

Соседова Л.М.¹, Титов Е.А.¹, Новиков М.А.¹, Шурыгина И.А.², Шурыгин М.Г.²

Воздействие наночастиц металлов на водный биоценоз (обзор литературы)

¹ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», 665827, Ангарск, Российская Федерация;²ФГБНУ «Иркутский научный центр хирургии и травматологии», 664003, Иркутск, Российская Федерация

Обзор литературы содержит анализ и обобщение данных об исследовании водной экотоксичности наночастиц металлов. Показан эффект их воздействия на жизнеспособность простейших, водорослей, микробных сообществ. При исследовании водной экотоксичности важное значение имеет многоуровневый подход, при котором учитываются основные характеристики исследуемых материалов: растворимость, агрегация, деградация и трансформация в водной среде. Для оценки состояния окружающей среды в экотоксикологических экспериментах в качестве ключевого организма пресноводной экосистемы используется Большая дафния (*Daphnia magna*) ввиду высокой чувствительности к загрязнению окружающей среды, малым размерам тела и короткой продолжительности жизни. В связи с этим многочисленные исследования, посвященные изучению влияния наночастиц на состояние водной экосистемы, проводятся на *Daphnia magna*. В обзоре представлены некоторые методологические подходы к тестированию токсичности наночастиц в водной среде и оценке их стабильности. Предложено суммарную оценку эффекта проводить исходя из содержания загрязняющих веществ в воде с различными токсическими потенциалами, учитывая, что организмы, в том числе и водные, редко подвергаются воздействию отдельных химических веществ. Перспективным подходом к оценке цитотоксичности является высокопроизводительный скрининг (*Highthroughput screening* – HTS), который предлагает возможность быстро протестировать воздействие наночастиц на бактерии параллельно в нескольких концентрациях. Водоросли являются одними из важнейших участников экосистемы и одним из главных компонентов пищевой цепочки, что позволяет рекомендовать их в качестве маркера при проведении мониторинга загрязнения окружающей среды наночастицами металлов. Особое внимание уделено перспективами дальнейшего более широкого применения наноструктурированных препаратов в качестве адсорбентов в очистке сточных вод и процессов рекультивации. Выявление клеточных и молекулярных механизмов токсичности наночастиц металлов позволит предложить новые быстрые способы оценки биотоксичности наночастиц. Поиск и отбор источников для обзора осуществлены с использованием открытых баз данных, включая *PubMed*, *Scopus*, *Google Scholar* и *РИНЦ*, за период с 2005 по 2018 г.

Ключевые слова: обзор; наночастицы металлов; экотоксичность; водный биоценоз; простейшие; водоросли; микроорганизмы

Для цитирования: Соседова Л.М., Титов Е.А., Новиков М.А., Шурыгина И.А., Шурыгин М.Г. Воздействие наночастиц металлов на водный биоценоз (обзор литературы). *Гигиена и санитария*. 2021; 100 (1): 30–35. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-1-30-35>

Для корреспонденции: Соседова Лариса Михайловна, доктор мед. наук, профессор, зав. лаб. биомоделирования и трансляционной медицины ФГБНУ ВСИМЭИ, 665827, Ангарск. E-mail: sosedlar@mail.ru

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

Благодарность. Исследование не имело спонсорской поддержки. Работа выполнялась по плану научно-исследовательских работ в рамках государственного задания.

Участие авторов: Соседова Л.М. – сбор и обработка материала, написание текста, редактирование; Титов Е.А., Новиков М.А. – сбор и обработка материала, написание статьи; Шурыгина И.А., Шурыгин М.Г. – сбор и обработка материала. Все соавторы – утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

Поступила 17.06.2019 / Принята к печати 18.09.2020 / Опубликовано 12.02.2021

Larisa M. Sosedova¹, Evgeniy A. Titov¹, Mikhail A. Novikov¹, Irina A. Shurygina²,
Mikhail G. Shurygin²

Impact of metal nanoparticles on the ecology of aquatic biocenosis and microbial communities (Review)

¹East-Siberian Institute of Medical and Ecological Research, Angarsk, 665827, Russian Federation;²Irkutsk Scientific Center of Surgery and Traumatology, Irkutsk, 664003, Russian Federation

This review contains analysis and generalization of data about aquatic ecotoxicity of metal nanoparticles study. This study showed the effect of their impact on the viability of protozoa, algae, microbial communities. A multi-level approach proves to be important as it considers the main characteristics of the studied materials: solubility, agglomeration, degradation. The transformation in the aquatic environment is important in the study of aquatic ecotoxicity. For assessing the state of environment in ecotoxicological experiments, the Great *Daphnia* (*Daphnia magna*) was used as a critical organism of the freshwater ecosystem, due to its high sensitivity to environmental pollution, small body size, and short lifespan. In this regard, numerous studies on the effect of nanoparticles on the state of aquatic ecosystem are carried out on *Daphnia magna*. The review presents some methodological approaches to test the toxicity of nanoparticles in aquatic environment and assessing their stability. It is proposed to carry out a total assessment of the effect based on the content of pollutants in water with different toxic potentials, given that organisms, including aquatic organisms, are rarely exposed to certain chemicals. A promising approach to the assessment of cytotoxicity is high-throughput screening (HTS), which offers the opportunity to quickly test the effects of nanoparticles on bacteria in parallel in several concentrations. Algae are the most important participants in ecosystem and main components of the food chain. It allows recommending them as a marker when monitoring the environmental pollution by metal nanoparticles. Particular attention is paid to perspectives for further wider use of nanostructured products as adsorbents in wastewater treatment and recultivation processes. Search and selection of sources for review carried out in open databases, including *PubMed*, *Scopus*, *Google Scholar* and *RSCI* (Russian Science Citation Index) for 2007 – 2018 period.

