





УДК 57.014

## Токсичність, біотрансформація та біоаккумуляція наночастинок срібла в лабораторних умовах та водних екосистемах

Веред П.І. , Бітюцький В.С. , Харчишин В.М. , Злочевський М.В. 

Білоцерківський національний аграрний університет

 Веред П.І. E-mail: vered.petro@ukr.net



Веред П.І., Бітюцький В.С., Харчишин В.М., Злочевський М.В. Токсичність, біотрансформація та біоаккумуляція наночастинок срібла в лабораторних умовах та водних екосистемах. Збірник наукових праць «Технологія виробництва і переробки продукції тваринництва», 2021. № 1. С. 116–129.

Vered P.I., Bitjuc'kyj V.S., Harchyshyn V.M., Zlochevs'kyj M.V. Toksychnist', biotransformacija ta bioakumuljacija nanochastynok sribla v laboratornyh umovah ta vodnyh ekosystemah. Zbirnyk naukovykh prac' «Tehnologija vyrobnyctva i pererobky produkcii' tvarynnyctva», 2021. № 1. PP. 116–129.

Рукопис отримано: 31.03.2021 р.  
Прийнято: 14.04.2021 р.  
Затверджено до друку: 25.05.2021 р.

doi: 10.33245/2310-9289-2021-164-1-116-129

Узагальнено дослідження світової наукової літератури щодо долі та оцінки ризиків впливу наночастинок срібла (НЧАг) як на рівні екосистеми, так і організму, а також у лабораторних умовах. Підкреслено, що токсичний ефект наночастинок срібла, механізми та способи дії НЧАг на організм гідробіонтів було достатньо вивчено у лабораторній практиці. Однак існують деякі прогалини та розбіжності між результатами лабораторних досліджень та вивченням реальних екологічних наслідків, а такі суперечності заважають розробленню ефективних заходів для досягнення екологічного благополуччя.

Для того, щоб подолати такі прогалини, огляд узагальнює умови навколишнього природного середовища та фізико-хімічні властивості НЧАг, які впливають на суперечливі висновки між лабораторними та реальними екологічними дослідженнями у природних умовах.

Підкреслено, що сучасні наукові дослідження щодо вивчення способів надходження, трансформації та біоаккумуляції наночастинок срібла у природних водних екосистемах роблять акцент на здатності таких наночастинок проникати через непошкоджені фізіологічні бар'єри, що є вкрай небезпечним.

Доведено, що наночастинок срібла мають токсичний вплив на мікроорганізми, макрофіти та гідробіонти. Токсична дія НЧАг охоплює майже цілі водні екосистеми.

Проаналізовано дослідження ряду авторів щодо чинників, які впливають на рухливість, біодоступність, токсичність та екологічну долю наночастинок Аг, для оцінювання екологічного ризику.

Окрім того, в огляді системно розглянуто різні токсичні ефекти впливу наночастинок срібла у природному середовищі та порівняно ці ефекти з отриманими результатами у лабораторній практиці, що є корисним для оцінювання екологічних наслідків впливу таких сполук. Детально описано небезпечний хронічний вплив НЧАг з низькими концентраціями (мкг/л) на природні водні екосистеми впродовж тривалого часу (від місяців до кількох років). Крім того, підкреслено перспективи майбутніх досліджень токсичності НЧАг у природних прісноводних середовищах.

**Ключові слова:** наночастинок срібла (НЧАг), екосистема, лабораторні умови, токсичність, гідробіонти, екологічні чинники.

**Постановка проблеми.** Останнім часом нанотехнології набувають поширення завдяки унікальним фізичним властивостям своєї продукції—наночастинок металів та неметалів, яким притаманна підвищена реакційна здатність та ефективність через вище співвідношення поверхні до об'єму порівняно з об'ємними аналогами [1]. Наночастинок мають здатність проникати через непошкоджені фізіологічні бар'єри, опосередковують різні молекулярні мішені в

клітині та впливають на редокс-чутливу сигнальну систему Keap1 / Nrf2 / ARE фундаментального способу, що має вирішальне значення для підтримання клітинного редокс-гомеостазу в стресових, канцерогенних та проапоптотичних умовах [2]. Наночастинок срібла (НЧАг) широко застосовують у повсякденному житті. На комерційному ринку існує більш як 244 споживчі товари, що містять НЧ, зокрема косметичні засоби, фарби, тканини та харчові добавки [1].

Наночастинки срібла (нано-Ag) є альтернативною антибіотикам добавкою до раціону різних тварин з метою підтримання здоров'я, мають властивості антибактеріальних засобів та використовуються у годівлі тварин та птиці [3, 4].

Наночастинки срібла (НЧАг) надходять у прісне водне середовище через навмисне або ненавмисне скидання їх у водойми. У разі потрапляння у водне середовище НЧАг можуть спричинити значний екоотоксичний ефект. Завдяки потужним антибактеріальним властивостям цих матеріалів гідробіоти, а також людина можуть зазнавати серйозних загроз від таких сполук.

Токсикологічні дослідження довели, що НЧАг мають токсичний вплив на бактерії, водорості, безхребетних (таких як *Daphniamagna*) тощо. Хоча такі дослідження зазвичай зосереджуються на вивченні токсичної дії НЧАг на окремі організми, вибрані об'єкти мають ніші, які охоплюють майже цілі водні екосистеми. Токсичні механізми дії НЧАг включають проникнення у клітини та індукування утворення активних форм кисню, спричиняють збільшення проникності клітинних мембран та пошкодження ДНК [5 – 8].

З метою розроблення регуляторних оцінок ризиків, що завдають наночастинки срібла гідробіотам, лабораторні дослідження надають корисну та важливу токсикологічну інформацію для розуміння токсичних ефектів, механізмів, способів дії та потенційних ризиків для здоров'я.

Однак ці результати важко екстраполювати на природні водні екосистеми, а також немає достатньої інформації щодо різниці результатів між лабораторними та екологічними дослідженнями у природних екосистемах.

Ці прогалини знань є обґрунтованими і їх можна пояснити наступним чином:

1. Лабораторні умови, що застосовують для вивчення НЧАг, відрізняються від умов реального прісноводного середовища. Екологічні чинники, що впливають на долю і токсичність НЧАг, спрощують та вивчають індивідуально у лабораторних умовах, однак є складними та взаємопов'язаними у водних екосистемах.

Крім того, культуральні середовища та надчисту воду (або подвійно дистильовану воду) широко використовують у лабораторних дослідженнях, тому результати важко екстраполювати на реальне водне середовище.

2. Висококонцентровані (мг/л), щойно синтезовані та виготовлені НЧАг, зазвичай застосовують у лабораторних дослідженнях. Токсикологічні дані НЧАг, такі як  $EC_{50}$  (Half

maximal effective concentration) половина максимальної ефективної концентрації ( $EC_{50}$ ), NOEC (noobserved effect concentration), за концентрації якої не спостерігається ефект, та LOEC (lowest observed effect concentration), за найнижчої концентрації якої спостерігається ефект, визначаються за використання високих концентрацій щойно синтезованих та виготовлених НЧАг у лабораторії відповідно до нормативних вимог [9, 10].

Тимчасом менш концентровані (нг/л), вікові та екологічно трансформовані НЧАг зазвичай існують у природних водних екосистемах.

3. Результати лабораторних досліджень демонструють лише часткову перспективу впливу наночастинок срібла на екосистеми у природних умовах. Дослідження в лабораторії зазвичай застосовують до одного або двох організмів, і тривають вони від годин до кількох днів, причому мало досліджень охоплює період місяців або років; водночас НЧАг зберігаються від місяців до років у природних умовах і впливають на всю екосистему.

4. Обмеження методів виявлення заважає дослідженню концентрації та токсичності інженерних наночастинок (наприклад, НЧАг) у природних екосистемах [11].

Огляд детально описує прогалини у знаннях і досить суперечливі та неоднозначні висновки між лабораторними та реальними екологічними дослідженнями НЧАг з метою екстраполяції результатів лабораторних досліджень на природні водні екосистеми.

Розуміння цих прогалин і суперечливих висновків допоможе краще оцінити стан навколишнього природного середовища. Крім того, наголошується, що концентрацію та токсичність НЧАг слід визначати в реальній природній екосистемі, що охоплює тривалий період досліджень.

**Метою огляду** є аналіз сучасних результатів досліджень щодо вивчення чинників, що впливають на долю та токсичність наночастинок срібла у водному середовищі в штучних та природних умовах.

### **Фізико-хімічні властивості, пов'язані з різною долею та токсичністю НЧАг**

Фізико-хімічні властивості наночастинок Ag, включаючи їх розмір, поверхневе покриття та «вік», є основними чинниками, які впливають на їх долю та токсичність, що вивчають у лабораторних і реальних дослідженнях навколишнього природного середовища.

### **Різні концентрації НЧАг у лабораторних та природних середовищах**

Частково розбіжності досліджень можна пояснити тим, що концентрації нано-Ag у при-

родних поверхневих водах значно нижчі, ніж ті, що застосовують у лабораторних експериментах. Токсична концентрація є одним з найважливіших параметрів для розуміння вмісту та токсичності AgНЧ. Прогнозовані екологічні концентрації нано-Ag у поверхневих водах коливаються від 0,1 до 619 нг/л [12–15], що вище за виявлені у природній поверхневій воді. Нещодавнє дослідження виявило концентрацію нано-Ag у поверхневих водах в Нідерландах, яка коливалась від 0,3 до 2,5 нг/л [16]. Концентрації НЧАг менше 12 нг/л були виявлені у стічних водах Німеччини [17]. Високі концентрації НЧАг, що охоплюють декілька форм, досягали 10 мг/лу лабораторних умовах. Концентрації, що визначали в озерній воді, досягали 475 мкг/л Ag. Згідно з лабораторними результатами, концентрація впливає на стабільність і властивості НЧАг, такі як розчинення, агрегація та сульфидування. Наприклад, за високих концентрацій НЧАг зазвичай утворюють гомоагрегати, які осідають [18, 19] і мають меншу швидкість і ступінь розчинення та сульфидування [20, 21], що змінює токсичну дію НЧАг. Натомість НЧАг є досить стабільними і можуть тривалий час залишатися у природному середовищі [22]. Ці результати досліджень свідчать про те, що НЧАг є ризиком для екосистем за низької концентрації (нг/л) та тривалого впливу (від місяців до років).

