

Nano-fémoxidok kulcsfontosságú talajállat csoportokra gyakorolt hatásainak áttekintése

KISS LOLA VIRÁG^{1*}, BOROS GERGELY^{1,2,3}, SERES ANIKÓ¹ és NAGY PÉTER ISTVÁN¹

¹Szent István Egyetem, Állattani és Állatökológiai Tanszék, 2100 Gödöllő, Páter K. u. 1.

*E-mail: lolavirag.kiss@gmail.com

²MTA Ökológiai Kutatóközpont, Ökológiai és Botanikai Kutatóintézet, 2163 Vácátót, Alkotmány u. 2–4.

³MTA Ökológiai Kutatóközpont, GINOP Fenntartható Ökoszisztémák Kutatócsoport, 8237 Tihany, Klebelsberg K. u. 3.

Összefoglalás. A nanoszemcseméretű fém-oxidok kibocsájtása világviszonylatban egyre növekszik. Közvetve és közvetlenül is bekerülhetnek a talajba, ezáltal megnövekedhet az ott élő talajállat csoportokra kifejtett kockázatuk is. Bár jelenleg a különböző fajokon mért akut toxicitási határértékeket nem érik el a (modellek alapján számolt) környezeti koncentrációk, ezek az anyagok így is kifejthetnek hosszú távú káros hatásokat, továbbá bioakkumulációra és biomagnifikációra is képesek. Emellett idővel ezen anyagok környezeti koncentrációja előreláthatólag növekszik majd. Az összegyűjtött tanulmányok többsége már nem csak a letális hatások felderítésével, hanem érzékenyebb – környezeti-
leg relevánsabb koncentrációk által kiváltott – végpontokkal is foglalkozik. Ezek a kísérletek jobban rá tudnak mutatni a nano-fémoxidok összetett hatásaira, amelyeket a környezetbe kerülve fejthetnek ki az élő rendszerekre. Továbbá jó iránynak tartjuk az egyedi hatásokon felüli, populációs szintű válaszok vizsgálatát is. Összesen 91 db tudományos munkát hivatkozunk ebben az összefoglaló dolgozatban, ebből 80 db foglalkozik konkrétan egyes nano-fémoxidok különböző talajállat csoportokra kifejtett hatásaival. A témában a legelső cikket 2006-ban publikálták. A vizsgálatok nagy része toxicitásbeli különbséget mutatott ki a nano- (1–100 nm) és a nagyszemcsés (>100 nm) fém-oxidok között, és a legtöbb esetben a kisebb szemcseméretűek bizonyultak toxikusabbnak. Ennek a pontos mechanizmusát viszont általában nem vizsgálják. Arról is kevés cikk számol be, hogy a mesterségesen előállított nano-fémoxidok viselkedése mennyiben tér el a természetes nano-fémoxidokétól, így kevésbé tudjuk megismerni a sorsukat a talajban. Fontos lenne speciálisan nano-mérettartományhoz kifejlesztett vizsgálati módszerek kidolgozása, mind a kémiai és fizikai tulajdonságok, mind a biológia hatások felderítésére.

Kulcsszavak: nano-fémoxid, talajállat, nanoökotoxikológia.

Elfogadva: 2019.09.26.

Elektronikusan megjelent: 2019.12.10.

Bevezetés

Talajfauna szerkezete, szolgáltatásai

A talajállatok aktívan vesznek részt a talaj jellemzőinek kialakításában, befolyásolják a talajok fizikai és kémiai tulajdonságait. Fontos szerepet játszanak a tápanyagok körforgalmában, a mineralizációban, a talajok strukturális változásaiban, a biotikus szabályozásban és a detoxifikációban is (BAKONYI et al. 2009, LAVELLE 2002). A talajállatokat csoportosíthatjuk funkció (lebontó, ragadozó, parazita) vagy a talajban töltött idő szerint (pl. permanensen vagy csak időszakosan otthonuk a talaj), illetve annak alapján, hogy mely talajréteg az élőhelyük (pl. aljnövényzet, talajfelszín vagy felsőbb talajrétegek). Testátmérőjük alapján mikro-, mezo- és makrofaunáról beszélhetünk. A mikrofaunához tartozó állatok (pl. állati egysejtűek, fonálférgék, kerekese férgek, medveállatkák) főképp a szerves és szervesetlen anyagok feltárásában, a mikrobiális biomassa szabályozásában, a nitrogén/szén körforgalomban töltenek be fontos szerepet. Emellett jelentős tápanyagbázist biztosítanak a mezo- és makrofauna ragadozóállományának, valamint egyes toxikus anyagok lebontásában is részt vesznek. A mezofauna a mikroorganizmusok szelektív fogyasztása révén fontos szabályozó szerepet tölt be, például az ide tartozó ugróvillások szelektíven fogyasztják a gomba és baktérium populációkat, mely által közvetett befolyásuk van a lebontó folyamatokra. Ezen felül a humifikációban is szerepük lehet, mivel a nagy mennyiségű ürüléktermeléssel táptalajt biztosíthatnak a lebontó szervezeteknek. Az ugróvillásoknak emellett szerepük van a mikorrhiza gombák terjesztésében (SERES & BAKONYI 2002, SERES et al. 2003) és jelentősek, mint a talajfauna ragadozóinak táplálékbazisa. A makrofauna tagjai az úgynevezett „talajmérnökök”. Ezek végzik a talaj aggregátumok képzését, befolyásolják a talaj levegőellátását, aprózódását és fontos szerepet tölthetnek be ragadozó szervezetként is. A gyűrűsférgék jelentősen befolyásolják a talaj minőségét, forgatják, keverik a talajt. Ürülékük sok tápanyagforrást tartalmazhat a növények vagy a mikroflóra tagjai számára.

Nano szemcseméretű fénoxidok a talajban

A talajban a nano-fémoxidok hatása megváltozhat a föld feletti vagy vizes közegekhez képest. Ennek oka a talaj teljesen eltérő fizikai és kémiai struktúrája és komplexitása (BAKONYI et al. 2009). A talajba került nano-fémoxidok jelentősen átalakulhatnak (pórusvízben oldódhatnak, talajszemcséhez kötődhetnek, szerves anyagokkal reakcióba léphetnek), amelyek által megváltozhat a biológiai elérhetőségük, toxicitásuk. A nano-fémoxidok toxikus hatásait befolyásolhatja a talaj típusa (pH, szerves anyag tartalom, szerves komplexek, szabad ionok, stb.), az adott anyag fizikai és kémiai tulajdonságai, de a terhelésnek kitett populáció, illetve egyed érzékenysége is.

A nano-mérettartományban az anyagok kémiai és fizikai tulajdonságai megváltoznak, megnő az anyagok biológiai elérhetősége és ezáltal növekedhet a toxicitása is. A nano-fémoxidok alapvető tulajdonságait, tesztelési nehézségeit és a fém-oxidok típusait már ismertettük előző összefoglaló cikkünkben (KISS et al. 2016). Bár méretükből adódóan átjuthatnak a talajpórusokon, nagy eséllyel kötődhetnek a talajszemcsékhez, agglomeráció (visz-

szafordítható) vagy aggregáció (nem visszafordítható) következhet be a részecskék között és ezáltal csökkenhet a biológiai elérhetőségük (DUNPHY GUZMAN et al. 2006, BAALOUSHA et al. 2009, SOKOLOV et al. 2015). A nano-fémoxidok megváltoztathatják a talajszemcsék felületét, így felmerülhet egyéb talajszennyezések mobilizálásának kockázata is (RAJPUT et al. 2018). Emellett különböző abiotikus és biotikus folyamatok által a talajvízbe oldódva bejuthatnak folyók vagy tavak vízkészleteibe is (BOXALL et al. 2007). A transzportfolyamatokat és a toxicitást erősen befolyásolhatja a talaj pH értéke (DUNPHY GUZMAN et al. 2006, RAJPUT et al. 2018). A nano-fémoxidok sorsát a talajban leginkább akkor tudjuk megérteni, ha összevetjük a már ismert természetes kolloidok viselkedésével. A porózus közegben történő mozgás három folyamattal írható le: i) mennyire akadályozza maga a közeg a szemcsék mozgását, ii) a gravitáció okán történő szedimentáció mennyisége, összevetve a szétterüléssel járó Brown-mozgással és iii) a lerakódás. Ugyanakkor nincsenek arra vonatkozó információink, hogy a mesterségesen előállított nano-fémoxidok viselkedése mennyiben tér el a természetes kolloidokétól (BOXALL et al. 2007, BAALOUSHA et al. 2009). GARNER et al. (2017) az általuk kifejlesztett nanoFate modell alapján kijelentették, hogy még a legjobban oldódó nano-fémoxidok is képesek a bioakkumulációra a talajban, ezáltal toxikussá válhatnak. Ez főként igaz a magas kibocsájtási rátával rendelkező ZnO és TiO₂ nano-fémoxidokra. Egyes vizsgálatok kimutatták, hogy a talajba jutó nano-fémoxidok bejuthatnak a táplálékláncokba (BOXALL et al. 2007, BIGORGNE et al. 2011, PAPPAS et al. 2017) és biomagnifikáció is lehetséges (YEO et al. 2013, HOU et al. 2013). Más vizsgálatok szerint a táplálékláncban történő akkumuláció nagyon alacsony (GOGOS et al. 2016). TOURINHO et al. (2012) és MCKEE & FILSER (2016) egy-egy összefoglaló cikkben gyűjtötték össze az éppen aktuális adatokat a talajba jutó és az ottani életközösségekre ható nanoanyagokról, köztük a nano-fémoxidokról is. A vizsgálati háttérmodszerek fejlődését a két cikk megjelenése közötti időszakban már az is mutatja, hogy míg TOURINHO et al. (2012) azt tapasztalták, hogy kevés vizsgálat során van megfelelő analitikai karakterizáció az anyagoknál, addig MCKEE & FILSER (2016) munkájába már csak korrekt analitikai adatokat tartalmazó vizsgálatokat foglalták be és így is nagy mennyiségű adatot tudtak összegyűjteni.

Anyag és módszer

A cikk-gyűjtés módszertana

Az összefoglaló cikkünkhöz megfelelő publikációk kereséséhez a saját adatbázisunkat és amellet a Google Scholar, ScienceDirect, ResearchGate oldalt és a Mendeley oldal aktuális ajánlásait használtuk. A keresést a 2018. január és a 2019. február közötti időszakban végeztük. Keresőszavaink a nano, nano-fémoxid, talajállat, cink-oxid, titán-dioxid, réz-oxid, cérium-oxid, alumínium-oxid, szilícium-oxid, cirkónium-oxid, állati egysejtűek, fonálféreg, ugróvillás, ászkarák, televényféreg, földigiliszta (a taxonok angol és/vagy latin neveit használtuk), valamint a felsorolt nano-fémoxidok és talajállat csoportok összes páros kombinációja (pl. „cink-oxid + fonálféreg”, „cink-oxid + ugróvillás”, stb.) volt. A talált publikációk összefoglalójának elolvasása után választottuk ki a számunkra fontosakat. A cikkek elolvasását követően az azokban hivatkozott, további munkáknál is megvizsgáltuk, hogy azok mennyire relevánsak témánk/a terület szempontjából. Minőségi szelektálást is beépítettünk

a gyűjtési módszerbe: csak a megfelelően karakterizált (részecskeméret, kémiai tulajdonságok) anyagokkal foglalkozó és bizonyos kritériumoknak (legalább egy pozitív kontroll használata, megfelelő minta előkészítés, ismétlésszám, teszt idő) megfelelő módszert használó munkákat választottuk ki. Emellett csak az ökotoxikológiai megközelítésű cikkeket válogattuk be. A közölt táblázatokba csak azokat a publikációkat foglaltuk bele, amelyekben megtalálhatóak voltak a táblázat összetételéhez elengedhetetlen adatok. Amelyik cikk nem szerepel a táblázatban, ott a szemcseméretet a szövegben közöltük.

Munkánkban a következő rövidítéseket alkalmazzuk:

n – nano; Zn – cink; ZnO – cink-oxid; ZnSO₄ – cink-szulfát; TiO₂ – titán-dioxid; CuO – réz-oxid; CeO₂ – cérium-oxid; Al₂O₃ – alumínium-oxid; SiO₂ – szilícium-oxid; ZrO₂ – cirkónium-oxid; TiSiO₄ – titán-ortoszilikát; LC₅₀ – 50 %-os mortalitást okozó koncentráció; EC₅₀ – 50 %-ban hatásos koncentráció; PEC: előre jelzett környezeti koncentráció.

