

5. Исследование острой токсичности глифосата / С.Ю. Максимовских, Б.И. Кудрин, А.Н. Евдокимов, О.М. Плотникова // АПК России. — 2015. — № 72/1. — С. 102–105.
6. Электрохимическая деградация типичного гербицида / М.Д. Веденяпина, Е.Д. Стрельцова, Гутеррес Портила Джонни Вилард Фернандо, А.А. Веденяпин // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2009. — Т. 11, № 2. — С. 111–113.

7. Мікроорганізми як деструктори та індикатори токсичності гетероциклічних сполук / А.Р. Сущко, О.М. Дуган, Л.Р. Журахівська, Н.Г. Марінцова // Львівська Політехніка. — 2016. — № 2. — С. 102–107.

REFERENCES

1. Tymchyshyn, O.R., & Hrabovskyi, R.S. (2004). Ekologichni priorytety u rozvytku ahrarnoho vyrobnytstva v umovakh staloho rozvytku silskykh terytorii [Environmental priorities in the development of agricultural production in a sustainable rural development]. *Naukovyi visnyk Lvivskoho natsionalnoho universytetu veterinarynoi medytsyny ta biotekhnologii imeni S.Z. Hzhyskoho* — Scientific Messenger of Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, 16, 3, 60, 5, 221–227 [in Ukrainian].
2. Petrenko, L.R., Vitvytskyi S.V., Bulyhin S.Yu., & Bohdanovych R.P. (2017). *Upravlinnia gruntovymy rezhymamy* [Management of soil modes]. Kyiv: Vydavnytstvo Natsionalnoho Universytetu Bioresursiv i Pryrodokorystuvannia Ukrainy [in Ukrainian].
3. Olishevich, V.V., Talalovskaia, N.M., Tretiakova S.E. et al. (2013). Optimizatsiia tekhnologii bioremediatsii selskokhoziaistvennykh zemel, zagriaznennykh gerbitsidom «Gezagard» [Optimization technology bioremediation agricultural land of contaminated of herbicide «Gezagard»]. *Izvestiia Saratovskogo universiteta* — News of Saratovs University, 13, 2, 101–107 [in Russian].
4. Zviagintcev, D.G. (1991). *Metody pochvennoi mikrobiologii i biokhimii* [Methods of soil microbiology and biochemistry]. Moskva: Izdatelstvo Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta [in Russian].
5. Maksimovskikh, S.Iu., Kudrin, B.I., Evdokimov, A.N., & Plotnikova, O.M. (2015). Issledovanie ostroi toksichnosti glifosata [Investigation of the acute glyphosate toxicity]. *Agrarno-promyshlennyi kompleks Rossii* — Russian agribusiness industry, 72, 1, 102–105 [in Russian].
6. Vedeniagina, M.D., Streltcova, E.D., Guterres Portila Dzhonni Vilard Fernando, & Vedeniagin, A.A. (2009). Elektrokhimicheskaia degradatsiia tipichnogo gerbitsida [Electrochemical degradation of the typical herbicide]. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy* — Condensed matter and interphases, 11, 2, 111–113 [in Russian].
7. Sushko, A.R., Duhan, O.M., Zhurakhivska, L.R., & Marintsova, N.H. (2016). Mikroorhanizmy yak destruktory ta indykatory toksychnosti heterotsyklichnykh spolk [Microorganisms as a destructors and indicators of toxicity of heterocyclic compounds]. *Lvivska Politekhnika* — Lviv Polytechnic National University, 2, 102–107 [in Ukrainian].

УДК 502:620.3:595.3

ЕКОЛОГО-ТОКСИКОЛОГІЧНА ОЦІНКА ВПЛИВУ Nb-ВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ САПОНІТУ НА *DAPHNIA MAGNA*

М.В. Савчук, М.Ф. Стародуб

Національний університет біоресурсів і природокористування України

Досліджено морфологію новосинтезованих Nb-вмісних нанокмполитів на основі сапоніту та їх вплив, у т.ч. основного складового нанорозмірного SiO_2 , на розвиток *Daphnia magna*. Висвітлено, що нанокмполити є пористими, за умов розчинення вони алюмерують у більшій структурі з розміром 40–100 нм. Встановлено, що за дії нанокмполитів у діапазоні концентрації 150–300 мг/л летальних та морфологічних змін *D. magna* не було зафіксовано, а їх репродуктивна функція залишалася на рівні контролю. В діапазоні концентрації 150–600 мг/л наноматеріал SiO_2 зумовлював зростання смертності ракоподібних до 57%, а репродуктивна функція їх у таких умовах знижувалась.

