

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.652>

<https://orcid.org/0009-0003-8918-4642>

VILNIAUS UNIVERSITETAS
GAMTOS TYRIMŲ CENTRAS

Mindaugas Kazlauskas

Naujai sukurtų ir gamtinių nano- ir mikro- dydžio medžiagų sąveika su modeliniais organizmais: poveikio mechanizmai ir pasekmės aplinkai

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Ekologija ir aplinkotyra (N 012)

VILNIUS 2024

Disertacija rengta 2019–2023 metais Gamtos tyrimų centre.

Mokslinė vadovė – dr. Danguolė Montvydienė (Gamtos tyrimų centras, gamtos mokslai, ekologija ir aplinkotyra, N 012).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – prof. dr. Kęstutis Arbačiauskas (Gamtos tyrimų centras, gamtos mokslai, ekologija ir aplinkotyra, N 012).

Nariai:

dr. Christina Emmanouil (Salonikų Aristotelio universitetas, gamtos mokslai, ekologija ir aplinkotyra, N 012),

dr. Brigita Gylytė (Gamtos tyrimų centras, gamtos mokslai, ekologija ir aplinkotyra, N 012),

dr. Sigita Jurkonienė (Gamtos tyrimų centras, gamtos mokslai, biologija, N 010),

prof. habil. dr. Eugenija Kupčinskienė (Vytauto Didžiojo universitetas, gamtos mokslai, ekologija ir aplinkotyra, N 012).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2024 m. rugsėjo mėn. 12 d. 13 val. Gamtos tyrimo centro 101 auditorijoje. Adresas: Akademijos g. 2, 08412 Vilnius, Lietuva, tel. +370 5 272 9257, el. paštas sekretoriatas@gamtc.lt

Disertacija galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Gamtos tyrimų centro bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu:

<https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.652>

<https://orcid.org/0009-0003-8918-4642>

VILNIUS UNIVERSITY
NATURE RESEARCH CENTRE

Mindaugas Kazlauskas

Interactions of Newly Engineered and
Natural Nano- and Micro- Scale
Materials with Model Organisms:
Effects, Mechanisms and
Environmental Consequences

DOCTORAL DISSERTATION

Natural Sciences,
Ecology and Environmental Sciences (N 012)

VILNIUS 2024

The work was done at Nature Research Centre during 2019–2023.

Research supervisor – Dr. Danguolė Montvydienė (Nature Research Centre, Natural Sciences, Ecology and Environmental Sciences, N 012).

Defense council:

Chairman – Prof. Dr. Kęstutis Arbačiauskas (Nature Research Centre, Natural Sciences, Ecology and Environmental Sciences, N 012).

Members:

Dr. Christina Emmanouil (Aristotle University of Thessaloniki, Natural Sciences, Ecology and Environmental Sciences, N 012),

Dr. Brigita Gylytė (Nature Research Centre, Natural Sciences, Ecology and Environmental Sciences, N 012),

Dr. Sigita Jurkonienė (Nature Research Centre, Natural Sciences, Biology, N 010),

Prof. Habil. Dr. Eugenija Kupčinskienė (Vytautas Magnus University, Natural Sciences, Ecology and Environmental Sciences, N 012).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 1 p.m. on 12 September 2024 in meeting Room 101 of the Nature Research Centre.

Address: Akademijos St. 2, LT-08412 Vilnius, Lithuania

Tel. +370 5 2729257; e-mail: sekretoriatas@gamtc.lt

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Vilnius University and Nature Research Centre as well as on the website of Vilnius University:

<https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

SANTRUMPOS

AF – autofluorescencija

Chl – chlorofilas

CoFe₂O₄ – kobalto feritas

CyanoHAB – melsvabakterių biomasė

DWW – gręžinio vanduo

EC50 – efektyvi koncentracija 50 %

FL – fluorescencija

GNM – grafeno nanomedžiagos

GO – grafeno oksidas

H₂O₂ – vandenilio peroksidas

KAT – katalazė

KT – kvantiniai taškai

LC50 – letali koncentracija 50 %

MDA – malondialdehidas

MIX – metalų mišinys

MWC – dirbtinė dumblių augimo terpė

ND – nanodalelės

PI – pasikliautinas intervalas

RJP – rūšių jautrumo pasiskirstymas

ROS – reaktyvinio deguonies rūšys

SF – sąvartyno filtratas

Sin – sinonimas

SM – sunkieji metalai

SOD – superoksido dismutazė

ŠSD – širdies susitraukimų dažnis

TV – toksiškumo vienetai

TURINYS

ĮVADAS.....	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	12
1.1. Nanodalelių apibūdinimas.....	12
1.1.1. Metalų nanodalelės.....	12
1.1.2. Anglies nanodalelės.....	13
1.2. Nanodalelių patekimas į aplinką.....	13
1.3. Nanodalelių toksiškumo tyrimai.....	15
1.4. Nanodalelių sąveika su kitais teršalais.....	17
1.5. Nanodalelių poveikio mechanizmas.....	18
1.6. Nanodalelių ir gamtinių mikro dydžio medžiagų rizika aplinkai	20
2. MEDŽIAGA IR METODAI.....	23
2.1. Tyrimo dizainas.....	23
2.2. Tyrimo medžiagos.....	25
2.3. Modeliniai organizmai.....	27
2.4. Poveikio biologinis tyrimas.....	28
2.5. Metalų akumuliacijos tyrimai.....	28
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	29
3.1. Kvantinių taškų poveikis dumbliams <i>Desmodesmus communis</i> (I publikacija).....	29
3.2. Skirtingo dydžio CoFe_2O_4 nanodalelių toksinis poveikis <i>Lepidium</i> <i>sativum</i> (II ir V publikacijos).....	30
3.3. Grafeno oksido poveikis metalų mišinio įsisavinimui, translokacijai ir toksiškumui <i>Lepidium sativum</i> augaluose: metalo fitotoksiškumo mažinimas naudojant nanosorbiciją (III publikacija).....	31
3.4. Grafeno oksido ir metalų mišinių toksiškumo tyrimas žaliadumbliams <i>Desmodesmus communis</i> ir vėžiagyviams <i>Daphnia magna</i> (9 ir 10 pranešimų santraukose).....	34
3.5. Nano- ir mikro- dydžio medžiagų rizikos sausumos ir vandens ekosistemoms vertinimas (IV ir VI publikacijos).....	34
3.6. Nanodalelių fitotoksiškumo mechanizmas (empirinis modelis).....	38
IŠVADOS.....	40
SUMMARY.....	41
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	72
PADĖKA.....	89
PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS.....	90
PUBLIKACIJŲ KOPIJOS.....	96

ĮVADAS

Šiuo metu nanodalelės (ND) yra ypač aktualios dėl plataus jų naudojimo medicinoje, buityje ir pramonėje. Iš teigiamos pusės, matome daugybę puikių nanotechnologijų pritaikymo būdų. Ši technologija iš tiesų gali palengvinti žmonių gyvenimą, o jos galimybės dar ne visiškai išnaudotos (Xuan ir kt., 2023).

ND yra labai smulkios dalelės arba struktūros, kurių dydis yra nuo 1 iki 100 nm, todėl jos yra daug mažesnės nei dauguma makroskopinių objektų, tokių kaip žmogaus plaukai ar smėlio grūdėliai (El-Kady ir kt., 2023). Plačiausiai naudojamos nanotechnologijų srityje yra metalų, metalų oksidų, anglies ND ir hibridinės struktūros, kurios turi daugybę pritaikymo galimybių (El-Kady ir kt., 2023).

Vis dėlto, vienareikšmio atsakymo apie ND poveikį aplinkai vis dar nėra. Eksperimentai ir tyrimai trunka ilgai, tačiau net naujausi rezultatai nesuteikia aiškumo nei apie jų žalą, nei apie saugumą. Šiuo metu tik tobulinamos ND poveikio aplinkai vertinimo metodikos, o saugaus ND naudojimo rekomendacijos dažnai grindžiamos cheminių medžiagų principais, neatsižvelgiant į specifines ND savybes. Todėl labai svarbu tinkamai reguliuoti ir kontroliuoti ND naudojimą, kad būtų minimalizuotas neigiamas jų poveikis aplinkai ir žmogaus sveikatai (Xuan ir kt., 2023).

Šiuo metu vykdoma vis daugiau nanotoksiškumo tyrimų, ir daugelis mokslininkų laikosi nuomonės, kad prieš naudojant ND būtina išsamiai ištirti jų toksiškumą ir likimą. Mūsų žiniomis, iki šiol netirtas skirtingo dydžio ir koncentracijų ND toksikologinis potencialas augalams, taip pat mažai ištirtas ND poveikio fotosintezės procesui mechanizmas. Tyrimai, skirti nustatyti ND poveikį fotosintezės mechanizmui apima ND fizinių ir cheminių savybių analizę, jų sąveiką su biologinėmis membranomis, ląstelių paviršiais ir ląstelių vidinėmis struktūromis. Taip pat svarbu įvertinti įvairius medžiagų apykaitos sutrikimus, susijusius su padidėjusia reaktyviųjų deguonies rūšių (ROS) generacija, antioksidacinių fermentų aktyvumo slopinimu, sukeliančiu oksidacinį stresą, kas gali turėti ilgalaikes pasekmes organizmų sveikatai (Wang ir kt., 2019; Xu ir kt., 2020; Xiao ir kt., 2022). Todėl svarbu atlikti tyrimus, kad geriau suprastume ND poveikį.

Dėl nuolat augančio atliekų ir nuotekų kiekio pasaulyje didėja vandens telkinių tarša ne tik įprastais, bet ir naujos kartos teršalais. ND su nuotekomis iš valymo įrenginių ir su kietosiomis dalelėmis patenka į vandens telkinius, dirvožemį ir orą, kur vyksta degradacija, agregacija, sedimentacija ir kiti procesai (Bundschuh ir kt., 2018). ND patekimas į aplinką ypač klimato kaitos

kontekste tampa aktualia problema, nes nedaug yra žinoma apie šių medžiagų elgseną ir lemčių vandens ekosistemose.

Aplinkosaugos požiūriu, ND gali turėti tiek teigiamą, tiek neigiamą poveikį. Viena vertus, jos gali būti naudojamos teršalų šalinimui iš vandens ir dirvožemio (Peng ir kt., 2017; Šemčuk 2018), tačiau kita vertus, jos pačios gali tapti naujais teršalais, jei nebus tinkamai valdomos. Todėl būtina nustatyti šių medžiagų likimą aplinkoje, jų transportavimo ir kaupimosi mechanizmus, bei poveikį ekosistemų funkcionalumui ir biotos įvairovei (Luo ir kt., 2018; El-Kady ir kt., 2023).

Žinoma, kad JAV į sąvartynus patenka apie 63–91 % ND. Kitą dalis ND patenka į dirvą (8–28 %), vandens telkinius (0,4–7 %) ir atmosferą (0,1–1,5 %) (Keller ir kt., 2013). Pavyzdžiui, Europoje TiO_2 ND koncentracija paviršiniuose vandenyse siekia apie 2 $\mu\text{g/L}$ (2000 ng/L), o Ag ND–1,5 ng/L . Tačiau dėl tinkamų analizės metodų trūkumo sunku kiekybiškai įvertinti daugelio kitų ND patekimą į aplinką (Asztemborska ir kt., 2015; Bundschuh et al., 2018).

Taip pat sudėtinga įvertinti ND likimą gamtoje dėl jų unikalių fizikocheminių savybių ir sunkiai prognozuojamos elgsenos aplinkoje, veikiant abiotiniams ir biotiniams veiksniams (Schwirn ir kt., 2020; El-Kady ir kt., 2023). Todėl vis aktualesni tampa natūralios (gamtinės) ir dirbtinės kilmės nano- ir mikro- dydžio medžiagų bei jų daugiakomponenčių mišinių toksikologinio potencialo tyrimai, naudojant biologinių testų kompleksus, kuriuos sudaro skirtingo trofinio lygmens ir vystymosi organizmai.

Šiame darbe apžvelgti pagrindiniai tyrimai, nagrinėjantys naujai sukurtų ir gamtinių nano- ir mikro- dydžio medžiagų sąveikas su modeliniais organizmais, pabrėžiant jų poveikio mechanizmus ir galimas pasekmes aplinkai. Taip pat bus aptariami metodologiniai iššūkiai ir perspektyvos šioje tyrimų srityje, siekiant efektyviau valdyti šių medžiagų poveikį ir išnaudoti jų potencialą tvariai plėtrai.

Tikslas ir uždaviniai

Tyrimo tikslas buvo ištirti nano- ir mikro- dydžio medžiagų sąveiką su modeliniais organizmais, išsiaiškinti galimus jos mechanizmus ir įvertinti šių medžiagų poveikio pasekmes aplinkai.

Tyrimo uždaviniai:

1. Nustatyti CdSe/ZnS-COOH kvantinių taškų (KT) poveikį žaliadumblio *Desmodemus communis* augimui, populiacijos struktūrai ir fotosintezės efektyvumui natūraliose ir dirbtinėse terpėse.
2. Ištirti įvairaus dydžio ir skirtingų koncentracijų kobalto ferito (CoFe_2O_4) ND poveikį *Lepidium ativum* bei Co ir Fe pernašą augale.
3. Ištirti skirtingų koncentracijų grafeno oksido (GO), metalų (Cr (III), Cu (II), Ni (II) ir Zn (II)) mišinio (MIX) ir jų komplekso (MIX + GO) poveikį modelinių organizmų morfofiziologiniams ir biocheminiams rodikliams bei įvertinti GO gebą keisti metalų toksiškumą.
4. Išsiaiškinti tirtų ND fitotoksiškumo mechanizmus ir sukurti empirinį modelį.
5. Ištirti daugiakomponenčių antropogeninės kilmės mišinių toksikologinį potencialą ir galimas pasekmes aplinkai.

Mokslinis naujumas

Pirmą kartą:

1. Ištirtas KT poveikis dumblių augimui, populiacijos struktūrai ir fotosintezės procesams natūraliose ir dirbtinėje terpėse;
2. Įvertintas KT pritaikomumas optiniais metodais stebėti pokyčius dumbliuose ir naudoti gautus rezultatus KT poveikio dumbliams mechanizmų aiškinimui;
3. Ištirtas įvairaus dydžio ir skirtingų koncentracijų CoFe_2O_4 ND fitotoksiškumas, įrodyta Co ir Fe pernaša iš šaknų į antžemines augalo dalis;
4. Įrodyta, kad GO iš metalų mišinio geba sorbuoti metalus (Cr, Ni, Cu ir Zn) 96 procentų efektyvumu ir tokiu būdu sumažinti metalų poveikį augalams;
5. Nustatyta, kad KT kaip ND modelis ir dumbliai kaip modeliniai organizmai taikant optinius metodus gali būti naudojami prognozuojant ND poveikį augalams ir likimą aplinkoje.

Teorinė reikšmė

1. Gauti rezultatai yra naudingi siekiant geriau suprasti ryšį tarp ND fizikinių ir cheminių savybių ir jų toksinio poveikio augalams.
2. Siūloma KT kaip nano dydžio medžiagos modelinę sistemą naudoti aiškinantis nanofitotoksiškumo reiškinį ir jo mechanizmus skirtingose aplinkos terpėse.
3. Įvairių dydžių ir skirtingos koncentracijos CoFe_2O_4 ND poveikio augalams rezultatai yra aktualūs vertinant ir prognozuojant riziką sausumos ekosistemoms ir žmogaus sveikatai, kylančią dėl aplinkos užteršimo magnetinėmis ND.
4. GO, MIX, MIX + GO ūminio poveikio *Lepidium sativum* metu nustatyti ir atrinkti informatyviausi biologiniai parametrai, kurie padės aiškintis galimus ir kitų ND sąveikos su gamtoje esančiomis medžiagomis mechanizmus.
5. Gauti rezultatai yra svarbūs tobulinant sausumos ir vandens ekosistemų rizikos vertinimo strategiją dėl sparčiai augančios ND gamybos, patekimo į aplinką ir galimo jų poveikio organizmams.
6. Gauti rezultatai papildė duomenų bazę, skirtą, naudojant rūšių jautrumo pasiskirstymo (RJP angl. SSD) metodą, įvertinti ND riziką aplinkai.

Praktinė reikšmė

1. Tyrimo rezultatai padės spręsti ND ir metalų ekotoksiškumo ir fitotoksiškumo problemas.
2. Gauti rezultatai leis prognozuoti galimą ND poveikį vandens ir sausumos organizmams.
3. Skirtingo dydžio ir koncentracijų ND poveikio augalams rezultatai yra vertingi aiškintis poveikio fotosintezės procesui mechanizmus.
4. Grafeno oksido ND sorbcinės savybės gali būti naudojamos šalinant metalus, su nuotekom patenkančius į vandens ir sausumos ekosistemas.
5. Gauti rezultatai bus naudingi kuriant saugias aplinkai ND ir prisidės prie integruotos nuotekų vertinimo sistemos tobulinimo.

Ginamieji teiginiai

1. Kvantinių taškų (CdSe/ZnS-COOH) poveikis dumblių *Desmodesmus communis* augimui, populiacijos struktūrai ir fotosintezės efektyvumui priklauso nuo auginimo terpės cheminės sudėties.

2. Kobalto ferito (CoFe_2O_4) ND poveikis *Lepidium sativum* priklauso nuo ND dydžio ir koncentracijos.
3. *Lepidium sativum* veikiant CoFe_2O_4 ND Co ir Fe pernešamas iš šaknų į antžeminę augalo dalį.
4. Grafeno oksido poveikis *Lepidium sativum*, *Desmodesmus communis* ir *Daphnia magna* priklauso nuo GO koncentracijos.
5. Grafeno oksidas geba sorbuoti metalus ir sumažina metalų poveikį *Lepidium sativum*, *Desmodesmus communis* ir *Daphnia magna*.
6. Nanodalelės sukelia pigmentų kiekio pokyčius augaluose.
7. Daugiakomponenčiai mišiniai (sąvartyno filtratas ir cyanoHAB biomasė), sukelia modelinių organizmų augimo pokyčius ir mirtingumą, kurie priklauso nuo tirtos medžiagos koncentracijos ir organizmo trofinio lygio.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Nanodalelių apibūdinimas

Sparčiai tobulėjant nanotechnologijoms daugėja nanonodalelių (ND), kurios plačiai naudojamos įvairiose srityse. Nanotechnologijos suteikia naujas galimybes pramonės, žemės ūkio ir medicinos pažangai, kurios vaidina pagrindinį vaidmenį skatinant pasaulio ekonomikos augimą. Nanotechnologijų siekis yra racionaliai naudoti ND ir sumažinti jų žalingą poveikį aplinkai ir žmonių sveikatai (Xuan ir kt., 2023). Tačiau jau yra nemažai informacijos apie pavojų aplinkai ir žmonėms (Hardman 2006; Liu ir kt., 2017; Kumah ir kt., 2023; Xuan ir kt., 2023). Šiuolaikinės technologijos leidžia susintetinti daugybę skirtingos sudėties ir funkcijų ND. Nanotechnologijos padeda gaminti, apdoroti, atvaizduoti, matuoti ir pritaikyti medžiagas, kurių dydis yra iki 100 nm (El-Kady ir kt., 2023; Kumah ir kt., 2023). ND galima klasifikuoti pagal jų kilmę (natūrali ir dirbtinė), chemines savybes (organinės, neorganinės ir mišrios) ir homogeniškumą (viena arba hibridinė sudėtis) (El-Kady ir kt., 2023). ND yra skirstamos į keturis tipus: 1) neorganinės, 2) anglies, 3) organinės/polimerinės ir 4) kompozitinės. Neorganinės ND yra sudarytos iš skirtingų metalų ir metalų oksidų. Anglies ND pagamintos apima fullerena, grafena, kelių ir vienos sienelės anglies nanovamzdelius, suodžius ir anglies pluoštus (Marcano ir kt., 2010; Saison ir kt., 2010; Kumah ir kt., 2023). ND pasižymi unikaliomis fizikinėmis savybėmis (optinėmis, šiluminėmis, elektrinėmis ir magnetinėmis), turi didelį paviršiaus plotą ir didelį jo ir masės santykį (El-Kady ir kt., 2023; Kumah ir kt., 2023). Pastaraisiais metais ND sulaukė vis didesnio dėmesio dėl jų plataus vartojimo (Kumah ir kt., 2023). ND dėl skirtingų fizikinių ir cheminių savybių yra plačiai naudojamos medicinoje, žemės ūkyje, maisto pramonėje, biotechnologijoje ir elektronikoje, nes jų savybės skiriasi nuo analogiškų medžiagų (El-Kady ir kt., 2023).

1.1.1. Metalų nanodalelės

Vienos iš hibridinės struktūros ND, pasižyminčios išskirtinėmis savybėmis, yra kvantiniai taškai (KT). Jie skiriasi savo dydžiu, forma, krūviu, sudėtimi, struktūra, paviršiaus danga ir kitais aspektais, kurie daro įtaką jų sąveikai su biosistemomis (Saison ir kt., 2010; Oh ir kt., 2016; Albalawi ir kt., 2021; Abdellatif ir kt., 2022). Kad KT taptų inertiškesni biologinėje terpėje, jie yra padengiami polimerine danga. Nemažai dėmesio yra skiriama KT panaudojimo galimybėms medicinoje tirti (Zhou ir kt., 2015).

Kobalto ferito (CoFe_2O_4) ND pastaraisiais dešimtmečiais buvo plačiai tirtos dėl jų taikymo įvairiose srityse, tokiose kaip biomedicina, aplinka, pramonė, žemės ūkis ir kt. (Srinivasanas ir kt., 2018; Abdellatif ir kt., 2022). Jos naudojamos gaminant magneto-optinius prietaisus, kontrastines medžiagas, vaistų gamyboje ir taikomosios fizikos srityse. Šios ND naudojamos žemės ūkyje, nes gali paankstinti augalų daigumą, padidinti jų atsparumą ligoms ir kenkėjams, gali būti naudojamos kaip veiksmingas fungicidas prieš kai kurių ligų sukėlėjus. Kadangi pastaruoju metu magnetinių ND gamyba ir naudojimas dėl jų unikalių savybių (dydis, forma, kristališkumas, paviršius ir hibridiniai dariniai) labai išsiplėtė (Srinivasanas ir kt., 2018), todėl padidėjo ir jų patekimo į aplinką galimybės (López-Moreno ir kt., 2016). Šios pagamintos ND į aplinką patenka iš sąvartynų, nuotekų, kuro ir komunalinių atliekų deginimo įrenginių.

1.1.2. Anglies nanodalelės

Anglies nanovamzdeliai, grafenas ir fulerenas yra pagrindiniai anglies ND elementai, sudaryti iš anglies elementų, kurių bent vienas matmuo yra nanometrų skalėje. Dėl savo specifinių savybių, tokių kaip lengvas svoris, didelis stiprumas, didelis laidumas ir kt., jie daug pritaikomi pramonėje, biomedicinoje, žemės ūkyje (Mukherjee ir kt., 2016; He ir kt., 2018; Power ir kt., 2018; Pandey ir kt., 2019; Serrano-Lujan ir kt., 2019; Vochita ir kt., 2019; Maiti ir kt., 2019; Peng ir kt., 2020). Dėl didelės gamybos ir taikymo įvairiose pramonės šakose plėtros pasaulinė anglies ND ir grafeno pagrindu pagamintų ND rinka sparčiai auga. Grafenas ir jo dariniai (grafeno oksidas ir redukuotas grafeno oksidas) yra anglies ND hibridizuotų lakštų pavidalu (Serrano-Lujan ir kt., 2019). Jie yra vieno atomo storio ir pasižymi tokiais išskirtinėmis savybėmis kaip padidėjęs paviršiaus plotas, puikus šilumos ir elektros laidumas bei didelis mechaninis stiprumas (Guo ir Mei, 2014). Dėl savo unikalios struktūros ir išskirtinių savybių grafeno oksidas (GO) vis dažniau naudojamas įvairiose pramonės srityse, todėl neišvengiamai patenka į aplinką, kur sąveikauja su įvairiais teršalais. Patekęs į vandens aplinką, GO gali sąveikauti ir egzistuoti kartu su įvairiomis toksiškoms medžiagomis (Ni ir Li, 2018). Tačiau informacija apie GO gebėjimą paveikti teršalų toksiškumą vis dar yra ribota.

1.2. Nanodalelių patekimas į aplinką

Dėl nuolat augančio municipalinių, pramonės įmonių, žemės ūkio veiklos atliekų ir nuotekų kiekio pasaulyje didėja vandens telkinių tarša ne tik

tradiciniais, bet ir naujos kartos teršalais. ND patekimas į aplinką, ypač klimato kaitos kontekste, tampa aktualia problema, nes nedaug yra žinoma apie šių medžiagų elgesį ir lemtį vandens ekosistemose, sąveikos su jos sandais mechanizmus, poveikį vandens organizmams (Mattsson ir kt., 2011; Xuan ir kt., 2023). ND gali patekti į aplinką gaminant ir transportuojant bei išmetant gaminius pasibaigus jų naudojimui. ND taip pat gali būti nuotekose, dumble, atliekų deginimo likučiuose ir sąvartynų filtratuose (Kumah ir kt., 2023).

Bendras ND išmetimo įvertinimas rodo, kad didžiausia dalis išmetama į sąvartynus (apie 63–91 %) ir dirvožemį (apie 8–28 %), kiek mažiau į vandens aplinką ir orą (atitinkamai 7 ir 1,5 %) (Keller ir kt., 2013). Be pagamintų ND išmetimo, yra ir antropogeninių ND kietųjų dalelių ir kt.

Pavyzdžiui, Europoje TiO_2 ND koncentracija paviršiniuose vandenyse siekia apie 2 $\mu\text{g/L}$ (2000 ng/L), o Ag ND–1,5 ng/L . Tačiau dėl tinkamų analizės metodų trūkumo sunku kiekybiškai įvertinti daugelio kitų ND patekimą į aplinką (Asztemborska ir kt., 2015; Bundschuh et al., 2018). ND aptikimas ir charakterizavimas yra sudėtingas dėl jų itin mažo dydžio. Tinkamų jautrių bei selektyvių metodų stoka apsunkina tikslius dalelių dydžio, kiekio ir paviršiaus ploto matavimus (Kumah ir kt., 2023).

Iš turimų duomenų dar neaišku ir nėra pakankamai ištirta ND pavojingumo sveikatai, jų toksikokinetika aplinkoje, pasiskirstymo skirtumai įvairiose oro, sausumos ir vandens aplinkose bei veiksmingi jų skaidymo mechanizmai (Xuan ir kt., 2023). Dėl vis didėjančio dėmesio ekotoksiniam ND poveikiui ir nanotechnologijų keliamai rizikai, tampa būtina greitai parengti ir įdiegti tinkamas rizikos vertinimo metodikas, efektyvias prevencines bei reguliavimo priemones, kad būtų galima sumažinti nanotechnologijų riziką ir didinti jų plėtros tvarumą. (Xuan ir kt., 2023). Pastaraisiais metais mokslininkai ir aplinkosaugininkai yra susirūpinę dėl kylančio ND poveikio žmonių sveikatai. Šis poveikis gali kilti darbo aplinkoje, per sąveiką su plataus vartojimo produktais ir kitais veiksniais, reikalaujančiais tinkamo pavojaus sveikatai vertinimo ir naudojimo saugos taisyklių (El-Kady ir kt., 2023). Be to, mokslininkai išreiškia didelį susirūpinimą dėl aplinkos taršos ir nanomedžiagų likimo natūralioje aplinkoje, ypač vandens aplinkoje. Norint apibūdinti ND rizikos veiksnius ir jų likimą aplinkoje, labai svarbu suprasti įvairias ND formas ir galimą jų poveikio mechanizmą (El-Kady ir kt., 2023). Todėl vis aktualesni tampa natūralios (gamtinės) ir dirbtinės kilmės nano- ir mikrodydžio medžiagų ir jų daugiakomponenčių mišinių toksikologinio potencialo tyrimai naudojant biologinių testų (angl. *bioassays*) kompleksus, kuriuos sudaro skirtingo trofinio lygmens ir vystymosi organizmai (Persoone ir kt., 2003) Pavyzdžiui, pagamintos ir patekusios į aplinką CoFe_2O_4 ND pasiskirsto

įvairiose jos komponentuose, nusėsdamos nuosėdose arba dirvožemyje (Bundschuh ir kt., 2016; Luo ir kt., 2018). Ypatinę susirūpinimą kelia tai, kad žemės ūkio paskirties žemė gali būti viena iš pagrindinių šių ND buvimo vietų (Chen 2018). GNM buvimas aplinkoje ir jų poveikis organizmams turėtų būti siejamas su plačiu jų naudojimu. Taigi pagrindiniai veiksniai, lemiantys galimą GNM poveikį aplinkai priklauso nuo jų stabilumo ir reakcijos į aplinkos sąlygas.

