ОБЗОР

УДК 57.013

Наночастицы в водной среде: риски и возможности их контроля с помощью микроводорослей

А.А. Гусев[1, 2, 3], О.В. Захарова[1, 2, 3], И.А. Васюкова[1], Н.А. Евтушенко[4], С.Г. Васильева[5, 6], А.А. Лукьянов[5], Е.С. Лобакова[5, 6], Е.В. Скрипникова[6], А.Е. Соловченко[5, 6, *]

[1]Технопарк «Державинский», Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Россия, 392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная, д. 33;

[2]Кафедра функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Россия, 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 4;

[3]Инжиниринговый центр, Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Россия, 117997, г. Москва, Стремянный пер., д. 36;

[4]Центр лесных биотехнологий дирекции, Институт инновационных технологий лесного комплекса, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Россия, 394087, г. Воронеж, ул. Тимирязева, д. 8;

[5]Кафедра биоинженерии, биологический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, 119234, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 12;

[6]Институт естествознания, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Россия, 392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная, д. 33

[*]e-mail: solovchenko@mail.bio.msu.ru

Наночастицы (НЧ) относятся к опасным микрополлютантам – загрязнителям, проявляющим биотоксичность в низких (порядка нг/л) концентрациях. НЧ могут не только напрямую влиять на живые организмы, но и служить переносчиками органических и неорганических загрязнителей, а также усиливать токсическое действие других микрополлютантов. НЧ все шире применяются в промышленных и бытовых целях, что влечет за собой рост объемов их производства, выбросов НЧ в окружающую среду и связанные с этим риски для экосистем. Эти риски усиливаются из-за стойкости НЧ к биодеструкции в природных экосистемах и традиционных очистных сооружениях, а эффективные технологии удаления НЧ сложны и дороги, поэтому их повсеместное внедрение на очистных сооружениях пока невозможно. Тем не менее, несмотря на риски, связанные с НЧ, человечество не откажется от их использования в ближайшем будущем, поскольку они прочно вошли в современный технологический уклад. Биодеструкция и биосорбция НЧ с применением культур микроводорослей и водорослево-бактериальных консорциумов считаются перспективными подходами с точки зрения безопасности для окружающей среды и сохранения природных ресурсов. Развитию этого подхода препятствует фрагментарность сведений о действии НЧ на клетки микроводорослей и микробные сообщества. Настоящий обзор – попытка заполнить этот пробел, по крайней мере, частично. В обзоре рассматриваются распространенные типы промышленных НЧ на основе металлов и их оксидов, а также углеродные наноматериалы. Обсуждаются пути их поступления в водную среду, токсичность для живых организмов, накопление и пути трансформации в клетках, синергетические эффекты НЧ, тяжелых металлов и антибиотиков, а также способы биоудаления НЧ и наноматериалов из водных экосистем с помощью микроводорослей.

Ключевые слова: *наночастицы, микроводоросли, биотоксичность, биоудаление, сточные воды, микрополлютанты*

Загрязнители, проявляющие биотоксичность в малых (порядка нг/л) концентрациях, получили особое название – опасные микрополлютанты (ОМП; в англоязычной литературе – emerging/hazardous micropollutants) [1]. Они представлены лекарствами, антисептиками, средствами личной гигиены, пищевыми добавками, пестицидами, пластификаторами, природными и синтетическими гормонами, тяжелыми металлами, а также наночастицами (НЧ). Шире остальных применяются металлические и металлооксидные НЧ из серебра (Ag) [2], оксида цинка (ZnO) [3] и диоксида титана (TiO_2) [4]. Все чаще упоминаются НЧ из нуль-валентного железа (nZVI – nano zero-valent iron) [5], меди (Cu) и оксида меди (CuO) [6], алюминия (Al) и оксида алюминия (Al_2O_3) [7], золота (Au) [8], а также ряда других веществ [9].

НЧ и наноматериалы все шире применяются в промышленных и бытовых целях, что влечет неуклонный рост объемов их производства. Ожидае-

мый в период 2020–2025 гг. годовой прирост мирового рынка НЧ из оксидов металлов и металлоидов составит 7% [10]. Годовой объем мирового производства НЧ на основе TiO_2 и ZnO превышает сотни тонн [11]. Соответственно, растут выбросы НЧ в окружающую среду и вместе с этим – риски неблагоприятного воздействия на природные системы. Все больше внимания привлекают исследования влияния НЧ на водные и наземные экосистемы. НЧ могут не только напрямую влиять на живые организмы, но и служить переносчиками органических и неорганических загрязнителей, а также усиливать токсическое действие других ОМП. Стойкость к биодеструкции в природных экосистемах и традиционных очистных сооружениях обостряет проблемы, связанные с накоплением НЧ в окружающей среде. Тем не менее, несмотря на связанные с НЧ риски, человечество не откажется от их использования в ближайшем будущем, поскольку они широко используются в современных технологиях.

Эффективные технологии удаления ОМП (включая НЧ), основанные на химической сорбции и окислительной деструкции, сложны и дороги, поэтому их повсеместное внедрение на очистных сооружениях пока невозможно. Опасность представляют и продукты реакций окисления ОМП, которые могут быть еще более токсичными. С другой стороны, биодеструкция и биосорбция (биоконцентрирование) с применением культур микроводорослей и водорослево-бактериальных консорциумов (ВБК) считается одним из наиболее перспективных подходов с точки зрения безопасности для окружающей среды и сохранения природных ресурсов. Однако развитию этого подхода препятствуют недостаток и фрагментарность сведений о действии НЧ на микроводоросли, а также включающие их микробные сообщества, в природных и искусственных экосистемах. Данные о распространении, эффектах и трансформации антибиотиков и иных фармпрепаратов в природе и в очистных сооружениях довольно хорошо систематизированы, чего нельзя сказать про сведения о НЧ. Анализ последних обзоров о влиянии металлических НЧ на экосистемы, в том числе водные [12–15], свидетельствует о том, что, несмотря на активные исследования, в наших знаниях существуют пробелы из-за недостатка результатов моделирования и полевых исследований. Главным источником неопределенности является отсутствие данных о концентрациях НЧ в окружающей среде и дозиметрии НЧ в целом [13]. Настоящий обзор – попытка заполнить этот пробел, по крайней мере, частично. В статье рассматриваются распространенные типы промышленных НЧ на основе металлов и их оксидов, а также углеродные наноматериалы. Обсуждаются пути их поступления в водную среду, токсичность для живых организмов, накопление и пути трансформации в клетках, синергетические эффекты НЧ, тяжелых металлов и антибиотиков, а также способы биоудаления НЧ и наноматериалов из водных экосистем с помощью микроводорослей.

Источники поступления наночастиц в окружающую среду

Существуют три возможных сценария попадания НЧ в природные экосистемы, в том числе водные: во время производства, во время эксплуатации и после захоронения продуктов, содержащих НЧ. Из производимых наноматериалов 63–91% в итоге попадают на свалки, 8–28% – в почвы, 0,4–0,7% – в естественные водоемы, а 0,1–1,5% – в атмосферу [16]. Так, показано, что 1 $м^2$ коммерчески доступного самоочищающегося цемента после 168 ч выщелачивания выделяет 18,7–33,5 мг НЧ TiO_2 [17], а фасадные краски с НЧ TiO_2 под действием погодных условий освобождают эти НЧ, которые затем переносятся стоками в водоемы [18]. Использование НЧ TiO_2 и ZnO в косметической продукции также приводит к их поступлению в водоемы [19]. Так, с помощью электронной микроскопии удалось идентифицировать НЧ TiO_2 из солнцезащитных кремов во взвешенном веществе озера Старый Дунай (Вена, Австрия), их содержание увеличивалось в летний сезон [20]. Растет популярность текстиля, содержащего НЧ с бактерицидными свойствами, высвобождающего эти НЧ, например, при стирке [21]. Так, микроскопия показала, что из носков, содержащих наносеребро, освобождаются в промывочные воды частицы серебра диаметром от 10 до 500 нм [22].

