

- сибирск, 2007. — 87 с. — [Сер. Экология. Вып. 85].
19. Лукашев Д. В. Накопление тяжелых металлов моллюсками *Anodonta anatina* в условиях поступления коммунально-бытовых сточных вод в речную экосистему / Д. В. Лукашев // Гидробиологический журнал. — 2010. — Т. 46, № 2. — С. 71–82.
20. Никаноров А. М. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах / Никаноров А. М., Жулидов А. В., Покаржевский А. Д. — Л.: Гидрометеиздат, 1985. — 143 с.

УДК 632.95.024-022.513.2

## ЕКТОКСИКОЛОГІЧНА ОЦІНКА НАНОАГРОХІМІКАТІВ ЗА ВПЛИВОМ НА БІОТУ ҐРУНТОВОЇ ТА ВОДНОЇ ЕКОСИСТЕМ

*Макаренко Н.А.* - д. с.-г. н., професор

*Рудницька Л.В.* - аспірант,

Національний університет біоресурсів і природокористування України

*Представлено результати екотоксикологічного оцінювання наноагрохімікатів за показниками впливу на популяції водної та ґрунтової біоти. Висунуто припущення, що токсична дія наноагрохімікатів залежить не тільки від дози застосування препарату, а і від розміру наночастинок, які входять до його складу: вона тим сильніше, чим менший розмір наночастинок.*

**Ключові слова:** нанопрепарати, наночастинки, екотоксикологічна оцінка, біотести, нітрифікаційна здатність ґрунту, церіодафнії,  $LC_{50}$ .

**Макаренко Н.А., Рудницкая Л.В. Экотоксикологическая оценка наноагрохимикатов по влиянию на биоту почвенной и водной экосистем**

*Представлены результаты экотоксикологического оценивания наноагрохимикатов по показателям воздействия на популяции водной и почвенной биоты. Выдвинуто предположение, что токсическое действие наноагрохимикатов зависит не только от дозы применения препарата, а и от размера наночастиц, которые входят в его состав: она тем сильнее, чем меньше размер наночастиц.*

**Ключевые слова:** нанопрепараты, наночастицы, экотоксикологическая оценка, биотесты, нитрификационная способность почвы, цериодафнии,  $LC_{50}$ .

**Makarenko N.A., Rudnytska L.V. Ecotoxicological assessment nanoagrochemicals impact on biota of soil and water ecosystems**

*The results of ecotoxicological assessment of nanoagrochemicals by indicator effecton populations of aquatic and soilbiota was presented. A suggestion that toxic effect of nanoagrochemicals depends not only on the dose of the preparation, but also on the size of nanoparticles that are part of it: it is stronger; the smaller is the size of nanoparticles.*

**Keywords:** nanopreparations, nanoparticles, ecotoxicological assessment, biotest, nitrification capacity of soil, ceriodaphnia,  $LC_{50}$ .

**Постановка проблеми.** Нанотехнології сьогодні знаходять все більше застосування у різних галузях економіки, створюючи підґрунтя для нових напрямів технологічного розвитку людства [1, с. 293]. Одним із таких принципово важливих напрямів використання нанотехнологічних розробок є застосування їх для підвищення ефективності ведення сільського господарства. Ство-

рення наноагрохімікатів, нанопестицидів, розробка наносенсорів для контролю присутності небажаних факторів біотичного та абіотичного походження тощо, є сферами застосування нанотехнологій у сільському господарстві.

Невеликі розміри та різноманітність форм наночастинок (НЧ) зумовлюють особливості їх надходження в організм, біотрансформації та елімінації, взаємодії із клітинними структурами, біологічними молекулами. Велика поверхнева площа наночастинок істотно збільшує їх адсорбційну ємність, хімічну реакційну здатність та каталітичні властивості. Наночастинки завдяки своїм малим розмірам погано розпізнаються захисними системами організму і можуть бути токсичнішими за звичайні мікро - макрочастинки, оскільки здатні проникати в незміненому вигляді через клітинні та тканинні бар'єри, циркулювати і накопичуватися в органах і тканинах [2, с. 122]. Широкий спектр властивостей наноматеріалів суттєво ускладнює оцінку їх потенційного впливу на довкілля.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Роботами І.С.Чекмана, А.М.Сердюка, Ю.І. Кундієва показано, що окрім класичної закономірності «доза-ефект», токсичність НЧ може бути пов'язана з їх розмірами, оскільки це зумовлює високу питому площу, яка, в свою чергу, обумовлює високу хімічну активність і здатність до проникнення в організм [3, с. 4-5].

