

# ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА МОДИФИКАЦИЮ БИОАКТИВНОСТИ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Л.С. Бондаренко<sup>1</sup>, П.В. Учанов<sup>2</sup>, Н.Г. Чистякова<sup>3</sup>,  
В.А. Терехова<sup>3,4</sup>, К.А. Кыдралиева<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Московский авиационный институт  
(Национальный исследовательский университет), 125993,  
г. Москва, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции  
им. А.Н. Северцова Российской академии наук, 119071,  
г. Москва, Российская Федерация

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени  
М.В.Ломоносова, 119992, г. Москва, Российская Федерация.

<sup>4</sup>ФГБОУ ВО Российский экономический университет  
им. Г.В. Плеханова, 117997, Москва, г. Москва, Российская  
Федерация

**В** стандартизованных тест-системах проведены исследования воздействия магнитных наноматериалов на основе железа на живые системы – фотосинтезирующие растения. Проведено сравнение действия наночастиц магнетита и маггемита после стабилизации их поверхности гуминовыми кислотами по реакциям микроводорослей *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Vreb. и проростков семян высших растений – горчицы белой *Sinapis alba* L. Оценивали динамику ростовых тест-функций по изменению флуоресценции хлорофилла в суспензии микроводорослей и по изменению длины корней проростков семян при инкубации с исследуемыми препаратами относительно контрольных вариантов (без препаратов). Установлено, что обработка гуминовыми кислотами, достаточная для стабильности наночастиц железа по показателям фазового состояния, не обеспечивает снижение токсичности маггемита в обеих тест-системах. Обсуждаются возможные механизмы изменения экотоксичности синтезированных магнитных нанопрепаратов железа при взаимодействии с живыми системами в среде их роста.

**Ключевые слова:** наноматериалы, стабилизация, гуминовые вещества, экотоксичность, биотестирование.

Цит.: Л.С. Бондаренко, П.В. Учанов, Н.Г. Чистякова, В.А. Терехова, К.А. Кыдралиева. Влияние гуминовых кислот на модификацию биоактивности магнитных наночастиц. Токсикологический вестник. 2020; 1: 54-60.

**Введение.** С развитием нанотехнологий наночастицы (НЧ) получают все большее распространение благодаря особым физико-химическими функциональным свойствам. Большой интерес вызывает их способность адсорбировать токсические вещества.

Основу большинства магнитных наноматериалов, применяемых в промышленности, представляют суперпарамагнитные наночастицы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и маггемита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). При обработке минералов и очистке сточных вод магнитные НЧ используются в качестве недорогих адсорбентов, которые могут быть разделены в магнитном по-

ле и удалены вместе с токсикантами. Широкое применение наноразмерных соединений на основе железа приводит к увеличению их накопления в окружающей среде также в виде отходов.

Слабая изученность последствий взаимодействия НЧ железа с живыми системами вызывает определенную настороженность при практическом применении этих наноматериалов, а в некоторых случаях даже обеспокоенность населения, контролирующих и управленческих структур, отвечающих за экологическое благополучие [1,2]. Высокая чувствительность к кислороду часто ограничивает применение НЧ, делает не-

**Бондаренко Любовь Сергеевна (Bondarenko Liubov Sergeevna)**, аспирант, инженер, ФГБОУ ВО Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), l.s.bondarenko92@gmail.com

**Учанов Павел Владимирович (Uchanov Pavel Vladimirovich)**, младший научный сотрудник, ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, p.uchanov@gmail.com

**Чистякова Наталья Георгиевна (Chistyakova Natalya Georgievna)**, доцент, ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, nchistyakova@yandex.ru

**Терехова Вера Александровна (Terekhova Vera Aleksandrovna)**, доктор биологических наук, профессор, заведующая лабораторией экотоксикологического анализа почв, ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, vterekhova@gmail.com

**Кыдралиева Камила Асылбековна (Kydralieva Kamila Asylbekovna)**, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), kamila.kydralieva@gmail.com

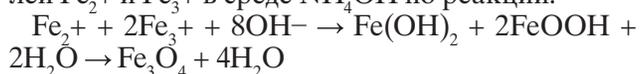
предсказуемыми их эффекты, поскольку резко меняются размеры частиц, магнитные свойства, биодоступность [3]. Известно, что ионы железа на поверхности наночастиц  $Fe_3O_4$  имеют тенденцию к очень быстрому окислению, что приводит к трансформации магнетита в другую форму оксидов железа – маггемит. Вопрос о том, как влияет подобная трансформация структуры и состава наночастиц железа на их биодоступность представляет особый интерес для токсикологических исследований. В ходе оценки токсичности наночастиц различных оксидов железа по реакциям бактерий, водорослей и простейших отмечено ингибирование ростовых функций тест-культур наночастицами магнетита [4]. Одновременно, для другой формы наночастиц оксида железа – маггемита цитотоксическое действие не было доказано.

