

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



Буренина Анастасия Анатольевна

ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТЕНИЙ
НА РАЗНЫХ ЭТАПАХ РАЗВИТИЯ

03.02.08 – Экология (биология)

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Научный руководитель
доктор биологических наук, профессор
Астафурова Татьяна Петровна

Томск – 2019

Оглавление

Введение	4
1 Обзор литературы	12
1.1 Воздействие высокодисперсных материалов на окружающую среду.....	12
1.2 Влияние наночастиц металлов и оксидов металлов на растения	14
1.3 Поглощение и накопление наночастиц растениями	23
1.4 Фиторемедиация наночастиц на основе металлов.....	31
1.5 Высокодисперсные металлургические отходы.....	34
2 Объекты и методы исследования	41
2.1 Объекты исследования	41
2.1.1 Растительные тест-объекты.....	41
2.1.2 Характеристика наночастиц	41
2.1.3 Характеристика высокодисперсных шламовых отходов	42
2.2 Методы проведения исследований	44
2.2.1 Схема лабораторных экспериментов	44
2.2.2 Схема опыта в защищенном грунте.....	48
2.2.3 Схема полевых экспериментов	49
2.2.4 Физиолого-биохимические исследования	53
2.2.5 Методика исследования накопления металлов в тканях растений и почве.....	56
2.3 Статистическая обработка экспериментальных данных	58
3 Воздействие наночастиц Pt и Ni на растения пшеницы (<i>Triticum aestivum</i> L.) и амаранта (<i>Amaranthus cruentus</i> L.)	59
3.1 Влияние наночастиц Pt и Ni на морфофизиологические параметры проростков пшеницы.....	59
3.1.1 Аккумуляция наночастиц Pt и Ni и особенности морфологических изменений проростков пшеницы при культивировании растений в дисперсионной системе и почве	59
3.1.2 Зависимость морфофизиологических параметров проростков пшеницы от концентрации наночастиц Pt и Ni в дисперсионной системе	65

3.2 Воздействие наночастиц Pt и Ni на морфофизиологические параметры пшеницы и амаранта в полевом опыте.....	78
3.2.1 Влияние наночастиц Pt и Ni на рост и развитие растений пшеницы	78
3.2.2 Влияние наночастиц Pt и Ni на рост и развитие растений амаранта	84
4 Выявление воздействия наночастиц Pt и ZnO на структурно-функциональные параметры <i>Cucumis sativus</i> L.	92
4.1 Влияние наночастиц Pt и ZnO на морфологические и физиолого-биохимические параметры растений огурца	92
4.2 Накопление и распределение наночастиц по органам растений	103
4.3 Оценка структуры, качества и питательной ценности урожая огурца...	109
5 Оценка экологической безопасности применения высокодисперсных металлосодержащих отходов при культивировании растений огурца	114
5.1 Определение порога токсического действия металлургических отходов по морфофизиологическим и биохимическим показателям растений огурца на начальных этапах онтогенеза.....	114
5.2 Накопление и распределение металлов по органам растений огурца	123
Заключение.....	129
Список сокращений	132
Список литературы	133

Введение

Актуальность исследования. Степень антропогенного воздействия высокодисперсных материалов (ВДМ) на природную среду связана, преимущественно, с интенсивным развитием наноиндустрии. Использование, утилизация и непреднамеренные утечки ВДМ неизбежно приводят к распространению и накоплению наночастиц в воздухе, почве и воде, при этом их воздействие на биологические объекты изучено недостаточно [Viswanath, Kim, 2016]. Растения являются важнейшим компонентом экосистем, поэтому потенциальное попадание элементов ВДМ в пищевую цепь через их накопление в тканях растений является одной из главных проблем, которую необходимо решать в связи с быстрым развитием нанотехнологий [Rawat et al., 2018a].

Известно, что наночастицы металлов обладают избыточной поверхностной энергией и высокой реакционной способностью, активно вступают в процессы агрегации и реакции с другими химическими соединениями [Altavilla, Ciliberto, 2011; Ding et al., 2016]. Показано, что вещества в форме наночастиц металлов имеют иные свойства и способность проникновения в растения, чем подобные вещества в ионной форме [Jiang et al., 2008]. Кроме того, обладая пролонгированным действием и взаимодействуя с различными структурами клетки, наночастицы могут выступать в роли катализаторов в различных реакциях с образованием как стимуляторов роста и развития, так и ингибиторов [Райкова и др., 2006; Lin, Xing, 2007]. Наряду с вовлечением этих веществ в обменные процессы организмов, часть из них может аккумулироваться в органах и тканях растений, существенно повышая концентрацию и период последующего воздействия, что требует подробного исследования процессов накопления и транслокации наночастиц по всем основным органам растений.

В последние годы ситуация усугубляется применением нового класса веществ – препаратов сельскохозяйственного назначения, содержащих наночастицы. В настоящее время активно изучается возможная опасность применения микроудобрений, гербицидов, стимуляторов роста и т.д., разрабатываемых на основе наноматериалов [Iavicoli et al., 2017].

Большое внимание к воздействию высокодисперсных материалов на растительные объекты связано не только с ростом их производства и применения, но и с накоплением техногенных отходов. Проблема загрязнения окружающей среды отходами металлургии и других производств, содержащих высокодисперсные компоненты, требует разработки современных технологий их утилизации, в том числе с использованием методов биоконверсии.

Таким образом, в настоящее время исследования по экологической аттестации наночастиц, в том числе изучение закономерностей их поступления, распределения и накопления в растениях являются своевременными и актуальными.

Степень разработанности темы исследования. Показано, что наночастицы металлов, также как ионы из наночастиц, способны поглощаться растениями и накапливаясь в них, могут попадать в пищевые цепи [Rawat et al., 2018a; Cota-Ruiz et al., 2018]. Наночастицы оказывают как положительное, так и отрицательное влияние на рост и развитие растений [Reddy et al., 2016]. Известно, что характер взаимодействия между растениями и наночастицами зависит от свойств самих наночастиц, включая их химический состав, форму и структуру поверхности [Nel et al., 2006, Nel et al., 2009; Sharifi et al., 2012]. Некоторые авторы показали, что поглощение и фитотоксичность наночастиц зависят от размера частиц, причем более мелкие частицы обычно накапливаются до более высоких уровней и более токсичны по сравнению с их объемными аналогами [Larue et al., 2012a; Slomberg, Schoenfisch, 2012; Judy et al., 2012].

Несмотря на большое количество данных о влиянии наночастиц на растения, много вопросов остается не выясненными. Сложность в сравнении и обсуждении полученных результатов воздействия высокодисперсных материалов на растительные организмы усугубляется разнообразными условиями проведения экспериментов. Оценку влияния наночастиц проводят, в основном, с применением высоких доз и на ранних этапах развития растений в контролируемых лабораторных экспериментах [Ma, Yan, 2018]. Но для того, чтобы в полной мере охарактеризовать воздействие наночастиц, а также оценить

его последствия для продовольственной безопасности, исследования должны включать полевые эксперименты по изучению хронического (длительного, низкодозированного) влияния наночастиц на протяжении всего жизненного цикла растений.

В последнее время стали появляться сведения о разработке экологически безопасных методов биоконверсии металлургических отходов, содержащих высокодисперсные компоненты [Михайлова и др., 2013 ; Гусев и др., 2014, 2015 ; Захарова, 2017]. Наличие в составе этих отходов наночастиц тяжелых металлов существенно изменяет механизмы взаимодействия с растениями и требует специализированных методов анализа как экотоксичности, так и биодоступности высокодисперсных компонентов.

Цель и задачи исследования. Целью исследований являлось выявление особенностей воздействия различных высокодисперсных материалов на морфогенез и функциональную активность растений на разных этапах развития в зависимости от условий их выращивания.

В соответствии с поставленной целью были определены следующие задачи:

1. Изучить степень аккумуляции наночастиц Pt и Ni и особенности морфогенеза пшеницы на ранних этапах развития при культивировании растений в дисперсионной системе и почве;
2. Определить концентрационную зависимость структурно-функциональных параметров проростков пшеницы при воздействии наночастиц Pt и Ni в дисперсионной системе;
3. Оценить влияние наночастиц Pt и Ni на морфофизиологические параметры пшеницы и амаранта в процессе онтогенеза в полевом эксперименте;
4. Выявить воздействие наночастиц Pt и ZnO на рост, развитие, продуктивность и качество плодов растений огурца;
5. Провести оценку экологической безопасности применения высокодисперсных металлосодержащих отходов при культивировании растений огурца.

Научная новизна. В настоящей работе впервые показано, что действие низких концентраций (0,01–10 мг/л) наночастиц Pt, Ni и ZnO малых размеров ($\Delta_{50} = 5\text{--}20$ нм) вызывает существенные изменения структурных и функциональных показателей растений.

Выявлено, что в зависимости от среды культивирования наночастицы Pt ($\Delta_{50} = 5$ нм) и Ni ($\Delta_{50} = 5$ нм) по-разному аккумулировались в органах проростков пшеницы. Представлены новые данные о влиянии наночастиц Pt и Ni на морфофизиологические параметры пшеницы и амаранта в процессе онтогенеза в полевых условиях.

Впервые обнаружено, что внесение в почву суспензий наночастиц ZnO ($\Delta_{50} = 20$ нм) в концентрации 10 мг/кг почвы приводит к ускорению роста и развития растений огурца, увеличению урожайности без снижения качества плодов.

Обнаружена видоспецифичность в накоплении и воздействии наночастиц Pt на структурно-функциональные параметры растений. Так, наночастицы Pt стимулировали реакции морфогенеза пшеницы и амаранта и не оказывали воздействие на рост, развитие и продуктивность растений огурца.

Впервые отмечены положительные эффекты при выращивании растений огурца на субстрате, содержащем 10 % шлама Череповецкого металлургического комбината. Показано увеличение содержания пигментов, повышение интенсивности фотосинтеза и транспирации. Выявлено различие в накоплении металлов в зависимости от элемента – наибольший коэффициент биологической аккумуляции обнаружен для цинка.

Теоретическая и практическая значимость исследования. Результаты исследования вносят новые представления об особенностях устойчивости растений при воздействии наночастиц Pt, Ni и ZnO, что может быть использовано для разработки практических рекомендаций по диагностике их влияния на растения.

Полученные данные о хроническом, низкодозированном воздействии наночастиц в полевых исследованиях могут быть использованы в системе обоснования допустимых уровней загрязнения агроценозов, существенным компонентом которых являются различные высокодисперсные материалы, что

может иметь большое значение для решения вопросов продовольственной безопасности.

Ростостимулирующий эффект низких концентраций некоторых наночастиц расширяет показания к их использованию при предпосевной обработке семян и выращивании сельскохозяйственных культур, что может найти применение при разработке новых агротехнических приемов.

Полученные результаты могут быть использованы в научных учреждениях и образовательном процессе при подготовке курсов лекций по экологии, сельскохозяйственной биологии и физиологии растений в ВУЗах.

Методология и методы исследования. Методология диссертационного исследования базировалась на общепринятых схемах лабораторных и полевых экспериментов по изучению реакции растений на контаминацию высокодисперсными материалами. Методы исследования включали в себя: оценку характера реакций модельных растений на действие наночастиц металлов по ростовым и весовым показателям в зависимости от среды культивирования, определение токсичности высокодисперсных шламовых отходов с использованием пластиковых планшетов «РНУТОТОХКИТ» [Phytotoxkit ..., 2008] при проращивании семян в различных субстратах (водные системы, референтная почва по ISO/ИСО 11268-1); изучение воздействия металлургических отходов на растения в начальные этапы онтогенеза; оценку влияния наночастиц на рост и развитие растений в полевом опыте [Доспехов, 1985].

Работа выполнялась с использованием современных физико-химических методов анализа (спектрофотометрического, оптико-акустического, масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS)), приборов и оборудования. Обработка данных и графические построения проводились с использованием пакетов программ MS Excel 2010 и STATISTICA 8.0.

Положения, выносимые на защиту:

1. Степень аккумуляции высокодисперсных материалов зависит от их свойств и способов внесения, видовых особенностей и фазы развития растений, а также условий их выращивания.

2. Наночастицы Pt, Ni и ZnO малых размеров ($\Delta_{50} = 5\text{--}20$ нм) в диапазоне низких концентраций (0,01–10 мг/л) оказывают различное влияние на морфогенез и функциональную активность растений.

3. Высокодисперсные металлосодержащие отходы (шламы Череповецкого металлургического комбината) в концентрации 10 % на кг почвы не угнетают рост и развитие растений огурца. Накопление металлов в органах растений зависит от свойств элементов, входящих в состав шлама.

Степень достоверности результатов исследования обеспечивается большим объемом фактического материала, применением современных аналитических и инструментальных методов исследования. Научные положения и выводы данной работы обоснованы и базируются на воспроизводимых экспериментальных данных, степень достоверности которых доказана путем статистической обработки.

Личный вклад автора. При непосредственном участии автора совместно с научным руководителем была обоснована научная тематика диссертационной работы, определены цель и задачи исследований. Автор лично принимал участие в проведении лабораторных и полевых экспериментов, отборе образцов для исследований, статистической обработке данных, анализе полученных результатов.

Апробация результатов исследования. Материалы и основные положения диссертации были представлены и обсуждены в виде устных, постерных и заочных докладов на конференциях разного уровня: Международной научной конференции «Физиология растений – теоретическая основа инновационных агро- и фитобиотехнологий» (Калининград, 2014), Всероссийской научной конференции «Растения в условиях глобальных и локальных природно-климатических и антропогенных воздействий» (Петрозаводск, 2015), Всероссийской научной конференции «Сигнальные системы растений: от рецептора до ответной реакции организма» (Санкт-Петербург, 2016), научной конференции, посвященной 100-летию кафедры физиологии растений и микроорганизмов Пермского государственного национального исследовательского

университета «История и методология физиолого-биохимических и почвенных исследований» (Пермь, 2017), научной конференции «Механизмы устойчивости растений и микроорганизмов к неблагоприятным условиям среды» (Иркутск, 2018), V Международной научно-методологической конференции «Роль физиологии и биохимии в интродукции и селекции сельскохозяйственных растений» (Москва, 2019).

Финансовая поддержка исследования. Основные этапы экспериментов были выполнены в 2011–2018 гг. в лаборатории физиологии и биотехнологии растений Сибирского ботанического сада Национального исследовательского Томского государственного университета. Работа выполнена в рамках междисциплинарных комплексных проектов: ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии на 2008–2011 гг.» ГК 16.648.12.3003 «Оценка опасности транслокации наночастиц по пищевым сетям агро- и аквапромышленного производства», ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 годы» ГК 14.512.12.0003 «Исследование воздействий высокодисперсных металлургических отходов на морфологические, физиологические и биохимические параметры наземных и водных растений для разработки научных основ создания безопасных технологий их биоконверсии», Государственного задания № 37.901.2014 «Особенности продукционного процесса сельскохозяйственных культур в условиях техногенного загрязнения территорий высокодисперсными материалами» (2014–2016 гг.), Государственного задания № 37.7810.2017 «Структурно-функциональные особенности редких и хозяйственно ценных растений мировой флоры при интродукции в Западной Сибири» (2017–2019 гг.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 8 статей в рецензируемых журналах из Перечня изданий, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертаций (из них 3 статьи в научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и / или Scopus), 7 публикаций в сборниках материалов конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 176 страницах, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений, списка литературы, включающего 350 источников (из них 258 на иностранном языке); содержит 18 таблиц и 32 рисунка.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю доктору биологических наук, профессору Т. П. Астафуровой, коллегам и соавторам: кандидату биологических наук Ю. Н. Моргалеву (Центр биотестирования безопасности нанотехнологий и наноматериалов НИ ТГУ), кандидату биологических наук А. П. Зотиковой, кандидату биологических наук С. И. Михайловой, кандидату сельскохозяйственных наук С. А. Сучковой, кандидату биологических наук А. В. Куровскому, сотрудникам лаборатории фотосинтеза НИИ ББ ТГУ – за всестороннюю поддержку и помощь в проведении ряда исследований по теме диссертации. Автор также благодарен сотрудникам Сибирского ботанического сада ТГУ за ценные советы и моральную поддержку.

1 Обзор литературы

1.1 Воздействие высокодисперсных материалов на окружающую среду

Наночастицы определяют как природные (вулканическая или лунная пыль, минеральные композиты), случайные (в результате антропогенной деятельности) или произведенные (инженерные) материалы, содержащие частицы в несвязанном состоянии или в виде агломерата, и где 50 % или более частиц в одном или нескольких внешних измерениях находятся в диапазоне размеров 1–100 нм [European Commission, 2016 ; Ruffini-Castiglione, Cremonini, 2009].

Инженерные наночастицы (НЧ) можно разделить на следующие категории: 1) наночастицы на основе углерода (фуллерены и углеродные нанотрубки, включая одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) и многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT); 2) неорганические наночастицы металлов (золота, серебра, алюминия, железа с нулевой валентностью и др.) и оксидов металлов (TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , NiO , CoO , CeO_2 и т.д.), квантовые точки (сульфид кадмия и селенид кадмия), 3) дендримеры (наноразмерные полимерные сети, построенные из разветвленных элементов, которые можно адаптировать для выполнения специфических химических функций) и 4) композиты (которые объединяют наночастицы с другими НЧ или с более крупными материалами) [Srivastava et al., 2015].

Исторически растения подвергались воздействию низких концентраций природных наночастиц, так как дисперсионные системы, содержащие минеральные наночастицы, являются естественным компонентом большинства природных экосистем [Zaytseva, Neumann, 2016]. Известно, что 1 м³ атмосферного воздуха содержит до 1 млн. взвешенных частиц диаметром от 0,001 до 1000 мкм, их концентрация в пресной и морской воде достигает 5–6 млн/дм³, а наиболее существенно дисперсные системы представлены в почве [Yushkin, 2007]. Промышленное производство и использование наноматериалов изменило ситуацию. Растения подвергаются воздействию наночастиц на основе углерода

(например, фуллеренов, SWCNT и MWCNT) и на основе металлов [Sankar et al., 2014 ; Bandyopadhyay et al., 2015 ; Rastogi et al., 2017]. Наночастицы на основе углерода используются в сельском хозяйстве, биомедицине, оптике и электронике [De la Rosa et al., 2017], в то время как наночастицы на основе металлов широко используются в качестве катализаторов (НЧ Fe) [Zaytseva, Neumann, 2016] и в качестве противомикробных агентов (НЧ Ag) [Ma et al., 2010], в сельском хозяйстве (НЧ на основе Zn и Cu) [Antonoglou et al., 2018], а также в качестве УФ-блокаторов (НЧ TiO₂ и ZnO) [Garner et al., 2017]. Нуль-валентные железные наночастицы привлекают внимание в области восстановления окружающей среды [Montes et al., 2017]. Однако появились опасения относительно их потенциальной экотоксичности [Ma et al., 2013]. Из-за большого отношения площади поверхности к объему наночастицы проявляют более высокую реакционную способность, чем их объемные аналоги [Bowker, 2002 ; Ding et al., 2016].