1.3. Nanodalelių toksiškumo tyrimai

Norint įvertinti ND poveikį organizmams, gyvenantiems sausumos ir vandens aplinkoje, reikia atsižvelgti į toksinį tokių medžiagų poveikį. ND elementai ir jų fizikinės ir cheminės savybės veikia kaip organizmo vystymąsi trikdančios veiksniai, trukdančios jų įprastoms fiziologinėms funkcijoms ir sukelia apsigimimus, taip pat paveikia kai kuriuos fiziologinius procesus ir sukelia augalų deformacijas, dėl kurių sumažėja produktyvumas (El-Kady ir kt., 2023). ND gali patekti į augalus ir per maisto grandines pasiekti žmones ir gyvūnus, kas ateityje gali sukelti pavojingas ligas. Augalai gali adsorbuoti ND iš vandens, dirvožemio ir atmosferos. (El-Kady ir kt., 2023).

ND toksiškumas priklauso nuo jų fizinių ir cheminių savybių, įskaitant dydį, formą, paviršiaus krūvį, šerdis ir apvalkalo cheminę sudėtį bei stabilumą. ND nanotoksiškumas yra glaudžiai susijęs su jų paviršiaus savybėmis (įskaitant apvalkalo, ligando ir paviršiaus modifikacijas), skersmeniu, naudojamu toksiškumo tyrimo tipu ir ekspozicijos trukme. Norint pakeisti ND optines, magnetines ir elektrines savybes, ant ND paviršiaus būtina uždėti apvalkalą, kuris pagerina ND biologinį suderinamumą ir tirpumą vandenyje bei biologiniuose skysčiuose, mažina jų kaupimosi pajėgumą, didina stabilumą ir kt. (Hardman, 2006; Oh ir kt., 2016; Sukhanova ir kt., 2018). ND dydis ir paviršiaus plotas vaidina svarbų vaidmenį, daugiausia lemia unikalų ND sąveikos su gyvomis sistemomis mechanizmą. ND yra būdingas labai didelis specifinis paviršiaus plotas (ND specifinis paviršiaus plotas yra santykis tarp jų paviršiaus ir tūrio), kuris lemia jų aukštą reakcijos pajėgumą ir katalizinį aktyvumą. ND toksiškumas labai priklauso nuo jų formos. ND gali būti įvairių formų, įskaitant sferines, elipsines, cilindrinės, plokščias, kubines ir pluoštines. ND toksiškumas labai priklauso nuo jų cheminės sudėties ir kristalų struktūros. (Hoshino ir kt., 2004; Hardman, 2006; Oh ir kt., 2016; Sukhanova ir kt., 2018). Lietuvoje jau daug metų yra vykdomi fundamentiniai KT toksiškumo ir kaupimosi žuvyse ankstyvoje ontogenezėje tyrimai, ištirti KT patekimo keliai į žuvų embriono vidų, jų prasiskverbimo per biologinius barjerus mechanizmai (Cibulskaitė ir kt., 2015, 2016, 2017;

Jurgelėnė ir kt., 2018, 2022; Rotomskis ir kt., 2018). Nustatyta, kad KT gali mechaniškai užkimšti žuvų embrionų chorione poras ir neigiamai paveikti besivystantį organizmą (Jurgelėnė ir kt., 2018; Rotomskis ir kt., 2018). Daugybė tyrimų patvirtino, kad žinduolių ir augalų ląstelės pasisavina KT, įrodė jų patekimą į augalų ląsteles ir jų poveikį įvairiems organizmams (Oh ir kt., 2016; Elzorkany ir kt., 2019; Zhu ir kt., 2019; Ren ir kt., 2021). Tačiau yra nedaug darbų, susijusių su KT patekimu į dumblių ląsteles ir jų toksiškumu (Jackson ir kt., 2012; Xiao ir kt., 2016; Elzorkany ir kt., 2019). Teigiama, kad kai kurie dumbliai tampa pirmuoju KT taikiniu vandens aplinkoje. Dumblių ląstelės gali kaupti įvairius teršalus, pvz., sunkiuosius metalus, todėl dažnai yra naudojami kaip modeliniai organizmai tiriant toksinį medžiagų poveikį ekosistemoms ir globaliems aplinkos procesams. Žinoma, kad dumbliai, kaip pirminiai gamintojai, atlieka pagrindinį vaidmenį vandens maisto grandinėje; tad dumblių bendrųjų rūšinės sudėties ir struktūros pokyčiai gali turėti įtakos vandens ekosistemų energijos srautui, medžiagų apykaitai ir informacijos perdavimui (Grigoriev ir kt., 2021). *Desmodesmus communis* yra viena iš populiariausių žaliadumblių rūšių, naudojamų toksiškumo tyrimuose. Tačiau informacijos apie toksinį magnetinių ND poveikį organizmams (ypač valgomiesiems augalams) yra labai mažai, nors jų poveikis sveikatai ir galimas biologinis poveikis turi būti nustatytas atsižvelgiant į jų rizikos aplinkai vertinimą (Ahmad ir kt., 2015; Libralato ir kt., 2015; Oprica ir kt., 2015; López-Moreno ir kt., 2016; López-Luna ir kt., 2018). Ankstesni tyrimai rodo, kad CoFe_2O_4 ND poveikis skiriasi priklausomai nuo jo savybių (dydžio, formos) ir organizmų rūšių. ND, kurių skersmuo yra apie 50 nm, į ląstelių vidų patenka sparčiau; patekimas į ląsteles lėtėja, kai didėja ilgio ir skersmens santykis, o kai šis santykis yra mažas, ND sparčiau patenka į ląsteles. Buvo pastebėta, kad CoFe_2O_4 ND sukėlė ūminį toksiškumą dryžuotosios danijos (*Danio rerio*) embrionams ir lervoms, turėjo įtakos jų vystymuisi ir elgesio pokyčiams (Ahmad ir kt., 2015). Stiprų šių ND antimikrobinį aktyvumą prieš *Saccharomyces cerevisiae*, keletą *Candida* rūšių, ir daugeliui vaistams atsparių bakterijų (*Escherichia coli* ir *Staphylococcus aureus*) pademonstravo Žalnėravičiaus ir kt. (2016, 2018) atlikti tyrimai. Tyrinėjant CoFe_2O_4 ND fitotoksiškumą buvo gauti skirtingi ir nevienodai interpretuojami rezultatai (López-Mor ir kt., 2016; López-Luna ir kt., 2018). Todėl mūsų tyrimui CoFe_2O_4 ND toksiškumui įvertinti buvo pasirinktas *Lepidium sativum* ne tik kaip augalas, vartojamas visame pasaulyje dėl savo maistinių medžiagų ir farmakologinių (pvz., antianeminių ir antioksidacinių) savybių (Alqahtani ir kt., 2018), bet ir kaip daržovinių augalų rūšis, skirta skirtingų teršalų toksiškumui vertinti (Montvydienė ir Marčiulionienė 2004; Asztemborska ir kt., 2015; Lekamge ir kt., 2018; Szara ir kt., 2020).

Bundschuh ir kt., (2016) ir Ou ir kt., (2016) nurodo, kad pagrindinės grafeno savybės, galinčios turėti įtakos GNM poveikiui ir organizmų elgsenai, yra koncentracija, paviršiaus struktūra, funkcinės grupės ir grynumas. Pagal Wang ir kt., (2019), GNM tyrimai daugiausia yra skirti jų poveikiui žmonėms ir žinduoliams, tačiau jų poveikiui augalams iki šiol skiriamas nepakankamas mokslinis dėmesys. Iš vienos pusės, GNM gali turėti teigiamą poveikį organizmams, veikdami kaip antioksidantai (Markovič ir kt., 2019), trąšos (Kabiri ir kt., 2017) arba sinergiškai su pesticidais (Wang ir kt., 2019). Kita vertus, jie gali elgtis kaip toksiškos medžiagos ir suaktyvinti organizmų gynybinius mechanizmus (Ou ir kt., 2016; Gao ir kt., 2019; Zhang ir Tremblay, 2020). GO pasižymi stipriu antibakteriniu aktyvumu (Efremova ir kt., 2015; Olborska ir kt., 2020), ūmiu toksiniu poveikiu žuvims (Yang ir kt., 2019), vėžiagyviams (Cavion ir kt., 2020) ir vabzdžiams (Dziewięcka ir kt., 2020) bei nustatytas citotoksinius poveikis žmogaus odos ląstelėse (Peng ir kt., 2020).

1.4. Nanodalelių sąveika su kitais teršalais

GO gali sąveikauti ir egzistuoti kartu su įvairiomis toksiškomis medžiagomis, kai patenka į vandens aplinką (Ni ir Li, 2018), tačiau informacija apie jo gebėjimą paveikti teršalų toksiškumą vis dar yra ribota. Lietuvoje vykdomi tyrimai, kuriuose tiriama susintetinto GO ND sorbcija su radionuklidais ir metalais. Nustatyta, kad susintetintas GO geba iš skystų terpių sorbuoti metalus (Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) (Šemčuk, 2018). Yra darbų apie GO gebėjimą adsorbuoti sunkiuosius metalus iš vandeninių tirpalų (Ahmad ir kt., 2020; Elgengehi ir kt., 2020; Jurgelėnė ir kt., 2022). Atlikta tik keletas tyrimų, kuriuose nagrinėjamas GO, metalų mišinio ir jų bendras poveikis vėžiagyviams ir ankstyvosiose vystymosi stadijose esančioms žuvims (embrionams ir lervoms) (Juregelėnė ir kt., 2022).

Tačiau kai kuriuose tyrimuose pateikiami prieštaringi duomenys apie GO fitotoksiškumą, jo poveikį kartu su metalais ir jų sąveiką (Hu ir kt., 2014; Yin ir kt., 2018). Augalų svarba maisto grandinėje slypi ne tik tame, kad jie, kaip pirminiai gamintojai, yra maisto šaltinis aukštesnio trofinio lygio organizmams, bet ir tai, kad jie yra pagrindiniai įvairių medžiagų bioakumuliatoriai. Yra tik keli tyrimai, susiję su GO poveikiu valgomiesiems augalams (He ir kt., 2018; Chen ir kt., 2018; Park ir kt., 2020). Kadangi GO per maisto grandinę gali paveikti žmonių sveikatą (Wang ir kt., 2019), jo toksiškumo valgomiesiems augalams įvertinimas tampa ypač svarbus. Specifinės fizinės GO savybės gali būti atsakingos už tokį fitotoksinį poveikį kaip šešėlio efektas (tai reiškia, kad dalelės gali sukurti šešėlį arba barjerą,

kuris gali trukdyti normaliam augalų arba organizmų augimui, vystymuisi ar funkcijoms), mechaninis sužalojimas ir fizinis blokavimas (Wang ir kt., 2019). Duomenys apie GO kaupimąsi augalų šaknyse ir perkėlimą į aukščiau esančias augalų dalis yra taip pat prieštaringi (Chen ir kt., 2018; Zhao ir kt., 2015). Chen ir kt. (2017) pastebėjo, kad augalų šaknys sugeria GO, nors tolesnis jų perkėlimas į antžemines augalų dalis gali būti apribotas.

Yra žinoma, kad sunkieji metalai (SM) iš dirvožemio ir vandens per maisto grandinę gali patekti į augalą (įskaitant daržoves), o tai kelia rimtą pavojų žmonių sveikatai (Rai ir kt., 2019, Angulo-Bejarano ir kt., 2021). Cr (III), Cu (II), Ni (II) ir Zn (II) yra labiausiai paplitę metalai vandens ir sausumos ekosistemose, todėl jų pašalinimas iš dirvožemio, nuotekų ir paviršinio vandens yra ypač svarbus ekologiniu požiūriu. Dėl lengvos sklaidos vandenyje, hidrofiliškumo, greitos kinetikos, didelio paviršiaus ploto ir skirtingų deguonies turinčių funkcinių grupių, kurios gali veikti kaip metalų surišimo vietos, GO yra vienas ekologiškiausių ir santykinai efektyviausių metalų šalinimo metodų (Peng ir kt., 2017; Elgengehi ir kt., 2020; Kong ir kt., 2021).

Wang ir kt. (2019) teigia, kad GO ND ir metalų sąveika daugeliu atvejų yra adityvi (kai veiksniai ar medžiagos veikia sinergiškai ir stiprina vienas kitą) arba antagonistinė (kai veiksniai ar medžiagos veikia priešingai ir slopina vienas kito efektus). Hu ir kt. (2014) parodė, kad GO padidina As (III ir V) fitotoksiškumą kviečiams, tačiau Yin ir kt. (2018) parodė, kad GO slopina Cd (II) toksiškumą ryžiams. Buvo pastebėtas slopinamasis GO poveikis bakterijoms, kurios buvo kartu veikiamos GO ir Cd (II), Co (II) ir Zn (II) (Gao ir kt., 2019). Sugriežtėjus aplinkos apsaugos reikalavimams, vyksta spartus nuotekų valymo technologijų tobulinimas ir atliekų tvarkymo gerinimas. Pastaruoju metu intensyviai tiriama galimybė panaudoti anglies ND, pasižyminčias išskirtinėmis sorbcinėmis savybėmis, nuotekų valymo procesuose (Šemčuk, 2018).

1.5. Nanodalelių poveikio mechanizmas

Tyrimais nustatyta, kad veikiant ND sumažėja organizmuose fermentinių ir nefermentinių antioksidantų aktyvumas, padidėja baltymų, reaktyviųjų deguonies rūšių (ROS), lipidų peroksidacijos produktų kiekis, sumažėja mitochondrijų aktyvumas, prarandama normali ląstelių morfologija ir sustabdomas ląstelių ciklas (El-Kady ir kt., 2023). Manoma, kad ND toksiškumo augalams mechanizmas apima įvairius procesus, susijusius su ROS susidarymu ir oksidaciniu stresu. Chloroplastas, kaip pagrindinis ROS gamybos šaltinis augaluose, užtikrina ROS kontrolę ir jų pašalinimą esant

stresui (Heath ir kt., 1968; Wellburn, 1994; Das ir Roychoudhury, 2014). Todėl fotosintezės pigmentų kiekio pokyčiai laikomi ND sukkelto augalų streso rodikliais (Wei ir kt., 2010; Barreto ir Lombardi, 2016; Zheng ir kt., 2019; Wang ir kt., 2019). Wang ir kt. (2023) rašo, kad labai svarbu atkreipti dėmesį į adsorbcijos migracijos ir transformacijos procesus pasėliuose, taip pat į ND sąveiką su aukštesniaisiais augalais ir jų įtaką augalų toksiškumui žemės ūkyje. Tyrimai rodo, kad ND gali būti adsorbuojamos augalų ir turėti įtakos augalų fiziologinei veiklai, tačiau ND adsorbcijos ir transportavimo mechanizmas vis dar neaiškus (Wang ir kt., 2023). Darbe autorių apibendrinama ND adsorbcijos ir transportavimo augaluose tyrimų eiga, ypač jų dydžio, paviršiaus krūvio ir cheminės sudėties įtaka adsorbcijai ir transportavimui lapuose ir šaknyse, apžvelgiamas ND poveikis augalų fiziologiniam aktyvumui (Wang ir kt., 2023). Navarro ir kt. (2008) rezultatai parodė stiprų ryšį tarp CoFe_2O_4 ND fitotoksiškumo ir jų fizinių bei cheminių savybių.

Taigi mūsų tikslas buvo palyginti tirtų metalų ir anglies ND fitotoksišią poveikį augalams ir išsiaiškinti galimą jo mechanizmą. ND toksiškumo mechanizmo supratimas padės susintetinti ND, turinčias mažesnę poveikį aplinkai (Buchman ir kt., 2019). Atliktas darbas suteiks naujų žinių apie ND toksiškumą bandomiesiems organizmams poveikio metu ir pagilins supratimą apie ND nanotoksiškumo mechanizmus.

KT poveikis dumbliams yra taip pat susijęs su ROS susidarymu, kuris gali turėti įtakos genų ekspresijai, metabolizmui, fotosintezei, azoto fiksacijai ir dumblių ląstelių augimui (Chen ir kt., 2019; Chakraborty ir kt., 2021).

KT būsenos pokyčiai yra jautriai atpažįstami pagal fluorescencijos (FL) intensyvumo ir spektrinio juostos poslinkio pokyčius, veikiant įvairiems aplinkos veiksniams, tokiems kaip tirpikliai, šviesa ir biologinės medžiagos. Mikrodumblių autofluorescencijos (AF) tyrimai atskleidė, kad KT gali veikti kaip sulaikymo elementas, sulėtinantis mikrodumblių fotoadaptaciją natūraliomis apšvietimo sąlygomis (Chen ir kt., 2002; Walker ir kt., 2003; Mandal ir Tamai 2008; Kalnaitytė ir kt., 2018; Kalnaitytė ir Bagdonas 2019).

Skirtinga dumblių augimo terpės sudėtis gali turėti įtakos tiek dumblių ląstelėms, tiek KT. Tai ne tik gali paveikti ląstelių maistinių medžiagų tiekimą, bet ir didesnis jonų stiprumas dumblių augimo terpėje nei distiliuotame vandenyje gali skatinti KT agregaciją. Ši sąlyga ne tik neblokuoja jų sąveikos su dumblių ląstelėmis, bet ir sukelia nenuspėjamų sąveikų, kurios dar nebuvo ištytos (Lin ir kt., 2009; Zhang ir kt., 2012; Morelli ir kt., 2013; Chen ir kt., 2019; Liu ir Wang, 2020; Liu ir kt., 2022).

Feritai yra laikomi chemiškai ir termiškai stabilūs vandeninėse sistemose (Casbeer ir kt., 2012; Jagminas ir kt., 2013; 2014), tačiau tam tikroms

sąlygoms pasikeitus gali įvykti jų degradacija, dėl kurios gali išsiskirti metalo jonai į aplinką. Suardžius CoFe_2O_4 ND, į aplinką gali išsiskirti Co^{2+} ir Fe^{3+} jonai (Zhong ir kt., 2009; Alqahtani ir kt., 2018). Žinoma, kad Co^{2+} ir Fe^{3+} jonai gali sukelti oksidacinį stresą ir toksiškumą pavienėms ląstelėms arba organizmams (Ponti ir kt., 2009; Lange ir kt., 2017; Nikolic ir Pavlovic, 2018).

Yra žinoma, kad GO gali paveikti augalų sėklų daigumą, šaknų ir antžeminių dalių augimą bei fotosintezę (Wang ir kt., 2019). Be to, GO gali sukelti įvairius medžiagų apykaitos sutrikimus, įskaitant padidintą ROS gamybą ir antioksidacinių fermentų aktyvumo slopinimą, dėl ko atsiranda oksidacinis stresas (Chen ir kt., 2017; Hsieh ir kt., 2019; Wang ir kt., 2019; Xu ir kt., 2020; Xiao ir kt., 2022). Tačiau kai kuriuose tyrimuose pateikiami prieštaringi duomenys apie GO fitotoksiškumą, poveikį su metalais ir jų sąveiką (Hu ir kt., 2014; Yin ir kt., 2018).

1.6. Nanodalelių ir gamtinių mikro dydžio medžiagų rizika aplinkai

Daugybei gaminių nuolat yra kuriamos naujos ND. Žinios apie galimą žalingą jų poveikį progresuoja lėčiau nei technologinė raida. Vis didėjantis ND naudojimas padidina šių medžiagų patekimo į aplinką riziką. ND patekus į aplinką, gali pasireikšti tokios savybės kaip aglomeracija, sedimentacija, tirpumas ir įvairūs cheminiai pokyčiai. ND gali kauptis maisto grandinėje, kelti grėsmę gyvūnų, augalų ir žmonių sveikatai (Quigg ir kt., 2013; Gupta ir Xie, 2018; Xuan ir kt., 2023; El-Kady ir kt., 2023). Moksliniai tyrimai atskleidė, kad sukurtos ND gali sukelti toksiškumą organizmams ir žalingą poveikį žmonių sveikatai. Tačiau dėl ND savybių, tokių kaip reaktyvumas, lydymosi temperatūra, mechaninis stiprumas, fluorescencija ir elektrinis laidumas, sudėtinga įvertinti jų sąveiką su gyvais organizmais ir aplinka (El-Kady ir kt., 2023). Kadangi sukurtos ND gali kelti pavojų aplinkai, tai kelia didelį susirūpinimą visuomenėje. Jau suprantama, kad kai kurie rizikos vertinimo metodai tinkamai neatspindi ND keliamų pavojų (Schwirn ir kt., 2020). Pirmiausia, trūksta išsamaus atitinkamų medžiagų savybių aprašymo, kuris būtinas vertinant jų likimą ir poveikį. Taip pat trūksta atitinkamų ekspozicijos duomenų ir žinių apie tai, kurioms rūšims ND daro didžiausią poveikį (pvz., dabartiniuose metoduose pirmenybė teikiama vandens organizmams, nors ND poveikis labiau tikėtinas sausumos organizmams). Šiuo metu nėra galimybės tinkamai atsižvelgti į svarbius ND parametrus rizikos apibūdinime. (European Chemicals Bureau, 2003; Lei ir kt., 2010; Predicted No Effect Concentration, 2015; Scott-Fordsmand ir kt., 2017; Schwirn ir kt., 2020).

Tačiau tyrimai parodė, kad ND kaip ir gamtoje esančios smulkios organinės (HAB), neorganinės kilmės medžiagos (molis) ir mikroplastikas turi panašų poveikį organizmams ankstyvose jų vystymosi stadijose (Jurgelėnė, 2018).

Sąvartyno filtratas (SF) ir melsvabakterių biomasė (cyanoHAB) yra daugiakomponenčiai mišiniai, kurie tapo pasauliniu rūpesčiu dėl vis didėjančio komunalinių atliekų kiekio, pasikartojančių atsitiktinių nuotekų išsiliejimų, o taip pat vis dažnesnių ir sunkesnių cyanoHAB reiškinių, kuriuos sukėlė eutrofikacija ir klimato kaita (Huisman ir kt., 2018). SF ir cyanoHAB aplinkos teršalai, neigiamai veikiantys ekosistemas bei darantys žalą jų rūšių struktūrai bei jos dinamikai. Didžiausias daugelio antropogeninių veiksnių poveikis vandens ekosistemoms apima biologinės įvairovės nuostolius, sumažėjusį vandens telkinių atsparumą ir ekologinį stabilumą, ir sutrikdytą ekosistemos funkcionavimą (Brookes ir Carey 2011; Grizzetti ir kt., 2017; Oliver ir kt., 2015; Poikane ir kt., 2017). Sąvartyno filtrato ekotoksikologinio poveikio skirtingiems vandens organizmams tyrimai, vertinant aplinkos riziką, palyginus nėra dažni, todėl mažai žinomi ir suprantami.

CyanoHAB biomasės keliamos rizikos vertinimas paprastai yra pagrįstas fitoplanktono bendrijos sudėties analize, chlorofilo *a* koncentracijos matavimais ir cianotoksinų analize. Tyrimai, kuriuose naudojami išgryninti cianotoksinai, parodė didelį toksiškumo lygį įvairiems vandens organizmams (Ferrão-Filho ir Kozlowsky-Suzuki, 2011; Freitas ir kt., 2015). Tačiau tokios analizės atliekamos tik su ribotu skaičiumi žinomų cianobakterijų toksinų. Buvo įrodyta, kad cianotoksinų buvimas ne visada atspindi cyanoHAB biomasės toksiškumą (Šulčius ir kt., 2017). Tiek SF, tiek cyanoHAB biomasę galima apibūdinti kaip antropogeninių ir natūralių medžiagų mišinį, įskaitant didelę organinių medžiagų ir esminių maistinių medžiagų (pvz., anglies ir azoto) koncentraciją (Bolyard ir Reinhart, 2017; Stuart ir kt., 2016). Abu mišiniai dėl toksinų ir teratogeninių ir (arba) mutageninių junginių gali sukelti stiprų toksiškumą organizmams (Anderson ir kt., 2012; Kalčíková ir kt., 2012 m.; Raihana ir kt., 2014; Backer ir Miller, 2016; Qiu ir kt., 2016) Tačiau skirtingai nei cyanoHAB biomasė, kurioje organinė medžiaga yra lengvai prieinama bakterijoms, sąvartynuose, kuriuose gausu organinių medžiagų, šių junginių skaidymas vyksta lėtai (Bittar ir kt., 2015; Tessarolli ir kt., 2018). Tiek SF, tiek cyanoHAB biomasė yra gerai žinomi dėl savo ūminio ir lėtinio toksiškumo augalams, gyvūnams ir net žmonėms (Backer ir Miler, 2016; Qiu ir kt., 2016). Nors jų sudėtis labai skiriasi, SF paprastai yra įvairių junginių (organinių ir neorganinių), kurie yra labai kenksmingi ir gali išlikti aplinkoje ilgą laiką (Derco ir kt., 2010; Mukherjee ir kt., 2014; Qiu ir kt., 2016). SF aplinkosauginis vertinimas paprastai apima jo reguliarių fizikinių ir cheminių

parametrų analizę (Renou ir kt., 2008), įskaitant maistinių medžiagų ir metalų (jonų ir anijonų) koncentracijų matavimus ir įvairių organinių komponentų kiekybinius įvertinimus.

Pagal Četkauskaitę ir kt. (2016), vandens toksiškumo balų sistemos buvo išplėtos ir yra svarbios vertinant nuotekų toksiškumą, išleidžiamų į vandens aplinką. Ilgą laiką toksiškumo vertinimo sistemos yra pagrįstos LC50/EC50 vertėmis, nors pastaruoju metu, ieškoma naujų toksiškumo vertinimo kriterijų (Altenburger ir kt., 2018). Organizmo mirtis kaip galutinis toksiškumo rodiklis vis dar yra svarbi priemonė cheminių medžiagų ar jų mišinių toksikologiniam potencialui įvertinti, kuri leidžia palyginti įvairių tyrimų rezultatus. (Sobrino-Figueroa, 2018).

Literatūros analizė leidžia teigti, kad ND likimas, jų poveikio ypatumai ir veikimo mechanizmai esminiais bruožais skiriasi nuo tradicinių cheminių medžiagų. Vis dėlto, ND turi priežastinį ryšį su vandens ir sausumos organizmais bei žmonių sveikata.

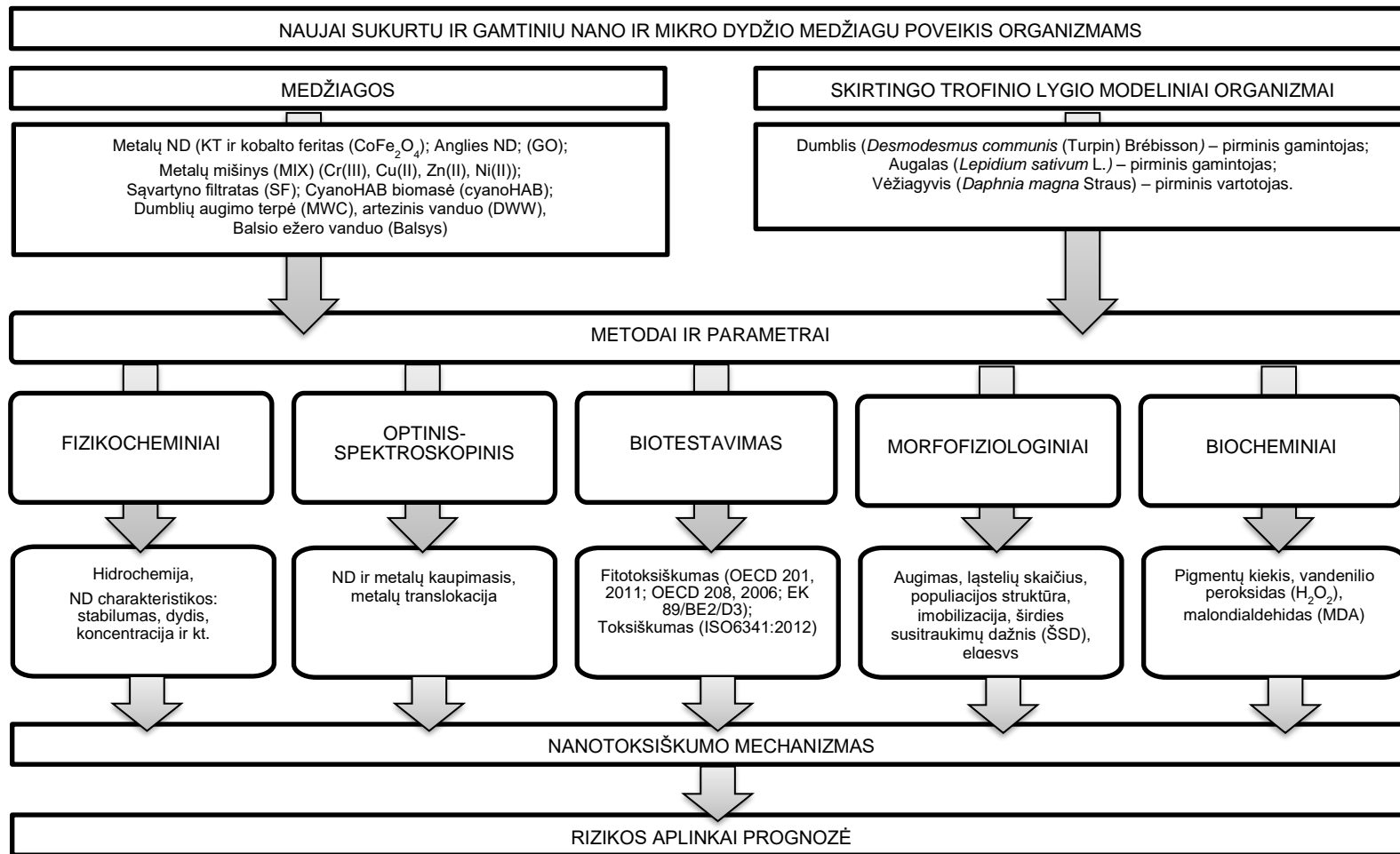
2. MEDŽIAGA IR METODAI

Tyrimai buvo atlikti Gamtos tyrimų centro Ekotoksikologijos, Algologijos ir mikroorganizmų ekologijos ir Geoaplinkos tyrimų laboratorijose, Fizinių ir technologijos mokslų centre (FTMC), Vilniaus universiteto Lazerinių tyrimų centro Biofotonikos grupėje.