Fém-oxidok hatása kulcsfontosságú talajállat csoportokra

Fém-oxidok hatásai talajban élő egysejtűekre

Biológiai és ökotoxikológiai vizsgálatokban az állati egysejtűek köréből leginkább a *Tetrahymena thermophila* (Ciliophora: Oligohymenophorea) fajt használják tesztállatként. Könnyen, sokat lehet belőlük szaporítani, mind a makro- és a mikronukleuszukat lehet egyénileg kezelni (pl.: törlés, megváltoztatás, gének hozzáadása) és magasan fejlett emésztőrendszerük van a nano- és a mikro-skálába tartozó részecskék bekebelezésére. MORTIMER et al. (2010) a nZnO és nCuO *T. thermophila* csillós egysejtű fajra kifejtett hatásait vizsgálták. Ez a faj jóval érzékenyebbnek bizonyult a nZnO-ra, mint a nCuO-ra fluoreszcencia teszt esetében (1. táblázat). A ZnO-nál nem volt különbség a nano és a nagyszemcsés toxicitása között, viszont a CuO szemcseméret függő toxicitást mutatott: a nano több mint tízszer toxikusabbnak bizonyult a nagyszemcsés CuO-nál. További vizsgálataik során a nagyszemcsés CuO-hoz képest magasabb reaktív oxigéngyök képződést tapasztaltak a nCuO esetében (MORTIMER et al. 2011). MORTIMER et al. (2011) kísérleteire alapozva dolgozott ARUOJA et al. (2015), akik munkájuk során 12 féle nanoanyagot teszteltek a *T. thermophila* protozoa fajon, ezekből 4 nano-fémoxidra tudtak EC₅₀ értéket számolni, a többi nem mutatott toxikus aktivitást a tesztelt koncentrációtartományban. A nZnO és nCuO anyagoknál már 1-2 mg/l koncentrációban jól látható volt a toxicitás. BONDARENKO et al. (2013) összefoglaló cikkükben több kísérlet eredményét átlagolva határoztak meg LC₅₀ értékeket. Ők is alátámasztották a talált adatok alapján, hogy az állati egysejtűek érzékenyebbek a nZnO-ra, mint a nCuO-ra. ZHANG et al. (2016) 14 különböző állati egysejtű faj érzékenységét vizsgálták a nCeO₂-ra. A nano-fémoxid magasabb toxikus hatást mutatott, mint a nagyszemcsés megfelelője mindegyik tesztelt fajnál (1. táblázat). PENG et al. (2017) a nCeO₂ (25 nm) fajok közötti interakciót befolyásoló hatását tesztelték le. Három csillós fajjal végeztek kísérleteket, a *Loxoccephalus* sp., a *Paramecium aurelia* és a *Tetrahymena pyriformis* fajt használták fel különböző mikrokozmosz vizsgálatokban. A nCeO₂ hozzáadásának hatására szignifikánsan csökkent a fajok növekedési rátája és megváltoztak az dominanciaviszonyok a fajok között, másképp reagáltak a nano-fémoxidra, mint amikor önállóan tesztelték őket. A bemutatott eredmények alapján a talajban gyakori egysejtűek jó modellállatok lehetnek a nanoökotoxikológiában.

1. táblázat. Különböző szemcseméretű fém-oxidok fizikai és kémiai tulajdonságai, valamint toxicitása a *Tetrahymena thermophila* protozoa fajra. *F: fluoreszcencia teszt, A: ATP teszt, M: más teszt típus; **LC50, EC50: mg/l.

Table 1. The physical and chemical properties and toxic effects of different particle sized metal oxides on *Tetrahymena thermophila*. *F: fluorescens test, A: ATP test, M: other test-type; **LC50, EC50: mg/l.

Anyag / Test material	Anyag származása / Origin of the material	Részecske nagyság / Particle size [nm]	Vizsgálati idő / Test duration	Hatás* / Results* (EC/LC ₅₀ **)	Referencia / Reference
ZnO	Sigma-Aldrich	50–70	4 óra	F: 4,3 A: 5	MORTIMER et al. 2010
			24 óra	F: 6,8 A: 8,3	
	9 különböző LC ₅₀ átlaga (review)			11,7	BONDARENKO et al. 2013
	kémiai úton előállított	8–21	24 óra	A: 1,8	ARUOJA et al. 2015
CuO	Sigma-Aldrich	30	4 óra	F: 127 A: 129	MORTIMER et al. 2010
			24 óra	F: 97,9 A: 101	
	6 különböző LC ₅₀ átlaga (review)			124	BONDARENKO et al. 2013
	kémiai úton előállított	8–21	24 óra	A: 2	ARUOJA et al. 2015
Fe ₃ O ₄	kémiai úton előállított	8–21	24 óra	A: 26	ARUOJA et al. 2015
TiO ₂			A: 53		
CeO ₂	Sigma-Aldrich	115	24 óra	M: 939,72	ZHANG et al. 2016
			48 óra	M: 370,68	

Fémoxidok hatásai talajban élő fonálférgekre

A fonálférgekkel (Nematoda) több mint négy évtizede dolgoznak laboratóriumi vizsgálatokban. Nagyrészt szabadon élő, baktériumfogyasztó fajokat használnak tesztállatként, de egyes esetekben növénykártévő és ragadozó fajokkal is végeztek vizsgálatokat. Az ökotoxikológiai és genetikai kísérletekben főképp a Rhabditida rendbe tartozó *Panagrellus* fajok és a *Caenorhabditis elegans* az elterjedt modellállat (HÖSS & WILLIAMS 2009). Több szabvány módszer is létezik a szennyvíz, az üledék és a talaj tesztelésére a fonálférgek felhasználásával (pl.: ISO 10872:2010, ASTM E2172-01:2001). Előnyük, hogy érzékenyen és más talajállatoknál rövidebb idő alatt reagálnak a különböző szennyezőanyagokra (HÖSS & WILLIAMS 2009). A fémoxidok vizsgálatokor főként a *C. elegans* fajra vonatkozóan találunk adatokat és nagyrészt a nZnO és nTiO₂ hatását vizsgálták.

2. táblázat. Különböző szemcseméretű fém-oxidok fizikai és kémiai tulajdonságai, valamint toxicitása a fonálférgekre. **TO*: talajoldat, *ÉA*: élelmiszer adalékanyag; ***TNF*: természetes napfény, *MLF*: mesterséges laboratóriumi fény, *Össz.*: a TNF és a MLF 24 órás értékeinek együttes LC₅₀ értéke *S*: sötét; *n.h.*: nincs hatás, *mort.*: mortalitás; **LC50, EC50: mg/l.

Table 2. The physical and chemical properties and toxic effects of different particle sized metal oxides on different nematode species. **TO*: soil solution, *ÉA*: food additive; ***TNF*: natural sunlight, *MLF*: artificial laboratory light, *Össz.*: summary of the TNF and MLF 24 h LC₅₀ values, *S*: dark; *n.h.*: no effect, *mort.*: mortality; **LC50, EC50: mg/l.

Teszt faj / Test species	Anyag* / Test material*	Anyag származása / Origin of the material	Részecske nagyság / Particle size [nm]	Vizsgálati idő / Test duration	Hatás** / Results** (LC ₅₀ /EC ₅₀)	Refe- rencia / Refer- ence
<i>Caenorhabditis elegans</i>	ZnO	Hongchen M. S.&T. co.	20	24 óra	81,6	WANG et al. 2009
<i>Caenorhabditis elegans</i>	ZnO	Alfa-Aesar	60±25	2 óra 24 óra	TNF: 38 MLF: n.h Össz.: 17 S: n.h.	MA et al. 2011
<i>Xiphinema vuittenezi</i>	ZnO	Sigma- Aldrich	177,35±12	24 óra	5: 87,5 ± 9,6 % mort.	SÁVOLY et al. 2016
<i>Panagrellus redivivus</i>	ZnO	US Rese- arch	59±31 174±138	24 óra	0,65 0,40	KISS et al. 2018
	ZnO+TO	Nanomateri- als, Inc.	59±31 174±138	48 óra	3645,3 785,1	

2. táblázat. (Folytatás)

Table 2. (Continued)

Teszt faj / Test species	Anyag* / Test material*	Anyag származása / Origin of the material	Részecske nagyság / Particle size [nm]	Vizsgálati idő / Test duration	Hatás** / Results** (LC ₅₀ /EC ₅₀)	Refe- rencia / Refer- ence
<i>Xiphinema vuittenezi</i>	ZnO	University of Szeged, Department of Applied and Env. Chem.	25,08± 9,92	24 óra	3,34	HRÁCS et al. 2018
<i>Panagrellus redivivus</i>			1,63			
<i>Xiphinema vuittenezi</i>			220,92± 124,25		2,38	
<i>Panagrellus redivivus</i>			57,77			
	TiO ₂	Hongchen M. S.&T. co.	50	24 óra	79,9	WANG et al. 2009
<i>Caenorhabditis elegans</i>	TiO ₂	Sigma- Aldrich	7	24 óra	70±1,4	ROH et al. 2010
			20		90	
	Al ₂ O ₃	Hongchen M. S.&T. co	60	24 óra	81,6	WANG et al. 2009
<i>Caenorhabditis elegans</i>	ÉA TiO ₂	Sensient®, Milwaukee, USA	149 (53–308)	3 óra UV 21 óra sötét	6,55	MA et al. 2018
	TiO ₂	Evonik Degussa	26(11–52)		6	
		Fisher Scientific	129 (64–259)		10: < 20 % mort.	

WANG et al. (2009) és KHARE et al. (2011) kísérleteiben erősen toxikusnak bizonyult a nZnO a *C. elegans* fajra. WANG et al. (2009) kísérletében a nagyszemcsés és a nano ZnO toxicitása között nem találtak számottevő különbséget (2. táblázat). KHARE et al. (2011) két szemcseméretet is vizsgáltak, közülük a kisebb szemcseméretű anyag volt toxikusabb. Mindkét vizsgálatnál azt állapították meg, hogy a nZnO részecskékből kioldódó cink ion játszott szerepet a toxikus hatás kiváltásában. MA et al. (2011) a ZnO nanorészecskék fototoxicitását vizsgálták. Kísérleteik során természetes és mesterséges fénynek tették ki a nZnO-dal és nagyszemcsés ZnO-dal kezelt *C. elegans* fonálféreg fajt. A természetes fény hatására már 2 órás expozíciós idő alatt erősen megnövekedett a mortalitás, viszont a mes-

terséges fényenél nem tapasztaltak ennyi idő alatt toxikus hatást. A nZnO volt a toxikusabb a két anyag közül, habár mind a nZnO, mind a nagyszemcsés ZnO hasonló méretűvé aggregálódott, ami arra enged következtetni, hogy a toxicitás inkább az eredeti szemcsemérettől függ és nem az aggregátumoktól. Sőtétben egyik anyagnál sem tapasztaltak hatást. Előző vizsgálataink során egy másik bakterivor fonálféreg fajjal (*Panagrellus redivivus*) dolgoztunk (KISS et al. 2018). Ennél a kísérletnél már a legalacsonyabb koncentrációban is szignifikáns mortalitást tapasztaltunk. A nagyszemcsés ZnO és a nZnO hatása között – hasonlóan WANG et al. (2009) kísérletéhez – itt sem volt különbség (KISS et al. 2015). SÁVOLY et al. (2016) a növényi kártevő *Xiphinema vuittenezi* (Nematoda: Dorylaimida) fajon tesztelték a nZnO-ot. Vizsgálataik fő célja a kioldódott ionok és a nano tulajdonságokból eredő Zn felvétel és toxicitás összehasonlítása volt, ezért a nagyszemcsés és a nZnO mellett ZnSO₄ oldattal is kezelték az állatokat. Tesztjeik alapján a nagyszemcsés és a nano szerkezetű ZnO esetében szignifikánsan magasabb volt a Zn felvétel, mint a ZnSO₄ oldatnál. A környezetileg relevánsabb teszt módszer kifejlesztéséhez nem csak Milli-Q vizes oldatból, hanem talajoldatos keverékből is megvizsgálták a Zn felvételt. Ebben az esetben szignifikánsan kisebb volt a felvétel, mint a talajoldat nélküli tesztrendszerben. Legkevesbé toxikusnak a nagyszemcsés anyag bizonyult, így azt a következtetést vonták le, hogy a nZnO toxicitása a kioldódott ionok és a nano tulajdonságokból eredő toxikus hatások összességén alapul. Saját korábbi vizsgálataink alátámasztják a tesztközeg hatását a toxicitásra, hasonlóan talajoldatot felhasználva szignifikánsan csökkentettük a nZnO toxicitását *Panagrellus redivivus* faj esetében a Milli-Q vizes oldatban végzett kísérletünkhöz képest (KISS et al. 2018). HRÁCS et al. (2018) két különböző táplálkozási stratégiájú fonálféreg érzékenységét vizsgálták nano és nagyszemcsés ZnO-ra (2. táblázat). Emellett az állatok Zn felvételét is mérték. A részecskeméret sem a toxicitást, sem a Zn felvételt nem befolyásolta a *P. redivivus* esetében, ezzel ellentétben a *X. vuittenezi* faj érzékenyebben reagált a nZnO-ra, ugyanakkor a Zn felvétel mennyiségében itt sem volt különbség.