Непрерывное использование наночастиц в промышленности и сельском хозяйстве, несомненно, будет загрязнять окружающую среду (почву, воду и воздух), влияя на качество продуктов питания и кормов, и может представлять риск для здоровья и безопасности человека [NNI, 2006 ; Pokhrel et al., 2014]. Растения представляют собой основной компонент (первичный производитель) в большинстве экосистем и служат важным источником трофического переноса загрязнителей, включая наночастицы [Gardea-Torresdey et al., 2014]. Таким образом, негативное воздействие загрязняющих веществ на эти организмы может поставить под угрозу остальную часть системы.

Потенциальное неблагоприятное воздействие наноматериалов на окружающую среду и здоровье человека подвергается интенсивным дискуссиям [Viswanath, Kim, 2017 ; López-Moreno et al., 2018]. В большинстве исследований, посвященных наночастицам, выражается обеспокоенность по поводу их возможной токсичности для растений и животных [Iavicoli et al., 2017 ; Anjum et al., 2016].

Один из возможных источников техногенного загрязнения сельскохозяйственных земель являются отходы промышленности, содержащие

наночастицы. Ежегодно в России образуется около 1,6 миллиардов тонн техногенного сырья. Запасы отходов металлургических, горнодобывающих, химических производств и топливно-энергетического комплекса составляют около 80 млрд. тонн [Крайденко, 2010].

Влияние промышленно производимых наноматериалов на окружающую среду требует детального изучения, так как использование, утилизация и непреднамеренные утечки неизбежно приводят к распространению и накоплению наночастиц в воздухе, почве и воде. Растения являются одним из основных компонентов экосистем, поэтому неизбежно их взаимодействие с наночастицами, загрязняющими окружающую среду.

1.2 Влияние наночастиц металлов и оксидов металлов на растения

За последнее десятилетие в литературе широко представлены как положительные, так и токсические эффекты наночастиц металлов и оксидов металлов на рост, урожайность и физиологию сельскохозяйственных культур [Du et al., 2011 ; Arruda et al., 2015 ; Zuverza-Mena et al., 2016 ; Rizwan et al., 2017 ; Ruttkay-Nedecký et al., 2017].

Отличительной особенностью ультрадисперсных металлов является их малая токсичность для растений по сравнению с солями металлов и способность при очень малых дозах активизировать физиологические и биохимические процессы. Наночастицы металлов в восстановленной форме обладают пролонгированным действием, что выражается в их продолжительном влиянии на регуляцию минерального питания растений, углеводный обмен, синтез аминокислот, реакции фотосинтеза и дыхание клеток [Чурилов, Амплеева, 2010].

Так, в последнее время в различных сферах деятельности широко используются уникальные свойства железосодержащих наноматериалов и образуемых ими нанокластеров [Zhu et al., 2008]. Показано положительное влияние нанопорошков железа на зерновые, кормовые, технические культуры и корнеплоды. Рост продуктивности злаковых культур из семян, обработанных

суспензиями нанокристаллических металлов железа, кобальта и меди объясняется активацией физиологических и биохимических процессов, как в прорастающем семени, так и в растении, развившемся из него [Коваленко, Фолманис, 2006].

Сравнительное изучение влияния разных форм железа на растения позволило выявить два полярных эффекта воздействия растворов железа в зависимости от его формы и концентрации – фитотоксический и эффект стимулирования прорастания семян пшеницы (*Triticum aestivum* L.). Сульфаты железа (II) и (III) подавляют развитие растений, снижая всхожесть семян и морфометрические показатели проростков, а наноформы железа стимулируют эти процессы [Кудрявцева и др., 2013].

Показано, что водные суспензии нанопорошка маггемит-магнетита (γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄) с размером наночастиц 10 нм в концентрациях 0,01 и 0,001 мг/л оказывали стимулирующее влияние на показатели роста растений огурца и салата в вегетативный период развития [Панова и др., 2019]. Авторы сделали вывод, что стимуляция была обусловлена усилением процессов обмена и поступлением необходимых элементов питания в надземную часть растений, а также увеличением синтеза фотосинтетических пигментов.

В другом исследовании биогенные наночастицы ферригидрита в концентрации 0,5 и 1,0 % не оказывали токсического действия на энергию прорастания и всхожесть семян кресс-салата. Полученные в ходе эксперимента результаты позволили предположить, что данные наночастицы могут быть использованы для стимулирования развития растений [Гармашова и др., 2018].

Изучено влияние обработки семян озимой пшеницы ультрадисперсным порошком меди. Выявлено, что при их определенной концентрации возрастают ростовые процессы, увеличивается устойчивость семян и проростков к почвенным патогенам [Паничкин, Райкова, 2008].

Механизм биологического воздействия наночастиц металлов при обработке семян сельскохозяйственных растений до конца не изучен. Предполагается, что он связан с проникновением микрочастиц порошка в поры семенных оболочек культур, где происходит энергетическое взаимодействие частиц металла с жидкой

средой, включение частиц в метаболические процессы на этапе набухания семян и их гетеротрофного питания, что в свою очередь может влиять на ростовые процессы. В нескольких исследованиях сообщалось, что ингибирование наночастицами процесса прорастания семян может быть связано с частичным растворением наночастиц и высвобождением токсичных ионов металлов [Селиванов и др., 2001 ; Егоров и др., 2008].

Исследования российских ученых [Коваленко, Фолманис, 2006 ; Павлов, 2002 ; Райкова и др., 2008 ; Чурилов, 2010 ; Еськов и др., 2012] показали эффективность применения наночастиц металлов в растениеводстве. Предпосевная обработка семян суспензиями нанокристаллических порошков железа позволяет значительно повысить урожайность сельскохозяйственных культур и улучшить качество растительного сырья [Чурилов, Амплеева, 2010 ; Виноградов, 2011]. Важным преимуществом, особенно для зон рискованного земледелия, является ускорение развития растений и сокращение вегетационного периода.

Выявлена высокая эффективность использования металлов в виде наночастиц в фитосанитарии [Крылов и др., 1997 ; Глущенко, 1988]. В ультрадисперсной форме наночастицы металлов размером 10–50 нм приобретают уникальные бактерицидные свойства, возникает возможность их использования в качестве микроэлементов [Райкова и др., 2008].

В настоящее время нанобиотехнология располагает достаточно объемным и противоречивым экспериментальным материалом о влиянии наночастиц и наноматериалов на растения. Изучение их токсических эффектов приобрело приоритетный характер, и сейчас известно, что в их основе лежит способность наносоединений индуцировать активные формы кислорода, обладающие значительным повреждающим действием на клеточные структуры [Iannone et al., 2016 ; Mirzajani et al., 2014].

Наночастицы могут вызывать токсичность посредством:

- 1) растворения и выделения токсичных ионов, таких как Ag^+ , Zn^{2+} и Cu^{2+} ;

2) механических повреждений корневой системы и закупориванию пор клеточной стенки наночастицами [Asli, Neumann, 2009];

3) увеличения выработки АФК и снижения количества антиоксидантных ферментов [Shen et al., 2010; Zhao et al., 2012b];

4) связывающих взаимодействий, которые приводят к реконструкции биомолекулярных структур [Shen et al., 2010; Nel et al., 2009; Atha et al., 2012];

5) окисления биомолекул посредством каталитических реакций [Zhao et al., 2012a].

Одним из основных механизмов фитотоксичности наночастиц металлов и оксидов металлов является окислительный стресс, который обусловлен активными формами кислорода, образующимися в растениях в ответ на воздействие наночастиц.

Образование активных форм кислорода (АФК) является частью нормальных биохимических процессов растений [Gill, Tuteja, 2010 ; Suzuki et al., 2012]. В здоровом растении АФК действуют как сигнальные молекулы и не накапливаются, так как постоянно удаляются неферментативной или ферментативной защитными системами [Thannickal, Fanburg, 2000]. Но при абиотических и биотических стрессах наблюдается чрезмерное производство АФК. При отсутствии или неэффективности поглотителей избыточное количество АФК может привести к различным негативным последствиям для растений, таким как окисление белка, повреждение ДНК, перекисное окисление липидов, утечка электролитов и повреждение мембран, что в конечном итоге может вызвать гибель клеток [Sharma et al., 2012].

АФК образуются в растениях как при воздействии тяжелых металлов, так и наночастиц металлов [Begum et al., 2011 ; Rico et al., 2013a], поэтому до сих пор нет четкого понимания того, что вызывает токсические реакции в растениях – наночастицы или высвобождаемые ими ионы [Rico et al., 2015a]. Так, увеличение АФК в луке (*Allium cepa*) при воздействии наночастиц оксида цинка (НЧ ZnO) было отнесено как к наночастицам, так и к ионам Zn, высвобождаемым из наночастиц [Kumari et al., 2011]. В противоположность этому, окислительный

стресс в растениях лука и гречихи (*Fagopyrum esculentum*) был отнесен к НЧ ZnO [Ghodake et al., 2011 ; Lee et al., 2013], а у зеленых водорослей *Pseudokirchneriella subcapitata* – к растворенным свободным ионам цинка [Lee, An, 2013].

Изучалось образование АФК в корнях томата, обработанных наночастицами оксида никеля (НЧ NiO) в концентрации 0,25, 0,5, 1,0, 1,5 и 2,0 мг/мл [Faisal et al., 2013]. Обнаружено, что образование АФК увеличивалось при более высоких концентрациях НЧ NiO (1,0, 1,5 и 2,0 мг/мл), а перекисное окисление липидов в обработанных корнях было повышено на 39,3–49,5 % относительно контроля. Тем не менее, не ясно, что индуцировало образование АФК – НЧ NiO или ионы Ni, так как оба вида Ni были обнаружены в клетках корня. Исследования, проведенные с наночастицами оксида меди (НЧ CuO) также не позволили установить, происходило ли образование АФК и окислительные повреждения в растениях из-за наночастиц или ионов меди, высвобождаемых наночастицами [Shi et al., 2011 ; Lee et al., 2013 ; Nair, Chung, 2014a].

Имеются данные о токсическом воздействии наночастиц металлов на прорастание семян пищевых культур [Thiruvengadam et al., 2015 ; Moon et al., 2014 ; Lin, Xing, 2007 ; Mandeh et al., 2012]. Наиболее убедительные доказательства токсичности высокодисперсных материалов связаны со способностью растений к поглощению наночастиц через корни, а затем их транслокации, биотрансформации и, в конечном итоге, нарушения физиологических функций [Li et al., 2015], что может влиять на прорастание семян и рост проростков. В то же время происходит увеличение выработки активных форм кислорода (АФК), разрушение клеточных стенок и изменение биомолекул, таких как белки, углеводы, липиды, пигменты и гормоны [Rico et al., 2013 a ; Majumdar et al., 2014 ; Siddiqui, Al-Whaibi, 2014].

В некоторых работах основное внимание было уделено наночастицам серебра (Ag) [Thuesombat et al., 2014 ; El-Temsah, Joner, 2012]. Результаты исследований показали, что снижение всхожести семян репы (*Brassica rapa* L.) и бобов (*Vicia faba* L.) под влиянием НЧ Ag имело дозозависимый эффект. НЧ Ag снижали всхожесть семян ячменя на 10–20 % по сравнению с контролем, а у

семян риса этот показатель уменьшался с увеличением дозы и размера НЧ Ag. Аналогично и оксиды металлов (CuO, NiO, TiO₂, Fe₂O₃ и Co₃O₄) уменьшали всхожесть семян салата, редиса и огурца [Wu et al., 2014]. По другим данным НЧ Ag в концентрации до 4000 мг/л не влияли на прорастание семян клещевины (*Ricinus communis* L.) [Yasur, Rani, 2013].

Наночастицы церия (НЧ CeO₂) в концентрации 2000 мг/л снижали всхожесть семян кукурузы, томата и огурца на 30, 30 и 20 % соответственно по сравнению с контролем, в то время как прорастание семян люцерны уменьшилось незначительно [Lopez-Moreno et al., 2010]. Воздействие наночастиц диоксида кремния (НЧ SiO₂) (концентрация 8 г/л, размер 12 нм) увеличивало энергию прорастания и всхожесть семян томата [Siddiqui, Al-Whaibi, 2014]. Наночастицы оксида титана (НЧ TiO₂) увеличивали всхожесть семян пшеницы при концентрации 2–10 ppm и снижали при более высоких концентрациях (100 и 500 ppm) [Feizi et al., 2012]. R. Zhang с соавторами обнаружили, что НЧ ZnO не влияли на всхожесть семян кукурузы и огурца [Zhang et al., 2015]. Другие исследователи сообщили, что НЧ ZnO и TiO₂ (100-1000 ppm) не влияли на всхожесть семян риса [Boonyanitipong et al., 2011]. С другой стороны, всхожесть семян кукурузы, китайской капусты и кресс-салата снижалась с увеличением концентрации НЧ ZnO [Xiang et al., 2015 ; Lin, Xing, 2007 ; Josko, Oleszczuk, 2013].

В экспериментах Томских исследователей [Астафурова и др., 2011б] изучалось влияние водных дисперсных систем наночастиц бинарных соединений оксида алюминия (электрокорунд, $\Delta_{50} = 70$ нм) и кремния (карбид, SiC, $\Delta_{50} = 200$ нм; нитрид, Si₃N₄, $\Delta_{50} = 80$ нм) в концентрациях 1,0; 0,01 и 0,0001 мг/л на одно- и двудольные сельскохозяйственные растения: овес, ячмень, пшеницу, фасоль, редьку и томат. Выявлена разная чувствительность культур к воздействию исследуемых наночастиц, однако четко выраженного системного ответа и его концентрационной зависимости не установлено. Фитотоксичность наночастиц проявлялась в ингибировании процессов прорастания всходов и корневого роста у растений фасоли, овса, пшеницы, ячменя, но аномально

развивающихся проростков не было обнаружено. Наибольшая фитотоксичность выявлена у наночастиц карбида кремния.

Исследования фитотоксических свойств наночастиц цинка и его оксида на ряде видов растений показали, что концентрация 2000 мг/л отрицательно действует на прорастание семян и подавляет рост корней кукурузы. Была рассчитана 50 %-я ингибиторная концентрация (IC_{50}) для редиса, которая составила 50 мг/л, рапса – 20 мг/л [Lin, 2007].

Наночастицы металлов и оксидов металлов оказывают влияние на морфометрические параметры растений, а токсичность может быть обусловлена повышенным высвобождением ионов металлов из наночастиц [Dimkra et al., 2012 ; Mahmoodzadeh et al., 2013]. Наночастицы Ag ингибировали рост корней и надземной массы таких культур, как пшеница, рис, сорго и томат [Vannini et al., 2014 ; Song et al., 2013b ; Lee et al., 2012 ; Mazumdar, Ahmed, 2011 ; Nair, Chung, 2015]. У растений риса под воздействием НЧ Ag (0, 0,2, 0,5 и 1 мг/л в течение недели) значительно снижалась длина корня, а также масса побегов и корней [Nair, Chung, 2014b]. Наблюдалось зависящее от размера и дозы НЧ Ag уменьшение сырой и сухой массы побегов и корней у растений риса [Thousombat et al., 2014]. Сообщалось, что низкие концентрации НЧ Ag (до 30 мг/л) ускоряли рост корней риса, в то время как более высокая концентрация (60 мг/л) уменьшала этот показатель, а рост стебля был более восприимчив к воздействию наночастиц [Mirzajani et al., 2013].

У проростков пшеницы, подвергнутых воздействию НЧ CuO в течение 14 дней, уменьшалась длина побегов и корней относительно контроля на 13 % и 59 % соответственно [Dimkra et al., 2012]. Авторы предположили, что ионы Cu, высвобожденные из НЧ CuO, вызвали фитотоксичность, но ионы Zn, высвобождаемые из НЧ ZnO, не играли существенной роли в изменениях роста растений. В другом исследовании воздействие НЧ CuO в концентрации 5 мг/л значительно снижало длину и массу корней риса [Wang et al., 2015]. Воздействие НЧ CuO (20 ppm) уменьшало длину корней салата и люцерны на 49,5 % и 47,6 % соответственно по сравнению с контрольными растениями [Hong et al., 2015].

Наблюдалось постепенное уменьшение длины стебля, а также надземной массы растений ячменя при увеличении концентраций НЧ CuO (0,5, 1,0 и 1,5 мМ, размер < 50 нм) в течение 10 и 20 дней [Shaw et al., 2014]. Кроме того, почвенное внесение наночастиц оксида железа (НЧ Fe₃O₄) увеличивало рост корня томата, в то время как воздействие наночастиц оксида олова (НЧ SnO₂) его уменьшало [Antisari et al., 2015].

Рост побега и масса корня растений хлопка уменьшались с увеличением концентрации НЧ CeO₂ и SiO₂ в ростовых средах [Le et al., 2014]. В исследованиях других авторов также сообщалось как о положительном, так и об отрицательном влиянии НЧ CeO₂ на рост и развитие сельскохозяйственных культур [Wang Q. et al., 2012, 2013 ; Zhang W. et al., 2015, 2017]. Кроме того, НЧ CeO₂ в концентрации 10 мг/л отрицательно повлияли на рост растений томата во втором поколении [Wang Q. et al., 2013].

С другой стороны, воздействие НЧ SiO₂ (5–20 кг/га) в супесчаной почве увеличивало длину побегов и корней, высоту стебля и площадь листьев растений кукурузы [Suriyaprabha et al., 2012]. Положительные эффекты Si на рост растений, особенно в стрессовых условиях в разных ростовых средах, были отмечены и другими авторами [Keller et al., 2015 ; Rizwan et al., 2012 ; Adrees et al., 2015].

Выявлено неоднозначное воздействие наночастиц TiO₂ (размером 5 нм) и Al₂O₃ (размером 7 нм) на рост и развитие растений фасоли, пшеницы и амаранта [Астафурова и др., 2011a]. Показано, что наиболее устойчивой культурой к действию данных наночастиц являлась фасоль. Растения пшеницы характеризовались выраженной избирательной чувствительностью к исследованным наночастицам, наблюдалось повышение урожайности под воздействием наночастиц TiO₂.

Токсические эффекты наночастиц на рост растений зависят от их размера, типа, концентрации и продолжительности воздействия [Thuesombat et al., 2014 ; Song et al., 2013a ; Lee et al., 2008 ; Pokhrel, Dubey, 2013]. Например, под воздействием более низкой концентрации НЧ TiO₂ (10 и 100 ppm, размер ~ 20 нм) значительно увеличивалась масса побегов и корней пшеницы, а при более

высоких концентрациях показатели снижались [Feizi et al., 2012]. В других исследованиях НЧ TiO_2 (1000–5000 мг/л) существенно не повлияли на биомассу томата [Song et al., 2013b].

Обнаружен негативный эффект наночастиц TiO_2 (размером 100–190 нм) и наночастиц SiO_2 (размером 10–15 и 100–120 нм) для растений овса, который заключался в снижении ростовых процессов и проявлялся при концентрациях 10–90 мг/л и 20–100 мг/л соответственно. Причем при воздействии наночастиц SiO_2 эффект зависел от размера частиц – наночастицы размером 100–190 нм оказали влияние на все исследуемые тест-функции, а частицы размером 10–15 нм – только на массу корней [Асанова, Полонский, 2019]. Крупные наночастицы SiO_2 также оказались более токсичными и для водоросли *Chlorella vulgaris* [Асанова и др., 2017].