Keywords: review; metal nanoparticles; ecotoxicity; aquatic biocenosis; protozoa; algae; microorganisms

For citation: Sosedova L.M., Titov E.A., Novikov M.A., Shurygina I.A., Shurygin M.G. Impact of metal nanoparticles on the ecology of aquatic biocenosis and microbial communities (Review). *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2020; 100 (1): 30–35. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2020-100-1-30-35> (In Russ.)

For correspondence: Larisa M. Sosedova, MD, Ph.D., DSci., Professor, Head of Laboratory of biomodeling and translational medicine of the East-Siberian Institute of Medical and Ecological Research, Angarsk, 665827, Russian Federation. E-mail: sosedlar@mail.ru

Information about the authors:

Sosedova L.M., <https://orcid.org/0000-0003-1052-4601> Novikov M.A., <https://orcid.org/0000-0002-6100-6292> Shurygina I.A., <https://orcid.org/0000-0003-3980-050X>
Shurygin M.G., <https://orcid.org/0000-0001-5921-0318> Titov E.A., <https://orcid.org/0000-0002-0665-8060>

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgements. The work was carried out according to the research plan within the framework of the state assignment. The study had no sponsorship.

Contribution of the authors: Sosedova L.M. — the collection and processing of the material, writing a text, editing; Titov E.A., Novikov M.A. — the collection and processing of the material, writing a text; Shurygina I.A., Shurygin M.G. — the collection and processing of the material. All co-authors — approval of the final version of the article, responsibility for the integrity of all parts of the article.

Received: June 17, 2020 / Accepted: September 18, 2020 / Published: February 12, 2021

Нанотехнологическая промышленность растёт быстрыми темпами, что приводит к озабоченности по поводу возможных экологических последствий распространения и накопления наноматериалов в окружающей среде. Проблемы оценки экологических рисков nanoиндустрии обусловлены неочевидным разнообразием форм, химического состава, размерности наночастиц [1]. В 30 странах мира выявлено 1317 нанотехнологических производств продуктов потребления, которые объединяют 587 компаний. С ростом лабораторного и промышленного производства наночастицы повсеместно проникают в водные и наземные объекты окружающей среды, где их судьбу и поведение ещё предстоит изучить. В докладе совещания экспертов Организации Экономического Сотрудничества и Развития (ОЭСР) по экологической безопасности и экотоксикологии (2014) уделялось большое внимание вопросам тестирования химических веществ, в том числе и наночастиц и нанопрепаратов, для безопасности окружающей среды. Указывалась необходимость создания единого унифицированного подхода, единых протоколов исследований токсичных свойств наноматериалов для учёных различных стран. Отсутствие скринингового, объективного и экономически эффективного подхода для оценки экобезопасности инновационных наноматериалов и нанопрепаратов привело к возникновению новых опасностей, а проблема их безопасного использования стала глобальной [2, 3].

Поведение и трансформация наночастиц в различных водных средах (грунтовые, поверхностные воды и морские воды) мало изучены, равно как и их потенциальная токсичность. Учёные высказывают озабоченность по поводу неблагоприятного воздействия наночастиц на водные экосистемы [4, 5]. Главным образом особенности воздействия зависят от размера наночастиц и стабильности в дисперсионной среде. При исследовании водной экотоксичности важное значение имеет многоуровневый подход, при котором учитываются основные характеристики исследуемых материалов: растворимость, агрегация, деградация и трансформация в водной среде. В подготовке фондовых маточных суспензий необходимо соблюдать высокую степень монодисперсности, стараясь сохранять её в последующем при тестировании. Одноклеточные организмы, такие как бактерия и/или водоросли, считаются более устойчивыми к токсическим эффектам наночастиц, чем простейшие и многоклеточные, которые обладают более развитой системой для их поглощения и биотрансформации [6]. Большая дафния (*Daphnia magna*) признаётся в качестве ключевого организма пресноводной экосистемы будучи важным фитопланктоном. Используется для оценки состояния окружающей среды в экотоксикологических экспериментах ввиду высокой чувствительности к загрязнению окружающей среды, малым размерам тела и короткой продолжительности жизни [7]. В связи с этим многочисленные исследования, посвящённые изучению влияния наночастиц на состояние водной экосистемы, проводятся на *D. magna*.

Разрабатываются методологические подходы к тестированию токсичности наночастиц в водной среде и оценке их стабильности [8–10]. При этом очень важен процесс агрегации частиц в воде, поскольку их нестабильность может привести к изменению биологической доступности и токсичности. Сравнение степени агрегации и растворимости наночастиц ZnO, TiO₂ и Ag показало значительную

зависимость от pH среды и ионной силы раствора. Степень токсичности оценивали по иммобилизации *D. magna*. При исследовании наночастиц серебра, образующих крупные стабильные агрегаты в среде, показана их высокая токсичность при увеличении растворимости. Диоксид титана вызывал образование мелких стабильных агрегатов (200 нм) в среде с более низкой ионной силой с pH 7,0, тогда как в растворе с высокой ионной силой диаметры агрегатов достигали диапазона микрометра. Стабильные суспензии наночастиц TiO₂ вызывали иммобилизации *D. magna* в течение 48 ч. В то время как токсичность отсутствовала в нестабильных растворах с высокой ионной силой, содержащих высокоагломерированные наночастицы. Небольшие агрегаты суспензии для наночастиц оксида цинка (ZnO) были получены в среде с низкой ионной силой при pH 7,0, но при этом выявлено увеличение растворимости, что повышало токсичность раствора. Как описано выше, агрегация может изменить биологическую доступность и токсичность наночастиц, а также стабильность суспензий и, следовательно, влияет на воспроизводимость результатов испытаний [11]. В исследованиях [12] по оценке острой и хронической токсичности наночастиц оксида хрома III также показано его влияние на жизнеспособность *D. magna*. В острой токсичности значение, полученное с *D. magna* было 6,79 мг/л. В длительных испытаниях в дозе наночастиц 0,5 мг/л установлено его влияние на рост, воспроизводство и продолжительность жизни дафнии большой. Авторы исследований свидетельствуют о высокой значимости токсикологических исследований наночастиц для снижения риска загрязнения окружающей среды.