Важным преобразованием наночастиц в окружающей среде считают их агрегацию [5]. Для предотвращения агрегации НЧ железа в окружающей среде предлагаются своеобразные оболочки из органических материалов – белков и других природных компонентов [6-8]. Взаимодействие оксидов железа с природными коллоидами (например, глинами и метаболитами микроорганизмов) затрудняет прогнозирование их агрегации в окружающей среде [9-12]. В этой связи интерес представляют гуминовые вещества, с которыми в природной среде НЧ оксидов железа неизбежно соприкасаются. Установлено, что гуминовые вещества (ГВ) оказывают большое влияние на свойства и поведение НЧ [13], способствуя электростатической и стерической стабилизации НЧ, препятствуя агрегации НЧ. На наш взгляд, интересным представляется вопрос о том, какое влияние ГВ могут оказывать на биодоступность и токсические характеристики магнитоактивных наноматериалов, поскольку в различных отраслях производства, включая решение экологических задач, они широко применяются как адсорбенты токсикантов.

*Задача данной работы* заключалась в сравнительной оценке биологических эффектов наночастиц железа – исходных и модифицированных гуминовыми кислотами (ГК) на живые организмы с помощью стандартных биотест-систем.

#### **Материалы и методы исследования.**

Наночастицы  $Fe_3O_4$  и их модификация гуминовыми кислотами. Образцы наночастиц (НЧ) магнетита для экспериментального исследования получали по методике, описанной А. Помогайло и соавторами [13], химическим соосаждением солей  $Fe_2+$  и  $Fe_3+$  в среде  $NH_4OH$  по реакции:



Модификация поверхности наночастиц магнетита гуминовыми кислотами (Powhumus,

Humintech Ltd.) проводили *in situ* путем введения ГК (20 масс.%) на стадии нуклеации наночастиц через 20 сек при интенсивном перемешивании 1200 об/мин при 40°C. Полученный образец функционализированных наночастиц магнетита  $Fe_3O_4$ /ГК промывали дважды горячей дистиллированной водой, спиртом и высушивали на роторном испарителе в вакууме при 60°C. Далее проводили окисление образца  $Fe_3O_4$ /ГК механическим диспергированием в планетарной мельнице (SPEX Sample Prep 8000 Mixer/Mill) при 1400 об/мин в течение 30 мин на воздухе. В работе исследовали три образца наночастиц: нативный  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4$ /ГК до и после окисления ( $Fe_2O_3$ /ГК), для которых были получены ряд важных физических и химических характеристик, а также препарат гуминовых кислот, который использовали для функционализации поверхности наночастиц оксидов железа.

Фазовый состав образцов наноматериалов определяли методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Philips X-pert), анализ профиля рентгеновских линий проводили на дифрактометре ДРОН-УМ-2 в геометрии Брегга-Брентано с использованием  $CuK\alpha$  излучения. Значения тока и напряжения на рентгеновской трубке составляли 20 мА и 40 кВ, соответственно. Набор спектров проводили в режиме непрерывного сканирования при скорости движения детектора 10/мин. Анализ фазового состава проводили в платиновой кювете в двух режимах контроля температуры и набора рентгеновских спектров.

Для подтверждения фазового состава методом мессбауэровской спектроскопии исследовали структуру оксидов железа на спектрометре MS-1101-E, Mostec, в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений в диапазоне температур 4,5÷300 К. В качестве калибровочного образца применяли эталонный образец металлического  $\alpha$ -Fe.

Биотестирование образцов в стандартных тест-системах. Для экотоксикологической оценки готовили 1,0 %-ные водные суспензии образцов. В экспериментах использовали их в разведениях, кратных десяти: 1,0; 0,1; 0,01; 0,001 (масс.%). Все пробы готовили в дистиллированной воде и диспергировали ультразвуком (100 Вт, 40 кГц) в течение 10 мин. для получения гомогенизированной суспензии. Подготовку проб для оценки токсичности проводили в соответствии со стандартными требованиями методик биотестирования [14].