Ключові слова: нанокмполити, сапоніт, наночастинки, *Daphnia magna*, токсичність.

Нині нанотехнології дедалі більше застосовуються у різних галузях, створюючи

підґрунтя для нових напрямів технологічного розвитку людства. Застосування наноматеріалів у промисловості, медицині та сільському господарстві відкриває нові

можливості та перспективи [1, 2]. Але поряд з позитивними властивостями ці матеріали також спричиняють небезпечність, оскільки своїми незначними розмірами можуть проникати у тканини та викликати токсичні ефекти у живих організмах різних токсономічних груп. Дослідження токсичності наноматеріалів відбуваються з використанням різних видів тест-об'єктів: водоростей, рослин, бактерій, грибів, ракоподібних тощо, результати яких неодноразово підтвердили безпеку цих нових матеріалів стосовно живих організмів [3, 4]. Чутливим біотестом щодо різних речовин хімічної природи є ракоподібні *Daphnia magna* [5]. Було доведено [6] інгібувальну дію металів та наноматеріалів [4] на репродуктивну функцію цих особин: зростання періоду їх ембріонального розвитку, зниження чисельності популяції, сповільнення швидкості статевого дозрівання.

Важливим є вивчення впливу новосинтезованих наноматеріалів на біологічні об'єкти різних рівнів організації, зокрема під час аналізу стану субклітинного, клітинного та популяційного рівнів усього організму перед рекомендаціями щодо їх використання [7, 8].

Метою нашого дослідження було оцінити вплив різних концентрацій новосинтезованих наноконкомпозитів на основі сапоніту та їх складової наночастинки SiO_2 на розвиток популяцій *D. magna* за показниками виживаності та розмноження.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджували вплив низки новосинтезованих Nb-вмісних наноконкомпозитів на основі сапоніту, а саме: Saponite (H); Nb-Saponite (Cl) і Nb-Saponite (Et) та їх складової — наночастинки SiO_2 на розвиток *D. magna*. Новостворені наноматеріали було надано в рамках проекту NATO № NUKR.SFP 984481 науково-дослідним інститутом молекулярних технологій м. Мілану (Італія). Морфологію наноконкомпозитів вивчали методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою Leo 1550 Gemini SEM, при напрузі 10–20 кВ і стандартному значенні діафраг-

ми 30 мкм. Зразки наноконкомпозитів наносили тонким шаром на кремнієву платинку, після чого здійснювали вимірювання.

Вплив наноматеріалів на *D. magna* визначали за стандартними методиками, затвердженими як національні стандарти України, які в модифікованій формі відповідають міжнародним — ISO 6341:1996 і ISO 10706:2000. Культивування *D. magna* здійснювали у синтетичній прісній воді середньої жорсткості (контроль) та із додаванням наноматеріалів у концентраціях 150–600 мг/л [8]. Дафній експонували у хімічних стаканах, поміщаючи по 10 особин у кожний. Експерименти проводили в трьох повторностях. Температуру води підтримували у межах $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Фотоперіод налічував темнову і світлову фази впродовж 16 і 8 год відповідно. Дослідні розчини не аерували, а *D. magna* витримували в них упродовж 96 год. Під час оцінки гострої токсичності наноматеріалів (тривалістю 96 год) облік показників стану *D. magna* проводили через 1, 24, 48, 72, 96 год, живими вважалися особини, які пересувалися у водній товщі або спливали з дна ємності не пізніше, ніж через 15 с після легкого збовтування. Критерієм гострої та хронічної токсичності була загибель 50% і більше особин та достовірне зменшення плодючості за 21 добу в досліді порівняно з контролем відповідно [9–11].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Морфологію наноконкомпозитів вивчали методом сканувальної електронної мікроскопії. Цей метод надає можливість досліджувати і визначати поверхневу структуру мікрооб'єкта шляхом аналізу відбитого «електронного зображення».