A nTiO₂ hatását a *C. elegans* fajra számos kísérletben vizsgálták. ROH et al. (2010) kísérletük során a génexpresszió, a növekedés, a termékenység és a túlélés végpontokat vizsgálták. Két különböző szemcseméretű nTiO₂ hatását hasonlították össze. A kisebb szemcseméretű nTiO₂-nál a *cyp3502* gén expressziójának növekedését, csökkent termékenységet és túlélést tapasztaltak. A kisebb részecskeméret toxikusabbnak bizonyult. KAHERE et al. (2011) is hasonló eredményt értek el, az ő kísérletükben is a kisebb szemcseméret volt toxikusabb (<25 nm, <100 nm). A <100 nm részecskenyagynál egyáltalán nem tapasztaltak toxikus hatást. WANG et al. (2009) a nano és a nagyszemcsés TiO₂ hatását mérték össze, amelyek közül a nano mérettartományba eső volt toxikusabb. MA et al. (2018) az élelmiszer adalékanyagként és színezőanyagként használt nTiO₂ lehetséges fototoxikus hatásait derítették fel. Fontosnak találták ennek az anyagnak a tesztelését, mivel étel adalékanyagként nagy mennyiségű felhasználás jellemző, emellett magas a természetes vízkészletekbe kerülésük kockázata is. Adalékként használt (élelmiszer adalék; food additive: f-TiO₂), nagyszemcsés (b-TiO₂) és nano TiO₂ (n-TiO₂) toxicitását hasonlították össze (2. táblázat). A n-TiO₂-nak volt a legerősebb toxikus hatása, viszont mindhárom anyag befolyásolta a fonálféreg túlélését és bélcsatornában történő akkumulációt is felfedeztek ezeknél az anyagoknál. A nTiO₂ tesztelésénél nem csak a részecskeméret, hanem a morfológia is befolyásolhatja a toxicitást. IANNARELLI et al. (2016) vizsgálataiban rúd (108 ± 47 nm), bipiramidális (50 ± 9 nm) és nagyjából gömb alakú (<25 nm) nTiO₂ részecskék hatását és a

szervezetben történő eloszlását vizsgálták a *C. elegans* fajon. A rúd alak bizonyult a legtoxikusabbnak. A TiO_2 esetében a kristályszerkezet is befolyásolhatja az okozott hatásokat. ROCHELEAU et al. (2014) kísérletében az anatóz kristályrendszer inkább a metabolikus utakra, míg a rutil kristályrendszer a fejlődési folyamatokra volt nagyobb hatással. Más kísérletek azzal foglalkoztak, hogy mi a sorsa a nTiO_2 -nak a természetben, degradálódik-e, mennyire válik felvehetővé a talajflóra és-fauna számára és milyen ökotoxikológiai hatásai vannak. YEO et al. (2013) a rizsföldeken található életközösségek fajainak mikrokozmoszban történő tesztelésével végeztek vizsgálatokat, hogy többet megtudjanak a TiO_2 bioakkumulációjáról. Kétféle anyagot teszteltek: TiO_2 nanorészecskéket (5–10 nm) és nanocsöveket (9 nm). Nulla, 7 és 17 nap után mértek titán-koncentrációt a vizsgált közegben és a vizsgált organizmusokban. A mikrokozmosz-vizsgálat természetes közegekben történt (édesvíz, üledék), tartalmazott növényeket (kórófajokat és durdafüveket) és különböző trofikus szinten lévő organizmusokat, pl: biofilmet, algát, fonálférgeket, csigafajokat és halakat. A kísérlet során azt tapasztalták, hogy a nTiO_2 anyagok nagy mennyiségben átjutottak a préda fajokból a ragadozó fajokba, így arra következtettek, hogy a táplálékláncban történő nTiO_2 felhalmozódás valós probléma és foglalkozni kell vele a jövőben. WU et al. (2012) a nTiO_2 krónikus toxicitását vizsgálta a *C. elegans* fajon. Végpontokként mortalitást, növekedést, mozgásképeséget, bél-autofluoreszcenciát (fontos sejtroncsolódás-mutató a fonálférgek idősödése során) és szabad oxigéngyök képződést vizsgáltak. Módosított akut és krónikus tesztrendszert használtak a toxicitás értékelésre. Több különböző szemcseméretű TiO_2 -dal (4 nm, 10 nm, 60 nm, 90 nm) és környezetileg relevánsnak tartott koncentrációkkal dolgoztak. Vizsgálataik során megállapították, hogy legérzékenyebb és legjobban felhasználható végpontok a nTiO_2 tesztelése során a mozgásképeség és a szabad oxigéngyök képződés. Emellett részecskeméret-függő hatást is sikerült kimutatniuk, a kisebb szemcseméretűk bizonyultak toxikusabbnak minden végpont esetén. Ez a kutatócsoport további kísérleteket is végzett a témában (RUI et al. 2013, WU et al. 2014). Ezeknél a kísérleteknél már a nTiO_2 által kiváltott génmutációkat vizsgálták a *C. elegans* fonálféreg fajnál.

Egyéb fémoxidokat is teszteltek fonálférgeken. ROH et al. (2010) két szemcseméretű (15 nm, 45 nm) nCeO_2 toxicitását vizsgálták a *C. elegans* fajon. A 45 nm-es anyagnál egyáltalán nem tapasztaltak toxikus hatást, míg a 15 nm-es 20%-kal csökkentette az egyedek túlélését. ARNOLD et al. (2013) vizsgálataikban magasabb növekedésgátlást tapasztaltak a nCeO_2 -nál ($53,34 \pm 3,12$ nm), mint a nagyszemcsés megfelelőjénél. A nAl_2O_3 (<50 nm) fémoxiddal végzett kísérletek során FAJARDO et al. (2014) nem tapasztaltak hatást a *C. elegans* növekedésére, reprodukciójára és túlélésére. WU et al. (2011) nAl_2O_3 (60 nm) hatását mérték össze L1, L4 lárva stádiumú és fiatal felnőtt fonálférgeken. A tesztjeik során az L1 stádiumú lárvák voltak a legérzékenyebbek az anyagra. YU et al. (2011) akut és krónikus teszteket végeztek a nagyszemcsés és nano Al_2O_3 -dal (60nm). Az akut vizsgálat során nem tapasztaltak hatást, viszont a krónikus tesztnél a nAl_2O_3 -dal történő kezelés szignifikánsan növelte a bél lipofuscin akkumulációját, és erős stresszválaszt váltott ki, emellett oxidatív károsodást okozott a belekben. LI et al. (2012) krónikus tesztjeik során mind a nagyszemcsés, mind a nAl_2O_3 (60 nm) befolyásolta a fonálférgek mozgásképeségét, viszont ezt a hatást antioxidánsok hozzáadásával tudták csökkenteni.

Mindezek alapján úgy tűnik, hogy a szabadon élő fonálférgek egyes fajai, különösen pedig a *C. elegans*, alkalmas arra, hogy a nano-fémek ökotoxikológiai hatásait a talajban velük teszteljük és a hatások mechanizmusait megismerjük.

Fémoxidok hatásai talajban élő ugróvillásokra

Az ugróvillások (Collembola: Arthropoda) a mezofauna tagjai közé tartoznak, világszerte elterjedt ízeltlábú állatok. Élhetnek a talaj felszínén, a talajban, a korhadó avarban, a fák kérge alatt és magukon a szárazföldi- és vízinvíziókon is, csak a tengerek és óceánok nyíltvízi területein nem találhatóak meg. (FOUNTAIN & HOPKIN 2005, DÁNYI & TRASER 2008). A lebontó folyamatokban részt vesznek, mint a fő lebontó mikrobapopulációk szabályozó szervezetei (GANGE 2000, FILSER 2002, SERES 2009). Fontosak a mikorrhiza gombák terjesztésében (KLIRONOMOS 1999, SERES & BAKONYI 2002, SERES et al. 2003) és a talajfauna ragadozóinak táplálékába is beletartoznak (DÁNYI & TRASER 2007). Érzékenyen reagálnak a talajban történő változásokra, így a talajszennyezésekre is. A remediációs folyamatokban is részt vesznek (WAALEWIJN-KOOL et al. 2013). Idestova négy évtizede alkalmazzák az ugróvillásokat ökotoxikológiai tesztorganizetként (KISS & BAKONYI 1992, FOUNTAIN & HOPKIN 2005, 2011, KROGH 2008). Az ugróvillásokon leggyakrabban tesztelt anyag a nZnO. Ez főként annak köszönhető, hogy a nZnO közvetlenül és közvetett módon is belekerülhet a talajba. KOOL et al. (2011, 2012, 2013) részletekbe menően vizsgálta ennek az anyagnak a hatását a *Folsomia candida* (Euarthropoda: Entognatha) fajra. Először krónikus toxicitási tesztet végeztek természetes talajban, nano és nagyszemcsés ZnO hatását kutatva. Ezen vizsgálatok során arra a következtetésre jutottak, hogy főképp a kioldódott cink ionok toxikus hatása befolyásolja a túlélést és a reprodukciót és nem az anyag szemcsemérete (KOOL et al. 2011). A továbbiakban arra a kérdésre próbáltak választ találni, hogy az oldatok különböző módokon történő kijuttatása befolyásolja-e a toxicitást. Két szemcseméretet és két különböző módszert (száraz por állagú és talaj oldatba kevert nano és nagyszemcsés ZnO) vizsgáltak. Sem a részecskeméretnek, sem az eltérő expozíciós módnak nem volt befolyása a ZnO toxicitására (WAALEWIJN-KOOL et al. 2012). Ezek után a felületkezelt és a nem felületkezelt nZnO hatását vizsgálták. Ezeket a teszteteket előre elkészített és különböző ideig inkubált talaj és oldat keverékekben végezték el. 0, 3, 6 és 12 hónapos talajból vettek mintát és arra helyezték a tesztegyedeket. Az első vizsgálat során a felületkezelt anyag bizonyult toxikusabbnak, bár mindkét anyag toxikus volt. A 3 hónapos talajnál már a nem kezelt nZnO toxicitása erősen csökkent, viszont a felületkezelt csak 12 hónap után mutatott hasonló csökkenést a toxicitásban (WAALEWIJN-KOOL et al. 2013). MANZO et al. (2011) nem csak a toxicitást és a reprodukcióra kifejtett hatást, hanem az elkerülést is vizsgálták. A krónikus tesztnél nemhogy toxikus hatást, hanem inkább biostimulációt tapasztaltak (106%), ez főképp az alkalmazott alacsony koncentrációnak volt köszönhető (230 mg/kg), hiszen a Zn esszenciális elem. A nZnO-nál 16%-os, a ZnCl₂-nál 76%-os elkerülést tapasztaltak. Saját kísérleteinkben (KISS et al. 2015) már a legkisebb koncentrációban (92 mg/kg) is szignifikáns mortalitás növekedést és reprodukció csökkenést tapasztaltunk. További kísérleteink során (KISS et al. 2018) a nZnO különböző módszerrel történő kijuttatás módját vizsgáltuk. A teszteteket elvégeztük talajban (talajba került az oldat) és gipszen (az állatok táplálékába, élesztőbe került az oldat). Gipsz közegben szignifikánsan csökkent a mortalitás (3. táblázat). Ezt többek között azzal magyarázhatjuk, hogy nagyobb eséllyel tudták elkerülni a szennyezett táplálékot, mint az őket teljesen körülvevő talajt az ugróvillások. Emellett fontos tényező lehetett az is, hogy az ugróvillások hatékonyan tudják eltávolítani a bélhámsejtekben megkötődött fémeket, így vedléskor eltávolítóják a bekerült nZnO-t.

3. táblázat. Különböző szemcseméretű fém-oxidok fizikai és kémiai tulajdonságai, valamint toxicitása a *Folsomia candida* fajra. * *FZnO*: felületkezelt ZnO, *ZnO gipsz*: Gipsz közegben tesztelt ZnO, *ZnO talaj*: talaj közegben tesztelt ZnO; ***LC₅₀*, *EC₅₀*: mg/kg; *n.h.*: nincs hatás; *n.a.*: nincs adat; *P*: por állagú kijuttatás; *T*: talajoldatba kevert hatóanyag; *mort.*: mortalitás.

Table 3. The physical and chemical properties and toxic effects of different particle sized metal oxides on *Folsomia candida*. * *FZnO*: doped ZnO, *ZnO gipsz*: ZnO tested on Plaster of Paris, *ZnO talaj*: ZnO tested in soil; ***LC₅₀*, *EC₅₀*: mg/kg; *n.h.*: no effect; *n.a.*: no data; *P*: as dry powder; *T*: as suspension in soil; *mort.*: mortality.