Detali informacija apie tyrimų medžiagą ir naudotus metodus pateikta šėšiose publikacijose.

2.1. Tyrimo dizainas

Supaprastinta eksperimentinio projekto schema ir pagrindiniai šiame darbe naudojami metodai pateikti 1 pav.



1 pav. Disertacijos tyrimų schema.

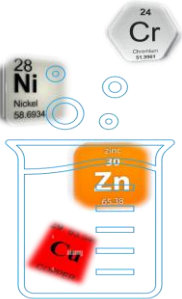
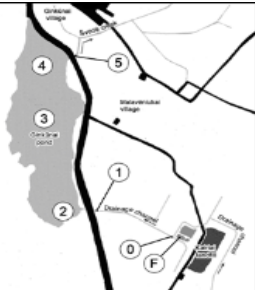
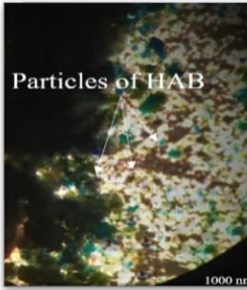
Fig. 1. Scheme of the thesis experimental design.

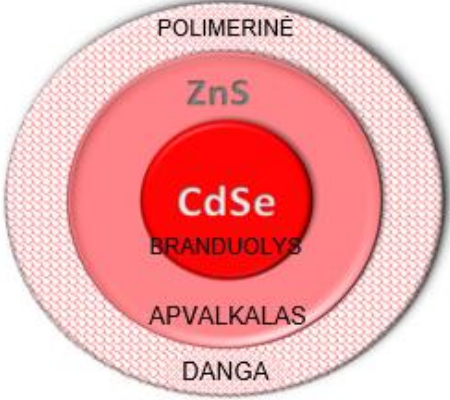
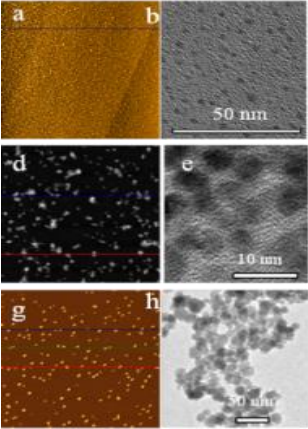
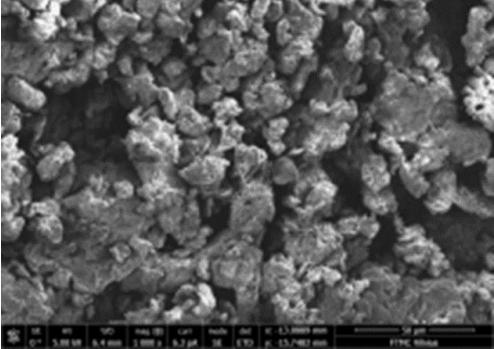
2.2. Tyrimo medžiagos

Tyrimuose naudotos medžiagos, jų sintezės būdai ir jų koncentracijos nurodytos 1-oje lentelėje.

1 lentelė. Tyrimuose naudotos medžiagos (I–VI publikacijos)

Table 1. Materials used in the studies (Publications I–VI)

Grafeno oksidas (GO)* + Metalų mišinys (MIX) (III publikacija)	Sąvartyno filtratas (SF) (IV publikacija)	CianoHAB biomasė (IV publikacija)
<p>Keturių metalų (Cu, Ni, Cr, Zn) mišinys (MIX), kurio koncentracija yra: Cr - 0,01 mg/L, Cu - 0,01 mg/L, Ni - 0,034 mg/L ir Zn - 0,1 mg/L, buvo paruoštas pagal ES vidaus vandenims nustatytą didžiausią leistiną koncentraciją (DLK). Naudojant susintetintą GO ir MIX, buvo paruoštas MIX + GO mišinys.</p>	<p>Filtratas (SF) buvo surinktas iš uždaryto Kairių sąvartyno, Šiaulių mieste, Lietuvoje. SF fizikiniai ir cheminiai parametrai buvo nustatyti pagal ISO gairėse nustatytas standartizuotas procedūras.</p>	<p>Iš Kuršių marių, Lietuvoje, buvo surinkta dviejų skirtingų rūšių natūralių melsvadumблиų biomasė (Šulčius ir kt., 2017).</p>
	 <p>Tyrimo teritorijos ir sąvartyno filtrato rezervuaro (F) mėginių ėmimo vietų schema. Kairių sąvartynas yra 5 km į rytus nuo Šiaulių miesto (55° 55' 42,7", 23° 23' 42,81", WGS).</p> <p>(Perspausdinta iš Kazlauskienė ir kt., 2012)</p>	 <p>Nano dydžio cianobakterijų biomasės (HAB) dalelių vaizdas.</p> <p>(Perspausdinta iš Jurgelėnė 2018)</p>
KONCENTRACIJOS		
<p>GO - 1, 20, 40, 80 mg/L; MIX - 1, 20, 40 ir 80 kartai</p>	<p>SF atitinka 100 %</p>	<p>50, 100, 200 mg/L</p>
<p>*ND susintetintos Fizinių mokslų ir technologijų centre, Lietuvoje (FTMC)</p>		

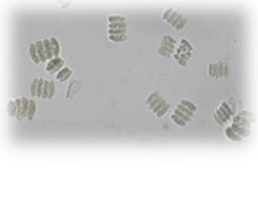


<p align="center">CdSe/ZnS kvantiniai taškai (KT) (I publikacija)</p>	<p align="center">Cobalto ferrito (CoFe₂O₄)* ND (II publikacija)</p>	<p align="center">Grafeno oksidas (GO)* (III publikacija)</p>
<p>Komeraciniai puslaidininkiniai CdSe/ZnS kvantiniai taškai (KT), sudaryti iš šerdies ir apvalkalo, padengti polimeriniu sluoksniu (polietilenglikoliu (PEG)), turinčiu karboksirūgšties (-COOH) šonines grupes. Šių KT FL smailė yra ties 625 ± 5 nm (kat. Nr. A10200, Life Technologies, JAV).</p>	<p>CoFe₂O₄ nanodalelės (ND), kurių vidutinis dydis yra 1,65, 5 ir 15 nm, buvo susintetintos vandeniniuose šarminiuose Co(II) ir Fe(III) druskų tirpaluose naudojant nusodinimo metodą.</p>	<p>Grafeno oksidas (GO) buvo susintetintas taikant modifikuotą Hummerio metodą. (Perspausdinta iš Šemčuk 2018)</p>
<div style="text-align: center;">  <p>(Perspausdinta iš I publikacijos)</p> </div>	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1;">  </div> <div style="flex: 1; padding-left: 10px;"> <p>Susintintų CoFe₂O₄ nanodalelių (ND) AFM vaizdai (a, d, g) ir HRTEM vaizdai (b, e, h).</p> </div> </div> <p align="center">(Perspausdinta iš II publikacijos)</p>	<div style="text-align: center;">  <p>Susintetinto grafeno oksido (GO) SEM vaizdas.</p> </div> <p align="center">(Perspausdinta iš III publikacijos)</p>
<p>KONCENTRACIJOS</p>		
<p>4nM</p>	<p>1, 10, 25, 50, 100, 200 mg/L</p>	<p>1, 20, 40, 80 mg/L</p>
<p>*ND susintetintos Fizinių mokslų ir technologijų centre, Lietuvoje (FTMC)</p>		

2.3. Modeliniai organizmai

Tyrimai atlikti su skirtingo trofinio lygio modeliniais organizmais: žaliadumbliu *Desmodesmus quadricauda* (Turpin) Brébisson (syn. *Scenedesmus quadricauda*), vėžiagyviu *Daphnia magna* Straus ir sėjama pipirne *Lepidium sativum* L. (I–VI publikacijos) (2 lentelė). Žaliadumblių (*Chlorophyceae*) *Desmodesmus communis* izoliatas 2012/KM/G2 buvo gautas iš Gamtos tyrimų centro dumblių ir melsvabakterių grynujų kultūrų kolekcijos (Koreivienė ir kt., 2016). Tyrimuose naudoti metodai ir tirti biologiniai rodikliai pateikti 2 lentelėje, o išsamiai metodika aprašyta I–VI publikacijose.

2 lentelė. Modeliniai organizmai, tyrimo metodai ir rodikliai (I–VI publikacijos)

Table 2. Model organisms, research methods and parameters (Publications I-VI)

<i>Desmodesmus communis</i> (sin. <i>Scenedesmus quadricauda</i>)	<i>Lepidium sativum</i>	<i>Daphnia magna</i>
		
(Foto M. Kazlauskas, 2023)	(Foto M. Kazlauskas, 2019)	(Foto M. Kazlauskas, 2023)
OECD, 2011, Test Nr. 201:	OECD, 2006. Test Nr. 208	ISO 6341:2012 OECD, 2004, Test Nr. 202
PARAMETRAI		
Ląstelių skaičius; Cenobių skaičius; Chlorofilas a.	Sėklų daigumas; Šaknų ilgis; Augalų šaknų ir antžeminių dalių biomasė; Chlorofilas a ir b, karotinoidai, Malondialdehidai (MDA); Vandenilio peroksidas (H ₂ O ₂).	Imobilizacija; Širdies darbas; Elgsena.
VERTINIMAS		
96 val. EC50 pagal dumblių ląstelių kiekį	96 val. EC50 pagal šaknų augimą	48 val. EC50 pagal imobilizaciją

2.4. Poveikio biologinis tyrimas

Modeliniai organizmai buvo auginami jiems tinkamose terpėse: *Lepidium sativum* – Balsio ežero vandenyje, o *Desmodemus communis* – modifikuotoje dumblių auginimo terpėje (angl. *artificial algae growth medium*, MWC), Balsio ežero vandenyje (angl. *water of Lake Balsys*, Balsys) ir gręžinio vandenyje (angl. *deep well water*, DWW). Terpės, į kurias nebuvo pridėta tiriamoji medžiaga, buvo laikomos kontrolinėmis. Išsami informacija apie DWW ir Balsys fiziko-cheminę sudėtį pateikta I–III publikacijose. MWC terpės aprašymą galima rasti atviruose šaltiniuose (Guillard ir Lorenzen, 1972). Ruošiant terpes buvo naudojami analitiniai arba aukštesnės kokybės reagentai iš Sigma Aldrich (Vokietija) ir Carl Roth (Vokietija). Sąvartyno filtrato (SF) fiziko-cheminės ir melsvabakterių, surinktų iš Kuršių marių paviršinio vandens, biomasės analizė išsamiai aprašyta IV publikacijoje.

2.5. Metalų akumuliacijos tyrimai

Metalų Fe ir Co (II ir V publikacija) bei Cu, Ni, Cr ir Zn (Publikacija III) akumuliacijai nustatyti *Lepidium sativum* šaknų ir antžeminės augalo dalies mėginiai buvo mineralizuojami ir metalų kiekis juose buvo išmatuotas atominės adsorbcijos spektrofotometru (Shimadzu TOC-L CSH/TMN-L (Japan)).

GO geba sorbuoti metalus (Cr (III), Cu (II), Ni (II) ir Zn (II)) iš jų mišinio buvo įvertinta taikant periodišką sorbcijos tyrimo metodus, kurie detalai aprašyti III publikacijoje.

Tyrimų metu taikyti statistiniai metodai yra išsamiai aprašyti I–VI publikacijose.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Išsamūs rezultatai pateikti I–VI publikacijose, 9 ir 10 pranešimų santraukose.

3.1. Kvantinių taškų poveikis dumbliams *Desmodesmus communis* (I publikacija)

Yra žinoma, kad neigiamo krūvio Cd pagrindu pagamintų hidrofilinių KT (CdSe/ZnS-COOH) koloidinį stabilumą lemia aplinkos veiksniai, todėl mūsų tyrimo tikslas buvo ištirti 4 nM koncentracijos CdSe/ZnS-COOH KT poveikį žaliadumblių *Desmodesmus communis*, augančių skirtingose terpėse (DWW, MWC ir Balsys) augimui ir populiacijos struktūrai.

Gauti rezultatai parodė, kad *Desmodesmus. communis* augimas ir populiacijos struktūros pokytis reikšmingai priklausė nuo augimo terpės (DWW, MWC ir Balsys) tipo. Nustatyta, kad auginimo terpės tipas *Desmodesmus communis* autofluorescencinėms (AF) savybėms darė didesnę įtaką nei KT buvimas joje. Galima daryti prielaidą, kad dumblių auginimo terpės sudėtis gali sukelti fotosistemų (PSI ir PSII) vystymosi pakitimus ir pakeisti jų indėlį į fotosintezės procesą (I publikacija, 5 pav.).

Gauti rezultatai parodė, kad dumblių augimas Balsio ežero ir gręžinio vandenyse nesiskyrė nuo jų augimo Balsys + KT ir DWW + KT terpėse, tačiau dumblių augimas MWC terpėje buvo didesnis ($p < 0,05$) nei MWC + KT terpėje (I publikacija, 7 pav.).

Be to, buvo nustatyta, kad *Desmodesmus communis* kolonijų struktūra auginimo terpėse be KT skyrėsi nuo jų struktūros terpėse su KT. MWC ir MWC + KT terpėse jau po 48 val. buvo pastebėtas vienos ląstelės cenobių vyravimas ir ši tendencija išliko iki eksperimento pabaigos (96 val.), tačiau Balsys ir DWW terpėse KT skatino keturių ląstelių kolonijų susidarymą *Desmodesmus communis* populiacijoje, kuri išryškėjo po 96 val. Cornwallis ir kt. (2023) teigia, kad dumbliams pradėjus formuoti kelių ląstelių kolonijas pradėjo vystytis nauji morfologinio sudėtingumo lygiai, tačiau vis dar neaišku, kokius ekologinius pranašumus ar naudą jie suteikia. Vienu iš galimų tokių kolonijų formavimo pranašumų yra laikomas vienaląsčių dumblių prisitaikymas apsaugoti nuo įvairių aplinkos veiksnių, tokių kaip plėšrūnai ir toksinai (Kapsetaki ir kt., 2019; Cornwallis ir kt., 2023). Todėl KT inicijuotas keturių ląstelių kolonijų susidarymas *Desmodesmus communis* populiacijoje natūraliose terpėse gali būti susijęs su dumblių apsaugos nuo toksinų poreikiu.

Tyrimai parodė, kad dumblių auginimo terpė ne tik skirtingai veikia *Desmodesmus communis* augimo modelį, fiziologinius procesus ir fotoadaptacijos savybes, bet ir modifikuoja jų reakciją į CdSe/ZnS-COOH KT. Mūsų nuomone, pavienių ląstelių vyravimas MWC ir MWC + KT terpėse, taip pat populiacijos nesugebėjimas MWC + KT terpėse atkurti savo populiacijos įvairovę per 96 val. pademonstravo, kad *Desmodesmus communis* negali tinkamai reaguoti į streso veiksnius dirbtinėje auginimo terpėje. Todėl, remiantis tyrimų duomenimis, gautais auginant dumblius dirbtinėse terpėse, padarytos išvados ir prognozės negali būti plačiai ekstrapoliuojamos natūralioje vandens aplinkoje.

3.2. Skirtingo dydžio CoFe₂O₄ nanodalelių toksinis poveikis *Lepidium sativum* (II ir V publikacijos)

Vieni pagrindinių veiksnių, lemiančių nanofitotoksiškumą yra ND dydis ir jų koncentracija aplinkoje. Todėl buvo įvertintas CoFe₂O₄ ND poveikis *Lepidium sativum* biologiniams (morfologiniams, fiziologiniams ir biocheminiams) parametrams, priklausomai nuo ND dydžio ir koncentracijų.

Atlikti tyrimai parodė reikšmingus *Lepidium sativum* sėklų daigumo skirtumus tarp kontrolės ir CoFe₂O₄ ND paveiktų grupių. Nustatyta, kad visos tirtos CoFe₂O₄ ND koncentracijos (išskyrus 200 mg/L koncentraciją 1,65 nm dydžio ND), reikšmingai nepaveikė ($p < 0,05$) *Lepidium sativum* šaknų augimo, bet 1,65 nm dydžio ND esant 50 ir 100 mg/L koncentracijoms reikšmingai padidino šaknų, o 10, 25, 50 ir 100 mg/L koncentracijos – antžeminės augalų dalies biomasę. Tyrimas parodė, kad kai kuriais atvejais tirtos CoFe₂O₄ ND paveikė *Lepidium sativum* pigmentų chlorofilo *b* (*Chl b*), chlorofilo (*Chl a+b*) ir karotinoidų kiekį (II publikacija, 2 pav.).

Nustatyta, kad *Chl a* yra atsparesnis CoFe₂O₄ ND poveikiui nei *Chl b*. *Chl b* ir *Chl a+b* kiekio padidėjimas atspindi padidėjusią angliavandenilių gamybą *Lepidium sativum*. Esant 5 nm dydžio CoFe₂O₄ ND 10, 50 ir 200 mg/L koncentracijoms ir 1,65 bei 15 nm dydžio 1 mg/L CoFe₂O₄ ND koncentracijai karotinoidų kiekis reikšmingai padidėjo, palyginus su kontroliniais augalais. Buvo nustatyta, kad visais atvejais CoFe₂O₄ ND sukėlė malondialdehido (MDA) kiekio padidėjimą šaknyse ir antžeminėje augalo dalyje (II publikacija, 4 pav.).

Siekiant įvertinti CoFe₂O₄ ND kaupimąsi *Lepidium sativum*, buvo išmatuotas Co ir Fe kiekis augalo šaknyse ir antžeminėje dalyje, kuris buvo reikšmingai didesnis nei kontroliniuose augaluose. Nustatyta, kad Co ir Fe yra pernešami iš šaknų į antžeminės augalo dalis (II publikacija, 5 pav.).

Apibendrinant galima teigti, kad CoFe_2O_4 ND poveikis *Lepidium sativum* priklauso nuo ND dydžio ir koncentracijos. Tai patvirtino Navarro ir kt. (2008) teiginį apie stiprų ryšį tarp CoFe_2O_4 ND fitotoksiškumo ir šių nanodalelių fizinių bei cheminių savybių. Manome, kad tyrimo metu gauti rezultatai bus reikšmingi vertinant magnetinių ND poveikį aplinkai, nes šių ND likimas, poveikio profiliai ir mechanizmai iš esmės skiriasi nuo tradicinių cheminių medžiagų ir yra priežastiniu ryšiu susiję su žmonių sveikata dėl galimo jų perdavimo iš vandens į sausumos ekosistemas ir ypač į valgomuosius augalus (Bundschuh ir kt., 2016).

3.3. Grafeno oksido poveikis metalų mišinio įsisavinimui, translokacijai ir toksiškumui *Lepidium sativum* augaluose: metalo fitotoksiškumo mažinimas naudojant nanosorbciją (III publikacija)

GO yra išskirtinė medžiaga, turinti daug unikalių savybių, dėl kurių jis yra vertingas įvairiose pramonės srityse. GO patekimas į aplinką yra susijęs su jo naudojimu ir šalinimu iš pramoninių procesų bei gamybos veiklų. Jis gali sąveikauti su kitomis medžiagomis, įskaitant toksinius metalus. Todėl svarbu atidžiai stebėti GO naudojimą ir jo poveikį aplinkai bei žmonių sveikatai.

Tačiau kai kuriuose tyrimuose pateikiami prieštaringi duomenys apie GO fitotoksiškumą ir jo sąveiką su metalais (Hu ir kt., 2014; Yin ir kt., 2018). GO yra medžiaga su labai dideliu paviršiaus plotu, kuris suteikia galimybę efektyviai adsorbuoti kitas medžiagas. Taip pat gali sukelti šešėlio efektą, kuomet GO sugeria šviesą ir mažina augalų fotosintezės galimybes, turintį įtakos augalų augimui ir vystymuisi. Taip pat, dėl GO mechaninių savybių, tokių kaip jo tvirtumas, jis gali pakenkti organizmams mechaniniu būdu. (Wang ir kt., 2019). Daugybė tyrimų parodė, kad įvairių cheminių medžiagų, tokių kaip sunkieji metalai, kaupimasis augaluose sukelia fiziologinių ir biocheminių procesų pokyčius, kurie neigiamai veikia augalų augimą ir vystymąsi (Khan ir kt., 2019; Usman ir kt., 2019; Angu lo-Bejarano ir kt., 2021). Yra darbų apie GO gebėjimą adsorbuoti iš vandens sunkiuosius metalus (Kuzenkova ir kt., 2020; Ahmad ir kt., 2020; Elgengehi ir kt., 2020; Jurgelėnė ir kt., 2022).

Taigi darbo tikslas buvo ištirti skirtingų koncentracijų GO, metalų mišinio (Cr (III), Cu (II), Ni (II) ir Zn (II)) ir jų komplekso poveikį modelinių organizmų morfofiziologiniams ir biocheminiams rodikliams bei įvertinti GO gebą keisti metalų poveikį organizmams. Nustatyta statistiškai reikšminga koreliacija tarp poveikio ir mišinio koncentracijos, ir šaknų augimo bei biomasės (III publikacija, 5 pav.). Reikšmingas šaknų augimo slopinimas, lyginant su kontrolinėmis grupėmis, nustatytas tik augalams, paveiktiems 20

kartų padidintomis metalų mišinio komponentų koncentracijomis. Esant mažiausioms ir didžiausioms MIX koncentracijoms, šaknų biomasė išliko žymiai mažesnė nei kontrolinės augalų grupės. Po poveikio GO visomis tirtomis koncentracijomis nustatytas šaknų biomasės sumažėjimas ($p < 0,05$), lyginant su kontroline grupe. Be to, mūsų rezultatai aiškiai parodė, kad mažiausia ir didžiausia MIX + GO koncentracija žymiai sumažino metalų poveikį šaknų biomasei. Esant didesnei metalų koncentracijai MIX, antžeminės daigų dalies biomasė svyravo maždaug 10 % ribose ir šie pokyčiai buvo reikšmingi. Antžeminės dalies biomasė reikšmingai sumažėjo veikiant 1, 20 ir 40 mg/L GO koncentracijomis. Augalus veikiant GO ir MIX + GO antžeminės dalies biomasė taip pat padidėjo. Tačiau Begum ir kt., (2011) pastebėjo laipsnišką daigų biomasės ir šaknų bei ūglių augimo mažėjimą, veikiant didėjančiai grafeno koncentracijai (iki 2000 mg/L). Todėl, remdamiesi mūsų ir Lee ir kt., (2021) pateiktais duomenimis, padaryta išvada, kad veikiant gana didelėms GO koncentracijoms, gali būti neigiamai paveiktas konkrečios rūšies augalų ankstyvasis augimas.

Mūsų tyrimas parodė, kad kai kuriais atvejais tirtos MIX, GO ir MIX + GO koncentracijos turėjo įtakos *Lepidium sativum* pigmentų *Chl a* ir *Chl b* ir karotinoidų gamybai, tačiau nebuvo atskleista aiški pigmento kiekio kitimo tendencija (III publikacija, 6 pav.).

Nustatyta, kad *Chl a* kiekis buvo didesnis ($p < 0,001$) veikiant *Lepidium sativum* MIX, kuriame metalų koncentracija buvo padidinta 40 kartų, o MIX + GO metalų koncentracijos padidinus 20 ir 40 kartų, palyginus su kontrole. Tuo tarpu nežymiai sumažėjo *Chl a* kiekis, palyginus su kontrole *Lepidium sativum* paveikus 1, 20 ir 40 mg/L GO koncentracija. Nustatyta, kad *Chl a* kiekis yra reikšmingai mažesnis nei kontrolėje esant didžiausiai GO koncentracijai (80 mg/L).

Remiantis mūsų rezultatais, *Chl b* kiekis daugeliu atvejų reikšmingų pokyčių neparodė, išskyrus reikšmingą šio parametro padidėjimą *Lepidium sativum* veikiant didžiausia MIX koncentracija, GO esant 1 ir 80 mg/L ir kartu veikiant MIX + GO, kai metalų koncentracija padidėjo atitinkamai 20 ir 40 kartų. *Chl b* kiekio pokyčiai rodo reikšmingą šio parametro sumažėjimą veikiant MIX ir GO esant didžiausioms koncentracijoms, palyginus su kontrole, ir nežymų sumažėjimą, kai kartu veikia MIX + GO. Šis faktas rodo, kad GO sumažina neigiamą metalų poveikį *Lepidium sativum* fotosintezei. Yra žinoma, kad metalai slopina chlorofilo ir karotinoidų gamybą augaluose, o chlorofilo gamyba yra jautresnė metalų poveikiui nei karotenoidai (Baek ir kt., 2012). Taip pat žinoma, kad GO poveikis šiems pigmentams yra prieštaringas (Siddiqui ir kt., 2019; Zhao ir kt., 2022a). *Chl a* yra svarbus deguonies gamybos augaluose procesuose, o pagrindinis *Chl b* vaidmuo yra

mėlynosios šviesos energijos adsorbicija. Kaip nefermentiniai antioksidantai, karotinoidai atlieka svarbų vaidmenį apsaugant chlorofilo pigmentus streso sąlygomis ir reguliuoja augalų ir aplinkos sąveiką (Xie ir kt., 2019; Yang ir kt., 2020).

Esant mažiausioms ir didžiausioms MIX koncentracijoms, reikšmingų MDA kiekio pokyčių MIX paveiktų *Lepidium sativum* antžeminėse dalyse nepastebėta. Priešingai, esant visoms tirtoms koncentracijoms, MIX sukeltas MDA kiekis šaknyse buvo reikšmingai didesnis nei kontrolėje. MDA kiekis reikšmingai padidėjo ($p < 0,05$) antžeminėse dalyse (išskyrus 20 mg/L). MDA kiekis šaknyse sumažėjo tik esant didžiausiai GO koncentracijai (III publikacija, 7 pav.). Tuo tarpu GO poveikyje MDA kiekis tabako šaknyse (Jiao ir kt., 2016) ir sojos pupelių augaluose (Zhao ir kt., 2022b) sumažėjo palyginus su kontrole. Kita vertus, Ren ir kt. (2020) nustatė, kad GO 1000 mg/L koncentracija slopino kviečių daigų augimą, skatino antioksidacinių fermentų ir MDA kiekio padidėjimą šaknyse ar lapuose. Be to, jie parodė, kad GO poveikis sukėlė reikšmingą nuo koncentracijos priklausomą membranos depoliarizaciją šaknyse. MDA kiekis kontrolinių *Lepidium sativum* antžeminėse dalyse ir šaknyse reikšmingai nesiskyrė, paveikus MIX + GO mažiausia koncentracija. Tačiau šio parametro reikšmė buvo žymiai mažesnė, nei užfiksuota paveikus *Lepidium sativum* MIX + GO, kai koncentracija buvo padidinta 20, 40 ir 80 kartų, lyginant su kontrole.

Visose paveiktose antžeminėse dalyse H_2O_2 turėjo reikšmingą poveikį augalams paveiktiems GO, lyginant su kontrole. Daugeliu atvejų H_2O_2 kiekis šaknyse buvo statistiškai didesnis nei kontrolinių augalų (išskyrus 40 ir 80 mg/L). Kitų autorių pateikti duomenys (Zhao ir kt., 2015; Wang ir kt., 2019; Gao ir kt., 2019; Kim ir kt., 2020) parodė, kad H_2O_2 kiekis GO paveiktuose augaluose, yra gana įvairus ir priklauso nuo augalo rūšies.

Apibendrinant galima teigti, kad GO, dėl savo gebėjimo sorbuoti sunkiuosius metalus, gali padėti augalams taupyti energiją ir sumažinti toksiškų medžiagų poveikį aplinkai. Tai yra svarbus žingsnis siekiant aplinkos apsaugos ir tvarumo. Mūsų tyrimas suteikia naują požiūrį į biologinį GO poveikį ir sudaro teorinį ir praktinį pagrindą GO naudojimui žemės ūkyje. Plačiai paplitęs GO taikymas sukėlė galimą susirūpinimą dėl neigiamo jo poveikio ekosistemoms. Siekiant sumažinti GO toksiškumą buvo atliktas didelis darbas, tačiau jų naudojimas šiuo metu yra susijęs su didele rizika (Ahmed ir kt., 2021). Mūsų rezultatai atskleidė, kad GO naudojimas pasirodė esąs veiksmingas sumažinant metalų akumuliaciją augaluose ir jų toksiškumą ir tai gali turėti teigiamą poveikį aplinkai ir žmonių sveikatai.