В нескольких исследованиях сообщалось о токсическом воздействии НЧ ZnO на рост растений [Mahajan et al., 2011 ; Kim et al., 2012 ; Kouhi et al., 2015]. Так, влияние НЧ ZnO в концентрации 500 и 750 мг/кг почвы приводило к уменьшению длины корней и биомассы люцерны на 80 и 25 % соответственно [Bandyopadhyay et al., 2015]. При культивировании пшеницы под влиянием НЧ ZnO (<100 нм) в концентрации 500 мг/кг песка отмечены значительное снижение (на 53 %) длины корней при увеличении их количества [Dimkra et al., 2012].

Наночастицы оказывают влияние и на урожайность пищевых культур. Так, урожай зерна пшеницы увеличился на 36,6 % при использовании НЧ CeO_2 в концентрации 500 ppm в почве [Rico et al., 2011]. Однако в другом исследовании авторы наблюдали противоположные результаты с применением тех же наночастиц в аналогичных условиях – растения ячменя под воздействием НЧ CeO_2 в концентрации 500 ppm не образовывали семена [Rico et al., 2015]. В зерне риса под воздействием НЧ CeO_2 уменьшалось содержание Fe, S, проламина, глютелина, лауриновой и валериановой кислоты и крахмала [Rico et al., 2013]. Под влиянием НЧ CeO_2 (800 мг/кг) снижалась урожайность огурца на 31,6 % [Zhao et al., 2013]. Кроме того, НЧ CeO_2 и ZnO (400 и 800 мг/кг почвы) изменили соотношение углеводов, белка и минеральных веществ в плодах огурца [Zhao et

al., 2014]. Другими авторами под влиянием НЧ CeO_2 и ZnO отмечены изменения в содержании минеральных элементов в початках и зерне кукурузы и снижение урожайности на 38 % и 49 % соответственно [Zhao et al., 2015]. Аналогичные результаты наблюдались и на растениях сои при воздействии наночастиц CeO_2 и ZnO [Peralta-Videa et al., 2014]. Под влиянием НЧ TiO_2 уменьшалось содержание К и Р в плодах огурца [Servin et al., 2012], а НЧ Ag увеличивали содержание калия (К) при одновременном снижении содержания магния (Mg), фосфора (P) и серы (S) в плодах томата [Vittori Antisari et al., 2015].

Таким образом, установлено дифференцированное воздействие наночастиц металлов и оксидов металлов (индифферентное, токсическое или стимулирующее) на физиологические процессы в корнях и надземной части растений, которое обусловлено физическими свойствами наночастиц (размерность, форма, каталитическая активность, концентрация) [Zuverza-Mena et al., 2016 ; Rizwan et al., 2017 ; Ruttkay-Nedecky et al., 2017]. Наночувствительность растений, по-видимому, зависит и от избирательной способности разных культур аккумулировать или отфильтровывать наночастицы, которая может быть связана с гидрофобностью внутреннего липидного бислоя клеточных мембран, а также с уровнем сложных электромагнитных взаимодействий наночастиц с молекулярными и клеточными структурами [Verma et al., 2018].

1.3 Поглощение и накопление наночастиц растениями

Особый интерес вызывают работы по изучению процессов аккумуляции наночастиц в растениях, необходимость в которых остро диктуется продовольственной безопасностью [Lin et al., 2009 ; Deng R. et al., 2017 ; Du et al., 2018a,b]. Изучая процессы поглощения, накопления и распределения наноматериалов (суспензия фуллеренов C_{70} , углеродные нанотрубки) в почвенной культуре растений риса, авторы впервые показали динамику их накопления в органах растений на протяжении всего вегетационного периода, ее зависимость от

формы и концентрации наночастиц, а также их аккумуляцию в семенах следующего поколения растений [Chen et al., 2010].

Показаны возможные механизмы (пути) накопления и перераспределения наночастиц у растений кукурузы (*Zea mays* L.), выращенных в присутствии наночастиц CuO (100 мг/л) [Wang et al., 2012]. Движение наночастиц вместе с питательными веществами происходит от корней к проросткам по сосудам ксилемы, элементы которой осуществляют дальний (осевой) и ближний (радиальный) транспорт водных растворов солей и питательных веществ и его регуляцию. Оказалось, что наночастицы могут мигрировать в обратном направлении, но уже с участием флоэмы, которая, как известно, осуществляет транспорт продуктов фотосинтеза от листьев к месту их потребления (семена, точки роста, корнеплоды).

Наночастицы в корнях растений риса на стадии созревания семян не были обнаружены, несмотря на то, что процессы всасывания продолжали функционировать, хотя и с меньшей интенсивностью [Lin et al., 2009]. Через шесть месяцев после посева и обработки растений риса суспензией фуллеренов C₇₀ в почве наночастиц не обнаружили. В нанотехнологических исследованиях принято такое понятие, как время жизни наночастиц в наноразмерном состоянии, и оно зависит от стабилизаторов различной природы, используемых в процессе их синтеза. В водных растворах в присутствии естественных стабилизаторов оно составляет от нескольких суток до 40 дней и даже более года [Светличный и др., 2009 ; Моргалев и др., 2010б; Егорова, 2004]. Известны лишь немногочисленные данные о том, что инактивация наночастиц в почве может иметь пролонгированный характер, как это показано для ультрадисперсных порошков металлов – они постепенно окисляются в почве и утилизируются растениями в процессе роста и развития уже как микроудобрения [Райкова и др., 2006]. В других исследованиях установлено, что их применение при предпосевной обработке семян не вызывает загрязнения почвы независимо от дозы и вида наноматериалов, что подтверждают анализы химического состава почвы [Чурилов, 2009 ; Чурилов, Сушила, 2008].

Растворение в окружающей среде является обычным явлением для металлических наночастиц, а скорость растворения варьирует в зависимости от различных условий. Давно ведутся дебаты относительно источников повышения количества металлов в тканях растений, подвергающихся воздействию наночастиц: являются ли эти металлы результатом прямого поглощения наночастиц растениями или же поглощаются растворенные ионы, которые могут превращаться обратно в частицы в тканях растений [Schwabe et al., 2015]. Все больше исследований подтверждают, что как наночастицы, так и растворенные ионы способствуют повышению концентрации металлов в растительных тканях, и что поглощение растениями только растворенных ионов не может составлять общее количество металлов в растениях. Сравнительное исследование поглощения ионов и наночастиц CeO_2 арабидопсисом (*Arabidopsis thaliana* L.) показали, что количество Ce, обнаруженного в корнях и побегах растений, подвергшихся воздействию НЧ CeO_2 , было значительно выше, чем у растений под воздействием тех же концентраций ионов CeO_2 , что позволяет предположить, что НЧ CeO_2 были поглощены арабидопсисом в дополнение к ионному поглощению Ce [Yang et al., 2017]. Аналогичное исследование с ионным и наноразмерным CuO , а также ионным Cu подтвердило, что только растворенная Cu не может объяснить общее поглощение Cu в растениях болгарского перца (*Capsicum annuum* L.) [Rawat et al., 2018b]. В то же время при сравнительном изучении поглощения наночастиц и ионов никеля проростками пшеницы показано, что количество металла, аккумулированного растениями из ионного раствора было значительно больше, чем из суспензии наночастиц Ni [Буренина, Астафурова, 2019].

Растения усиливают растворение металлических наночастиц, особенно такие относительно стабильные наночастицы как CeO_2 . Основным процессом, приводящим к усиленному растворению металлических наночастиц корнями растений, является выделение низкомолекулярных органических кислот в корневых экссудатах, которые понижают pH почвы в корневой зоне и действуют как доноры электронов, способствуя восстановлению Ce^{4+} до Ce^{3+} на поверхности наночастиц [Zhang et al., 2017]. Точно так же под воздействием НЧ CuO в

ризосфере пшеницы количество растворенной меди значительно увеличилось, что позволяет предположить частичное накопление Cu в тканях растений корнями пшеницы за счет поглощения ионов Cu [Gao et al., 2018]. Фракция металла в корнях растений, полученная в результате поглощения ионов, имеет тенденцию к более высокой эффективности перемещения из корней в побеги, чем наночастицы [Gao et al., 2018 ; Zhang et al., 2016]. Анализ металлов с помощью индуктивно-связанной плазменной масс-спектрометрии (SP-ICP-MS) показал, что большинство Се в побегах растений, подвергшихся воздействию НЧ CeO_2 , находилось в форме растворенного Се [Dan et al., 2016]. Хотя и установлено практически, что как прямое поглощение наночастиц, так и поглощение растворенных ионов способствуют накоплению металлов в растениях, относительное значение поглощения ионов для различных видов наночастиц еще предстоит определить.

Важным фактором для поглощения наночастиц растениями признан размер самих наночастиц, так как растения обладают регулируемыми механизмами, которые уменьшают концентрацию металлов на наружной поверхности мембран клеток корня, в результате чего меньшее количество металлов попадает в клетку. Однако недавние исследования все чаще показывают, что размер наночастиц не является абсолютным препятствием их поглощения корнями растений. Корни растений способны поглощать очень большие наночастицы (~ 100 нм) без изменений. Например, наночастицы сульфида серебра (НЧ Ag_2S) размером 30–120 нм были непосредственно поглощены корнями пшеницы (*Triticum aestivum* L.) и огурца (*Cucumis sativus* L.) и транспортированы к побегам [Wang et al., 2017]. Размер этих наночастиц намного больше, чем поры корневых барьеров. Механизмы, лежащие в основе поглощения наночастиц значительно больших, чем поры клеточной стенки корня, остаются неясными. Одна возможность состоит в том, что барьеры, ранее считавшиеся жесткими, на самом деле гораздо более гибки и легко модифицируются. Клеточная стенка часто моделируется как сеть из целлюлозы и гемицеллюлозы, заполненная пектином в открытых пространствах. Недавние исследования показали, что пектин также играет

структурную роль и часто его количество снижается за счет активных форм кислорода (АФК), вызванных стрессами, что приводит к разрыхлению клеточной стенки и расширению пор [Tenhaken, 2015]. Кроме того, гидроксильные радикалы в АФК могут вызвать расщепление полимеров ксиланоглюкана в клеточной стенке и вызвать ее разрыхление [Fry, 1998]. Многие металлические наночастицы нередко индуцируют АФК в корнях [Marslin et al., 2017], поэтому ослабление клеточной стенки, вызванное АФК, дает возможность проходить более крупным наночастицам. Другая возможность для поглощения больших наночастиц может быть из-за ран в корнях растений. Было обнаружено, что несколько участков корня, содержащих высокие концентрации НЧ CeO_2 , совпадали с областями повышенной утечки калия в корнях пшеницы. Предполагается, что крупные скопления НЧ CeO_2 образованы из-за корневых разрывов вместо типичного маршрута поглощения [Spielman-Sun et al., 2017].

Поверхностный заряд наночастиц является еще одним важным фактором для их поглощения. Положительно заряженные наночастицы, вероятно, будут притягиваться к отрицательно заряженным поверхностям корня из-за электростатического заряда, однако большинство из них, по-видимому, задерживаются на поверхности корня, а не проникают в ткани. После того, как проростки пшеницы подвергались воздействию одинаковой концентрации отрицательно заряженных, нейтральных и положительно заряженных НЧ CeO_2 в течение 34 ч, концентрация Се в побегах пшеницы была намного выше у проростков, подвергшихся воздействию нейтральных и отрицательно заряженных наночастиц [Spielman-Sun et al., 2017].

Условия окружающей среды, такие как сопутствующие органические и неорганические соединения, засоление почвы, засуха, уровни питательных веществ и другие факторы среды также влияют на поглощение наночастиц растениями [Nasir Khan et al., 2017]. Было обнаружено, что засоление почвы приводит к более высокому накоплению Се в листьях *Brassica napus* L. под влиянием НЧ CeO_2 в концентрации 100–1000 мг/кг в течение 40 дней [Rossi et al., 2016]. Далее авторы показали, что корни растений образуют ламеллы суберина в эндодермальных

клетках при формировании корневых апопластических барьеров для снижения поглощения НЧ CeO_2 [Rossi et al., 2017a]. Совместное воздействие солевого стресса и НЧ CeO_2 приводило к исчезновению прерывистых апопластических барьеров корня, образованных в области верхушки корня при воздействии только НЧ CeO_2 . Такая анатомическая корректировка не является уникальной для солевого стресса и наночастиц. Совместное воздействие Cd в концентрации 1 мг/кг и НЧ CeO_2 в концентрации до 500 мг/кг на растения сои (*Glycine max*) приводит к значительному увеличению накопления Се в корнях и листьях [Rossi et al., 2017b]. Это исследование также показало, что присутствие Cd изменило распределение Се в растениях, значительно увеличив его концентрацию в корнях и старых листьях и значительно уменьшило концентрацию Се в молодых листьях сои. Предполагается, что присутствие Cd затрудняло транспортировку Се от корней к побегам. Другие исследования также показали, что Cd увеличивал накопление наночастиц TiO_2 в листьях риса и снижал содержание Ti в корнях [Ji et al., 2017], а повышение концентрации бора в почве снижало накопление Се в корнях и стеблях подсолнечника (*Helianthus annuus* L.) [Tassi et al., 2017].

В дополнение к сопутствующим загрязнителям окружающей среды во взаимодействиях наночастиц и растений постепенно признается важность микробного сообщества в ризосфере. Обнаружено, что колонизация почвы микоризой уменьшала накопление Ag в корнях и листьях томатов (*Lycopersicon esculentum*), подвергшихся воздействию различных концентраций НЧ Ag размером 2 нм, но оказывала ограниченное влияние на накопление Ag в тканях растений, подвергшихся воздействию НЧ Ag размером 15 нм [Noori et al., 2017]. Внесение грибной микоризы в почву с различными концентрациями наночастиц ZnO значительно снижало накопление Zn в корнях и побегах кукурузы [Wang F. et al., 2016]. В другом исследовании показано, что первоначальная стерилизация почвы значительно изменила поглощение CeO_2 растениями сои. Гранулометрический состав почвы, где обитают микроорганизмы, может значительно определять степень поглощения наночастиц растениями, влияя на распределение и фракционирование НЧ CeO_2 [Stowers et al., 2018]. Также было

показано, что разница во влажности почвы вызывает накопление разного количества металлов в тканях растений [Cao et al., 2018], что усложняет процесс прогнозирования накопления наночастиц в растениях.

Известно, что наночастицы металлов и их оксидов обладают высоким потенциалом к миграции в почвах [Duester et al., 2011 ; Fang et al., 2009 ; Liang et al., 2013]. В опытах с наночастицами ZnO показано, что в чистом кварцевом песке НЧ ZnO были очень мобильны, особенно при низких концентрациях наночастиц (34 мг/л), при увеличении концентрации раствора их мобильность уменьшалась [Sun et al., 2015]. В то же время при низкой концентрации наночастиц в почве они были почти полностью неподвижны и их подвижность увеличивалась с увеличением концентрации. Показано, что довольно инертные НЧ TiO₂ могут мигрировать в почвах на расстояния до 3–7 м в глубину [Fang et al., 2009]. НЧ TiO₂ были более подвижны в опытах с низкой ионной силой раствора с нейтральной и щелочной средой. При увеличении ионной силы, а также при низких значениях pH аккумуляция наночастиц существенно увеличивалась [Fang et al., 2013]. Опыты с наночастицами железа показали, что они практически неподвижны даже в песчаных пористых средах [Tiraferrri et al., 2009].

К. Virbaum с соавторами изучали поглощение растениями НЧ CeO₂, которые вносились в виде аэрозолей и суспензий. Уже во втором поколении растений на загрязненные почвы в листьях не обнаруживался церий, что позволило сделать вывод о том, что биологические барьеры растений более устойчивы к наночастицам, чем у млекопитающих [Virbaum et al., 2010].

Проводились исследования по влиянию наночастиц на растения в зависимости от свойств почв. Отмечены токсические эффекты, связанные с более интенсивным накоплением элементов в организмах при их поступлении их в наноформе, чем при ионном транспорте. В связи с этим разрабатываются подходы по фиторемедиации почв, загрязненных высокодисперсными материалами [Asztemborska et al., 2015 a ; Cota-Ruiz et al., 2018].

Известно, что цинк является важным элементом для растений, но некоторые почвы являются Zn-дефицитными или имеют низкую биологическую доступность

Zn [Пейве, 1961]. Проводились исследования с целью изучения возможности использования НЧ ZnO для повышения обеспеченности Zn растений [Watson et al., 2015]. В кислых почвах НЧ ZnO вызвали дозозависимую фитотоксичность, наблюдалось ингибирование роста корней пшеницы, а на щелочной почве фитотоксичность была смягчена, хотя поглощение Zn из наночастиц ZnO привело к удвоению содержания Zn по сравнению с контрольными растениями. Эти результаты показывают, что при использовании НЧ ZnO в качестве удобрения для уменьшения фитотоксичности должны учитываться свойства почв.

В целом, значительную роль в задержании наночастиц в почвах играет механическая поглотительная способность, которая зависит от гранулометрического состава, влажности почв в момент поступления наночастиц и количества органического вещества. Чем менее инертны наночастицы, тем быстрее они накапливают поверхностный заряд, что приводит к уменьшению их подвижности. По мере увеличения поверхностного заряда наночастиц все большая роль в их динамике отводится ионной силе раствора и катионному составу.

Таким образом, металлические наночастицы растворяются в ризосфере растений, а степень растворения и вклад растворенных ионов в общее количество металлов в тканях растений варьируют в зависимости от физико-химических свойств наночастиц и видов растений. Значительным прогрессом является признание сильного влияния широкого спектра факторов окружающей среды на поглощение наночастиц растениями. Эти факторы включают в себя гранулометрический состав и органические вещества почвы, сопутствующие загрязнители окружающей среды и микробные сообщества в ризосфере растений. Недавние исследования показывают, что поглощение наночастиц растениями в полевых условиях может существенно отличаться от того, что наблюдается в хорошо контролируемых лабораторных условиях [Ma, Yan, 2018]. Следовательно, прямая экстраполяция результатов поглощения наночастиц растениями из лабораторных условий в полевые требует крайней осторожности.

1.4 Фиторемедиация наночастиц на основе металлов

Многочисленные пути проникновения наночастиц в растения могут привести к их биоаккумуляции, интенсивность которой определяется типом наночастиц, видами растений и средой культивирования [Priester et al., 2012 ; Morales et al., 2013 ; Hernandez-Viezcas et al., 2013 ; Mukherjee et al., 2014a]. Многие из наночастиц, используемых в сельском хозяйстве, представляют собой наноформы на основе металлов [Hernández-Hernández et al., 2018]. В некоторых исследованиях продемонстрирована способность растений накапливать наночастицы или соответствующие ионы (таблица 1).