Anyag* / Test material*	Anyag származása / Origin of the material	Részecske nagyság / Particle size [nm]	Vizsgál- lati idő / Test duration	Hatás** / Results**		Referencia / Reference
				LC ₅₀	EC ₅₀	
	BASF	<200	28 nap	>3086	1964	KOOL et al. 2011
ZnO	Micronisers	30	28 nap	n.h.	P: 3159	WAALEWIJN -KOOL et al. 2012
		200			T: 3593	
					P: 2914	
					T: 5633	
FZnO*	BASF	<200	28 nap	n.h.	0 hó: 873	WAALEWIJN -KOOL et al. 2013
					3 hó: 749	
					6 hó: 579	
					12 hó: 1817	
					0 hó: 1964	
					3 hó: 2847	
ZnO					6 hó: -	
					12 hó:	
					>5855	
ZnO	Sigma- Aldrich	<100	28 nap	n.h. (230 mg/kg konc.)		MANZO et al. 2011
ZnO	Sigma- Aldrich	<50	28 nap	538	225	KISS et al. 2015

3. táblázat. (Folytatás)

Table 3. (Continued)

Anyag* / Test material*	Anyag származása / Origin of the material	Részecske nagyság / Particle size [nm]	Vizsgál- lati idő / Test duration	Hatás** / Results**		Referencia / Reference
				LC ₅₀	EC ₅₀	
		59±31		n.a.	4594,3	
ZnO gipsz						
		174±138		n.a.	n.a.	
	US Research Nanomaterials, Inc.		28 nap			KISS et al. 2018
		59±31		n.a.	1543,94	
ZnO talaj						
		174±138		n.a.	393,19	
TiSiO ₄	Sigma- Aldrich	<50	28 nap	n.h. (1000 mg/kg konc.)		BOUGUERRA et al. 2016
nZVI	kémiai úton előállított	20–100	28 nap	7 nap: 100% mort. 30 nap: 70% mort.	100% mort.	EL-TEMSAH et al. 2013.
CeO ₂	Antaria	10–50	28 nap	n.h.		TOURINHO et al. 2015

Más nano-fémoxidokkal is végeztek ugróvillás tesztekkel. BOUGUERRA et al. (2016) a nTiSiO₄ hatását vizsgálták a *F. candida* mortalitásra, reprodukcióra és az elkerülésre, egyik végpontra sem volt szignifikáns hatása az anyagnak (1000 mg/kg koncentrációban).

TOURINHO et al. (2015) a dízel üzemanyag alkotókomponenseinek (többek között a $n\text{CeO}_2$ -nak) negatív hatását vizsgálták a *F. candida* fajon. A $n\text{CeO}_2$ nem fejtett ki toxikus hatást az ugróvillás fajra (3. táblázat).

Nano-fémoxidok hatásai ezek alapján megfelelően tesztelhetőek a *F. candida* ugróvillás fajon.

Fémoxidok hatásai talajban élő ászkarákokra

Az ászkarákok (Isopoda) a magasabbrendű rákok (Arthropoda: Malacostraca) között az egyik legváltozatosabb rend mind forma, mind fajgazdagság szempontjából. Nagyjából mindenhol megtalálhatóak a Földön, a szárazföldi fajok mellett édes- és sósvízi fajokkal is találkozhatunk. Az ászkarákokon nagyrészt $n\text{TiO}_2$ teszteket végeztek, de találhatunk $n\text{ZnO}$ és $n\text{CeO}_2$ hatásait vizsgáló kísérleteket is. TOURINHO et al. (2013) a talaj pH hatását vizsgálták a $n\text{ZnO}$ toxicitására *Porcellionides pruinosus* fajon. A 4,5 pH-n volt a legmagasabb túlélés. Szemcseméretfüggő hatást nem tapasztaltak. Arra következtettek, hogy nem csak a porúsvízben lévő oldott és szabad Zn-nek van hatása a felvételre és a toxicitásra, hanem a szájnyíláson keresztül is bevihették a szervezetükbe a kezelőszert. TOURINHO et al. (2015) fentebb már említett kísérletükben a *Porcellionides pruinosus* fajon is vizsgálták a dízel üzemanyag alkotókomponenseinek ($n\text{CeO}_2$) toxicitását. A *Folsomia candida* fajhoz hasonlóan azt találták, hogy a $n\text{CeO}_2$ nem fejtett ki toxikus hatást az ászkákra (4. táblázat). A $n\text{TiO}_2$ esetében főképp a szájnyíláson át bejutott anyag hatásait tesztelték. JEMEC et al. (2008) *Porcellio scaber* tesztállaton vizsgálták anatóz kristályszerkezetű $n\text{TiO}_2$ rövid távú (3 nap) hatását. A mortalitásra, súlyra, fogyasztási rátára nem volt hatással, viszont a kataláz (CAT) és a glutation-S-transferáz (GST) enzimek aktivitását dóziszfüggően befolyásolta az anyag. Érdekes módon ezt a hatást csak a nem szonikált (ultrahanggal kezelt) anyagnál és bizonyos koncentrációkban tapasztalták (0,5; 2000; 3000 $\mu\text{g/g}$). További kísérletek arra próbáltak rámutatni, hogy a $n\text{TiO}_2$ az emésztőmirigyek hámjában vagy egyéb testrészekben akkumulálódik-e. Sejtmembrán stabilitást vizsgáló módszerrel kimutatták, hogy már 3 nap után a 1000 $\mu\text{g/g}$ -os koncentráció az állatok felénél membrádestabilizálódást okozott. Egyéb toxikus hatást nem mutattak ki, viszont az előbb említett hatás miatt egyértelműen elmondhatjuk, hogy a vizsgált anyag negatívan befolyásolta a tesztorganizmust (NOVAK et al. 2012). Ezt kiegészítve VALANT et al. (2012) arra a kérdésre próbáltak választ találni, hogy ez a destabilizáció direkt érintkezés, avagy lipidperoxidáció miatt jött-e létre. Három napos expozíció után nem, csak hosszabb expozíciós idő és magasabb koncentráció mellett tapasztaltak lipidperoxidációt. Ebből arra következtettek, hogy a direkt kontakthatás lehet az oka a membrán destabilizációnak (4. táblázat). SRPČIČ et al. (2015) nem letális végpontokra koncentráltak az ászkarákok vizsgálatainál. *Porcellio scaber* koncentrációfüggő stressz növekedést mutatott a $n\text{TiO}_2$ hatására.

A nano-fémek ászkarákokra gyakorolt hatásairól kevés ismeretünk van. Tekintettel az ászkarákoknak a dekompozícióban betöltött fontos szerepére, a kérdéskör további vizsgálata ajánlott.

4. táblázat. Különböző szemcseméretű fém-oxidok fizikai és kémiai tulajdonságai, valamint toxicitása az ászkarákokra. * LC_{50} , EC_{50} : mg/kg, $S1$: 4,5 pH-talaj; $S2$: 6,2 pH-talaj; $S3$: 7,3 pH-talaj; L : LUFA S 5,5 pH-talaj; $n.h.$: nincs hatás, $E.A.CS.$: enzim aktivitás csökkenés; $M.D.$: membrán destabilizáció; $L.P.$: lipid peroxidáció.

Table 4. The physical and chemical properties and toxic effects of different particle sized metal oxides on isopoda. * LC_{50} , EC_{50} : mg/kg, $S1$: soil pH:4,5; $S2$: soil pH:6,2; $S3$: soil pH :7,3; L : LUFA S type soil, pH 5,5; $n.h.$: no effect, $E.A.CS.$: lower enzyme activity; $M.D.$: membrane destabilization; $L.P.$: lipid peroxidation.

Teszt faj / Test species	Anyag / Test material	Anyag származása / Origin of the material	Részecske nagyság / Particle size [nm]	Vizsgálati idő / Test duration	Hatás* / Results*		Referencia / Reference
					LC_{50}	EC_{50}	
<i>Porcellionides pruinosus</i>	ZnO	Micronisers	30	14 nap	S1:>3369	713	TOURINHO et al. 2013
					S2: 2586	1479	
					S3: 1757	904	
<i>Porcellio scaber</i>	CeO ₂	Antaria	10-50	14 nap	n.h.		TOURINHO et al. 2015
			15	3 nap	E.A.CS.		JEMEC et al. 2008
<i>Porcellio scaber</i>	TiO ₂	Sigma-Aldrich	<25	3 nap	M.D.		NOVAK et al. 2012
				7 nap	L.P.		VALANT et al. 2012

Fémoxidok hatásai talajban élő televényférgekre

A televényférgeknek (Annelida: Clitellata, Enchytraeidae család) nagy jelentőségük van a szerves anyagok lebontásában és a talaj bioturbációjában (a talaj vagy üledék átmozgatása élő szervezetek által). Jellemzően sokféle talajtípusban előfordulhatnak, jól bírják a savas közeget (CASTRO-FERREIRA et al. 2012). Jelentőségüket nem csak a szélsőséges környezeti viszonyok melletti megjelenésük adja, hanem az is, hogy nagy egyedszámban vannak jelen az adott közegben. A televényférgeknek nagy szerepük van a talaj anyag- és energiaforgalmában. A televényférgek alkalmasak arra is, hogy ökotoxikológiai vizsgálatokban tesztáltként szerepeljenek (DIDDEN & RÖMBKE 2001; DÓZSA-FARKAS, 2002). Leggyakrabban a *Cognettia* (LOKKE & VAN GESTEL, 1998) és az *Enchytraeus* (DIDDEN & RÖMBKE, 2001) genuszokba tartozó fajokat használták ökotoxikológiai vizsgálatokban (pl.: *Enchytraeus crypticus*, *Enchytraeus albidus*). Az utóbbi genuszba tartozó fajok alkalmazását az magyarázza, hogy széleskörűen elterjedtek, laboratóriumban könnyen tarthatóak és szaporíthatóak. Ezért az utóbbi időkben egyre gyakrabban alkalmazzák akut és krónikus laboratóriumi toxicitási tesztekben. Gyors az egyedfejlődésük, tarthatók különböző közegeken (természetes talaj, OECD talaj, agar), és változatosan etethetők (KOVÁTS et al. 2004). GOMES et al. (2015) kísérleteik során két fajta nZrO₂ és 5 fajta nTiO₂-ot teszteltek *Enchytraeus crypticus* televényféreg fajon. A nanoanyagok közül 3 vásárolt és 2 saját laborban szintetizált nTiO₂, ebből egy felületkezelt volt. Egyik tesztanyag sem fejtett ki toxikus hatást talaj közegben.

Víz közegben a felületkezelt nTiO₂-on kívül minden anyagnál tapasztaltak reprodukció-csökkenő hatást UV fény alatt (5. táblázat).

5. táblázat. Különböző szemcseméretű fém-oxidok fizikai és kémiai tulajdonságai, valamint toxicitása a televényférgekre. *H: huminsav; A: agar; K: kaolin; **LC₅₀, EC₅₀: mg/kg, n.h.: nincs hatás; ÉS: életmenet stratégia teszt, SR: standard reprodukciós teszt.

Table 5. The physical and chemical properties and toxic effects of different particle sized metal oxides on enchytraeid worms. *H: humic acid; A: agar; K: kaolin; **LC₅₀, EC₅₀: mg/kg, n.h.: no effect; ÉS: life cycle strategy test, SR: standard reproduction test.

Teszt faj / Test species	Anyag* / Test material*	Anyag származása / Origin of the material	Részecske nagyság / Particle size [nm]	Vizsgálati idő / Test duration	Hatás** / Results**		Referencia / Reference
					EC ₅₀	LC ₅₀	
<i>Enchytraeus crypticus</i>	ZrO ₂	kémiai úton előállított	4	3 hét	n.h.		GOMES et al. 2015
	ZrO ₂		3,3				
	TiO ₂	JRC	22				
	TiO ₂	Nanomaterials repository	20				
	TiO ₂		20				
	TiO ₂	kémiai úton előállított	8,7				
	TiO ₂		9				
<i>Enchytraeus albidus</i>	ZnO SR	Sigma-Aldrich	<50 <100	48 nap	LOEC: 1600	LOEC: 3200	NAGY et al. 2016
<i>Enchytraeus crypticus</i>	ZnO H+A				-	15,8	
	ZnO A	Bochemie Group Bohumín, Czech Republic	10	96 óra	-	43,5	HRDA et al. 2018
	ZnO K+A				-	111	
	ZnO H+K+A				-	122	
<i>Enchytraeus crypticus</i>	CuO	Sigma-Aldrich	3–35	25 nap ÉS	-	3611	BICHO et al. 2017
				46 nap ÉS	1075	-	
				28 nap SR	1377	2103	

Saját kutatásaink során *Enchytraeus albidus* egyedekkel végzett, különböző szemcseméretű ZnO toxicitását vizsgáló hosszú távú, 42 napos vizsgálatainkban megállapítottuk, hogy a tesztelt anyagok szignifikánsan csökkentették a tesztpopuláció túlélését és szaporodási készségét. Szemcseméretfüggő hatást nem tapasztaltunk (NAGY et al. 2016). HRDÁ et al. (2016) a nZnO (5–50 nm) esetében különböző kijuttatási módszereket alkalmaztak, amik ebben az esetben befolyásolták az anyag toxicitását az *Enchytraeus crypticus* fajra. Későbbi vizsgálataik során különböző anyagok és azok keverékei jelenlétében (agar táptalaj, kaolin, huminsav) figyelték meg a teszt faj érzékenységét a nZnO-ra. A legmagasabb toxicitás a huminsav és agar jelenlétében alakult ki (HRDA et al. 2018). HACKENBERGER et al. (2019) a környezetben is előfordulható nano és nagyszemcsés ZnO keveredésének a hatását vizsgálták ki. Az anyagok önálló tesztelésekor a nZnO esetében tapasztaltak magasabb oxidatív stresszt. A keverék alkalmazásakor nem tapasztaltak toxicitásbeli változást.