Отже, зразки Saponite (H) є пористими, а за умов розчинення вони агломерували у більші пористі фракції, залишаючись пористими, з розміром пор на рівні 100 нм, що свідчить про значну площу їх активної поверхні (рис. 1, а).

Наноконкомпозит на основі сапоніту Nb-Saponite (Et) має вигляд лусочок (рис. 1, б), який під час розчинення агломерував до більших структур, і його розмір визна-

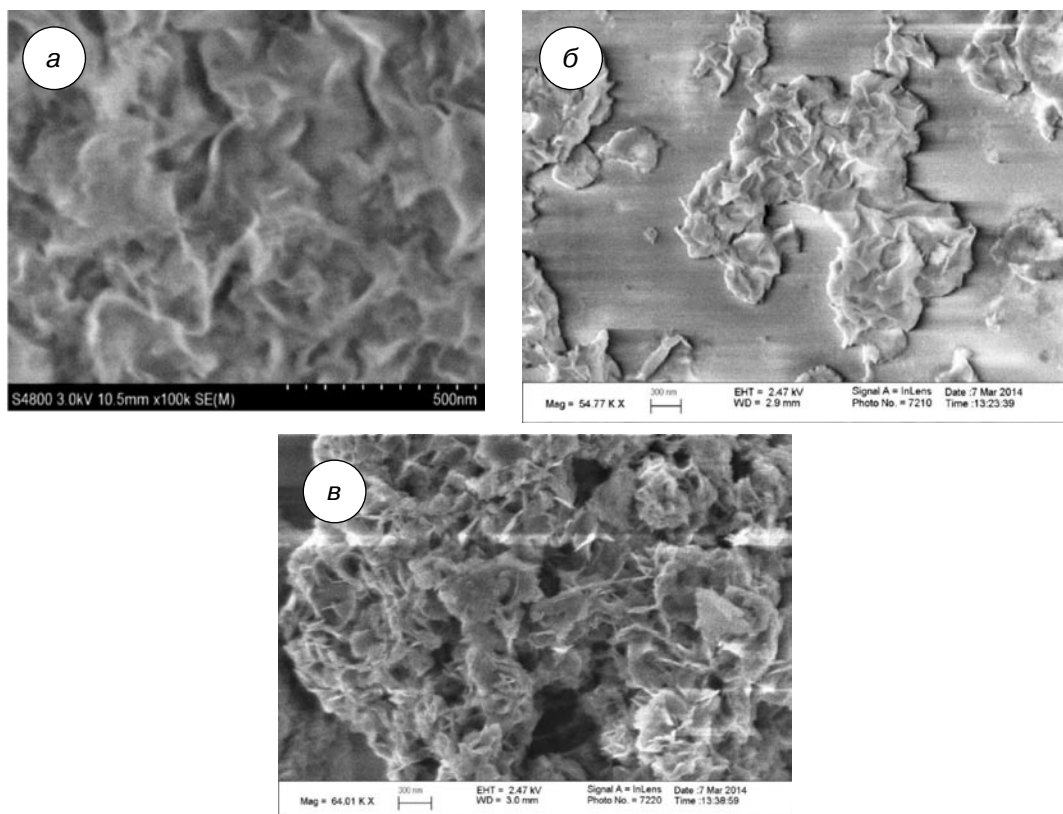


Рис. 1. Морфологія нанокompозитів: а) Saponite (H), лінійка — 500 нм; б) Nb-Saponite (Et), лінійка — 300 нм; в) Nb-Saponite (Cl), лінійка — 300 нм

часться у межах 40–80 нм. Морфологія поверхні наноматеріалу свідчить, що він має значні адсорбційні властивості, оскільки порошок добре агрегує з утворенням більших структур та має пористу поверхню.