На основании результатов экспериментов по тестированию трёх различных наночастиц металлов была показана зависимость их токсичности для *Ceriodaphnia Dubia* от дисперсии и растворимости [13]. Установлено, что порошок наночастиц серебра не диспергируется, nano-TiO₂ порошок был диспергируемым, но неустойчивым, включение наночастиц серебра в матрицу поливинилпирролидона повышает их стабильность в испытываемой среде. На основе проведённых функциональных результатов для расчёта и выражения токсичности рассчитаны математические показатели: номинальная, среднее арифметическое, среднее геометрическое, временное среднее значение. Результаты показали, что в то время как средние арифметические были эффективны для выражения токсичности более стабильных материалов, временное среднее значение было подходящим для нестабильных наночастиц nano-TiO₂. Авторами представлен дополнительный подход по мониторингу воздействия наночастиц металлов на биопробы при решении вопросов экотоксичности.

Целью исследования Daiane Tomacheski было оценить влияние формы, поверхности, размера и матрицы, содержащих серебро и диоксид титана (TiO₂) на выживание *D. magna* в суспензии от 0,0001 до 10 000 частей на миллион [14]. Показана высокая восприимчивость *D. magna* ко всем композициям на основе серебра со 100%-ной смертностью после 24 ч экспозиции. При инкубации с TiO₂ не была достигнута линейная зависимость гибели от концентрации наночастиц. Сделан вывод, что токсичность серебра не зависит от его формы (нано или ион) или свойств матрицы (диоксид кремния, фосфат стекла или бентонита). TiO₂ продемонстрировал низкую острую токсичность в отношении *D. magna*. Особое внимание при изучении экотоксичности оксидов металлов

следует уделять временному интервалу при исследовании. Обычно испытывают одномоментное воздействие, тогда как необходимо изучать весь жизненный цикл наноматериалов. С течением времени конфигурация, химические и физические характеристики наночастиц подвергаются трансформации, что приводит к различной биологической доступности и путям воздействия [15].

Центральным механизмом токсичности наночастиц в настоящее время считается их способность генерировать активные формы кислорода, способные окислять биомолекулы [16]. Таким образом, разработка чувствительных инструментов для количественной оценки генерации активных форм кислорода и окислительного стресса высоко ценится [17, 18]. Для поиска новых быстрых способов оценки биотоксичности наночастиц исследователи [19] предлагают регистрировать активные формы кислорода, образующиеся при воздействии наночастиц. В исследовании изучались оксиды меди, цинка и титана, серебро и фуллерены. Предложено использовать комбинацию высокопроизводительных люминесцентных бактериальных тестов с применением штаммов кишечной палочки. Авторы сравнивали токсичность по отношению к изучаемым штаммам наночастиц TiO_2 , CuO , ZnO (25; 30, 70 нм соответственно) и растворимым солям (ZnSO_4 , CuSO_4 и AgNO_3). Тесты бактериальной токсичности показали, что металлы в наноформе были более токсичны. По мнению авторов, скрининг химических веществ, образующих активные формы кислорода, играет важную роль в различных областях исследований и даёт новые возможности для быстрого скрининга экотоксичности. Данные исследования продолжают работы [20], где представлен краткий обзор по токсичности наночастиц для водных микроорганизмов, также основанной на парадигме окислительного стресса. Исследователи разработали оптический биосенсор на основе измерений поглощения цитохрома С для чувствительного, неинвазивного и непрерывного измерения H_2O_2 , который позволяет в режиме реального времени быстро установить скорость и количество H_2O_2 во внеклеточной среде в ответ на воздействие на клетки водных микроорганизмов наночастиц. Представлены убедительные данные о способности нано- CuO и нано- TiO_2 генерировать активные формы кислорода и окислительного стресса у одноклеточных зеленых водорослей *Chlamydomonas reinhardtii*. Супероксиды также были получены при воздействии сконструированных металлооксидных наночастиц на морских бактериях *Photobacterium phosphoreum*. Авторы связывают токсичность наночастиц металлов со способностью их индуцировать генерацию активных форм кислорода [21, 22].

В многочисленных исследованиях показаны антибактериальные свойства наночастиц серебра. Тем не менее, его антибактериальный механизм остаётся неясным [23]. Предполагается, единый антибактериальный механизм серебра в наноформе и катионной. Учитывая малый диаметр частиц серебра, они, легко проникая в клетку водных микроорганизмов, связываются с тиоловыми группами белков или ферментов. Нарушение метаболизма бактерий может приводить к их быстрой гибели. Кроме того, при проникновении частиц металла нарушается окислительно-восстановительный потенциал, что приводит к увеличению проницаемости клеточной мембраны и снижению внутриклеточного уровня АТФ [24]. Ми и соавт. [25] обнаружили, что наносеребро может разрушать структуру ДНК бактерий, при этом нарушая процесс клеточного размножения. Кроме того, серебро может непосредственно взаимодействовать с бактериями, вызывая таким образом структурные изменения и функциональное повреждение на плазматической мембране; эти эффекты могут привести к утечке цитоплазмы и бактериолизу [26]. Подтверждение высоких антибактериальных свойств наночастиц серебра находится в работе [27]. Авторы показали высокие антибактериальные эффекты полиэфиркетона с покрытием наносеребром, полученным с помощью магнетронного распыления, на двух видах бактерий (стрептококк и золотистый стафилококк), а также отсутствие цитотоксичности. Синте-

зируемый материал перспективен в стоматологии. Одним из факторов, обеспечивающих антибактериальные свойства, по мнению авторов, является гидрофобность изучаемых препаратов. Она влияет на бактериальную адгезию и образование биоплёнки и играет важную роль в начальной стадии адгезии бактерий на его поверхности. Гидрофильную степень каждого образца полиэфиркетона с покрытием наносеребром анализировали путём измерения его угла контакта поверхности воды. После магнетронного распыления угол контакта наносеребра с покрытием значительно возрастал, и соответственно гидрофобность увеличивалась.