3.4. Grafeno oksido ir metalų mišinių toksiškumo tyrimas žaliadumbliams *Desmodesmus communis* ir vėžiagyviams *Daphnia magna* (9 ir 10 pranešimų santraukose)

Mūsų duomenys rodo, kad tirtos GO, MIX ir MIX + GO koncentracijos dažniausiai turi įtakos dumblių ląstelių kiekiui ir jų populiacijų struktūrai. Gauti duomenys parodė, kad *Desmodesmus communis* veikiant 96 val. visomis GO ir MIX koncentracijomis jos kultūroje dominavo vienaląstė populiacija. Tuo tarpu, po 96 val. poveikio MIX20 - MIX80 + GO20 - GO80 koncentracijoms dumblių kultūroje buvo pastebėtas didesnis daugialąstės populiacijos kiekis. Nustatyta, kad GO, MIX ir MIX + GO visomis koncentracijomis po 96 val. poveikio sumažino *Chl a*, pagrindinio *Desmodesmus communis* fotosintezės pigmento, kiekį.

Tyrimai su *Daphnia magna* jaunikliais parodė skirtingus rezultatus. Nustatyta, kad visų koncentracijų GO po 24 ir 48 val. poveikio reikšmingo *Daphnia magna* jauniklių mirtingumo nesukėlė. Tuo tarpu visos tirtos MIX koncentracijos sukėlė reikšmingą *Daphnia magna* mirtingumą, tačiau MIX + GO sukėlė žymiai mažesnę mirtingumą. Gauti rezultatai parodė, kad GO nesukėlė *Daphnia magna* jauniklių širdies ritmo pokyčių, tiek didėjant koncentracijai, tiek ekspozicijos trukmei. Tačiau MIX maksimaliai priimtina koncentracija sukėlė *Daphnia magna* jauniklių bradikardiją po 24 ir 48 valandų, o širdies susitraukimų dažnis (ŠSD) sulėtėjo atitinkamai 1,2 ir 1,4 karto. Tuo tarpu po 24 val. poveikio MIX + GO mažiausiomis koncentracijomis *Daphnia magna* jauniklių ŠSD reikšmingai nesiskyrė nuo kontrolės.

Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad GO negali būti naudojamas kaip metalo sorbentas aplinkoje, kurioje yra žaliadumblių, nes GO ND sukuria šešėlį, slopina *Chl a* gamybą ir sukelia mechaninius ląstelių pažeidimus. Tuo tarpu MIX + GO poveikis *Daphnia magna* jauniklių ŠSD parodė, kad GO gali sumažinti toksinį metalų poveikį vėžiagyviams, todėl mažos GO koncentracijos gali būti naudojamos kaip vandens dezaktyvavimo priemonė (9 ir 10 pranešimų santraukos).

3.5. Nano- ir mikro- dydžio medžiagų rizikos sausumos ir vandens ekosistemoms vertinimas (IV ir VI publikacijos)

Sąvartynų filtratas (SF) ir melsvabakterių žydėjimo biomasė (cyanoHAB) laikomi svarbiais aplinkos teršalais, turinčiais didelį neigiamą poveikį mitybinei grandinei ir jos dinamikai, taip pat ekologinei ekosistemos būklei. Didžiausias daugelio antropogeninių veiksnių poveikis vandens

ekosistemoms apima biologinės įvairovės nykimą, vandens telkinių atsparumo ir ekologinio funkcionavimo sumažėjimą ir t. t. (Brookes ir Carey 2011; Oliver ir kt., 2015; Grizzetti ir kt., 2017; Poikane ir kt., 2017). SF ir cyanoHAB biomasė yra daugiakomponenčiai mišiniai, kurie kelia susirūpinimą dėl nuolat didėjančio komunalinių atliekų kiekio ir atsitiktinių avarinių išsiliejimų, taip pat dėl vis dažnesnių ir sunkesnių cyanoHAB reiškinių, kuriuos sukelia eutrofikacija ir klimato kaita (Huisman ir kt., 2018). Tiek SF, tiek cyanoHAB yra gerai žinomi dėl savo ūmaus ir lėtinio toksiškumo augalams, gyvūnams ir net žmonėms (Thomas ir kt., 2009; Toufexi ir kt., 2013; Hilborn ir Beasley, 2015; Backer ir Miller, 2016; Qiu ir kt., 2016).

Tiek SF, tiek cyanoHAB galima apibūdinti kaip antropogeninės ir natūralios kilmės medžiagų mišinį, savo sudėtyje turintį didelę organinių ir maistinių medžiagų (pvz., anglies ir azoto) koncentraciją (Stuart ir kt., 2016; Bolyard ir Reinhart, 2017). Abu mišiniai gali sukelti sunkų toksiškumą organizmams, nes juose yra toksiškų ir teratogeninių ir (arba) mutageninių junginių (Słomczyńska ir Słomczyński, 2004; Anderson ir kt., 2012; Connon ir kt., 2012; Kalčíková ir kt., 2012; Backer ir Miller, 2016; Qiu ir kt., 2016;). Be to, cyanoHAB toksiškumas yra biologiškai aktyvių junginių, išsiskiriančių iš melsvabakterių ląstelių, kiekio rezultatas, o SF toksiškumas atsiranda dėl didelės metalų koncentracijos jame (Osada ir kt., 2011). Todėl labai tikėtina, kad SF ir cyanoHAB poveikis tiems patiems organizmams yra skirtingas ir priklauso nuo organizmo gebėjimo toleruoti padidėjusias biologiškai aktyvių organinės kilmės junginių arba metalų koncentracijas.

Buvo ištirtas SF ir cyanoHAB biomasės poveikis skirtingo trofinio lygio ir vystymosi stadijų organizmams. Tyrimo metu nustatyta, kad SF ir cyanoHAB mišinių poveikis priklausė nuo organizmo rūšies ir koncentracijos. CyanoHAB biomasės poveikis tiriamiesiems organizmams buvo skirtingas (IV publikacija, 4 lentelė). Jis taip pat skyrėsi nuo SF. Jautriausias organizmas cyanoHAB biomasei buvo *Desmodesmus communis* (EC = 4,47 mg/L), kurio atsakas skyrėsi nuo *Lemna minor* atsako. Taip pat nustatyta, kad *Daphnia magna* yra mažiau jautri cyanoHAB biomasės poveikiui (EC50 = 114 %) (IV publikacija, 4 lentelė) nei *Lemna minor*. CyanoHAB biomasės poveikis *Danio rerio* lervoms (LC50 – 72,8 mg/L) buvo reikšmingai stipresnis nei ant *Oncorhynchus mykiss* mailiui (LC50 – 115 mg/L; 4 lentelė). EC50 vertės *Aliivibrio fischeri* ir LC50 vertės *Oncorhynchus mykiss* embrionams ir lervoms nebuvo apskaičiuotos, nes cyanoHAB biomasės didžiausios koncentracijos neslopino bakterijų bioluminescencijos arba nesukelė 50 % žuvų mirtingumo.

SF poveikio *Desmodesmus communis*, *Lemna minor*, *Daphnia magna* ir *Aliivibrio fischeri* EC50 vertės ir *Danio rerio* ir *Oncorhynchus mykiss* LC50 vertės pateiktos 3 lentelėje (IV publikacija). Nustatyta, kad *Oncorhynchus mykiss* ir *Danio rerio* lervos buvo jautriausios SF (LC50 = 2,82 % ir LC50 = 2,35 %, atitinkamai). *Desmodesmus communis* (EC50 = 16,7 %) (IV publikacija, 3 lentelė) buvo žymiai jautresnės SF, palyginus su *Lemna minor* (EC50 = 42,8 %). Be to, SF poveikis *Daphnia magna* skyrėsi nuo *Lemna minor*. Nustatyta, kad *Aliivibrio fischeri* bakterijos mažiausiai jautrios SF poveikiui (EC50 = 65,3 %) (IV publikacija, 3 lentelė), o jo EC50 reikšmė statistiškai skyrėsi nuo *Desmodesmus communis* ir *Daphnia magna*. *Oncorhynchus mykiss* skirtingose vystymosi stadijose, išskyrus embriono stadiją, jautrumas SF poveikiui nenustatytas, prie kurių buvo užfiksuotos reikšmingai didesnės LC50 reikšmės (IV publikacija, 1 pav.).

Rezultatai parodė, kad cyanoHAB biomasės EC50 vertė *Desmodesmus communis* ir *Lemna minor* buvo mažesnė už EC50 vertes apskaičiuotas *Daphnia magna*. CyanoHAB pagal toksiškumo vienetus gali būti apibrėžtas kaip „labai toksiškas“ *Desmodesmus communis*, „toksiškas“ *Lemna minor* ir „mažai toksiškas“ *Daphnia magna*. Nustatyta, kad cyanoHAB ekotoksiškumo klasė pagal gautą toksiškumą tirtiems organizmams svyravo nuo II klasės *Daphnia magna* iki IV klasės *Desmodesmus communis*. Gautų duomenų palyginimas parodė, kad tirtų organizmų jautrumas SF ir cyanoHAB poveikiui skyrėsi ir pagal TV reikšmes: SF (*Lemna minor* < *Daphnia magna* < *Desmodesmus communis*) ir cyanoHAB biomasei (*Daphnia magna* < *Lemna minor* < *Desmodesmus communis*) (IV straipsnis). Rezultatai taip pat parodė, kad tirti mišiniai sukėlė skirtingą poveikį tirtiems organizmams, kas sutampa su kitų autorių tyrimų rezultatais (Toufexi ir kt., 2013; Ghosh ir kt., 2017).

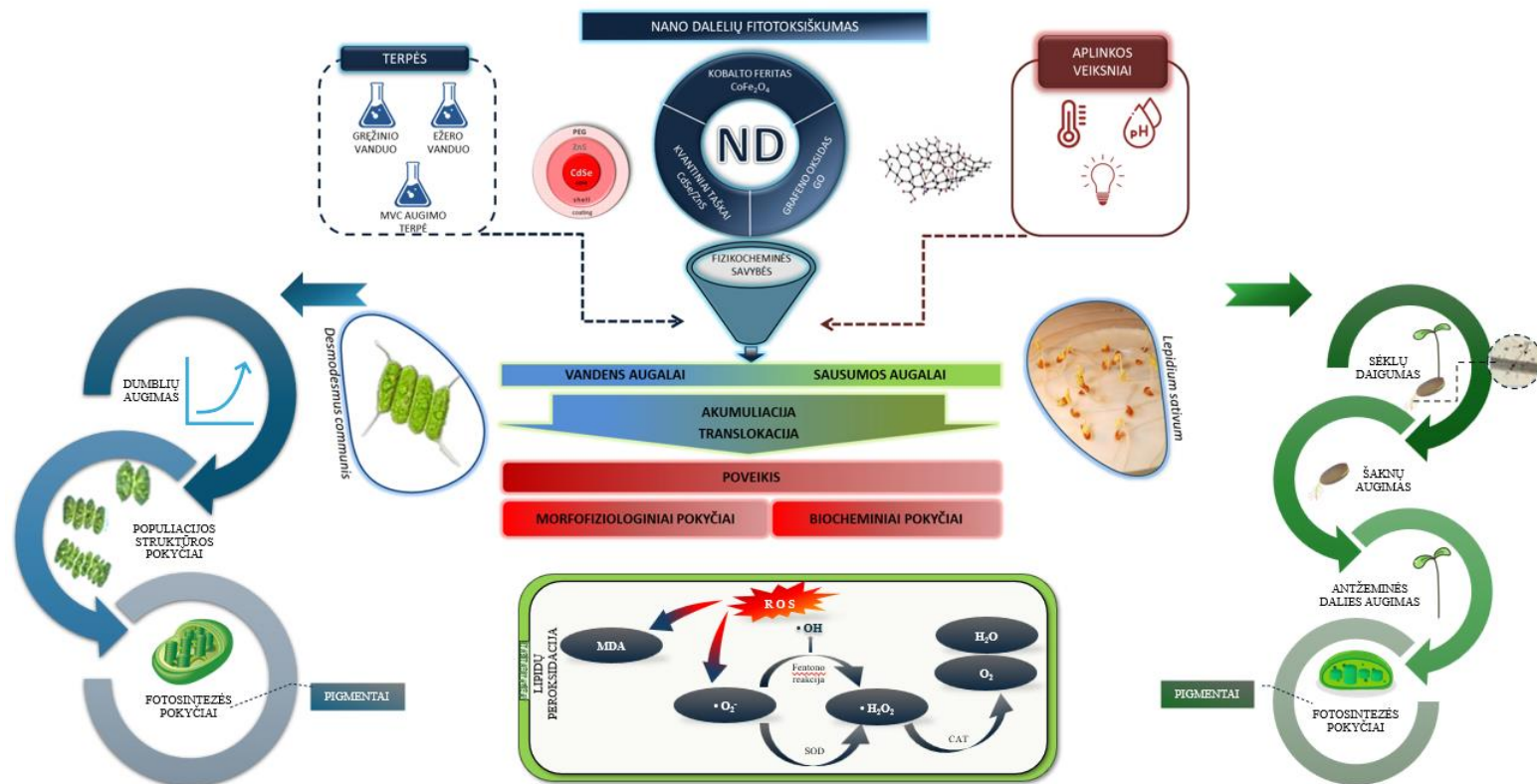
Apibendrinus gautus rezultatus galima teigti, kad SF ir cyanoHAB gali daryti įtaką skirtingiems vandens ekosistemų maisto tinklo trofiniams lygiams ir bendras SF poveikis šiems tinklams būtų didesnis nei cyanoHAB poveikis, nes SF slopina ne tik žemesniam trofiniam lygiui priklausančių organizmų vystymąsi, bet ir sukelia didelį aukšto trofinio lygio organizmų mirtingumą (IV straipsnis). Todėl ūmaus toksiškumo tyrimo metodai ir jais grindžiamos toksiškumo vertinimo sistemos gali būti taikomi ne tik nuotekų, bet ir cyanoHAB ar kitų gamtoje randamų mišinių toksiškumo įvertinimui (Brack ir kt., 2019). Tačiau daugiakomponenčių mišinių ekotoksiškumo skirtumų išaiškinimui reikėtų naudoti skirtingo trofinio lygio ir ontogenezės organizmus, nes jų reakcija į poveikį yra svarbi vertinant ekosistemų ekologinę būklę (Ostaszewska ir kt., 2016; Četkauskaitė ir kt., 2016, Schuijt ir kt., 2021). Tyrimai, paremti organizmų atsaku į mišinių poveikį ir palyginti su įprastu mišinių fizikiniu ir cheminiu apibūdinimu, leidžia įvertinti sinerginį,

antagonistinę ar adityvų jų poveikį (Četkauskaitė ir kt., 2016). Šiuo tyrimu įrodėme, kad tyrimai, kuriuose naudojami įvairūs organizmai, priešingai nei vienos rūšies tyrimai (Toufexi ir kt., 2013; Ghosh ir kt., 2017), pateikia tikslesnį daugiakomponenčių mišinių galimo toksiškumo įvertinimą. Skirtingų mišinių poveikio palyginimas keliems skirtingiems organizmams leidžia pasirinkti veiksmingesnę įvairaus antropogeninio poveikio paveiktuose vandens telkiniuose rizikos vertinimo strategiją (Schuijt ir kt., 2021).

VI publikacijoje buvo apibendrinti ND (KT, GO, CoFe₂O₄ ND) ir mikro-dydžio medžiagų (cyanoHAB, SF) ūmaus poveikio tyrimai, naudojant skirtingo trofinio lygio ir ontogenezės modelinius organizmus, ir poveikį įvertinus toksiškumo vienetais (TV, angl. toxicity units TU), pagrįstais LC(EC)50 vertėmis. Tyrimo metu buvo nustatyta, kad GO toksiškas *Desmodesmus communis*, CoFe₂O₄ ND nepriklausomai nuo dydžio buvo netoksiškos *Lepidium sativum* ir *Daphnia magna*, tačiau KT ūmus toksiškumas nebuvo įvertintas nei *Lepidium sativum*, nei *Desmodesmus communis*, nei *Daphnia magna*, nes nebuvo pasiektos LC/EC50 vertės (IV publikacija).

Taigi nano- ir mikro- dydžių medžiagų toksiškumo vertinimas ir rizikos vandens ekosistemai prognozavimas yra pakankamai sudėtingas dėl unikalios šių medžiagų fizikocheminių savybių ir skirtingo tiriamųjų rūšių jautrumo. Nustatyta, kad aplinkai reikšmingos ND koncentracijos daugeliu atvejų nesukelia modelinių organizmų mirtingumo, tačiau jos gali paveikti medžiagų apykaitos procesus ir sukelti oksidacinį stresą. Apibendrinus galima teigti, kad ND, su nuotekom patekusios į aplinką, sukelia neigiamą poveikį organizmams ir tuo pačiu padidina riziką vandens ir sausumos ekosistemoms.

3.6. Nanodalelių fitotoksiškumo mechanizmas (empirinis modelis).



2 pav. Nanodalelių fitotoksiškumo empirinis modelis

Fig. 2. Mechanism of phytotoxicity of nanoparticles (empirical model).

Gautų rezultatų pagrindu buvo sukurtas empirinis modelis, kuris paaiškina fitotoksiškumo mechanizmą (I–III ir V publikacijos). Tyrimai atskleidė, kaip ND ir aplinkos sąlygos gali neigiamai paveikti augalų augimą ir vystymąsi. Apibendrinus tirtų skirtingo tipo, skirtingų koncentracijų, stabilumo ir skirtingo dydžio ND poveikio vandens ir sausumos augalams rezultatus, nustatyta, kad priklausomai nuo aplinkos veiksnių ir terpių tirtos ND jau esant sąlyginai trumpai poveikio ekspozicijai (iki 4 parų) sukelia morfofiziologinius (augimo, biomasės, struktūros) ir biocheminius (pigmentų, karotinoidų, MDA, H₂O₂ kiekių) augalų pokyčius, kurie akivaizdžiai parodo ND fitotoksišną poveikį. Empirinis modelis leidžia prognozuoti fitotoksiškumo poveikį esant skirtingomis sąlygomis, pateikiant vertingas išvalgas apie cheminių medžiagų sąveiką su augalais. Taigi šių tyrimų visuma pateikia išsamų supratimą apie fitotoksiškumo mechanizmus ir jų poveikį, o taip pat apie su tuo susijusią riziką aplinkai (IV ir VI publikacijos) Tai leidžia kurti tikslesnes prevencines ir valdymo strategijas siekiant apsaugoti aplinką nuo fitotoksišnių medžiagų poveikio.

IŠVADOS

1. Dumblių *Desmodesmus communis* augimas natūraliose terpėse (be KT) buvo mažesnis nei dirbtinėje terpėje, tačiau buvo stebimi pokyčiai populiacijos struktūroje. KT natūraliose terpėse neturėjo poveikio dumblių augimui, tačiau paveikė jų populiacijos struktūrą, o dirbtinėje terpėje sukėlė augimo slopinimą ir pokyčius populiacijos struktūroje. Nustatyta, kad per 96 val. *Desmodesmus communis* autofluorescencinėms (AF) savybėms daugiau įtakos turėjo auginimo terpės tipas (natūrali DWW ir dirbtinė MWC), bet ne KT buvimas jose.
2. *Lepidium sativum* paveikus įvairaus dydžio ir skirtingų koncentracijų CoFe_2O_4 ND, Co ir Fe daugiausiai kaupiasi šaknyse, tačiau dalis jų pernešama į antžeminę augalo dalį. Nustatyta, kad CoFe_2O_4 ND sukelia reikšmingus chlorofilo *b*, karotinoidų ir MDA kiekių pokyčius.
3. Cr pernešimo intensyvumas iš šaknų į antžeminę augalo dalį buvo mažiausias, o Zn didžiausias, paveikus *Lepidium sativum* GO, MIX ir MIX + GO (Cr < Cu < Ni < Zn). MIX ir MIX + GO poveikio palyginimas parodė, kad GO *Lepidium sativum* augimo terpėje daugeliu atvejų sumažina metalų mišinio fitotoksiškumą.
4. Didėjančios GO, MIX ir MIX + GO koncentracijos bei poveikio trukmė neigiamai veikia *Desmodesmus communis* augimą ir keičia cenobių struktūrą. GO ir MIX veikiamose *Desmodesmus communis* dominuoja vienaląsčiai cenobiai, o MIX + GO stebimas didesnis daugialąsčių cenobių kiekis. GO, MIX, MIX + GO sumažino chlorofilo *a* kiekį.
5. Daugiakomponenčiai mišiniai (sąvartyno filtratas (SF) ir cyanoHAB biomasė) modeliniams organizmams (pirminiams gamintojams, antriniamis vartotojams ir skaidytojams) sukėlė skirtingus augimo ir mirtingumo pokyčius, priklausomai nuo koncentracijos ir organizmo trofinio lygio. Įvertinus tirtų mišinių ekotoksikologinį potencialą jie buvo priskirti skirtingoms ekotoksiškumo klasėms (nuo mažo iki didelio toksiškumo), kurios leidžia apibūdinti šių mišinių riziką vandens ir sausumos aplinkai. Nustatyta, kad tradiciniai ekotoksiškumo vertinimo metodai netinka vertinant ND toksiškumą, nes aplinkai reikšmingos ND koncentracijos nesukelia modelinių organizmų mirtingumo, tačiau paveikia medžiagų apykaitos procesus ir sukelia oksidacinius pažeidimus.

SUMMARY

ABBREVIATIONS

AF – autofluorescence
Balsys – water of Lake Balsys
CAT – catalase
Chl – chlorophyll
CI – confidence interval
CNM – carbon nanomaterials
CoFe₂O₄ – cobalt ferrite
CyanoHAB – cyanobacterial biomass
DWW – deep well water
EC50 – effective Concentration 50 %
FL – fluorescence
GNM – graphene nanomaterials
GO – graphene oxide
H₂O₂ – hydrogen peroxide
HM – heavy metals
HR – heart rate
LC50 – lethal Concentration 50 %
LL – landfill leachate
MDA – malondialdehyde
MIX – mixture of metals
MWC – artificial algae growth medium
NPs – nanoparticles
QDs – quantum dots
ROS – reactive Oxygen Species
SOD – superoxide dismutase
SSD – species sensitivity distribution
Syn – synonym
TU – toxicity units

INTRODUCTION

Currently, nanoparticles (NPs) are particularly relevant due to their wide use in medicine, household products, and industry. On the positive side, we see numerous excellent applications of nanotechnology. This technology can indeed facilitate human life, and its potential is far from being exhausted (Xuan et al., 2023).

NPs are very small particles or structures ranging in size from 1 to 100 nm, making them much smaller than most macroscopic objects, such as human hair or grains of sand (El-Kady et al., 2023). The most widely used in the field of nanotechnology are metals, metal oxides, carbon NPs, and hybrid structures, which have numerous application possibilities (El-Kady et al., 2023).

However, there is still no definitive answer regarding the effects of NPs. Experiments and research take a long time, but even the latest results do not provide clarity on either their harm or their safety. Currently, NP impact assessment methodologies are being refined, and safe usage recommendations are often borrowed from chemical substances without considering the specific properties of NPs. Therefore, it is crucial to properly regulate and control the use of NPs to minimize their negative impact on the environment and human health (Xuan et al., 2023).

More and more nanotoxicity studies are being conducted, and many scientists believe that the toxicity and fate of NPs must be thoroughly investigated before their application. To our knowledge, the toxicological potential of NPs of different sizes and concentrations on plants has not yet been studied, nor has the mechanism of NP impact on the photosynthesis process been well explored. Mechanistic studies of impact involve the analysis of NPs' physical and chemical properties, their interaction with biological membranes, cell surfaces, and internal cell structures. It is also important to assess various metabolic disorders associated with increased reactive oxygen species (ROS) generation, inhibition of antioxidant enzyme activity, leading to oxidative stress, which can have long-term consequences for organism health (Wang et al., 2019; Xu et al., 2020; Xiao et al., 2022). Therefore, it is important to conduct research to better understand the impact of NPs.

Due to the constantly increasing amount of waste and wastewater worldwide, water pollution is increasing not only with traditional pollutants but also with new-generation contaminants. NPs enter water bodies, soil, and air through wastewater treatment plants and solid particles, where processes such as degradation, aggregation, and sedimentation occur (Bundschuh et al., 2018). The entry of NPs into the environment, especially in the context of

climate change, becomes a relevant problem as little is known about the behavior and fate of these materials in aquatic ecosystems.

From an environmental perspective, NPs can have both positive and negative effects. On one hand, they can be used to remove pollutants from water and soil (Peng et al., 2017; Šemčuk, 2018), but on the other hand, they can themselves become new pollutants if not managed properly. Therefore, it is necessary to determine the fate of these materials in the environment, their transport and accumulation mechanisms, and their impact on ecosystem functionality and biotic diversity (Luo et al., 2018; El-Kady et al., 2023).

It is known that approximately 63–91 % of NPs in the United States end up in landfills. The remainder of NPs enters soil (8–28 %), water bodies (0.4–7 %), and the atmosphere (0.1–1.5 %) (Keller et al., 2013). For example, in Europe, the concentration of TiO₂ NPs in surface waters reaches about 2 µg/L (2000 ng/L), and Ag ND is about 1.5 ng/L. However, due to the lack of suitable analysis methods, it is challenging to quantitatively assess the release of many other ND into the environment (Asztemborska et al., 2015; Bundschuh et al., 2018).

It is also challenging to assess the fate of NPs in nature due to their unique physicochemical properties and unpredictable behavior in the environment under abiotic and biotic factors (Schwirn et al., 2020; El-Kady et al., 2023). Therefore, research on the toxicological potential of naturally and artificially derived nano- and micro- sized materials and their multicomponent mixtures is becoming increasingly relevant, using biological test complexes consisting of organisms from different trophic levels and developmental stages.

This work reviews basic studies investigating the interactions of newly developed and natural nano- and micro- sized materials with model organisms, emphasizing their mechanisms of action and potential environmental consequences. Methodological challenges and perspectives in this research field will also be discussed to manage the impact of these materials and harness their potential for sustainable development more effectively.

Purpose and tasks

The purpose of the current thesis was to investigate the interaction of nano- and micro- size materials with model organisms, to elucidate the potential mechanisms underlying it and to assess the consequences of these materials impacts for the environment.

Tasks of the study

1. To determine the effect of CdSe/ZnS-COOH quantum dots (QDs) on the growth, population structure and photosynthetic efficiency of the green alga *Desmodesmus communis* in natural and artificial media.
2. To investigate the effect of exposure to different-size and concentration CoFe₂O₄ NPs on *Lepidium sativum* and the translocation of Co and Fe in the plant.
3. To investigate the effects of exposure to different concentrations of graphene oxide (GO), to the mixture of metals (Cr (III), Cu (II), Ni (II) and Zn (II)), and the co-exposure effects of GO and the metal mixture on the morphophysiological and biochemical indicators of model organisms, and to evaluate the ability of GO to modify the toxicity of metals.
4. To elucidate the mechanisms underlying the phytotoxicity of the studied NPs and to develop an empirical model.
5. To investigate the toxicological potential of the multicomponent mixtures of the anthropogenic origin and their potential impacts on the environment.

Scientific novelty of the thesis

Scientific novelty of the current thesis research lies in the first-time elucidation of the following issues:

1. The effect of QDs on algal growth, population structure and photosynthesis processes in natural and artificial media was revealed.
2. The applicability of QDs for the monitoring of changes in algae using optical methods and the use of the obtained results for the explanation of the mechanisms underlying QDs effects on algae were assessed.
3. The phytotoxicity of different-size and -concentration CoFe₂O₄ NPs was investigated, the translocation of Co and Fe from the roots to the above-ground parts of plants was demonstrated.

4. The ability of GO to sorb metals (Cr, Ni, Cu and Zn) from metal mixtures with the 96 percent efficiency and thus to mitigate the effect of metals on plants was proved.
5. The suitability of QDs as NPs models and algae as model organisms for predicting NPs effects on plants and their fate in the environment by applying optical methods was confirmed.

Theoretical significance

1. The obtained results will prove useful in deepening the understanding of the relationship between the physicochemical properties of NPs and their toxic effects on plants.
2. It is proposed that QDs should be used as a model system of nano size materials for explaining the phenomenon of nanophytotoxicity and its mechanisms in different environmental media.
3. The results of plant exposure to different sizes and concentrations of CoFe_2O_4 NPs are important in assessing and predicting the risks posed by environmental pollution with magnetic NPs to terrestrial ecosystems and human health.
4. The most informative biological parameters determined and selected during the test of the acute exposure of *Lepidium sativum* to GO, MIX, MIX + GO will help elucidate the potential mechanisms underlying the interaction of other NPs with substances occurring in nature.
5. The obtained results are important in developing strategies for the assessment of the risks posed to terrestrial and aquatic ecosystems by the rapidly increasing production, entry into the environment and potential impacts of NPs on organisms.
6. The obtained results complement the database for assessing NPs risks to the environment employing the species sensitivity distribution (SSD) method.