#### **Різні розміри і форми частинок НЧАг у лабораторних та природних середовищах**

Розміри частинок комерційних та синтезованих НЧАг становлять від декількох нанометрів до декількох сотень нанометрів. У природних середовищах вони мають вузький діапазон розмірів частинок (від 14 до 38 нм), із середнім розміром частинок 15 нм [16]. Лабораторні дані свідчать про те, що НЧАг з малими розмірами мають більш виражену токсичність для гідробіонтів, що пов'язано з йонами, спричиною їх високою швидкістю та ступенем розчинення [23–25]. Отже, НЧАг спричиняють вищу токсичність у природних екосистемах, ніж у лабораторних. Однак результати досліджень у природних середовищах доводять меншу токсичність НЧАг [26, 27], що підкреслює важливість досліджень у природних середовищах.

Різні за формою НЧАг можуть спричиняти різну токсичність для водних організмів. Різні форми наноматеріалів Ag (НЧАг), такі як наночастинки Ag, наностержні Ag, наносфери Ag, нанопластилини Ag та нанотрубки Ag [18, 28–30], використовували у лабораторних дослідженнях, оскільки вони є у продажу. Зазвичай змінену морфологію наноматеріалів

Ag виявляють у природних середовищах після тривалого їх перебування. Окрім того, колоїди нано-Ag широко виявляють у природних умовах. Отже, різні вияви долі та токсичності можуть бути частково зумовлені різними формами Ag наноматеріалів (AgНМ). Швидкість і ступінь окисного розчинення НЧАг суттєво пов'язані з їх формою через дефекти поверхні наночастинок. З погляду токсичності, пов'язаної з йонами Ag, це явище призводить до різної кількості виділеного  $Ag^+$  та йонної токсичності у воді [31]. З погляду токсичності, пов'язаної з частинками Ag, Ag НМ з різною формою спричиняють неоднакову екотоксичність [30], наприклад, НЧАг були більш шкідливими для ембріонів даніо, ніж наносфери Ag [32]. Ag НМ з різною формою містять різну кількість реактивних атомів Ag на поверхні Н відповідно до ефекту Гіббса–Томсона. Ці Ag НМ відрізняються за пошкодженням клітин організмів та проникненням у клітини, а отже, потенційним небезпечним впливом усередині організмів.

#### **Різні поверхневі покриття НЧАг у лабораторних та реалістичних середовищах**

Поверхневі покриття є додатковою причиною розбіжностей у результатах досліджень. Комерційно існує кілька поверхневих покриттів, що використовують для підтримання стабільності НЧАг. Полівінілпіролідон (PVP) та цитратне покриття широко застосовують, отже, доцільно використовувати такі покриття для лабораторних досліджень. Встановлено, що НЧ PVP-Ag (полівінілпіролідон Ag) є більш схильними до виділення  $Ag^+$ , ніж НЧ Cit-Ag (цитрат Ag) [23, 33]. Це зумовлено тим, що  $Ag^+$  може зв'язуватися з карбоновими групами, в результаті чого  $Ag^+$  зберігається, а цитрат може діяти як відновник, що перешкоджає поверхневому окисненню НЧАг. Ці поверхневі покриття сильно впливали на стабільність НЧАг у порядку НЧ PVP-Ag > НЧ Cit-Ag > НЧ Lip-Ag. Крім того, виявлено, що НЧ з покриттям PVP є стабільнішими, ніж НЧ з покриттям цитрату в розчинах NaCl (значення ССС 111,5 проти 47,6 мМ відповідно) та  $CaCl_2$  (значення ССС 4,9 проти 2,1 мМ відповідно) через статичні відштовхування від великих незаряджених полімерів [34]. Доведено, що токсичність NP Ч Cit-Ag вища, ніж токсичність НЧ PVP-Ag для фітопланктону та деяких видів зоопланктону в лабораторії [35]. Отже, агрегаційна поведінка НЧ більше пов'язана з матеріалом поверхневого покриття, ніж розмір частинок. Згодом токсичність НЧАг визначається розміром НЧАг в модельному середовищі або у природній водній екосистемі, а не номінальним розміром частинок. Повідомляється про

незначні відмінності в токсичності НЧ PVP-Ag та НЧ Cit-Ag для природних бактеріальних спільнот [26]. Однак наразі жодні дослідження не повідомляють про те, що НЧА<sub>g</sub>, покриті полівінілпіролідом або цитратом, були виявлені у природних середовищах, що свідчить про те, що ці покриття не є стабільними в реальних умовах. Дійсно, стабілізуючі агенти оболонки НЧА<sub>g</sub> можуть бути витіснені природними органічними речовинами (ПОР), що впливає на їх екологічну рухливість [36]. Однак порівняно з НЧ без оболонки покриті НЧА<sub>g</sub> виділяють менше вільного Ag<sup>+</sup>, отже, їх токсичність переважно пов'язана з частинками Ag.

### Різний «вік» НЧА<sub>g</sub> у лабораторних та природних умовах

«Вік» – це ще одна особливість НЧА<sub>g</sub>, яка впливає на розбіжності у результатах лабораторних та природних досліджень. Важливою відмінністю є те, що NPA<sub>g</sub> «старіють», коли досягають природного середовища. Вважається, що вікові наночастинки Ag не спричиняють набагато більшої токсичності йонів для організмів, ніж свіжоприготовані НЧА<sub>g</sub> [37]. У лабораторії для уникнення експериментальної помилки використовують нещодавно підготовлені або синтезовані НЧА<sub>g</sub>, що зумовлює цю невідповідність. Таке використання є прийнятним у лабораторних дослідженнях, оскільки окиснення є найважливішим процесом первинного перетворення для НЧ у воді (за винятком прямого способу сульфидування) [38]. Окиснення є обмежувальним швидкістю кроком, що контролює динамічну рівновагу між Ag НЧ і Ag<sup>+</sup> [38], що змінює кількість та токсичність НЧА<sub>g</sub>. Отже, окисне розчинення НЧА<sub>g</sub> та Ag<sup>+</sup>, що виділяють-

ся з поверхні НЧА<sub>g</sub>, зазвичай проводять вчені для розуміння долі та токсичності НЧА<sub>g</sub>.

Токсичний вплив НЧА<sub>g</sub> на екосистеми походить від їх екологічно трансформованих видів [39], а не вихідних НЧА<sub>g</sub>. Новоутворені (вторинні) види можливі у природному середовищі [40, 41]. Під час процесів росту та / або синтезу змінюються форма та розмір нових НЧА<sub>g</sub> [42, 43]. Як зазначалося раніше, було виявлено невеликі розміри та різні морфології НЧ [38]. Ці особливості у долі та токсичності НЧА<sub>g</sub> є широко обговорюваними. Порівнюючи із виготовленими у виробництві НЧА<sub>g</sub>, будь-які зміни у характеристиках НЧА<sub>g</sub> змінюють їх властивості та токсичність у природних умовах.

Отже, фізико-хімічні властивості взаємопов'язані і демонструють спільний вплив на долю та токсичність НЧА<sub>g</sub> у природних середовищах (рис. 1). Зрозуміло, лабораторні дослідження, що враховують одну або дві характеристики, можуть дати лише частковий погляд на властивості та токсичність НЧА<sub>g</sub> у водних екосистемах. Отже, співвідношення між критичними фізико-хімічними властивостями НЧА<sub>g</sub> слід враховувати під час визначення токсичності НЧА<sub>g</sub> в реальних умовах.

### Умови навколишнього середовища спричиняють різні властивості та токсичність НЧА<sub>g</sub>

Обговорювані екологічні умови сформовано на основі чинників навколишнього середовища та середовищ для випробувань, які критично впливають на властивості та токсичність НЧА<sub>g</sub> (рис. 1). Ці чинники навколишнього середовища, включаючи рН, розчинений кисень (PO<sub>2</sub>), сонячне світло, температуру та природні

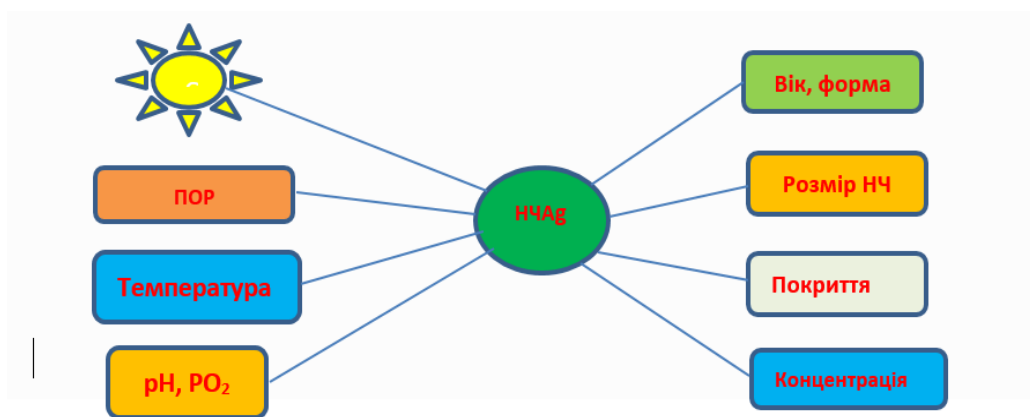


Рис. 1. Перехресна кореляція умов навколишнього середовища (ліва частина) та фізико-хімічних властивостей (права частина), що впливають на властивості та токсичність НЧА<sub>g</sub> у природному середовищі: рН, розчинений кисень (PO<sub>2</sub>), сонячне світло, температура та природні органічні речовини (ПОР), вік і форма, розмір наночастинок, поверхнєве покриття, концентрація НЧ (адаптовано з Zhang, W., 2019).

органічні речовини (ПОР), широко досліджують у лабораторних та реалістичних середовищах. Однак спостережувані результати різноманітні.

#### **pH та розчинений кисень ( $PO_2$ ) впливають на властивості та токсичність Ag NP**

На думку Domingo et al. [44], токсичність НЧАг залежить не лише від виділення йонів, оскільки у фотосинтезуючих організмах йони  $Ag^+$  та НЧАг спричиняли подібні ефекти, хоча йони  $Ag^+$  часто були активними за менших концентрацій. Можливо, не можна виключати перетворення НЧАг-G, переважно завдяки розчиненню у воді хімічним речовинам. За даними літератури, агрегація НЧ у воді залежить від різних параметрів, таких як pH або поверхневий заряд задіяних наночастинок та конкретний тип органічної речовини або інших природних частинок, присутніх у прісних водах [45].