Учитывая, что организмы, в том числе и водные, редко подвергаются воздействию отдельных химических веществ, суммарную оценку эффекта необходимо проводить исходя из содержания загрязняющих веществ в воде с различными токсическими потенциалами. Следовательно, повышение информированности о степени загрязнения смеси должно повысить степень достоверности при оценке токсичности систем, содержащих несколько наночастиц [28, 29]. Комбинированное исследование экотоксичности проводили с оксидом нанозинка (nZnO) и оксидом наномеди (nCuO) для пресноводных водорослей *Scenedesmus obliquus* [30]. Исследование показало, что воздействие смеси nZnO и nCuO может быть предсказано из эффектов отдельных компонентов смеси. В то же время эффекты растворённых фракций смеси металлов не идентичны эффектам изолированной или комбинированной токсичности. Вклад nCuO (в расчёте на металлическую массу) к комбинированной токсичности был больше, чем у nZnO . Авторы предлагают использовать предложенную математическую модель при скрининговой оценке токсичности смеси загрязняющих веществ в наноформе.

Enxiang Shang и соавт. показали, что для понимания экологических последствий накопления в воде наночастиц оксида меди имеет решающее значение характеристика водной среды. Фототоксичность наночастиц оксида меди менялась в зависимости от химического состава воды [31]. Фототоксичность наночастиц CuO в отношении кишечной палочки была самой высокой в деионизированной воде. Концентрация наночастиц оксида меди в воде и их антибактериальная активность коррелируют между собой, что даёт возможность авторам говорить о её прогностическом значении.

Перспективным направлением является применение квантовых точек в качестве новых материалов для фотогальванических технологий, светоизлучающих устройств и биомедицинских применений. В исследовании [32] изучали влияние CdSe/ZnS квантовых точек на скорость роста четырёх микроводорослей: *Phaeodactylum tricorutum*, *Rhizomonas reticulata*, *Isochrysis galbana* и *Dunaliella tertiolecta*. Кроме того, было проанализировано влияние квантовых точек на жизнеспособность рачка *Acartia tonsa*. Оценивали выживаемость, плодовитость, экспрессию белка теплового шока — hsp70 . Испытывали квантовые точки размером от 0,15 до 1,5 нм. В острых опытах выявлена повышенная смертность рачков, снижение скорости роста водорослей, повышение экспрессии hsp70 у взрослых особей. В целом результаты свидетельствуют о том, что виды, не способные плавать на глубине, как *P. tricorutum* и рано вылупившиеся рачки, могут быть более подвержены токсическому воздействию квантовых точек, которые имеют тенденцию к агрегации и осаждению в морской воде.

Представляют интерес исследования жизнеспособности бактериального изолята (*Bacillus licheniformis*) из пресной озёрной воды, поскольку большинство исследований выполнены в экспериментах *in vitro* [33]. Установлено, что воздействие наночастиц Al_2O_3 в концентрации 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ в течение 2 ч приводит к снижению жизнеспособности клеток на 17%. Стерильная вода озера непосредственно использовалась в качестве контрольной среды. Стабильность наночастиц, по мнению авторов, обусловлена наличием в озёрной воде наноразмерных природных коллоидов.

При анализе токсичности наночастиц ZnO и TiO_2 для кишечной палочки показано, что её жизнеспособность на-

ходится в линейной зависимости от концентрации наночастиц [34]. Описан патогенетический механизм токсичного действия наночастиц ZnO и TiO₂. Установлено снижение активности лактатдегидрогеназы, содержания глутатиона, гидроперекисей липидов, малонового диальдегида, активных форм кислорода. Авторы полагают, что окислительный стресс является основным механизмом цитотоксичности изучаемых наночастиц и приводит к повреждению целостности ДНК. Таким образом, наночастицы ZnO и TiO₂ являются для кишечной палочки генотоксичными. Исследователи акцентируют внимание на необходимости тщательного проведения оценки безопасности/токсичности для оксидов металлов.

Высокопроизводительный скрининг (Highthroughput screening – HTS) является популярным подходом к оценке цитотоксичности, который предлагает возможность быстро протестировать воздействие наночастиц на бактерии параллельно в нескольких концентрациях. Однако недостатком его является возможность тестирования лишь одного вида бактерий, что ограничивает способность предсказывать реакции сложных микробных сообществ [35, 36]. Показано, что попадание нано-TiO₂ в окружающую среду может изменить состав водных бактериальных сообществ, имеющих значение для стабильности и функционирования водных экосистем. Использование HTS продемонстрировало, что ответная реакция на кратковременное воздействие наночастиц TiO₂ четырёх видов бактерий, распространённых в водной среде обитания, отличалась [37]. Авторы предположили, что ответы бактериальных сообществ к воздействию наночастиц являются сложными, и убедительно продемонстрировали это в своих следующих исследованиях с использованием модификации теста HTS. Состав бактериальных сообществ из озера Мичиган и реки Чикаго был значительно изменён под воздействием наночастиц TiO₂, характеризуясь уменьшением количественного содержания *Actinomycetales*, *Sphingobacteriales*, *Limnohabitans*, а также *Flavobacterium* и значительным увеличением *Limnobacter* [38].