Practical significance

1. Research results will help solve the ecotoxicity and phytotoxicity problems of NPs and metals.
2. The obtained results will allow predicting the potential NPs effects on aquatic and terrestrial organisms.
3. The obtained results of plants exposure to different-size and -concentration NPs are valuable for elucidating the mechanisms underlying NPs exposure effects on the photosynthesis process.

4. The sorption properties of GO NPs can be exploited for the removal of the metals entering the aquatic and terrestrial ecosystems with wastewater.
5. The obtained results will prove useful for developing environmentally safe NPs and will contribute to the improvement of the integrated wastewater assessment system.

Defended statements

1. The effect of CdSe/ZnS-COOH QDs on the growth, population structure and photosynthetic efficiency of the algae *Desmodesmus communis* depends on the chemical composition of the culture medium.
2. The effect of CoFe₂O₄ NPs on *Lepidium sativum* is NPs size- and concentration- dependent.
3. Exposure of *Lepidium sativum* to NPs of CoFe₂O₄, induces the translocation of Co and Fe from the roots to the above-ground part of the plant.
4. The effect of graphene oxide on *Lepidium sativum*, *Desmodesmus communis* and *Daphnia magna* depends on GO concentration.
5. Graphene oxide has the ability to sorb metals and reduce the effect of metals on *Lepidium sativum*, *Desmodesmus communis* and *Daphnia magna*.
6. Exposure to NPs causes changes in the amount of plant pigments.
7. Multicomponent mixtures (landfill leachate and cyanoHABs biomass) cause changes in the growth and mortality of model organisms, which depend on the concentration of the studied substances and the trophic level of the exposed organisms.

1. LITERATURE REVIEW

1.1. Characterization of NPs

With the rapid development of nanotechnologies, the number of nanoparticles (NPs) widely used in various fields is increasing. Nanotechnologies provide new opportunities for industrial, agricultural, and medical advances that play a key role in driving global economic growth. In addition, nanotechnologies offer prospects for the rational use of NPs and mitigation of their harmful effects on the environment, human health, and society (Xuan et al., 2023). However, there is already a lot of information available about the risks that NPs pose to the environment and people (Hardman 2006; Liu et al., 2017; Kumah et al., 2023; Xuan et al., 2023). Modern technologies allow synthesizing numerous NPs of different composition and functions. Nanotechnologies help produce, process, image, measure, and apply materials down to 100 nm in size (El-Kady et al., 2023; Kumah et al., 2023). NPs are classified based on a great number of characteristics such as dimensions, origin, chemical composition, natural vs. synthetic, toxicity, and etc. NPs can be broadly classified according to their origin (natural and artificial), chemical properties (organic, inorganic, and mixed) and homogeneity (single or hybrid composition) (El-Kady et al., 2023). NPs are classified into four types: 1) inorganic NPs, 2) carbon-based NPs, 3) organic/polymeric NPs, and 4) composite NPs. Inorganic nanoparticles are composed of different metals and metal oxides. Carbon-based nanoparticles include fullerene, graphene, multi- and single-walled carbon nanotubes, carbon black nanoparticles, and carbon fibers (Marcano et al., 2010; Saison et al., 2010; Kumah et al., 2023). NPs exhibit unique physicochemical (such as optical, thermal, electrical, magnetic, and catalytic) properties, large surface area, and high surface-to-mass ratio (El-Kady et al., 2023; Kumah et al., 2023). Due to their wide application, NPs have received increasing attention in recent years (Kumah et al., 2023). They are widely used in medicine, agriculture, food industry, biotechnology, and electronics due to their physicochemical properties, which differ from those of the analogous materials (El-Kady et al., 2023).

1.1.1. Metal NPs

Quantum dots (QD) represent part of NPs that are of a hybrid structure and exhibit unique properties. They differ in size, shape, charge, composition, structure, surface coating, etc., which affect the interaction of QDs with

biosystems (Saison et al., 2010; Oh et al., 2016; Albalawi et al., 2021; Abdellatif et al., 2022). To make them more inert in a biological medium, QDs are coated with PEG. In Lithuania and abroad, a lot of attention is being paid to exploring the possibilities of QDs application in medicine (Zhou et al., 2015). In recent decades, cobalt ferrite (CoFe_2O_4) NPs have been widely studied for their applications in various fields such as biomedicine, environment, industry, agriculture, etc. (Srinivasan et al., 2018; Abdellatif et al., 2022). They are used in producing magneto-optical devices, contrast material, pharmaceuticals as well as in various fields of applied physics. These NPs are used in agriculture to accelerate the germination of plants, increase their resistance to diseases and pests, and can be used as an effective fungicide against the causative agents of some diseases. Due to their unique properties (size, shape, crystallinity, surface, and hybrid derivatives), the production and use of magnetic NPs has significantly increased recently (Srinivasan et al., 2018), raising the possibilities of their release into the environment (López-Moreno et al., 2016). These engineered NPs enter the environment from landfills, sewage, fuel, and municipal waste incinerators.

1.1.2. Carbon NPs

Carbon nanotubes, graphene, and fullerene are the main members of carbon nanomaterials (CNMs) composed of carbon elements with at least one of their dimensions on a nanometer scale. Due to their specific properties such as light weight, great strength, and high conductivity, etc., they have a wide range of applications in industry, biomedicine and agriculture (Mukherjee et al., 2016; He et al., 2018; Power et al., 2018; Pandey et al., 2019; Serrano-Lujan et al., 2019; Vochita et al., 2019; Maiti et al., 2019; Peng et al., 2020). The global market for CNMs and graphene-based nanomaterials (GNMs) is growing at a rapid rate due to the large expansion of their production and application in various industries. Graphene and its derivatives (graphene oxide and reduced graphene oxide) are a class of CNMs in the form of hybridized sheets (Serrano-Lujan et al., 2019). They are one atom thick and display outstanding properties such as increased surface area, excellent thermal and electrical conductivity, and great mechanical strength (Guo and Mei, 2014). Due to its unique structure and outstanding properties, graphene oxide (GO) is increasingly used in various industrial fields, and, therefore, inevitably enters the environment, where it interacts with various pollutants. Once in the aquatic environment, GO can interact and coexist with various toxic substances (Ni and Li, 2018). However, the knowledge of the GO potential to affect toxicity of pollutants is still limited.

1.2. Entry of NPs into the environment

Due to the evergrowing amount of waste and wastewater generated by activities of municipal, industrial, and agricultural enterprises in the world, water bodies are being increasingly polluted not only with traditional, but also with new generation pollutants. In the context of climate change in particular, the entry of NPs into the environment is turning into an acute problem, because little is known about their behavior and fate in aquatic ecosystems, mechanisms of their interaction with ecosystem components, and their effects on aquatic organisms (Mattsson et al., 2011; Xuan et al., 2023). NPs can enter the environment during the transportation, production and disposal of products at the end of their use. Likewise, sewage sludge, waste incineration residues, and landfill leachate may also contain NPs (Kumah et al., 2023).

The overall estimation of NP emissions shows that their largest amounts are released into landfills (about 63–91 %) and soil (about 8–28 %), followed by the aquatic environment and air (7 and 1.5%, respectively) (Keller et al., 2013). Besides emissions of engineered NPs, there are emissions of anthropogenic solid nanoparticles, etc. In the European Union in 2014, there was some information on NP emissions into the environment detected (e.g., the average concentrations of TiO₂ NPs found in surface water were approximately 2.2 µg/L (Q 0.15 0.19 µg/L to Q 0.85 4.4 µg/L) and those of Ag NPs - 1.5 ng/L (Q 0.15 0.4 µg/L to Q 0.85 2.8 ng/L). However, the quantification of NP emissions into the aquatic environment is still impeded by the lack of proper analytical methods (Bundschuh et al., 2018). So far, the detection and characterization of NPs is still challenging due to their extremely small size and absence of suitable sensitive and selective methods for accurate measuring of the size and surface area of NPs as well as for calculating their number (Kumah et al., 2023). The currently available data are not yet sufficient to clearly predict the extent of health risks posed by NPs, their toxicokinetic in humans and in the environment, differences in their distribution in various air, terrestrial and aquatic environments, as well as effective mechanisms of their degradation (Xuan et al., 2023).

Once the ecotoxicity of NPs and the risks involved in nanotechnology applications had been identified, it became obvious that to make development of nanotechnologies safe it is imperative to fulfill a number of indispensable prerequisites, which include an urgent development and implement appropriate of risk assessment methodologies, effective preventive and regulatory measures against potential NP hazards, measures designed to mitigate the social risks posed by nanotechnologies, and to enhance their sustainable development (Xuan et al., 2023). In recent years, scientists and

environmentalists have been focusing on performing adequate assessment of health risks posed by NP application in various fields (e.g., a working environment and commodity consumption, etc.) as well as on establishing rules for their safe use (El-Kady et al., 2023). Other issues of concern for scientists include the environmental pollution and the fate of NPs in the natural environment, especially in the aquatic one. Description of NPs as risk factors and prediction of their fate in the environment require the understanding of various forms of NPs and mechanisms underlying their potential action (El-Kady et al., 2023). Therefore, investigations of the toxicological potential of nano- and micro- size materials of natural (natural) and artificial origin and their multicomponent mixtures using batteries of bioassay tests on organisms of different trophic levels and development, are becoming more and more relevant (Persoone et al., 2003). For example, when released into the environment, the engineered NPs of CoFe_2O_4 are distributed across its various components, settling in sediments or soil (Bundschuh et al., 2016; Luo et al., 2018). Of particular concern is the fact that agricultural land may be one of the main destinations of these NPs (Chen 2018). The presence of GNMs in the environment and their effects on organisms should be linked to their widespread use. Thus, the main factors determining the potential environmental impacts of GNMs are their stability and susceptibility to environmental conditions.

1.3. NPs toxicity assays

In order to assess the effects of NPs on organisms living in terrestrial and aquatic environments, the toxic effects of such substances must be considered. NP elements and their physical and chemical properties act as factors inhibiting development of organisms, disturbing their normal physiological functions, causing malformations, affecting some physiological processes, and causing plant deformations, resulting in their reduced productivity (El-Kady et al., 2023). In addition, NPs can enter plants and reach humans and animals through food chains and food webs, causing dangerous diseases in the future. Plants can adsorb NPs from water, soil, and the atmosphere (El-Kady et al., 2023).

NP toxicity is predetermined by their physical and chemical properties, including size, shape, surface charge, chemical composition of the core and shell, and stability. The nanotoxicity of NPs is closely related to the properties of their surface (including shell, ligand, and surface modifications), diameter, type of the toxicity assay employed, and exposure duration. In order to modify the optical, magnetic, and electrical properties of NPs, it is necessary to apply

a coating on the surface of NPs, which improves the biocompatibility and solubility of NPs in water and in biological fluids, reduces their accumulation capacity, increases stability, etc. (Hardman, 2006; Oh et al., 2016; Sukhanova et al., 2018). The size and surface area of NPs play an important role, mainly in determining the unique mechanism underlying NP interaction with living systems. NPs are characterized by a very large specific surface area, which determines their high reaction capacity and catalytic activity. The toxicity of NPs is highly dependent on their form. Typical shapes of NPs are spheres, ellipses, cylinders, sheets, cubes, and rods. Also, NP toxicity is highly dependent on its chemical composition and structure of crystals (Hoshino et al., 2004; Hardman, 2006; Oh et al., 2016; Sukhanova et al., 2018). In Lithuania, fundamental studies of QD toxicity and accumulation in fish in early ontogenesis have been carried out for several years already, the pathways of QDs entry into the fish embryo and the mechanisms underlying their penetration through biological barriers have been elucidated (Cibulskaitė et al., 2015, 2016, 2017; Jurgelėnė et al., 2018, 2022 ; Rotomsikis et al., 2018). The uptake of QDs by mammalian and plant cells, their entry into plant cells, and QDs effects on various organisms have been proved in numerous studies (Elzorkany et al., 2019; Oh et al., 2016; Zhu et al., 2019; Ren et al., 2019). 2021). However, there are few studies on the entry of QDs into algal cells and their toxicity (Elzorkany et al., 2019; Xiao et al., 2016; Jackson et al., 2012). Some algae are stated to be the first target for QDs in the aquatic environment. Algal cells can accumulate various pollutants (e.g., heavy metals) and are often used as model organisms in studies of the toxic effects of substances on ecosystems and global environmental processes. As primary producers, algae are known to play a key role in the aquatic food chain; therefore, changes in the species composition and structure of algal communities can affect energy flow, metabolism, and information transfer in aquatic ecosystems (Grigoriev et al., 2021). *Desmodesmus communis* is one of the green freshwater microalgae species most often used in toxicity studies. However, there is very little information on the toxic effects of magnetic NPs on organisms (especially on edible plants), although their health and potential biological effects must be determined based on their environmental risk assessment (Ahmad et al., 2015; Libralato et al., 2015; Oprica et al., 2015; López-Moreno 2016; López-Luna 2018). Previous studies have shown that the effect of CoFe_2O_4 NPs varies depending on their properties (size, shape) and species of the exposed organisms. Nanoparticles with a diameter of about 50 nm enter cells faster; the entry of NPs into cells slows down as the length-to-diameter ratio increases, while nanoparticles enter cells more rapidly when this ratio is low. CoFe_2O_4 NPs are known to cause acute toxicity, developmental and

behavioral effects on zebrafish *Danio rerio* embryos and larvae (Ahmad et al., 2015). A strong antimicrobial activity of these NPs against *Saccharomyces cerevisiae*, several *Candida* species, and numerous drug-resistant bacteria (*Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*) was demonstrated in studies by Žalneravičius et al., (2016, 2018). Meanwhile, studies on the phytotoxicity of CoFe₂O₄ NPs yielded contradictory results (López-Mor et al., 2016; López-Luna et al., 2018). Therefore, *Lepidium sativum* L., both as a plant used worldwide for its nutritional and pharmacological (e.g., anti-anemic and antioxidant) properties (Alqahtani et al., 2018) and a vegetable plant species used to assess the toxicity of different pollutants (Montvydienė and Marčiulionienė, 2004; Asztemborska et al., 2015; Lekamge et al., 2018; Szara et al., 2020), was chosen for the evaluation of the toxicity of CoFe₂O₄ NPs. According to Bundschuh et al., (2016) and Ou et al., (2016), the main properties of graphene that may determine the effects of GNMs and affect the behavior of organisms are concentration, surface structure, functional groups, and purity. According to Wang et al. (2019), GNM investigations are mainly focused on their effects on humans, small mammals and vertebrates, but their effects on plants have received insufficient scientific attention so far. On the one hand, the effect of GNM on organisms can be positive, i.e. they can act as antioxidants (Marković et al., 2019) and fertilizers (Kabiri et al., 2017), or act synergistically with pesticides (Wang et al., 2019). On the other hand, they can act as toxic substances and activate the defense mechanisms of organisms (Ou et al., 2016; Gao et al., 2019; Zhang and Tremblay, 2020). As a member of the family of GNMs, GO is characterized by strong antibacterial activity (Efremova et al., 2015; Olborska et al., 2020), acute toxicity to fish (Yang et al., 2019), crustaceans (Cavion et al., 2020), insects (Dziewięcka et al., 2020), and by cytotoxicity to human skin cells (Peng et al., 2020).

1.4. Interaction between NPs and other pollutants

Once in the aquatic environment, GO can interact and coexist with various toxic substances (Ni and Li, 2018). However, the information available on the ability of GO to affect toxicity of pollutants is still limited. Studies of the sorption of radionuclides and metals to the synthesized GO nanocomposites are conducted in Lithuania. It has been established that the synthesized GO is capable of sorbing metals (Co²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺) from liquid media (Šemchuk 2018). There are studies on the ability of GO to adsorb SMs from aqueous solutions (Ahmad et al., 2020; Elgengehi et al., 2020; Jurgelėnė et al., 2022). Only a few studies have been conducted on the effects of exposure to GO to a mixture of metals and those of co-exposure to GO and a metal mixture on

crustaceans and fish at early stages of development (embryos and larvae) (Jurgelėnė et al., 2022). However, some studies report contradictory data on the phytotoxicity of GO, effects of co-exposure to GO and metals, and their interaction (Hu et al., 2014; Yin et al., 2018). The importance of plants in the food chain lies not only in the fact that they, as primary producers, are a source of food for organisms of higher trophic levels, but also in the fact that they are the main bioaccumulators of various substances. So far, there have been only a few studies conducted on the effects of GO on edible plants (He et al., 2018; Chen et al., 2018; Park et al., 2020). As GO can affect human health through the food chain (Wang et al., 2019), the assessment of its toxicity to edible plants gains particular importance. Specific physical properties of GO may be responsible for the phytotoxic effects such as the shading effect, mechanical injury, and physical blocking (Wang et al., 2019). Data on GO accumulation in plant roots and its translocation to the above-ground parts are also contradictory (Chen et al., 2018; Zhao et al., 2015). Chen et al. (2017) noted that plant roots take up GO, although their further translocation may be restricted. It is known that from soil and water heavy metals can enter plants (including vegetables) through the food chain, posing serious risks to human health (Rai et al., 2019, Angulo-Bejarano et al., 2021). Cr(III), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) are the most common metals in aquatic and terrestrial ecosystems, and their removal from soil, wastewater, and surface water is of particular ecological importance. Due to its easy dispersion in water, hydrophilicity, fast kinetics, high surface area, and different oxygen-containing functional groups that can act as metal binding sites, metal removal employing GO represents one of the most environmentally friendly and the most relatively efficient methods (Peng et al., 2017; Elgengehi et al., 2017, 2020; Kong et al., 2021). According to Wang et al. (2019), the interaction between the NPs of the graphene family and metals is additive or antagonistic in most cases. Hu et al. (2014) showed that GO increases the phytotoxicity of As (III and V) to wheat, but Yin et al. (2018) revealed that GO suppresses Cd (II) toxicity to rice. The inhibitory effect of GO was observed on the bacteria co-exposed to GO and Cd (II), Co (II) and Zn (II) (Gao et al., 2019). With the tightening of environmental protection requirements, a rapid improvement of wastewater treatment technologies and waste management is underway. The possibility of using carbon NPs, which are characterized by exceptional sorption properties, in wastewater treatment processes has been intensively studied recently (Šemchuk, 2018).

1.5. Mechanism of NPs action

Studies have shown that under the impact of NPs, the activity of enzymatic and non-enzymatic antioxidants in organisms decreases, the amount of proteins, reactive oxygen species (ROS), lipid peroxidation products increases, mitochondrial activity decreases, the normal cell morphology is lost, and the cell cycle is arrested (El-Kady et al., 2023). The mechanism of NP toxicity to plants is thought to involve various processes related to the generation of reactive oxygen species (ROS) and oxidative stress. Chloroplast as the main producer of ROS in plants ensures the control and elimination of ROS under stress (Heath et al., 1968; Wellburn, 1994; Das and Roychoudhury, 2014). Therefore, changes in the amount of photosynthetic pigments are considered to be indicators of the NP-induced stress on plants (Wei et al., 2010; Barreto and Lombardi, 2016; Zheng et al., 2019; Wang et al., 2019). Wang et al. (2023) point out that in agriculture it is very important to pay attention to the adsorption, migration, and transformation of NPs in crops, as well as NP interactions with higher plants, and plant toxicity. Studies show that NPs can be adsorbed by plants and affect plant physiological activities, but the mechanism of NP adsorption and transport is still unclear (Wang et al., 2023). In their paper, the authors present a summarized description of the study on the NP adsorption and transport process in plants, paying attention to the influence of size, surface charge and chemical composition of NPs on this process in leaves and roots, and survey the effect of NPs on the physiological activity of plants (Wang et al., 2023). Results of the study by Navarro et al. (2008) revealed the existence of a strong relationship between the phytotoxicity of CoFe_2O_4 NPs and their physical and chemical properties. Thus, our aim was to compare the phytotoxic effects of the carbon-based NPs and those based on the metals under study on plants and to elucidate the potential mechanism behind them (Buchman et al., 2019). The study performed will provide new knowledge about NPs toxicity to test organisms during exposure and will deepen the understanding of the mechanisms underlying NPs nanotoxicity. The effect of QDs on algae is also associated with the generation of oxidative stress (ROS), which can affect gene expression, metabolism, photosynthesis, nitrogen fixation, and algal cell growth (Chen et al., 2019; Chakraborty et al., 2021). Since changes in the state of QDs on exposure to various environmental factors (solvent, light, biological substances) are sensitively reflected in fluorescence (FL) intensity changes and the spectral shift of the FL band, the examination of microalgal autofluorescence (AF) revealed the ability of the main QDs to retard the photoadaptation of wild microalgae under conditions of naturally changing

lighting (Chen et al., 2002; Walker et al., 2003; Mandal and Tamai, 2008; Kalnaitytė et al., 2018; Kalnaitytė and Bagdonas, 2019). In addition, it was found that differences in the composition of algal growth media may affect both algal cells and QDs, which in turn, can affect the supply of the cells with nutrients. Also, the greater ionic strength in the algal growth medium than in distilled water can promote the aggregation of QDs, which not only does not inhibit their contact with algal cells, but also leads to unpredictable interactions that have not been investigated hitherto (Lin et al., 2009; Zhang et al., 2012; Morelli et al., 2013; Chen et al., 2019; Liu and Wang, 2020; Liu et al., 2022). Ferrites are considered to be chemically and thermally stable in aqueous systems (Casbeer et al., 2012; Jagminas et al., 2013; 2014), but under certain conditions, their degradation may induce the release of metal ions into the environment. As a result of the degradation of CoFe_2O_4 NPs, Co^{2+} and Fe^{3+} ions, which are known to cause oxidative stress and toxicity to cells or organisms (Ponti et al., 2009; Lange et al., 2017; Nikolic and Pavlovic, 2018), can be released into the environment (Zhong et al., 2009; Alqahtani et al., 2018). It is known that GO can affect the germination, growth of roots and the above-ground parts of plants, as well as photosynthesis (Wang et al., 2019). In addition, GO can cause various metabolic disorders related to the increased generation of ROS, inhibition of antioxidant enzyme activity, leading to oxidative stress (Chen et al., 2017; Hsieh et al., 2019; Xu et al., 2020; Wang et al., 2019; Xiao et al., 2022). However, some studies report contradictory data on GO phytotoxicity, effects of co-exposure to GO and metals, and their interactions (Hu et al., 2014; Yin et al., 2018).

1.6. Environmental risks posed by NPs and natural micro size materials

Novel nanoparticles (NPs) for a multitude of products are being engineered continuously. Scientific knowledge about their potential harmful effects is broadening at a slower pace than technological advancement. The ever-increasing use of NPs heightens the risk of their release into the environment. Upon entry into the environment, NPs may be subjected to such processes as agglomeration, sedimentation, solubility and various chemical changes. NPs can accumulate in the food chain, posing threat to the health of animals, plants, and humans (Quigg et al., 2013; Gupta and Xie, 2018; Xuan et al., 2023; El-Kady et al., 2023). Scientific studies have revealed that engineered NPs can cause unpredicted toxicity to living organisms and harmful effects on human health. However, the properties of NPs, such as reactivity, the melting point, mechanical strength, fluorescence, and electrical conductivity, complicate the assessment of NP interaction with living organisms and the environment (El-

Kady et al., 2023). Engineered NPs can pose environmental hazards, which will undoubtedly arouse severe anxiety of the public. In addition, it is already evident that some risk assessment methods no longer reflect the risks of NPs adequately for the following reasons (Schwirn et al., 2020). First of all, the description of properties of the relevant substances, whose fate and exposure assessments are to be conducted, is incomplete; there is a lack of the respective data on NPs exposure impacts; the information about the species that are most susceptible to NP exposure is lacking (e.g., the main test organisms currently used for assessing NPs- and NPs-entailed environmental risks are aquatic organisms, whereas it is terrestrial organisms that are most likely to experience the effects of NPs exposure), and so is the information about how to incorporate this into the risk assessment (e.g., currently there is no possibility for taking into consideration the parameters relevant to NPs) (European Chemicals Bureau, 2003; Lei et al., 2010; Predicted No Effect Concentration, 2015; Scott-Fordsmand et al., 2017; Schwirn et al., 2020). However, studies have shown that NPs like naturally occurring fine organic and inorganic materials (HAB and clay), and microplastics exert similar effects on organisms at the early stages of their development (Jurgelėnė 2018).

Landfill leachate (LL) and cyanoHAB biomass are multicomponent mixtures that have become matters of global concern due to increasing amounts of municipal waste, recurring accidental sewage spills, and increasing frequency and severity of cyanoHAB events caused by eutrophication and climate change (Huisman et al., 2018). Landfill leachate and the harmful cyanobacterial biomass (cyanoHAB) are considered to be important environmental pollutants producing serious harmful effects on the food web structure, its dynamics and the ecological state of the ecosystem. The major impacts of numerous anthropogenic factors on aquatic ecosystems include biodiversity losses, decreased resilience, and environmental friendliness of water bodies, as well as their decreased capacity to provide ecosystem functioning services (Brookes and Carey 2011; Grizzetti et al., 2017; Oliver et al., 2015; Poikane et al., 2017). Studies of the ecotoxicological effects of LL on different aquatic organisms conducted for the purpose of assessing environmental risks are relatively rare, and, therefore, are little known and understood. Assessments of the risks posed by cyanoHAB biomass are generally based on the analysis of the phytoplankton community composition, measurements of chlorophyll a concentration, and cyanotoxin analysis. Studies using purified cyanotoxins have shown high levels of toxicity to various aquatic organisms (Ferrão-Filho and Kozłowsky-Suzuki 2011; Freitas et al., 2015). However, such analyses are performed using only a limited number of the known cyanobacterial toxins. It was revealed that the presence of cyanotoxins does not always reflect the toxicity of the cyanoHAB biomass (Šulcius et al., 2017). Both LL and cyanoHAB biomass can be

characterized as mixtures of anthropogenic and natural materials, including high concentrations of organic matter and essential nutrients (e.g., carbon and nitrogen) (Bolyard and Reinhart 2017; Stuart et al., 2016). Both mixtures can cause severe toxicity to organisms due to toxic and teratogenic and/or mutagenic compounds (Anderson et al., 2012; Kalčíková et al., 2012; Raihana et al., 2014; Backer and Miller 2016; Qiu et al., 2016). However, unlike cyanoHAB biomass, where organic matter is readily accessible to bacteria (Bittar et al., 2015; Tessarolli et al., 2018), the organic matter-rich landfill decomposes slowly. Both LL and cyanoHAB biomass are well known for their acute and chronic toxicity to plants, animals, and even humans (Backer and Miller, 2016; Qiu et al., 2016). Although their composition differs considerably, LL generally contains a variety of compounds (organic and inorganic) that are highly harmful and can persist in the environment for long periods of time (Derco et al., 2010; Mukherjee et al., 2014; Qiu et al., 2016). The environmental assessment of LL usually involves the analysis of its regular physicochemical parameters (Renou et al., 2008), including measurements of nutrient and metal (ion and anion) concentrations and quantitative assessments of various organic components. According to Četkauskaitė et al. (2016), the elaborated water toxicity scoring systems are important when assessing toxicity of the wastewater (including SF) discharged into the aquatic environment. For a long time, toxicity assessment systems have been based on LC50/EC50 values, although recently, new toxicity assessment criteria have been requested for (Altenburger et al., 2018). Death of an organism as a toxicity endpoint is still a valuable tool used in assessing the toxicological potential of chemicals or their mixtures, and it also allows comparing the data obtained from different studies (Sobrino-Figueroa 2018).

The analysis of the literature data suggests that the fate, impact peculiarities, and modes of NP action differ from those of conventional chemicals essentially but are causally related to aquatic and terrestrial organisms and human health.

2. MATERIALS AND METHODS

The current thesis research was conducted in the Laboratory of Ecotoxicology, Algology and Microbial Ecology and in that of Geoenvironment Research of the Nature Research Centre, at the Centre for Physical Sciences and Technology (FTMC), and in the Biophotonics Group of the Vilnius University Laser Research Centre (VULRC).

Detailed information on the research material and the methods employed is presented in Publications I–VI.

2.1. Thesis research design

A simplified scheme of the experimental research design and the main methods employed are presented in Fig. 1.

2.2. Materials

The materials used in the current research, their synthesis methods and concentrations are given in Table 1.

2.3. Model organisms

Bioassays were carried out on the following model organisms of different trophic levels: green algae *Desmodesmus quadricauda* (syn. *Scenedesmus quadricauda* (Turpin) Brébisson); crustacean: *Daphnia magna*; cress *Lepidium sativum*, (I-VI publications) (Table 2). The isolate of green algae (*Chlorophyceae*) *Desmodesmus communis* (syn. *Scenedesmus quadricauda* (Turpin) Bréb. isolate 2012/KM/G2) was obtained from the collection of pure cultures of algae and cyanobacteria of the Nature Research Centre (Koreivienė et al., 2016). The methods used in the research and the biological indicators studied are presented in Table 2, and the methodology is described in detail in Publications I-VI.