В водную среду также попадают НЧ, образующиеся в результате природных явлений, таких как вулканическая активность, и при промышленных процессах, таких как резка, шлифование, плавка, литье, сварка и др. [23]. Например, в дорожной пыли обнаружены НЧ с аномально высокими концентрациями Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Tl, Bi [24]. Со сточными водами такие НЧ могут попадать в водные экосистемы. Выбросы металлических НЧ возможны и при их применении для ремедиации почв и подземных вод, как в случае с нуль-валентным железом [25], а также при обработке растений регуляторами роста и пестицидами на основе НЧ [26].

Углеродные наноструктуры – наноразмерные аллотропные модификации углерода, включающие представителей нуль- (квантовые точки, фуллерены), одно- (нанотрубки) и двумерных (графены) типов НЧ, широко распространены и активно производятся в настоящее время. Их применяют во многих отраслях промышленности, сельского хозяйства и медицины. Благодаря большому разнообразию структур и уникальным физико-химическим свойствам, на основе углеродных НЧ разрабатываются агенты для адресной доставки

лекарств, фото-, радио- и генной терапии [27, 28], антибактериальные препараты [29], биосенсоры [30], сенсоры для мониторинга загрязнений [31], адсорбенты для очистки сточных вод [32] и др. Все это существенно увеличивает объемы поступления этих НЧ в экосистемы. В водную среду углеродные НЧ могут переходить из аэрозолей, образующихся в результате лесных и степных пожаров, палов, извержения вулканов, сжигания сельскохозяйственных отходов, использования углеводородного топлива на электростанциях. Источниками НЧ могут выступать природная нефть и битумы [33]. В связи с этим их воздействие в той или иной степени испытывают на себе все живые организмы. В последнее десятилетие в число источников НЧ вошли очистные сооружения [34] и объекты промышленного производства, на которых синтезируют или используют углеродные наноструктуры [34]. На сегодняшний день нет точных данных о концентрациях углеродных НЧ в водной среде, однако расчетные концентрации углеродных нанотрубок (УНТ) и графена в природных средах составляют 0,001–1000 мкг/л [35].

Таким образом, рост выбросов в водную среду НЧ на основе металлов, их оксидов, а также углеродных наноматериалов в связи с широким распространением продукции наноиндустрии, а также вследствие природных и техногенных процессов является общим трендом, способным привести к непредсказуемым экологическим эффектам.

Токсическое воздействие наночастиц на человека и животных

НЧ металлов и оксидов металлов могут оказывать влияние на организм человека как при их преднамеренном использовании в наномедицине, приеме с пищей или в составе средств личной гигиены [36], так и в результате непреднамеренной экспозиции в ходе производственных, природных и других процессов, при применении НЧ в сельском хозяйстве и т.д. [10]. Число работ о прямом влиянии металлических и металлооксидных НЧ на здоровье человека невелико. Однако многие исследования, посвященные влиянию НЧ на клетки человека и экспериментальных животных в экспериментах *in vitro* и *in vivo,* свидетельствуют об их потенциальной опасности для человека. НЧ металлов и их оксидов обладают цито- и генотоксичностью, вызывая окислительное повреждение ДНК и гибель клеток [37]. Исследования *in vivo* показали, что различные типы металлических НЧ проявляют тенденцию к формированию отложений в печени, вызывая токсические эффекты [38]. Кроме того, НЧ могут накапливаться в пищеварительном тракте, легких, сердце, селезенке, сердечной мышце и почках [39, 40]. Установлено, что металлические НЧ могут перемещаться в центральную нервную систему через поврежденный гематоэнцефалический барьер и стимулировать активацию глиальных клеток для высвобождения провоспалительных цитокинов и генерации активных форм кислорода (АФК), а также продукцию оксида азота, что приводит к нейровоспалению [41].

Биобезопасность углеродных наноматериалов также вызывает ряд сомнений. Благодаря своей устойчивости и подвижности, эти наноструктуры способны к биоконцентрированию и миграции по пищевым цепям [42]. Многократно подтверждались как общетоксическое действие, так и избирательная токсичность УНТ для дыхательной [43], пищеварительной [44], репродуктивной [45] систем млекопитающих. Токсическое действие на млекопитающих оказывает и графен, поскольку его НЧ способны агрегировать в тканях и вызывать окислительный стресс, повреждающий клетки легких, печени, селезенки, почек [46] и роговицы глаз [47].

Таким образом, НЧ металлов и их оксидов, а также углеродные наноматериалы обладают доказанной токсичностью для млекопитающих, а в некоторых случаях и для человека. В этой связи особую актуальность приобретает поиск средств для снижения содержания НЧ в окружающей среде.

Воздействие наночастиц на гидробионтов

Влияние НЧ на гидробионтов определяется химическим составом воды, включая содержание растворенного органического вещества (dissolved organic matter, DOM), ионную силу и pH [48], а также освещенностью и температурой [49]. DOM может адсорбироваться на поверхности НЧ, образуя тонкие пленки, изменяя их функциональную поверхность и повышая их агрегативную устойчивость [50]. Покрытие из DOM может ограничивать высвобождение ионов из НЧ в воду [51], повышать способность НЧ к миграции и диффузии [52], влиять на их токсичность [53]. Ионная сила и pH водоемов могут изменять параметры водных суспензий НЧ, что также влияет на адсорбцию DOM [49].

Температура – важный детерминант роста и продуктивности первичных продуцентов, таких как микроводоросли. Показано, что при повышении температуры увеличивается скорость суспендирования НЧ [54]. Это может увеличивать их токсичность для микроводорослей. Кроме того, некоторые НЧ (TiO_2, ZnO) являются полупроводниками с фотокаталитическими и фотодинамическими свойствами. При облучении ультрафиолетовой радиацией такие НЧ могут генерировать АФК, оказывающие токсическое действие на клетки микроводорослей [55]. НЧ, такие как частицы ZnO, могут проникать в цитоплазму, повреждая органеллы и субклеточные структуры, включая хлоропласты, вакуоли, эндоплазматический ретикулум, аппарат Гольджи и митохондрии, либо изменяя их функциональность [56].

Имеется ряд сведений и о токсичности углеродных наноструктур для гидробионтов. Считается, что НЧ редко обладают острой токсичностью в отношении микроводорослей, однако в литературе имеются свидетельства о структурных и негативных функциональных нарушениях клеток микроводорослей (при длительном контакте с НЧ). Так, восстановленный оксид графена с пришитыми НЧ ZrO_2 индуцировал цитотоксический эффект у микроводорослей *Chlorella pyrenoidosa*, вызывая окислительный стресс и функциональные изменения клеточных мембран [57]. Оксид графена и восстановленный оксид графена замедляли деление клеток, повреждали клеточные мембраны клеток *C. pyrenoidosa*, а также снижали биодоступность питательных веществ для микроводорослей за счет адсорбции на поверхности НЧ [58]. Фуллерены в сублетальной концентрации снижали содержание хлорофилла и активность Mg^{2+}-АТФазы, ингибируя деление клеток *Scenedesmus obliquus* [59]. Двухслойные УНТ ингибируют деление клеток диатомовых водорослей *Thalassiosira pseudonana* и рост ракообразных *Tigriopus japonicus* уже в концентрации 0,1 мг/л, при этом концентрация НЧ, вдвое снижающая скорость роста (50% effect concentration, EC_{50}), составляет всего 1,86 мг/л [60]. Задержка роста и развития наблюдалась и в экспериментах с *Pseudokirchneriella subcapitata* (EC_{50} = 17,95 мг/л и 10,93 мг/л для чистых и окисленных двухслойных УНТ соответственно) [61]. В качестве механизма токсического действия на водоросли рассматриваются как прямое повреждение клеточных структур, так и нарушение трофики и фотосинтеза вследствие налипания углеродных наноструктур на поверхность клеток микроводорослей.