Поскольку водные и почвенные экосистемы, испытывающие воздействие отходов производства и потребления, как важнейшие природные объекты контролируются в первую очередь по состоянию первого звена трофической

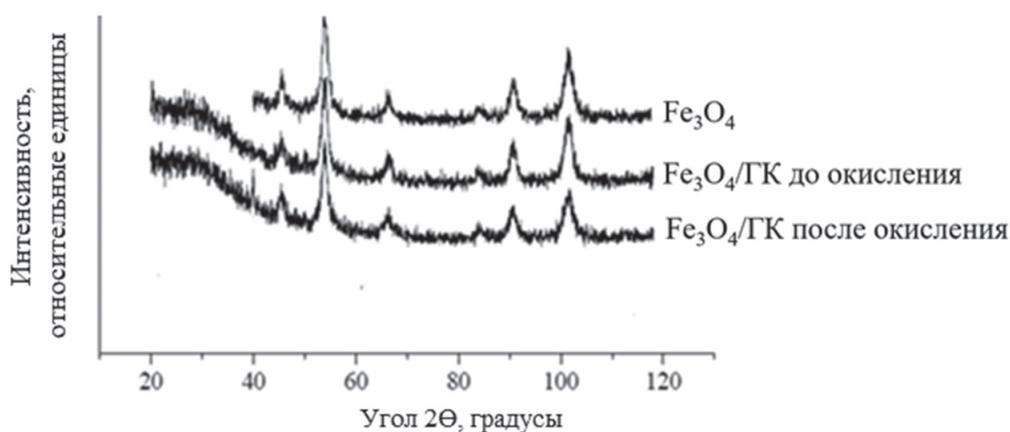


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $Fe_3O_4$  и  $Fe_3O_4/ГК$  до и после окисления

цепи экосистем – продуцентов органической материи, то в качестве тест-организмов для оценки биологических эффектов наноматериалов были выбраны фотосинтезирующие растения. Биологическое тестирование образцов проводили по реакции зеленых микроводорослей сценедесмус – *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Vreb. и проростков семян высших растений – горчицы белой *Sinapis alba* L., как описано в [15, 16] с незначительной модификацией. Стандартизованные биотесты – альготестирование на основе протококковых зеленых водорослей и фитотестирование с использованием высших растений относятся к методам, рекомендованным для целей государственного и производственного экологического контроля [17, 18].

Альготестирование на культуре пресноводных микроводорослей сценедесмус *S. quadricauda* проводили в питательной среде Успенского-1 (г/л:  $KNO_3$  – 0.025;  $MgSO_4$  – 0.025;  $KH_2PO_4$  – 0.025;  $Ca(NO_3)_2$  – 0.1;  $K_2CO_3$  – 0.0345;  $C_6H_5O_7Fe \cdot nH_2O$  – 0.002). При альготестировании фиксировали изменение уровня флуоресценции хлорофилла водорослей после 72 ч экспозиции исследуемых образцов в питательной среде (опыт). Контролем служили питательная среда Успенского-1 без добавления препаратов. Показатели флуоресценции измеряли с помощью фотометрического люминесцентного жидкостного анализатора «Флюорат-02-4М» (Lumex, RF) в начале и в конце экспозиции.

Фитотестирование биодоступности исследуемых образцов проводили по ростовой тест-функции на проростках семян горчицы белой *Sinapis alba* планшетным способом. Для этого семена растений после замачивания в суспензии тестируемого образца в течение суток переносили в прозрачные пластиковые контейнеры на фильтровальную бумагу, пропитанную тестируемой суспензией. Контейнеры инкубировали в течение

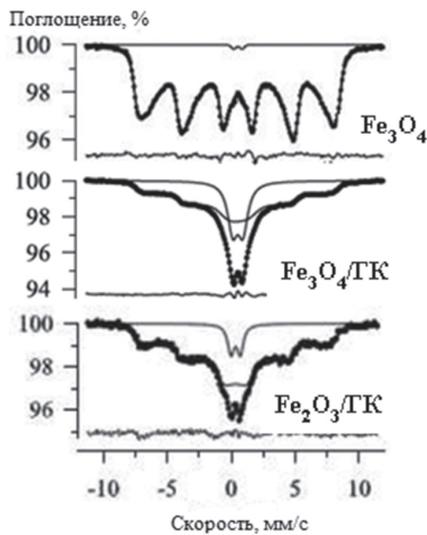
4-х суток в термостате при 25°C. Эффект воздействия образцов оценивали по изменению длины корней проростков семян.

Степень влияния образца на тест-организмы характеризовали по отклонению значений тест-параметров в каждой исследуемой концентрации в опытных пробах от таковых в контроле (в %). Эксперименты имели 3-5 повторностей. Результаты статистически обработаны с помощью пакета программ MS Office Excel.