2.4. Bioassay

Model organisms were cultivated in the media and conditions suitable for them: *Lepidium sativum* was cultivated in the water of Lake Balsys, *Desmodesmus communis* - in the modified Wilkins-Chalgren (MWC) algae growth medium, in the water of Lake Balsys (Balsys) and in deep well water (DWW)). The medium, to which no test substance was added, was considered as control. The detailed information on the physicochemical composition of water from DWW and that of water from lake Balsys is given in Publications I-III. Description of the MWC medium is available in open sources (Guillard and Lorenzen, 1972). Analytical or superior grade reagents (Sigma Aldrich (Germany) and Carl Roth (Germany)) were used for media preparation. The analysis of the physico-chemical composition of landfill leachate (LL) and that of the biomass composition of the „blooming" cyanobacteria, which were collected from the surface water of the Curonian Lagoon, are described in detail in Publication IV. All assays were performed in five replicates.

2.5. Studies of metal accumulation

To determine the accumulation of the metals Fe and Co (Publication II and V) Cu, Ni, Cr and Zn (Publication III) in *Lepidium sativum*, samples of the roots and the above-ground parts of the plant were mineralized, and the content of metals therein was measured with an atomic adsorption spectrophotometer (Shimadzu TOC-L CSH /TMN-L (Japan)).

The ability of GO to sorb metals (Cr (III), Cu (II), Ni (II), and Zn (II)) from their mixture was evaluated using periodic sorption assay methods, which are described in detail in Publication III.

The statistical methods employed in the current research are described in detail in each publication (Publications I-VI).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The research results are presented in detail in each publication (Publications I-VI, Abstracts of reports 9 and 10).

3.1. Effect of QDs on green algae *Desmodesmus communis*

(Publication I)

The colloidal stability of the hydrophilic QDs (CdSe/ZnS-COOH) based on the negatively charged Cd is known to be determined by environmental factors. Therefore, the aim of our study was to investigate the effect of CdSe/ZnS-COOH QDs at the concentration of 4 nM on the growth and population structure of green algae *Desmodesmus communis* in different media (water of Lake Balsys (Balsys), deep well water (DWW) and the artificial algae growth medium (MWC)).

The results obtained showed that the growth of *Desmodesmus communis* and change in its population structure were significantly dependent on the type of the algal culture medium (DWW, MWC and Balsys). It was found that the type of the culture medium had a greater effect on the autofluorescence (AF) properties of *Desmodesmus communis* than the presence of QDs in it. It can be presumed that the composition of the algal culture medium can cause differences in the development of photosystems (PSI and PSII) and change their contribution to the photosynthesis process (Fig. 5, Publication I).

The results obtained showed that the growth of algae in the water of Lake Balsys and in DWW did not differ from their growth in the media Balsys + QDs and DWW + QDs, but the growth of algae in the MWC medium was statistically significantly ($p < 0.05$) higher than in that of MWC + QDs (Fig. 7, Publication I).

In addition, it was established that the structure of *Desmodesmus communis* colonies in the culture media without QDs differed from that in the media containing QDs. In the MWC and MWC + QDs media, the predominance of single-celled cenobia was already observed after 48 h and this trend remained until the end of the experiment (96 h), but in the media of lake Balsys and DWW, QDs were found to promote the formation of four-celled colonies in the *Desmodesmus communis* population, which became evident after 96 h. According to Cornwallis et al. (2023), new levels of morphological complexity began developing when algae began forming multicellular colonies, however, their ecological advantages or benefits remain unclear.

One of the potential advantages of such colony formation is the adaptation of unicellular algae to protect themselves from various environmental stressors such as predators and toxins (Kapsetaki et al., 2019; Cornwallis et al., 2023). Therefore, the QDs-induced four-cell colony formation in a population of *Desmodesmus communis* in natural media may be linked to the need of algae for protection against toxins.

Our studies showed that not only does the algal culture medium affect the growth pattern, physiological processes and photoadaptation properties of *Desmodesmus communis* differently, but it also modifies their response to CdSe/ZnS-COOH QDs. In our opinion, the predominance of single cells in the MWC and MWC + QDs media, as well as the failure of the population in the MWC + QDs medium to restore its pre-exposure population diversity within 96 h demonstrated that in artificial culture media *Desmodesmus communis* cannot respond to stress factors properly. Therefore, conclusions and predictions made based on the data obtained from the studies conducted on algal culture in artificial media cannot be widely extrapolated to natural aquatic environments.

3.2. Toxicological effects of different-size CoFe₂O₄ NPs on *Lepidium sativum* (Publications II and V)

Among the main factors determining nanophytotoxicity is the size of NPs and their concentration in the environment. Therefore, the effect of CoFe₂O₄ NPs on the biological (morphological, physiological and biochemical) parameters of *Lepidium sativum* was evaluated taking into consideration the size and concentrations of NPs.

The conducted studies revealed significant differences in the germination of *Lepidium sativum* seeds of the control and the CoFe₂O₄ NP-treated groups. It was found that all the tested concentrations of CoFe₂O₄ NPs (except for 200 mg/l concentration of 1.65 nm-size NPs) did not affect the growth of *Lepidium sativum* roots significantly ($p < 0.05$), but 1.65 nm-size NPs at 50 and 100 mg /L concentrations significantly increased the biomass of the roots, and 10, 25, 50 and 100 mg/L concentrations - the biomass of the above-ground parts of these plants. The study revealed that in some cases the tested CoFe₂O₄ NPs affected the content of chlorophyll b (*Chl b*), chlorophyll (*Chl a+b*) and carotenoids in *Lepidium sativum* pigments (Fig. 2, Publication II).

Chl a was found to be more resistant to the impact of CoFe₂O₄ NPs than *Chl b*. The increase in *Chl b* and *Chl a+b* contents reflect the increased hydrocarbon production in *Lepidium sativum*. At the concentrations of 10, 50, and 200 mg/L of 5 nm-size CoFe₂O₄ NPs and the concentration of 1 mg/L of

1.65nm- and 15 nm-size CoFe_2O_4 NPs, the amount of carotenoids in the exposed plants significantly increased compared to the control ones. In all cases, exposure to CoFe_2O_4 NPs was found to cause an increase in malondialdehyde (MDA) content in the roots and the above-ground parts of the plant (Fig. 4, Publication II).

To evaluate the accumulation of CoFe_2O_4 NPs in *Lepidium sativum*, we measured the amounts of Co and Fe in the roots and the above-ground parts of the plant and found them to be significantly higher than in the control plants. It was established that Co and Fe are translocated from the roots to the above-ground parts of the plant (Fig. 5, Publication II). In summary, the effect of CoFe_2O_4 NPs on *Lepidium sativum* depends on the size and concentration of NPs. This inference supports the conclusion drawn by Navarro et al. (2008) that there exists a strong relationship between the phytotoxicity of CoFe_2O_4 NPs and their physical and chemical properties. We believe that the results obtained in this study will be significant when assessing the environmental impacts of magnetic NPs, as the fate, impact profiles and mechanisms of these NPs fundamentally differ from traditional chemicals and are causally related to human health due to their potential translocation from water to terrestrial ecosystems and to edible plants in particular Bundschuh et al. (2016) (Publications II and V).

3.3. Effect of GO on the uptake, translocation and toxicity of the metal mixture to *Lepidium sativum*: mitigation of metal phytotoxicity due to nanosorption (Publication III)

GO is an extremely interesting material having properties that make it valuable in various industrial applications. As for its interactions with the environment, GO can enter the environment via various industrial processes. Also, it can interact with other substances such as toxic metals. Therefore, it is highly important to carefully monitor the use of GO and its effects on the environment and human health.

However, some studies report contradictory data on the phytotoxicity of GO, effects of its co-exposure with metals, and its interactions with them (Hu et al., 2014; Yin et al., 2018). GO has a large surface area and, therefore, can adsorb other substances onto its surface. This can lead to a shading effect where GO adsorb light and reduces the photosynthetic capacity of plants, potentially affecting plant growth and development. Also, due to the mechanical properties of GO, such as strength, it can cause mechanical injury to organisms (Wang et al., 2019). Numerous studies have shown that the accumulation of various chemicals such as heavy metals in plants causes

changes in physiological and biochemical processes, adversely affecting plant growth and development (Khan et al., 2019; Usman et al., 2019; Angulo-Bejarano et al., 2021). On the other hand, there are works that report the ability of GO to adsorb heavy metals from water (Kuzenkova et al., 2020; Ahmad et al., 2020; Elgengehi et al., 2020; Jurgelėnė et al., 2022).

Thus, the aim of this study was to investigate exposure effects of different concentrations of GO, the mixture of metals (Cr (III), Cu (II), Ni (II) and Zn (II)) as well as the co-exposure effect of GO and the metal mixture on the morphophysiological and biochemical indicators of model organisms and to evaluate the ability of GO to modify the effects of metals on organisms. A statistically significant correlation was found to exist between the exposure effect and the mixture concentration, root growth and the biomass of the exposed plants (Fig. 5, Publication III).

A significant inhibition of root growth compared to that of control group plants was recorded only for the plants exposed to the 20-fold increased concentrations of the metal mixture components. At the lowest and highest concentrations of the metal mixture (MIX), the root biomass of the exposed plants remained significantly lower than that of control plants. Exposure to all the tested concentrations of GO was found to cause a significant decrease in the root biomass ($p < 0.05$) of the exposed plants compared to that of the control group plants. Furthermore, our results clearly showed that exposure to the lowest and highest concentrations of MIX + GO significantly reduced the effects of metals on the root biomass. At higher concentrations of metals in MIX, the biomass of the above-ground part of the exposed seedlings fluctuated around 10% and these changes were significant. Exposure of the plants to GO at the concentrations of 1, 20 and 40 mg/L caused a significant decrease in the biomass of the above-ground parts of the exposed plants. The above-ground biomass of the plants exposed to GO and MIX + GO was also found to increase. However, Begum et al. (2011) noticed that with increasing graphene concentrations (up to 2000 mg/L), the biomass of the exposed seedlings as well as the growth of their roots and shoots gradually decreased. Therefore, based on our findings and those reported by Lee et al. (2021) it can be concluded that exposure to relatively high concentrations of GO may negatively affect the early growth of a specific plant species.

Our study showed that in some cases the tested concentrations of MIX, GO and MIX + GO affected the production of *Lepidium sativum* pigments chlorophylls *a* (*Chl a*) and *b* (*Chl b*) and carotenoids, but no clear trend in pigment content variation was revealed (Fig. 6 Publication III).

Chl a content was found to be higher ($p < 0.001$) in *Lepidium sativum* exposed to the MIX where the concentration of metals was increased 40-fold,

and in the plants exposed to MIX+ GO with the concentrations of metals increased 20- and 40-fold compared to the control. Meanwhile, in *Lepidium sativum* exposed to GO at the concentrations of 1, 20 and 40 mg/L, the content of *Chl a* slightly decreased compared to the control. It was found that at the highest concentration of GO (80 mg/L), the amount of *Chl a* was significantly lower than in the control.

According to our results, in most cases *Chl b* content showed no significant changes, except for a significant increase of this parameter in *Lepidium sativum* on exposure to the highest concentration of MIX and to GO at the concentrations of 1 and 80 mg/L, and also on co-exposure to MIX + GO, with metal concentrations in the mixture increased 20- and 40-fold, respectively. On exposure to the highest concentrations of MIX and GO, the content of *Chl b* showed a significant decrease compared to the control. Meanwhile, exposure to MIX + GO was found to cause a slight decrease in the content of *Chl b*. This fact indicates that GO reduces the negative effects of metals on *Lepidium sativum* photosynthesis. Metals are known to inhibit chlorophyll and carotenoid production in plants, and chlorophyll production is more sensitive to metal effects than that of carotenoids (Baek et al., 2012). It is also known that the effect of GO on these pigments is controversial (Siddiqui et al., 2019; Zhao et al., 2022a). *Chl a* is important in the processes of oxygen production in plants, while the main role of *Chl b* is the adsorption of blue light energy. As non-enzymatic antioxidants, carotenoids play an important role in protecting chlorophyll pigments in stress conditions and in regulating plant-environment interactions (Xie et al., 2019; Yang et al., 2020).

Exposure to the lowest and highest MIX concentrations was not observed to cause any significant changes in the MDA content in the above-ground parts of the MIX-exposed *Lepidium sativum*. On the contrary, exposure to MIX at all the tested concentrations significantly increased the content of MDA in *Lepidium sativum* roots compared to the control. The content of MDA significantly ($p < 0.05$) increased in the above-ground parts of the plant (except on exposure to MIX at the concentration of 20 mg/L). The content of MDA in the roots decreased only on exposure to the highest concentration of GO (Fig. 7, Publication III).

Thus, exposure to GO reduced the MDA content in tobacco roots (Jiao et al., 2016) and soybean plants (Zhao et al., 2022b) compared to the control. On the other hand, Ren et al. (2020) found that exposure to GO at the concentration of 1000 mg/L inhibited the growth of wheat seedlings, promoted the increase of antioxidant enzymes and the MDA content in roots or leaves. Furthermore, they revealed that exposure to GO induced a significant concentration-dependent membrane depolarization in roots. The

content of MDA in the above-ground parts and roots of control *Lepidium sativum* did not differ significantly on exposure to the lowest concentration of MIX + GO. However, the value of this parameter was significantly lower than that recorded on exposure of *Lepidium sativum* to MIX + GO, when the concentration was increased 20-fold, 40-fold and 80-fold compared to the control. In all the exposed above-ground parts, H₂O₂ had a significant effect on plants treated with GO compared to the control. In most cases, the content of H₂O₂ in the roots of the exposed plants was statistically higher than in those of control plants (except for the plants exposed to MIX + GO at the concentrations of 40 and 80 mg/L). The data presented by other authors (Zhao et al., 2015; Wang et al., 2019; Gao et al., 2019; Kim et al., 2020) showed that the amount of H₂O₂ in GO-affected plants was quite variable and was plant species-dependent.

In conclusion, it can be stated that due to its ability to sorb heavy metals, GO can help plants to save energy and reduce the impact of toxic substances on the environment. This property of GO is highly promising in pursuit of environmental protection and sustainability. Our study results provide a new perspective on the biological effects of GO and form theoretical and practical bases for the application of GO in agriculture. The widespread application of GO has raised concern about its potentially adverse effects on ecosystems. Although much has been done to reduce its toxicity, the current use of GO is still associated with high risks (Ahmed et al., 2021). Our results have revealed that the use of GO is effective in reducing the accumulation of metals in plants and metal toxicity, and this could have positive implications for the environment and human health.

3.4. Assessment of GO and metal mixture toxicity to microalgae *Desmodesmus communis* and crustaceans *Daphnia magna* (Reports abstracts 9 and 10)

Our data show that the tested concentrations of GO, MIX and MIX + GO mostly affect the amount of algal cells and their population structure. The data obtained indicate that on 96 h-exposure to all the tested concentrations of GO and MIX, the culture of *Desmodesmus communis* was found to be dominated by a unicellular population. Meanwhile, after 96 hour-exposure to the concentrations of MIX20 - MIX80 + GO20 - GO80, a multicellular population was observed to have increased in the algal culture. Exposure to GO, MIX and MIX + GO at all the tested concentrations for 96 h was found to reduce the amount of chlorophyll a, the main photosynthetic pigment of *Desmodesmus communis*.

Studies on *Daphnia magna* juveniles yielded different results. It was found that 24 h- and 48 h-exposure of *Daphnia magna* juveniles to all the concentrations of GO did not cause significant mortality. However, mortality of the *Daphnia magna* juveniles exposed to all the tested concentrations of MIX was significant, while mortality of the juveniles exposed to MIX + GO was significantly lower. The obtained results showed that exposure to GO caused no changes in the heart rate of *Daphnia magna* juveniles, either with the increasing concentration or with the increasing duration of exposure. However, 24 h- and 48h-exposure to the maximally acceptable concentration of MIX induced bradycardia in *Daphnia magna* juveniles, with a 1.2- and 1.4-fold decrease in the heart rate, respectively. Meanwhile, after 24h-exposure to the lowest concentration of MIX + GO, the heart rate of *Daphnia magna* juveniles was not found to be significantly different from the control.

In summary, it can be stated that GO cannot be used as a metal sorbent in environments containing green algae because GO NPs exert light-shading effects, suppress chlorophyll a production, and cause mechanical damage to cells. Meanwhile, the effect of MIX + GO on the heart rate of *Daphnia magna* juveniles showed that GO can reduce the toxic effect of metals on crustaceans. Thus, low concentrations of GO may be useful as a water disinfectant (Report abstracts 9 and 10, unpublished data).

3.5. Risk assessment of nano- and micro- size materials to terrestrial and aquatic ecosystems (Publications IV and VI)

Landfill leachate (LL) and cyanobacterial bloom biomass (cyanoHAB) are considered to be important environmental pollutants adversely affecting the food chain and its dynamics, as well as the ecological state of the ecosystem. The severest impacts of numerous anthropogenic factors on aquatic ecosystems include the loss of biodiversity, reduction of resilience and ecological functioning of water bodies, etc. (Brookes and Carey, 2011; Grizzetti et al., 2017; Oliver et al., 2015; Poikane et al., 2017). LL and cyanoHAB biomass are the multicomponent mixtures arousing concern due to the ever-increasing amounts of municipal waste and accidental waste spills, as well as due to the increasing frequency and severity of cyanoHAB events caused by eutrophication and climate change (Huisman et al., 2018). Both SF and cyanoHABs are well known for their acute and chronic toxicity to plants, animals, and even humans (Thomas et al., 2009; Toufexi et al., 2013; Hilborn and Beasley, 2015; Backer and Miller, 2016; Qiu et al., 2016).

Both LL and cyanoHAB can be characterized as mixtures of materials of anthropogenic and natural origin containing high concentrations of organic

matter and nutrients (e.g. carbon and nitrogen) (Stuart et al., 2016; Bolyard and Reinhart, 2017). Both mixtures can cause severe toxicity to organisms due to the presence of toxic and teratogenic and/or mutagenic compounds in their composition (Anderson et al., 2012; Connon et al., 2012; Kalčíková et al., 2012; Słomczyńska and Słomczyński, 2004; Backer and Miller, 2016; Qiu et al., 2016). However, unlike cyanoHAB biomass, where organic matter is readily accessible for bacteria, the organic matter present in the leachate of a mature landfill decomposes slowly (Bittar et al., 2015; Tessarolli et al., 2018). Furthermore, toxicity of cyanoHABs is the outcome of the amount of bioactive compounds released from cyanobacterial cells, while LL toxicity is due to the high concentration of metals therein (Osada et al., 2011). Therefore, it is very likely that the effects of SF and cyanoHAB on the same organisms are different and depend on the ability of organisms to tolerate increased concentrations of either bioactive organic compounds or metals.

The investigation of the effects that LL and cyanoHAB biomass exert on different trophic levels and developmental stages of organisms showed that the impact of LL and that of cyanoHAB depends on the exposed organism's species and the concentration of toxic substances (bioactive organic compounds or metals).

The effect of CyanoHAB biomass was found to vary with different test organisms (Table 4, Publication IV). *Desmodesmus communis* (EC = 4.47 mg/L), whose response differed from that of *Lemna minor*, was shown to be the most susceptible organism to the effect of cyanoHAB biomass. Also, *Daphnia magna* was found to be less susceptible to cyanoHAB biomass (EC₅₀ = 114 %) (Table 4, Publication IV) than *Lemna minor*. Furthermore, the effect of CyanoHAB biomass on *Danio rerio* larvae (LC₅₀ - 72.8 mg/L) was shown to be significantly stronger than on *Oncorhynchus mykiss* fry (LC₅₀ - 115 mg/L (Table 4, Publication IV). EC₅₀ values for *Aliivibrio fischeri* and LC₅₀ values for *Oncorhynchus mykiss* embryos and larvae were not calculated because the highest concentrations of cyanoHAB biomass did not inhibit bacterial bioluminescence or cause 50 % mortality of fish.

The EC₅₀ values of LL effect on *Desmodesmus communis*, *Lemna minor*, *Daphnia magna* and *Aliivibrio fischeri* and the LC₅₀ values of LL effect on *Danio rerio* and *Oncorhynchus mykiss* are presented in Table 3, Publication IV. *Oncorhynchus mykiss* and *Danio rerio* larvae were found to be the most sensitive to the impact of LL (LC₅₀ = 2.82 % and LC₅₀ = 2.35 %, respectively). *Desmodesmus communis* (EC₅₀ = 16.7 %) (Table 3, Publication IV) was shown to be significantly more sensitive to LL than *Lemna minor* (EC₅₀ = 42.8%). Furthermore, the effect of LL on *Daphnia magna* differed from that on *Desmodesmus communis*. *Aliivibrio fischeri* bacteria were found

to be the least sensitive to the impact of LL (EC₅₀ = 65.3 %) (Table 3, Publication IV), and its EC₅₀ value was statistically different from those for and *Daphnia magna*. Sensitivity to LL was not established for different developmental stages of *Oncorhynchus mykiss*, except for the embryo stage, during which significantly higher LC₅₀ values for *Oncorhynchus mykiss*, were recorded (Fig. 1, Publication IV).

As our study results indicate, the EC₅₀ value of the cyanoHAB biomass impact on *Desmodesmus communis* and *Lemna minor* was lower than that on *Daphnia magna*. By toxicity units, the effect of exposure to CyanoHAB can be assessed as “highly toxic” to *Desmodesmus communis*, “toxic” to *Lemna minor*, and “slightly toxic” to *Daphnia magna*. Based on its toxicity to the model organisms, cyanoHAB was assigned to the ecotoxicity classes ranging from class II for *Daphnia magna* to class IV for *Desmodesmus communis*. The comparison of the obtained data showed that the sensitivity of the studied organisms to the effects of LL and cyanoHAB also varied according to the values of toxicity units (TU): LL (*Lemna minor* < *Daphnia magna* < *Desmodesmus communis*) and cyanoHAB biomass (*Daphnia magna* < *Lemna minor* < *Desmodesmus communis*) (Publication IV). The results also showed that the tested mixtures caused different effects on the model organisms, which agrees with the findings of other authors (Toufexi et al., 2013; Ghosh et al., 2017).

Summarizing the obtained results, it can be stated that LL and cyanoHAB can affect different trophic levels of the food web of aquatic ecosystems, and the overall impact of LL on these webs is likely be greater than that of cyanoHAB, because LL inhibits not only the development of organisms belonging to the lower trophic level, but also causes great mortality of high trophic level organisms (Publication IV). Therefore, acute toxicity testing methods and the toxicity assessment systems based on them can be used for assessing toxicity not only of wastewater but also of cyanoHABs or other mixtures occurring in nature (Brack et al., 2019). However, to clarify differences in the ecotoxicity of multicomponent mixtures, organisms of different trophic levels and ontogenesis should be used, because their responses to the impact is important in assessing the ecological state of ecosystems (Ostaszewska et al., 2016; Četkauskaitė et al., 2016; Schuijt et al., 2021). Studies where responses of the exposed organisms to the effects of mixtures are compared with the ordinary physical and chemical description of these mixtures allow evaluating their synergistic, antagonistic, or additive effects (Četkauskaitė et al., 2016). Our study has proved that multi-organism studies, as opposed to the single-species ones, provide a more accurate assessment of the potential toxicity of multicomponent mixtures (Toufexi et

al., 2013; Ghosh et al., 2017). The comparison of the effects that different mixtures exert on several different organisms allows choosing a more effective strategy for risk assessment in the water bodies under various anthropogenic impacts (Schuijt et al., 2021).

Article VI summarizes the findings of our studies on acute exposure to NPs (QDs, GO, CoFe₂O₄ NPs) and micro-size materials (cyanoHABs, LLs) using test organisms of different trophic levels and ontogenesis, with their effects assessed using toxicity units (TUs) based on LC (EC)50 values. The study revealed that GO is toxic to *Desmodesmus communis*, CoFe₂O₄ NPs are non-toxic to *Lepidium sativum* and *Daphnia magna* regardless of their size, but the acute toxicity of GO to *Lepidium sativum*, *Desmodesmus communis*, or *Daphnia magna* was not determined because LC/EC50 values were not reached (Publication VI).

Thus, toxicity assessment of nano- and micro- size materials and prediction of their risk to aquatic ecosystems are quite complicated due to the uniqueness of physicochemical properties of these materials and different sensitivity of the tested organism species. It was established that in most cases environmentally significant concentrations of NPs do not cause mortality of test organisms, but they can affect metabolic processes and cause oxidative stress. In summary, it can be stated that NPs entering the environment with wastewater cause negative effects on organisms thereby heightening the risks to aquatic and terrestrial ecosystems.

3.6. Mechanism of NPs phytotoxicity (empirical model)

Based on the obtained results, an empirical model of phytotoxicity was developed, which explains the mechanism of phytotoxicity (Publications I-III and V). Studies have revealed how NPs and environmental conditions can negatively affect plant growth and development. In summary, the results obtained show that, depending on the environmental factors and media, even a relatively short exposure (up to 4 days or 96 h) of aquatic and terrestrial plants to different types, -concentrations, -stability and -sizes of NPs causes morphophysiological (growth, biomass, structure) and biochemical (pigments, carotenoids, MDA, H₂O₂ amounts) changes in plants clearly indicating NPs phytotoxicity (Fig. 2.). This allows for the development of more precise preventive and management strategies to protect the environment from the effects of phytotoxic substances.