Задержка роста и развития под действием УНТ наблюдалась и у *Daphnia pulex* (полулетальная концентрация, LC_{50} = 2,81 и 4,45 мг/л для чистых и окисленных двухслойных УНТ соответственно) [61]. Графен, фуллерен C_{60}, одно- и многослойные УНТ в низких концентрациях стимулировали рост и размножение *D. magna*, вероятно, за счет адсорбции питательных веществ на поверхности НЧ, способствовавшей увеличению их поглощения дафниями. Однако с увеличением концентрации НЧ наблюдали усиление токсичности, проявлявшейся в подавлении роста и размножения [62]. В некоторых исследованиях не обнаружено острой токсичности УНТ и фуллерена C_{60} для *D. magna*, но и через 48 ч НЧ оставались в кишечнике дафний [63], что повышает вероятность переноса углеродных наноструктур на следующий трофический уровень пищевой цепи. Многослойные УНТ при 28-суточной экспозиции в концентрации 0,01–1 мг/л оказывали нейротоксическое действие на моллюсков *Ruditapes philippinarum* [64]. Оксид графена в концентрации 0,4–1 мг/мл вызывал значительную эмбриональную смертность, задержку вылупления, кардиотоксичность и развитие сердечно-сосудистых дефектов у эмбрионов рыб *Danio rerio* [65]. Композит из восстановленного оксида графена с TiO_2 в концентрации 30 мкг/мл не оказывал токсического действия на эмбрионы *D. rerio*, однако при увеличении концентрации до 1 мг/мл наблюдались тератогенный и кардиотоксический эффекты [66]. При хроническом воздействии на взрослых особей *D. rerio* оксид графена индуцировал генерацию АФК в клетках, повреждая жабры и печень [67]. Токсические эффекты графена у *D. rerio* наблюдались и в других работах [68]. Подавление роста наблюдалось и у *Oryzias melastigma* при действии 10 мг/л двухслойных УНТ [60]. Однако следует отметить, что токсичность углеродных наноструктур для рыб ниже, чем для других гидробионтов. Таким образом, анализ литературных источников свидетельствует об уязвимости гидробионтов для металлических, металлоксидных и углеродных НЧ.

Синергизм опасных микрополлютантов

Гидробионты обычно подвергаются воздействию многокомпонентных смесей ОМП, включающих различные НЧ. НЧ металлов и оксидов металлов являются эффективным адсорбентом для различных ОМП, включая ионы других тяжелых металлов и антибиотики [69]. Высокая сорбция ОМП на металлических НЧ обусловлена наличием на их поверхности частиц координационных центров (выступы, края, изгибы или угловые участки) [70]. Так, присутствие НЧ TiO_2 в концентрации 1 мг/л увеличило токсичность ионов Zn^{2+} для цианобактерии *Anabaena* sp., но при увеличении концентрации TiO_2 до 10 мг/л токсичность системы Zn^{2+}/TiO_2 снижалась из-за адсорбции большей части Zn^{2+} на поверхности TiO_2 [71–73]. Тест с дихлородигидрофлуоресцеиндиацетатом (H_2DCF-DA) показал повышение уровня АФК в клетках микроводорослей под действием системы Zn^{2+}/TiO_2; при увеличении концентрации Zn^{2+} выше 0,7 мг/л наблюдали деструкцию клеток [71]. Сходные результаты были получены в экспериментах по оценке токсичности мышьяка в присутствии НЧ TiO_2 по отношению к *Ceriodaphnia dubiac* [72]. Показано снижение токсичности тяжелых металлов для зеленых микроводорослей в присутствии НЧ TiO_2 [73], однако в эксперименте с *D. magna* и *Lumbriculus variegatus* НЧ не влияли на поглощение и токсичность Cd^{2+} [74].

Анализ доступных авторам обзора публикаций позволяет утверждать, что НЧ, являясь эффективным сорбентом, могут снижать токсичность тяжелых металлов. Показана также адсорбция антибиотиков на НЧ Al_2O_3 [75] и TiO_2 [76]. Однако, в отличие от комплексов НЧ с тяжелыми металлами, комплексы НЧ с антибиотиками токсичнее, чем антибиотики и НЧ по отдельности

[77]. Действие антибиотиков (азитромицин, цефотаксим, цефуроксим, фосфомицин и хлорамфеникол) против *Escherichia coli* усиливается в присутствии НЧ Ag, но антибактериальное действие НЧ Ag с оксациллиновыми и неомициновыми антибиотиками против *Staphylococcus aureus* было значительно слабее, чем действие одних антибиотиков [78]. Комбинации «тетрациклин + НЧ Ag», а также «неомицин + НЧ Ag» сильнее ингибировали рост *Salmonella typhimurium* DT104 по сравнению с действием только антибиотика, в то же время в комбинации «пенициллин + НЧ Ag» усиления действия антибиотика на данный штамм бактерий не наблюдали. Потенциирование действия антибиотика, вероятно, обусловлено усилением бактериального связывания НЧ Ag под действием тетрациклина или неомицина, но не пенициллина [79]. В комбинации карвакрола с НЧ ZnO усиливался противомикробный эффект против *Campylobacter jejuni* [80]. Предполагается, что НЧ способствуют проникновению антибиотиков в клетку, изменяя проницаемость мембраны, а затем совместно с ними разрушают клеточную стенку [80]. Другой механизм токсического действия комплекса «НЧ + антибиотик» может быть опосредован генерацией АФК. Комплекс «НЧ + Ag-канамицин» генерирует значительно больше АФК по сравнению с системой, содержащей только антибиотик или только НЧ [81].

Немодифицированные углеродные наноструктуры могут быть безопасны для живых организмов [82], однако функционализация поверхности или взаимодействие с другими поллютантами могут дать синергетический эффект, значительно усиливая их биодоступность и токсичность [83]. При этом поведение наноструктур при взаимодействии с другими поллютантами довольно трудно предсказать. Например, УНТ в водной среде с высокой скоростью адсорбируют на своей поверхности ионы Cd, втрое увеличивая токсичность Cd для *D. magna* [84]. Гербицид диурон в присутствии различных многослойных УНТ (промышленных, очищенных, нефункционализованных и окисленных) активно сорбировался на поверхности УНТ, оставаясь биодоступным для зеленой микроводоросли *C. vulgaris*, что привело к увеличению токсичности гербицида в пять раз [85].

Поверхностные свойства функционализованных многослойных УНТ по-разному влияли на токсичность свинца для *D. magna* [86]. Отрицательно заряженные карбоксилатные многослойные УНТ заметно снижали токсичность свинца (LC_{50} увеличилась с 0,15 до 1,08 мг/л в присутствии 10 мг/л многослойных УНТ). Напротив, положительно заряженные многослойные УНТ, модифицированные полиэтиленимином, лишь незначительно влияли на токсичность свинца (LC_{50} увеличилась с 0,15 до 0,16 мг/л в тех же условиях). Снижение токсичности свинца было связано со снижением биодоступности свободной металлической формы (Pb^{2+}) при адсорбции на поверхности многослойных УНТ [86].

Несмотря на то, что и УНТ, и НЧ Cu в водной среде ингибируют рост микроводорослей *Skeletonema costatum*, УНТ способны адсорбировать НЧ Cu, снижая тем самым ее токсичность [87].

Благодаря высоким показателям удельной поверхности и сорбционной способности, углеродные наноструктуры, особенно графен и УНТ, все чаще рассматриваются в качестве материалов-сорбентов с антибактериальным эффектом для очистки сточных вод. Экспериментально доказана их способность сорбировать из водных растворов поверхностно-активные вещества [88], тяжелые металлы [89], органические вещества и красители [90], антибиотики [91] и радиоактивные отходы [92]. Исследования показали, что многослойные УНТ могут удалять из водного раствора до 99% Zn^{2+} [93].