Результаты и обсуждение. На первом этапе работы в результате синтеза путем эффективного соосаждения солей  $Fe_3+$  и  $Fe_2+$  получены наночастицы магнетита  $Fe_3O_4$ . Для стабилизации заряда поверхности к наночастицам  $Fe_3O_4$  в аммиачной среде были добавлены ГК, что позволило в итоге получить желаемый эффект на стадии их нуклеации за счет комплексообразования между  $COOH$ - и  $OH$ -группами ГК и  $Fe_3+$  (содержание  $COOH$  и  $OH$ -групп – 4,2 и 1,1 ммоль/г, соответственно). Процесс адсорбции ГК на зародышевых частицах контролировался данными ИК-спектроскопии [19]. Физико-химическая характеристика нанокмозитов по данным рентгенофазового анализа полученных образцов магнетита до и после окисления ГК указывают на сохранение фазы магнетита в обоих случаях (рис. 1).

Размер кристаллитов полученных наночастиц, определенный по рентгенограмме, составил 9.2 нм, 6.7 нм и 5.5 нм для наночастиц  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4/ГК$  до и после окисления, соответственно. Известно, что при таких размерах магнитные наночастицы оксида железа являются суперпарамагнитными с высокой намагниченностью насыщения (92-100  $A \cdot m^2/kg$  для  $Fe_3O_4$  и 60-80  $A \cdot m^2/kg$  для  $Fe_2O_3$ ) и высокой удельной площадью поверхности (до 120  $m^2/g$ ) [20].

Более детальная идентификация фаз железа проведена с помощью мессбауэровской спектро-



**Рис. 2.** Мессбауеровские спектры образцов наночастиц  $Fe_3O_4$  и нанокомпозитов

скопии. Анализ мессбауеровских спектров подтвердил образование фазы  $Fe_2O_3$  в присутствии стабилизирующей оболочки из гуминовых компонентов –  $Fe_2O_3$ /ГК (рис. 2)

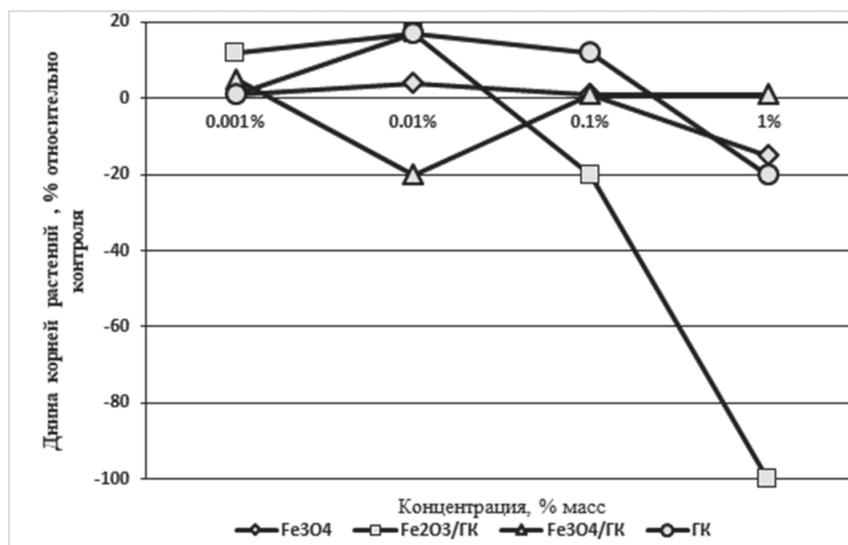
В экспериментах по биотестированию активности наночастиц  $Fe_3O_4$  и композитов  $Fe_3O_4$ /ГК и  $Fe_2O_3$ /ГК по реакциям микроводорослей и высших растений установлено, что исходные (немодифицированные гуминовыми кислотами) образцы наночастиц  $Fe_3O_4$  практически не оказывают токсическое действие в обеих тест-системах. Значения показателей флуоресценции клеток микроводорослей и длины корней не выходили на пороговое значение – 20 %-ное отклонение относительно контроля.

На рисунке 3 отражены результаты оценки развития корней проростков *S. alba*, которые свидетельствуют о том, что фитоеффект от действия всех исследуемых препаратов при концентрациях 0,001, 0,01 и 0,1 (% масс.) был слабо выражен и вызывал лишь некоторую модуляцию тест-функции в пределах допустимого уровня токсичности (20 %). Повышение концентрации до 1,0 % оказало ярко выраженное токсическое действие на растения лишь для одного препарата –  $Fe_2O_3$ /ГК, которое проявилось в полном подавлении развития корней.