BICHO et al. (2017) nCuO hatását vizsgálták standard teszt környezetben és teljes életmenet vizsgálat során. A kísérleteik azt mutatták meg, hogy jelentősen befolyásolja az anyagok toxicitását az állatok fejlődési állapota (5. táblázat).

A televényférgek nano-fémoxidokra való érzékenységével kevesen foglalkoztak, ezért a vonatkozó információk sporadikusak, általánosításra nem alkalmasak.

Fémoxidok hatásai talajban élő földigilisztákra

A földigiliszták (Annelida: Clitellata, Oligochaeta) talajjárataikkal, táplálkozásukkal forgatják, aprítják a talajt, így, mint ökoszisztéma-mérnök fajok, fontos szerepük van a talaj minőségének alakulásában. Ürülékükkel és a járataik falát borító mucinózus váladékkal táptalajt is biztosítanak a talaj mikroflórájának. Jelentős mennyiségű publikáció található, ami a nano-fémoxidokra való érzékenységüket vizsgálja. A tesztközegnek itt is fontos szerepe volt a toxicitásban: trágyában és teszt talajban csak a reprodukcióra volt hatással a nZnO, nTiO₂ és a nCuO (CAÑAS et al. 2011, HOOPER et al. 2011, ALAHDADI et al. 2014, HECKMANN et al. 2011), ezzel ellentétben a nZnO esetében szűrőpapíron és agaron magas mortalitást mértek az *Eisenia fetida* tesztfajnál (CAÑAS et al. 2011, Li et al. 2011). A naptejekben található nanokompozit TiO₂ toxikus hatását vizes és talaj közegben tesztelték a *Lumbricus terrestris* tesztfajon. Mortalitást nem találtak, viszont megnövekedett apoptotikus aktivitást tapasztaltak a kutikulában, bél epitheliumban és klorogén szövetekben a vízben történt vizsgálatkor (LAPIED et al. 2011). Hasonló eredményre jutottak BIGORGNE et al. (2011), amikor a nTiO₂ melléktermékeit tesztelték az *Eisenia fetida* fajon. 10 mg/l koncentrációnál már ki tudták mutatni a nTiO₂ bioakkumulációját és indukált apoptotikus aktivitást (6. táblázat). HOU et al. (2013) összefoglaló cikkükben kitértek a fémoxidok földigilisztákban történő bioakkumulációjára is. Az általuk összegyűjtött vizsgálatok is alátámasztják, hogy ezek az anyagok képesek az akkumulációra. Viszont arra nem találtak választ, hogy magát a nanoszemcséket veszik-e föl az állatok vagy a kioldódott ionok által kerülnek be a fémek a szervezetükbe. HU et al. (2010) vizsgálataikban jelentős DNS károsító hatást fedeztek fel 1000 mg/kg-os koncentrációnál a nZnO és nTiO₂ esetében. WHITFIELD ÅSLUND et al. (2011) mind a nano, mind a nagyszemcsés TiO₂ hatását kimutatták a metabolikus aktivitásra már 200 mg/kg-os koncentrációnál. Ezekkel ellentétben GUPTA et al. (2014) nem tapasztaltak DNS károsító hatást az általuk felhasznált különböző szemcseméretű nZnO-knál (100 nm, 50 nm, 35 nm, and 10 nm), habár jóval alacsonyabb koncentrációkkal dolgoztak (10 mg/kg volt a legmagasabb koncentráció). Vizsgálataikban

viszont kimutatták, hogy a szemcseméret csökkenésével megnő a biológiai elérhetőség és a legnagyobb mennyiségű Zn ion felvételt a legalacsonyabb szemcseméretű nZnO tesztelésénél tapasztalták. Emellett kimutatták, hogy a nZnO képes a bioakkumulációra is. Mindhárom kísérletben az *Eisenia fetida* tesztfajjal dolgoztak. A nZnO minden esetben toxikusabbnak bizonyult a nTiO₂-nál (HU et al. 2010, CAÑAS et al. 2011). ROMERO-FREIRE et al. (2017) rámutattak arra, hogy a nZnO (20–40 nm) toxicitását a talaj típusa (szervesanyag tartalma) és a pH-ja is erősen befolyásolja. Az általuk tesztelt *Eisenia andrei* fajnál legmagasabb Zn felvételt 7,6 pH mellett és magas szervesanyag tartalomnál (5,4 %) tapasztalták. A tesztállat reprodukciójára koncentrációfüggő toxikus hatást mértek a nZnO mellett. ALAHDADI et al. (2014) a trágyatípus hatását vizsgálták. Tehén- és gombatrágya hatását hasonlították össze. A kísérletük alapján, a tehéntrágya esetén megnövekedett a nZnO (<50 nm) és a nCuO (<60 nm) felvétele és raktározása a giliszta szöveteiben. A giliszták teljes tömege viszont a gombatrágyában csökkent jobban a koncentráció növekedésével, mint a tehéntrágyában. HEGGELUND et al. (2013) a pH hatását mutatták ki a toxicitásra a nZnO-nál, ezt a kioldódott Zn ionok mennyiségével magyarázták, amit a pH jelentősen befolyásol. A nTiO₂ vizsgálatokor MCSHANE et al. (2012) szignifikáns elkerülést fedeztek fel. Az *E. andrei* tesztállat a nagyszemcsés TiO₂-dal kezelt talajban tartózkodott inkább a 20 nm-es nTiO₂-dal kezelt talajjal szemben, akut és reprodukcióra ható toxicitást nem találtak ebben az esetben (6. táblázat). A nCeO₂-dal végzett kísérletek során nem találtak letális és a reprodukciót befolyásoló hatásokat (LAHIVE et al. 2014, CARBONE et al. 2016, SERVIN et al. 2018), habár dózisfüggően nőtt a tesztállatok testében a cérium koncentráció (5–80 nm nCeO₂) (LAHIVE et al. 2014). A nCeO₂ bioakkumulációjára vonatkozóan is eltérő eredményekkel találkozhatunk: CARBONE et al. (2016) egyáltalán nem tapasztaltak bioakkumulációt (50–105 nm nCeO₂), ellenben SERVIEN et al. (2017) igen, akik biofaszén hozzáadásával tudták ezt befolyásolni (<25 nm nCeO₂). Más fémoxidokkal is végeztek vizsgálatokat. A nAl₂O₃-nak nem (HECKMANN et al. 2011) vagy csak nagyon magas koncentrációban (≥3 mg/kg) (COLEMAN et al. 2010) volt hatása a reprodukcióra, letális hatást nem tapasztaltak (11 nm nAl₂O₃). Habár más vizsgálatokban a giliszták bélflórájának létszámcsökkenését okozta a nAl₂O₃ (54 nm), de ehhez még tudott alkalmazkodni a tesztállat, az *E. fetida* (YAUSHEVA et al. 2017). A nSiO₂ (HECKMANN et al. 2011) és a nTiSiO₄ (<50 nm) (BOUGUERRA et al. 2016) nem volt toxikus hatással a tesztelt giliszta fajokra. A nCuO toxicitására vizsgálatok szerint eltérő eredményeket kaptak. MCSHANE et al. (2013) nem tapasztaltak hatást, míg TATSU et al. (2018) közel 50 és 80 %-os mortalitást tapasztaltak 1000 mg/kg koncentrációnál az általuk tesztelt nCuO-NH₄ (9,53 ± 0,22) és nCuO-COOH (6,45 ± 0,16) anyagoknál. KWAK & AN (2015) összefoglaló cikkükben foglalkoztak többek között a nano-fémoxidok hatásaival is a földgilisztákra. Az általuk összegyűjtött munkák alapján – párhuzamban az általunk talált forrásokkal – nem fejtettek ki hatást ezek az anyagok a túlélésre és a növekedésre. Emellett viszont ebből a fejezetből jól látható, hogy néhány nano-fémoxid kivételével mindegyik befolyásolja a reprodukciót és génszintű elváltozást is okozhatnak földgiliszta fajoknál.

6. táblázat. Különböző szemcseméretű fém-oxidok fizikai és kémiai tulajdonságai, valamint toxicitása a földigilisztákra. *DV*: desztillált víz, *RV*: rekonstituált víz, *E*: elkerülés, *konc.*: koncentráció, *repr.*: reprodukciós siker.

Table 6. The physical and chemical properties and toxic effects of different particle sized metal oxides on earthworm. *DV*: distilled water, *RV*: reconstructed water, *E*: avoidance, *konc.*: concentration, *repr.*: reproduction success.

Teszt faj / Test species	Anyag / Test material	Teszt média / Test media	Anyag szár- mazása / Origin of the material	Részecske nagyság / Particle size [nm]	Vizsgál- ati idő / Test duration	Hatás / Results* (EC ₅₀ /LC ₅₀)	Referen- cia / Referen- ce
<i>Eisenia fetida</i>	ZnO	mestersé- ges talaj	Aipurui Co., Ltd., Nanjing, China	10–20	7 nap	DNS sérülés, oxidatív stressz, celluláz inaktivi- tás, mitochondriális sérülés 1000 mg/kg koncent- ráció felett	HU et al. 2010
<i>Eisenia fetida</i>	ZnO	agar	Nanjing Emperor Nano Material Co., Nanjing, China	30±5	96 óra	DV: 232 mg/kg RV: 374 mg/kg	LI et al. 2011
<i>Eisenia veneta</i>	ZnO	DV	Sigma-Aldrich	15	24 óra	Nominális: 54,42 mg/l Visszamért: 1,75 mg/l	HOPPER et al. 2011
<i>Eisenia fetida</i>	ZnO	mestersé- ges talaj	Microniser Pth Ltd (Dandenong, Australia)	30	28 nap	Alacsony pH: 1669 mg/kg Közepes pH: 2094 mg/kg Magas pH: 2689 mg/kg	HEGGELU ND et al. 2013
<i>Eisenia fetida</i>	TiO ₂	mestersé- ges talaj	Aipurui Co., Ltd., Nanjing, China	10–20	7 nap	DNS sérülés, oxidatív stressz, celluláz inaktivi- tás, mitochondriális sérülés 1000 mg/kg koncent- ráció felett	HU et al. 2010

6. táblázat. (Folytatás)

Table 6. (Continued)

Teszt faj / Test species	Anyag / Test material	Teszt média / Test media	Anyag származása / Origin of the material	Részecske nagyság / Particle size [nm]	Vizsgál- ati idő / Test duration	Hatás / Results* (EC ₅₀ /LC ₅₀)	Referencia / Reference
<i>Eisenia andrei</i>	TiO ₂		Nanostructure d and Amorphous Materials	20±7		80 % TiO ₂ E 10 000 mg/kg konc.	McSHANE et al. 2012
	-	mesterséges talaj	-	-	48 óra		
	TiO ₂		Nanostructure d and Amorphous Materials	20±7		58 % 20 nm TiO ₂ E 10 000 mg/kg konc.	
	TiO ₂		Sigma-Aldrich	118±38			
<i>Eisenia fetida</i>	TiO ₂	természetes, gyűjtött talaj	Nanostructure d and Amorphous Materials	20±7	20-23 hét	Metabolitikus aktivitás változás	WHITFIELD ÅSLUND et al. 2011
<i>Lumbricus terrestris</i>	TiO ₂	víz	BASF, Germany	50	7 nap	Megnövekedett apoptikus aktivitás	LAPIED et al. 2011
<i>Eisenia fetida</i>	nanokompozit TiO ₂	petri csésze	BASF, Germany	14–16	24 óra	Megnövekedett apoptikus aktivitás	BIGORGNE et al. 2011
<i>Eisenia fetida</i>	TiO ₂		Evonik-Degussa	30±0,61		50,7±7,7 % repr. 1000 mg/kg konc.	HECKMANN et al. 2011
	Al ₂ O ₃	mesterséges talaj	University of Bremen	12–14	28 nap	77,7±11,1 % repr. 1000 mg/kg konc.	
	SiO ₂		Sigma-Aldrich	5–15		153±65 % repr. 1000 mg/kg konc.	
	ZrO ₂		NanoAmor	20–30		106±28,2 % repr. 1000 mg/kg konc.	