Водоросли являются одними из важнейших участников экосистемы и одним из главных компонентов пищевой цепи, что позволяет рекомендовать их в качестве маркера при проведении мониторинга загрязнения окружающей среды наночастицами металлов. Исследование воздействия наночастиц меди на водоросли *Chlamydomonas reinhardtii* показало, что кратковременная экспозиция водорослей наночастицами меди даже при низких дозах вызывала изменение размеров клеток, приводила к обесцвечиванию хлорофилла, то есть разрушала структуру его белка, а также приводила к возникновению и развитию окислительного стресса в клетке [39]. Воздействие наночастиц оксида цинка (ZnO) в свою очередь характеризовалось задержкой роста водорослей и при увеличении дозы имело летальный эффект. При этом чётко прослеживался дозозависимый характер воздействия. Водоросли из пресноводных водоёмов оказались более устойчивы к воздействию наночастиц цинка, чем морские [40]. В свою очередь наночастицы оксида церия имели выраженные токсические свойства даже в связанном состоянии, при этом токсичность наночастицы зависит от её размера. Оксид церия, так же как и другие наноконпозиты металлов, ингибирует рост водорослей за счёт связывания наночастиц оксида церия с компонентами клеточных мембран и, как следствие, нарушения транспорта питательных веществ в клетку и вывод продуктов жизнедеятельности из клетки. Наноконпозит церия может повреждать мембраны клеток, в том числе и за счёт развития окислительного стресса [41]. Так же как и церий, наночастицы титаната бария оказывали токсическое действие на водоросли уже на малых дозах. Связываясь с компонентами клеточной мембраны, они нарушают процессы транспорта питательных веществ и выход продуктов жизнедеятельности. Данные наночастицы также нарушали процессы пролиферации клеток водорослей за счёт снижения фотосинтетической активности клетки, снижения уровня АТФ (что указывает на угнетение мито-

хондриальной активности клетки), увеличения содержания в клетке супероксиддисмутазы и развития окислительного стресса [42]. Влияние наночастиц TiO₂ на рост, окислительный стресс, накопление хлорофилла у зелёной водоросли *Dunaliella tertiolecta* изучали в морской воде [43, 44]. У изучаемой водоросли наблюдался ранний (через 6 ч экспозиции) окислительный стресс, который в дальнейшем при более длительной экспозиции уменьшался. При этом наибольшее количество активных форм кислорода выявлялось во внеклеточных пространствах. Не было обнаружено снижения роста зелёной водоросли *Dunaliella tertiolecta*, как и синтеза хлорофилла, несмотря на то, что в других исследованиях отмечалось снижение содержания хлорофилла в клетках [45].

В целом исследование влияния наночастиц металлов на водоросли показало, что данное воздействие носит выраженный дозозависимый эффект, а уровень воздействия зависит от типа, размера наночастицы и вида водорослей. Некоторые наноконпозиты, такие, например, как оксид церия, не теряют своих токсических свойств даже в связанном состоянии.

Перспективной стратегией является использование наноматериалов в качестве сорбентов для очистки воды и почвы, загрязнённых Cd. В связи с этим остро возникает вопрос о влиянии наноматериалов на экологическое состояние данных биотопов. На модели показана токсичность наночастиц Cd, которые образуются в воде при его адсорбции, по отношению к *Daphnia magna* [46]. При возрастании концентрации наночастиц Cd оказывал окислительное повреждение с увеличением активности пероксидазы, супероксиддисмутазы, каталазы и анти-супероксид-аниона. О повреждении клеточных мембран свидетельствовало постепенное увеличение содержания малонового диальдегида. Таким образом, использование наноматериалов для адсорбции Cd-загрязнений связано с потенциальным риском для водных организмов.

Отдельные исследования посвящены положительному влиянию наночастиц нульвалентного железа на процессы рекультивирования [47, 48]. Описаны случаи искусственного введения в окружающую среду некоторых химических веществ антропогенного происхождения, которые позже были признаны токсичными по отношению к биоте, о чём не предполагалось ранее. Таким образом, определённое количество беспокойства по поводу использования частиц нульвалентного железа вполне разумно. Многие считают наножелезо с нулевой валентностью перспективным химическим агентом с возможностью его применения в водной фазе, в том числе подземных вод. Показана его эффективность против различных типов загрязняющих веществ, в том числе хлорированных соединений, пестицидов и тяжёлых металлов [49, 50]. Однако применение его требует тщательного изучения из-за появления противоречивых результатов. Так, показано, что низкая концентрация наночастиц нульвалентного железа (5,1 мг/л) способна существенно повысить накопления липидов, снизить содержание насыщенных и мононенасыщенных жирных кислот за исключением пальмитолеиновой кислоты и увеличить содержание полиненасыщенных жирных кислот в клетках микроорганизмов, используемых в исследовании [51]. Авторы даже предположили, что добавка наночастиц нульвалентного железа может способствовать оптимизации экономичного производства масла из масло-содержащих микроорганизмов. Важность эффекта концентрации нульвалентного железа была хорошо продемонстрирована Jang и соавт. [52], которые исследовали влияние их на рост *Paracoccus* spp. Они обнаружили, что низкая концентрация (50 мг/л) может способствовать росту клеток и биодеградации нитрата, гораздо более высокая концентрация I (1000 мг/л) вызывает токсичность по отношению к исследуемой культуре. В целом считается, что наночастицы нульвалентного железа участвуют в трансформации загрязняющих веществ, поддерживают микробное сообщество в водном и почвенном биотопе, восстанавливают загрязнённые участки, снижая общую токсичность [53]. Образующиеся при этом окислы железа являются нерастворимыми и нетоксичными.

Таким образом, не стоит переоценивать опасность применения для окружающей среды наночастиц нульвалентного железа, которые могут рассматриваться в качестве обеззараживания конкретного загрязнённого участка.