Анализ вышеупомянутых публикаций позволяет заключить, что НЧ и наноматериалы способны, в зависимости от свойств самих НЧ, условий среды и присутствия других веществ, как усиливать, так и ослаблять токсическое действие других поллютантов в водной среде, таких как тяжелые металлы и антибиотики.

Потенциал микроводорослей для удаления наночастиц из сточных вод

Способность водорослей адсорбировать НЧ металлов и их оксидов была показана в ряде исследований [94–96]. Мариано и соавт. обнаруживали интернализованные НЧ Ag внутри крупных вакуолей *C. vulgaris*; эти НЧ не высвобождались в среду даже через неделю и не подвергались биотрансформации [97]. После 4-часовой инкубации *C. vulgaris* с НЧ Ag в концентрации 2 мг/л содержание этих НЧ Ag в клетках микроводорослей достигало 1200–3300 мкг/г сухой массы [98], а микроводоросль *Raphidocelis subcapitata* аккумулировала НЧ Ag в количестве 45 и 93,7 мкг/г сухого веса после 24-часовой инкубации с этими НЧ в концентрации 15 и 30 мкг/л соответственно [99].

Для проникновения в клетку микроводоросли НЧ должна преодолеть клеточную стенку, содержащую целлюлозу и другие полисахариды, а также гликопротеины, и цитоплазматическую мембрану. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что НЧ CuO прикреплялись к поверхности клеток микроводорослей и взаимодействовали с экзополисахаридным матриксом, способствующим адсорбции НЧ клетками микроводорослей. Просвечивающей электронной микроскопией выявлено четырехкратное утолщение экзополисахаридного слоя после воздействия НЧ, что указывает на возможную защитную роль этого слоя клеточной стенки микроводорослей. Однако, несмотря на утолщение экзополисахаридного

слоя, НЧ проникали через цитоплазматическую мембрану путем эндоцитоза и откладывались в клеточных вакуолях [49, 56].

Попадая в клетки, металлические НЧ могут претерпевать изменения, включая окисление-восстановление и комплексообразование [100], либо растворяться в кислой среде лизосом [101]. Последний механизм обеспечивает транспортировку ионов токсичных металлов в клетки. Для микроводорослей описано попадание НЧ Ag в периплазматическое пространство через 48 ч инкубации с НЧ [102]. С помощью синхротронной рентгеновской абсорбционной спектроскопии было установлено, что внутри цитоплазмы Ag присутствует как в кристаллической, так и в аморфной формах, идентифицированных как β-Ag_2S и тиолаты серебра. Эти работы убедительно доказывают способность клеток микроводорослей интернализировать и биотрансформировать НЧ Ag.

Углеродные наноструктуры, попадая в водные экосистемы, вовлекаются в разнообразные процессы трансформации, включая гомо- и гетероагрегацию, агломерацию, седиментацию, окисление, сульфидирование, а также процессы биодеградации и биомодификации, что сказывается на их свойствах [103]. Имеются данные о биоаккумуляции углеродных наноструктур клетками микроводорослей, простейших, моллюсков, ракообразных и рыб [104]. Процессы биодеградации углеродных наноструктур в естественной среде происходят с помощью ферментативного катализа [105], например, с участием пероксидаз в соответствующих субкомпартментах клеток гидробионтов [105].

Заключение

Настоящий обзор – попытка сжато систематизировать сведения о наиболее распространенных типах НЧ, связанных с ними рисках, поступлении в водную среду и путях биотрансформации в клетках гидробионтов. Даже столь краткое рассмотрение показывает, как велики пробелы в наших знаниях об этих процессах. Необходимость заполнения этих пробелов тем острее, чем быстрее и шире распространяются технологии, использующие НЧ и наноматериалы. При этом НЧ – «обоюдоострое оружие», которое может быть как опасным токсикантом, так и мощным средством устранения загрязнителей из сточных вод и окружающей среды. Особое внимание в обзоре уделено потенциалу использования одноклеточных оксигенных фототрофов (эукариотических микроводорослей и цианобактерий) как основы для создания биотехнологий, обеспечивающих эффективное и экономически доступное биоудаление ОМП. Потенциальные пути связывания (биоконцентрирования) и устранения НЧ с помощью клеток микроводорослей включают поглощение и накопление НЧ в клеточных компартментах, агрегацию, седиментацию, химическую модификацию (окисление, восстановление, сульфидирование и комплексообразование), а также ферментативную биодеградацию. При этом важными факторами являются исходная концентрация НЧ, pH среды, а также метаболическая и физиологическая пластичность клеток микроводорослей. Однако раскрытие потенциала микроводорослей как компонентов биотехнологии для снижения рисков, связанных с НЧ, требует большого объема исследований с целью расшифровки механизмов толерантности к НЧ и поиска эффективных штаммов – биоконцентраторов и биодеструкторов этих частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-74-20004, анализ данных по НЧ оксидов металлов и углерода) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект «Аспиранты» № 20-34-90115, анализ данных по металлическим НЧ). Работу проводили без использования животных и без привлечения людей в качестве испытуемых. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nguyen H.T., Yoon Y., Ngo H.H., Jang A.* The application of microalgae in removing organic micropollutants in wastewater // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2021. Vol. 51. P. 1187–1220.

2. *Xu L., Wang Y.-Y., Huang J., Chen C.-Y., Wang Z.-X., Xie H.* Silver nanoparticles: synthesis, medical applications and biosafety // Theranostics. 2020. Vol. 10. N 20. P. 8996–9031.

3. *Jiang J., Pi J., Cai J.* The advancing of zinc oxide nanoparticles for biomedical applications // Bioinorg. Chem. Appl. 2018. Vol. 2018: 1062562.

4. *Ziental D., Czarczynska-Goslinska B., Mlynarczyk D.T., Glowacka-Sobotta A., Stanisz B., Goslinski T., Sobotta L.* Titanium dioxide nanoparticles: prospects and applications in medicine // Nanomaterials. 2020. Vol. 10. N 2: 387.

5. *Li J., Li C., Zhao L., Pan X., Cai G., Zhu G.* The application status, development and future trend of nano-iron materials in anaerobic digestion system // Chemosphere. 2021. Vol. 269: 129389.

6. *Bezza F.A., Tichapondwa S.M., Chirwa E.M.N.* Fabrication of monodispersed copper oxide nanoparticles with potential application as antimicrobial agents // Sci. Rep. 2020. Vol. 10. N 1: 16680.

7. *Hassanpour P., Panahi Y., Ebrahimi-Kalan A., Akbarzadeh A., Davaran S., Nasibova A., Khalilov R., Kavetskyy T.* Biomedical applications of aluminium oxide nanoparticles // Micro Nano Lett. 2018. Vol. 13. N 9. P. 1227–1231.

8. *Jahangirian H., Kalantari K., Izadiyan Z., Rafiee-Moghaddam R., Shameli K., Webster T.J.* A review of small

molecules and drug delivery applications using gold and iron nanoparticles // Int. J. Nanomed. 2019. Vol. 14. P. 1633–1657.

9. *Yonezawa T.* Application 78 – Preparation of metal nanoparticles and their application for materials // Nanoparticle technology handbook. 3rd Ed. / Eds. M. Naito, T. Yokoyama, K. Hosokawa, and K. Nogi. Amsterdam: Elsevier, 2018. P. 829–837.

10. *Soares E.V., Soares H.M.V.M.* Harmful effects of metal(loid) oxide nanoparticles // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2021. Vol. 105. P. 1379–1394.

11. *Piccinno F., Gottschalk F., Seeger S., Nowack B.* Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world // J. Nanopart. Res. 2012. Vol. 14. N 9: 1109.

12. *Meyer J.S., Lyons-Darden T., Garman E.R., Middleton E.T., Schlekat C.E.* Toxicity of nanoparticulate nickel to aquatic organisms: review and recommendations for improvement of toxicity tests // Environ. Toxicol. Chem. 2020. Vol. 39. N 10. P. 1861–1883.