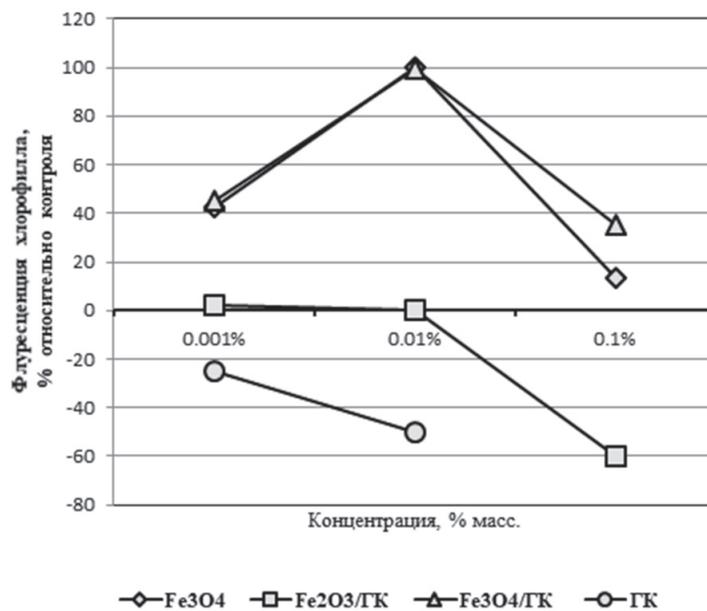
Результаты оценки изменений флуоресценции микроводорослей *S. quadricauda* в суспензии через 72 ч экспозиции с исследуемыми препаратами показаны на рисунке 4.

Следует отметить более высокую чувствительность стандартизированной культуры сценедесмус *S. quadricauda* к исследуемым препаратам по сравнению с проростками растений горчицы белой *S. alba*. Диапазон отклонений значений флуоресценции водорослей от контрольных вариантов в интервале концентраций 0,001-0,1 % масс. значительно выше, чем значений длины корней.

Из полученных данных видно, что влияние наночастиц оксидов железа, стабилизированных (функционализированных) гуминовыми кислотами – магнетита и маггемита на клетки микроводорослей различались. Если препарат магнетит  $Fe_3O_4$ /ГК как и исходный оксид железа  $Fe_3O_4$  несколько стимулировал флуоресценцию, то маггемит  $Fe_2O_3$ /ГК оказался токсичным по отношению к водорослям. Причем эта токсичность проявилась даже в большей степени, чем в экспериментах с проростками высших тест-растений. Снижение флуоресценции относительно контро-



**Рис. 3.** Влияние наночастиц оксида железа, гуминовых кислот и их композитов на развитие корней высших растений *Sinapis alba* (по оси ординат: стимуляция (+), подавление (-))



**Рис. 4.** Влияние наночастиц оксида железа, гуминовых кислот и их композитов на изменение флуоресценции суспензии клеток микроводорослей *Scenedesmus quadricauda*

ля на 60 % наблюдалось уже в пробах с концентрацией 0,1 % (масс.).

Воздействие более высоких концентраций образцов по показателю флуоресценции осложнено ввиду интенсивной окраски растворов (в частности, при 1,0 % масс.).

Обобщая результаты двух биотестов с использованием высших растений *S. alba* и микроводорослей *S. quadricauda* можно заключить, что токсичность наночастиц оксидов железа увеличивается в ряду: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> < Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК < Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ГК.

Образующийся в результате окисления наночастиц магнетита маггемит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вызывает более токсичность по сравнению с нативными наночастицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и композитом Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК. Вероятной причиной этому может быть высвобождение ионов Fe<sub>2+</sub> и генерирование активных форм кислорода при механической обработке на воздухе магнетита.

Корреляция токсичности наночастиц железа со степенью окисления в ряду препаратов: Fe<sub>0</sub> < α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематит) < γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (маггемит) < Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> отмечалась в работе Ч. Лей и соавторов [21]. Закономерности в изменении степени токсичности наночастиц разных форм железа при изучении реакции микроводоросли *Chlorella rupepedosa* авторы объясняют последствиями окислительного процесса и физического взаимодействия с клетками. В работах других авторов потенциальные механизмы токсичности наночастиц связаны с освобождением ионов металлов, более свободным проникновением в клетки и физическими деструктивными воздействиями [22-25].

Наши эксперименты с двумя биотестами показали, что в контролируемых химических условиях водные суспензии препаратов могут безопасно для биоты использоваться только в определенных концентрациях. Эффективные (действующие) концентрации исследованных препаратов для тест-культуры микроводоросли существенно ниже, чем для высших растений. Полученные результаты дают основание полагать, что в естественных условиях воздействие природного органического материала, в частности, гуминовых веществ, не приводит к снижению токсического действия наночастиц железа на живые системы.