Большинство проведенных исследований включало анализ содержания металлического компонента наночастиц в тканях растений без различия между наночастицами и растворенными ионами. В любом случае, подобный анализ очень важен, особенно в контексте качества растительных продуктов для использования в пищу [Gardea-Torresdey et al., 2014].

Показано, что церий (из НЧ CeO_2) поглощается корнями сои, однако не было обнаружено перемещения металла в надземную часть растений [Priester et al., 2012]. С другой стороны, цинк (из НЧ ZnO), поглощенный растениями, перемещался и накапливался в стеблях и листьях, более того, концентрация цинка была выше в надземной части, чем в корнях. Концентрация обоих металлов в соответствующих частях растений была выше при воздействии более высоких доз наночастиц (10 и 50 г/кг НЧ ZnO ; 50–100 г/кг НЧ CeO_2) по сравнению с самой низкой дозой (5 и 10 г/кг соответственно для НЧ ZnO и НЧ CeO_2). В другом исследовании авторы наблюдали значительные различия в скорости перемещения металлических компонентов наночастиц (Ag , Co , Ni , CeO_2 , Fe_3O_4 , SnO_2 , TiO_2) в растениях томата, культивируемых в почве с торфом (1:4 по объему): Ag накапливается в стеблях, листьях и плодах, Co – в стеблях и листьях, Fe – в плодах и Ni – в стеблях и плодах, при этом не наблюдалось накопления Ce и Sn [Vittori Antisari et al., 2015].

Таблица 1 – Результаты некоторых исследований, показывающих фиторемедиационный потенциал растений из-за их способности накапливать наночастицы или высвобождаемые ионы (за основу приняты данные [Cota-Ruiz et al., 2018])

Виды растений	Вид НЧ	Концентрация НЧ	Время воздействия НЧ	Концентрация в листьях (мг/кг ткани)	Концентрация в стебле (мг/кг ткани)	Концентрация в корне (мг/кг ткани)	Среда культивирования	Ссылка
Огурец (<i>Cucumis sativus</i> L.)	ZnO	800 мг/кг	53 дня	2150	262,2	563,9	почва	Zhao et al., 2013
	CeO ₂	800 мг/кг		551,2	9,9	2,69		
Кукуруза (<i>Zea mays</i> L.)	ZnO	800 мг/кг	84 дня	183	300	1073	почва	Zhao et al., 2015
	CeO ₂	800 мг/кг		1,09	2,81	395,9		
Редька (<i>Raphanus sativus</i> L.)	CeO	10 мг/л	5 дней	–	0,15	12	гидропоника	Zhang et al., 2017
Салат (<i>Lactuca sativa</i> L.)	ZnO	100 мг/кг	7 недель	23	–	–	почва	Xu et al., 2017
Соя (<i>Glycine max</i> (L.) Merr.)	CeO ₂	500 мг/кг	30 дней	2,5	700	–	почва	Rossi et al., 2017b
Душица (<i>Origanum vulgare</i> L.)	Cu	50 мг/кг	60 дней	22	23	50	почва	Du et al., 2018
Бasilik (<i>Ocimum basilicum</i> L.)	Ag	80 мг/кг	4 недели	1,4	2,1	5,8	почва	Antisari et al., 2018
	Co	80 мг/кг		3,3	2,8	71,4		
	Ni	80 мг/кг		3,8	0,6	27,3		

Исследования поглощения наночастиц проводились, в основном, на гидропонных культурах, где их поведение и биодоступность не искажались под воздействием состава почвы. Известно, что скорость поглощения наночастиц растениями в гидропонной культуральной среде значительно выше, чем у культивируемых в почвах [Ma et al., 2015].

Наночастицы оксида цинка и серебра широко использовались для оценки взаимодействий наночастиц и растений. Например, растения сои, культивируемые в почве с внесением НЧ ZnO 500 мг/кг, фиксировали азот таким же образом, что и контрольные, хотя и с некоторым ухудшением состояния листьев [Priester et al., 2017]. При воздействии НЧ ZnO в концентрации до 750 мг/кг на растения люцерны (*Medicago sativa*) обнаружена способность растений к накоплению Zn во всех тканях и клубеньках, а также выявлена меньшая токсичность наночастиц по сравнению с ZnCl₂ [Bandyopadhyay et al., 2015].

Наночастицы на основе оксида церия показали себя очень стабильными, растения накапливали Ce в основном в виде наночастиц. Воздействие НЧ CeO₂ в концентрации 4000 мг/кг на растения мескита (*Prosopis juliflora-velutina*) не вызывало явных признаков токсичности, концентрация Ce в корнях составляла около 3600 мг/кг сухого веса, большинство из них в виде наночастиц [Hernandez-Viezcas et al., 2016]. Растения сои под воздействием НЧ CeO₂ 500 мг/кг почвы (при наличии Cd 1 мг/кг почвы) накапливали до 3,5 мг Ce/кг сухих листьев [Rossi et al., 2017b]. Стоит отметить, что присутствие дополнительного загрязнителя увеличивало поглощение и транслокацию НЧ CeO₂, а наночастицы не увеличивали токсичность Cd в растениях.

Некоторые исследователи изучали концентрацию наночастиц TiO₂ в тканях растений. НЧ TiO₂ были обнаружены в растениях риса с использованием нескольких аналитических методов [Deng et al., 2017]. В условиях гидропоники НЧ TiO₂ даже при 4000 мг/л стимулировали рост побегов огурца. Авторы также показали, что огурец поглощал и перемещал наночастицы TiO₂ [Servin et al., 2012]. Растения салата (*Lactuca sativa* L.) при выращивании на гидропонике под воздействием НЧ TiO₂ в концентрации 1000 мг/л, накапливали наночастицы до

99 мг/кг ткани [Larue et al., 2016]. Обнаружено, что при культивировании базилика (*Ocimum basilicum*) в почве с внесением НЧ TiO_2 в концентрации 750 мг/кг в побегах накапливалось около 30 мг/кг титана [Tan et al., 2017]. У всех вышеперечисленных растений не наблюдалось явной токсичности, что свидетельствует о том, что эти растения потенциально могут удалять TiO_2 из почвы.

Культивируемые в почве растения могут подвергаться воздействию наночастиц не только через корни, но и через семена (при обработке семян) или через листья (при обработке удобрениями на основе наночастиц или средствами защиты растений). Работы по изучению внекорневого воздействия наночастиц на растения довольно редки. Исследования подтвердили накопление НЧ Ag [Larue et al., 2014b] и НЧ TiO_2 в листьях салата (*Lactuca sativa*) [Larue et al., 2014a], НЧ Ag в листьях и плодах огурца (*Cucumis sativus* L.) [Shams et al., 2013] и НЧ Au в листьях рапса (*Brassica juncea*) [Arora et al., 2012].

Таким образом, результаты исследований различных авторов показали, что растения способны поглощать наночастицы металлов или соответствующие ионы. Для максимальной утилизации ВДМ при помощи растений необходимы дополнительные исследования по выявлению наночастиц, нетоксичных в высоких дозах, а также растений, устойчивых к высоким концентрациям наноматериалов.

1.5 Высокодисперсные металлургические отходы

Большое внимание к биологическому воздействию высокодисперсных материалов на растения связано с ростом применения и производства наноматериалов, а также накоплением техногенных отходов металлургической промышленности. При технологических процессах в металлургии образуется большое количество твердых отходов, уже накоплено ~500 млн. тонн шлаков и ежегодно прибавляется примерно 80 млн. тонн. Кроме шлаков ежегодно образуется около 1 млн. тонн шламов, которые содержат большое количество железа (ок. 50 %) [Большина, 2012]. Проблема загрязнения окружающей среды на

территории РФ в результате накопления большого объема разнообразных отходов металлургии требует разработки современных технологий их утилизации, в том числе с использованием биоконверсии.

Основную массу металлургических шлаков составляют доменные шлаки (при получении 1 т чугуна образуется 0,4–0,65 т шлака). В сталеплавильном производстве шлаков образуется в 2 раза меньше [Большина, 2012]. Все металлургические шлаки содержат, помимо железа, значительные количества соединений фосфора и оксида кальция (CaO), а также другие элементы, используемые в сельском хозяйстве в качестве удобрений [Abdelhak et al., 2012; Chand et al., 2016]. В Индии предпринимались попытки использовать конвертерный шлак (LD) для химической мелиорации кислых почв на рисовых полях и чайных плантациях [Basu et al., 2002]. Экспериментальные работы с использованием измельченного шлака LD также проводились и при выращивании других сельскохозяйственных культур – томата, картофеля, лука, шпината и пшеницы [Maslehuddin et al., 2003].

Использование доменного шлака (BF) в качестве комплексного удобрения позволяет уменьшить количество стандартных удобрений, скорректировать кислотность почвы и внести недорогой источник железа для профилактики хлороза в посевах на железodefицитных почвах [Maghchiche et al., 2012]. Был сделан вывод о том, что шлаки BF являются наиболее эффективными отходами, применяемыми в качестве источников Si для растений риса [Haynes et al., 2013].

Стальной шлак во всем мире успешно используется в качестве улучшающей добавки для восстановления почв, загрязненных тяжелыми металлами. Это является не только экономически выгодным решением для сельского хозяйства, но также способствует переработке отходов в сталелитейной и металлургической промышленности [Zhou et al., 2014 ; Gu et al., 2011]. Так, добавление стального шлака снижало биодоступность тяжелых металлов в почве (Cd, Cu и Zn) и значительно снижало поглощение и накопление этих металлов в тканях риса [Ning et al., 2016b]. Шлак в форме порошка более выраженно повышал pH и обладал большей адсорбцией, что привело к иммобилизации тяжелых металлов в

почве *in situ* и более высокому содержанию кремния в растениях, что обусловило детоксикацию Cd, Cu и Zn в тканях риса. Также этот шлак при низких концентрациях значительно увеличивал рост растений риса, но ограничивал его при высоких дозировках. Добавление стального шлака в гранулированной форме было менее эффективным.

В другом эксперименте обнаружено, что применение стального шлака значительно уменьшало содержание Cd в зерне риса [Ning et al., 2016a]. Увеличение доступности кремния в почве, вызванное применением шлака, способствовало как меньшему накоплению Cd в побегах риса или рисовом зерне, так и уменьшению фитотоксичности Cd. Это снижение связано не только с иммобилизацией Cd в почве, вызванной повышением pH, но и с тем, что кремний снизил поглощение и транспорт Cd в побегах риса путем совместного осаждения металлов с силикатами в стенках клеток корня [Zhang et al., 2008 ; Song et al., 2009]. Применение стального шлака также увеличило урожайность зерна риса и концентрацию Si в рисовой соломе.

Особое место среди высокодисперсных соединений занимают шламы металлургических производств, содержащих соединения различных металлов. Основная масса шлама образуется в процессе улавливания и осаждения технических и аспирационных выбросов пыли. Шламы содержат ценные компоненты (прежде всего железо), утилизация которых экономически оправданна. Кроме того, при полном использовании шламов решаются вопросы охраны окружающей среды, так как хранение шламов в отвалах наносит вред природе – занимают земельные площади, происходит выветривание пыли, загрязняются атмосфера, почва, реки и водоемы. Содержащиеся в шламах тяжелые металлы, в силу их цитотоксического, мутагенного и канцерогенного действия, считаются главными загрязнителями окружающей среды [Лянгузова, 2005]. В то же время присутствие в составе шлама микроэлементов – железа, цинка и меди – делает перспективным его использование в растениеводстве в качестве источника микроэлементов в высокодисперсной форме.

В исследованиях А. А. Гусева с соавторами использовали высокодисперсный отход металлургического производства – шлам газоочистки доменного цеха ПАО «Северсталь» с содержанием железа общего 38,4 % масс, при этом наибольшей концентрацией из тяжелых металлов был представлен цинк – 8,3 % масс. Показано, что металлургический шлам в дозах 0,5 т/га и 2 т/га стимулировал фотосинтетическую продуктивность растений и повышал урожайность рапса ярового, льна посевного и свеклы сахарной [Гусев и др., 2015].

Показано, что при внесении в среду шлама № ДП ЗШН-2, к-2, производства ПАО «Северсталь» более чем на 30 % увеличивалась энергия прорастания семян подсолнечника. Наиболее существенно влияние шлама в питательной среде сказалось на длине и массе вегетативных органов – при концентрации шлама 10 % длина корня увеличилась в 5 раз, а длина стебля в 2,5 раза по сравнению с контролем [Кузнецов и др., 2013]. В то же время установлено влияние этого шлама на состояние антиоксидантной системы растений ржи. Показано, что растения удовлетворительно переносят внесение в субстрат шлама металлургического производства в узком диапазоне концентраций (0,1 %) [Гусев и др., 2014].

В экспериментах Томских исследователей изучалось влияние высокодисперсных металлургических отходов из шламонакопителей Череповецкого металлургического комбината на морфологические и физиолого-биохимические параметры сельскохозяйственных культур в начальные стадии онтогенеза. Выраженность биохимических и морфологических изменений у исследуемых растений под воздействием высокодисперсных шламовых отходов металлургии зависела от способа выращивания (на водной среде или почве), от стадии онтогенеза и вида растений. Исследование 15 видов растений показало видоспецифичность биологических эффектов при воздействии шламов [Астафурова и др., 2015а, 2015б].

Разные фракции шлама оказывали различное влияние на рост и развитие зернобобовых культур (горох, соя, фасоль) на начальных этапах онтогенеза. Выявлено различие в биоэффектах при выращивании проростков зернобобовых

культур в зависимости от среды культивирования: на водной среде обнаружено больше положительных эффектов по сравнению с почвенными культурами. Среди изученных видов наиболее отзывчивым был горох, наименее отзывчивой – соя. В водной культуре добавление шлама в концентрациях 1 % и 10 % оказывало стимулирующее влияние на проростки гороха и фасоли. В почвенной культуре установлено стимулирующее влияние низкой концентрации шлама на проростки гороха, в то время как 10 %-ный шлам угнетал рост проростков гороха и фасоли. Следовательно, одним из способов биоконверсии и рециклинга высокодисперсных металлургических шламов может являться использование их в качестве стимуляторов роста зернобобовых культур, причем наиболее целесообразным является замачивание семян в водных суспензиях шламов [Михайлова и др., 2013].

При изучении влияния этого шлама на морфометрические и биохимические показатели растений *Avena sativa* L. на ранних этапах развития показано, что добавление металлургического шлама в водную и почвенную среду в концентрациях 1 % и 10 % стимулирует рост овса, наибольший стимулирующий эффект был установлен для 1 %-го шлама – сырая масса корней увеличилась на 61–64 % [Михайлова и др., 2014].

Установлено влияние доменного шлама Череповецкого металлургического комбината на изменения количества пролина в листьях фасоли (*Phaseolus vulgaris* L.), овса (*Avena sativa* L.) и огурца (*Cucumis sativus* L.), выращенных в почве с добавлением различных фракций шлама. Показано, что уровень накопления пролина можно использовать в качестве стресс-маркера, позволяющего выявить видоспецифичность действия шламов на растения [Зибарева и др., 2013].

Изучено влияние высокодисперсных шламовых отходов металлургии (Череповецкого металлургического комбината) в виде водных суспензий шлама на рост и развитие томата (*Lycopersicon esculentum* Mill). Влияние шлама на растения зависело от возраста растений и концентрации отходов. На начальных стадиях онтогенеза при внесении шлама в культивационную среду в

концентрации 1 и 10 % тормозился рост как надземной части, так и корневой системы томата. Обработка корневой системы 40-дневной рассады томата шламом (концентрации 1, 10 и 20 %) в течение 3-х дней отрицательно влияла на развитие вегетативных и генеративных органов, следовательно, использовать культивационные среды и почвы с добавлением высокодисперсных металлургических шламов при проращивании семян и выращивании рассады томатов авторы не рекомендуют. Дополнительного исследования требует предположение о возможном распространении этого вывода на другие пасленовые, в том числе – на картофель [Сучкова и др., 2013].

В исследованиях О. В. Захаровой установлено, что металлургический шлам газоочистки доменного цеха ОАО «Северсталь» с высоким содержанием железа (85,6 % масс) и цинка (8,3 % масс) при нормах внесения 0,5 т/га и 2 т/га стимулирует фотосинтетическую активность растений, а также повышает их урожайность: рапса при 2 т/га на 146 %, свеклы при дозе 0,5 т/га на 84 %, льна при 0,5 т/га на 171 %. Экспериментально установлена пороговая концентрация, составляющая 4 т/га, при которой отмечено подавление исследуемых показателей. Анализ содержания регламентируемых компонентов шлама в органах растений показал некоторое превышение ПДК по меди и цинку, максимально в группе 4 т/га, а содержание металлов в почвах опытных участков находилось в пределах ПДК [Захарова, 2017].

Различными авторами разрабатываются регламенты по целевому использованию техногенных отходов металлургических комбинатов в качестве компонентов субстратов для выращивания сельскохозяйственных культур, но в современной научной литературе недостаточно сведений об экологически безопасных методах биоконверсии шламов, содержащих большое количество высокодисперсных компонентов.

Таким образом, несмотря на большое количество данных о влиянии наночастиц на растения, не выясненными остается множество вопросов. Известно, что реакция растений на воздействие варьирует в зависимости от физико-химических свойств, способа получения, размеров и структуры

наночастиц, применяемой дозы и условий эксперимента, а также видовых и возрастных особенностей растений [Chichiriccò, Poma, 2015]. Но до настоящего времени исследования, в основном, касались острой токсичности (кратковременной, высокой дозы) наночастиц на уровне отдельных видов растений и в контролируемых лабораторных условиях. Неоднозначность полученных лабораторных результатов при испытании того или иного вида наночастиц требует более детального исследования данной проблемы с постановкой полевых опытов. Недостаточно исследований по воздействию техногенных высокодисперсных материалов на продукционный процесс растений. Противоречивые данные о количественных параметрах аккумуляции наноразмерных фракций металлургических отходов в тканях растений лимитируют возможность их дальнейшего использования в сельском хозяйстве.

Некоторые из перечисленных вопросов будут рассмотрены в данной работе.

2 Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Растительные тест-объекты

В качестве тестовых организмов были выбраны сельскохозяйственные культуры, при выращивании которых имеется потенциальная опасность поступления токсичных компонентов непосредственно в пищу человека и животных:

1. *Пшеница мягкая яровая* сорт Новосибирская 29 – однолетнее растение ярового типа, вид *Triticum aestivum* L., разновидность *lutescens*, род *Triticum* L., семейство *Poaceae* Barnhart.;

2. *Амарант метельчатый* сорт Чергинский – однолетнее растение ярового типа, вид *Amaranthus cruentus* L., род *Amaranthus* L., семейство *Amaranthaceae* Juss.;

3. *Огурец* посевной сорт Маша – *Cucumis sativus* L., род *Cucumis* L., семейство *Cucurbitaceae* Juss.