13. *Lead J.R., Batley G.E., Alvarez P.J.J., Croteau M.-N., Handy R.D., McLaughlin M.J., Judy J.D., Schirmer K.* Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects–an updated review // Environ. Toxicol. Chem. 2018. Vol. 37. N 8. P. 2029–2063.

14. *Déniel M., Errien N., Daniel P., Caruso A., Lagarde F.* Current methods to monitor microalgae-nanoparticle interaction and associated effects // Aquat. Toxicol. 2019. Vol. 217: 105311.

15. *Pulido-Reyes G., Leganes F., Fernández-Piñas F., Rosal R.* Bio-nano interface and environment: a critical review // Env. Toxicol. Chem. 2017. Vol. 36. N 12. P. 3181–3193.

16. *Keller A.A., McFerran S., Lazareva A., Suh S.* Global life cycle releases of engineered nanomaterials // J. Nanopart. Res. 2013. Vol. 15. N 6: 1692.

17. *Bossa N., Chaurand P., Levard C., Borschneck D., Miche H., Vicente J., Geantet C., Aguerre-Chariol O., Michel F.M., Rose J.* Environmental exposure to TiO_2 nanomaterials incorporated in building material // Environ. Pollut. 2017. Vol. 220. P. 1160–1170.

18. *Kaegi R., Ulrich A., Sinnet B., Vonbank R., Wichser A., Zuleeg S., Simmler H., Brunner S., Vonmont H., Burkhardt M., Boller M.* Synthetic TiO_2 nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment // Environ. Pollut. 2008. Vol. 156. N 2. P. 233–239.

19. *Bundschuh M., Filser J., Lüderwald S., McKee M.S., Metreveli G., Schaumann G.E., Schulz R., Wagner S.* Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to? // Environ. Sci. Eur. 2018. Vol. 30. N 1: 6.

20. *Gondikas A.P., Kammer F. v.d., Reed R.B., Wagner S., Ranville J.F., Hofmann T.* Release of TiO_2 Nanoparticles from sunscreens into surface waters: a one-year survey at the old danube recreational lake // Environ. Sci. Technol. 2014. Vol. 48. N 10. P. 5415–5422.

21. *Andra S., Balu S.K., Jeevanandam J., Muthalagu M.* Emerging nanomaterials for antibacterial textile fabrication // Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol. 2021. Vol. 394. N 7. P. 1355–1382.

22. *Benn T.M., Westerhoff P.* Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics // Environ. Sci. Technol. 2008. Vol. 42. N 11. P. 4133–4139.

23. *Sawicki K., Czajka M., Matysiak-Kucharek M., Fal B., Drop B., Męczyńska-Wielgosz S., Sikorska K., Kruszewski M., Kapka-Skrzypczak L.* Toxicity of metallic nanoparticles in the central nervous system // Nanotechnol. Rev. 2019. Vol. 8. N 1. P. 175–200.

24. *Ermolin M.S., Fedotov P.S., Ivaneev A.I., Karandashev V.K., Fedyunina N.N., Eskina V.V.* Isolation and quantitative analysis of road dust nanoparticles // J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. N 5. P. 520–532.

25. *Galdames A., Ruiz-Rubio L., Orueta M., Sánchez-Arzalluz M., Vilas-Vilela J.L.* Zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2020. Vol. 17. N 16: 5817.

26. *Pirzadah B., Pirzadah T.B., Jan A., Hakeem K.R.* Nanofertilizers: a way forward for green economy // Nanobiotechnology in agriculture: an approach towards sustainability / Eds. K.R. Hakeem and T.B. Pirzadah. Cham: Springer. P. 99–112.

27. *Rani U.A., Ng L.Y., Ng C.Y., Mahmoudi E.* A review of carbon quantum dots and their applications in wastewater treatment // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. Vol. 278: 102124.

28. *Efimova S.S., Khaleneva D.A., Litasova E.V., Piotrovskiy L.B., Ostroumova O.S.* The mechanisms of action of water-soluble aminohexanoic and malonic adducts of fullerene C_{60} with hexamethonium on model lipid membranes // Biochim. Biophys. Acta Biomembr. 2020. Vol. 1862. N 11: 183433.

29. *Moradlou O., Rabiei Z., Delavari N.* Antibacterial effects of carbon quantum dots–hematite nanostructures deposited on titanium against gram-positive and gram-negative bacteria // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2019. Vol. 379. P. 144–149.

30. *Joshi P., Mishra R., Narayan R.J.* Biosensing applications of carbon-based materials // Curr. Opin. Biomed. Eng. 2021. Vol. 18: 100274.

31. *Li H.-Y., Li D., Guo Y., Yang Y., Wei W., Xie B.* On-site chemosensing and quantification of Cr(VI) in industrial wastewater using one-step synthesized fluorescent carbon quantum dots // Sens. Actuators B Chem. 2018. Vol. 277. P. 30–38.

32. *Fallah Z., Zare E.N., Ghomi M., Ahmadijokani F., Amini M., Tajbakhsh M., Arjmand M., Sharma G., Ali H., Ahmad A., Makvandi P., Lichtfouse E., Sillanpää M., Varma R.S.* Toxicity and remediation of pharmaceuticals and pesticides using metal oxides and carbon nanomaterials // Chemosphere. 2021. Vol. 275: 130055.

33. *Velasco-Santos C., Martinez-Hernández A.L., Consultchi A., Rodriguez R., Castaño V.M.* Naturally produced carbon nanotubes // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 373. N 3–4. P. 272–276.

34. *Bäuerlein P.S., Emke E., Tromp P., Hofman J.A.M.H., Carboni A., Schooneman F., de Voogt P., van Wezel A.P.* Is there evidence for man-made nanoparticles in the Dutch environment? // Sci. Total Environ. 2017. Vol. 576. P. 273–283.

35. *De Marchi L., Pretti C., Gabriel B., Marques P.A.A.P., Freitas R., Neto V.* An overview of graphene materials: properties, applications and toxicity on aquatic environments // Sci. Total Environ. 2018. Vol. 631. P. 1440–1456.

36. *Di Felice G., Colombo P.* Nanoparticle-allergen complexes for allergen immunotherapy // Int. J. Nanomed. 2017. Vol. 12. P. 4493–4504.

37. *Singh S.P., Chinde S., Kamal S.S., Rahman M.F., Mahboob M., Grover P.* Genotoxic effects of chromium

oxide nanoparticles and microparticles in Wistar rats after 28 days of repeated oral exposure // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2016. Vol. 23. N 4. P. 3914–3924.

38. *Liu F., Chang X., Tian M., Zhu A., Zou L., Han A., Su L., Li S., Sun Y.* Nano NiO induced liver toxicity via activating the NF-κB signaling pathway in rats // Toxicol. Res. 2017. Vol. 6. N 2. P. 242–250.

39. *Shabbir S., Kulyar M.F.* Toxicological consequences of titanium dioxide nanoparticles (TiO_2NPs) and their jeopardy to human population // Bionanoscience. 2021. Vol. 11. N 2. P. 621–632.

40. *Baranowska-Wójcik E., Szwajgier D., Oleszczuk P., Winiarska-Mieczan A.* Effects of titanium dioxide nanoparticles exposure on human health-a review // Biol. Trace Elem. Res. 2020. Vol. 193. N 1. P. 118–129.

41. *Wu T., Tang M.* The inflammatory response to silver and titanium dioxide nanoparticles in the central nervous system // Nanomedicine. 2018. Vol. 13. N 2. P. 233–249.

42. *Sarma S.J., Bhattacharya I., Brar S.K., Tyagi R.D., Surampalli R.Y.* Carbon nanotube–bioaccumulation and recent advances in environmental monitoring // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 45. N 9. P. 905–938.

43. *Khaliullin T.O., Yanamala N., Newman M.S., Kisin E.R., Fatkhutdinova L.M., Shvedova A.A.* Comparative analysis of lung and blood transcriptomes in mice exposed to multi-walled carbon nanotubes // Toxicol. Appl. Pharmacol. 2020. Vol. 390: 114898.