Экологические проблемы загрязнения воды стоками носят глобальный характер. Адсорбция является одним из самых эффективных методов для удаления токсичных тяжёлых металлов из сточных вод. В настоящее время существует растущая тенденция использовать наноструктурные материалы, такие как фуллерены [54] и в особенности углеродные нанотрубки [55], графен [56], для удаления тяжёлых металлов из сточных вод благодаря уникальным физико-химическим и механическим свойствам [57]. Наноматериалы имеют очень высокую прочность, стойкость, электропроводность и термическую стабильность. Кроме того, их высокая удельная поверхность в сочетании с различными типами межмолекулярных взаимодействий позволяет эффективно использовать их в различных системах адсорбции. Авторами представлена подробная информация по адсорбции вредных ионов тяжёлых металлов из сточных вод с использованием различных адсорбентов: обычные (активированные угли, цеолиты, глины, биосорбенты и промышленные побочные продукты) и наноструктурные (фуллерены, углеродные нанотрубки, графены) [58]. Подробно обсуждается сравнительная адсорбционная способность наноструктурных материа-

лов — углеродных нанотрубок, фуллеренов и графенов — в сравнении с обычными сорбентами. Особое внимание уделено перспективам дальнейшего более широкого применения наноструктурированных адсорбентов (особенно углеродные нанотрубки и графен) в очистке сточных вод.

При выборе наиболее подходящих адсорбентов для очистки сточных вод была проведена оценка потенциальной токсичности NiO (100 и 10–20 нм), Fe₂O₃ (≈ 85 × 425 нм) и TiO₂ (< 25 нм) к группе водных организмов: *Vibrio fischeri*, *Raphidocelis subcapitata*, *Brachionus plicatilis*, *Daphnia magna* [59]. На основании результатов данного исследования тестируемые наночастицы металлов могут быть классифицированы в порядке убывания токсичности NiO (100 нм) > NiO (10–20 нм) > TiO₂ (< 25 нм) > Fe₂O₃, что позволяет сделать вывод о том, что, по-видимому, Fe₂O₃ обладает наименьшим риском для нарушения стабильности водных экосистем.

Таким образом, в настоящий момент в мире происходит лишь только накопление знаний об экологической опасности, о потенциальном риске воздействия наноматериалов, поступающих в объекты окружающей среды. Тогда как следующим этапом будет являться защита растительного и животного мира и в первую очередь человека от неблагоприятного их воздействия и решение проблем безопасного для окружающей природной среды их дальнейшего использования.

Литература / References

1. Thomas C.R., George S., Horst A.M., Ji Z., Miller R.J., Peralta-Videa J.R., et al. Nanomaterials in the environment: From materials to high-throughput screening to organisms. *ACS Nano*. 2011; 5(1): 13–20. <https://doi.org/10.1021/nn1034857>
2. Holden P.A., Nisbet R.M., Lenihan H.S., Miller R.J., Cherr G.N., Schimel J.P., et al. Ecological nanotoxicology: Integrating nanomaterial hazard considerations across the subcellular, population, community, and ecosystems levels. *Acc. Chem. Res.* 2012; 46(3): 813–22. <https://doi.org/10.1021/ar300069t>
3. Kahru A., Savolainen K. Potential hazard of nanoparticles: from properties to biological and environmental effects. *Toxicology*. 2010; 269(2–3): 89–91. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2010.02.012>
4. Navarro E., Baun A., Behra R., Hartmann N.B., Filser J., Miaot J., et al. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. *Ecotoxicology*. 2008; 17(5): 372–86. <https://doi.org/10.1007/s10646-008-0214-0>
5. Wiesner M.R., Lowry G.V., Alvarez P., Dionysiou D., Biswas P. Assessing the risks of manufactured nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* 2006; 40(14): 4336–45. <https://doi.org/10.1021/es062726m>
6. Bondarenko O., Juganson K., Ivask A., Kasemets K., Mortimer M., Kahru A. Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells *in vitro*: a critical review. *Arch. Toxicol.* 2013; 87(7): 1181–200. <https://doi.org/10.1007/s00204-013-1079-4>
7. Clément L., Hurel C., Marmier N. Toxicity of TiO₂ nanoparticles to cladocerans, algae, rotifers and plants – effects of size and crystalline structure. *Chemosphere*. 2013; 90(3): 1083–90. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.013>
8. Damoiseaux R., George S., Li M., Pokhrel S., Ji Z., France B., et al. No time to lose – high throughput screening to assess nanomaterial safety. *Nanoscale*. 2011; 3(4): 1345–60. <https://doi.org/10.1039/c0nr00618a>
9. Nel A., Xia T., Meng H., Wang X., Lin S., Ji Z., et al. Nanomaterial toxicity testing in the 21st century: Use of a predictive toxicological approach and high-throughput screening. *Acc. Chem. Res.* 2012; 46(3): 607–21. <https://doi.org/10.1021/ar300022h>