Нанокompозит на основі сапоніту Nb-Saponite (Cl), аналогічно попереднім двом, агрегував у більші структури з окремих лусочок та наночастинок (рис. 1, в). Такий агрегат складається з компонентів, розміри яких варіюють у межах 50–100 нм. Указаний композит, окрім значної площі активної поверхні, має утворення фрактальних кристалів, що може пояснюватися вмістом у ньому іонів Cl^- .

Результати досліджень щодо виживання *D. magna* у синтетичній воді з додаванням наноматеріалів за 96-годинної експозиції

наведено в таблиці. У процесі оцінювання нанокompозитів на основі сапонітів на виживаність популяцій *D. magna* у діапазоні концентрацій 150–300 мг/л летальних та морфологічних змін не було зафіксовано. За збільшення концентрацій нанокompозитів до 600 мг/л летальний ефект досягав близько 7%.

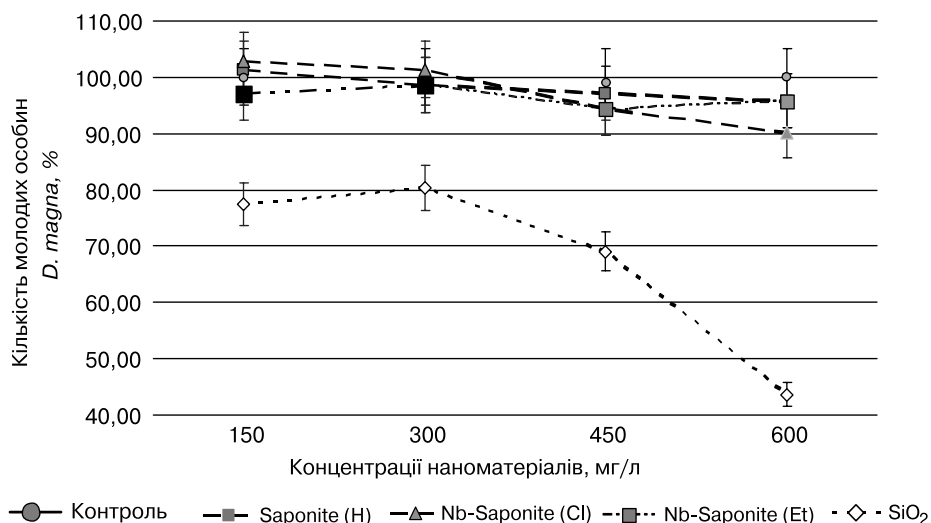
У діапазоні концентрацій наноматеріалу з SiO_2 у межах 150–600 мг/л спостерігалося зростання смертності *D. magna* до 57%, до того ж летальний ефект спостерігався після 24-годинної їх інкубації.

Результати досліджень щодо розмноження *D. magna* у синтетичній прісній воді з додаванням наноматеріалів наведено на рис. 2.

Проаналізувавши отримані дані слід відзначити, що новосинтезовані нано-

Оцінка гострої токсичності наноматеріалів на виживання *Daphnia magna*

Варіант	Концентрація наноматеріалів, мг/л	Вживання особин (%)				Смертність особин (%)
		Тривалість експозиції, год				
		24	48	72	96	
Контроль	–	100	100	100	100	0
Saponite (H)	150	100	100	100	100	0
	300	100	100	100	100	0
	450	100	100	100	100	0
	600	100	100	97	97	3,3
Nb-Saponite (Cl)	150	100	100	100	100	0
	300	100	100	100	100	0
	450	100	97	97	97	3,3
	600	100	97	93	93	6,7
Nb-Saponite (Et)	150	100	100	100	100	0
	300	100	100	100	100	0
	450	100	100	100	100	0
	600	100	100	97	93	6,7
SiO ₂	150	93	83	80	80	20
	300	87	77	73	70	30
	450	83	53	53	53	47
	600	67	47	47	43	57

Рис. 2. Оцінка впливу наноматеріалів на репродуктивну функцію *Daphnia magna*

композити в діапазоні концентрацій 150–300 мг/л не спричиняли токсичної дії на репродуктивність самок *D. magna*. Унаслідок застосування нанокompозитів Saponite (H), Nb-Saponite (Cl) та Nb-Saponite (Et) у концентрації 600 мг/л кількість молодих особин зменшувалась порівняно з контролем на 4,2, 9,9 та 4,2% відповідно.