**Заключение.** В настоящем исследовании предпринята попытка установить, является ли функционализация поверхности наночастиц магнетита гуминовыми кислотами достаточным условием стабильности наночастиц по показателям не только фазового состояния, но и биоактивности.

Экотоксикологические эксперименты позволили выявить предельные токсические концентрации нанокмппозитов в контролируемых лабораторных условиях. Исследования с использованием двух биотестов показали, что водные суспензии магнитных наночастиц и их модифицированных гуминовыми кислотами производных безопасны для биоты лишь в определенных концентрациях. Тест-культура водорослей характеризуется большей чувствительностью к исследованным препаратам, чем проростки высших растений. По отношению к микроводорослям *S. quadricauda* образцы маггемита обнаруживают

более высокую токсичность по сравнению с биотестами на *S. alba*.

В изменяющихся условиях окружающей среды, в частности, при воздействиях разных значений кислотности, метаболитов биоты, УФ излучения и других факторов, в практическом использовании

препаратов на основе наночастиц важным представляется учет изменений микроструктурных характеристик, приводящих к изменению активности нанопрепаратов по отношению к живым системам.

Данное исследование проводится в рамках гранта РФФИ № 18-33-01270.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mahmoudi, M., Hofmann, H., Rothen-Rutishauser, B., Petri-Fink, A. Assessing the in vitro and in vivo toxicity of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chemical Reviews*. 2011; 112: 2323-2338.
- Lefevre, E., Bossa, N., Wiesner, M.R., Gunsch, C.K. A review of the environmental implications of in situ remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): behavior, transport and impacts on microbial communities. *Science of the Total Environment*. 2016; 565: 889-901.
- Schwaminger S., Bauer D., Fraga-García P., Wagner F., and Berensmeier S. Oxidation of magnetite nanoparticles: impact on surface and crystal properties. *CrystEngComm*. 2017; 19: 246.
- Aruoja, S., Pokhrel, M., Sihtmäe, M., Mortimer, L., Mädler, K., Kahru, A. Toxicity of 12 metal-based nanoparticles to algae, bacteria and protozoa. *Environmental Science Nano*. 2015; 2: 630-644.
- Hotze, E.M., Phenrat, T., Lowry, G.V. Nanoparticle aggregation: challenges to understanding transport and reactivity in the environment. *Journal of Environmental Quality*. 2010; 39: 1909-1924
- Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Kim, H.J., Tilton, R.D., Lowry, G.V. Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *Journal of Nanoparticle Research*. 2008; 10: 795-814.
- Tombacz, E., Toth, I.Y., Nesztor, D., Illes, E., Hajdú, A., Szekeres, M., et al. Adsorption of organic acids on magnetite nanoparticles, pH-dependent colloidal stability and salt tolerance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013. 435: 91-96
- Sheng, A., Liu, F., Xie, N., Liu, J. Impact of proteins on aggregation kinetics and adsorption ability of hematite nanoparticles in aqueous dispersions. *Environmental Science & Technology*. 2016; 50: 2228-2235
- Jung, B., O'Carroll, D., Sleep, B. The influence of humic acid and clay content on the transport of polymer-coated iron nanoparticles through sand. *Science of the Total Environment*. 2014; 496: 155-164
- Li, W., Lee, S.S., Mittelman, A.M., Liu, D., Wu, J., Hinton, et al. Aqueous aggregation behavior of engineered superparamagnetic iron oxide nanoparticles: effects of oxidative surface aging. *Environmental Science & Technology*. 2016; 50: 12789-12798.
- Philippe, A., Schaumann, G.E. Interactions of dissolved organic matter with natural and engineered inorganic colloids: a review. *Environmental Science & Technology*. 2014; 48: 8946-8962