10. 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; 127: 144–52. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.12.028>
11. Gonzalez-Sanchez M.I., González-Macia L., Pérez-Prior M.T., Valero E., Hancock J., Killard A.J. Electrochemical detection of extracellular hydrogen peroxide in *Arabidopsis thaliana*: a real-time marker of oxidative stress. *Plant Cell Environ.* 2013; 36(4): 869–78. <https://doi.org/10.1111/pce.12023>
12. Puerari R.C., da Costa C.H., Vicentina D.S., Fuzinato C.F., Melegari S.P., Schmid É.C., et al. Synthesis, characterization and toxicological evaluation of Cr₂O₃ nanoparticles using *Daphnia magna* and *Aliivibrio fischeri*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2016; 128: 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.02.011>
13. Kennedy A.J., Coleman J.G., Diamond S.A., Melby N.L., Bednar J., Harmon A., et al. Assessing nanomaterial exposures in aquatic ecotoxicological testing: Framework and case studies based on dispersion and dissolution. *Nanotoxicology*. 2017; 11(4): 546–57. <https://doi.org/10.1080/17435390.2017.1317863>
14. Tomacheski D., Pitto M., Simões D.N., Ferreira R.V. Effects of silver adsorbed on fumed silica, silver phosphate glass, bentonite organomodified with silver and titanium dioxide in aquatic indicator organisms. *J. Environ. Sci. (China)*. 2017; 56: 230–9. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.07.018>
15. Salieri B., Righi S., Pasteris A., Olsen S.I. Freshwater ecotoxicity characterisation factor for metal oxide nanoparticles: A case study on titanium dioxide nanoparticle. *Sci. Total Environ.* 2015; 505: 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.107>
16. Maness P., Smolinski S., Blake D.M., Huang Z., Wolfrum E.J., Jacoby W.A., et al. Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: Toward an understanding of its killing mechanism. *Appl. Environ. Microbiol.* 2009; 65(9): 4094–8. <https://doi.org/10.1128/aem.65.9.4094-4098.1999>
17. Yang H., Mei S., Zhao L., Zhang Y. Effects of ultraviolet irradiation on the antibacterial activity of TiO₂ nanotubes. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 2016; 8(6): 498–504. <https://doi.org/10.1166/nnl.2016.2135>
18. Zhang W., Li Y., Niu J., Chen Y. Photogeneration of reactive oxygen species on uncoated silver, gold, nickel, and silicon nanoparticles and their antibacterial effects. *Langmuir*. 2013; 29(15): 4647–51. <https://doi.org/10.1021/la400500t>
19. Bondarenko O., Juganson K., Ivask A., Kasemets K., Mortimer M., Kahru A. Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells *in vitro*: a critical review. *Arch. Toxicol.* 2013; 87(7): 1181–200. <https://doi.org/10.1007/s00204-013-1079-4>
20. Santschi C., Von Moos N., Koman V.B., Slaveykova V., Bowen P., Martin O.J.F. Non-invasive continuous monitoring of pro-oxidant effects of engineered nanoparticles on aquatic microorganisms. *J. Nanobiotechnol.* 2017; 15(1): 19. <https://doi.org/10.1186/s12951-017-0253-x>
21. Wang D., Zhao L.X., Ma H.Y., Zhang H., Guo L.H.H. Quantitative analysis of reactive oxygen species photogenerated on metal oxide nanoparticles and their bacteria toxicity: the role of superoxide radicals. *Environ. Sci. Technol.* 2017; 51(17): 10137–45. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00473>
22. González-Sánchez M.I., González-Macia L., Pérez-Prior M.T., Valero E., Hancock J., Killard A.J. Electrochemical detection of extracellular hydrogen peroxide in *Arabidopsis thaliana*: A real-time marker of oxidative stress. *Plant Cell Environ.* 2013; 36(4): 869–78. <https://doi.org/10.1111/pce.12023>
23. Oberdörster G., Oberdörster E., Oberdörster J. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environ. Health Perspect.* 2005; 113(7): 823–39. <https://doi.org/10.1289/ehp.7339>
24. Cao H., Meng F., Liu X. Antimicrobial activity of tantalum oxide coatings decorated with Ag nanoparticles. *J. Vac. Sci. Technol.* 2016; 34(04): 102. <https://doi.org/10.1116/1.4947077>
25. Mi F.L., Wu Y.B., Shyu S.S., Schoung J.Y., Huang Y.B., Tsai Y.H., et al. Control of wound infections using a bilayer chitosan wound dressing with sustainable antibiotic delivery. *J. Biomed. Mater. Res.* 2002; 59(3): 438–49. <https://doi.org/10.1002/jbm.1260>
26. Mosselhy D.A., El-Aziz M.A., Hanna M., Ahmed M.A., Husien M.M., Feng Q.L. Comparative synthesis and antimicrobial action of silver nanoparticles and silver nitrate. *J. Nanopart. Res.* 2015; 17: 473. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3279-8>
27. Liu X., Gan K., Liu H., Song X., Chen T., Liu C. Antibacterial properties of nano-silver coated PEEK prepared through magnetron sputtering. *Dent. Mater.* 2017; 33(9): e348–e360. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.06.014>