**Постановка завдання.** Нині бракує об'єктивних наукових даних про ймовірні негативні впливи нанопрепаратів на біоту природних екосистем. Тому, метою дослідження було вивчення закономірностей впливу нанопрепаратів на живі організми залежно від дози застосування та розміру наночастинок, які входять до їх складу.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Досліджували нанопрепарати Nano-Gro та Аватар-1, які застосовуються в рослинництві з метою поліпшення умов росту і розвитку сільськогосподарських рослин та підвищення їх врожайності.

Nano-Gro – стимулятор росту, представляє собою водорозчинні гранули діаметром близько 4 мкм, масою 0,05 г з масовою долею активних компонентів сульфатів заліза, кобальту, алюмінію, магнію, марганцю, нікелю та срібла  $2,84 \cdot 10^{-9}$  % гранули або  $1,43 \cdot 10^{-11}$  г.

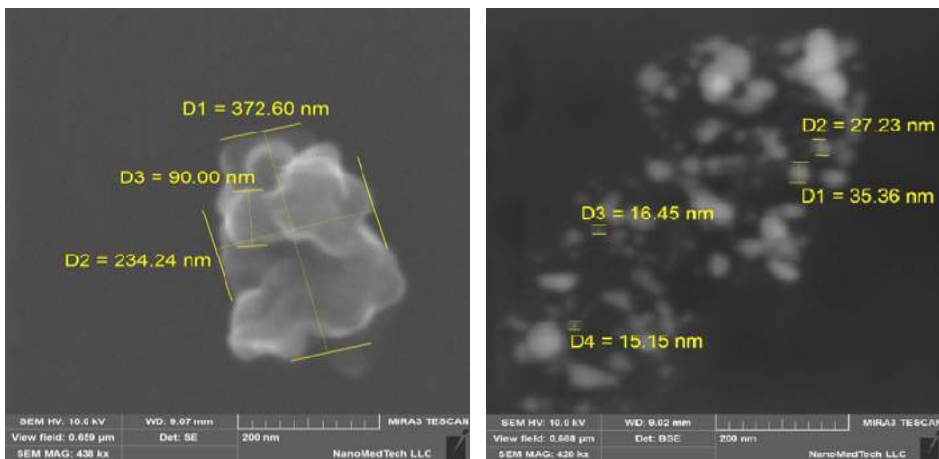
Аватар-1 – мікроелементний комплекс, що представляє собою колоїдний розчин особливо чистих карбоксилатів природних харчових кислот та особливо чистих біогенних металів у концентрації (мг/л): Cu- 800, Zn - 70, Mg - 800, Ag-1,3, Mn - 50, Co - 25, Cr - 0,3, Mo - 25, Fe - 80, Se - 15, Ge - 15,0 в деіонізованій воді чистотою 99,99999 %.

Токсичність нанопрепаратів для ґрунтової системи визначали за рівнем нітріфікаційної здатності ґрунту та показниками інгібіторної дії, згідно ДСТУ ISO 14238:2003[4]. Токсичність нанопрепаратів відносно представників водної екосистеми вивчали на стандартизованому тест-організмі – церіодафнії (*Ceriodaphnia affinis* Lillijeborg), згідно з ДСТУ 4173:2003 [5,6].

Результати скануючої електронної мікроскопії показали, що розміри НЧ препарату Аватар-1 знаходилися в межах 26-46 нм, препарату Nano-Gro – в межах 90 нм (рис.1). Виходячи з цього, нами передбачалося, що біодоступність і токсичність препарату Аватар-1 може бути вищою, порівняно з препаратом Nano-Gro.

Досліджували концентрації нанопрепаратів, які відповідали їх нормам внесення під сільськогосподарські культури, за наступною схемою:

Варіант	Доза, мг/га		Концентрація розчину, мг/дм <sup>3</sup>
Контроль	-	-	-
Nano-Gro	100 (рекомендована)	1 РД	0,50
	200	2 РД	1,00
	300	3 РД	1,50
	400	4 РД	2,00
	1000	10РД	5,00
	10000	100РД	50,00
Аватар -1	50 (рекомендована)	1 РД	0,25
	100	2 РД	0,50
	150	3 РД	0,75
	200	4 РД	1,00
	500	10РД	2,5
	5000	100РД	25



а)

б)

Рис.1. Розмір наночастинок, що входять до складу нанопрепаратів (за результату скануючої електронної мікроскопії): а) Nano – Gro, б) Аватар-1

Для встановлення екотоксичності препаратів відносно ґрунтової системи використовували показник активності ґрунтових мікроорганізмів. Вивчали бактерії, які беруть участь у перетворенні сполук азоту ґрунту та мають високу чутливість до дії хімічних речовин. Інтегральним показником активності таких бактерій може бути рівень нітрифікаційної здатності ґрунту. Для характеристики пригнічення активності бактерій використовували показник інгібіторної дії (ID).