У водних середовищах розчинений у воді кисень окиснює поверхню НЧАг, спричиняючи вивільнення йонів  $Ag^+$  [46], визнаного одним із найбільш фітотоксичних йонів металів [47] за катіонними властивостями та здатністю асоціюватися з різноманітними лігандами, присутніми в природних водах.

Доведено високу токсичність йонів  $Ag^+$  для водорості *Chlamydomonas reinhardtii* [5]. Тимчасом Turner et al. [48] повідомляють, що НЧАг є лише опосередковано токсичними для морських водоростей *Ulva lactuca* через розчинення йонів  $Ag^+$  у морській воді. Однак токсичність НЧАг обумовлена нанорозмірною структурою, або тим, що виділені йони срібла досі залишаються предметом дискусій, і результати залежать переважно від особливості розглянутих НЧАг.

Відомо, що pH та  $PO_2$  впливають на окисне розчинення та окиссульфування НЧ у воді. З погляду окисного розчинення, дані лабораторних досліджень свідчать про те, що кислотні умови та агенти окиснення сприяють розчиненню НЧ [18]. Дійсно, не було виявлено  $Ag^+$ , коли НЧАг знаходились у неокислих водних умовах, і небезпечний ефект був спричинений лише токсичністю, пов'язаною з частинками [49]. Термодинамічні дослідження довели, що НЧАг зазвичай повністю розчиняються в середовищах з окисною водою [18]. Однак дані лабораторних досліджень свідчать про те, що НЧАг не повністю розчиняються [19], навіть у кислих умовах (pH = 2) [50]. Подібно цьому в озерах було виявлено НЧАг [16], що вказує на те, що вони не розчиняються повністю у природних умовах. Примітно, що розчинений кисень як у товщі води, так і в поверхневому оса-

ді (0–5 мм) можуть споживати НЧАг [51], отже окиснення є важливим процесом перетворення НЧАг в природному середовищі. Наявність НЧАг, імовірно, споживатиме розчинений кисень і дещо змінить природні окисно-відновні умови. У разі зниження умов розчинення НЧАг буде повністю утруднено, якщо розчинний кисень не можна доповнити [49].

З погляду окиссульфування,  $PO_2$  керує способами сульфидування НЧ. Запропоновано прямі та непрямі способи сульфідзації НЧАг [38]. Прямим способом сульфидування азоту НЧ відбувається за високих концентрацій сульфиду в анаеробних середовищах. Теоретично,  $PO_2$  не є обов'язковим для прямого сульфидування. Однак  $PO_2$  має важливе значення у механізмі прямого сульфидування, хоча і без процесу окисного розчинення. Отже, сульфідация НЧ прямим способом відбувається переважно на дні товщі води або осаду.

Навпаки, непрямий механізм сульфидування відбувається за низьких концентрацій сульфиду: НЧАг спочатку окиснюються  $PO_2$  (етап визначення швидкості), а потім виділяється  $Ag^+$ , що випадає в осад сульфідом ( $HS$ ,  $H_2S$ ; швидкий крок). Сульфідация НЧАг можлива в аеробних умовах  $ZnS$  або  $CuS$  у товщі поверхневої води [52]. Лабораторні дослідження практично представляють модель сульфидування азоту у природних середовищах.

Наприклад, швидкість і ступінь сульфидування дуже повільні в мезокосмах, що проявляється неповним перетворенням НЧАг  $Ag_2S$  через 18 місяців (ступінь сульфидування становить приблизно 60 %) [53]. Однак під час лабораторних досліджень виявлено, що швидкість сульфидування НЧ є коливальною, від хвилин до діб [52, 54]. Наприклад, періоди напіввиведення сульфідзації  $NPAg$  (20–200 нм) коливались від 1 до 12 хв у присутності 1000 мг  $L^{-1}$  гумінової кислоти (НА) [21]. Різні результати, отримані в лабораторних та природних середовищах, можна пояснити різними джерелами сульфиду ( $Na_2S$  проти  $HS^-$ ,  $H_2S$ ,  $ZnS$  та  $CuS$ ); розміром частинок (20–200 проти приблизно 15 нм) та концентрацією застосовуваних  $AgNP$  (мг  $L^{-1}$  проти  $\mu g L^{-1}$  або  $ng L^{-1}$ ); концентрацією ПОР (1000 проти 5–10 мг  $L^{-1}$ ) та окисно-відновними умовами (аеробні проти анаеробних) [16, 54]. Хоча процес сульфидування вважається природним антидотом, утворений  $Ag_2S$  з низькою розчинністю ( $K_{sp} = 6 \times 10^{-51}$ ) спричиняє нижчу токсичність, ніж НЧАг [55], тимчасом  $Ag_2S$  залишався біодоступним для водних бактерій і рослин [56, 57].

$PO_2$  також може впливати на агрегацію НЧАг, доводячи, що швидкість агрегації

НЧАг є набагато швидшою (наприклад, у 3–8 разів, що корелюється з розміром частинок) у присутності  $\text{PO}_2$ , ніж за його відсутності [58]. Запропоновано поверхнєве окиснення та сорбцію  $\text{Ag}^+$  на поверхні НЧАг, щоб сприяти швидкості агрегації НЧАг у присутності  $\text{PO}_2$ .

#### **Природні органічні речовини (ПОР) та сонячне світло впливають на властивості та токсичність НЧАг**

ПОР та сонячне світло також можуть впливати на властивості та токсичність НЧАг. Зазвичай ПОР може стабілізувати НЧ у водній фазі, блокуючи окисні ділянки та адсорбуючись до поверхні НЧ [18]. ПОР знижує токсичність НЧАг трьома способами: захищаючи організми від НЧАг, знешкоджуючи вільні радикали та комбінуючи з вільним  $\text{Ag}^+$ . Примітно, що ПОР, можливо, посилює нанотоксичність, сприяючи накопиченню частинок  $\text{Ag}$  або йонів  $\text{Ag}$  в організмах [59]. Сонячне світло мало подвійні ефекти, збільшуючи і зменшуючи розчинення НЧ у лабораторних дослідженнях [60], впливаючи на вивільнення  $\text{Ag}^+$ , розмір частинок та агрегацію НЧАг. Сонячне світло також може сприяти новому (вторинному) утворенню НЧАг у воді, що містить ПОР [41]. Дійсно, токсикологічні дані довели динамічні перетворення НЧАг зі світлом [61], що призводить до підвищеного окиснення та відновлення. Ці лабораторні дані підтверджують природне явище НЧАг; тобто на НЧАг припадає понад 90 % загального срібла в поверхневій товщі води [22]. Ця частка зменшується мірою осідання НЧАг на дно товщі води, що, можливо, зумовлено відсутністю сонячного світла. Відповідно, токсичний вплив НЧАг на водні організми у водній фазі відбувається залежно від видів частинок  $\text{Ag}$ .

#### **Сезонний вплив на властивості та токсичність НЧАг**

На НЧАг у природному водному середовищі також впливає сезон. Води частинок  $\text{Ag}$  переважно залишаються у верхній частині товщі води в зимовий сезон: фракція НЧАг становить 98 % видів  $\text{Ag}$  у поверхневих водах через 28 діб [22]. Результати лабораторних досліджень частково підтверджують і в природному середовищі – низька температура пригнічує розчинення НЧ, однак НЧАг може залишатися у природній фазі води як види  $\text{Ag}$  [62], з періодом напіввиведення понад 28 діб [22]. Примітно, що в зимовий сезон цикли заморожування–відтавання або заморожування можуть зменшити вивільнення  $\text{Ag}^+$  та прискорення відновлення  $\text{Ag}^+$  до НЧАг щодо норм за нормальної температури (4 і 25° C). За лабораторними даними високотемпературні умови

можуть поліпшити розчинення НЧАг та відповідно збільшити токсичність, пов'язану з йонами [18].

Отже, сезон може суттєво вплинути на рухливість, біодоступність, токсичність та «екологічну долю» наночастинок  $\text{Ag}$ , і його слід враховувати під час оцінювання екологічного ризику.

#### **Культуральне середовище, що впливає на властивості та токсичність НЧАг**

Відомо, що токсичність може залежати від вивільнення  $\text{Ag}^+$  з наночастинок, отже, стабільність НЧАг у культуральному середовищі оцінювали впродовж 10 діб з погляду вивільнення  $\text{Ag}^+$  атомним методом спектроскопією поглинання.

НЧАг з часом набували стабільності у культуральному середовищі. Ступінь розчинення, виражений у відсотках від загальної кількості  $\text{Ag}^+$ , коливається від 1 до 5 % упродовж 1 та 10 діб відповідно. Оскільки обмеження  $\beta$ -D-глюкози забезпечує дуже низьке розчинення  $\text{Ag}^+$  з  $\text{AgNP}$ , і втрати глюкози не спостерігалося, токсичність зумовлена лише наночастинками [46].

Окрім чинників навколишнього середовища, тест-середовище є ще одним ключовим чинником, що зумовлює розбіжності. Вплив компонентів середовища на долю та токсичність наноматеріалів було підкреслено в лабораторних дослідженнях [32, 63]. Різні тестові середовища призвели до неоднакових значень  $\text{LC}_{50}$  у прісноводних равликів *Physa acuta* [63]. Наночастинки  $\text{Ag}$  зазвичай розчиняються в прісноводних культуральних середовищах, і виявлені токсичні ефекти переважно обумовлені токсичністю, пов'язаною з йонами.

Примітно, що середовище М4 і поверхневі озерні води впливають на токсичність цитрат- $\text{AgNCH}$  для *Daphniamagna* [64]. Аналіз як гострої, так і хронічної токсичності довів важливість випробовуваного середовища, адже цитрат- $\text{AgNCH}$  мають менший шкідливий вплив на *Daphniamagna* у поверхневій озерній воді, ніж у середовищі М4.  $\text{Ag}^+$  не домінував у виявленій гострій та хронічній токсичності. Очікувалося, що застосовувані НЧ-цитрат- $\text{Ag}$  агрегують у середовищі М4, однак розподілятимуться у поверхневій озерній воді відповідно до значень критичної концентрації коагуляції (ККК). Повідомляється, що агреговані НЧАг розміром, подібним до розміру їжі, легше засвоюються *Daphniamagna*, ніж неагреговані НЧ [65], що свідчить про важливість токсичності, пов'язаної з частинками.