Áttekintés és következtetések

A talajba jutó nano-fémoxidok drasztikus változásokon mehetnek keresztül, kötődhetnek a talajszemcsékhez, bekövetkezhet agglomeráció vagy aggregáció a részecskék között, reakcióba léphetnek a talajban található szerves anyagokkal vagy a talajvízbe is oldódhatnak. Habár az általunk áttekintett publikációk még nem adnak általános érvényű következtetésekre alapot, mégis kijelenthetjük, hogy a talajba jutó nano-fémoxidok számottevő kockázatot képviselnek. A kísérletek nagy részében a környezetileg jelenleg releváns koncentrációk sokszorosánál értek el kimutatható toxikus hatásokat, ennek ellenére ez a koncentráció megnövekedhet és idővel el is érheti a krónikus vagy az akut toxicitási koncentrációkat is. Különösen különböző időjárási változások mellett és olyan területeken, ahol talajremediáció vagy víztisztító telepek iszapjának kihelyezése során közvetlenül bekerülhetnek a nano-fémoxidok a talajba (GARNER et al. 2017). Emellett a környezeti koncentráció előreláthatólag növekedni fog a jövőben, a megfelelő szabályozás és a hulladékkezelés hiányában. A jelenleg rendelkezésre álló tudományos információk alapján a legmagasabb kockázatnak a mikrofauna tagjai vannak kitéve. WU et al. (2012) *C. elegans* esetében krónikus kísérletnél már 10 µg/l-es koncentrációban szignifikáns mortalitást tapasztaltak a nTiO₂ hatására. Ugyanezt az eredményt nem tapasztalták akut vizsgálat során jóval magasabb koncentrációkban sem. Viszont ezeknél a vizsgálatoknál fontos befolyásoló tényező lehetett a felhasznált tesztközeg (mikrofauna esetében víz). A közeg toxicitást befolyásoló hatását több – jelen összefoglalóban is említett – cikk alátámasztja, mind a mikro-, mind a mezo- és a makrofauna tagjainál. GOTTSCHALK et al. (2009) és MCKEE & FILSER (2016) publikációja alapján a nTiO₂ PEC értéke talajra még ennél is alacsonyabb: 0,01–4,45 µg/kg. CHEN et al. (2017) munkájában felállításra került egy a fajok érzékenységi eloszlását (Species sensitivity distribution – SSD) vizsgáló modell a nanofémekre. Víziállatok és mikroorganizmusok érzékenységét gyűjtötték össze, itt középtájon helyezkedett el a mikrofauna, legérzékenyebbek a rákok bizonyultak. Nano-fémek hatásaira pontosabb eredményt kaphatunk, ha érzékenyebb tesztrendszereket használunk és a mortalitás mellett más végpontokat is megfigyelünk, mint például: testméret változás, mozgásképeség, reaktív oxigéngyök termelődés vagy akár génszintű változások. Az összegyűjtött eredmények közül sok mutatja, hogy míg akut letális hatást nem tapasztaltak, addig a krónikus teszt során vagy más végpont használatakor volt negatív hatása a tesztelt nano-fémoxidoknak. A talajfaunára kifejtett hatások vizsgálata során főképp arra a kérdésre keresték a választ, hogy van-e nanoméretből adódó megváltozott toxicitás. Számos közlemény célkitűzése az volt, hogy megismerje a választott nano-fémoxid toxicitását befolyásoló tényezőket és ezeknek a nanoanyagoknak a sorsát a környezetben. A szemcseméretből adódó toxicitás laboratóriumoktól függően eltérő volt. Az eltérés alapulhatott a különböző vizsgálati módszereken, és a felhasznált anyagok fizikai és kémiai különbözőségén. Többségében mégis a kisebb szemcseméretű nano-fémoxidok bizonyultak toxikusabbnak. A rendelkezésre álló adatok szerint – a vizsgált nano-fémoxid kémiai és fizikai tulajdonságai mellett – a teszt közeg, az UV fény, a talaj pH, az anyagok tesztbéli kijuttatási módszere, a vizsgált teszt-szervezet faji, vagy akár egyedi érzékenysége és fejlődési stádiuma a legfontosabb toxicitást befolyásoló tényező. Emellett több adatot találunk a nano-fémoxidok bioakkumulációjára és a táplálékláncban történő feldúsulásra is. A nano-fémoxidok közül a nZnO-ról és a nTiO₂-ről találtunk legnagyobb mennyiségű publikációt, ez főleg a viszonylag nagy mennyiségű és több esetben közvetlen expozíciónak köszönhető (mezőgazdasági,

talajremediációs, víztisztítási felhasználás; hulladékként, másodlagos termékként való talajba kerülés). Több publikáció is rámutat ennek a két nano-fémoxidnak a fotoreaktív tulajdonságára és az UV sugárzásnak a toxicitást befolyásoló, legtöbb esetben növelő hatására. Az adatokat összehasonlítva kitűnik, hogy minden tesztelt talajállat csoport a nZnO-ra volt a legérzékenyebb a vizsgált nano-fémoxidok közül. A források összegyűjtésekor fontos szűrőnek ítéltük a felhasznált anyagok megfelelő karakterizációját, így az összefoglalóban említett vizsgálatoknál ezeket az adatokat megtalálhatjuk. Mégis fontos hiányosságként érzékeljük, hogy bár lassan több mint húsz éve folyik ezeknek az anyagoknak a kockázatbecslése, még mindig nagyon kevés a speciálisan nano-mérettartományhoz kifejlesztett vizsgálati módszer, mind a kémiai és fizikai tulajdonságok, mind a biológiai hatások felderítésére. Ebből adódóan a nano és a nagyszemcsés fémoxid toxicitásbeli különbségeinek okaira még mindig nem lehet egyértelmű választ adni. Elengedhetetlen lenne az olyan vizsgálatok elvégzése, ahol megfelelő analitikai és tesztelési módszerekkel a nanoreleváns tulajdonságok elkülönítése képezi a célt és a vizsgálatok eredményei alapján standardizálható módszerek kifejlesztésére lenne lehetőség. Ez elősegítené az anyagok kockázatának megismerését és a jövőbeli vizsgálatok összehasonlíthatóságát. Jó iránynak tartjuk az érzékenyebb végpontok és az egyedi hatásokon felüli, populációs hatások vizsgálatát, mivel ezek a kísérletek jobban rá tudnak mutatni a nano-fémoxidok összetett hatásaira, amelyeket a környezetbe kerülve kifejthetnek az ottani élővilágra.

Köszönetnyilvánítás. Szeretnénk köszönetet mondani a bírálóknak és a szerkesztőnek alapos munkájukért, amely nagyban hozzájárult az eredeti kézirat javításához. A munka elkészültét az Emberi Erőforrások Minisztériuma ÚNKP-18-3-III-SZIE-7 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság programja és a 2017-1.3.1-VKE-2017-00001 számú kutatási projekt támogatta.

Irodalomjegyzék

- ALAHDAI, I. & BEHBOUDI, F. (2014): The effects of CuO and ZnO nanoparticles on survival, reproduction, absorption, overweight, and accumulation in *Eisenia fetida* earthworm tissues in two substrates. *Int. Journal of Environmental Research* 9(1): 35–42.
- ARNOLD, M. C., BADIREDDY, A. R., WIESNER, M. R. DI GIULIO R. T. & MEYER J. N. (2013): Cerium Oxide Nanoparticles are More Toxic than Equimolar Bulk Cerium Oxide in *Caenorhabditis elegans*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 65: 224. <https://doi.org/10.1007/s00244-013-9905-5>
- ARUOJA, V., POKHREL, S., SIHTMAE, M., MORTIMER, M., MADLER, L. & KAHRU, A. (2015): Toxicity of 12 metal-based nanoparticles to algae, bacteria and protozoa. *Environmental Science: Nano* 2: 630–644. <https://doi.org/10.1039/C5EN00057B>
- BAALOUSHA, M. & LEAD, J. R. (2009): Overview of Nanoscience in the environment. In: LEAD, J.R. & SMITH, E (eds): *Environmental and Human Health Impacts of Nanotechnology*. Wiley-Blackwell, pp. 1–29. <https://doi.org/10.1002/9781444307504.ch1>
- BAKONYI, G., SERES, A., RÉPÁSI, V., JURIKOVÁ, T., SZEKERES, L. & BALLA, I. (2009): Új irányok a talajállatok ökotoxikológiájában. *Állattani Közlemények* 94: 3–17.

- BICHO, R. C., SANTOS, F. C. H., SCOTT-FORDSMAN, J. J. & AMORIM, M. J. B. (2017): Effects of copper oxide nanomaterials (CuONMs) are life stage dependent – full life cycle in *Enchytraeus crypticus*. *Environmental Pollution* 224: 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.067>
- BIGORGNE, E., FOUCAUD, L., LAPIED, E., LABILLE, L., BOTTA, C., SIRGUEY, C., FALLA, J., ROSE, J., JONER, E. J., RODIUS, F. & NAHMANI, J. (2011): Ecotoxicological assessment of TiO₂ byproducts on the earthworm *Eisenia fetida*. *Environmental Pollution* 159(10): 2698–2705. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.05.024>
- BONDARENKO, O., JUGANSON, K., IVASK, A., KASEMETS, K., MORTIMER, M. & KAHRU, A. (2013): Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review. *Archives of Toxicology* 87: 1181–1200. <https://doi.org/10.1007/s00204-013-1079-4>
- BOUGUERRA, S., GAVINA, A., KSIBI, M., RASTEIRO, M. G., ROCHA-SANTOS, T. & PEREIRA, R. (2016): Ecotoxicity of titanium silicon oxide (TiSiO₄) nanomaterial for terrestrial plants and soil invertebrate species. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 129: 291–301. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.03.038>
- BOXALL A. B., TIEDE K. & CHAUDHRY Q. (2007): Engineered nanomaterials in soils and water: how do they behave and could they pose a risk to human health? *Nanomedicine* 2: 919–27. <https://doi.org/10.2217/17435889.2.6.919>
- CHEN, G., PEIJNENBURG, W. J. G. M., XIAO, Y. & VIJVER, M. G. (2017): Developing species sensitivity distributions for metallic nanomaterials considering the characteristics of nanomaterials, experimental conditions, and different types of endpoints. *Food and Chemical Toxicology* 112: 563–570. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2017.04.003>
- CAÑAS, J. E., QI, B., LI, S., MAUL, J. D., COX, S. B., DAS, S. & GREEN, M. J. (2011): Acute and reproductive toxicity of nano-sized metal oxides (ZnO and TiO₂) to earthworms (*Eisenia fetida*). *Journal of Environmental Monitoring* 13: 3351. <https://doi.org/10.1039/c1em10497g>
- CARBONE, S., HERTEL-AAS, T., JONER, E. J. & OUGHTON, D. H. (2016): Bioavailability of CeO₂ and SnO₂ nanoparticles evaluated by dietary uptake in the earthworm *Eisenia fetida* and sequential extraction of soil and feed. *Chemosphere* 162: 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.044>
- CASTRO-FERREIRA, M. P., ROELOFS, D., VAN GESTEL, C. A. M., VERWEIJ, R. A., SOARES, A. M. V. M. & AMORIM, M. J. B. (2012): *Enchytraeus crypticus* as model species in soil ecotoxicology. *Chemosphere* 87: 1222–1227. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.021>
- COLEMAN, J. G., JOHNSON, D. R., STANLEY, J. K., BEDNAR, A. J., WEISS JR. C. A., BOYD, R. E. & STEEVENS, J. A. (2010): Assessing The Fate And Effects Of Nano Aluminum Oxide In The Terrestrial Earthworm, *Eisenia fetida*. *Environmental Toxicology And Chemistry* 29(7): 1575–1580. <https://doi.org/10.1002/etc.196>
- DIDDEN, W. A. M. & RÖMBKE, J. (2001): Enchytraeids as organisms for chemical stress in terrestrial ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 50: 25–43. <https://doi.org/10.1006/eesa.2001.2075>
- DÓZSA-FARKAS K. (2002): Mit érdemes tudni a televényférgekről (Enchytraeidae, Annelida)? *Állattani Közlemények* 87: 149–164.
- DUNPHY GUZMAN, K. A., FINNEGAN, M. P. & BANFIELD, J. F. (2006): Influence of Surface Potential on Aggregation and Transport of Titania Nanoparticles. *Environmental Science & Technology* 40(24): 7688–7693. <https://doi.org/10.1021/es060847g>
- FAJARDO, C., SACCÀ, M. L., COSTA, G., NANDE, M. & MARTINA, M. (2014): Impact of Ag and Al₂O₃ nanoparticles on soil organisms: In vitro and soil experiments. *Science of the Total Environment* 473–474: 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.043>