- Wang, H., Adeleye, A.S., Huang, Y., Li, F., Keller, A.A. Heteroaggregation of nanoparticles with biocolloids and geocolloids. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015; 226: 24-36
- Pomogailo AD, Kydralievа KA, Zaripova AA, Muratov VS, Dzhardimalieva GI, Pomogailo SI, et al. Magnetoactive humic-based nanocomposites. *Macromolecular Symposia*. 2011; 304: 18-23.
- Guidance on sample preparation and dosimetry for the safety testing of manufactured nanomaterials. OECD Environment, Health and Safety Publications Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials. 2012, 36: 1-93.
- Persoone G. Recent new microbioassays for cost-effective toxicity monitoring: the Rapidtoxkit. 12th International Symposium on Toxicity Assessment, Brno, Czech Republic, 2005. 112.
- MicroBio Test Inc. Belgium. <http://www.microbiotests.be> (доступно на 7 февраля 2016)
- Ministry of Natural Resources and Environment of the Russian Federation. Russian Federation. <http://www.mnr.gov.ru> (доступно на 7 февраля 2016)
- Терехова В.А., Воронина Л.П., Гершкович Д.М., Ипатова В.И., Исакова Е.Ф., Котелевцев С.В., и др. Биотест-системы для задач экологического контроля: Методические рекомендации по практическому использованию стандартизованных тест-культур. М., Доброе слово. 2014.
- Kydralievа KA, Dzhardimalieva GI, Yurishcheva AA, Jorobekova SJ. Nanoparticles of magnetite in polymer matrices: synthesis and properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2016; 26: 1212-1220.
- Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003. 664
- Lei C, Sun Y, Tsang D., Lin D., Environmental transformations and ecological effects of iron-based nanoparticles. *Environmental Pollution* 2017; 232: 1-21
- Chen P.J., Tan S.W., Wu W.L. Stabilization or oxidation of nanoscale zerovalent iron at environmentally relevant exposure changes bioavailability and toxicity in medaka fish. *Environmental Science & Technology*. 2012; 46: 8431-8439.
- Keenan, C.R., Goth-Goldstein, R., Lucas, D., Sedlak, D.L. Oxidative stress induced by zero-valent iron nanoparticles and Fe(II) in human bronchial epithelial cells. *Environmental Science & Technology*. 2009; 43: 4555-4560.
- Lewinski, N., Colvin, V., Drezek, R. Cytotoxicity of nanoparticles. *Small*. 2008; 4: 26-49.
- Xie, Y.K., Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Jiang, Z., Zhang, C., et al. The interactions between nanoscale zero-valent iron and microbes in the subsurface environment: a review. *Journal of Hazard. Materials*. 2017; 321: 390-407.
- matrices: synthesis and properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2016; 26: 1212-1220.
- Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003. 664
- Lei C, Sun Y, Tsang D., Lin D., Environmental transformations and ecological effects of iron-based nanoparticles. *Environmental Pollution* 2017; 232: 1-21
- Chen P.J., Tan S.W., Wu W.L. Stabilization or oxidation of nanoscale zerovalent iron at environmentally relevant exposure changes bioavailability and toxicity in medaka fish. *Environmental Science & Technology*. 2012; 46: 8431-8439.
- Keenan, C.R., Goth-Goldstein, R., Lucas, D., Sedlak, D.L. Oxidative stress induced by zero-valent iron nanoparticles and Fe(II) in human bronchial epithelial cells. *Environmental Science & Technology*. 2009; 43: 4555-4560.
- Lewinski, N., Colvin, V., Drezek, R. Cytotoxicity of nanoparticles. *Small*. 2008; 4: 26-49.
- Xie, Y.K., Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Jiang, Z., Zhang, C., et al. The interactions between nanoscale zero-valent iron and microbes in the subsurface environment: a review. *Journal of Hazard. Materials*. 2017; 321: 390-407.