Review article

28. Sanchis J., Olmos M., Vincent P., Farré M., Barceló D. New insights on the influence of organic co-contaminants on the aquatic toxicology of carbon nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* 2016; 50(2): 961–9. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03966>
29. Tong T., Wilke C.M., Wu J., Binh C.T., Kelly J.J., Gaillard J.F., et al. Combined toxicity of nano-ZnO and nano-TiO₂: from single- to multinanomaterial systems. *Environ. Sci. Technol.* 2015; 49(13): 8113–23. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02148>
30. Ye N., Wang Z., Fang H., Wang S., Zhang F. Combined ecotoxicity of binary zinc oxide and copper oxide nanoparticles to *Scenedesmus obliquus*. *J. Environ. Sci. Health.* 2017; 52(6): 555–60. <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1284434>
31. Shang E., Li Y., Niu J., Guo H., Zhou Y., Liu H., et al. Effect of aqueous media on the copper-ion-mediated phototoxicity of CuO nanoparticles toward green fluorescent protein-expressing *Escherichia coli*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2015; 122: 238–44. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.08.002>
32. Zhou C., Vitiello V., Pellegrini D., Wu C., Morelli E., Buttino I. Toxicological effects of CdSe/ZnS quantum dots on marine planktonic organisms. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2016; 123: 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.09.020>
33. Pakrashi S., Dalai S., Sabat D., Singh S., Chandrasekaran N., Mukherjee A. Cytotoxicity of Al₂O₃ nanoparticles at low exposure levels to a freshwater bacterial isolate. *Chem. Res. Toxicol.* 2011; 24: 1899–04.
34. Kumar A., Pandey A.K., Singh S.S., Shanker R., Dhawan A. Engineered ZnO and TiO₂ nanoparticles induce oxidative stress and DNA damage leading to reduced viability of *Escherichia coli*. *Free Radic. Biol. Med.* 2011; 51(10): 1872–81. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2011.08.025>
35. Tong T., Binh C.T.T., Kelly J.J., Gaillard J.F., Gray K.A. Cytotoxicity of commercial nano-TiO₂ to *Escherichia coli* assessed by high-throughput screening: Effects of environmental factors. *Water Res.* 2013; 47(7): 2352–62. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.008>
36. Jin X., Li M., Wang J., Marambio-Jones C., Peng F., Huang X., et al. High-throughput screening of silver nanoparticle stability and bacterial inactivation in aquatic media; Influence of specific ions. *Environ. Sci. Technol.* 2010; 44(19): 7321–8. <https://doi.org/10.1021/es100854g>
37. Binh C.T.T., Tong T., Gaillard J.F., Gray K.A., Kelly J.J. Common freshwater bacteria vary in their responses to short-term exposure to nano-TiO₂. *Environ. Toxicol. Chem.* 2014; 33(2): 317–27. <https://doi.org/10.1002/etc.2442>
38. Binh C.T.T., Tong T., Gaillard J.F., Gray K.A., Kelly J.J. Acute effects of TiO₂ nanomaterials on the viability and taxonomic composition of aquatic bacterial communities assessed via high-throughput screening and next generation sequencing. *PLoS One.* 2014; 9(8): e106280. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0106280>
39. Von Moos N., Maillard L., Slaveykova V.I. Dynamics of sub-lethal effects of nano-CuO on the microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* during short-term exposure. *Aquat. Toxicol.* 2015; 161: 267–75. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.02.010>
40. Aravantinou A.F., Tsarpali V., Dailianis S., Manariotis I.D. Effect of cultivation media on the toxicity of ZnO nanoparticles to freshwater and marine microalgae. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2015; 114: 109–16. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.016>
41. Manier N., Bado-Nilles A., Delalain P., Aguerre-Chariol O., Pandard P. Ecotoxicity of non-aged and aged CeO₂ nanomaterials towards freshwater microalgae. *Environ. Pollut.* 2013; 180: 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.04.040>
42. Polonini H.C., Brandão H.M., Raposo N.R., Brandão M.A.F., Mouton L., Couté A., et al. Size-dependent ecotoxicity of barium titanate particles: the case of *Chlorella vulgaris* green algae. *Ecotoxicology.* 2015; 24(4): 938–48. <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1436-6>
43. Morellia E., Gabelliera E., Bonominia A., Tognottia D., Grassib G., Corsi I. TiO₂ nanoparticles in seawater: Aggregation and interactions with the green alga *Dunaliella tertiolecta*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2018; 148: 184–93. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.024>
44. Callegaro S., Minetto D., Pojana G., Bilanicová D., Libralato G., Ghirardini A.V. Effects of alginate on stability and ecotoxicity of nano-TiO₂ in artificial seawater. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2015; 117: 107–14. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.03.030>
45. Shirazi A., Shariati M., Keshavarz A., Ramezanpour Z. Toxic effect of aluminium oxide nanoparticles on green micro-algae *Dunaliella salina*. *Int. J. Environ. Res.* 2015; 9(2): 585–94.
46. Gao M., Zhang Z., Lv M., Song W., Lv Y. Toxic effects of nanomaterial-adsorbed cadmium on *Daphnia magna*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2018; 148: 261–8. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.038>
47. Semerád J., Cajthaml T. Ecotoxicity and environmental safety related to nano-scale zerovalent iron remediation applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2016; 100(23): 9809–19. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7901-1>
48. Cullen L.G., Tilston E.L., Mitchell G.R., Collins C.D., Shaw L.J. Assessing the impact of nano- and micro-scale zerovalent iron particles on soil microbial activities: particle reactivity interferes with assay conditions and interpretation of genuine microbial effects. *Chemosphere.* 2011; 82(11): 1675–82. <https://doi.org/10.1016/j.j.2010.11.009>
49. Tesh S.J., Scott T.B. Nano-composites for water remediation: a review. *Adv. Mater.* 2014; 26(35): 6056–68. <https://doi.org/10.1002/adma.201401376>
50. Barrera-Díaz C.E., Lugo-Lugo V., Bilyeu B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *J. Hazard Mater.* 2012; 223–224: 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054>
51. Pádrová K., Čejková A., Cajthaml T., Kolouchová I., Vítová M., Sigler K., et al. Enhancing the lipid productivity of yeasts with trace concentrations of iron nanoparticles. *Folia Microbiol. (Praha)* 2016; 61(4): 329–35. <https://doi.org/10.1007/s12223-015-0442-7>
52. Jang M.H., Lim M., Hwang Y.S. Potential environmental implications of nanoscale zero-valent iron particles for environmental remediation. *Environ. Health. Toxicol.* 2014; 29: e2014022. <https://doi.org/10.5620/eh.t.e2014022>
53. Mitrano D.M., Motellier S., Clavaguera S., Nowack B. Review of nanomaterial aging and transformations through the life cycle of nano-enhanced products. *Environ. Int.* 2015; 77: 132–47. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.01.013>
54. Darwish A.D. Fullerenes. *Ann. Rep. Sect. A. Inorg. Chem.* 2013; 109: 436–52.
55. Burakov A., Romantsova I., Kucherova A., Tkachev A. Removal of heavy-metal ions from aqueous solutions using activated carbons: effect of adsorbent surface modification with carbon nanotubes. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2014; 32(9): 737–47. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.9.737>
56. Melezhyk A.V., Kotov V.A., Tkachev A.G. Optical properties and aggregation of graphene nanoplatelets. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016; 16(1): 1067–75. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.10496>
57. Nogueira V., Lopes I., Rocha-Santos T.A.P., Rasteiro M.G., Abrantes N., Gonçalves F., et al. Assessing the ecotoxicity of metal nano-oxides with potential for wastewater treatment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015; 22(17): 13212–24. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4581-9>
58. Burakov A.E., Galunin E.V., Burakova I.V., Kucherova A.E., Agarwal S., Tkachev A.G., et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nano-structured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2018; 148: 702–12. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>
59. Nogueira V., Lopes I., Rocha-Santos T., Santos A.L., Rasteiro G.M., Antunes F., et al. Impact of organic and inorganic nanomaterials in the soil microbial community structure. *Sci. Total Environ.* 2012; 424: 344–50. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.041>