44. *Adedara I.A., Anao O.O., Forcados G.E., Awogbindin I.O., Agbowo A., Ola-Davies O.E., Patlolla A.K., Tchounwou P.B., Farombi E.O.* Low doses of multi-walled carbon nanotubes elicit hepatotoxicity in rats with markers of oxidative stress and induction of pro-inflammatory cytokines // Biochem. Biophys. Res. Comm. 2018. Vol. 503. N 4. P. 3167–3173.

45. *Liu X., Liu T., Song J., Hai Y., Luan F., Zhang H., Yuan Y., Li H., Zhao C.* Understanding the interaction of single-walled carbon nanotube (SWCNT) on estrogen receptor: A combined molecular dynamics and experimental study // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2019. Vol. 172. P. 373–379.

46. *Sasidharan A., Swaroop S., Koduri C.K., Girish C.M., Chandran P., Panchakarla L.S., Somasundaram V.H., Gowd G.S., Nair S., Koyakutty M.* Comparative in vivo toxicity, organ biodistribution and immune response of pristine, carboxylated and PEGylated few-layer graphene sheets in Swiss albino mice: a three month study // Carbon. 2015. Vol. 95. P. 511–524.

47. *An W., Zhang Y., Zhang X., Li K., Kang Y., Akhtar S., Sha X., Gao L.* Ocular toxicity of reduced graphene oxide or graphene oxide exposure in mouse eyes // Exp. Eye Res. 2018. Vol. 174. P. 59–69.

48. *Cupi D., Hartmann N.B., Baun A.* Influence of pH and media composition on suspension stability of silver, zinc oxide, and titanium dioxide nanoparticles and immobilization of *Daphnia magna* under guideline testing conditions // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2016. Vol. 127. P. 144–152.

49. *Wang F., Guan W., Xu L., Ding Z., Ma H., Ma A., Terry N.* Effects of nanoparticles on algae: adsorption, distribution, ecotoxicity and fate // Appl. Sci. 2019. Vol. 9. N 8: 1534.

50. *Lee S., Kim K., Shon H.K., Kim S.D., Cho J.* Biotoxicity of nanoparticles: effect of natural organic matter // J. Nanopart. Res. 2011. Vol. 13. N 7. P. 3051–3061.

51. *Levard C., Hotze E.M., Lowry G.V., Brown G.E.* Environmental transformations of silver nanoparticles: impact on stability and toxicity // Environ. Sci. Technol. 2012. Vol. 46. N 13. P. 6900–6914.

52. *Wang Z., Zhang L., Zhao J., Xing B.* Environmental processes and toxicity of metallic nanoparticles in aquatic systems as affected by natural organic matter // Environ. Sci. Nano. 2016. Vol. 3. N 2. P. 240–255.

53. *Collin B., Tsyusko O.V., Starnes D.L., Unrine J.M.* Effect of natural organic matter on dissolution and toxicity of sulfidized silver nanoparticles to *Caenorhabditis elegans* // Environ. Sci. Nano. 2016. Vol. 3. N 4. P. 728–736.

54. *Li L., Fernández-Cruz M., Connolly M., Schuster M., Navas J.* Dissolution and aggregation of Cu nanoparticles in culture media: effects of incubation temperature and particles size // J. Nanopart. Res. 2015. Vol. 17. N 1: 38.

55. *Fu L., Hamzeh M., Dodard S., Zhao Y., Sunahara G.* Effects of TiO_2 nanoparticles on ROS production and growth inhibition using freshwater green algae pre-exposed to UV irradiation // Environ. Toxicol. Pharmacol. 2015. Vol. 39. N 3. P. 1074–1080.

56. *Zhao J., Cao X., Liu X., Wang Z., Zhang C., White J.C., Xing B.* Interactions of CuO nanoparticles with the algae *Chlorella pyrenoidosa*: adhesion, uptake, and toxicity // Nanotoxicol. 2016. Vol. 10. N 9. P. 1297–1305.

57. *Wang Z., Zhang F., Vijver M.G., Peijnenburg W.J.G.M.* Graphene nanoplatelets and reduced graphene oxide elevate the microalgal cytotoxicity of nano-zirconium oxide // Chemosphere. 2021. Vol. 276: 130015.

58. *Zhao J., Cao X., Wang Z., Dai Y., Xing B.* Mechanistic understanding toward the toxicity of graphene-family materials to freshwater algae // Water Res. 2017. Vol. 111. P. 18–27.

59. *Tao X., Yu Y., Fortner J.D., He Y., Chen Y., Hughes J.B.* Effects of aqueous stable fullerene nanocrystal (nC_{60}) on *Scenedesmus obliquus*: Evaluation of the sub-lethal photosynthetic responses and inhibition mechanism // Chemosphere. 2015. Vol. 122. P. 162–167.

60. *Kwok K.W., Leung K.M., Flahaut E., Cheng J., Cheng S.H.* Chronic toxicity of double-walled carbon nanotubes to three marine organisms: influence of different dispersion methods // Nanomedicine. 2010. Vol. 5. N 6. P. 951–961.

61. *Lukhele L.P., Mamba B.B., Musee N., Wepener V.* Acute toxicity of double-walled carbon nanotubes to three aquatic organisms // J. Nanomater. 2015. Vol. 2015. N 3: 219074.

62. Fan W., Liu Y., Xu Z., Wang X., Li X., Luo S. The mechanism of chronic toxicity to *Daphnia magna* induced by graphene suspended in a water column // Environ. Sci. Nano. 2016. Vol. 3. N 6. P. 1405–1415.

63. *Tervonen K., Waissi G., Petersen E.J., Akkanen J., Kukkonen J.V.K.* Analysis of fullerene-C_{60} and kinetic measurements for its accumulation and depuration in *Daphnia magna* // Environ. Toxicol. Chem. 2010. Vol. 29. N 5. P. 1072–1078.

64. *De Marchi L., Neto V., Pretti C., Figueira E., Chiellini F., Morelli A., Soares A.M.V.M., Freitas R.* Toxic effects of multi-walled carbon nanotubes on bivalves: Comparison between functionalized and nonfunctionalized nanoparticles // Sci. Total Environ. 2018. Vol. 622. P. 1532–1542.

65. *Bangeppagari M., Park S.H., Kundapur R.R., Lee S.J.* Graphene oxide induces cardiovascular defects in

developing zebrafish (*Danio rerio*) embryo model: In-vivo toxicity assessment // Sci. Total Environ. 2019. Vol. 673. P. 810–820.

66. *Prakash J., Venkatesan M., Sebastian Prakash J, J., Bharath G., Anwer S., Veluswamy P., Prema D., Venkataprasanna K.S., Venkatasubbu G.D.* Investigations on the in-vivo toxicity analysis of reduced graphene oxide/TiO_2 nanocomposite in zebrafish embryo and larvae (*Danio rerio*) // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 481. P. 1360–1369.

67. *Souza J.P., Baretta J.F., Santos F., Paino I.M.M., Zucolotto V.* Toxicological effects of graphene oxide on adult zebrafish (*Danio rerio*) // Aquat. Toxicol. 2017. Vol. 186. P. 11–18.

68. *Audira G., Lee J.-S., Siregar P., Malhotra N., Rolden M.J., Huang J.C., Chen K.H., Hsu H.S., Hsu Y., Ger T.R., Hsiao C.D.* Comparison of the chronic toxicities of graphene and graphene oxide toward adult zebrafish by using biochemical and phenomic approaches // Environ. Pollut. 2021. Vol. 278: 116907.

69. *Malakootian M., Yaseri M., Faraji M.* Removal of antibiotics from aqueous solutions by nanoparticles: a systematic review and meta-analysis // Environ. Sci. Pollut Res. 2019. Vol. 26. N 9. P. 8444–8458.

70. *Li M., Liu W., Slaveykova V.I.* Effects of mixtures of engineered nanoparticles and metallic pollutants on aquatic organisms // Environments. 2020. Vol. 7. N 4: 27.