2.1.2 Характеристика наночастиц

Наночастицы изготовили в лаборатории новых материалов и перспективных технологий СФТИ ТГУ (г. Томск) методом лазерной абляции в дистиллированной воде [Светличный и др., 2009]:

1) наночастицы металлического никеля сферической формы получали из брусков никеля 99,95 масс. % чистоты марки Ni 3N5 («Гирмет», Россия), диаметр частиц составлял от 2 до 12 нм со средним размером $\Delta_{50} = 5 \pm 1$ нм.

2) Наночастицы металлической платины сферической формы получали из брусков платины высокой степени чистоты (99,97 %), диаметр частиц составлял

от 1,5 до 25 нм со средним размером $\Delta_{50} = 5 \pm 1$ нм и удельной поверхностью 30 м²/г.

3) Суспензию НЧ ZnO получали из макроформы ZnO, средний размер наночастиц составлял 20 нм.

Необходимые концентрации дисперсионных систем НЧ Ni, Pt и ZnO получали разведением исходных дисперсионных сред дистиллированной водой и последующей 45-минутной обработкой ультразвуком с частотой 35 кГц в ультразвуковой ванне («Сапфир» 5,7/1 ТТЦ, Россия).

2.1.3 Характеристика высокодисперсных шламовых отходов

В эксперименте использовались доменные шламы из шламонакопителей Череповецкого металлургического комбината (ПАО «Северсталь») (шламы черной металлургии).

Физико-химические исследования образца металлургического шлама проведены сотрудниками лаборатории новых материалов и перспективных технологий СФТИ ТГУ (г. Томск) и Томского регионального центра коллективного пользования ТГУ.

Исследования элементного состава шламов проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре SHIMADZU XRF 1800 в соответствии с методикой измерений СТО ТГУ 044–2009 «Элементный состав твердых материалов и нанопорошков. Методика анализа рентгенофлуоресцентным методом и правила пробоподготовки».

Исследованный шлам имел в своем составе следующие элементы:

Железо – от 40 до 55 масс. %

Кремний – около 8 масс. %

Кальций – более 4 масс. %

Цинк – более 4 масс. %

Алюминий – более 2 масс. %

Сера – более 2 масс. %

Содержание остальных элементов в шламе – менее 1 масс. %.

Данные химические элементы содержались в шламе в виде различных соединений – оксидов, сульфидов и т.д. Так, основной элемент – железо, содержался в виде оксида Fe_2O_3 . Так же в виде оксидов содержались кремний (SiO_2), алюминий (Al_2O_3) и цинк (ZnO). Кальций содержался как в виде оксидов, так и в виде сульфидов (CaO , CaO_2 , CaSO_4). При пересчете на оксиды содержание оксида железа составляло около 60 %.

Размер частиц (гранулометрический состав) измеряли при помощи анализатора Mastersizer 2000 Malvern Instruments. Измерения проводились в соответствии с Международным стандартом ISO13320:2009 «Гранулометрический анализ – метод лазерной дифракции». Удельная площадь поверхности – методом многоточечного БЭТ с использованием анализатора удельной поверхности Tristar 3020 (МВИ № 224.0078/01.00258/2010).

Проведенные исследования позволили установить, что доменные шламы Череповецкого металлургического комбината содержат нанодисперсии, частицы размером менее 1 мкм присутствуют в шламе в объеме до 1,5 %, а при фракционировании для исследования их объем достигал 15 %. Методом электронной микроскопии в пробах обнаружены частицы размером до 50 нм. Доменные шламы содержали тяжелые металлы – количество цинка в исходном шламе – более 4 масс. %, а после фракционирования – около 20 %.

Проведенное центром биотестирования безопасности нанотехнологий и наноматериалов «Биотест-Нано» Томского государственного университета (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.22НН07 от 16.02.2010 г.) исследование культивационной среды, содержащей 10 % высокодисперсного шлама металлургии в референтной почве, по совокупности экологических характеристик: стабильность и токсичность – исследуемое вещество отнесено к III-му классу в соответствии с Приказом МПР России от 15 июня 2001 года № 511– «умеренно опасное вещество».

2.2 Методы проведения исследований

Исследования морфологических и физиолого-биохимических показателей растений при воздействии наночастиц выполнены в период 2011–2018 гг. на базе лаборатории физиологии и биотехнологии растений Сибирского ботанического сада (СибБС) ТГУ.

2.2.1 Схема лабораторных экспериментов

Культивирование проростков пшеницы в сосудах

В лабораторных исследованиях использовали семена мягкой яровой пшеницы (*Triticum aestivum* L.), сорта Новосибирская 29, всхожесть которых была определена по ГОСТ 12038-84 и составляла не менее 95 %. Откалиброванные семена предварительно проращивали в течение 2–3 сут (до появления корешков) в одноразовых пластмассовых чашках Петри с двумя слоями увлажненной фильтровальной бумаги, для опытных вариантов использовали суспензии наночастиц Pt ($\Delta_{50}=5$ нм) и Ni ($\Delta_{50}=5$ нм), в контрольном варианте – дистиллированную воду. Опыты проводили либо с суспензиями НЧ Pt и Ni в концентрации 10 мг/л, либо в интервале концентраций 0,01, 0,1, 1 и 10 мг/л. Проросшие семена переносили в сосуды для выращивания объемом 500 мл. В водных культурах растения выращивали на дисперсионной среде, содержащей наночастицы Pt и Ni, в почвенных культурах – в грунте «Гарант» для выращивания рассады, содержащем на 100 г почвы: азота 30-50 мг, фосфора – 70 мг, калия 80-100 мг, pH 6,5, комплекс микроэлементов и гуминовые стимуляторы роста. Почвенные культуры в течение выращивания поливали суспензиями наночастиц Pt и Ni в концентрации 10 мг/л, в конечном итоге объем растворов составлял 500 мл. В связи с агрегацией наночастиц и снижением их концентрации в свободной форме, для водных культур производили ежедневную замену всех дисперсионных систем в сосудах. Растения выращивали в климатической камере (Lab-Line, Польша) при 12-часовом фотопериоде, при постоянной температуре

23–24° С и освещенности 60 Вт/м² до 10-дневного возраста. В каждом сосуде было 25 растений, эксперимент был сделан в четырех повторностях.

Морфометрические параметры оценивали по длине корневой системы, длине проростков, массе корневой и надземной частей растений. Определение сырой массы проводили стандартным весовым методом.

Оценка острой токсичности высокодисперсных металлургических отходов методом фитотестирования в планшетах

Модифицированная методика основана на «Методике измерений биологической активности гуминовых веществ методом фитотестирования, ФР.1.31.2012.11560» [2012] и «ГОСТ 12038-84 Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести» [1984], а также согласована с методикой «PHYTOTOXKIT: Seed germination and early growth microbiotest with higher plants: Standard operational procedure, MicroBioTest Inc., Belgium» [2008], разработанной в рамках нормативной документации OESD/ISO.

Данная методика позволяет проанализировать как прямое (наблюдение за прорастанием семян на увлажненной подложке из фильтровальной бумаги), так и опосредованное (наблюдение за прорастанием семян на референтной почве) действие анализируемых веществ.

В качестве тест-организмов использовались семена огурца (*Cucumis sativus* L.) сорт Маша. Носителем высокодисперсных компонентов металлургических отходов в исследуемой дисперсионной системе являлась дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72. В экспериментах по оценке прямого действия высокодисперсных металлургических отходов (ВМО) при выращивании на водном растворе нижняя камера планшета заполнялась тонким слоем поролона, на который укладывали два слоя фильтровальной бумаги. Затем наполняли шприц водной суспензией шламовых отходов (20 мл) различной концентрации и рассеивали ее по всей поверхности фильтровальной бумаги до полного увлажнения последней.

В экспериментах по оценке опосредованного действия ВМО на растения (выращивание на почве) нижняя камера тестовой стороны планшета заполнялась

тонким слоем референтной почвы (по ГОСТ Р ИСО 22030-2009), на который укладывали два слоя фильтровальной бумаги. Помещаемый в каждый планшет объем почвы составлял 90 см^3 . Состав почвы – 70 % песка, 10 % торфа, 20 % каолина, pH среды – 7. Объемное отношение вода/почва определено на уровне 0,39, то есть 35 мл дистиллированной воды добавляли к 90 см^3 почвы для достижения 100 % насыщения. Исследуемые шламовые отходы вносили шприцем в виде растворов различной концентрации в объеме 35 мл, в контрольном варианте добавляли 35 мл дистиллированной воды.

На верхнюю часть фильтровальной бумаги, на расстоянии около 1 см от середины выступа тестовой пластины планшета помещали 10 семян в один ряд на равном расстоянии друг от друга и закрывали планшет, приклеивали этикетку с указанием концентрации отходов (рисунок 1). Первые сутки планшеты располагали горизонтально для лучшего пропитывания фильтровальной бумаги, далее – вертикально, поместив их в картонные держатели.



Контроль

Шлам 10 %

Рисунок 1 – Семена огурца через 4 дня после закладки опыта при выращивании в планшетах на водной среде, содержащей высокодисперсные шламовые отходы металлургии

Приготовленные планшеты помещали в термостат ТСО-1/80 СПУ (Россия), энергию прорастания семян определяли на 3 сутки, всхожесть на 7 сутки, температура проращивания – 25° С (по ГОСТ 12038-84).

В конце инкубационного периода делали цифровые снимки тестовых пластин, в которых проросшие растения видны под прозрачной крышкой, затем определяли морфометрические параметры путем обработки изображений в программе Image Tools Version 2.01 Alpha. Весовые параметры определяли после открывания планшетов на весах с точностью до третьего знака. Для каждого параметра при каждой концентрации исследуемых образцов высокодисперсных металлургических отходов вычисляли индекс токсичности по формуле:

$$I = ((X_k - X_{оп}) : X_k) \times 100 \%, \quad (1)$$

где I – индекс токсичности,

X_k – среднее значение параметра в контрольном варианте,

$X_{оп}$ – среднее значение параметра в опытном варианте.

Эффект ингибирования (токсический фитозффект) ВМО наблюдали при снижении энергии прорастания и/или длины корней и/или ростков проросших семян на 20 % и более относительно контроля. Эффект стимуляции наблюдали при увеличении энергии прорастания и/или длины корней и/или ростков проросших семян на 20 % и более относительно контроля [Обоснование класса ..., 2008].

*Оценка экологической безопасности применения высокодисперсных
металлосодержащих отходов при культивировании растений огурца в почве
в лабораторных условиях*

В лабораторных экспериментах семена огурца (*Cucumis sativus* L.) сорт Маша, высевали в сосуды для выращивания объемом 500 мл, масса почвы 400 г. Состав почвы для выращивания растений: 70% песка, 30% торфа, рН среды – 7. Исходный образец шлама Череповецкого металлургического комбината вносили в сухом виде непосредственно в почву перед посевом семян в концентрации 10 %. В контрольные сосуды (с почвой без ВМО) и в сосуды с содержанием в почве

ВМО добавляли по 80 мл дистиллированной воды. На внешней стороне сосудов ставили маркировку.

Растения огурца выращивали в климатической камере LAB-LINE (Польша) (рисунок 2) при постоянной температуре 22–23 °С и освещенности 150 мкМ/м²с до 14 и 24-дневного возраста и выполняли запланированные измерения. В каждом сосуде развивалось по три растения, эксперимент был сделан в четырех повторностях. Уход за растениями в сосудах заключался в прореживании и поливе.



Рисунок 2 – Выращивание растений в климатической камере

В лабораторных исследованиях у растений измеряли высоту проростков и длину корня. Массу растений определяли на весах с точностью до третьего знака. Из весовых параметров определяли общую массу растений, массу листьев, стебля и корня.

2.2.2 Схема опыта в защищенном грунте

В качестве объекта исследования был использован огурец (*Cucumis sativus* L.), сорт Маша. Растения выращивали в теплице, расположенной на территории учебно-экспериментального участка СибБС ТГУ (г. Томск).

Использовали почвенный грунт следующего состава: дерновая почва, торф, вермикомпост, перегной (1:1:1:1). Почвогрунт размещали на стеллажах, площадь

делянок 1 м², каждый вариант опыта заложен в четырех повторностях. Количество почвы в каждом варианте – 50 кг. Перед посевом семян огурца в почвенный грунт опытных вариантов вносили суспензии наночастиц Pt ($\Delta_{50}=5$ нм) или ZnO ($\Delta_{50}=20$ нм) в концентрации 5 мг на 1 кг почвы. Второй раз почва была обработана суспензией наночастиц в той же концентрации через 45 дней после посева семян. Количество растений в каждом варианте составляло в начале эксперимента 10 штук, которые в ходе эксперимента брали для анализа, тем самым разреживая посева. К концу эксперимента перед сбором плодов осталось по 4 растения в каждой повторности.

В ходе эксперимента вели фенологические наблюдения, проводили в динамике морфометрические измерения (высота растений, масса и площадь листьев, плодов), биохимические исследования (содержание хлорофиллов и флавоноидов), изучали физиологические характеристики (чистую продуктивность фотосинтеза, интенсивность фотосинтеза, интенсивность транспирации). Урожайность плодов огурца в опыте оценивали через каждые 10 дней, начиная с возраста растений от 50 до 100 дней. Содержание цинка и платины в различных органах растений определяли у 20-дневных растений и в начале плодоношения, также в этот период анализировали аккумуляцию металлов в плодах.

2.2.3 Схема полевых экспериментов

Полевой опыт по выращиванию сельскохозяйственных культур был заложен в коллекционном питомнике лаборатории сельскохозяйственных растений, расположенном на территории Учебно-экспериментального участка СибБС ТГУ (г. Томск).

Согласно многолетним наблюдениям станций гидрометеорологической службы, климат Томской области резко континентальный, с влажным умеренно теплым летом и холодной снежной продолжительной зимой. Он характеризуется наличием поздних весенних и ранних осенних заморозков, ограничивающих и без того короткий период вегетации растений. Среднегодовая температура: 0,9 °С.

Средняя температура января: $-17,1$ °С, средняя температура июля: $+18,7$ °С. Продолжительность безморозного периода 86–148 дней. Сумма биологически активных температур воздуха выше 5 °С составляет 1378 °С. Положительной стороной климата является большая продолжительность солнечного сияния (1700–2000 ч.) и значительное количество солнечного тепла в виде суммарной радиации (до 100 н/кал/см в год) [Агроклиматические ..., 1975].

Для Томской области характерна неустойчивая погода и значительные колебания ее от года к году. Зимние месяцы, а также первый месяц весны (март) и последний месяц осени (ноябрь) являются холодными, апрель и октябрь – прохладными. Колебания средних температур зимних и летних месяцев незначительны и находятся в пределах 3 °С. Наоборот, весна и осень, характеризуются большой амплитудой колебаний среднемесячных температур, которые для весны равна $18,1$ °С, а для осени – $19,8$ °С [Кузнецов, 1971].

По количеству атмосферных осадков большая часть территории Томской области относится к зоне избыточного и достаточного увлажнения. Наибольшее месячное количество осадков приходится на июнь, июль, август, наименьшее – на февраль. На территории Томской области выпадает в среднем 400 – 500 мм, а местами – 550 мм осадков в год. Среднегодовая и среднемноголетняя относительная влажность воздуха составляет 74 % [Йогансен, 1971].

Период эксперимента характеризовался повышенным температурным режимом и недобором осадков в июне, прохладным и дождливым июлем и августом, с кратковременными в 1–2 дня жаркими периодами. Общее количество осадков за вегетационный период составило $314,7$ мм, что меньше средних многолетних значений на $5,3$ мм. Сумма биологически активных температур воздуха выше 5 °С составила $2473,9$ °С, выше 10 °С – 2024 °С [справочно-информационный портал «Погода и климат»].¹

Почва Учебно-экспериментального хозяйства (по данным анализа станции агрохимической службы «Томская») серая лесная, среднеподзоленная, по

¹ Погода и климат : справочно-информационный портал [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – [Б. м.], 2004–2016. – URL: <http://www.pogodaiklimat.ru> (дата обращения: 09.11.2016).

механическому составу среднесуглинистая. Обеспеченность почвы подвижными формами фосфора и калия – высокая. Содержание гумуса – 3,2 %, рН солевой вытяжки – 6,0.

Описание опыта

Предшественник – однолетние травы. Основную обработку почвы (вспашку) выполняли осенью на глубину 20–22 см. Предпосевная обработка почвы включала ранневесеннее боронование почвы зубowymi боронами. Перед посевом почву фрезеровали на глубину 8–10 см.

Полевые исследования проводились согласно методикам Б. А. Доспехова [1985]. Для каждой культуры были заложены делянки площадью 2 м² в 4-кратной повторности. Посев проводили в 1 декаде июня (03.06.). Перед посевом семена контрольных растений замачивали в дистиллированной воде в течение 12 часов. Семена опытных растений замачивали в суспензиях наночастиц Pt (Δ_{50} = 5 нм) и Ni (Δ_{50} = 5 нм) в концентрации 5 мг/л. Способы посева и нормы высева семян испытанных культур приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Способы и нормы посева полевых культур

Культура	Способ посева	Норма высева		Глубина заделки семян, см
		шт./м ²	г/ м ²	
Пшеница (<i>Triticum aestivum</i> L.)	Рядовой (междурядья 15 см)	600	25,0	2–3
Амарант (<i>Amaranthus cruentus</i> L.)	Широкорядный (междурядья 45 см)	320	0,30	0,5–1

В целях равномерной заделки семян применяли прикатывание почвы перед посевом и после. Через две недели после посева проведен подсчет полевой всхожести. У амаранта в фазе 2–3-х настоящих листьев проведено прореживание растений для создания оптимальной густоты стояния (30 шт/м²). Уход за посевом в течение вегетационного периода заключался в рыхлении междурядий и удалении сорняков. Выращивание культур проводилось без применения полива и пестицидов.

Обработка суспензиями наночастиц проводилась в несколько этапов в разные фазы развития растений (таблица 3). Опрыскивание и полив опытных растений суспензиями наночастиц проводились в сухую погоду в первой половине дня. Контрольные растения обрабатывались дистиллированной водой.

Таблица 3 – Периодичность обработки опытных растений сельскохозяйственных культур суспензиями наночастиц в течение вегетационного периода

Культура	Дата обработки	Концентрация растворов, мг/л		Фазы развития растений
		Pt	Ni	
Пшеница (<i>Triticum aestivum</i> L.)	18.06.	5	5	всходы
	24.06.	5	5	кущение
	08.07.	5	5	кущение
	19.07.	5	5	колошение
	08.08.	10	10	начало плодоношения
Амарант (<i>Amaranthus cruentus</i> L.)	18.06.	5	5	вегетация
	24.06.	5	5	вегетация
	08.07.	5	5	начало
	19.07.	5	5	бутонизации бутонизация

Фенологические наблюдения за растениями с целью определения основных фаз развития проводили с периодичностью 1 раз в 7–10 дней [Бейдеман, 1974]. Отмечали даты наступления следующих фенофаз: для амаранта – всходы, вегетативный рост, бутонизация, цветение, плодоношение; для пшеницы – всходы, кущение, колошение, цветение, плодоношение.