Отже, ці дані можуть бути частково застосовані для екстраполяції та управління оціню-

ванням екологічного ризику НЧ. Механізм перетворення НЧА<sub>g</sub> у агрегати НЧА<sub>g</sub>, Ag<sup>+</sup>, Ag<sub>2</sub>S та AgCl у природній воді майже такий самий, як у лабораторії. Однак швидкість і ступінь цих перетворень різняться в природних водах. Токсичність НЧА<sub>g</sub> є динамічною і суттєво корелює з токсичністю, пов'язаною з йонами Ag та / або частинками. У присутності природних лігандів (наприклад, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> і PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) НЧА<sub>g</sub> мають тенденцію трансформації до AgCl та Ag<sub>2</sub>S як основний вид в осаді.

Отже, токсичність НЧА<sub>g</sub> переважно полягає у вільних Ag<sup>+</sup> або / та НЧА<sub>g</sub> у водній фазі впродовж перших кількох тижнів, після цього токсичність зміститься на осад і буде спричинена здебільшого Ag<sub>2</sub>S, залишковими НЧА<sub>g</sub> та Ag<sup>+</sup>.

#### НЧА<sub>g</sub> у водній фазі та організмі

Окрім занурення в осад, НЧА<sub>g</sub> залишаються у товщі води та / або адсорбуються або накопичуються фітопланктоном та зоопланктоном. НЧА<sub>g</sub> у природних товщах води є більш стабільними, ніж у лабораторії, що зумовлено концентрацією НЧА<sub>g</sub>, яка становила понад 90 % від загальної кількості Ag за перші 24 години, і приблизно 50 % на 28 добу [22].

НЧА<sub>g</sub> можуть накопичуватися на різних рівнях організмів та піддаватися трофічному переносу у харчових ланцюгах, що має ризик для здоров'я людини. Бактеріопланктон, фітопланктон та зоопланктон, розташовані поблизу дна, мають накопичувати більший уміст Ag та мати вищу токсичність, ніж у товщі води.

Водна рослина *Hydrilla verticillata* містила Ag приблизно в 5–6 разів більше, ніж у верхньому шарі донних відкладів, та в 6000 разів більше, ніж у товщі води [66]. Крім того, дослідження довело, що кількість Ag в *Radix spp.* (донний вид) була у шість разів більшою, ніж у *Gambusia affinis* (поверхневий вид).

Аналогічну тенденцію було виявлено у водного бактеріопланктону та тварин. Наприклад, Ag накопичується в бактеріопланктоні та фітопланктоні. Ці фітопланктони також можуть потенційно переносити Ag в зоопланктон [27]. *Daphnia magna*, типовий зоопланктон, широко використовували для доведення важливості трофічних способів у накопиченні срібла [67, 68].

Приклад накопичення у зообентосі срібла внаслідок трофічного поглинання можна знайти у дослідженні, в якому концентрацію срібла у равликів, імовірно, було отримано завдяки трофічному надходженню біоплівки, а не адсорбції тканин з товщі води; коефіцієнти біоконцентрації криветок за водного способу були

дуже низькими, коливаючись від 0 до 3,1, тимчасом коефіцієнти трофічного переносу криветок за дієтичного способу коливались від 7 до 420 [69].

Отже, вплив наночастинок срібла на природні екосистеми, імовірно, зумовлений чинниками перехресної кореляції та способами поглинання. Срібло також може накопичуватися бактеріопланктоном, фітопланктоном, зоопланктоном та тваринами водним та / або аліментарним способом. Ці результати підкреслюють ризик для екосистеми, який мають НЧА<sub>g</sub>, що можуть передаватися через цілі харчові ланцюги, а зрештою, НЧА<sub>g</sub> мають потенційну загрозу здоров'ю людей.

#### Негативний вплив у діапазоні різних концентрацій НЧА<sub>g</sub>

Встановлено [72], що наносрібло має майже однаковий негативний вплив у діапазоні концентрації від 1 до 100 мг/л незалежно від вибору тест-об'єкта (віруси, бактерії, мікроводорослі, гриби, клітини тварин та людини). Цей ефект, імовірно, пов'язаний з їх здатністю легко утворювати йони срібла [73]. Наночастинки та їх йони активують сигнальні шляхи клітини, проникають через клітинну стінку та мембрану, змінюють проникливість останніх, пошкоджують мембранні білки, нуклеїнові кислоти та ферменти, ініціюючи утворення в клітині АФК [74].

Тип покриття поверхні наночастинок значно впливає на їх фізико-хімічні властивості, а також на токсичність для гідробіонтів [75]. Незважаючи на те, що існують дослідження впливу наночастинок з покриттям, необхідні подальші дослідження через додавання нових матеріалів для покриття, різні погляди на ефекти покриттів та захист місцевих прісноводних видів.

Гостра токсичність для дафнії *Daphnia magna* (48 годин, ЕК<sub>50</sub> у мг / л) виражається як середня ефективна концентрація (ЕК<sub>50</sub>) для іммобілізації. Це концентрація у воді, яка знерухомлює 50 % дафнії у досліджуваній партії впродовж безперервного періоду впливу, який зазвичай становить 48 годин.

Залежно від типу стабілізуючого покриття AgНЧ гостра токсичність (ЕК<sub>50</sub>) для дафнії (*Daphnia magna*) становить за наступних концентрацій: додецілбензолсульфонат натрію – 1,1 мкг/л; полівінілпіролідон – 2,0 мкг/л; лактатне покриття – 28,7 мкг/л [76]; поліетиленімін – 0,41 мкг/л; цитрат – 2,88 мкг/л; полівінілпіролідон – 4,79 мкг/л [75]; гуміарабік – 2,14–3,48 мкг/л; поліетиленгліколь – 2,27–13,08 мкг/л; полівінілпіролідон – 14,04–14,81 мкг/л [77, 78].

**Висновки.** Присутність НЧА<sub>g</sub> у природному середовищі може становити загрозу для цілих екосистем та харчових ланцюгів. Ризики для навколишнього природного середовища та здоров'я людини НЧА<sub>g</sub> має бути оцінено та розглянуто за допомогою перехресних кореляцій, що поєднують усі чинники природної хімії води, фізико-хімічні властивості НЧА<sub>g</sub>, цикли елементів тощо. Завдяки зусиллям вчених існує велика кількість корисних токсикологічних даних про НЧА<sub>g</sub> та водні організми, які можуть бути частково застосовані для екстраполяції та визначення екологічних ризиків впливу Ag.

У природних водних середовищах НЧА<sub>g</sub> зазвичай співіснують з іншими сполуками, такими як ZnO, TiO<sub>2</sub>, CuO НЧ і поліхлоровані біфеніли, а не окремо. Теоретично ці сполуки можуть змінити трансформацію та токсичність НЧА<sub>g</sub>. Хоча зміни, спричинені цими сполуками, були доведені в лабораторії, невідомо, що може статися з НЧА<sub>g</sub> з цими сполуками у природних водних екосистемах. Наночастинки срібла покриті глюкозою, що забезпечує стабільність з погляду морфології, дисперсії і розчинення (виділення йонів срібла). Вони стабільні в кількох культуральних середовищах, як в експериментах з клітинними лініями людини, так і з клітинами гідробіонтів [70].

Отже, постійне збільшення використання НЧА<sub>g</sub> є стабільно небезпечним для водних екосистем, де мікроводорості є ключовими суб'єктами, та дії щодо запобігання / зменшення цієї небезпеки не можна відкладати. Багато критичних моментів доводиться долати у процесі ідентифікації найкращої біологічної моделі для оцінювання ризику через реакцію видів, умови опромінення та хімічну взаємодію середовища та наночастинок.

Для того, щоб усунути недоліки хімічних та фізико-хімічних методів одержання наночастинок, останнім часом інтенсивно розвивають технології зеленого синтезу. Зелений синтез є екологічно чистою альтернативою звичайним методам синтезу. Перевага наноструктур, синтезованих зеленим підходом, полягає в тому, що біоресурси (рослини, мікроорганізми) містять велику різноманітність біомолекул, які покривають поверхню синтезованих НЧ, утворюючи шари покриття, які додатково забезпечують стабільність і біосумісність з зеленими НЧ [71]. Отже, важливо вибрати найкращі наночастинки, які будуть комерціалізуватися відповідно до їх безпеки підбором методів оптимального синтезу.

Умови навколишнього середовища та фізико-хімічні властивості наночастинок (розмір,

морфологія, покриття та інші) впливають на суперечливі висновки між лабораторними та реалістичними екологічними дослідженнями щодо визначення токсичності наночастинок срібла для гідробіонтів.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Nanotechnologies and environment: A review of pros and cons/ O.S. Tsekhmistrenko et al. Ukrainian Journal of Ecology. 2020. Vol. 10 (3). P. 162–172.
2. Regulation of redox processes in biological systems with the participation of the Keap1/Nrf2/ARE signaling pathway, biogenic selenium nanoparticles as Nrf2 activators/ V. Bityutskii et al. Regul. Mech. Biosyst. 2020. Vol. 11(4). P. 483–493.
3. Використання наночастинок металів та неметалів у птахівництві/ О.С. Цехмістренко та ін. Технологія виробництва і переробки продукції тваринництва, 2'2019. 2019. С. 113–130.
4. Tsekhmistrenko S. I., Bityutskyy V. S., Tsekhmistrenko O. S. Markers of oxidative stress in the blood of quails under the influence of selenium nanoparticles. In Impact of modernity on science and practice. Abstracts of XVIII International Scientific and Practical Conference. Boston, USA, 2020. P. 177–180.
5. Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*/ E. Navarro et al. Environ Sci Technol. 2008. Vol. 42. P. 8959–8964.
6. Oukarroum A., Bras S., Perreault F., Popovic R. Inhibitory effects of silver nanoparticles in two green algae, *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella tertiolecta*. Ecotoxicol Environ Saf. 2012. Vol. 78. P. 80–85.
7. Toxic interactions of different silver forms with freshwater green algae and cyanobacteria and their effects on mechanistic endpoints and the production of extracellular polymeric substances/ C. Taylor et al. Environ Sci Nano. 2016. Vol. 3. P. 396–408.
8. Evaluation of nanospecific toxicity of zinc oxide, copper oxide, and silver nanoparticles through toxic ratio/ W. Zhang et al. J Nanopart Res. 2016. Vol. 18. 372 p.
9. Burello E. Review of (Q)SAR models for regulatory assessment of nanomaterials risks. NanoImpact. 2017. Vol. 8. P. 48–58.
10. Hartmann N.B., Agerstrand M., Lützhof H.Ch., Baun A. Nano CRED: a transparent framework to assess the regulatory adequacy of ecotoxicity data for nanomaterials—relevance and reliability revisited. NanoImpact. 2017. Vol. 6. P. 81–89.
11. Isotope tracers to study the environmental fate and bioaccumulation of metal-containing engineered nanoparticles: techniques and applications/ Y. Yin et al. Chem Rev. 2017. Vol. 117. P. 4462–4487.
12. Gottschalk F., Sonderer T., Scholz R.W., Nowack B. Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions. Environ Sci Technol. 2009. Vol. 43. P. 9216–9222.
13. Mueller N.C., Nowack B. Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. Environ Sci Technol. 2008. Vol. 42. P. 4447–4453.
14. Musee N. Simulated environmental risk estimation of engineered nanomaterials: a case of cosmetics in Johannesburg City. Hum Exp Toxicol. 2011. Vol. 30. P. 1181–1195.