Особливо слід звернути увагу на наноматеріал SiO_2 , оскільки за його дії на материнські особини *D. magna* їх репродуктивна функція зменшувалась пропорційно збільшенню концентрацій вказаного композиту. До того ж найменшу кількість молодих особин *D. magna* зафіксовано за дії наноматеріалу SiO_2 в концентрації 600 мг/л — відповідний показник знижувався на 56,3% порівняно з контролем.

Вивчення впливу нанокompозитів, що містили нанорозмірний матеріал SiO_2 , на

рівні популяцій *D. magna* підтвердило безпечність їх використання, на відміну від дії самого наноматеріалу SiO_2 . Очевидно, це обумовлено різницею в концентраціях нанокремнію та його розмірах, оскільки в складі нанокompозиту він агломерує до більших розмірів і через це втрачає свої токсичні властивості.

ВИСНОВКИ

Результати досліджень фізіологічного стану *D. magna* за дії нанокompозитів свідчать, що у діапазоні концентрацій 150–300 мг/л летальних та морфологічних змін не було зафіксовано, а їх репродуктивна функція залишалася на рівні контролю. У діапазоні 150–600 мг/л наноматеріал SiO_2 зумовлював зростання смертності цього типу особин до 57%, а репродуктивна функція їх зменшувалась пропорційно збільшенню його концентрації.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Онищенко Г.Г.* Концепция токсикологических исследований, методология оценки риска, методов идентификации и количественного определения наноматериалов [Електронний ресурс] / Г.Г. Онищенко. — Режим доступу: <http://www.nanonewsnet.ru/blog/nikst/kontseptsiyatoksikologicheskikh-issledovaniy-nanomaterialov>
2. *Проданчук Н.Г.* Нанотоксикология: состояние и перспективы исследований / Н.Г. Проданчук, Г.М. Балан // Современные проблемы токсикологии. — 2009. — № 3–4. — С. 4–18.
3. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media / P. Christian, F. Von der Kammer, M. Baalousha, T. Hofmann // *Ecotoxicology*. — 2008. — Vol. 17. — P. 326–343.
4. Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO_2 to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus* / M. Heijlaan, A. Ivask, I. Blinova et al. // *Chemosphere*. — 2008. — Vol. 71. — P. 1308–1316.
5. *Anderson B.G.* The Apparent Thresholds of Toxicity to *Daphnia magna* for Chlorides of Various Metals When Added to Lake Erie / B.G. Anderson // *Water Transactions of the American Fisheries Society*. — 1950. — Vol. 78, Issue 1. — P. 96–111.
6. *Злацький І.А.* Особливості впливу іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} на продукційні показники окремих гідробіонтів та їх популяцій: автореф. дис. ... канд. біол. наук: 03.00.16 / І.А. Злацький; Нац. акад. наук України, Ін-т колоїд. хімії та хімії води ім. А.В. Думанського. — К., 2012. — 19 с.
7. *Joh D.Y.* Single-walled carbon nanotubes as excitonic optical wires / D.Y. Joh // *Nature nanotechnology*. — 2011. — Vol. 6 (1). — P. 51–56.
8. Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида цезия: учеб. пос. / А.Б. Шербаков, О.С. Иванова, Н.Я. Сливак и др. — Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2016. — 476 с.
9. Біотестування нанопрепаратів з врахуванням особливостей їх впливу на нецільові об'єкти природних екосистем: Науково-методичні рекомендації / Н.А. Макаренко та ін.; за ред. д-ра с.-г. наук, проф. Н.А. Макаренко. — К.: НУБіП України, 2015. — 26 с.
10. *Александрова В.В.* Применение метода биотестирования в анализе токсичности природных и сточных вод (на примере Нижневартовского района Тюменской области): учеб. пос. / В.В. Александрова. — Нижневартовск: Изд-во Нижневартовского гос. гуманитарного ун-та, 2009. — 92 с.
11. Якість води. Визначення детальної токсичності на *Daphnia magna* Straus та *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (*Cladocera*, *Crustacea*): (ISO 6341:1996, MOD) ДСТУ ISO 4173:2003. — [Чинний від 2004–07–07]. — К.: Держспоживстандарт України, 2004. — 17 с. — (Національний стандарт України).