Оценка воздействия наночастиц на растения при выращивании в полевых условиях проводилась по алгоритму, изложенному в методических рекомендациях «Принципы и методы изучения ценологических популяций растений» [Злобин, 1989] и состояла из нескольких этапов. На первом этапе в прегенеративный период у растений измеряли основные размерные и весовые параметры, характеризующие общий габитус растений. На втором этапе в фазы максимальной готовности сырьевой части проводили оценку структуры урожая

культур. Набор параметров в данном случае определялся спецификой сырьевой части растений (зерно пшеницы, зеленая масса амаранта).

В ходе эксперимента изучали физиологические характеристики растений (содержание фотосинтетических пигментов, чистую продуктивность фотосинтеза, интенсивность фотосинтеза, интенсивность транспирации).

2.2.4 Физиолого-биохимические исследования

Определение чистой продуктивности фотосинтеза

Чистую продуктивность фотосинтеза определяли путем деления привеса биомассы урожая за определенный промежуток времени. Определяли сырую массу, сухую массу и суммарную площадь листьев на всем растении. Площадь листовой пластинки определяли по линейным размерам листа, умноженным на расчетный коэффициент (для пшеницы – 0,67) [Гродзинский А. М., Гродзинский Д. М., 1973]. Чистую продуктивность фотосинтеза рассчитывали по формуле Кидда, Веста и Брикса [Гродзинский А. М., Гродзинский Д. М., 1973].

$$\text{ЧПФ} = 2 \times (P_2 - P_1) : (S_1 + S_2) \times t, \quad (2)$$

где ЧПФ – чистая продуктивность фотосинтеза (г/м² в сутки),

P₁ – сухая масса листьев в первый срок,

P₂ – сухая масса листьев во второй срок,

S₁ – площадь всех листьев в первый срок,

S₂ – площадь всех листьев во второй срок,

t – число дней между сроками взятия проб.

Определение интенсивности фотосинтеза и транспирации

Для измерения интенсивности фотосинтеза и транспирации использовали портативный инфракрасный газоанализатор Li-6400, LI-COR (USA) с открытой системой. В качестве искусственного источника света применяли систему светодиодов (6400-02B LED), обеспечивающую освещенность в 1000 мкмоль/м² с. Температура внутри камеры поддерживалась специальной системой теплообмена с электрическим нагревателем и воздушным охлаждением, которая обеспечивала

стабильную температуру 24°C. В листовой камере скорость потока CO₂ составляла 400 мкмоль/с, а его содержание 400 мкмоль/моль. В лабораторных исследованиях интенсивность фотосинтеза и транспирации измеряли в листьях 10-дневных проростков пшеницы. Все измерения в полевых условиях проводили с 10:00 до 14:00 часов в сухую погоду.

Методика определения содержания фотосинтетических пигментов

Содержание хлорофиллов и каротиноидов определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре SHIMADZU UV-1601PC (Япония). Данный метод определения пигментов позволяет получать результаты о содержании хлорофиллов *a*, *b* и каротиноидов без предварительного выделения их из суммарной вытяжки [Шлык, 1971]. Среднюю пробу из 10 растений (масса навески 0,4 г) мелко нарезали ножницами и растирали в фарфоровой ступке с небольшим количеством 96 % этилового спирта. Смывание ступки повторяли 5–7 раз до тех пор, пока вытяжка не стала бесцветной. Конечный объем спирта составлял 10 мл. Вытяжку центрифугировали при 10 000 об/мин в течение 15 минут, пока вытяжка не стала прозрачной. Вытяжки разводили таким образом, чтобы величина оптической плотности конечного раствора не превышала 0,6 ед. Содержание пигментов определяли по величине оптической плотности при 665, 649 и 440,5 нм. Концентрацию хлорофилла и каротиноидов рассчитывали для 96 %-го этилового спирта [Wintermans, De Mots, 1965 ; Wettstein, 1957]:

$$C_a = (13,7 \times D_{665} - 5,76 \times D_{649}) \times P \times V : A \quad (3)$$

$$C_b = (25,8 \times D_{649} - 7,6 \times D_{665}) \times P \times V : A \quad (4)$$

$$C_k = (4,695 \times D_{440,5} - 0,268 \times C_{a+b}) \times P \times V : A, \quad (5)$$

где C_a – содержание хлорофилла *a*;

C_b – содержание хлорофилла *b*;

C_k – содержание каротиноидов;

D_{665} , D_{649} , $D_{440,5}$ – оптические плотности, соответственно при 665, 649 и 440,5 нм;

P – разведение;

V – объем; мл

A – навеска, г.

Долю хлорофилла в ССК рассчитывали, приняв, что практически весь хлорофилл b находится в ССК и соотношение хлорофиллов a/b в нем равно 1,2 [Lichtenthaler, 1987 ; Maslova, Popova, 1993].

Методика определения содержания амарантина

Содержание амарантина определяли после выделения хлорофиллов a , b и каротиноидов в этих же пробах. Оставшийся осадок в центрифужных пробирках экстрагировали дистиллированной водой, затем фиксировали оптическую плотность на спектрофотометре SHIMADZU UV-1601PC (Япония) при длине волны 537 нм [Кононков, 2008]. Количество амарантина рассчитывали по формуле:

$$C = (D \times V \times M) : (E \times m), \quad (6)$$

где C – количество амарантина,

D – оптическая плотность при 537 нм,

V – объем пробы, мл,

M – молярный вес амарантина = $726,6 \text{ г} \times \text{моль}^{-1}$,

E – коэффициент молярной экстинкции амарантина = $5,66 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$,

m – масса образца, г.

Определение содержания фотосинтетических пигментов и флавоноидов

с помощью прибора DUALEX 4

DUALEX 4 (Forse-A, Франция) – это современный портативный прибор неразрушающего контроля в форме листового зажима, который позволяет проводить измерения без повреждения растений, предварительной калибровки и заготовки образцов. Измеряемые показатели – содержание хлорофиллов $a + b$ в мезофилле и флавоноидов в эпидерме листьев. Индекс азотного баланса NBI (Nitrogen Balance Index) представляет собой соотношение количества хлорофилла и флавоноидов и дает возможность получать наиболее раннюю информацию об азотном статусе культур [Cartelat et al., 2005].

Для измерений прибор размещали на листе таким образом, чтобы листовым зажимом контактировал с участком листа без центральной и крупных боковых жилок. Проводили не менее 20 измерений (суммы хлорофиллов $a + b$ и

флавоноидов) в листьях в каждой повторности. По измеренным данным прибор автоматически рассчитывал индекс азотного баланса (NBI).

Определение качества плодов огурца

Оценка качества и питательной ценности урожая огурца проводилась на базе ФГБУ «Станция агрохимической службы «Томская» в лаборатории анализа кормов, растениеводческой и пищевой продукции. Лаборатория аккредитована в системе аккредитации ГОСТ Р (аттестат аккредитации № RA.RU.21ПЯ58 от 04.08.2016).

Определение массовой доли сухого вещества в плодах огурца проводилось в соответствии с ГОСТ 31640-2012, содержания растворимых углеводов (сахаров) – по ГОСТ 26176-91, каротина – по ГОСТ 13496.17-95, нитратного азота – по ГОСТ 29270-95, меди и цинка – по ГОСТ 30692-2000, марганца и железа – по МУ по определению ТМ в кормах и растениях и их подвижных соединений в почвах [Методические указания ..., 1993].

2.2.5 Методика исследования накопления металлов в тканях растений и почве

Количественный анализ поступления и распределения металлов в растениях был выполнен с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на базе ООО «Химико-аналитический центр «Плазма», г. Томск (аттестат аккредитации № RA.RU.516895 от 05.05.2016 г.).

Содержание металлов у тестовых растений определяли в следующих органах:

– *в лабораторном опыте:*

1) в корнях и надземной части (листья + стебель) проростков пшеницы. Для анализа отбирали растения, которые культивировались на дисперсных системах наночастиц никеля и платины в концентрации 10 мг/л;

2) в листьях, корнях и стеблях растений огурца. Для анализа отбирали растения, которые культивировались в почве, содержащей 10 % шлама Череповецкого металлургического комбината;

– в защищенном грунте – в корнях и надземной части (листья, стебель, плоды) огурца. Содержание металлов в различных тканях растений определяли у 29-дневных и 56-дневных растений огурца, параллельно определяли содержание Zn и Pt в почве.

– в полевом опыте – в листьях амаранта, корнях и надземной части (листья, зерно) пшеницы;

Анализ проводился в соответствии с методическими указаниями МУК 4.1.1483-03 [2003]. Корни растений перед высушиванием промывали дважды 0,01 % раствором Na-ЭДТА, затем трижды дистиллированной водой для удаления частиц, сорбированных на поверхности.

На предварительном этапе навески растительного материала высушивали при температуре 80° С до постоянной массы, после чего растирали в фарфоровой ступке. На аналитических весах брали навеску образца массой 0,1 г. Навеску помещали во фторопластовый цилиндр (PTFE), приливали 2–3 мл концентрированной азотной кислоты и проводили озоление проб в микроволновой системе разложения Speedwave TM MWS-3+ (BERGHOF, Германия). Растворенный образец количественно переносили в мерную полипропиленовую пробирку, троекратно смывая со стенок цилиндра, и доводили деионизированной водой до 10 мл. Герметично закрывали защитной лабораторной пленкой, перемешивали и анализировали на масс-спектрометре ELAN DRC-e (PerkinElmer Inc., США).

Коэффициент транслокации (КТ) металлов из корневой системы в надземную часть проростков пшеницы рассчитывали как отношение содержания металла в надземной части растений к его содержанию в корневой системе [Zacchini et al., 2009].

Коэффициент биологической аккумуляции (КБА) металлов корневой системой и надземной частью растений рассчитывали как отношение содержания металла в растительном материале к его содержанию в почве [Zayed et al., 1998].

2.3 Статистическая обработка экспериментальных данных

Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась с помощью программ Microsoft Office Excel 2013 и Statistica 8.0. По морфологическим параметрам каждая исследуемая выборка сформирована из 25–40 наблюдений, по физиолого-биохимическим – из 8–10 наблюдений. Проверка всех исследуемых совокупностей на нормальность распределения по критериям Шапиро-Уилка и W/S-тесту во всех случаях позволила принять нулевую гипотезу о нормальном распределении данных в выборках. Исходя из этого, для анализа данных применялись методы параметрической статистики как наиболее надежные и общепринятые.

В работе использованы следующие статистические методы:

- вычисление описательных статистик;
- сравнение двух средних арифметических с использованием t-критерия Стьюдента для независимых выборок;
- однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA) [Рокицкий, 1973].

Во всех таблицах и рисунках данные представлены в виде средних арифметических и их стандартных ошибок. Различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$.

3 Воздействие наночастиц Pt и Ni на растения пшеницы (*Triticum aestivum* L.) и амаранта (*Amaranthus cruentus* L.)

3.1 Влияние наночастиц Pt и Ni на морфофизиологические параметры проростков пшеницы

3.1.1 Аккумуляция наночастиц Pt и Ni и особенности морфологических изменений проростков пшеницы при культивировании растений в дисперсионной системе и почве

В настоящее время имеется большое количество публикаций относительно влияния никеля на рост, развитие и физиолого-биохимические параметры растений [Серегин, Кожевникова, 2006 ; Piccini, Malavolta, 1992 ; Shevyakova et al., 2011]. Никель относят к необходимым для высших растений ультрамикроэлементам, так как от его содержания зависит активность некоторых ферментов, например уреазы, поэтому низкие концентрации солей никеля, внесенные в питательный раствор, оказывают положительное влияние на рост и развитие ряда растений, в том числе и пшеницы [Серегин, Кожевникова, 2006]. В основном же никель среди тяжелых металлов выделяется высокой токсичностью и вызывает значительные нарушения структуры и функционирования клеток [Демченко, Калимова, 2008]. В то же время по объему производства однородных порошков металлов с высокой степенью чистоты, наряду с наночастицами железа, алюминия, меди и титана в пятерку лидеров входят и наночастицы никеля [Фельдблюм, 2013]. Они широко используются в промышленности и медицине и имеют возможность проникать в окружающую среду в ходе производства и утилизации [Моргалев и др., 2010a). Однако сведений о влиянии наночастиц никеля на растения недостаточно [Josko, Oleszczuk, 2014 ; Vittori Antisari et al., 2015 ; Короткова и др., 2017].

Наночастицы платины также представляют большой научный интерес, поскольку активно применяются в биомедицине и промышленности [Bhattacharya, Murkherjee, 2008]. Исследования, связанные с изучением фитотоксичности и

аккумуляции НЧ Pt проводят, в основном, на проростках растений [Asztemborska et al., 2015 ; Моргалев и др., 2012 ; Астафурова и др., 2013], а сведений об их влиянии на генеративные органы крайне мало [Михайлова и др., 2013]. В наших исследованиях НЧ Pt служили модельными наночастицами, аккумуляцию и транслокацию которых по органам растений легко отслеживать, так как платина в растениях и почвах содержится в следовых количествах.

В данной работе были изучены особенности накопления и распределения наночастиц Pt ($\Delta_{50} = 5$ нм) и Ni ($\Delta_{50} = 5$ нм) по органам растений пшеницы после 10-суточного культивирования их в дисперсионной системе (ДС), содержащей наночастицы в концентрации 10 мг/л, и в почвенном субстрате (при поливе ДС в концентрации 10 мг/л).

Как показали масс-спектрометрические исследования проб биологического материала, исходное содержание платины в корнях и надземной части пшеницы (листья, стебель) находилось на предельно низком уровне. В результате 10-дневного выращивания на дисперсионной среде, содержащей НЧ Pt в концентрации 10 мг/л, в растениях пшеницы происходило накопление металла, наиболее высокое его содержание отмечалось в корнях растений. В зеленых органах также была обнаружена платина, но концентрация была почти в 10 раз меньше, чем в корнях (таблица 4).

Таблица 4 – Содержание платины и никеля в 10-дневных проростках пшеницы

Вид наночастиц	Вариант опыта	Содержание металлов, мг/кг сырой массы			
		Водные культуры		Почвенные культуры	
		Корни	Надземная часть	Корни	Надземная часть
НЧ Pt	Контроль	0,0012	<0,0001	0,0016	<0,0001
	Опыт	4,73 ± 0,19*	0,48 ± 0,08*	0,82 ± 1,16*	0,09 ± 0,002*
НЧ Ni	Контроль	3,98 ± 0,15	0,63 ± 0,025	3,06 ± 0,13	0,51 ± 0,01
	Опыт	50,89 ± 1,67*	14,20 ± 2,38*	7,13 ± 0,54*	1,95 ± 0,12*

Примечание – знаком * отмечены достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$. Водные культуры – проростки культивировали на ДС, содержащей НЧ Pt и Ni в концентрации 10 мг/л. Почвенные культуры – проростки культивировали в почвенном субстрате при поливе ДС, содержащей НЧ Pt и Ni в концентрации 10 мг/л.

В процессе 10-дневного культивирования растений на дисперсионной среде, содержащей НЧ Ni в концентрации 10 мг/л, также происходило значительное накопление никеля в органах растений, особенно в корне. В результате воздействия НЧ Ni содержание металла в корнях было в 12,8 раз, а в листьях в 22,5 раз больше, чем в контроле. В надземной части растений опытного варианта содержание никеля было в 3,6 раз меньше, чем в корнях.

В условиях 10-дневного выращивания на почвенном субстрате и поливе дисперсионным раствором, содержащим НЧ Pt и Ni в концентрации 10 мг/л, растения пшеницы также дифференцированно накапливали наночастицы, но в значительно меньших количествах, чем аналогичные водные культуры (таблица 4). После 10-дневного выращивания в почвенном субстрате содержание никеля в корнях опытного варианта увеличилось в 2,3 раза, а в надземной части – в 3,8 раз относительно контроля.

Таким образом, в отличие от водных культур проростков пшеницы, почвенные культуры накапливали наночастицы в значительно меньших количествах. Корни водных культур находились в постоянном контакте с дисперсионной системой, содержащей наночастицы, и доступность их всасывания была максимальна. Это согласуется с литературными данными о том, что абсорбция наночастиц зависит от субстрата выращивания растений: она минимальна в почве, несколько возрастает в песке и в большей степени проявляется в водных растворах [Моргалев и др., 2010 в ; Schwab et al., 2015 ; Dev et al., 2017].

Меньшее поступление наночастиц в почвенные культуры связано с тем, что наночастицы, несмотря на наличие у них ярко выраженных «агрессивных» свойств – очень высокой адсорбирующей емкости, химической реакционности и каталитической активности, – находятся в конкурентных отношениях с разнообразными питательными компонентами почвы, в том числе макро- и микроэлементами. Предполагается, что наночастицы, взаимодействуя с почвой, динамически изменяют свои свойства – диспергируемость, агрегацию, размер, площадь поверхности, поверхностный заряд, что отражается на их переносе и

доступности растениям [Pacheco, Vuzea, 2017]. Кроме того, на физико-химическое взаимодействие и транспорт наночастиц в почве влияют не только свойства наночастиц, но и свойства почвы [Bakshi et al., 2015 ; Prasad et al., 2016].

Считается, что размер наночастиц является одним из основных ограничивающих факторов для проникновения в ткани растений, а максимальные размеры, которые позволяют наночастицам перемещаться и накапливаться внутри клеток достигают 40–50 нм [González-Melendi et al., 2008 ; Corredor et al., 2009 ; Sabo-Attwood et al., 2012 ; Taylor et al., 2014]. Тип наночастиц и их химический состав является еще одним фактором, влияющим на поглощение растениями [Ma et al., 2010 ; Rico et al., 2011]. Видовые особенности растений также заметно влияют на поглощение наночастиц и распределение их по органам [Cifuentes et al., 2010 ; Larue et al., 2012 б ; Zhu et al., 2012]. Наночастицы металлов аккумулируются, в основном, в корневой системе и значительно меньше в надземных органах растений [Kanwar et al., 2019].

В наших исследованиях аккумулированные металлы оказали заметное влияние на морфометрические параметры водной культуры растений (таблица 5).

Таблица 5 – Ростовые и весовые параметры 10-дневных проростков пшеницы

Вариант опыта	Длина корня, см	Высота проростка, см	Сырая масса, мг	
			Корень	Надземная часть
<i>Водные культуры</i>				
Контроль	6,67 ± 0,25	16,33 ± 0,45	91,16 ± 3,01	216,41 ± 8,44
НЧ Pt	14,01 ± 0,72*	16,93 ± 0,77	138,87 ± 10,21*	228,26 ± 9,81
НЧ Ni	2,17 ± 0,10*	8,76 ± 0,65*	38,80 ± 2,41*	126,61 ± 9,54*
<i>Почвенные культуры</i>				
Контроль	13,78 ± 0,61	25,01 ± 0,59	193,20 ± 9,24	712,46 ± 10,03
НЧ Pt	14,12 ± 0,30	24,40 ± 0,40	212,18 ± 7,68	707,92 ± 8,23
НЧ Ni	14,92 ± 0,49	23,80 ± 0,62	110,89 ± 6,64*	502,61 ± 14,28*
Примечание – знаком * отмечены достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$. Водные культуры – проростки культивировали на ДС, содержащей НЧ Pt и Ni в концентрации 10 мг/л. Почвенные культуры – проростки культивировали в почвенном субстрате при поливе ДС, содержащей НЧ Pt и Ni в концентрации 10 мг/л.				