15. A review of the properties and processes determining the fate of engineered nanomaterials in the aquatic environment/ W.J.G.M. Peijnenburg et al. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2015. Vol. 45. P. 2084–2134.
16. Detection of nanoparticles in Dutch surface waters/ R.J.B. Peters. *Sci Total Environ*. 2018. Vol. 621. P. 210–218.
17. Li L., Hartmann G., Dobliger M., Schuster M. Quantification of nanoscale silver particles removal and release from municipal wastewater treatment plants in Germany. *Environ Sci Technol*. 2013. Vol. 47. P. 7317–7323.
18. Liu J., Hurt R.H. Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids. *Environ Sci Technol*. 2010. Vol. 44. P. 2169–2175.
19. Martin M.N., Allen A.J., MacCuspie R.I., Hackley V.A. (2014) Dissolution, agglomerate morphology, and stability limits of protein-coated silver nanoparticles. *Langmuir*. 2014. Vol. 30. P. 11442–11452.
20. Sulfidation processes of PVP-coated silver nanoparticles in aqueous solution: impact on dissolution rate/ C. Levard et al. *Environ Sci Technol*. 2011. Vol. 45. P. 5260–5266.
21. Effect of humic acid on the kinetics of silver nanoparticle sulfidation. *Environ Sci Nano*. 2016. 3. P. 203–212.
22. Seasonal variability of natural water chemistry affects the fate and behaviour of silver nanoparticles. *Chemosphere*. 2018. Vol. 191. P. 616–625.
23. Dobias J., Bernier-Latmani R. Silver release from silver nanoparticles in natural waters. *Environ Sci Technol*. 2013. Vol. 47. P. 4140–4146.
24. Sizedependent cytotoxicity of silver nanoparticles in human lung cells: the role of cellular uptake, agglomeration and Ag release/ A.R. Gliga et al. *Part Fibre Toxicol*. 2014. Vol. 11. 11 p.
25. Size-controlled dissolution of organic-coated silver nanoparticles/ R. Ma et al. *Environ Sci Technol*. 2012. Vol. 46. P. 752–759.
26. Effects of silver nanoparticles on bacterioplankton in a boreal lake/ G.C. Blakelock et al. *Freshw Biol*. 2016. Vol. 61. P. 2211–2220.
27. Chronic and pulse exposure effects of silver nanoparticles on natural lake phytoplankton and zooplankton/ J.L. Vincent et al. *Ecotoxicology*. 2017. Vol. 26. P. 502–515.
28. Aiken G.R., Hsu-Kim H., Ryan J.N. Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids. *Environ Sci Technol*. 2011. Vol. 45. P. 3196–3201.
29. Chae Y., An Y.J. Toxicity and transfer of polyvinylpyrrolidone-coated silver nanowires in an aquatic food chain consisting of algae, water fleas, and zebrafish. *Aquat Toxicol*. 2016. Vol. 173. P. 94–104.
30. Aquatic toxicity comparison of silver nanoparticles and silver nanowires/ E.K. Sohn et al. *Biomed Res Int*. 2015. 12 p.
31. Silver nanoparticles with different size and shape: equal cytotoxicity, but different antibacterial effects/ J. Helmlinger et al. *RSC Adv*. 2016. Vol. 6. P. 18490–18501.
32. Ecotoxicity of different-shaped silver nanoparticles: case of zebrafish embryos/ N.B. Abramenko et al. *J Hazard Mater*. 2018. Vol. 347. P. 89–94.
33. Mechanism of silver nanoparticle toxicity is dependent on dissolved silver and surface coating in *Caenorhabditis elegans*/ X. Yang et al. *Environ Sci Technol*. 2012. Vol. 46. P. 1119–1127.
34. Huynh K.A., Chen K.L. Aggregation kinetics of citrate and polyvinylpyrrolidone coated silver nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *Environ Sci Technol*. 2011. Vol. 45. P. 5564–5571.
35. Angel B.M., Batley G.E., Jarolimek C.V., Rogers N.J. The impact of size on the fate and toxicity of nanoparticulate silver in aquatic systems. *Chemosphere*. 2013. Vol. 93. P. 359–365.
36. A preliminary assessment of the interactions between the capping agents of silver nanoparticles and environmental organics/ B.L.T. Lau et al. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp*. 2013. Vol. 435. P. 22–27.
37. Toxicity of silver nanoparticles increases during storage because of slow dissolution under release of silver ions/ S. Kittler et al. *Chem Mater*. 2010. Vol. 22. P. 4548–4554.
38. Zhang W., Xiao B., Fang T. Chemical transformation of silver nanoparticles in aquatic environments: mechanism, morphology and toxicity. *Chemosphere*. 2018. Vol. 191. P. 324–334.
39. Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment/ B. Nowack et al. *Environ Toxicol Chem*. 2012. Vol. 31. P. 50–59.
40. To what extent can full-scale wastewater treatment plant effluent influence the occurrence of silver-based nanoparticles in surface waters?/ L. Li et al. *Environ Sci Technol*. 2016. Vol. 50. P. 6327–6333.
41. Role of secondary particle formation in the persistence of silver nanoparticles in humic acid containing water under light irradiation/ T. Zhang et al. *Environ Sci Technol*. 2017. Vol. 51. P. 14164–14172.
42. Manoharan V., Ravindran A., Anjali C.H. Mechanistic insights into interaction of humic acid with silver nanoparticles. *Cell Biochem Biophys*. 2014. Vol. 68. P. 127–131.
43. Zou X., Shi J., Zhang H. Morphological evolution and reconstruction of silver nanoparticles in aquatic environments: the roles of natural organic matter and light irradiation. *J Hazard Mater*. 2015. Vol. 292. P. 61–69.
44. Domingo G., Bracale M., Vannini C. Phytotoxicity of silver nanoparticles to aquatic plants, algae, and microorganisms. In *Nanomaterials in Plants, Algae and Microorganisms*/ eds.: K.T. Durgesh, A. Parvaiz, S. Shivesh, K.C. Devendra, K.D. Nawal. Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2019. P. 143–168.
45. Spot the Difference: Engineered and Natural Nanoparticles in the Environment-Release, Behavior and Fate/ S. Wagner et al. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2014. Vol. 53. P. 12398–12419.
46. 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. Vol. 29. P. 4647–4651.
47. Tkalec M., Štefanić P.P., Balen B. Phytotoxicity of silver nanoparticles and defence mechanisms. Analysis, Fate, and Toxicity of Engineered Nanomaterials. In *Comprehensive Analytical Chemistry*/ eds.: K.V. Sandeep, K.D. Ashok. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. 2019. Vol. 84. P. 145–148.
48. Turner A., Brice D., Brown M.T. Interactions of silver nanoparticles with the marine macroalga, *Ulvalactuca*. *Ecotoxicology*. 2012. 21. P. 148–154.