- FILSER, J. (2002): The role of Collembola in carbon and nitrogen cycling in soil. *Pedobiologia* 46: 234–245. <https://doi.org/10.1078/0031-4056-00130>
- FOUNTAIN, M. T. & HOPKIN, S. P. (2005): *Folsomia candida* (Collembola): A “Standard” Soil Arthropod. *Annual Review of Entomology* 50: 201–22. <https://doi.org/10.1146/annurev.ento.50.071803.130331>
- FOUNTAIN, M. T. & HOPKIN, S. P. (2011): Continuous Monitoring of *Folsomia candida* (Insecta: Collembola) in a Metal Exposure Test. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 48: 275–286. <https://doi.org/10.1006/eesa.2000.2007>
- GARNER, K. L., SUH, S. & KELLER, A. A. (2017): Assessing the Risk of Engineered Nanomaterials in the Environment: development and application of the nanoFate model. *Environmental Science and Technology* 51:5541–5551. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05279>
- GOGOS, A., MOLL, J., KLINGENFUSS, F., VAN DER HEIJDEN, M., IRIN, F., GREEN, M. J., ZENOBI, R. & BUCHELI, T. D. (2016): Vertical transport and plant uptake of nanoparticles in a soil mesocosm experiment. *Journal of Nanobiotechnology* 14: 40. <https://doi.org/10.1186/s12951-016-0191-z>
- GOMES, S. I. L., CAPUTO, G., PINNA, N., SCOTT-FORDSMAND, J. J. & AMORIM, M. J. B. (2015): Effect of 10 different TiO₂ and ZrO₂ (nano)materials on the soil invertebrate *Enchytraeus crypticus*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 34: 2409–2416. <https://doi.org/10.1002/etc.3080>
- GOTTSCHALK, F. SONDERER, T., SCHOLZ, R.W. & NOWACK, B. (2009): Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions. *Environmental Science and Technology* 43: 9216–9222. <https://doi.org/10.1021/es9015553>
- GUPTA, S. & YADAV, S. (2014): Bioaccumulation of ZnO-NPs in Earthworm *Eisenia fetida* (Savigny). *Journal of Bioremediation and Biodegradation* 5: 250.
- HACKENBERGER, D. K., STJEPANOVIĆ, N., LONČARIĆ, Ž. & HACKENBERGER, B. K. (2019): Effects of single and combined exposure to nano and bulk zinc-oxide and propiconazole on *Enchytraeus albidus*. *Chemosphere* 224: 572–579. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.189>
- HECKMANN, L.-H., HOVGAARD, M. B., SUTHERLAND, D. S. AUTRUP, H., BESENBACHER, F. & SCOTT-FORDSMAND, J. J. (2011): Limit-test toxicity screening of selected inorganic nanoparticles to the earthworm *Eisenia fetida*. *Ecotoxicology* 20: 226. <https://doi.org/10.1007/s10646-010-0574-0>
- HEGGELUND, L. R., DIEZ-ORTIZ, M., LOFTS, S., LAHIVE, E., JURKSCHAT, K., WOJNAROWICZ, J., CEDERGREEN, N., SPURGEON, D. & SVENDSEN, C. (2014): Soil pH effects on the comparative toxicity of dissolved zinc, non-nano and nano ZnO to the earthworm *Eisenia fetida*. *Nanotoxicology* 8(5): 559–572. <https://doi.org/10.3109/17435390.2013.809808>
- HOOPER, H. L., JURKSCHAT, K., MORGAN, A.J., BAILEY, J., LAWLOR, A. J., SPURGEON, D. J. & SVENDSEN, C. (2011): Comparative chronic toxicity of nanoparticulate and ionic zinc to the earthworm *Eisenia veneta* in a soil matrix. *Environment International* 37: 1111–1117. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.02.019>
- HOU, W.-C., WESTERHOFF, P. & POSNER, J. D. (2013): Biological accumulation of engineered nanomaterials: a review of current knowledge. *Environmental Sciences: Processes Impacts* 15: 103. <https://doi.org/10.1039/C2EM30686G>
- HRÁCS, K., SÁVOLY, Z., SERES, A. KISS, L. V., PAPP, I. Z., KUKOVECZ, Á., ZÁRAY, G. & NAGY, P. I. (2018): Toxicity and uptake of nanoparticulate and bulk ZnO in nematodes with different life strategies. *Ecotoxicology* 27: 1058. <https://doi.org/10.1007/s10646-018-1959-8>
- HRDÁ, K., OPRŠAL, J., KNOTEK, P., POUZAR, M. & VLČEK, M. (2016): Toxicity of zinc oxide nanoparticles to the annelid *Enchytraeus crypticus* in agar-based exposure media. *Chemical Papers* 70: 1512. <https://doi.org/10.1515/chempap-2016-0080>

- HRDÁ, K., POUZAR, M. & KNOTEK, P. (2018): Study of zinc oxide nanoparticles and zinc chloride toxicity to annelid *Enchytraeus crypticus* in modified agar-based media. *Environmental Science and Pollution Research* 25: 22702. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2356-9>
- Hu, C. W., Li, M., Cui, Y. B., Li, D. S., Chen, J. & Yang, L. Y. (2010): Toxicological effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles in soil on earthworm *Eisenia fetida*. *Soil Biology & Biochemistry* 42: 586–591. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.12.007>
- IANNARELLI, L., GIOVANNOZZI, A. M., MORELLI, F., VISCOTTI, F., BIGINI, P., MAURINO, V., SPOTO, G., MARTRA, G., ORTEL, E., HODOROABA, V.-D., ROSSI, A. M. & DIOMEDEC, L. (2016): Shape engineered TiO₂ nanoparticles in *Caenorhabditis elegans*: a Raman imaging based approach to assist tissue-specific toxicological studies. *RSC Advances* 6: 70501. <https://doi.org/10.1039/C6RA09686G>
- JEMEC, A., DROBNE, D., REMSKAR, M., SEPCIC, K. & TISLER, T. (2008): Effects of ingested nano-sized titanium dioxide on terrestrial Isopods (*Porcellio scaber*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 27: 1904–1914. <https://doi.org/10.1897/08-036.1>
- KHARE, P., SONANE, M., PANDEY, R., ALI, S., GUPTA, K. C. & SATISH, A. (2011): Adverse effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles in soil nematode, *Caenorhabditis elegans*. *Journal of Biomedical Nanotechnology* 7: 116–117.
- KISS, I. & BAKONYI, G. (1992): Guideline for testing the effects of pesticides on *Folsomia candida* Willem (Collembola): laboratory tests. In: HASSAN S. A. (ed.): *Guidelines for Testing the Effects of Pesticides on Beneficial Organisms: Description of Test Methods*. IOBC/WPRS Bulletin XV. pp. 131–138.
- KISS, L. V., HRÁCS, K., NAGY, P. I. & SERES, A. (2015): Különböző szemcseméretű cink-oxid hatása talajlakó ugróvillás és fonálféreg testszervezetekre. *Állattani Közlemények* 100: 77–88. <https://doi.org/10.20331/AllKoz.2015.100.1-2.77>
- KISS, L. V., HRÁCS, K., NAGY, P. I. & SERES, A. (2016): Nano szemcseméretű fém-oxidok hatásai a talajban élő kiemelt ökológiai jelentőségű mikroorganizmusokra. – Szemle. *Agrokémia és Talajtan* 65: 115–134. <https://doi.org/10.1556/0088.2016.65.1.8>
- KISS, L.V., HRÁCS, K., NAGY, P. I. & SERES, A. (2018): Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on *Panagrellus redivivus* (Nematoda) and *Folsomia candida* (Collembola) in Various Test Media. *International Journal of Environmental Research* 12: 233. <https://doi.org/10.1007/s41742-018-0086-y>
- KOOL, P. L., DIEZ ORTIZ, M. & VAN GESTEL, C. A. M. (2011): Chronic toxicity of ZnO nanoparticles, non-nano ZnO and ZnCl₂ to *Folsomia candida* (Collembola) in relation to bioavailability in soil. *Environmental Pollution* 159: 2713–2719. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.05.021>
- KOVÁTS, N., REICHEL, A., SZALAY, T., BAKONYI, G. & NAGY, P. (2004): ToxAlert Teszt Alkalmazása Talajszennyezettség Minősítésére. *Agrokémia és Talajtan* 53: 343–354. <https://doi.org/10.1556/Agrokem.53.2004.3-4.9>
- KWAK, J. I. & AN Y.-J. (2015): Ecotoxicological effects of nanomaterials on earthworms: A Review. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 21: 1566–1575. <https://doi.org/10.1080/10807039.2014.960302>
- LAHIVE, E., JURKSCHAT, K., SHAW, B. J., HANDY, R. D., SPURGEON, D. J. & SVENDSEN, C. (2014): Toxicity of cerium oxide nanoparticles to the earthworm *Eisenia fetida*: subtle effects. *Environmental Chemistry* 11: 268–278. <https://doi.org/10.1071/EN14028>
- LAPIED, E., NAHMANI, J. Y., MOUDILOU, E., CHAURAND, P., LABILLE, J., ROSE, J., EXBRAYAT, J.-M., OUGHTON, D. H. & JONER, E. J. (2011): Ecotoxicological effects of an aged TiO₂ nanocomposite measured as apoptosis in the anecic earthworm *Lumbricus terrestris* after exposure through water,

- food and soil. *Environment International* 37: 1105–1110.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.01.009>
- LAVELLE, P. (2002): Functional domains in soils. *Ecological Research* 17: 441–50.
<https://doi.org/10.1046/j.1440-1703.2002.00509.x>
- LI, L-Z., ZHOU, D-M., PEIJENBURG, W. J. G. M., VAN GESTEL, C. A. M., JIN, S.-Y., WANG, Y-J. & WANG, P. (2011): Toxicity of zinc oxide nanoparticles in the earthworm, *Eisenia fetida* and subcellular fractionation of Zn. *Environment International* 37: 1098–1104.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.01.008>
- LI, Y., YU, S., WU, Q., TANG, M., PU, Y. & WANG, D. (2012): Chronic Al₂O₃-nanoparticle exposure causes neurotoxic effects on locomotion behaviors by inducing severe ROS production and disruption of ROS defense mechanisms in nematode *Caenorhabditis elegans*. *Journal of Hazardous Materials* 219–220: 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.083>
- LOKKE, H. & VAN GESTEL, C. A. M. (1998): *Handbook of Soil Invertebrate Toxicity Tests*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 281 pp.
- MA, H., KABENGI, N. J., BERTSCH, P. M., UNRINE, J. M., GLENN, T. C. & WILLIAMS, P. L. (2011): Comparative phototoxicity of nanoparticulate and bulk ZnO to a free-living nematode *Caenorhabditis elegans*: The importance of illumination mode and primary particle size. *Environmental Pollution* 159: 1473–1480. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.03.013>
- MA, H., LENZ, K. A., GAO, X., LI, S. & WALLIS, L. K. (2018): Comparative toxicity of a food additive TiO₂, a bulk TiO₂, and a nano-sized P25 to a model organism the nematode *C. elegans*. *Environmental Science and Pollution Research* 26: 3556–3568.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3810-4>
- MANZO, S., ROCCO, A., CAROTENUTO, R., DE LUCA PICIONE, F., MIGLIETTA, M. C., RAMETTA, G. & DI FRANZIA, G. (2011): Investigation of ZnO nanoparticles' ecotoxicological effects towards different soil organisms. *Environmental Science and Pollution Research* 18:756–763.
<https://doi.org/10.1007/s11356-010-0421-0>
- McKEE, M. S. & FILSER, J. (2016): Impacts of metal-based engineered nanomaterials on soil communities. *Environmental Science: Nano* 3: 506. <https://doi.org/10.1039/C6EN00007J>
- McSHANE, H. (2013): *Metal oxide nanoparticle chemistry and toxicity in soils*. Department of Natural Resource Sciences, McGill University, Montreal. Thesis, 130 pp.
- McSHANE, H., SARRAZIN, M., WHALEN, J. K., HENDERSHOT, W. H., & SUNAHARA, G. I. (2012): Reproductive and behavioral responses of earthworms exposed to nano-sized titanium dioxide in soil. *Environmental toxicology and chemistry, SETAC* 31: 184–193.
<https://doi.org/10.1002/etc.714>
- MORTIMER, M., KASEMETS, K., & KAHRU, A. (2010): Toxicity of ZnO and CuO nanoparticles to ciliated protozoa *Tetrahymena thermophila*. *Toxicology* 269: 182–189.
<https://doi.org/10.1016/j.tox.2009.07.007>
- MORTIMER, M., KASEMETS, K., VODOVNIK, M., MARINŠEK-LOGAR, R. & KAHRU, A. (2011): Exposure to CuO Nanoparticles Changes the Fatty Acid Composition of Protozoa *Tetrahymena thermophila*. *Environmental Science & Technology* 2011: 6617–6624.
<https://doi.org/10.1021/es201524q>
- NAGY, Á., KISS L. V., NAGY, P. I. & SERES, A. (2016): Különböző szemcseméretű cink-oxid hatása a talajlakó *Enchytraeus albidus* testszervezet túlélésére és reprodukciójára. In: DARVAS, B. (ed.): *VI. Ökotoxikológiai Konferencia előadás és poszter kötete*. Magyar Ökotoxikológiai Társaság, Budapest, p. 25.