CONCLUSIONS

1. The growth of algae *Desmodesmus communis* in natural media (without QDs) was found to be lower than in the artificial one, however changes in the population structure were observed. In natural media, exposure to QDs was not shown to affect algal growth, but their population structure was affected. Meanwhile, in artificial media, QDs caused both growth inhibition and changes in the population structure. In addition, the current research revealed that the autofluorescence properties of the exposed *Desmodesmus communis* were more affected by the type of culture medium (natural DWW vs. artificial MWC) than by the 96-h exposure to QDs.
2. On exposure of *Lepidium sativum* to different sizes and concentrations of CoFe_2O_4 NPs, Co and Fe were shown to mainly accumulate in the roots, part of them being translocated to the above-ground part of the plant. CoFe_2O_4 NPs were found to cause significant changes in chlorophyll b, carotenoids, and MDA levels.
3. On exposure of *Lepidium sativum* to GO, MIX and MIX + GO (Cr < Cu < Ni < Zn), the intensity of Cr translocation from the roots to the above-ground part of the plant was proved to be the lowest and that of Zn the highest. The comparison of the effects produced by exposure to MIX and MIX + GO on *Lepidium sativum* showed that in most cases GO reduces the phytotoxicity of the metal mixture in the growth medium of the plant.
4. The increasing concentrations of GO, MIX and MIX + GO and the increasing exposure duration negatively affect the growth of *Desmodesmus communis* and change the structure of cenobia. The GO- and MIX-exposed *Desmodesmus communis* were found to be dominated by single-celled cenobia, while exposure to MIX + GO was noted to increase the abundance of multicellular cenobia. In addition, exposure to GO, MIX, MIX + GO was shown to reduce the amount of chlorophyll a.
5. Multicomponent mixtures (landfill leachate and cyanoHABs biomass) cause various growth and mortality changes in the model organisms (primary producers, secondary consumers, and decomposers), which depend on the concentration of the mixture and the trophic level of the test organism. According to their ecotoxicological potential, the tested mixtures were assigned to different ecotoxicity classes (ranging from low to high toxicity), which allowed assessing the risk of these mixtures to the aquatic and terrestrial environment. Traditional ecotoxicity

assessment methods were found to be not suitable for assessing NPs toxicity, because environmentally significant concentrations of NPs do not cause death of model organisms but affect metabolic processes and cause oxidative damage.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

REFERENCE LIST

1. Abdellatif A. A. H., Younis M.A., Alsharidah M., Al Rugaie O., Tawfeek H.M. 2022. Biomedical Applications of Quantum Dots: Overview, Challenges, and Clinical Potential. *Int J Nanomedicine*. 17, 1951-1970. <https://doi.org/10.2147/IJN.S357980>
2. Ahmad F., Liu X., Zhou Y., Yao H. 2015. An in vivo evaluation of acute toxicity of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles in larval–embryo zebrafish (*Danio rerio*). *Aquat Toxicol* 166, 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.07.003>
3. Ahmad S. Z. N., Salleh W. N. W., Ismail A. F., Yusof N., Yusop M. Z. M., Aziz F. 2020. Adsorptive removal of heavy metal ions using graphene-based nanomaterials: toxicity, roles of functional groups and mechanisms. *Chemosphere*, 248, 126008. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126008>
4. Ahmed T., Noman M., Ijaz M., Ali S., Rizwan M., Ijaz U., Hameed A., Ahmad U., Wang Y., Sun G., Li B. 2021. Current trends and future prospective in nanoremediation of heavy metals contaminated soils: A way forward towards sustainable agriculture. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 227, 112888. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112888>
5. Albalawi F., Hussein M. Z., Fakurazi S., Masarudin M. J. 2021. Engineered Nanomaterials: The Challenges and Opportunities for Nanomedicines. *Int. J. of Nanomedicine*, 16, 161–184. <https://doi.org/10.2147/IJN.S288236>
6. Altenburger R., Scholze M., Busch W., et al. 2018. Mixture effects in samples of multiple contaminants – an interlaboratory study with manifold bioassays. *Environment International*, 114, 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.02.013>.
7. Anderson D. M., Cembella A. D., Hallegraeff G. M. 2012. Progress in understanding harmful algal blooms (HABs): paradigm shifts and new technologies for research, monitoring and management. *Annual Review of Marine Science*, 4, 143–176. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-120308-081121>
8. Angulo-Bejarano P. I., Puente-Rivera J., Cruz-Ortega R. 2021. Metal and Metalloid Toxicity in Plants: An Overview on Molecular Aspects. *Plants*, 10, 4, 635. <https://doi.org/10.3390/plants10040635>
9. Asztemborska M., Steborowski R., Kowalska J., Bystrzejewska Piotrowska G. 2015 Accumulation of platinum nanoparticles by *Sinapis*

- alba* and *Lepidium sativum* plants. *Water Air Soil Pollut*, 226 (4), 238. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2381-y>.
10. Backer L. C., Miller M. 2016. Sentinel animals in a one health approach to harmful cyanobacterial and algal blooms. *Veterinary Science*, 3, 8. <https://doi.org/10.3390/vetsci3020008>
 11. Barreto D. M., Lombardi A. T. 2016. Environmentally relevant concentrations of TiO₂ nanoparticles affected cell viability and photosynthetic yield in the *Chlorophyceae Scenedesmus bijugus*. *Water Air Soil Pollut*. 227, 450. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3139-x>
 12. Begum P., Ikhtiar R., Fugetsu B. 2011. Graphene phytotoxicity in the seedling stage of cabbage, tomato, red spinach, and lettuce. *Carbon*, 49, 12, 3907–3919. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.05.029>
 13. Bittar T. B., Vieira A. H., Stubbins A., Mopper K. 2015. Competition between photochemical and biological degradation of dissolved organic matter from the cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*. *Limnology and Oceanography*, 60, 1172–1194. <https://doi.org/10.1002/lno.10090>
 14. Bolyard S. C., Reinhart D. R. 2017. Evaluation of leachate dissolved organic nitrogen discharge effect on wastewater effluent quality. *Waste Management*, 65, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.025>
 15. Brack W., Aissa S. A., Backhaus T., Dulio V., Escher B. I., Faust M., Hilscherova K., Hollender J., Hollert H., Müller C. 2019. Effect-based methods are key. The European Collaborative Project Solutions recommends integrating effect-based methods for diagnosis and monitoring of water quality. *Environ. Sci. Eur*, 31, 1, 1–6. <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0192-2>
 16. Brookes J. D., Carey C. C. 2011. Resilience to blooms. *Science*, 334, 46–47. <https://doi.org/10.1126/science.1207349>

18. Buchman J. T., Hudson-Smith N. V., Landy K. M. 2019. Understanding Nanoparticle Toxicity Mechanisms to Inform Redesign Strategies to Reduce Environmental Impact. *Acc. Chem. Res.* 52, 6, 1632–1642. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00053>
19. Bundschuh M., Seitz F., Rosenfeldt R. R., Schulz R. 2016. Effects of nanoparticles in fresh waters: risks, mechanisms, and interactions. *Freshw Biol* 61, 2185–2196. <https://doi.org/10.1111/fwb.12701>
20. Bundschuh M., Filser J., Lüderwald S., McKee M.S., Metreveli G., Schaumann G.E., Schulz R., Wagner S. 2018. Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to? *Environ Sci Eur*, 30, 6. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0132-6>.
21. Casbeer E., Sharma V. K., Li X. Z. 2012. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. *Sep Purif Technol*, 87, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.034>
22. Cavion F., Fusco L., Sosa S., Manfrin C., Alonso B., Zurutuza A., Della Loggia R., Tubaro A., Prato M., Pelin M. 2020. Ecotoxicological impact of graphene oxide: toxic effects on the model organism *Artemia franciscana*. *Environ. Sci. Nano*, 7, 3605–3615. <https://doi.org/10.1039/D0EN00747A>
23. Chakraborty D., Ethiraj K. R., Chandrasekaran N., Mukherjee A. 2021. Mitigating the toxic effects of CdSe quantum dots towards freshwater alga *Scenedesmus obliquus*: Role of eco-corona, *Environmental Pollution*, 270, 116049. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116049>
24. Chen F. R., Xiao Z. G., Yue L., Wang J., Feng Y., Zhu X. S., Wang Z. Y., Xing B. S. 2019. Algae response to engineered nanoparticles: Current understanding mechanisms and implications. *Environment Science. Nano*, 6, 4, 1026–1042. <https://doi.org/10.1039/C8EN01368C>
25. Chen Y. F., Rosenzweig Z. 2002. Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes. *Anal. Chem*, 74, 5132–5133. <https://doi.org/10.1021/ac0258251>
26. Chen L., Yang S., Liu Y., Mo M., Guan X., Huang L., Sun C., Yang S. T., Chang X. L. 2018. Toxicity of graphene oxide to naked oats (*Avena sativa* L.) in hydroponic and soil cultures. *RSC Adv.* 8, 28, 15336–15343. <https://doi.org/10.1039/C8RA01753K>

28. Chen L., Wang C., Li H., Qu X., Yang S. T., Chang X. L. 2017. Bioaccumulation and toxicity of ¹³C-skeleton labeled graphene oxide in wheat. *Environ. Sci. Technol.* 51, 17, 10146–10153. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00822>.
29. Cibulskaitė Ž., Kazlauskienė N., Kulvietis V. 2015. Sublethal toxicity of quantum dots and heavy metals to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) in early ontogenesis. Proceedings of the 18th Conference for Junior Researchers „Science – Future of Lithuania“, *Environmental protection engineering*. Vilnius, Lithuania, 31–37. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2367-8>
30. Cibulskaitė Ž., Stankevičiūtė M., Kazlauskienė N., Baršienė J., Kulvietis V., Rotomskis R. 2016. Long-term toxicity and genocytotoxicity of quantum dots to rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* embryos. Proceedings of the 13th International Conference on Protection and Restoration of the Environment. Mykonos island, Greece, 460–470. ISBN: 978-960-6865-94-7.
31. Cibulskaitė Ž., Kazlauskienė N., Jokšas K., Kulvietis V., Makaras T., Stankevičius M., Rotomskis R. 2017. Accumulation of Cd in the Early Stages of the Development of Rainbow Trout *Oncorhynchus mykiss* Exposed to Cd Based Quantum Dots and Cd Salt. 10th International Conference. Vilnius Gediminas Technical University, Vilnius, Lithuania, eISSN 2029–7092 / eISBN 978-609-476-044-0; <https://doi.org/10.3846/enviro.2017.014>
32. Cannon R. E., Geist J., Werner I. 2012. Review Effect-Based Tools for Monitoring and Predicting the Ecotoxicological Effects of Chemicals. *Aquatic Environment Sensors*, 12, 12741 – 12771. <https://doi.org/10.3390/s120912741>
33. Četkauskaitė A., Vosylienė M. Z., Kazlauskienė N., Kalciene V., 2016. Wastewater and landfill leachate testing: acute toxicity biotest results evaluation. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 24, 143–156. <https://doi.org/10.3846/16486897.2015.1133428>
34. Das K., Roychoudhury A. 2014. Reactive oxygen species (ROS) and response of antioxidants as ROS-scavengers during environmental stress in plants. *Front Environ Sci.* 2, 53. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2014.00053>
35. Derco J., Gotvajn A., Zagorc-Končan J., Almasiova B., Kassai A. 2010. Pretreatment of landfill leachate by chemical oxidation processes. *Chemical Papers*, 64, 237–245. <https://doi.org/10.2478/s11696-009-0116-5>

36. Dzięwiecka M., Flasz B., Rost - Roszkowska M., Kędzierski A., Kochanowicz A., Augustyniak M. 2020. Graphene oxide as a new anthropogenic stress factor - multigenerational study at the molecular, cellular, individual and population level of *Acheta domesticus*. *J. Hazard Mater.* 396, 122775 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020>
37. Efremova L. V., Vasilchenko A. S., Rakov E. G., Deryabin D. G. 2015. Toxicity of graphene shells, graphene oxide, and graphene oxide paper evaluated with *Escherichia coli* biotests. *BioMed Res. Int.* 2015, 869361 <https://doi.org/10.1155/2015/869361>
38. Elgenghehi S. M., El-Tahera S., Ibrahim M. A. A., Desmarais J. K., El-Kelany K. E. 2020. Graphene and graphene oxide as adsorbents for cadmium and lead heavy metals: a theoretical investigation. *Appl. Surf. Sci.* 507, 145038 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145038>
39. El-Kady M. M., Ansari I., Arora Ch., Rai N., Soni S., Verma D. K., Singh P., Mahmoud A. E. D. 2023. Nanomaterials: A comprehensive review of applications, toxicity, impact, and fate to environment. *Journal of Molecular Liquids*, 370, 121046, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121046>.
40. Elzorkany H. E., Farghali M. A., Hassan M. A., El-Sayed K., Canonico M., Konert G., Farroh K., Elshoky H. A., Kaňa R. 2019. Ecotoxicology impact of silica-coated CdSe/ZnS quantum dots internalized in *Chlamydomonas reinhardtii* algal cells. *Sci Total Environ.* 666, 480–489. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.274>
41. European Chemicals Bureau. 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment. European Communities. Available online at: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/212940b8-3e55-43f8-8448-ba258d0374bb>
42. Ferrão-Filho A. D. S., Kozłowsky-Suzuki B. 2011. Cyanotoxins: bioaccumulation and effects on aquatic animals. *Marine Drugs*, 9, 2729–2772. <https://doi.org/10.3390/md9122729>.
43. Freitas M., Azevedo J., Pinto E., Neves J., Campos A., Vasconcelos V. 2015. Effects of microcystin-LR, cylindrospermopsin and a microcystin-LR/ cylindrospermopsin mixture on growth, oxidative stress and mineral content in lettuce plants (*Lactuca sativa* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 116, 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.02.002>.
44. Gao M., Yang Y., Song Z. 2019. Effects of graphene oxide on cadmium uptake and photosynthesis performance in wheat seedlings. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 173, 165–173. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.093>.

45. Gao M., Xu Y., Chang X., Dong Y., Song Z. 2020. Effects of foliar application of graphene oxide on cadmium uptake by lettuce. *Journal of Hazardous Materials*, 398, 122859. 698 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122859>.
46. Guillard & Lorenzen 1972, Karin Rengefors pers. com. MWC/MWC + Se recipe. <https://norcca.scrol.net/node/3959>
47. Grigoriev I. V., Hayes R. D., Calhoun S., Kamel B., Wang A., Ahrendt S., Dusheyko S., Nikitin R., Mondo S. J., Salamov I., Kuo A. 2021. PhycoCosm, a comparative algal genomics resource. *Nucleic Acids Research*, 49, D1, D1004–D1011. <https://doi.org/10.1093/nar/gkaa898>
48. Grizzetti B., Pistocchi A., Liqueste C., Udias A., Bouraoui F., van de Bund W. 2017. Human pressures and ecological status of European rivers. *Scientific Reports*, 7, 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00324-3>
49. Guo X., Mei N. 2014. Assessment of the toxic potential of graphene family nanomaterials. *J. Food Drug Anal.* 22, 1, 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2014.01.009>
50. Gupta R., Xie H. 2018. Nanoparticles in daily life: applications, toxicity, and regulations. *J Environ Pathol Toxicol Oncol.* 37, 3, 209 – 30. <https://doi.org/10.1615/jenvironpatholtoxicoloncol.2018026009>
51. Hardman R. 2006. A toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors. *Environ. Health Perspect.* 114, 165–172. <https://doi.org/10.1289/ehp.828>
52. He Y., Hu R., Zhong Y., Zhao X., Chen Q., Zhu H. 2018. Graphene oxide as a water transporter promoting germination of plants in soil. *Nano Res.* 11, 1928–1937. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1810-1>
53. Heath R. L., Packer L. 1968. Photoperoxidation in isolated chloroplasts: I. Kinetics and stoichiometry of fatty acid peroxidation. *Arch. Biochem. Biophys.* 125, 1, 189–198. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(68\)90654-1](https://doi.org/10.1016/0003-9861(68)90654-1)
54. Hilborn E. D., Beasley V. R. 2015. One health and cyanobacteria in freshwater systems: animal illnesses and deaths are sentinel events for human health risks. *Toxins (Basel)*, 7, 1374–1395. <https://doi.org/10.3390/toxins7041374>
55. Hoshino A., Fujioka K., Oku T., Suga M., Sasaki Y. F., Ohta T., Yasuhara M., Suzuki K., Yamamoto K. 2004. Physicochemical properties and cellular toxicity of nanocrystal quantum dots depend on their surface modification. *Nano Lett*, 4, 2163–9. <https://doi.org/10.1021/nl048715d>
56. Hsieh H. S., Zepp R. G. 2019. Reactivity of graphene oxide with reactive oxygen species (hydroxyl radical, singlet oxygen, and superoxide anion). *Environ. Sci. Nano.* 12. <https://doi.org/10.1039/C9EN00693A>

57. Hu X., Kang J., Lu K., Ruren Z., Mu L., Zhou O. 2014. Graphene oxide amplifies the phytotoxicity of arsenic in wheat. *Sci. Rep.* 4, 6122. <https://doi.org/10.1038/srep06122>
58. Huisman J., Codd G. A., Paerl H. W., Ibelings, B. W., Verspagen J. M. H., Visser P. M. 2018. Cyanobacterial blooms. *Nature Reviews Microbiology*, 16, 471–483. <https://doi.org/10.1038/s41579-018-0040-1>.
59. ISO 6341:2012 Water quality. Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea). Acute toxicity test. <https://www.iso.org/standard/54614.html>
60. Yang X., Yang Q., Zheng G., Han S., Zhao F., Hu Q., Fu Z. 2019. Developmental neurotoxicity and immunotoxicity induced by graphene oxide in zebrafish embryos. *Environ. Toxicol.* 34, 4, 415–423. <https://doi.org/10.1002/tox.22695>
61. Yang, Y., Zhang, L., Huang, X., Zhou, Y., Quan, Q., Li, Y., Zhu, X., 2020. Response of photosynthesis to different concentrations of heavy metals in *Davidia involucrata*. *PLoS One*, 15 (3), e0228563. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228563>
62. Yin L., Wang Z., Wang S., Xu W., Bao H. 2018. Effects of graphene oxide and/or Cd²⁺ on seed germination, seedling growth, and uptake to Cd²⁺ in solution culture. *Wat. Air and soil poll.* 229, 151. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3809-y>.
63. Jackson B. P., Bugge D., Ranville J. F., Chen C. Y. 2012. Bioavailability, toxicity, and bioaccumulation of quantum dot nanoparticles to the amphipod *Leptocheirus plumulosus*. *Environ. Sci. Technol.* 46, 10, 5550–5556. <https://doi.org/10.1021%2Fes202864r>
64. Jagminas A., Kurtinaitienė M., Mažeika K. 2013. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by complex-assisted co-precipitation and hydrothermal approaches. *Chemija*, 24, 103–110. <http://mokslozurnalai.lmaleidykla.lt/publ/0235-7216/2013/2/103-110.pdf>
65. Jagminas A., Mažeika K., Kondrotas R., Mikalauskaitė A. 2014. Functionalization of Cobalt Ferrite Nanoparticles by a Vitamin C assisted Covering with Gold. *Nanomater Nanotechnol.* 4, 1–9. B108. <http://dx.doi.org/10.5772/58453>
66. Jiao J., Yuan C., Wang J., Xia Z., Xie L., Chen F., Zhiyang L., Xu B. 2016. The role of graphene oxide on tobacco root growth and its preliminary mechanism. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16, 12, 12449–12454. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12987>
67. Jurgelėnė Ž., Kazlauskienė N., Montvydienė D., Kulvietis V., Rotomskis R., Jokšas K. 2018. Embryotoxicity of Quantum Dots in Rainbow Trout *Oncorhynchus mykiss* During the Hatching Period.

- Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 101, 2, 191–196. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2367-8>
68. Jurgelėnė Ž., Montvydienė D., Šemčuk S., Stankevičiūtė M., Sauliūtė G., Pažusienė J., Morkvėnas A., Butrimienė R., Jokšas K., Pakštas V., Kazlauskienė N., Karabanovas V. 2022. The impact of co-treatment with graphene oxide and metal mixture on *Salmo trutta* at early development stages: The sorption capacity and potential toxicity. *Science of the Total Environment*, 838, 156525. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156525>
69. Kabiri S., Degryse F., Tran D. N. H., da Silva R. C., McLaughlin M. J., Losic D. 2017. Graphene oxide: a new carrier for slow release of plant micronutrients. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 49, 43325–43335. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07890>
70. Kalnaitytė A., Bagdonas S. 2019. Light-mediated effects of CdTe-MSA quantum dots on the autofluorescence of freshwater green microalgae: Spectroscopic studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology*, 199, 111629. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.111629>
71. Kalnaitytė A., Bagdonas S., Rotomskis R. 2018. The dose-dependent photobleaching of CdTe quantum dots in aqueous media. *Journal of Luminescence*, 201, 434–44. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.028>
72. Kazlauskienė N., Svecevičius G., Vosylienė M. Z., Marčiulionienė D. 2012. Toxicological assessment of water bodies polluted by landfill leachate after accidental spill. EPPH International Conference on Environmental Pollution and Public Health May 17-20, 2012, Shanghai, China. 722–726, Conference Publications. <http://www.icbbe.org/epph2012>
73. Keller K. B., Eggenberger T. L., Belkowitz J., Sarsekeyeva M., Zito A. R. 2013. Implementing successful interprofessional communication opportunities in health care education: a qualitative analysis. *Int J Med Educ*. 4(253), 9. <https://doi.org/10.5116%2Fijme.5290.bca6>
74. Kong Q., Shi X., Ma W., Zhang F., Yu T., Chang F., Yu T., Zhao F., Zhao D., Wei Ch. 2021. Strategies to improve the adsorption properties of graphene-based adsorbent towards heavy metal ions and their compound pollutants: a review. *J. Hazard Mater.* 415, 125690. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125690>
75. Koreivienė J., Kasperovičienė J., Savadova K., Karosienė J., Vitonytė I. 2016. Collection of pure cultures of algae and cyanobacteria for research, teaching and biotechnological applications (Nature Research Centre, Lithuania). *Bot. Lith.* 22, 87–92. <https://doi.org/10.1515/botlit-2016-0009> .

76. Kumah E. A., Fopa R. D., Djou R., Harati S., Boadu P., Zohoori F. V., Pak T. 2023. Human and environmental impacts of nanoparticles: a scoping review of the current literature. *BMC Public Health*, 23, 1059. <https://doi.org/10.1186/s12889-023-15958-4>
77. Kuzenkova A. S., Romanchuk A. Y., Trigub A. L., Maslakov K. I., Egorov A. V., Amidani L., Kittrell C., Kvashnina K. O., Tour J. M., Talyzin A. V., Kalmykov S. N. 2020. New insights into the mechanism of graphene oxide and radionuclide interaction. *Carbon* 158, 291–302. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.003>.
78. Lange B., Van der Ent A., Baker A. J. M., Echevarria G., Mahy G., Malaisse F., Meerts P., Pourret O., Verbruggen N., Faucon M. P. 2017. Copper and cobalt accumulation in plants: a critical assessment of the current state of knowledge. *New Phytol Trust* 213, 537–551. <https://doi.org/10.1111/nph.14175>
79. Lei B. L., Huang S. B., Jin X. W., Wang Z. 2010. Deriving the aquatic predicted no-effect concentrations (PNECs) of three chlorophenols for the Taihu Lake, China. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*. 45, 14, 823–31. <http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2010.520495>
80. Lekambe S., Ball A. S., Shukla R., Nugegoda D. 2018. The toxicity of nanoparticles to organisms in freshwater. *Environ Contam Toxicol*, 248, 1–80. https://doi.org/10.1007/398_2018_18
81. Lin S., Bhattacharya P., Rajapakse N. C., Brune D. E., Chun Ke P. 2009. Effects of quantum dots adsorption on algal photosynthesis, *J. Phys. Chem. C*, 113, 10962–10966. <http://dx.doi.org/10.1021/jp904343s>
82. Liu J., Yang C., Liu J., Hu R., Hu Y., Chen H., Yong K. T. 2017. Effects of Cd-based Quantum Dot Exposure on the Reproduction and Offspring of Kunming Mice over Multiple Generations. *Nanotheranostics*, 1, 1, 23–37. <http://dx.doi.org/10.7150/ntno.17753>
83. Liu X. S., Wang J. M. 2020. Algae (*Raphidocelis subcapitata*) mitigate combined toxicity of microplastic and lead on *Ceriodaphnia dubia*. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 14, 6, 97. <http://dx.doi.org/10.1007/s11783-020-1276-3>
84. Liu X. S., Wang J. M., Huang Y. W. 2022. Understanding the role of nano-TiO₂ on the toxicity of Pb on *C. dubia* through modeling—Is it additive or synergistic? *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 16, 5, 59. <https://doi.org/10.1007/s11783-021-1493-4>
85. López-Luna J., Camacho-Martínez M. M., Solís-Dominguez F., CuevasDíaz A. M. C. 2018. Toxicity assessment of cobalt ferrite

- nanoparticles on wheat plants. *Toxicol Environ Health A*, 81, 604–619. <https://doi.org/10.1080/15287394.2018.1469060>.
86. López-Moreno M. L., Lugo L., Nitza A., Pérez G., Roman F. 2016. Effect of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles on the growth and development of *Lycopersicon lycopersicum* (tomato plants). *Sci Total Environ*, 550, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.063>
87. Luo P., Roca A., Tiede K., Privett K., Jiang J., Pinkstone J., Ma G., Veinot J., Boxall A. 2018. Application of nanoparticle tracking analysis for characterizing the fate of engineered nanoparticles in sediment-water systems. *Environ Sci*, 64, 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.07.019>
88. Maiti D., Tong X., Mou X., Yang K. 2019. Carbon-based nanomaterials for biomedical applications: a recent study. *Front. Pharmacol*, 9, 1401. <https://doi.org/10.3389/fphar.2018.01401>
89. Mandal A., Tamai N. 2008. Influence of acid on luminescence properties of Thioglycolic acid-capped CdTe quantum dots. *J. Phys. Chem. C*, 112, 8244–8250. <https://doi.org/10.1021/jp801043e>
90. Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L. B., Lu W., Tour J. M. 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4, 8, 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
91. Markovi'c Z. M., Jovanovi'c S. P., Ma'skovi'c P. Z., Mojsin M. M., Stevanovi'c M. J., Danko M., Mi'cu'si'kf M., Jovanovi'ca D. J., Kleinov' af A., Spitalski'f Z., Pavlovi'cg V. B., Biljana M., Todorovi'c M. 2019. Graphene oxide size and structure pro-oxidant and antioxidant activity and photoinduced cytotoxicity relation on three cancer cell lines. *J. Photochem. Photobiol. B Biol*, 200, 111647 <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.111647>.
92. Montvydienė D., Marčiulionienė D. 2004. Assessment of toxic interactions of heavy metals in a multicomponent mixture using *Lepidium sativum* and *Spirodela polyrrhiza*. *Environ Toxicol*, 19, 351–358. <https://doi.org/10.1002/tox.20041>
93. Morelli E., Salvadori E., Bizzarri R., Cioni P., Gabellieri E. 2013. Interaction of CdSe/ZnS quantum dots with the marine diatom *Phaeodactylum tricorutum* and the green alga *Dunaliella tertiolecta*: a biophysical approach. *Biophys. Chem.*, 182, 4–10. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2013.06.007>
94. Mukherjee A., Majumdar S., Servin A. D., Pagano L., Dhankher O. P., White J. C. 2016. Carbon nanomaterials in agriculture: a critical review. *Front. Plant Sci*. 7, 172. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.00172>.

95. Navarro E., Baun A., Behra R., Hartmann N. B., Filser J., Miao A. J., Quigg A., Santschi P. H., Sigg L. 2008. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. *Ecotoxicology*, 17, 372–386. <https://doi.org/10.1007/s10646-008-0214-0>
96. Ni L., Li Y. 2018. Role of graphene oxide in mitigated toxicity of heavy metal ions on *Daphnia magna*. *RSC Adv.* 8, 41358–41367. <https://doi.org/10.1039/C8RA09135H>.
97. Nikolic M., Pavlovic J. 2018. Plant responses to iron deficiency and toxicity and iron use efficiency in plants. In: Hossain MA, Kamiya T, Burritt D, Tran LSP, Fujiwara T (eds), *Plant micronutrient use efficiency molecular and genomic perspectives in crop plants*. London, Academic Press: Massachusetts, USA. pp 55–69. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-03180-7>
98. OECD, 2004. *Daphnia sp.* acute immobilization test no. 202. *Guidelines for the testing chemicals*. 2, 12. <https://doi.org/10.1787/9789264069947-en>
99. OECD, 2006. Test No. 208: Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test. OECD *Guidelines for the Testing of Chemicals*, Section 2, OECD Publishing, Paris.
100. <https://doi.org/10.1787/9789264070066-en>
101. OECD, 2011. Freshwater alga and cyanobacteria, growth inhibition test No. 201. *Guidelines for the Testing Chemicals* 2 p. 25. <https://doi.org/10.1787/9789264069923-en>
102. Oh E., Liu R., Nel A., Gemill K. B., Bilal M., Cohen Y., Medintz I. L. 2016. Meta-analysis of cellular toxicity for cadmium-containing quantum dots. *Nature Nanotechnology*, 11, 5, 479–486. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.338>
103. Olborska A., Janas-Naze A., Kaczmarek L., Warga T., Halin D. S. C. 2020. Antibacterial effect of graphene and graphene oxide as a potential material for fiber finishes. *Autex Res. J.* 20, 4, 506–516. <https://doi.org/10.2478/aut-2020-0009>.
104. Oliver, T. H., Heard, M. S., Isaac, N. J. B., Roy, D. B., Procter, D., Eigenbrod, F., et al. 2015. Review biodiversity and resilience of ecosystem functions. *Trends in Ecology & Evolution*, 30, 673–684. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2015.08.009>
105. Oprica L., Nadejde C., Andries M., Puscasu E., Creanga D., Balasoiu M. 2015. Magnetic contamination of environment - laboratory simulation of mixed iron oxides impact on microorganism cells. *Environ Eng Manag*, 14, 581–586. <https://doi.org/10.30638/eemj.2015.063>
106. Osada T., Nemoto K., Nakanishi H., Hatano A., Shoji R., Naruoka T., Yamada M. 2011. Analysis of ammonia toxicity in landfill leachates.