49. Negligible particle-specific antibacterial activity of silver nanoparticles/ Z.M. Xiu et al. *Nano Lett.* 2012. 12. 427 p.
50. Rapid kinetics of size and pH-dependent dissolution and aggregation of silver nanoparticles in simulated gastric fluid/ J.L. Axson et al. *J Phys Chem C.* 2015. Vol. 119. P. 20632–20641.
51. Emerging contaminant or an old toxin in disguise? Silver nanoparticle impacts on ecosystems/ B.P. Colman et al. *Environ Sci Technol.* 2014. Vol. 48. P. 5229–5236.
52. Sulfidation kinetics of silver nanoparticles reacted with metal sulfides/ B. Thalmann et al. *Environ Sci Technol.* 2014. Vol. 48. P. 4885–4892.
53. Fate and transformation of silver nanoparticles in urban wastewater systems/ R. Kaegi et al. *Water Res.* 2013. Vol. 47. P. 3866–3877.
54. Role of sulfide and ligand strength in controlling nanosilver toxicity/ O. Choi et al. *Water Res.* 2009. Vol. 43. P. 1879–1886.
55. Sulfidation of silver nanowires inside human alveolar epithelial cells: a potential detoxification mechanism/ S. Chen et al. *Nanoscale.* 2013. Vol. 5. P. 9839–9847.
56. 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. 3. P. 728–736.
57. Doolette C.L., McLaughlin M.J., Kirby J.K., Navarro D.A. Bioavailability of silver and silver sulfide nanoparticles to lettuce (*Lactuca sativa*): effect of agricultural amendments on plant uptake. *J Hazard Mater.* 2015. Vol. 300. P. 788–795.
58. Influence of dissolved oxygen on aggregation kinetics of citrate-coated silver nanoparticles/ W. Zhang et al. *Environ Pollut.* 2011. Vol. 159. P. 3757–3762.
59. Dual impact of dissolved organic matter on cytotoxicity of PVP-Ag NPs to *Escherichia coli*: mitigation and intensification/ W. Zhang et al. *Chemosphere.* 2019. Vol. 214. P. 754–763.
60. High resolution STEM-EELS study of silver nanoparticles exposed to light and humic substances/ I. Römer et al. *Environ Sci Technol.* 2016. Vol. 50. P. 2183–2190.
61. Odzak N., Kistler D., Sigg L. Influence of daylight on the fate of silver and zinc oxide nanoparticles in natural aquatic environments. *Environ Pollut.* 2017. 226. P. 1–11.
62. Long-term transformation and fate of manufactured Ag nanoparticles in a simulated large scale freshwater emergent wetland/ G.V. Lowry et al. *Environ Sci Technol.* 2012. Vol. 46. P. 7027–7036.
63. Effects of silver nanoparticles on the freshwater snail *Physa acuta*: the role of test media and snails' life cycle stage/ F.G. Sandra et al. *Environ Toxicol Chem.* 2017. Vol. 36. P. 243–253.
64. Hu Y., Chen X., Yang K., Lin D. Distinct toxicity of silver nanoparticles and silver nitrate to *Daphnia magna* in M4 medium and surface water. *Sci Total Environ.* 2018. Vol. 618. P. 838–846.
65. Silver nanowire exposure results in internalization and toxicity to *Daphnia magna*/ L.D. Scanlan et al. *ACS Nano.* 2013. Vol. 7. P. 10681–10694.
66. The effect of chronic silver nanoparticles on aquatic system in microcosms/ H.S. Jiang et al. *Environ Pollut.* 2017. Vol. 223. P. 395–402.
67. Pokhrel L.R., Dubey B., Scheuerman P.R. Impacts of select organic ligands on the colloidal stability, dissolution dynamics, and toxicity of silver nanoparticles. *Environ Sci Technol.* 2013. Vol. 47. P. 12877–12885.
68. Bioaccumulation of silver in *Daphnia magna*: waterborne and dietary exposure to nanoparticles and dissolved silver/ F. Ribeiro et al. *Sci Total Environ.* 2017. Vol. 574. P. 1633–1639.
69. Pilot estuarine mesocosm study on the environmental fate of silver nanomaterials leached from consumer products/ D. Cleveland et al. *Sci Total Environ.* 2012. Vol. 421–422. P. 267–272.
70. Glucose capped silver nanoparticles induce cell cycle arrest in HeLa cells/ E. Panzarini et al. *Toxicol. Vitr.* 2017. Vol. 41. P. 64–74.
71. Bacterial synthesis of nanoparticles: A green approach/ S. Tsekhmistrenko et al. *Biosyst. Divers.* 2020. Vol. 28(1). P. 9–17.
72. Toxicity of silver nanoparticles in biological systems: Does the complexity of biological systems matter/ R. Vazquez-Munoz et al. *Toxicology Letters.* 2017. Vol. 276. P. 11–20.
73. Toxicity of silver ions and differently coated silver nanoparticles in *Allium cepa* roots/ P. Cvjetko et al. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 2017. Vol. 137. P. 18–28.
74. McShan D., Ray C., Yu H. Molecular Toxicity Mechanism of Nanosilver. *Journal of Food and Drug Analysis.* 2014. Vol. 22. № 1. P. 116–127.
75. Particle size, surface charge and concentration dependent ecotoxicity of three organo-coated silver nanoparticles: Comparison between general linear model-predicted and observed toxicity/ T. Silva et al. *Science of The Total Environment.* 2014. Vol. 468–469. P. 968–976.
76. Zhao C.M., Wang W.X. Importance of surface coatings and soluble silver in silver nanoparticles toxicity to *Daphnia magna*. *Nanotoxicology.* 2012. Vol. 6(4). P. 361–70. Doi: <https://doi.org/10.3109/17435390.2011.579632>
77. Silver nanoparticle toxicity to *Daphnia magna* is a function of dissolved silver concentration/ K. M. Newton et al. *Environmental Toxicology and Chemistry.* 2013. Vol. 32(10). P. 2356–2364.
78. The toxicity of coated silver nanoparticles to *Daphnia carinata* and trophic transfer from *alga Raphidocelis subcapitata*/ S. Lekame et al. *Plos one.* 2019. Vol. 14(4).

## REFERENCES

1. Tsekhmistrenko, O.S., Bityutskyy, V.S., Tsekhmistrenko, S.I., Kharchishin, V.M., Melnichenko, O.M., Rozputnyy, O.I., Malina, V.V., Prysiazniuk, N.M., Melnichenko, Y.O., Vered, P.I., Shulko, O.P., Onyshchenko, L.S. (2020). Nanotechnologies and environment: A review of pros and cons. *Ukrainian Journal of Ecology.* Vol. 10 (3), pp.162–172.
2. Bityutskii, V., Tsekhmistrenko, S., Tsekhmistrenko, O., Tymoshok, N., Spivak, M. (2020). Regulation of redox processes in biological systems with the participation of the Keap1/Nrf2/ARE signaling pathway, biogenic selenium nanoparticles as Nrf2 activators. *Regul. Mech. Biosyst.* Vol. 11(4), pp.483–493.
3. Tsekhmistrenko, O.S., Bitutyky, V.S., Tsekhmistrenko, S.I., Melnichenko, O.M., Timoshok, N.O., Spivak, M.Ya. (2019). Use of nanoparticles of metals and non-metals in poultry farming. *Technology of production and processing of livestock products, 2'2019.* pp.113–130.

4. Tsekhmistrenko, S.I., Bityutskyy, V.S., Tsekhmistrenko, O.S. (2020). Markers of oxidative stress in the blood of quails under the influence of selenium nanoparticles. In Impact of modernity on science and practice. Abstracts of XVIII International Scientific and Practical Conference. Boston, USA, pp. 177–180.
5. Navarro, E., Piccapietra, F., Wagner, B., Marconi, F., Kaegi, R., Odzak, N., Sigg, L., Behra, R. (2008). Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. Environ Sci Technol. Vol. 42, pp. 8959–8964.
6. Oukarroum, A., Bras, S., Perreault, F., Popovic, R. (2012). Inhibitory effects of silver nanoparticles in two green algae, *Chlorella vulgaris* and *Dunaliellater tiolecta*. Ecotoxicol Environ Saf. Vol. 78, pp. 80–85.
7. Taylor, C., Matzke, M., Kroll, A., Read, D.S., Svendsen, C., Crossley, A. (2016). Toxic interactions of different silver forms with freshwater green algae and cyanobacteria and their effects on mechanistic endpoints and the production of extracellular polymeric substances. Environ Sci Nano. Vol. 3, pp. 396–408.
8. Zhang, W., Liu, X., Bao, S., Xiao, B., Fang, T. (2016). Evaluation of nanospecific toxicity of zinc oxide, copper oxide, and silver nanoparticles through toxic ratio. J Nanopart Res. Vol. 18, 372 p.
9. Burello, E. (2017). Review of (Q)SAR models for regulatory assessment of nanomaterials risks. Nano Impact. Vol. 8, pp. 48–58.
10. Hartmann, N.B., Agerstrand, M., Lützhof, H.Ch., Baun, A. (2017). Nano CRED: a transparent framework to assess the regulatory adequacy of ecotoxicity data for nanomaterials—relevance and reliability revisited. Nano Impact. 6, pp. 81–89.
11. Yin, Y., Tan, Z., Hu, L., Yu, S., Liu, J., Jiang, G. (2017). Isotope tracers to study the environmental fate and bioaccumulation of metal-containing engineered nanoparticles: techniques and applications. Chem Rev. Vol. 117, pp. 4462–4487.
12. Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R.W., Nowack, B. (2009). Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions. Environ Sci Technol. Vol. 43, pp. 9216–9222.
13. Mueller, N.C., Nowack, B. (2008). Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. Environ Sci Technol. Vol. 42, 4447–4453.
14. Musee, N. (2011). Simulated environmental risk estimation of engineered nanomaterials: a case of cosmetics in Johannesburg City. Hum Exp Toxicol. Vol. 30, pp. 1181–1195.
15. Peijnenburg, W.J.G.M., Baalousha, M., Chen, J., Chaudry, Q., Von der Kammer, F., Kuhlbusch, T.A.J., Lead, J., Nickel, C., Quik, J.T.K., Renker, M., Wang, Z., Koelmans, A.A. (2015). A review of the properties and processes determining the fate of engineered nanomaterials in the aquatic environment. Crit Rev Environ Sci Technol. Vol. 45, pp. 2084–2134.
16. Peters, R.J.B., van Bommel, G., Milani, N.B.L., den Hertog, G.C.T., Undas, A.K., Van der Lee, M., Bouwmeester, H. (2018). Detection of nanoparticles in Dutch surface waters. Sci Total Environ. Vol. 621, pp. 210–218.
17. Li, L., Hartmann, G., Dobliger, M., Schuster, M. (2013). Quantification of nanoscale silver particles removal and release from municipal wastewater treatment plants in Germany. Environ Sci Technol. Vol. 47, pp. 7317–7323.
18. Liu, J., Hurt, R.H. (2010). Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids. Environ Sci Technol. Vol. 44, pp. 2169–2175.
19. Martin, M.N., Allen, A.J., MacCuspie, R.I., Hackley, V.A. (2014). Dissolution, agglomerate morphology, and stability limits of protein-coated silver nanoparticles. Langmuir. Vol. 30, pp. 11442–11452.
20. Levard, C., Reinsch, B.C., Michel, F.M., Oumahi, C., Lowry, G.V., Brown, G.E. (2011). Sulfidation processes of PVP-coated silver nanoparticles in aqueous solution: impact on dissolution rate. Environ Sci Technol. Vol. 45, pp. 5260–5266.
21. Thalmann, B., Voegelin, A., Morgenroth, E., Kaegi, R. (2016). Effect of humic acid on the kinetics of silver nanoparticle sulfidation. Environ Sci Nano. 3, pp. 203–212.
22. Ellis, L.Ja., Baalousha, M., Valsami-Jones, E., Lead, J.R. (2018). Seasonal variability of natural water chemistry affects the fate and behaviour of silver nanoparticles. Chemosphere, Vol. 191, pp. 616–625.
23. Dobias, J., Bernier-Latmani, R. (2013). Silver release from silver nanoparticles in natural waters. Environ Sci Technol. Vol. 47, pp. 4140–4146.
24. Gliga, A.R., Skoglund, S., Wallinder, I.O., Fadeel, B., Karlsson, H.L. (2014). Sizedependent cytotoxicity of silver nanoparticles in human lung cells: the role of cellular uptake, agglomeration and Ag release. Part Fibre Toxicol. Vol. 11, 11 p.
25. Ma, R., Levard, C., Marinakos, S.M., Cheng, Y., Liu, J., Michel, F.M., Brown, G.E., Lowry, G.V. (2012) Size-controlled dissolution of organic-coated silver nanoparticles. Environ Sci Technol. Vol. 46, pp. 752–759.
26. Blakelock, G.C., Xenopoulos, M.A., Norman, B.C., Vincent, J.L., Frost, P.C. (2016). Effects of silver nanoparticles on bacterioplankton in a boreal lake. Freshw Biol. Vol. 61, pp. 2211–2220.
27. Vincent, J.L., Paterson, M.J., Norman, B.C., Gray, E.P., Ranville, J.F., Scott, A.B., Frost, P.C., Xenopoulos, M.A. (2017) Chronic and pulse exposure effects of silver nanoparticles on natural lake phytoplankton and zooplankton. Ecotoxicology. Vol. 26, 502–515.
28. Aiken, G.R., Hsu-Kim, H., Ryan, J.N. (2011). Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids. Environ Sci Technol. Vol. 45, pp. 3196–3201.
29. Chae, Y., An, Y.J. (2016). Toxicity and transfer of polyvinylpyrrolidone-coated silver nanowires in an aquatic food chain consisting of algae, water fleas, and zebrafish. Aquat Toxicol. Vol. 173, pp. 94–104.
30. Sohn, E.K., Johari, S.A., Kim, T.G., Kim, J.K., Kim, E., Lee, J.H., Chung, Y.S., Yu, I.J. (2015). Aquatic toxicity comparison of silver nanoparticles and silver nanowires. Biomed Res Int. 12 p.
31. Helmlinger, J., Sengstock, C., Groß-Heitfeld, C., Mayer, C., Schildhauer, T.A., Köller, M., Epple, M. (2016). Silver nanoparticles with different size and shape: equal cytotoxicity, but different antibacterial effects. RSC Adv. Vol. 6, pp. 18490–18501.
32. Abramenko, N.B., Demidova, T.B., Abkhalimov, Ie, C., Ershov, B.G., Krysanov, E.Y., Kustov, L.M. (2018). Ecotoxicity of different-shaped silver nanoparticles: case of zebrafish embryos. J Hazard Mater. Vol. 347, pp. 89–94.