REFERENCES

1. Onishchenko, G.G. Kontseptciia toksikologicheskikh issledovani, metodologiiia otcenki riska, metodov identifikatsii i kolichestvennogo opredeleniia nanomaterialov [Concept of toxicological research, methodology of risk assessment, methods of identification and quantitative determination of nanomaterials]. *www.nanonewsnet.ru*. Retrieved from <http://www.nanonewsnet.ru/blog/nikst/kontsept-siyatoksikologicheskikh-issledovani-nanomaterialov> [in Russian].
2. Prodanchuk, N.G. & Balan, G.M. (2009). Nanotoksikologii: sostoianie i perspektivy issledovani [Nanotoxicology: the state and perspectives of researches]. *Sovremennye problemy toksikologii — Modern problems of toxicology*, 3, 4, 4–18 [in Ukrainian].
3. Christian, P., Von der Kammer, F., & Hofmann, T. (2008). Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Eco-toxicology*, 17, 5, 326–343 [in English].
4. Heinlaan, M., Ivask, A., & Kahru, A. (2008). Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. *Chemosphere*, 71, 7, 1308–1316 [in English].
5. Anderson, B.G. (1950). The apparent thresholds of toxicity to *Daphnia magna* for chlorides of various metals when added to Lake Erie water. *Transactions of the American Fisheries Society*, 78, 1, 96–113 [in English].
6. Zlatskyi, I.A. (2012). Osoblyvosti vplyvu ioniv Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ na produktsiini pokaznyky okremykh hidrobiontiv ta yikh populatsii [Peculiarities of the influence of Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺ ions on the production indices of individual hydrobionts and their populations]. *Extended abstract of candidate's thesis*. Kyiv [in Ukrainian].
7. Joh, D.Y. (2011). Single-walled carbon nanotubes as excitonic optical wires. *Nature nanotechnology*, 6, 1, 51–56 [in English].
8. Shcherbakov, A.B., Ivanova, O.S. & Ivanov, V.K. (2016). Sintez i biomedizinskie primeneniya nanodispersnogo dioksida theria [Synthesis and biomedical applications of nanodispersed cerium dioxide]. Tomsk: Izdatelstvo dom tomscoho gosudarsvennogo universiteta [in Russian].
9. Makarenko, N.A. et al. (2015). *Biotestuvannia nanopreparativ z vrakhuvanniam osoblyvostei yikh vplyvu na netsilovi obiekty pryrodnykh ekosystem: Naukovo-metodychni rekomendatsii* [Biotesting of nanoparticles taking into account the peculiarities of their influence on non-target objects of natural ecosystems: Scientific and methodical recommendations]. N.A. Makarenko (Ed.). Kyiv: NUBiP Ukrainy [in Ukrainian].
10. Aleksandrova, V.V. (2009). *Primenenie metoda biotestirovaniia v analize toksichnosti prirodnykh i stochnykh vod: na primere Nizhnevartovskogo raiona Tiimenskoi oblasti* [Application of biotesting method in the analysis of toxicity of natural and sewage waters: on an example of the Nizhnevartovsk district of the Tyumen region]. Nizhnevartovsk: Izd-vo Nizhnevartovskogo gos. humanitarnogo un-ta [in Russian].
11. Iakist vody. Vyznachennia detalnoi toksychnosti na *Daphnia manga* Straus ta *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (*Cladocera*, *Crustacea*) [Water quality. Determination of the specific toxicity of *Daphnia manga* Straus and *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (*Cladocera*, *Crustacea*)]. (2004). *HOST (ISO 6341:1996, MOD) DSTU ISO 4173:2003 from July 07, 2004*. — Kyiv: State consumer standard of Ukraine [in Ukrainian].