## REFERENCES:

- Mahmoudi, M., Hofmann, H., Rothen-Rutishauser, B., Petri-Fink, A. Assessing the in vitro and in vivo toxicity of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chemical Reviews*. 2011; 112: 2323-2338.
- Lefevre, E., Bossa, N., Wiesner, M.R., Gunsch, C.K. A review of the environmental implications of in situ remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): behavior, transport and impacts on microbial communities. *Science of the Total Environment*. 2016; 565: 889-901.
- Schwaminger S., Bauer D., Fraga-García P., Wagner F., and Berensmeier S. Oxidation of magnetite nanoparticles: impact on surface and crystal properties. *CrystEngComm*. 2017; 19: 246.
- Aruoja, S., Pokhrel, M., Sihtmäe, M., Mortimer, L., Mädler, K., Kahru, A. Toxicity of 12 metal-based nanoparticles to algae, bacteria and protozoa. *Environmental Science Nano*. 2015; 2: 630-644.
- Hotze, E.M., Phenrat, T., Lowry, G.V. Nanoparticle aggregation: challenges to understanding transport and reactivity in the environment. *Journal of Environmental Quality*. 2010; 39: 1909-1924
- Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Kim, H.J., Tilton, R.D., Lowry, G.V. Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *Journal of Nanoparticle Research*. 2008; 10: 795-814.
- Tombacz, E., Toth, I.Y., Nesztor, D., Illes, E., Hajdú, A., Szekeres, M., et al. Adsorption of organic acids on magnetite nanoparticles, pH-dependent colloidal stability and salt tolerance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013. 435: 91-96
- Sheng, A., Liu, F., Xie, N., Liu, J. Impact of proteins on aggregation kinetics and adsorption ability of hematite nanoparticles in aqueous dispersions. *Environmental Science & Technology*. 2016; 50: 2228-2235
- Jung, B., O'Carroll, D., Sleep, B. The influence of humic acid and clay content on the transport of polymer-coated iron nanoparticles through sand. *Science of the Total Environment*. 2014; 496: 155-164
- Li, W., Lee, S.S., Mittelman, A.M., Liu, D., Wu, J., Hinton, et al. Aqueous aggregation behavior of engineered superparamagnetic iron oxide nanoparticles: effects of oxidative surface aging. *Environmental Science & Technology*. 2016; 50: 12789-12798.
- Philippe, A., Schaumann, G.E. Interactions of dissolved organic matter with natural and engineered inorganic colloids: a review. *Environmental Science & Technology*. 2014; 48: 8946-8962
- Wang, H., Adeleye, A.S., Huang, Y., Li, F., Keller, A.A. Heteroaggregation of nanoparticles with biocolloids and geocolloids. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015; 226: 24-36
- Pomogailo AD, Kydralievа KA, Zaripova AA, Muratov VS, Dzhardimalieva GI, Pomogailo SI, et al. Magnetoactive humic-based nanocomposites. *Macromolecular Symposia*. 2011; 304: 18-23.
- Guidance on sample preparation and dosimetry for the safety testing of manufactured nanomaterials. OECD Environment, Health and Safety Publications Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials. 2012, 36: 1-93.
- Persoone G. Recent new microbioassays for cost-effective toxicity monitoring: the Rapidtoxkit. 12th International Symposium on Toxicity Assessment, Brno, Czech Republic, 2005. 112.
- MicroBio Test Inc. Belgium. Available at <http://www.microbiotests.be> (Accessed 2016 February 7)
- Ministry of Natural Resources and Environment of the Russian Federation. Russian Federation. Available at: <http://www.mnr.gov.ru> (Accessed 2016 February 7)
- Terekhova V.A., Voronina L.P., Gershkovich D.M., Ipatova V.I., Isakova E.F., Kotelevcev S.V., et al. Biotest systems for environmental control tasks: Guidelines for the practical use of standardized test cultures. M., Dobroe slovo. 2014. (in Russian)
- Kydralievа KA, Dzhardimalieva GI, Yurishcheva AA, Jorobekova SJ. Nanoparticles of magnetite in polymer

L.S. Bondarenko<sup>1</sup>, P.V. Uchanov<sup>2</sup>, N.G. Chistyakova<sup>3</sup>, V.A. Terekhova<sup>3,4</sup>, K.A. Kydraliev<sup>1,3</sup>

### INFLUENCE OF HUMIC ACIDS ON THE MODIFICATION OF THE BIOACTIVITY OF MAGNETIC NANOPARTICLES

<sup>1</sup>Moscow Aviation Institute, National Research University, Ministry of Science and Higher Education, 125993, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Sciences, 119071, Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup>Lomonosov Moscow State University, Ministry of Science and Higher Education, 119992, Moscow, Russian Federation

<sup>4</sup>Plekhanov Russian University of Economics, Ministry of Science and Higher Education, 117997, Moscow, Russian Federation

The influence of iron-based magnetic nanomaterials on living systems — photosynthetic plants — have been studied in standardized test systems. The effects of magnetite and maghemite nanoparticles after stabilization of their surface with humic acids by the reactions of microalgae *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb. and sprouts of seeds of higher plants - white mustard *Sinapis alba* L. — have been compared. The dynamics of growth test functions have been evaluated by changing the fluorescence of chlorophyll in a suspension of microalgae and by changing the length of the roots of seed seedlings during incubation with the studied drugs relative to the control variants (without drugs). It has been found that the treatment with humic acids sufficient for the stability of iron nanoparticles in terms of the phase state does not reduce the toxicity of maghemite in both test systems. Possible mechanisms for changing the ecotoxicity of synthesized magnetic iron nanopreparations in interaction with living systems in their growth environment are discussed.

**Keywords:** *nanomaterials, stabilization, humic acids, ecotoxicity, biotesting.*

Quote: L.S. Bondarenko, P.V. Uchanov, N.G. Chistyakova, V.A. Terekhova, K.A. Kydraliev. Influence of humic acids on the modification of the bioactivity of magnetic nanoparticles. *Toxicological Review*. 2020; 1: 54-60.

Материал поступил в редакцию 19.07.2019 г.