71. *Tang Y., Li S., Qiao J., Wang H., Li L.* Synergistic effects of nano-sized titanium dioxide and zinc on the photosynthetic capacity and survival of *Anabaena* sp. // Int. J. Mol. Sci. 2013. Vol. 14. N 7. P. 14395–14407.

72. *Wang D., Hu J., Irons D.R., Wang J.* Synergistic toxic effect of nano-TiO and As(V) on *Ceriodaphnia dubia* // Sci. Total Environ. 2011. Vol. 409. N 7. P. 1351–1356.

73. *Yang W.W., Li Y., Miao A.J., Yang L.Y.* Cd^{2+} toxicity as affected by bare TiO_2 nanoparticles and their bulk counterpart // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2012. Vol. 85. P. 44–51.

74. *Hartmann N.B., Legros S., Von der Kammer F., Hofmann T., Baun A.* The potential of TiO_2 nanoparticles as carriers for cadmium uptake in *Lumbriculus variegatus* and *Daphnia magna* // Aquat. Toxicol. 2012. Vol. 118–119. P. 1–8.

75. *Peterson J.W., Burkhart R.S., Shaw D.C., Schuiling A.B., Haserodt M.J., Seymour M.D.* Experimental determination of ampicillin adsorption to nanometer-size Al_2O_3 in water // Chemosphere. 2010. Vol. 80. N 11. P. 1268–1273.

76. *Van Wieren E.M., Seymour M.D., Peterson J.W.* Interaction of the fluoroquinolone antibiotic, ofloxacin, with titanium oxide nanoparticles in water: adsorption and breakdown // Sci. Total Environ. 2012. Vol. 441. P. 1–9.

77. *Surwade P., Ghildyal C., Weikel C., Luxton T., Peloquin D., Fan X., Shah V.* Augmented antibacterial activity of ampicillin with silver nanoparticles against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) // J. Antibiot. 2019. Vol. 72. N 1. P. 50–53.

78. *Abo-Shama U.H., El-Gendy H., Mousa W.S., Hamouda R.A., Yousuf W.E., Hetta H.F., Abdeen E.E.* Synergistic and antagonistic effects of metal nanoparticles in combination with antibiotics against some reference strains of pathogenic microorganisms // Infect. Drug. Resist. 2020. Vol. 13. P. 351–362.

79. *McShan D., Zhang Y., Deng H., Ray P.C., Yu H.* Synergistic antibacterial effect of silver nanoparticles combined with ineffective antibiotics on drug resistant *Salmonella typhimurium* DT104 // J. Environ. Sci. Health C: Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev. 2015. Vol. 33. N 3. P. 369–384.

80. *Windiasti G., Feng J., Ma L., Hu Y., Hakeem M.J., Amoako K., Delaquis P., Lu X.* Investigating the synergistic antimicrobial effect of carvacrol and zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni* // Food Control. 2019. Vol. 96. P. 39–46.

81. *Hwang I.-S., Hwang J.H., Choi H., Kim K.-J., Lee D.G.* Synergistic effects between silver nanoparticles and antibiotics and the mechanisms involved // J. Med. Microbiol. 2012. Vol. 61. N 12. P. 1719–1726.

82. *Sun C., Li W., Xu Y., Hu N., Ma J., Cao W., Sun S., Hu C., Zhao Y., Huang Q.* Effects of carbon nanotubes on the toxicities of copper, cadmium and zinc toward the freshwater microalgae *Scenedesmus obliquus* // Aquat. Toxicol. 2020. Vol. 224: 105504.

83. *Freixa A., Acuña V., Sanchís J., Farré M., Barceló D., Sabater S.* Ecotoxicological effects of carbon based nanomaterials in aquatic organisms // Sci. Total. Environ. 2018. Vol. 619. P. 328–337.

84. *Wang X., Qu R., Liu J., Wei Z., Wang L., Yang S., Huang Q., Wang Z.* Effect of different carbon nanotubes on cadmium toxicity to *Daphnia magna*: the role of catalyst impurities and adsorption capacity // Environ. Pollut. 2016. Vol. 208. P. 732–738.

85. *Schwab F., Bucheli T.D., Camenzuli L., Magrez A., Knauer K., Sigg L., Nowack B.* Diuron sorbed to carbon nanotubes exhibits enhanced toxicity to *Chlorella vulgaris* // Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 47. N 13. P. 7012–7019.

86. *Jang M.-H., Hwang Y.S.* Effects of functionalized multi-walled carbon nanotubes on toxicity and bioaccumulation of lead in *Daphnia magna* // PLoS One. 2018. Vol. 13. N 3: e0194935.

87. *Zhang C., Chen X., Tan L., Wang J.* Combined toxicities of copper nanoparticles with carbon nanotubes on marine microalgae *Skeletonema costatum* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. Vol. 25. N 13. P. 13127–13133.

88. *Song B., Xu P., Zeng G., Gong J., Wang X., Yan J., Wang S., Zhang P., Cao W., Ye S.* Modeling the transport of sodium dodecyl benzene sulfonate in riverine sediment in the presence of multi-walled carbon nanotubes // Water Res. 2018. Vol. 129. P. 20–28.

89. *Sun Y., Liu X., Lv X., Wang T., Xue B.* Synthesis of novel lignosulfonate-modified graphene hydrogel for ultrahigh adsorption capacity of Cr(VI) from wastewater // J. Clean. Prod. 2021. Vol. 295: 126406.

90. *Chenab K.K., Sohrabi B., Jafari A., Ramakrishna S.* Water treatment: functional nanomaterials and applications from adsorption to photodegradation // Mater. Today Chem. 2020. Vol. 16: 100262.

91. *Martín-de-Lucía I., Campos-Mañas M.C., Agüera A., Leganés F., Fernández-Piñas F., Rosal R.* Combined toxicity of graphene oxide and wastewater to the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* // Environ. Sci. Nano. 2018. Vol. 5. P. 1729–1744.

92. *Zhang X., Liu Y.* Nanomaterials for radioactive wastewater decontamination // Environ. Sci. Nano. 2020. Vol. 7. N 4. P. 1008–1040.

93. *Mubarak N.M., Sahu J.N., Abdullah E.C., Jayakumar N.S., Ganesan P.* Microwave-assisted synthesis of multi-walled carbon nanotubes for enhanced removal of

Zn(II) from wastewater // Res. Chem. Intermed. 2016. Vol. 42. N 4. P. 3257–3281.

94. *Miao A.-J., Luo Z., Chen C.-S., Chin W.-C., Santschi P.H., Quigg A.* Intracellular uptake: a possible mechanism for silver engineered nanoparticle toxicity to a freshwater alga *Ochromonas danica* // PloS One. 2010. Vol. 5. N 12: e15196.

95. *Mahana A., Guliy O.I., Mehta S.K.* Accumulation and cellular toxicity of engineered metallic nanoparticle in freshwater microalgae: current status and future challenges // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2021. Vol. 208: 111662.

96. *Chen J., Li H., Han X., Wei X.* Transmission and accumulation of nano-TiO_2 in a 2-step food chain (*Scenedesmus obliquus* to *Daphnia magna*) // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2015. Vol. 95. N 2. P. 145–149.

97. *Mariano S., Panzarini E., Inverno M.D., Voulvoulis N., Dini L.* Toxicity, Bioaccumulation and biotransformation of glucose-capped silver nanoparticles in green microalgae *Chlorella vulgaris* // Nanomaterials. 2020. Vol. 10. N 7: 1377.

98. *Kalman J., Paul K., Khan F., Stone V., Fernandes T.* Characterisation of bioaccumulation dynamics of three differently coated silver nanoparticles and aqueous silver in a simple freshwater food chain // Environ. Chem. 2015. Vol. 12. N 6. P. 662–672.