Було визначено, що нітрифікаційна здатність ґрунту контрольного варіанту становила 117,1 мг/кг ґрунту. Застосування препарату Аватар-1 у рекомендованій дозі (1РД) призвело до зниження активності нітрифікації до 73,6 мг/кг, подальше збільшення доз Аватару-1 активізувало цей процес. Вод-

ночас, відмічалось посилення інгібування діяльності мікроорганізмів, що беруть участь у перетворенні сполук азоту, ІД коливався в межах 22-43%.

На відміну від Аватару-1, препарат Nano-Gro стимулював процеси перетворення сполук азоту у ґрунті – нітрифікаційна здатність при застосуванні рекомендованої дози (1РД) підвищилася до 601,1 мг/кг ґрунту. Однак, подальше збільшення дози препарату призвело до істотного пригнічення діяльності мікроорганізмів - рівень нітрифікаційної здатності ґрунту знизився на 33% (до 202,3 мг/кг ґрунту), хоча і залишався вище контрольного (117,1 мг/кг ґрунту) (рис. 2).

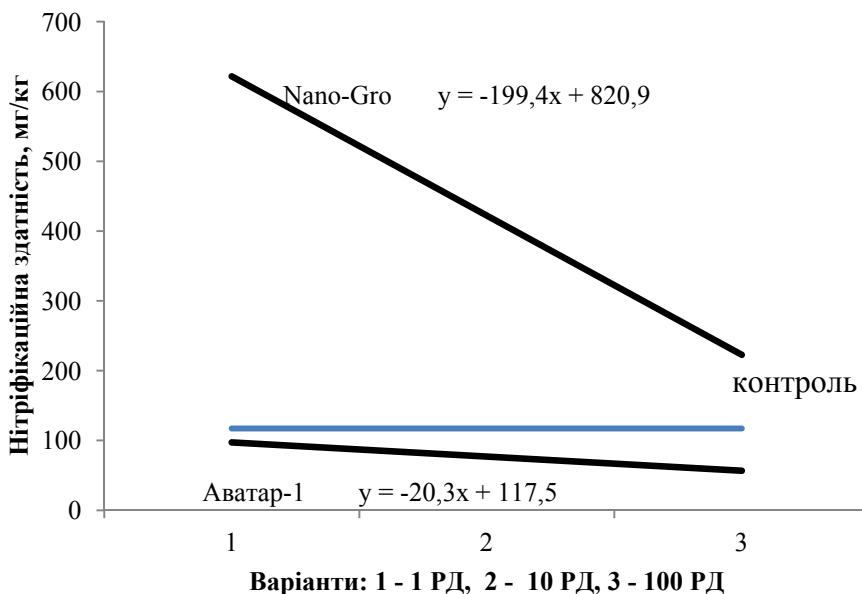


Рис.2. Вплив наноагрохімікатів на нітрифікаційну здатність ґрунту

Вивчення впливу наноагрохімікатів на водну систему проводили за використання стандартизованого методу біотестування на церіодафніях (*Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg).

Вплив препаратів на смертність церіодафній визначали за результатами спостережень у процесі життєдіяльності, (n=10) за формулою:

$$A = \frac{X_k - X_d}{X_k} * 100$$

де  $X_k$  – кількість живих церіодафній в контролі,  $X_d$  – кількість живих церіодафній в дослідному варіанті.

За результатами дослідження було встановлено, що застосування препарату Аватар-1 у всіх концентраціях призвело до 100 % загибелі материнських особин церіодафній. Препарат Nano-Gro в рекомендованій дозі призвів до загибелі 78 % материнських особин, однак, збільшення дози застосування супроводжувалося зменшенням кількості загиблих материнських особин церіо-

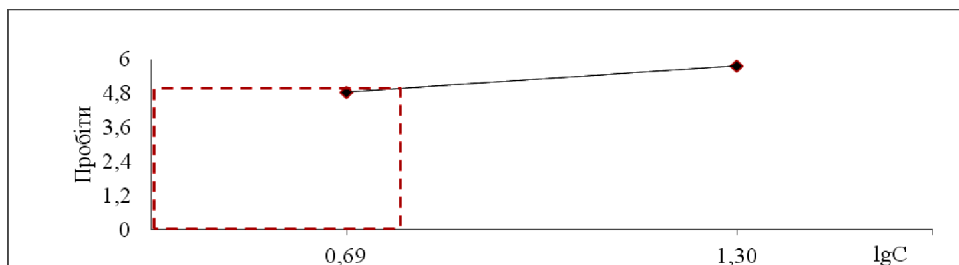
дафній (44 %). Препарат Nano-Gro знижував кількість життєздатних дочірніх особин та кількість повторно закладених самкою яєць порівняно з контролем. Проте, токсична дія Nano-Gro була значно меншою у порівнянні з препаратом Аватар-1. Застосування останнього, особливо у підвищеній дозі - 4РД (концентрація 1,00 мг/дм<sup>3</sup>), призводило до таких явищ як загибель самки, народження мертвих потомків, викидання яєць на різних стадіях розвитку, народження потомків з недорозвинутим панциром тощо. (табл. 2).