- NOVAK, S., DROBNE, D., VALANT, J. & PELICON, P. (2012): Internalization of Consumed TiO₂ Nanoparticles by a Model Invertebrate Organism. *Journal of Nanomaterials* 658752: 1–8. <https://doi.org/10.1155/2012/658752>
- PAPPAS, S., TURAGA, U., KUMAR, N., RAMKUMAR, S. & KENDALL, R. (2017): Effect of Concentration of Silver Nanoparticles on the Uptake of Silver from Silver Nanoparticles in Soil. *International Journal of Environmental and Agricultural Research* 3: 80–90. <https://doi.org/10.25125/agriculture-journal-IJOEAR-MAY-2017-12>
- PENG, C., CHEN, Y., PU, Z., ZHAO, Q., TONG, X., CHEN, Y. & JIANG, L. (2017): CeO₂ nanoparticles alter the outcome of species interactions. *Nanotoxicology* 11: 625–636. <https://doi.org/10.1080/17435390.2017.1340527>
- RAJPUT, V. D., MINKINA, T. M., BEHAL, A., SUSHKOVA, S. N., MANDZHIEVA, S., SINGH, R., GOROVTSOV, A., TSITSUASHVILI, V. S., PURVIS, W. O., GHAZARYAN, K. A. & MOVSESYAN, H. S. (2018): Effects of zinc-oxide nanoparticles on soil, plants, animals and soil organisms: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 9:76–84. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.12.006>
- ROCHELEAU, S., ARBOUR, M., ELIAS, M., SUNAHARA, G. I. & MASSON, L. (2014): Toxicogenomic effects of nano- and bulk-TiO₂ particles in the soil nematode *Caenorhabditis elegans*. *Nanotoxicology* 9: 502–512. <https://doi.org/10.3109/17435390.2014.948941>
- ROH, J.-Y., PARK, Y.-K., PARK, K. & CHOI, J. (2010): Ecotoxicological investigation of CeO₂ and TiO₂ nanoparticles on the soil nematode *Caenorhabditis elegans* using gene expression, growth, fertility, and survival as endpoints. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 29: 167–172. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2009.12.003>
- ROMERO-FREIRE, A., LOFTS, S., PEINADO, F. J. M. & VAN GESTEL, C. A. M. (2017): Effects of ageing and soil properties on zinc oxide nanoparticle availability and its ecotoxicological effects to the earthworm *Eisenia andrei*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 36: 137–146. <https://doi.org/10.1002/etc.3512>
- RUI, Q., ZHAO, Y., WU, Q., TANG, M. & WANG, D. (2013): Biosafety assessment of titanium dioxide nanoparticles in acutely exposed nematode *Caenorhabditis elegans* with mutations of genes required for oxidative stress or stress response. *Chemosphere* 93: 2289–2296. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.007>
- SÁVOLY, Z., HRÁCS, K., PEMMER, B., STRELI, C., ZÁRAY, GY.; & NAGY, P. I. (2016): Uptake and toxicity of nano-ZnO in the plant-feeding nematode, *Xiphinema vuittenezi*: the role of dissolved zinc and nanoparticle-specific effects. *Environmental Science and Pollution Research* 23: 9669–9678. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5983-4>
- SERES, A. & BAKONYI, G. (2002): A talajlakó állatok és az endomikorrhiza-gombák közötti kapcsolatok szerepe a növények tápanyagellátásában. *Agrokémia és Talajtan* 51: 535–546. <https://doi.org/10.1556/Agrokem.51.2002.3-4.17>
- SERES, A., BAKONYI, G. & POSTA, K. (2003): Ugróvillások (Collembola) szerepe a *Glomus mosseae* (Zygomycetes) arbuskuláris mikorrhiza gomba terjesztésében. *Állattani Közlemények* 88: 61–71.
- SERVIN, A. D., CASTILLO-MICHEL, H., HERNANDEZ-VIEZCAS, J. A., DE NOLF, W., DE LA TORRE-ROCHE, R. PAGANO, L., PIGNATELLO, J., UCHIMIYA, M., GARDEA-TORRESDEY, J. & WHITE, J. C. (2018): Bioaccumulation of CeO₂ Nanoparticles by Earthworms in Biochar-Amended Soil: A Synchrotron Microspectroscopy Study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 66: 6609–6618. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b04612>
- SOKOLOV, S., TSCHULIK, K., BATCHELOR-MCAULEY, C., JURKSCHAT, K. & COMPTON, R. G. (2015): Reversible or not? Distinguishing agglomeration and aggregation at the nanoscale. *Analytical Chemistry* 6: 87. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02639>

- SRPČIČ, A. M., DROBNE, D., & NOVAK, S. (2015): Altered physiological conditions of the terrestrial isopod *Porcellio scaber* as a measure of subchronic TiO₂ effects. *Protoplasma* 252: 415–422. <https://doi.org/10.1007/s00709-014-0682-4>
- TATSI, K., SHAW, B. J., HUTCHINSON, T. H. & HANDY, R. D. (2018): Copper accumulation and toxicity in earthworms exposed to CuO nanomaterials: Effects of particle coating and soil ageing. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 166: 462–473. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.054>
- TOURINHO, P. S., VAN GESTEL, C. A. M., LOFTS, S., SVENDSEN, C., SOARES, A. M. V. M. & LOUREIRO, S. (2012): Metal-based nanoparticles in soil: fate, behavior and effects on soil invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31: 1679–92. <https://doi.org/10.1002/etc.1880>
- TOURINHO, P. S., VAN GESTEL, C. A. M., LOFTS, S., SOARES, A. M. V. M. & LOUREIRO, S. (2013): Influence of soil pH on the toxicity of zinc oxide nanoparticles to the terrestrial Isopod *Porcellionides pruinosus*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32: 2808–2815. <https://doi.org/10.1002/etc.2369>
- TOURINHO, P. S., WAALEWIJN-KOOL, P. L., ZANTKUIJL, I., JURKSCHAT, K., SVENDSEN, C., SOARES, A. M. V. M., LOUREIRO, S. & VAN GESTEL, C. A. M. (2015): CeO₂ nanoparticles induce no changes in phenanthrene toxicity to the soil organisms *Porcellionides pruinosus* and *Folsomia candida*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 113: 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.12.006>
- VALANT, J., DROBNE, D. & NOVAK, S. (2012): Effect of ingested titanium dioxide nanoparticles on the digestive gland cell membrane of terrestrial isopods. *Chemosphere* 87: 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.047>
- WAALEWIJN-KOOL, P. L., DIEZ ORTIZ, M. & VAN GESTEL, C. A. M. (2012): Effect of different spiking procedures on the distribution and toxicity of ZnO nanoparticles in soil. *Ecotoxicology* 21: 1797–1804. <https://doi.org/10.1007/s10646-012-0914-3>
- WAALEWIJN-KOOL, P. L., DIEZ ORTIZ, M., VAN STAALLEN, N. M. & VAN GESTEL, C. A. M. (2013): Sorption, dissolution and pH determine the long-term equilibration and toxicity of coated and uncoated ZnO nanoparticles in soil. *Environmental Pollution* 178: 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.003>
- WANG, H., WICK, R. L. & XING, B. (2009): Toxicity of nanoparticulate and bulk ZnO, Al₂O₃ and TiO₂ to the nematode *Caenorhabditis elegans*. *Environmental Pollution* 157: 1171–1177. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.004>
- WHITFIELD ÅSLUND, M. L., MCSHANE, H., SIMPSON, M. J., SIMPSON, A. J., WHALEN, J. K., HENDERSHOT, W. H. & SUNAHARA, G. I. (2012): Earthworm Sublethal Responses to Titanium Dioxide Nanomaterial in Soil Detected by ¹H NMR Metabolomics. *Environmental Science & Technology* 46: 1111–1118. <https://doi.org/10.1021/es202327k>
- WU, Q., WANG, W., LI, Y., LI, Y., YE, B., TANG, M. & WANG, D. (2012): Small sizes of TiO₂-NPs exhibit adverse effects at predicted environmental relevant concentrations on nematodes in a modified chronic toxicity assay system. *Journal of Hazardous Materials* 243: 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.013>
- WU, Q., ZHAO, Y., LI, Y. & WANG, D. (2014): Susceptible genes regulate the adverse effects of TiO₂-NPs at predicted environmental relevant concentrations on nematode *Caenorhabditis elegans*. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 10: 1263–1271. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2014.03.010>
- WU, S., LU, J., RUI, Q., YU, S., CAI, T. & WANG, D. (2011): Aluminum nanoparticle exposure in L1 larvae results in more severe lethality toxicity than in L4 larvae or young adults by strengthening the formation of stress response and intestinal lipofuscin accumulation in nematodes.

Environmental toxicology and pharmacology 31: 179–188.
<https://doi.org/10.1016/j.etap.2010.10.005>

- YOUSHEVA, E. A., SIZOVA, E., GAVRISH, I.A., LEBEDEV, S. V. & KAYUMOV, F. G. (2017): Effect Of Al₂O₃ Nanoparticles On Soil Microbiocenosis, Antioxidant Status And Intestinal Microflora Of Red Californian Worm (*Eisenia foetida*). *Agricultural Biology* 52: 191–199.
<https://doi.org/10.15389/agrobiology.2017.1.191eng>
- YEO, M. K. & NAM, D. H. (2013): Influence of different types of nanomaterials on their bioaccumulation in a paddy microcosm: A comparison of TiO₂ nanoparticles and nanotubes. *Environmental Pollution* 178: 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.040>
- YU, S., RUI, Q., CAI, T., WU, Q., LI, Y. & WANG, D. (2011): Close association of intestinal autofluorescence with the formation of severe oxidative damage in intestine of nematodes chronically exposed to Al₂O₃-nanoparticle. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 32: 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2011.05.008>
- ZHANG, W., PU, Z., DU, S., CHEN, Y. & JIANG, L. (2016): Fate of engineered cerium oxide nanoparticles in an aquatic environment and their toxicity toward 14 ciliated protist species. *Environmental Pollution* 212: 584–591. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.011>

Toxic effects of nanosized metal oxides on soil animal groups of key importance – A review

LOLA VIRÁG KISS^{1*}, GERGELY BOROS^{1,2,3}, ANIKÓ SERES¹ & PÉTER ISTVÁN NAGY¹

¹Department of Zoology and Animal Ecology, Szent István University, Páter K. u. 1., H-2100 Gödöllő, Hungary

²MTA Centre for Ecological Research, Institute of Ecology and Botany,
Alkotmány u. 2–4., H-2163 Vácrátót, Hungary

³MTA Centre for Ecological Research, GINOP Sustainable Ecosystem Research Group,
Klebelsberg K. u. 3., H-8237 Tihany, Hungary

ÁLLATTANI KÖZLEMÉNYEK (2020) 105(1–2): 29–57.

Abstract. The amount of nanoparticulated metal-oxides is steadily increasing in the soil, therefore the adverse effects on key-factor soil animal groups are rising. Although their environmental concentrations in most cases still do not reach the minimum acute toxicity threshold, these substances are able to create long-term adverse effects, can undergo bioaccumulation and also biomagnification. In addition, their environmental concentrations are expected to increase in the future. Negative effects of nano-metaloxides are tested on more sensitive endpoints, like forms of interactions and also population effects in some studies. This is a feasible way to make the outcome of this research direction more environmentally relevant. Most of the articles reported differences between the toxicity of nano- and bulk metal oxides, with a smaller particle size proved to be more toxic. However, the mechanisms behind these findings are hardly explained. Furthermore, little information is available on the fate of nano- and bulk metal oxides in soil. In our opinion, there is an urgent need to develop a new test methodology, specifically for the nano-size range, to better explore the chemical and physical properties as well as the biotic effects of these materials.

Keywords: nanometal-oxide, soil animal, nanotoxicology.

Accepted: 26.09.2019

Published online: 10.12.2019