33. Yang, X., Gondikas, A.P., Marinakos, S.M., Auffan, M., Liu, J., Hsu-Kim, H., Meyer, J.N. (2012). Mechanism of silver nanoparticle toxicity is dependent on dissolved silver and surface coating in *Caenorhabditis elegans*. *Environ Sci Technol.* Vol. 46, pp. 1119–1127.
34. Huynh, K.A., Chen, K.L. (2011). Aggregation kinetics of citrate and polyvinylpyrrolidone coated silver nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *Environ Sci Technol.* Vol. 45, pp. 5564–5571.
35. Angel, B.M., Batley, G.E., Jarolimek, C.V., Rogers, N.J. (2013). The impact of size on the fate and toxicity of nanoparticulate silver in aquatic systems. *Chemosphere.* Vol. 93, 359–365.
36. Lau, B.L.T., Hockaday, W.C., Ikuma, K., Furman, O., Decho, A.W. (2013). A preliminary assessment of the interactions between the capping agents of silver nanoparticles and environmental organics. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp.* Vol. 435, pp. 22–27.
37. Kittler, S., Greulich, C., Diendorf, J., Köller, M., Epple, M. (2010). Toxicity of silver nanoparticles increases during storage because of slow dissolution under release of silver ions. *Chem Mater.* Vol. 22, pp. 4548–4554.
38. Zhang, W., Xiao, B., Fang, T. (2018). Chemical transformation of silver nanoparticles in aquatic environments: mechanism, morphology and toxicity. *Chemosphere.* Vol. 191, pp. 324–334.
39. Nowack, B., Ranville, J.F., Diamond, S., Gallego-Urrea, J.A., Metcalfe, C., Rose, J., Horne, N., Koelmans, A.A., Klaine, S.J. (2012). Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment. *Environ Toxicol Chem.* Vol. 31, pp. 50–59.
40. Li, L., Stoiber, M., Wimmer, A., Xu, Z., Lindenblatt, C., Helmreich, B., Schuster, M. (2016). To what extent can full-scale wastewater treatment plant effluent influence the occurrence of silver-based nanoparticles in surface waters? *Environ Sci Technol.* Vol. 50, pp. 6327–6333.
41. Zhang, T., Lu, D., Zeng, L., Yin, Y., He, Y., Liu, Q., Jiang, G. (2017). Role of secondary particle formation in the persistence of silver nanoparticles in humic acid containing water under light irradiation. *Environ Sci Technol.* Vol. 51, pp. 14164–14172.
42. Manoharan, V., Ravindran, A., Anjali, C.H. (2014). Mechanistic insights into interaction of humic acid with silver nanoparticles. *Cell Biochem Biophys.* Vol. 68, pp. 127–131.
43. Zou, X., Shi, J., Zhang, H. (2015). Morphological evolution and reconstruction of silver nanoparticles in aquatic environments: the roles of natural organic matter and light irradiation. *J Hazard Mater.* Vol. 292, pp. 61–69.
44. Domingo, G., Bracale, M., Vannini, C. (2019). Phytotoxicity of silver nanoparticles to aquatic plants, algae, and microorganisms. In *Nanomaterials in Plants, Algae and Microorganisms/* eds.: Durgesh, K.T., Parvaiz, A., Shivesh, S., Devendra, K.C., Nawal, K.D. Academic Press: Cambridge, MA, USA, pp. 143–168.
45. Wagner, S., Gondikas, A., Neubauer, E., Hofmann, T., Von der Kammer, F. (2014). Spot the Difference: Engineered and Natural Nanoparticles in the Environment-Release, Behavior and Fate. *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 53, pp. 12398–12419.
46. Zhang, W., Li, Y., Niu, J., Chen, Y. (2013). Photogeneration of reactive oxygen species on uncoated silver, gold, nickel, and silicon nanoparticles and their antibacterial effects. *Langmuir.* Vol. 29, pp. 4647–4651.
47. Tkalec, M., Štefanić, P.P., Balen, B. (2019). Phytotoxicity of silver nanoparticles and defence mechanisms. Analysis, Fate, and Toxicity of Engineered Nanomaterials. In *Comprehensive Analytical Chemistry/* eds.: Sandeep, K.V., Ashok, K.D. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, Vol. 84, pp. 145–148.
48. Turner, A., Brice, D., Brown, M.T. (2012). Interactions of silver nanoparticles with the marine macroalga, *Ulvalactuca*. *Ecotoxicology.* 21, pp. 148–154.
49. Xiu, Z.M., Zhang, Q.B., Puppala, H.L., Colvin, V.L., Alvarez, P.J.J. (2012). Negligible particle-specific antibacterial activity of silver nanoparticles. *Nano Lett.* 12, 427 p.
50. Axson, J.L., Stark, D.I., Bondy, A.L., Capracotta, S.S., Maynard, A.D., Philbert, M.A., Bergin, I.L., Ault, A.P. (2015). Rapid kinetics of size and pH dependent dissolution and aggregation of silver nanoparticles in simulated gastric fluid. *J Phys Chem C.* Vol. 119, pp. 20632–20641.
51. Colman, B.P., Espinasse, B., Richardson, C.J., Matson, C.W., Lowry, G.V., Hunt, D.E., Wiesner, M.R., Bernhardt, E.S. (2014). Emerging contaminant or an old toxin in disguise? Silver nanoparticle impacts on ecosystems. *Environ Sci Technol.* Vol. 48, pp. 5229–5236.
52. Thalmann, B., Voegelin, A., Sinnet, B., Morgenroth, E., Kaegi, R. (2014). Sulfidation kinetics of silver nanoparticles reacted with metal sulfides. *Environ Sci Technol.* Vol. 48, pp. 4885–4892.
53. Kaegi, R., Voegelin, A., Ort, C., Sinnet, B., Thalmann, B., Krismer, J., Hagendorfer, H., Elumelu, M., Mueller, E. (2013). Fate and transformation of silver nanoparticles in urban wastewater systems. *Water Res.* Vol. 47, pp. 3866–3877.
54. Choi, O., Clevenger, T.E., Deng, B., Surampalli, R.Y., Ross, L. Jr., Hu, Z. (2009). Role of sulfide and ligand strength in controlling nanosilver toxicity. *Water Res.* Vol. 43, pp. 1879–1886.
55. Chen, S., Goode, A.E., Sweeney, S., Theodorou, I.G., Thorley, A.J., Ruenaroengsak, P., Chang, Y., Gow, A., Schwander, S., Skepper, J., Zhang, J., Shaffer, M.S., Chung, K.F., Tetley, T.D., Ryan, M.P., Porter, A.E. (2013). Sulfidation of silver nanowires inside human alveolar epithelial cells: a potential detoxification mechanism. *Nanoscale.* Vol. 5, pp. 9839–9847.
56. Collin, B., Tsyusko, O.V., Starnes, D.L., Unrine, J.M. (2016). Effect of natural organic matter on dissolution and toxicity of sulfidized silver nanoparticles to *Caenorhabditis elegans*. *Environ Sci Nano.* 3, pp. 728–736.
57. Doolette, C.L., McLaughlin, M.J., Kirby, J.K., Navarro, D.A. (2015). Bioavailability of silver and silver sulfide nanoparticles to lettuce (*Lactuca sativa*): effect of agricultural amendments on plant uptake. *J Hazard Mater.* Vol. 300, pp. 788–795.
58. Zhang, W., Yao, Y., Li, K., Huang, Y., Chen, Y. (2011). Influence of dissolved oxygen on aggregation kinetics of citrate-coated silver nanoparticles. *Environ Pollut.* Vol. 159, pp. 3757–3762.
59. Zhang, W., Huang, J., Liang, L., Yao, L., Fang, T. (2019). Dual impact of dissolved organic matter on cytotoxicity of PVP-Ag NPs to *Escherichia coli*: mitigation and intensification. *Chemosphere.* Vol. 214, pp. 754–763.
60. Römer, I., Wang, Z.W., Merrifield, R.C., Palmer, R.E., Lead, J. (2016). High resolution STEM-EELS study of

silver nanoparticles exposed to light and humic substances. *Environ Sci Technol.* Vol. 50, pp. 2183–2190.