Так, под воздействием НЧ Pt длина корней увеличилась в 2, а их масса в 1,5 раза относительно контроля, при этом не наблюдалось изменений ни ростовых, ни весовых параметров надземной части проростков. Воздействие НЧ Ni вызвало значительное снижение роста корней и надземной части проростков пшеницы: длина корня уменьшилась в 3 раза, высота проростка в 1,9 раз, их массы в 2,3 и 1,7 раз соответственно по сравнению с контролем.

Влияние НЧ Pt и Ni на структурные показатели растений при культивировании на почвенном субстрате было не таким выраженным, как в водной культуре. Несмотря на присутствие платины и в корнях (в большей степени), и в надземной части опытного варианта, не наблюдалось изменений ни ростовых, ни весовых параметров проростков пшеницы по сравнению с контролем. Аккумулированный никель не влиял на длину корней и надземной части проростков, но способствовал уменьшению их массы относительно контроля на 43 и 29 % соответственно.

Таким образом, накопленные металлы в органах по-разному влияли на процессы роста и развития проростков пшеницы в зависимости от условий выращивания. У водных культур значительное накопление платины способствовало стимулированию роста корней; у почвенных культур изменений не наблюдалось. Под воздействием НЧ Ni у проростков пшеницы, выращенных в водной культуре, наблюдалось значительное снижение ростовых и весовых параметров, а в почвенном субстрате было отмечено только уменьшение массы корней и надземной части.

Способность растений перемещать металлы из корня в надземные органы характеризуется коэффициентом транслокации (переноса), представляющим собой соотношение содержания элемента в надземной части к его содержанию в корнях. Расчет коэффициентов переноса металлов из корней пшеницы в надземную часть показал, что этот процесс наиболее интенсивно проходил для никеля опытного варианта, а для платины был в 2,5–2,8 раз ниже (таблица 6).

Таблица 6 – Коэффициент транслокации Pt и Ni из корневой системы в надземную часть проростков пшеницы

Вид наночастиц	Вариант опыта	Водные культуры	Почвенные культуры
НЧ Pt	Контроль	–	–
	Опыт	0,101	0,110
НЧ Ni	Контроль	0,158	0,167
	Опыт	0,279	0,271

Примечание: Водные культуры – проростки культивировали на ДС, содержащей НЧ Pt и Ni в концентрации 10 мг/л. Почвенные культуры – проростки культивировали в почвенном субстрате при поливе ДС, содержащей НЧ Pt и Ni в концентрации 10 мг/л.

Следует отметить, что коэффициенты транслокации в системе «корень-надземная часть» не зависели от субстрата культивирования проростков и были близки для водной и почвенной культуры пшеницы, несмотря на существенно различающиеся абсолютные значения аккумулированных металлов в органах.

Таким образом, процессы поглощения и последующего накопления наночастиц платины и никеля в органах 10-ти дневных растений пшеницы протекали наиболее интенсивно из дисперсионной среды, чем из почвы в условиях порционного полива ДС. В водной и почвенной культурах пшеницы корневая система в большей степени аккумулировала наночастицы, чем листья и стебель. Показано, что корневая система пшеницы поглощала никель в 9–11 раз активнее, чем платину, а в надземной части проростков никеля было в 22–30 раз больше, чем платины.

Так как процессы поглощения и последующего накопления наночастиц платины и никеля наиболее интенсивно протекали из дисперсионной среды, а не из почвы, следующим этапом исследований стало изучение концентрационной зависимости морфофизиологических параметров проростков пшеницы при культивировании их в дисперсионной среде.

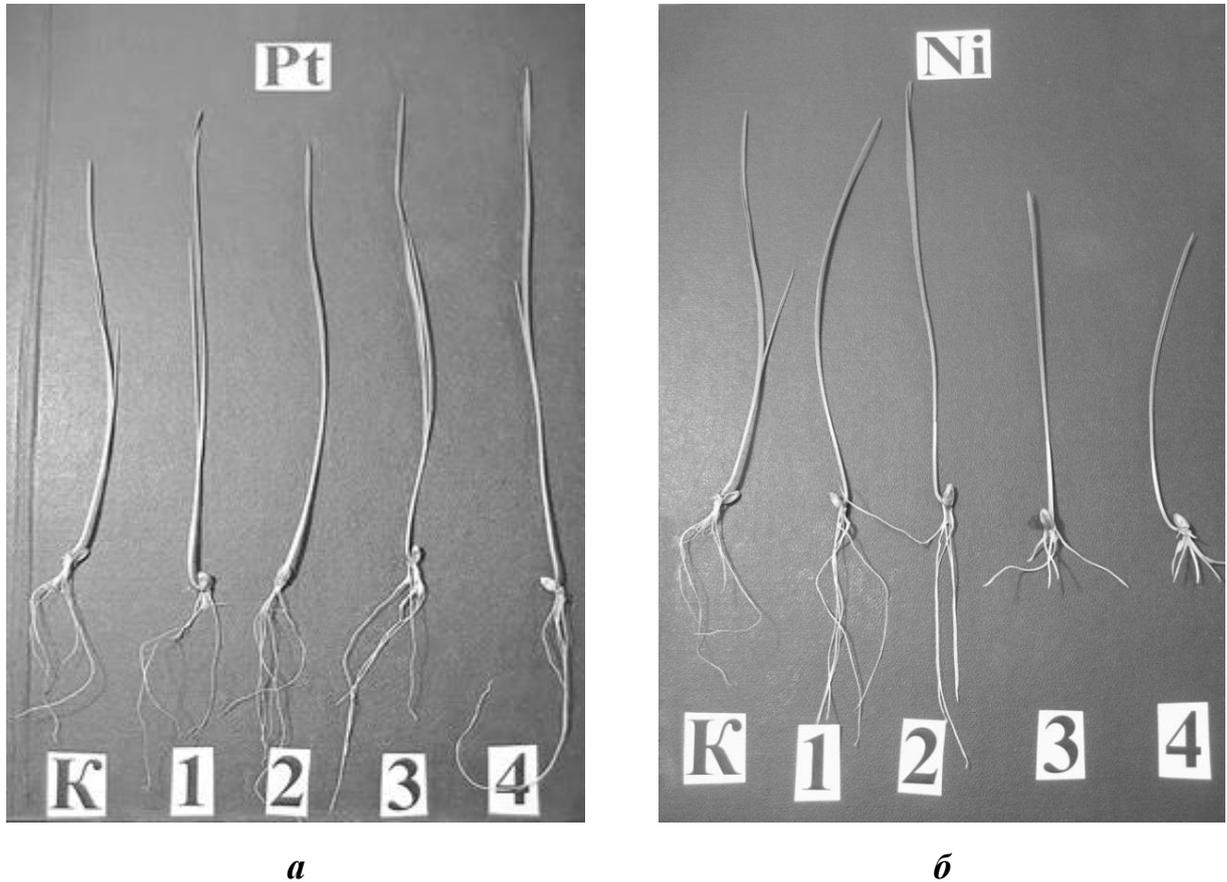
3.1.2 Зависимость морфофизиологических параметров проростков пшеницы от концентрации наночастиц Pt и Ni в дисперсионной системе

Известно, что индуцирующие или ингибирующие эффекты наночастиц на рост и развитие растений проявляются в зависимости от свойств исходного материала, способа их получения, структуры, размера и поверхностной активности [Chichiricò, Roma, 2015]. Данные по изучению концентрационных эффектов очень широкого диапазона доз (0,1–2000 мг/л) разных категорий наночастиц на рост и развитие растений отличаются противоречивостью [Racheco, Buzea, 2018]. Актуальность изучения концентрационных эффектов наночастиц обусловлена непредсказуемостью взаимодействия наночастиц с клеткой и ее структурами, а следовательно, необходимостью определения параметров зависимости доза-эффект для каждого класса наночастиц и каждого вида биообъектов.

Нами была изучена концентрационная зависимость воздействия наночастиц Pt ($\Delta_{50} = 5$ нм) и Ni ($\Delta_{50} = 5$ нм) на морфометрические и физиолого-биохимические параметры проростков пшеницы при культивировании их на дисперсионной среде. В результате анализа морфометрических параметров обнаружена специфичность реакции разных органов проростков на воздействие наночастиц в исследуемых концентрациях (рисунок 3, таблица 7). Воздействие низких концентраций НЧ Pt (0,01 и 0,1 мг/л) не оказало влияния на корневую систему проростков пшеницы, но проявилось в ингибировании роста стеблей и листьев и в снижении их массы. При повышении концентраций НЧ Pt (1 и 10 мг/л) в среде культивирования развитие надземной части проростков не отличалось от контрольных растений. При концентрации 1 мг/л отмечалось удлинение корней на 30 %, а в условиях максимальной концентрации – более чем в 2 раза, что сопровождалось соразмерным увеличением их биомассы.

Анализ морфометрических показателей свидетельствует о том, что десятикратное повышение каждой последующей концентрации НЧ Pt не вызывало у растений линейного ответа доза-эффект – отсутствие какой-либо

реакции у растений на концентрацию 0,01 мг/л; угнетение роста надземной части проростков с увеличением дозы до 0,1 мг/л; стимулирование ростовых процессов в корневой системе при концентрациях 1,0 и 10 мг/л, в большей степени выраженное при максимальном их содержании в дисперсионной среде.



К – контроль; 1 – 0,01; 2 – 0,1; 3 – 1; 4 – 10 мг/л НЧ Pt или Ni в ДС

Рисунок 3 – Изменение длины корня и высоты 10-дневных проростков пшеницы при воздействии НЧ Pt (а) и Ni (б) различной концентрации

Известно, что процесс роста и развития растений регулируется гормональной системой, которая представлена соотношением уровней эндогенных фитогормонов и фенольных ингибиторов, а особенности доминирующего влияния отдельных фитогормонов обнаружены для каждой стадии роста [Иванов, 2009; Полевой, 1986; Якушкина, 1985].

Таблица 7 – Морфометрические параметры 10-дневных проростков пшеницы при культивировании на ДС, содержащей НЧ Pt и Ni различной концентрации

Концентрация наночастиц, мг/л	Корень		Надземная часть		Отношение масс надземная часть / корень
	Длина, см	Сырая масса, мг	Высота, см	Сырая масса, мг	
Контроль	7,79 ± 0,22	98,61 ± 4,2	16,83 ± 0,39	221,47 ± 10,1	2,25 ± 0,10
<i>Hч Pt</i>					
0,01	8,09 ± 0,17	106,59 ± 4,5	17,59 ± 0,30	229,43 ± 7,3	2,16 ± 0,08
0,1	7,84 ± 0,23	84,41 ± 4,5	15,17 ± 0,27*	184,45 ± 6,5*	2,19 ± 0,09
1	10,14 ± 0,22*	94,09 ± 6,2	15,72 ± 0,36*	201,29 ± 4,7*	2,06 ± 0,14
10	17,27 ± 0,29*	169,15 ± 5,8*	16,15 ± 0,29	217,41 ± 9,8	1,16 ± 0,06*
<i>Hч Ni</i>					
0,01	9,73 ± 0,23*	129,7 ± 6,3*	17,35 ± 0,21	255,1 ± 9,7*	1,98 ± 0,18
0,1	8,33 ± 0,16	112,6 ± 3,5	17,02 ± 0,19	233,1 ± 8,1	2,16 ± 0,14
1	4,12 ± 0,07*	52,8 ± 4,6*	12,89 ± 0,28*	171,8 ± 4,3*	3,25 ± 0,22*
10	2,56 ± 0,07*	36,0 ± 2,8*	8,03 ± 0,34*	121,6 ± 6,2*	3,38 ± 0,17*
Примечание – знаком * отмечены достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$					

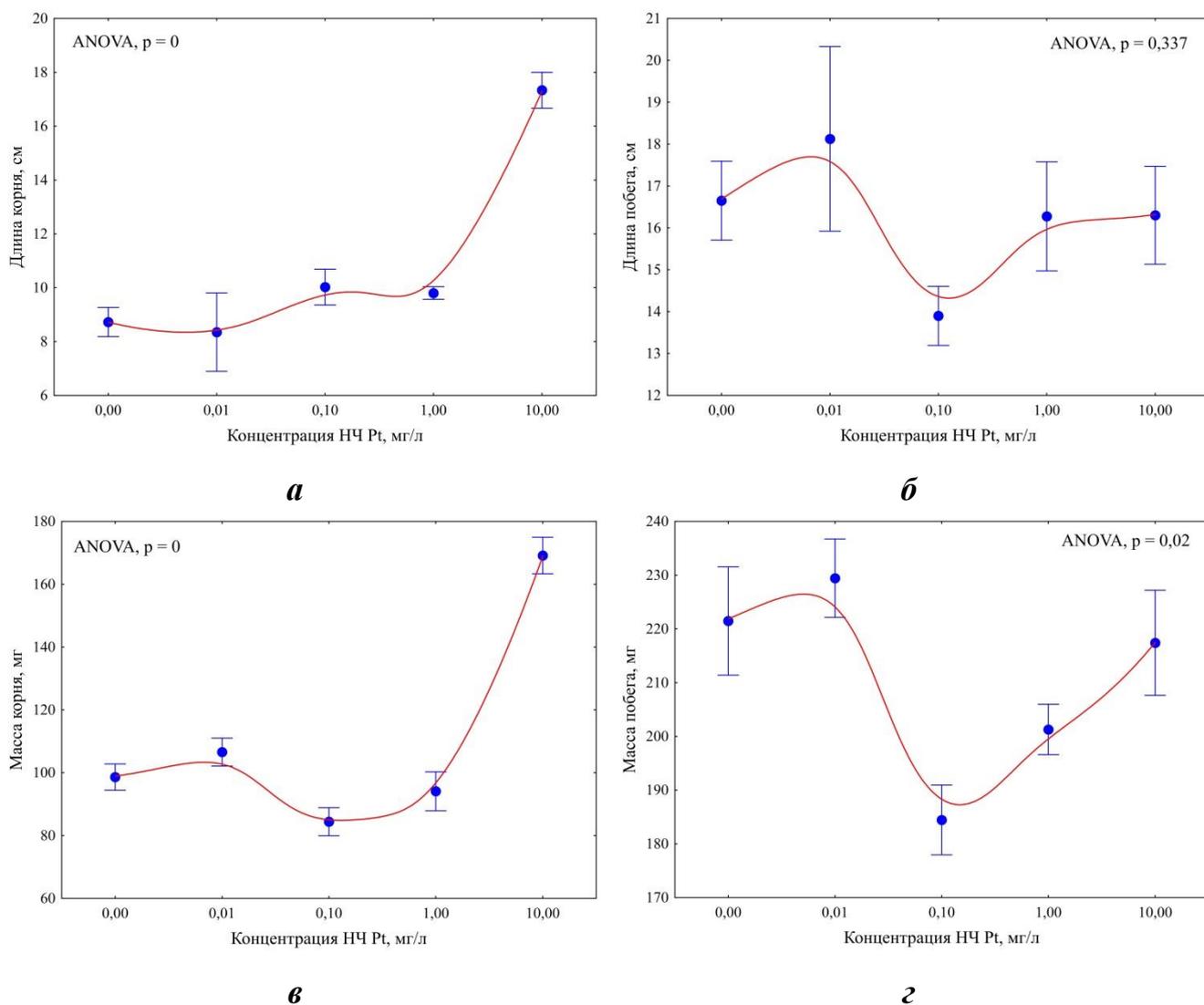
Немногочисленные исследования, описывающие влияние наночастиц на различные группы растительных гормонов показывают, что при малых дозах наночастицы, в основном, повышают биосинтез цитокининов, а в умеренных и высоких дозах действуют как стрессоры, стимулируя защиту растений, увеличивая уровни гормонов стресса – абсцизовой и салициловой кислот. Наиболее чувствительна к наночастицам апикальная меристема побега [Shukla et al., 2014 ; Le et al., 2014 ; Vinković et al., 2017 ; Vankova et al., 2017]. Можно предположить, что в наших исследованиях наночастицы платины в концентрациях 0,01 и 0,1 мг/л, судя по нормальной интенсивности роста корней, не оказывали влияния на ауксин-регуляторную систему, и их ингибирующий эффект на ростовые процессы в надземной части был связан, скорее всего, их взаимодействием с гиббереллинами, контролирующими рост стеблей. При максимальной концентрации НЧ Pt (10 мг/л) наибольшее воздействие, по-видимому, оказывалось на пару ауксин/ингибитор, контролирующую рост

корневой системы. Возможно, что НЧ Pt, взаимодействуя с молекулами ингибитора, либо значительно ослабляли, либо блокировали его влияние, и рост корней (деление клеток и их рост в фазе растяжения) под воздействием ауксинов приобретал неконтролируемый характер. Косвенным доказательством влияния НЧ Pt на гормональный статус может быть изменение отношения массы надземной части проростка к массе корня, нормальное развитие которых являются одним из проявлений регуляторной функции фитогормонов (таблица 7). Оказалось, что у растений, выращенных в условиях концентрации НЧ Pt 10 мг/л, величина отношения масс было в 1,9 раза ниже, чем у проростков контрольного варианта, что подтверждает предположение о прямом участии НЧ Pt данной концентрации в дискоординации процессов гормональной регуляции общего метаболизма.

Наночастицы никеля в концентрациях 0,01 и 0,1 мг/л не изменяли или даже стимулировали ростовые процессы в проростках пшеницы – на 15–32 % в зависимости от показателя, но в более высоких дозах – 1 и 10 мг/л значительно угнетали рост корней и надземной части (таблица 7). Так, длина корневой системы при концентрации НЧ Ni 1 мг/л уменьшилась примерно в 2 раза, а при концентрации 10 мг/л – в 3 раза, сырая масса корня, соответственно, в 1,9 и 2,7 раза. Высота и масса проростков при выше указанных концентрациях НЧ Ni снижалась в 1,3 и 1,8–1,9 раза относительно контроля [Зотикова и др., 2018]. Отношение массы надземной части к массе корня при высоких концентрациях НЧ Ni увеличивалась за счет более значительного уменьшения массы корня. Схожие результаты воздействия наночастиц никеля на растения наблюдались и ранее. В исследованиях I. Josko и P. Oleszczuk степень и характер влияния НЧ Ni размером менее 100 нм на рост корней *Lepidium sativum* L. варьировали и зависели от концентрации наночастиц и типа почвы – в основном, положительный эффект наблюдали при самой низкой концентрации (10 мг/кг почвы), а при более высоких (> 100 мг/кг почвы) отмечали ингибирование роста корней [Josko, Oleszczuk, 2013]. В опытах на *Solanum lycopersicum* L. выявлено, что НЧ Ni размером 62 нм накапливались в основном в корнях и уменьшали надземную сухую массу растений [Vittori Antisari et al., 2015].