**Таблиця 2. Вплив наноагрохімікатів на популяцію *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg**

Варіант	C, мг/дм <sup>3</sup>	Живі материнські особини, шт./% загиблих	Дочірні особи		Повторно закладені самкою яйця
			життєздатні	загинули	
Контроль	-	18/10	36	-	63
Nano-Gro	0,50	4/78	22	9	1
	2,00	10/44	30	-	22
Аватар-1	0,25	0/100	10	15	-
	1,00	0/100	2	19	-

Основним критерієм небезпечності нанопрепаратів для водних організмів є летальна концентрація (LC<sub>50</sub>), яка встановлюється у гострих дослідах (48-120 год.).

Оскільки застосування препарату Аватар-1 у рекомендованій дозі (50 мг/га) призвело до 100 % загибелі самок церіодафній, подальше встановлення середньо летальної концентрації LC<sub>50</sub> було недоцільним. Для оцінки екоотоксичного впливу препарату Nano-Gro на церіодафнії було визначено LC<sub>50</sub> за 96 годин, вона склала 1,5 мг/дм<sup>3</sup> (що відповідає дозі внесення 300 мг/га) (рис.3).



*Рис. 3 Встановлення середньо летальної концентрації (LC<sub>50</sub>) для церіодафній за впливом препарату Nano-Gro*

За величиною медіанно-летальної концентрації встановлюється клас небезпечності препарату (табл. 3).

**Таблиця 3. Класифікація нанопрепаратів за показниками гострої токсичності для водних організмів**

Клас небезпечності	LC <sub>50</sub> , мг/дм <sup>3</sup>
надзвичайно небезпечні	≤ 1,0
небезпечні	1,1-10,0
помірно небезпечні	10,1-100,0
мало небезпечні	> 100

Згідно чинної класифікації, найменша концентрація препарату Аватар-1  $0,25 \text{ мг/дм}^3$  призвела до 100 % загибелі церіодафній ( $LC_{100} \leq 0,25 \text{ мг/дм}^3$ ), що дає всі підстави віднести його до класу «надзвичайно небезпечні». Для препарату Nano-Gro  $LC_{50}$  становила  $1,5 \text{ мг/дм}^3$ , що дозволяє віднести цей препарат до класу «небезпечні».

**Висновки.** Результати дослідження дозволяють висунути припущення, що токсична дія наногрохімікатів на біоту ґрунтової і водної екосистем залежить не лише від дози їх застосування, а і від розміру наночастинок, що входять до складу препарату.

Було встановлено, що препарат Аватар-1, який містить у своєму складі наночастинок розміром 26-46 нм, характеризувався вищим рівнем токсичності відносно ґрунтової і водної біоти, ніж препарат Nano-Gro, який містить у своєму складі наночастинок розміром 90 нм.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Hannah W. Nanotechnology, riskandtheenvironment: a review /W. Hannah, P.B. Thompson // J. Environ. Monit. — 2008. — Vol. 10, №3. — P. 291-300.
2. Чекман І.С. Наночастинки: властивості та перспективи застосування /І.С. Чекман // Український біохімічний журнал. - 2009. - № 1, т. 81. С. 122-129. Режим доступу: <<http://www.nano.gov>>.
3. Нанотоксикологія: напрямки досліджень / І.С.Чекман, А.М.Сердюк, Ю.І. Кундієв [и др.] //Довкілля та здоров'я. – 2009, №7. – С. 3–7.
4. Якість ґрунту. Біологічні методи. Визначення мінералізації азоту і нітрифікації в ґрунтах та впливу хімічних речовин на ці процеси (ISO 14238:1997, IDT): ДСТУ ISO 14238:2003. – [Чинний від 2003 – 11 – 06]. – К.: Держспоживстандарт України, 2004, с. 12.
5. Якість води. Визначання гострої летальної токсичності на *Daphnia magna* Straus та *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea) (ISO 6341:1996, MOD): ДСТУ 4173-2003. – [Чинний від 2004-07-01].- К.: Держспоживстандарт України, 2004, с. 17.
6. Оценка безопасности наноматериалов *in vitro* и в модельных системах *in vivo*: Методические рекомендации. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009, с. 69 с.