective removal of cyanobacteria from water [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 15135-15142
- [69] Adeleye A S, Stevenson L M, Su Y M, et al. Influence of phytoplankton on fate and effects of modified zerovalent iron nanoparticles [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(11): 5597-5605
- [70] 吉喜燕, 唐静懿, 叶璟, 等. 碳基纳米铜复合材料对普通小球藻胁迫作用的研究[J]. 生态环境学报, 2021, 30
 (3): 578-585

Ji X Y, Tang J Y, Ye J, et al. Stressed effects of C-Cu₂O nanoparticles on *Chlorella vulgaris* [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2021, 30(3): 578-585 (in Chinese)

- [71] Wang M S, Li H B, Li Y H, et al. Dispersibility and size control of silver nanoparticles with anti-algal potential based on coupling effects of polyvinylpyrrolidone and sodium tripolyphosphate [J]. Nanomaterials, 2020, 10 (6): 1042
- [72] Khoshnamvand M, Hao Z N, Fadare O O, et al. Toxicity of biosynthesized silver nanoparticles to aquatic organisms of different trophic levels [J]. Chemosphere, 2020, 258: 127346
- [73] 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
- [74] 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
- [75] 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
- [76] Samei M, Sarrafzadeh M H, Faramarzi M A. The impact of morphology and size of zinc oxide nanoparticles on its toxicity to the freshwater microalga, *Raphidocelis subcapitata* [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(3): 2409-2420
- [77] Chae Y, An Y J. Toxicity and transfer of polyvinylpyrrolidone-coated silver nanowires in an aquatic food chain consisting of algae, water fleas, and zebrafish [J]. Aquatic Toxicology, 2016, 173: 94-104
- [78] Van Hoecke K, Quik J T K, Mankiewicz-Boczek J, et al. Fate and effects of CeO₂ nanoparticles in aquatic ecotox-

icity tests [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(12): 4537-4546

[79] 李雅洁, 王静, 崔益斌, 等. 纳米氧化锌和二氧化钛对斜生栅藻的毒性效应[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32
(6): 1122-1127
Li Y J, Wang J, Cui Y B, et al. Ecotoxicological effects of

ZnO and TiO₂ nanoparticles on microalgae *Scenedesmus oblignus* [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(6): 1122-1127 (in Chinese)

- [80] Manier N, Bado-Nilles A, Delalain P, et al. Ecotoxicity of non-aged and aged CeO₂ nanomaterials towards freshwater microalgae [J]. Environmental Pollution, 2013, 180: 63-70
- [81] 王应军, 李娜, 罗潇宇, 等. 多壁碳纳米管对铜绿微囊 藻生长及生理特征的影响[J]. 生态毒理学报, 2018, 13
 (6): 316-325
 Wang Y J, Li N, Luo X Y, et al. Effects of multi-walled carbon nanotubes on the growth and physiology of *Microcystis aeruginosa* [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(6): 316-325 (in Chinese)
- [82] van Hoecke K, de Schamphelaere K A C, Ramirez-Garcia S, et al. Influence of alumina coating on characteristics and effects of SiO₂ nanoparticles in algal growth inhibition assays at various pH and organic matter contents [J]. Environment International, 2011, 37(6): 1118-1125
- [83] Röhder L A, Brandt T, Sigg L, et al. Influence of agglomeration of cerium oxide nanoparticles and speciation of cerium(III) on short term effects to the green algae *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Aquatic Toxicology, 2014, 152: 121-130
- [84] Sørensen S N, Baun A. Controlling silver nanoparticle exposure in algal toxicity testing: A matter of timing [J]. Nanotoxicology, 2015, 9(2): 201-209
- [85] 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]. The Science of the Total Environment, 2016, 550: 619-627
- [86] Zhang J X, Jiang L J, Wu D, et al. Effects of environmental factors on the growth and microcystin production of *Microcystis aeruginosa* under TiO₂ nanoparticles stress
 [J]. Science of the Total Environment, 2020, 734: 139443
- [87] Adeleye A S, Conway J R, Perez T, et al. Influence of extracellular polymeric substances on the long-term fate, dissolution, and speciation of copper-based nanoparticles
 [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(21): 12561-12568
- [88] Ghazaei F, Shariati M. Effects of titanium nanoparticles

on the photosynthesis, respiration, and physiological parameters in *Dunaliella salina* and *Dunaliella tertiolecta* [J]. Protoplasma, 2020, 257(1): 75-88

- [89] 陈晓华, 张偲, 谭丽菊, 等. 人工纳米材料对海洋微藻 的毒性研究进展[J]. 海洋科学, 2017, 41(6): 134-143 Chen X H, Zhang C, Tan L J, et al. Research progress in toxicity of nanomaterials manufactured on microalgae [J]. Marine Sciences, 2017, 41(6): 134-143 (in Chinese)
- [90] 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 organ-

isms [J]. Environmental Science, 2010, 31(6): 1409-1418 (in Chinese)

- [91] 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
- [92] Pakrashi S, Dalai S, T C P, et al. Cytotoxicity of aluminium oxide nanoparticles towards fresh water algal isolate at low exposure concentrations [J]. Aquatic Toxicology, 2013, 132-133: 34-45
- [93] 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
- [94] 花文凤, 王大力, 高雅, 等. 纳米金属氧化物对羊角月

牙藻的毒性研究[J]. 安全与环境学报, 2014, 14(4): 307-311

Hua W F, Wang D L, Gao Y, et al. Effect of the typical metal oxide nanoparticles on the toxicity of the *Selenas-trum capricornutum* [J]. Journal of Safety and Environment, 2014, 14(4): 307-311 (in Chinese)

- [95] Perreault F, Oukarroum A, Melegari S P, et al. Polymer coating of copper oxide nanoparticles increases nanoparticles uptake and toxicity in the greenalga *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Chemosphere, 2012, 87(11): 1388-1394
- [96] 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
- [97] 吴明珠,何梅琳,邹山梅,等.纳米 MgO 对斜生栅藻的 毒性效应及致毒机理[J].环境化学,2015,34(7):1259-1267

Wu M Z, He M L, Zou S M, et al. Toxicities and mechanisms of MgO nanoparticles to *Scenedesmus obliquus* [J].
Environmental Chemistry, 2015, 34 (7): 1259-1267 (in Chinese)

- [98] Van Hoecke K, De Schamphelaere K A C, Van der Meeren P, et al. Ecotoxicity of silica nanoparticles to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata:* Importance of surface area [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(9): 1948-1957
- [99] Gong N, Shao K S, Che C, et al. Stability of nickel oxide nanoparticles and its influence on toxicity to marine algae *Chlorella vulgaris* [J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 149: 110532 ◆