- International Scholarly Research Notices: *Toxicology*, Article ID 954626, 1–6. <https://dx.doi.org/10.5402/2011/954626>
107. Ostaszewska T., Chojnacki M., Kamaszewski M., & Sawosz Chwalibóg, E. 2016. Histopathological effects of silver and copper nanoparticles on the epidermis, gills, and liver of *Siberian sturgeon*. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 1621–1633. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5391-9>
 108. Ou L., Song B., Liang H., Liu J., Feng X., Deng B., Sun T., Shao L. 2016. Toxicity of graphene-family nanoparticles: a general review of the origins and mechanisms. *Part. Fibre Toxicol.* 13, 57. <https://doi.org/10.1186/s12989-016-0168-y>
 109. Pandey K., Anas M., Hicks V. K., Green M. J., Khodakovskaya M. V. 2019. Improvement of commercially valuable traits of industrial crops by application of carbon-based nanomaterials. *Sci. Rep.* 9, 19358. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55903-3>
 110. Park S., Choi K. S., Kim S., Gwon Y., Kim J. 2020. Graphene Oxide-Assisted Promotion of Plant Growth and Stability. *Nanomaterials*, 10, 4, 832. <https://doi.org/10.3390/nano10040758>
 111. Peng W., Li H., Liu Y., Song S. 2017. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *J. Mol. Liq.* 230, 496–504. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.064>
 112. Peng Z., Liu X., Zhang W., Zeng Z., Liu Z., Zhang C., Liu Y., Shao B., Liang Q., Tang W., Yuan X. 2020. Advances in the application, toxicity, and degradation of carbon nanomaterials in environment: a review. *Environ. Int.*, 134, 105298. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105298>
 113. Persoone G., Marsalek B., Blinova I., Törökne A., Zarina D., Manusadzianas L., et al. 2003. A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters. *Environmental Toxicology*, 18, 395–402. <https://doi.org/10.1002/tox.10141>.
 114. Poikane S., Ritterbusch D., Argillier C., Białokoz W., Blabolil P., Breine J., et al. 2017. Response of fish communities to multiple pressures: Development of a total anthropogenic pressure intensity index. *Science of the Total Environment*, 586, 502–511. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.211>
 115. Ponti J., Sabbioni E., Munaro B., Broggi F., Marmorato P., Franchini F., Colognato R., Rossi F. 2009. Genotoxicity and morphological transformation induced by cobalt nanoparticles and cobalt chloride: an in vitro study in Balb/3T3 mouse fibroblasts. *Mutagenesis*, 24, 439–445. <https://doi.org/10.1093/mutage/gep027>

116. Power A. C., Gorey B., Chandra S., Chapman J. 2018. Carbon nanomaterials and their application to electrochemical sensors: a review. *Nanotechnol. Rev.* 7, 1, 19–41. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2017-0160>
117. Predicted No Effect Concentration. 2015. Greenfacts. Available online at: <http://www.greenfacts.org/glossary/pqrs/PNEC-predicted-no-effect-concentration.htm>
118. Qiu A., Cai Q., Zhao Y., Guo Y., Zhao L. 2016. Evaluation of the treatment process of landfill leachate using the toxicity assessment method. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13, 1262. <https://doi.org/10.3390/ijerph13121262>
119. Quigg A., Chin W. C., Chen C. S., Zhang S., Jiang Y., Miao A. J., Santschi P. H. 2013. Direct and Indirect Toxic Effects of Engineered Nanoparticles on Algae: Role of Natural Organic Matter. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1, 7, 686–702. <http://dx.doi.org/10.1021/sc400103x>
120. Rai P. K., Lee S. S., Zhang M., Tsang Y. F., Kime K. H. 2019. Heavy metals in food crops: health risks, fate, mechanisms, and management. *Environ. Int.*, 125, 365–385. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.067>.
121. Raihana U., Ismail S. N. S., Abidin E. Z., Praveena S. M. 2014. Landfill leachate toxicity analysis with *Oreochromis mossambicus* (*Mozambique tilapia*): a review. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research*, 18, 198–216. https://www.researchgate.net/publication/270454051_Landfill_Leachate_Toxicity_Analysis_with_Oreochromis_mossambicus_Mozambique_Tilapia_A_Review
122. Ren L., Wang L., Rehberg M., Stoeger T., Zhang J., Chen S. 2021. Applications and Immunological Effects of Quantum Dots on Respiratory System. *Front Immunol.*, 12, 795232. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2021.795232>
123. Renou S., Givaudan J. G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P. 2008. Landfill leachate treatment: review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 468–493. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077>
124. Rotomskis R., Jurgelėnė Ž., Stankevičius M., Stankevičiūtė M., Kazlauskienė N., Jokšas K. et al. 2018. Interaction of carboxylated CdSe/ZnS quantum dots with fish embryos: towards understanding of nanoparticles toxicity. *Science of the Total Environment*, 635, 1280–1291. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.206>
125. Saison C., Perreault F., Daigle J. C., Fortin C., Claverie J., Morin M., Popovic R. 2010. Effect of core-shell copper oxide nanoparticles on cell culture morphology and photosynthesis (photosystem II energy distribution) in the

- green alga, *Chlamydomonas reinhardtii*. *Aquatic Toxicology*, 96, 2, 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2009.10.002>
126. Schuijt L. M., Peng F. J., Van den Berg S. J. P., Dingemans M. M. L., Van den Brink P. J. 2021. (Eco) toxicological tests for assessing impacts of chemical stress to aquatic ecosystems: Facts, challenges, and future. *Sci. Total Environ*, 795, 15, 148776. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148776>
127. Schwirn K., Voelker D., Galert W., Quik J., Tietjen L. 2020. Environmental Risk Assessment of Nanomaterials in the Light of New Obligations Under the REACH Regulation: Which Challenges Remain and How to Approach Them? *Integrated Environmental Assessment and Management*, 16, 5, 706–717. <https://doi.org/10.1002/ieam.4267>.
128. Scott-Fordsmand J. J., Peijnenburg J. G. M. W., Semenzin E., Nowack B., Hunt N., Hristozov D., Marcomini A., Irfan M. A., Jiménez A. S., Landsiedel R., Tran L., Oomen A. G., Bos P. M. J. and Hund-Rinke K. 2017. Environmental Risk Assessment Strategy for Nanomaterials. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 14, 1251. <https://doi.org/10.3390/ijerph14101251>.
129. Serrano-Lujan L., Víctor-Román S., Toledo C., Sanahuja-Parejo O., Mansour A. E., Abad J., Amassian A., Benito A. M., Maser W. K., Urbina A. 2019. Environmental impact of the production of graphene oxide and reduced graphene oxide. *SN Appl. Sci.* 1, 179. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0193-1>.
130. Słomczyńska B., Słomczyński T. 2004. Review: Physicochemical and toxicological characteristics of leachates from MSW landfills. *Polish Journal of Environmental Studies*, 13, 627–637. https://www.researchgate.net/publication/267818427_Physico-Chemical_and_Toxicological_Characteristics_of_Leachates_from_MS_W_Landfills
131. Sobrino-Figueroa A. 2018. Toxic effect of commercial detergents on organisms from different trophic levels. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 14, 13283–13291. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7861-0>
132. Srinivasan S. Y., Paknikar K. M., Bodas D., Gajbhiye V. 2018. Applications of cobalt ferrite nanoparticles in biomedical nanotechnology. *Nanomedicine*, 13, 1221–1238. <https://doi.org/10.2217/nmm-2017-0379>.
133. Stuart R. K., Mayali X., Lee J. Z., Craig E. R., Hwang M., Bebout B. M., et al. 2016. Cyanobacterial reuse of extracellular organic carbon in microbial mats. *Multidisciplinary Journal of Microbial Ecology*, 10, 1240–1251. <https://doi.org/10.1038/ismej.2015.180>

134. Szara M., Baran A., Klimkowicz-Pawlas A., Tarnawski M. 2020. Ecotoxicological characteristics and ecological risk assessment of trace elements in the bottom sediments of the Rożnów reservoir (Poland). *Ecotoxicology*, 29, 45–57. <https://doi.org/10.1007/s10646-019-02137-8>
135. Šemčuk S. 2018. Grafeno oksido nanokompozitų ir Šaltiškių molio taikymas šalinant radionuklidus išskystųjų užterštųjų terpių. Doctoral dissertation, Vilniaus universitetas.
136. Šulčius S., Montvydienė D., Mazur-Marzec H., Kasperovičienė J., Rulevičius R., Cibulskaitė Ž. 2017. The profound effect of harmful cyanobacterial blooms: from food web and management perspectives. *Science of the Total Environment*, 609, 1443–1450. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.253>
137. Tessarolli L. P., Bagatini I. L., Bianchini-Jr I., Vieira A. A. H. 2018. Bacterial degradation of dissolved organic matter released by *Planktothrix agardhii* (Cyanobacteria). *Brazilian Journal of Biology*, 78, 108–116. <https://doi.org/10.1590/1519-6984.07616>
138. Thomas S., Mohaideen J. A. 2015. Determination of some heavy metals in fish, water, and sediments from the Bay of Bengal. *Int. J. Chem. Sci.* 13, 1, 53–62. <https://www.tsijournals.com/articles/determination-of-some-heavy-metals-in-fish-water-and-sediments-from-bay-of-bengal.pdf>
139. Toufexi E., Tsarpali V., Efthimiou I., Vidali M. S., Vlastos D., Vlastos S. 2013. Environmental and human risk assessment of landfill leachate: an integrated approach with the use of cytotoxic and genotoxic stress indices in mussel and human cells. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 593–601. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.054>
140. Usman K., Al-Ghouthi M. A., Abu-Dieyeh M. H. 2019. The assessment of cadmium, chromium, copper, and nickel tolerance and bioaccumulation by shrub plant *Tetraena qataranse*. *Scientific Reports*, 9, 5658. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42029-9>
141. Vochita G., Oprica L., Gherghel D., Mihai C.-T., Boukherroub R., Lobiuc A. 2019. Graphene oxide effects in early ontogenetic stages of *Triticum aestivum* L. seedlings. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 181, 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.06.026>
142. Walker G. W., Sundar V. C., Rudzinski C. M., Wun A. W., Bawendi M. G., Nocera D. G. 2003. Quantum-dot optical temperature probes. *Appl. Phys. Lett*, 83, 3555. <https://doi.org/10.1063/1.1620686>
143. Wang Q., Li C., Wang Y., Que X. 2019. Phytotoxicity of graphene family nanomaterials and its mechanisms: a Review. *Front. Chem.*, 7, 292. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00292>

144. Wang X., Xie H., Wang P., Yin H. 2023. Nanoparticles in Plants: Uptake, Transport and Physiological Activity in Leaf and Root. *Materials (Basel)*, 16, 8, 3097. <https://doi.org/10.3390/ma16083097>
145. Wellburn A. R. 1994. The spectral determination of chlorophylls *a* and *b*, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution. *J. Plant Physiol.* 144, 13, 307–313. [https://doi.org/10.1016/S0176-1617\(11\)81192-2](https://doi.org/10.1016/S0176-1617(11)81192-2)
146. Xiao A., Wang C., Chen J., Guo R., Yan Z., Chen J. 2016. Carbon and metal quantum dots toxicity on the microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 133, 211-217. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.07.026>
147. Xiao X., Wang X., Liu L., Chen C., Sha A., Li Jun. 2022. Effects of three graphene-based materials on the growth and photosynthesis of *Brassica napus* L. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 234, 113383. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113383>
148. Xu Y., Lu Y., Li J., Liu R., Zhu X. 2020. Size dependent effect of graphene quantum dots for plants growth. *Nanoscale*, 12, 15045–15049. <https://doi.org/10.1039/D0NR01913E>
149. Xuan L., Ju Z., Skonieczna M., Zhou P.-K., Huang R. 2023. Nanoparticles-induced potential toxicity on human health: Applications, toxicity mechanisms, and evaluation models. *MedComm*, 4, 4, e327. <https://doi.org/10.1002/mco2.327>
150. Zhang S. J., Jiang Y., Chen C. S., Spurgin J., Schwehr K. A., Quigg A., Chin W. C., Santschi P. H. 2012. Aggregation and dissolution of quantum dots in marine environments: Importance of extracellular polymeric substances. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 8764–8772. <https://doi.org/10.1021/es301000m>
151. Zhang T., Tremblay P. L. 2020. Graphene: an antibacterial agent or a promoter of bacterial proliferation? *Science*, 23, 12, 101787. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101787>
152. Zhao L., Wang W., Fu X., Liu A., Cao J., Liu, J. 2022a. Graphene oxide, a novel nanomaterial as soil water retention agent, dramatically enhances drought stress tolerance in soybean plants. *Front. Plant Sci.* 13, 810905. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.810905>
153. Zhao S., Wang Q., Zhao Y., Rui Q., Wang D. 2015. Toxicity and translocation of graphene oxide in *Arabidopsis thaliana*. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 39, 1, 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2014.11.014>
154. Zhao S., Zhu X., Mou M., Wang Z., Duo L. 2022b. Assessment of graphene oxide toxicity on the growth and nutrient levels of white clover

(*Trifolium repens* L.). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 234, 113399.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113399>

155. Zhong W., Liang J., Yu J. 2009. Systematic study of the interaction of cobalt ions with different-sized CdTe quantum dots, *Spectrochim. Acta A*, 74, 603–606. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.06.059>
156. Zhou J., Yang Y.B, Zhang C.-Y. 2015. Toward Biocompatible Semiconductor Quantum Dots: From Biosynthesis and Bioconjugation to Biomedical Application. *Chemical Reviews*, 115, 21, 11669-11717. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00049>
157. Zhu C., Chen Z., Gao S., Goh B. L., Samsudin I. B., Lwe K. W, Su X. 2019. Recent advances in non-toxic quantum dots and their biomedical applications. *Progress in Natural Science: Materials International*, 29, 6, 628–640. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.11.007>
158. Žalnėravičius R., Paškevičius A., Kurtinaitienė M., Jagminas A. 2016. Size-dependent antimicrobial properties of the cobalt ferrite nanoparticles. *Nanopart Res*, 18, 300. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3612-x>
159. Žalnėravičius R., Paškevičius A., Mažeika K., Jagminas A. 2018. Fe (II)- substituted cobalt ferrite nanoparticles against multidrug resistant microorganisms. *Appl Surf Sci*, 435, 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.028>

PADĖKA

Nuoširdžiausią padėką reiškiu savo vadovei dr. Danguolei Montvydienei už moralinę paramą ir nuolatinę motyvaciją rengiant šį darbą. Esu labai dėkingas už Jūsų kantrybę, rūpestingumą, dėmesį, draugiškumą, supratimą, vertingus patarimus ir pagalbą kiekvienais mokslo metais bei rengiant šią disertaciją. Vertinu viską, ką išmokau iš gerbiamos daktarės D. Montvydienės.

Taip pat nuoširdžiai dėkoju dr. Živilei Jurgelėnei už mokslinę ir techninę pagalbą, vertingus patarimus ir kritines pastabas. Jūsų konsultacijos ir rekomendacijos buvo neįkainojamos atliekant tyrimus ir rengiant šią daktaro disertaciją.

Esu dėkingas savo bendraautoriams dr. Nijolei Kazlauskienei, dr. Agnei Kalnaitytei-Vengelienei, prof. dr. Sauliui Bagdonui, dr. Sergejui Šemčuk, dr. Rolandui Karitonui ir kitiems už bendradarbiavimą ir įvairiapusę pagalbą rašant mokslinius straipsnius. Jūsų parama ir bendradarbiavimas buvo svarbus šiame nelengvame kelyje.

Nuoširdžiai dėkoju Ekotoksikologijos laboratorijos kolektyvui už bendradarbiavimą, kantrybę, supratingumą ir pagalbą rengiant šią disertaciją.

Taip pat esu labai dėkingas gerb. Laimai Monkienei už anglų kalbos vertimus ir korektūras rašant straipsnius, ruošiant pranešimus ir rengiant disertaciją.

Galiausiai, didžiausia padėka skiriama mano šeimos nariams ir artimiausiems draugams už meilę, supratimą, besąlygišką pagalbą, palaikymą ir kantrybę per visus šiuos metus.

AČIŪ Jums visiems!!!

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

LIST OF PUBLICATIONS

Tyrimo rezultatai pateikti 6 mokslinėse publikacijose (I–VI publikacijos) ir pristatyti 10 tarptautinių mokslinių konferencijų (1–10 santraukos). (*The results of the present study are presented in 6 scientific publications (Publications I–VI) and were presented at 10 international scientific conferences (1–10 Abstracts).*)

Mokslinės publikacijos leidiniuose, referuojamuose *Clarivate Analytics Web of Science (CA WoS)* duomenų bazėje (*Publications with an Impact Factor included in Clarivate Analytics Web of Science database*):

- I. Kalnaitytė, A., Montvydienė, D., Januškaitė, E., Jurgelėnė, Ž., Kazlauskas, M., Kazlauskienė, N., Bagdonas, S. 2024. The effects of CdSe/ZnS quantum dots on autofluorescence properties and growth of algae *Desmodesmus communis*: dependence on cultivation media. *Environmental Science: Nano*, 11, 1701–1712. <https://doi.org/10.1039/D3EN00955F>;
- II. Montvydienė, D., Jagminas, A., Jurgelėnė, Ž., Kazlauskas, M., Butrimienė, R., Žukauskaitė, Z., Kazlauskienė, N. 2021. Toxicological effects of different-sized CoFe (CoFe₂O₄) nanoparticles on *Lepidium sativum* L. towards better understanding of nanophytotoxicity. *Ecotoxicology*, 30(2), 277–291. <https://doi.org/10.1007/s10646-020-02340-y>;
- III. Kazlauskas, M., Jurgelėnė, Ž., Šemčuk, S., Jokšas, K., Kazlauskienė, N., Montvydienė, D. 2023. Effect of graphene oxide on the uptake, translocation and toxicity of metal mixture to *Lepidium sativum* L. plants: mitigation of metal phytotoxicity due to nanosorption. *Chemosphere*, 312, 137221. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137221>;
- IV. Montvydienė, D., Šulčius, S., Jurgelėnė, Ž., Makaras, T., Kalcienė, V., Taraškevičius, R., Kazlauskas, M., Kazlauskienė, N. 2020. Contrasting Ecotoxic Effects of Landfill Leachate and Cyanobacterial Biomass on Aquatic Organisms. *Water Air Soil Pollut*, 231, 323. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04684-x>

Kiti recenzuoti leidiniai (*Other peer-reviewed publications*):

- V. Kazlauskas, M., Montvydienė, D., Jurgelėnė, Ž., Kazlauskienė, N. 2020. Toxicity assessment of different size cobalt ferrite nanoparticles on *Lepidium sativum* L. Proceedings of conference Protection and Restoration of the Environment XV, Kalamata, Greece, July 7 to 10.
- VI. Kazlauskas, M., Jurgelėnė, Ž., Butrimienė, R., Kazlauskienė, N., Montvydienė, D. 2022. Risk assessment of nano- and micro-sized materials for terrestrial and aquatic ecosystems. Proceedings of conference Ninth International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2022) and SECOTOX, Mykonos Island, Greece, June 3 to 9.

Pranešimai tarptautinėse konferencijose (*Presentations in international conferences*):

1. Jurgelėnė, Ž., Montvydienė, D., Butrimienė, R., Kazlauskas, M., Šemčuk, S., Makaras, T., Jokšas, K., Kazlauskienė, N. 2020. Influence of graphene oxide nanostructures on mitigation of metals toxicity to fish at early development. Sixth International Symposium on Green Chemistry, Sustainable Development and Circular Economy Thessaloniki, Greece, from September 20 to 23.
2. Kazlauskas, M., Butrimienė, R., Montvydienė, D., Jurgelėnė, Ž., Jagminas, A., Kazlauskienė, N. 2020. Impact of magnetic nanoparticles (CoFe₂O₄, MnFe₂O₄ and Fe₃O₄) on *Lepidium sativum* L. Conference of Natural and Life sciences COINS, Vilnius.
3. Montvydienė, D., Jurgelėnė, Ž., Kazlauskas, M., Butrimienė, R., Šemčuk, S., Makaras, T., Jokšas, K., Kazlauskienė, N. 2020. The impact of graphene oxide nanostructures on phytotoxicity of metal mixtures and metal uptake in *Lepidium sativum*. Sixth International Symposium on Green Chemistry, Sustainable Development and Circular Economy Thessaloniki, Greece, from September 20 to 23.
4. Kazlauskas, M., Montvydienė, D., Jurgelėnė, Ž., Kazlauskienė, N. 2020. Toxicity assessment of different size cobalt ferrite nanoparticles on *Lepidium sativum* L. Proceedings of conference Protection and Restoration of the Environment XV, Kalamata, Greece, July 7 to 10, P. 670.
5. Kazlauskas, M., Montvydienė, D., Jurgelėnė, Ž., Šemčuk, S., Jokšas, K., Kazlauskienė, N. 2021. Effects of graphene oxide nanostructures and metal mixtures on *Lepidium sativum*. Open Readings, Vilnius,

- Lithuania, March 16 to 19, P. 209. https://www.openreadings.eu/wp-content/uploads/2021/03/Abstract_book_2021S.pdf.
6. Kazlauskas, M., Jurgelėnė, Ž., Butrimienė, R., Kazlauskienė, N., Montvydienė, D. 2022. Risk assessment of nano- and micro-sized materials for terrestrial and aquatic ecosystems. Ninth International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2022) and SECOTOX, Mykonos Island, Greece, June 3 to 9, 239–247.
 7. Kalnaitytė, A., Montvydienė, D., Januškaitė, E., Jurgelėnė, Ž., Kazlauskas, M., Kazlauskienė, N., Bagdonas, S. 2022. Phototoxicity of CdSe/ZnSCOOH quantum dots with microalgae cells: spectroscopic and microscopic studies, 3rd Baltic Biophysics Conference, In the Center for Physical Sciences and Technology, Vilnius, Lithuania. October 6 to 7th, P. 101. <https://bbc.lbfd.lt/>.
 8. Kazlauskas, M., Jurgelėnė, Ž., Kazlauskienė, N., Kalnaitytė, A., Bagdonas, S., Montvydienė, D. 2022. Effect of quantum dots on green algae *Scenedesmus quadricauda* in various media. 3rd Baltic Biophysics Conference., 2022 in the Center for Physical Sciences and Technology, Vilnius, Lithuania. October 6 to 7th, P. 88, <https://bbc.lbfd.lt>.
 9. Kazlauskas, M., Montvydienė, D., Jurgelėnė, Ž., Šemčuk, S., Kazlauskienė, N. 2023. Toxicity study of graphene oxide and metal mixtures for microalgae (*Scenedesmus quadricauda*) and crustaceans (*Daphnia magna*). International conference The COINS 2023, Vilniaus, April 24 to 27.
 10. Kazlauskas, M., Montvydienė, D., Jurgelėnė, Ž., Šemčuk, S., Lenkauskaitė, D., Slučkaitė, G., Kazlauskienė, N. 2023. Effect of graphene oxide and metal mixture on test organisms of different trophic levels: toxicity and bioaccumulation of metals. Tenth International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning & Economics, Skiathos Island, Greece, June 5 to 9, ISBN: 978-618-5710-25-5, P. 397.

Stażuotė (*Internship*)

Mindaugas Kazlauskas, Gamtos tyrimų centro doktorantas, Vilnius, Lietuva stažavosi (150 val., 3 kreditai) nuo 2023 m. vasario 6 d. iki 2023 m. gegužės 31 d. Ukrainos Nacionalinės agrarinių mokslų akademijos Žuvininkystės institute, sertifikatas.

Mindaugas Kazlauskas, PhD student of Nature research centre, Vilnius, Lithuania performed the internship (150 hours, 3 credits) from February 6, 2023 till May 31, 2023 at the Institute of Fisheries National Academy of Agrarian Sciences of Ukraine, certificate.

Įnašo deklaracija (*Declaration of contribution*)

Bendradarbiaudamas su D. Montvydiene, Ž. Jurgelėne, N. Kazlauskiene, S. Bagdonu, A. Kalnaityte ir S. Šemčuk, inicijavau, planavau, projektavau ir atlikau eksperimentus, skirtus dumblių, augalų ir vėžiagyvių biologinių parametrų vertinimui ir jų analizei. Taip pat parengiau tam tikras I–VI publikaciju dalis ir 1-10 pranešimus.

Collaborating with D. Montvydienė, Ž. Jurgelėnė, N. Kazlauskienė, S. Bagdonas, A. Kalnaitytė-Vengeliienė, and S. Šemčuk, I initiated, planned, designed, and conducted experiments related to the assessment and analysis of biological parameters of algae, plants, and invertebrates. Additionally, I prepared specific sections (I–VI) of publications and presentations 1-10.

GYVENIMO APRAŠYMAS

MINDAUGAS KAZLAUSKAS

IŠSILAVINIMAS

2019 – 2023 Gamtos tyrimų centras, Gamtos mokslai, ekologija ir aplinkotyra, N 012 doktorantūra.

Disertacijos tema: “NAUJAI SUKURTŲ IR GAMTINIŲ NANO- IR MIKRO- DYDŽIO MEDŽIAGŲ POVEIKIO SKIRTINGO TROFINIO LYGIO IR VYSTYMO SI STADIJŲ VANDENS ORGANIZMAMS TYRIMAS”, vadovas: dr. D. Montvydienė

2011 – 2013 Mykolo Romerio Universitetas, Viešojo administravimo (specilizacija – sveikatos apsaugos įstaigų administravimas) / Magistras.

Darbo tema: “ODONTOLOGINIŲ PASLAUGŲ PRIEINAMUMAS VILNIAUS UNIVERSITETO LIGONINĖS ŽALGIRIO KLINIKOJE”.

Darbas atliktas Mykolo Romerio universitete, politikos ir vadybos fakultete, politikos mokslų institute. Vadovas: prof. dr. D. Jankauskienė

2007 – 2009 Lietuvos edukologijos universitetas, Biologijos / Magistras.

Darbo tema: “DIRBTINAI VEISTŲ IR NATŪRALAUS NERŠTO LAŠIŠŲ JAUNIKLIŲ MORFOFIZIOLOGINIŲ IR FIZIOLOGINIŲ RODIKLIŲ PALYGINIMAS”.

Darbas atliktas Vilniaus pedagoginiame universitete, gamtos mokslų fakultete, zoologijos katedroje. Vadovas: doc. dr. K. Baranauskas

MOKSLINIAI INTERESAI

Tyrimų sritis – taikant standartizuotus toksikologinius metodus kompleksiskai iširti ir palyginti naujai sukurtų ir gamtinių nano- ir mikro- dydžio medžiagų poveikį skirtingo trofinio lygio organizmams: dumbliams *Desmodesmus communis*, vėžiagyviams *Daphnia. magna* ir augalams *Lepidium sativum*; įvertinti šių medžiagų pavojų tirtiems organizmams ir prognozuoti galimą riziką sausumos ir vandens ekosistemoms; iširti metalų šalinimo iš vandens ir sausumos galimybes naudojant nanokompozitus. Analizuoti biologinių efektų specifiką priklausomai nuo tirtų nanomedžiagų dydžių, poveikio trukmės, koncentracijos; nustatyti tirtų medžiagų kaupimosi skirtingo trofinio lygio organizmuose ypatumus ir dėsningumus, aiškinantis nano- ir mikro-

dydžių medžiagų poveikio mechanizmus skirtingo trofinio lygio vandens ir sausumos organizmams.

MOKSLINĖS PUBLIKACIJOS

Tyrimo rezultatai pateikti keturiose mokslinėse publikacijose, kurios yra įtrauktos į *Clarivate Analytics Web of Science (CA WoS)* duomenų bazę. 2 publikacijos kituose recenzuojamuose leidiniuose (*Other peer-reviewed publications*):

MOKSLINĖS KONFERENCIJOS

Tyrimo rezultatai pristatyti 10 tarptautinių mokslinių konferencijų.

PROJEKTAI

LMT projektas: Žuvys kaip mitybinės ontogenezės modelis tiriant nanodalelių pernašą vandens mitybinėmis grandimis klimato kaitos kontekste (2020–2022). (S-MIP-20-22).

Tarptautinis projektas: SMART-WaterDomain (2020–2023) SMART water management for sustainable society, framework for organisational decision-making process in water reuse for smart cities (2020–2023).

PUBLIKACIJŲ KOPIJOS
COPIES OF PUBLICATIONS

I

The effects of CdSe/ZnS quantum dots on autofluorescence properties and growth of algae *Desmodesmus communis*: dependence on cultivation medium

Kalnaitytė A., Montvydienė D., Januškaitė E., Jurgelėnė Ž., **Kazlauskas M.**, Kazlauskienė N., Bagdonas S. (2024)
Environmental Science: Nano. 11, 17011712

II

Toxicological effects of differentsized CoFe (CoFe₂O₄) nanoparticles on *Lepidium sativum* L. towards better understanding of nanophytotoxicity

Montvydienė, D., Jagminas, A., Jurgelėnė, Ž., **Kazlauskas, M.**,
Butrimienė, R., Žukauskaitė, Z., Kazlauskienė, N. (2021)
Ecotoxicology. 30(2), 277291.

III

Effect of graphene oxide on the uptake, translocation and toxicity of metal mixture to *Lepidium sativum* L. plants: mitigation of metal phytotoxicity due to nanosorption

Kazlauskas, M., Jurgelėnė, Ž., Šemčuk, S., Jokšas, K.,
Kazlauskienė, N., Montvydienė, D. (2023)
Chemosphere, 312, 137221.

IV

Contrasting Ecotoxic Effects of Landfill Leachate and Cyanobacterial
Biomass on Aquatic Organisms

Montvydienė, D., Šulčius, S., Jurgelėnė, Ž., Makaras, T, Kalcienė, V.,
Taraškevičius, R., **Kazlauskas, M.**, Kazlauskienė, N. (2020)
Journal of Water, Air, & Soil Pollution 231, 323.

V

Toxicity assessment of different size cobalt ferrite nanoparticles on
Lepidium sativum L.

Kazlauskas, M., Montvydienė, D., Jurgelėnė, Ž., Kazlauskienė, N.
(2020)

Proceedings of conference Protection and Restoration of the Environment
XV, Kalamata, Greece, July 7 to 10

V

Risk assessment of nano- and micro-sized materials for terrestrial and aquatic ecosystems

Kazlauskas, M., Jurgelėnė, Ž., Butrimienė, R., Kazlauskienė, N., Montvydienė, D. (2022)

Proceedings of conference Ninth International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2022) and SECOTOX, Mykonos Island, Greece, June 3 to 9

Toxicity study of graphene oxide and metal mixtures for microalgae
(*Scenedesmus quadricauda*) and crustaceans (*Daphnia magna*).

Kazlauskas, M., Montvydienė, D., Jurgelėnė, Ž., Šemčuk, S., Kazlauskienė,
N. (2023)

International conference The COINS 2023, Vilnius, April 24-27

Effect of graphene oxide and metal mixture on test organisms of different trophic levels: toxicity and bioaccumulation of metals

Kazlauskas, M., Montvydienė, D., Jurgelėnė, Ž., Šemčuk, S., Lenkauskaitė, D., Slučkaitė, G., Kazlauskienė, N. (2023)

Tenth International Conference on Environmental Management,
Engineering, Planning & Economics, Skiathos Island, Greece, June 5-9,
ISBN: 978618-5710255, P. 397

UŽRAŠAMS

UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
bookshop.vu.lt, journals.vu.lt
Tiražas 15 egz.