99. *Ribeiro F., Gallego-Urrea J.A., Goodhead R.M., Van Gestel C.A., Moger J., Soares A.M., Loureiro S.* Uptake and elimination kinetics of silver nanoparticles and silver nitrate by *Raphidocelis subcapitata*: The influence of silver behaviour in solution // Nanotoxicol. 2015. Vol. 9. N 6. P. 686–695.

100. *Chen F., Xiao Z., Yue L., Wang J., Feng Y., Zhu X., Wang Z., Xing B.* Algae response to engineered nanoparticles: current understanding, mechanisms and implications // Environ. Sci. Nano. 2019. Vol. 6. N 4. P. 1026–1042.

101. *Oh N., Park J.-H.* Endocytosis and exocytosis of nanoparticles in mammalian cells // Int. J. Nanomed. 2014. Vol. 9. Suppl. 1. P. 51–63.

102. *Wang S., Lv J., Ma J., Zhang, S.* Cellular internalization and intracellular biotransformation of silver nanoparticles in *Chlamydomonas reinhardtii* // Nanotoxicol. 2016. Vol. 10. N 8. P. 1129–1135.

103. *Bakaraki Turan N., Sari H., Onkal Engin G., Bilgili M.* Nanoparticles in the aquatic environment: Usage, properties, transformation and toxicity–a review // Process Saf. Environ. Prot. 2019. Vol. 130. P. 238–249.

104. *Mortimer M., Petersen E.J., Buchholz B.A., Orias E., Holden P.A.* Bioaccumulation of multiwall carbon nanotubes in *Tetrahymena thermophila* by direct feeding or trophic transfer // Environ. Sci. Technol. 2016. Vol. 50. N 16. P. 8876–8885.

105. *Allen B.L., Kichambare P.D., Gou P., Vlasova I.I., Kapralov A.A., Konduru N., Kagan V.E., Star A.* Biodegradation of single-walled carbon nanotubes through enzymatic catalysis // Nano Lett. 2008. Vol. 8. N 11. P. 3899–3903.

Поступила в редакцию 30.09.2021
После доработки 07.11.2021
Принята в печать 15.11.2021

REVIEW

Nanoparticles in the aquatic environment: the risks associated with them and the possibilities of their mitigation with microalgae

A.A. Gusev[1, 2, 3], O.V. Zakharova[1, 2, 3], I.A. Vasyukova[1], N.A. Evtushenko[4], S.G. Vasilieva[5, 6], A.A. Lukyanov[5], E.S. Lobakova[5, 6], E.V. Skripnikova[6], A.E. Solovchenko[5, 6, *]

[1]*Technopark "Derzhavinsky", Derzhavin Tambov State University, Internatsionalnaya str. 33, Tambov, 392000, Russia;*
[2]*Department of Functional Nanosystems and High-Temperature Materials, National University of Science and Technology "MISIS", Leninskii prosp. 4, Moscow, 119991, Russia;*
[3]*Engineering Center, Plekhanov Russian University of Economics, Stremiannii per. 36, Moscow 117997, Russia;*
[4]*Center for Forest Biotechnologies of the Directorate of Research Institute, Institute of Innovative Technologies of the Forestry Complex, Morozov Voronezh State University of Forestry and Technologies, Timiriazeva str. 8, Voronezh, 394087, Russia;*
[5]*Department of Bioengineering, School of Biology, Lomonosov Moscow State University, Leninskiye gory 1–12, Moscow, 119234, Russia;*
[6]*Institute of Natural Sciences, Derzhavin Tambov State University, Internatsionalnaya str. 33, Tambov, 392000, Russia*
[*]*e-mail: solovchenko@mail.bio.msu.ru*

Nanoparticles (NPs) are dangerous micro-pollutants that exhibit biotoxicity even in low (nanogram range) concentrations. Apart from direct toxicity to living organisms, NPs can absorb and transfer organic or inorganic toxicants, as well as potentiate the toxicity of other micropollutants. Increasing use of NPs in the industrial and domestic applications leads to their increased production and discharge into the environment giving rise to diverse risks for ecosystems. These risks are exacerbated by the resilience of NPs to biodegradation in natural ecosystems and traditional wastewater treatment plants. Efficient NPs removal technologies are

complex and expensive, so they cannot be affordably replicated in common wastewater treatment plants. Despite the risks associated with NPs, humanity will not abandon their use in the nearest future, since the NPs are now at the foundation of many modern technologies. Biodestruction and biosorption of NPs using microalgae cultures and algal-bacterial consortia are considered promising approaches regarding the environmental safety and conservation of natural resources. However, the progress of this approach is hindered by paucity and fragmentary nature of the information about the effects of NPs on microalgae cells and microbial communities. This review attempts to fill this gap, at least partially, by considering common industrial NPs types based on metals and their oxides, as well as carbon nanomaterials. The pathways of their entry into aquatic ecosystems, toxicity to living organisms, accumulation and biotransformation in cells, synergistic effects of NPs in combination with heavy metals and antibiotics, as well as methods of bio-removal of NPs and nanomaterials from aquatic ecosystems using microalgae are discussed.

Keywords: *nanoparticles, microalgae, biotoxicity, bioremoval, wastewater, micropollutants*

Funding: The research was funded by Russian Science Foundation, project number 21-74-20004 (the part on metal-oxide and carbon nanoparticles) and Russian Foundation for Basic Research, project number 20-34-90115 (the part on metal nanoparticles).

Сведения об авторах

Гусев Александр Анатольевич – докт. биол. наук, директор НИИ экологии и биотехнологии Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина. Тел.: 8-4752-53-26-80 e-mail: *nanosecurity@mail.ru*; ORCID http://orcid.org/0000-0002-8699-9112

Захарова Ольга Владимировна – канд. биол. наук, зав. лабораторией Перспективных биотехнологий НИИ экологии и биотехнологии Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина. Тел.: 8-4752-53-26-80 e-mail: *olgazakharova1@mail.ru*; ORCID http://orcid.org/0000-0001-8590-2529

Васюкова Инна Анатольевна – канд. биол. наук, помощник директора НИИ нанотехнологии и наноматериалы Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина. Тел.: 8-4752-53-26-80 e-mail: *vasyukovaia@gmail.com*; ORCID http://orcid.org/0000-0002-6134-5702

Евтушенко Надежда Александровна – мл. науч. сотр. лаборатории анализа ПЦР центра лесных биотехнологий и постгеномных технологий дирекции института инновационных технологий лесного комплекса Воронежского государственного лесотехнического университета имени Г.Ф. Морозова. Тел.: 8-473-253-78-47; e-mail: *nadya.evtushenko.94@mail.ru*; ORCID http://orcid.org/0000-0003-0099-6779

Васильева Светлана Геннадьевна – канд. биол. наук, науч. сотр. кафедры биоинженерии биологического факультета МГУ. Тел.: 8-495-939-25-87; e-mail: *vankat2009@mail.ru*; ORCID http://orcid.org/0000-0002-9047-3922

Лукьянов Александр Андреевич – канд. биол. наук, науч. сотр. кафедры биоинженерии биологического факультета МГУ. Тел.: 8-495-939-25-87; e-mail: *lukyanov@mail.bio.msu.ru*; ORCID http://orcid.org/0000-0002-2900-1053

Лобакова Елена Сергеевна – докт. биол. наук, проф. кафедры биоинженерии биологического факультета МГУ. Тел.: 8-495-939-41-69; e-mail: *elena.lobakova@mail.bio.msu.ru*; ORCID http://orcid.org/0000-0002-7054-0024

Скрипникова Елена Владимировна – канд. биол. наук, директор Института естествознания Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина. Тел.: 8-495-939-25-87; e-mail: *elena_sk@mail.ru*

Соловченко Алексей Евгеньевич – докт. биол. наук, проф. кафедры биоинженерии биологического факультета МГУ. Тел.: 8-495-939-25-87; e-mail: *solovchenko@mail.bio.msu.ru*; ORCID http://orcid.org/0000-0001-6746-8511