61. Odzak, N., Kistler, D., Sigg, L. (2017). Influence of daylight on the fate of silver and zinc oxide nanoparticles in natural aquatic environments. *Environ Pollut.* 226, pp. 1–11.

62. Lowry, G.V., Espinasse, B.P., Badireddy, A.R., Richardson, C.J., Reinsch, B.C., Bryant, L.D., Bone, A.J., Deonaraine, A., Chae, S., Therezien, M., Colman, B.P., Hsu-Kim, H., Bernhardt, E.S., Matson, C.W., Wiesner, M.R. (2012). Long-term transformation and fate of manufactured Ag nanoparticles in a simulated large scale freshwater emergent wetland. *Environ Sci Technol.* Vol. 46, pp. 7027–7036.

63. Sandra, F.G., Maria, D.P., Lopes, R., Hammes, J., Gallego-Urrea, J.A., Hasselov, M., Jurkschat, K., Crossley, A., Loureiro, S. (2017). Effects of silver nanoparticles on the freshwater snail *Physa acuta*: the role of test media and snails' life cycle stage. *Environ Toxicol Chem.* Vol. 36, pp. 243–253.

64. Hu, Y., Chen, X., Yang, K., Lin, D. (2018). Distinct toxicity of silver nanoparticles and silver nitrate to *Daphnia magna* in M4 medium and surface water. *Sci Total Environ.* Vol. 618, pp. 838–846.

65. Scanlan, L.D., Reed, R.B., Loguinov, A.V., Antczak, P., Tagmount, A., Aloni, S., Nowinski, D.T., Luong, P., Tran, C., Karunaratne, N., Pham, D., Lin, X.X., Falciani, F., Higgins, C.P., Ranville, J.F., Vulpe, C.D., Gilbert, B. (2013). Silver nanowire exposure results in internalization and toxicity to *Daphnia magna*. *ACS Nano.* Vol. 7, pp. 10681–10694.

66. Jiang, H.S., Yin, L., Ren, N.N., Xian, L., Zhao, S., Li, W., Gontero, B. (2017). The effect of chronic silver nanoparticles on aquatic system in microcosms. *Environ Pollut.* Vol. 223, pp. 395–402.

67. Pokhrel, L.R., Dubey, B., Scheuerman, P.R. (2013). Impacts of select organic ligands on the colloidal stability, dissolution dynamics, and toxicity of silver nanoparticles. *Environ Sci Technol.* Vol. 47, pp. 12877–12885.

68. Ribeiro, F., Van Gestel, C.A.M., Pavlaki, M.D., Azevedo, S., Soares, A., Loureiro, S. (2017). Bioaccumulation of silver in *Daphnia magna*: waterborne and dietary exposure to nanoparticles and dissolved silver. *Sci Total Environ.* Vol. 574, pp. 1633–1639.

69. Cleveland, D., Long, S.E., Pennington, P.L., Cooper, E., Fulton, M.H., Scott, G.I., Brewer, T., Davis, J., Petersen, E.J., Wood, L. (2012). Pilot estuarine mesocosm study on the environmental fate of silver nanomaterials leached from consumer products. *Sci Total Environ.* Vol. 421–422, pp. 267–272.

70. Panzarini, E., Mariano, S., Vergallo, C., Carata, E., Fimia, G.M., Mura, F., Rossi, M., Vergaro, V., Ciccarella, G., Corazzari, M. (2017). Glucose capped silver nanoparticles induce cell cycle arrest in HeLa cells. *Toxicol. Vit.* Vol. 41, pp. 64–74.

71. Tsekhmistrenko, S., Bityutskii, V., Tsekhmistrenko, O., Horalskyi, L., Tymoshok, N., Spivak, M. (2020). Bacterial synthesis of nanoparticles: A green approach. *Biosyst. Divers.* Vol. 28(1), pp. 9–17.

72. Vazquez-Munoz, R., Borrego, B., Juarez-Moreno, K. (2017). Toxicity of silver nanoparticles in biological systems: Does the complexity of biological systems matter. *Toxicology Letters.* Vol. 276, pp. 11–20.

73. Cvjetko, P., Milosic, A., Domijan, A. (2017). Toxicity of silver ions and differently coated silver nanoparticles in

*Allium cepa* roots. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* Vol. 137, pp. 18–28.

74. McShan, D., Ray, C., Yu, H. (2014). Molecular Toxicity Mechanism of Nanosilver. *Journal of Food and Drug Analysis.* Vol. 22, no. 1, pp. 116–127.

75. Silva, T., Pokhrel, L. R., Dubey, B., Tolaymat, T. M., Maier, K. J., Liu, X. (2014). Particle size, surface charge and concentration dependent ecotoxicity of three organo-coated silver nanoparticles: Comparison between general linear model-predicted and observed toxicity. *Science of The Total Environment.* Vol. 468–469, pp. 968–976.

76. Zhao, C.M., Wang, W.X. (2012). Importance of surface coatings and soluble silver in silver nanoparticles toxicity to *Daphnia magna*. *Nanotoxicology.* Vol. 6(4), pp. 361–70.

77. Newton, K.M., Puppala, H.L., Kitchens, C.L., Colvin, V.L., Klaine, S.J. (2013). Silver nanoparticle toxicity to *Daphnia magna* is a function of dissolved silver concentration. *Environmental Toxicology and Chemistry.* Vol. 32 (10), pp. 2356–2364.

78. Lekamge, S., Miranda, A.F., Ball, A.S., Shukla, R., Nugegoda, D. (2019). The toxicity of coated silver nanoparticles to *Daphnia carinata* and trophic transfer from alga *Raphidocelis subcapitata*. *Plos one.* Vol. 14(4).

#### **Токсичность, биотрансформация и биоаккумуляция наночастиц серебра в лабораторных условиях и водных экосистемах**

**Веред П.И., Битюцкий В.С., Харчишин В.М., Злочевский М.В.**

Обобщены исследования мировой научной литературы о судьбе и оценке рисков влияния наночастиц серебра (НЧАг) как на уровне экосистемы, так и организма, а также в лабораторных условиях. Подчеркнуто, что токсический эффект наночастиц серебра, механизмы и способы действия НЧАг на организм гидробионтов были достаточно изучены в лабораторной практике. Но существуют некоторые пробелы и расхождения между результатами лабораторных исследований и изучением реальных экологических последствий, а такие противоречия мешают разработке эффективных мер для достижения экологического благополучия.

Для того, чтобы преодолеть такие пробелы, обзор обобщает условия окружающей среды и физико-химические свойства НЧАг, которые влияют на противоречивые выводы между лабораторными и реальными экологическими исследованиями в естественных условиях.

Подчеркнуто, что современные научные исследования по изучению способов поступления, трансформации и биоаккумуляции наночастиц серебра в естественных водных экосистемах делают акцент на способности таких наночастиц проникать через неповрежденные физиологические барьеры, что крайне опасно.

Доказано, что наночастицы серебра обладают токсическим воздействием на микроорганизмы, макрофиты и гидробионты. Токсическое действие НЧАг охватывает почти целые водные экосистемы.

Проанализированы исследования ряда авторов о факторах, влияющих на подвижность, биодоступность, токсичность и "экологическую судьбу" наночастиц Ag, для оценки экологического риска.

Кроме того, в обзоре системно рассматриваются различные токсические эффекты воздействия наночастиц се-

ребра в естественной среде и сравниваются эти эффекты с полученными результатами в лабораторной практике, что является полезным для оценки экологических последствий воздействия таких соединений. Подробно описано опасное хроническое воздействие НЧАг с низкими концентрациями (мкг/л) на природные водные экосистемы в течение длительного времени (от месяцев до нескольких лет). Кроме того, подчеркиваются перспективы будущих исследований токсичности НЧАг в естественных пресноводных средах.

**Ключевые слова:** наночастицы серебра (НЧАг), экосистема, лабораторные условия, токсичность, гидробионты, экологические факторы.

#### **Toxicity, biotransformation and bioaccumulation of silver nanoparticles in laboratory conditions and aquatic ecosystems.**

**Vered P., Bityutsky V., Kharchyshyn V., Zlochevskiy M.**

Generalized studies of the world scientific literature on the fate and risk assessment of exposure to silver nanoparticles (NPAg) both at the ecosystem level and at the organism level, as well as in the laboratory. It is emphasized that the toxic effect of silver nanoparticles, mechanisms and methods of action of NPAg on the body of aquatic organisms have been sufficiently studied in laboratory practice. However, there are some gaps and discrepancies between the results of laboratory tests and the study of real environmental consequences, and such inconsistencies hinder the development of appropriate effective measures to achieve environmental well-being.

To bridge such gaps, this review summarizes how environmental conditions and the physicochemical properties of NPAg influence conflicting conclusions between laboratory and real-world environmental studies.

It is emphasized that modern research on the pathways of entry, transformation and bioaccumulation of silver nanoparticles in natural aquatic ecosystems emphasizes the ability of such nanoparticles to penetrate intact physiological barriers, which is extremely dangerous.

It is proved that silver nanoparticles have a toxic effect on microorganisms, macrophytes and aquatic organisms. The toxic effects of NPAg cover almost entire aquatic ecosystems.

A study by a number of authors on the factors influencing the mobility, bioavailability, toxicity and environmental fate of Ag nanoparticles was analyzed to assess the environmental risk.

In addition, this review systematically examines the various toxic effects of silver nanoparticles in the environment and compares these effects with the results obtained in laboratory practice, which is useful for assessing the environmental effects of such compounds. The dangerous chronic effects of low-concentration NPAg ( $\mu\text{g/l}$ ) on natural aquatic ecosystems over a long period of time (months to several years) have been described in detail. In addition, the prospects for future studies of NPAg toxicity in natural freshwater environments are emphasized.

**Key words:** nanoparticles of the medium (NPAg), ecosystem, laboratory wash, toxicity, aquatic organisms, ecological factors.



Copyright: Веред П.І. та ін. © This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.



Веред П.І.

Бітюцький В.С.

Харчишин В.М.

Злочевський М.В.

ID <https://orcid.org/0000-0001-6548-4622>

ID <https://orcid.org/0000-0002-2699-3974>

ID <https://orcid.org/0000-0002-3403-3535>

ID <https://orcid.org/0000-0002-8273-1637>