Ингибирование роста корня – одна из наиболее ранних ответных реакций на действие тяжелых металлов [Титов и др., 2007]. Эта особенность широко используется для оценки степени их токсичности в различных концентрациях [Wilkins, 1978]. Защитные механизмы и барьеры, функционирующие на уровне клеток и тканей корня, уменьшают попадание тяжелых металлов в побеги, в результате чего корни накапливают их в значительных количествах, что сказывается на развитии и формировании корневой системы [Wagner, 1993 ; Grant et al., 1998]. Но в небольших концентрациях тяжелые металлы и наночастицы металлов могут оказывать стимулирующее влияние на ростовые процессы растений [Степанюк, 1998; Лайдинен и др., 2004 ; Wójcik, Tukiendorf, 1999 ; Lyu et al., 2017]. При очень низких дозах (ниже уровня неблагоприятного воздействия) некоторые наночастицы могут инициировать гормезис [Iavicoli et al., 2010 ; Nascarella, Calabrese, 2012 ; Stovbun et al., 2012]. Положительное влияние гормезиса может быть вызвано эндогенными сверхкомпенсаторными изменениями, которые клетка и организм используют для восстановления или подготовки к повреждению большей величины [Stark, 2012].

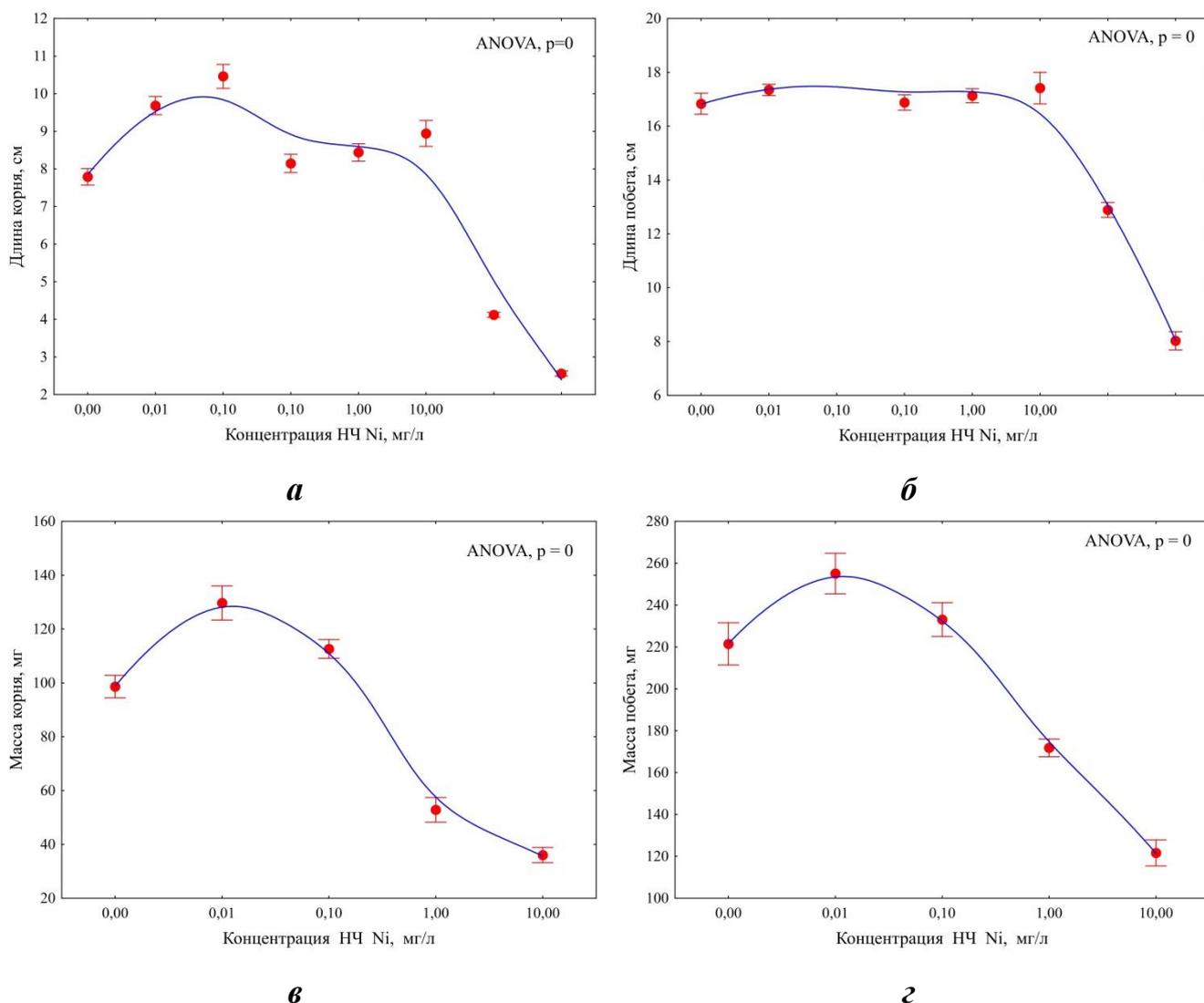
Графическая визуализация однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) позволила выявить нелинейную зависимость морфометрических показателей проростков пшеницы от концентрации НЧ Pt в дисперсионной среде (рисунок 4). Проведенный анализ подтвердил наличие достоверного влияния НЧ Pt различной концентрации на такие параметры проростков пшеницы как длина корня, масса корня и масса надземной части (побега) ($p = 0$). Недостоверным оказалось влияние НЧ Pt на длину надземной части (побега) ($p = 0,337$).



а – длина корня, *б* – длина побега, *в* – масса корня, *г* – масса побега

Рисунок 4 – Влияние концентрации НЧ Pt в дисперсионной среде на морфометрические параметры проростков пшеницы

Зависимость морфометрических показателей проростков пшеницы от концентрации наночастиц Ni в дисперсионной среде была также нелинейная (рисунок 5). Анализ показал наличие достоверного влияния используемых в опыте концентраций НЧ Ni на все изучаемые параметры проростков пшеницы – длину и массу корня, длину и массу надземной части (побега) ($p = 0$).



а – длина корня, *б* – длина побега, *в* – масса корня, *г* – масса побега

Рисунок 5 – Влияние концентрации НЧ Ni в дисперсионной среде на морфометрические параметры проростков пшеницы

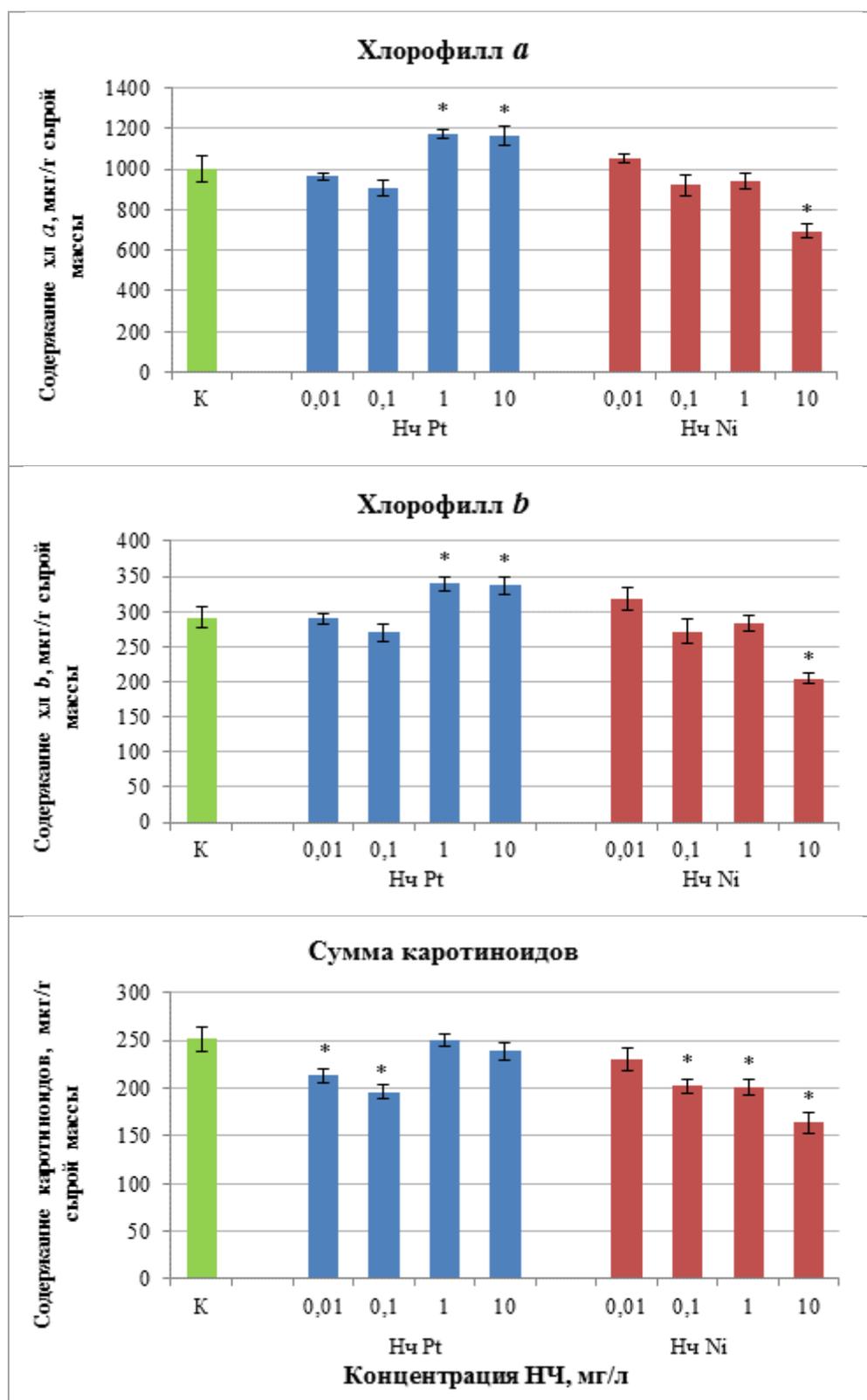
Особенности адаптивных реакций фотосинтетического аппарата на концентрационное воздействие НЧ Pt и Ni в целом были сходны закономерностям роста проростков, что подтверждается данными о том, что между фотосинтезом и ростовыми процессами существует очень тесная взаимозависимая связь, которая регулируется как метаболическими (накопление ассимилятов), так и гормональными механизмами [Мокроносков, 1983].

Как показали исследования, при воздействии НЧ Pt в низких (0,01 и 0,1 мг/л) и высоких (1 и 10 мг/л) концентрациях наблюдались разнонаправленные

изменения в содержании пигментов (рисунок 6). Так, НЧ Pt в концентрациях 0,01 и 0,1 мг/л не оказывали влияния на содержания хлорофиллов (Хл) *a* и *b*, однако их действие проявлялось в снижении количества каротиноидов – на 15 и 22 % соответственно. При более высоких концентрациях НЧ Pt (1 и 10 мг/л) адаптация растений к их воздействию приобретала уже четко выраженный стимулирующий характер. Накопление хлорофиллов *a* и *b*, содержание которых увеличивалось на 14–17 % (при сохранении оптимального уровня каротиноидов) сопровождалось значительным ростом корней и приростом их массы, особенно при максимальной концентрации наночастиц.

При культивировании проростков на дисперсионной среде, содержащей НЧ Ni, содержание хлорофиллов *a* и *b* при концентрации НЧ Ni 0,01 мг/л незначительно увеличивалось, с повышением же концентрации наночастиц виден тренд снижения хлорофиллов. Статистически достоверно их содержание уменьшалось только при концентрации НЧ Ni 10 мг/л – на 30 % относительно контроля (рисунок 6). Анализ содержания каротиноидов в листьях проростков пшеницы показал большую чувствительность данного показателя к воздействию наночастиц Ni по сравнению с хлорофиллами – при концентрациях 0,1 и 1 мг/л НЧ Ni их количество снижалось на 19–20 %, при 10 мг/л – на 35 %.

Известно, что содержание фотосинтетических пигментов обычно уменьшается при воздействии большинства стрессовых факторов [Серегин, Кожевникова, 2006 ; Жиров и др., 2006]. Так, имеются данные о том, что обработка семян *Triticum vulgare* наночастицами никеля диаметром 57 нм с последующей 48-часовой инкубацией на 0,0125–1 М растворах, вызывала резкое уменьшение количества хлорофилла *b* в листьях и приводила к увеличению малонового диальдегида в корневой системе растений, при этом наблюдалась дозовая зависимость [Короткова и др., 2017]. Снижение содержания хлорофиллов под влиянием ионов никеля отмечено в ряде работ и обусловлено нарушением гомеостаза железа, что проявляется в виде межжилкового хлороза молодых листьев в результате повреждения метаболизма и нарушения процесса фотосинтеза [Shevyakova et al., 2011].



* – достоверные отличия между контролем и опытом при $p < 0,05$

Рисунок 6 – Зависимость содержания хлорофиллов *a*, *b* и суммы каротиноидов в листьях пшеницы от концентрации НЧ Pt и Ni в ДС [Буренина и др., 2016]

Главной причиной снижения содержания зеленых пигментов в присутствии НЧ Ni может являться подавление синтеза хлорофилла, связанное с ингибирующим действием металла на активность ферментов его биосинтеза [Кошкин, 2010 ; Rai et al., 2016]. Снижение содержания каротиноидов в листьях пшеницы при воздействии НЧ Pt низких концентраций и НЧ Ni может быть связано с их окислительной деструкцией, так как каротиноиды не только принимают участие в поглощении световой энергии, но и обладают антиоксидантной активностью [Edge et al., 1997].

Важным показателем стабильного функционирования фотосинтетического аппарата является отношение Хл *a* к Хл *b* и суммы хлорофиллов к каротиноидам. Эти величины в норме стабильны, однако способны быстро изменяться под действием стрессовых факторов. Соотношение Хл *a* / Хл *b* во всех опытных вариантах существенно не отличалось от контрольного уровня, несмотря на разнонаправленные изменения содержания отдельных пигментов (таблица 8).

Таблица 8 – Содержание и соотношение фотосинтетических пигментов в листьях пшеницы при культивировании на ДС, содержащей НЧ Pt и Ni различной концентрации

Концентрация, мг/л	Сумма хлорофиллов, мкг/г сырой массы	Хл <i>a</i> / Хл <i>b</i>	Хл (<i>a+b</i>) / каротиноиды	% ССК
Контроль	1290,82 ± 58,99	3,4	5,2	49,8
<i>Нч Pt</i>				
0,01	1252,61 ± 24,18	3,3	5,9*	51,0
0,1	1177,35 ± 81,0	3,4	6,0*	50,5
1	1508,84 ± 28,94*	3,5	6,0*	49,5
10	1497,09 ± 59,64*	3,4	6,3*	49,6
<i>Нч Ni</i>				
0,01	1368,53 ± 25,36	3,3	5,9*	51,1
0,1	1191,18 ± 35,49	3,4	5,9*	50,0
1	1223,98 ± 52,97	3,3	6,1*	51,0
10	900,46 ± 41,84*	3,4	5,5*	50,1
Примечание – знаком * отмечены достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$				

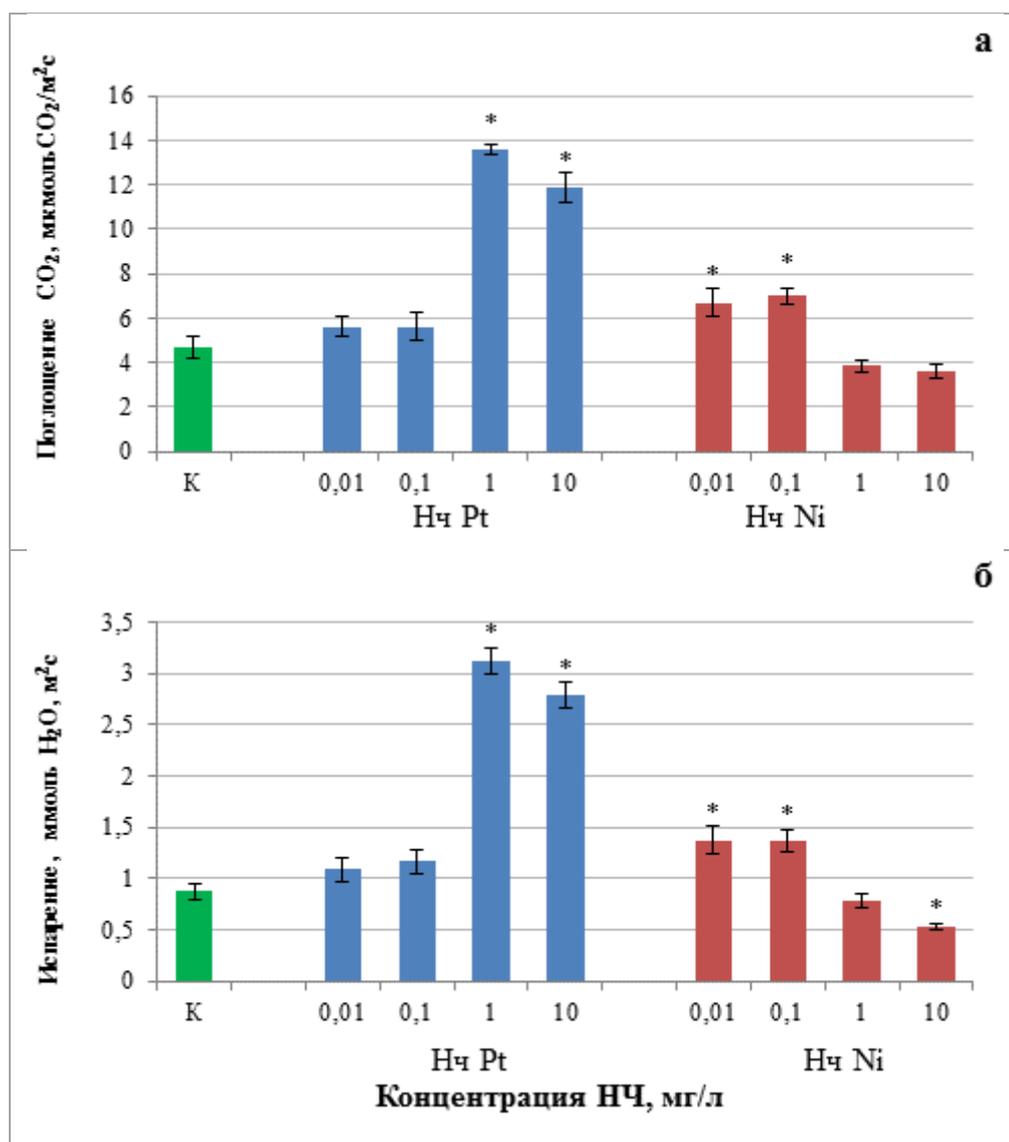
Оптимальный уровень соотношения хлорофиллов в присутствии наночастиц разных концентраций обусловлен синхронностью изменений их содержания. Постоянство данного отношения указывает на неизменность стехиометрического соотношения между комплексами реакционных центров фотосистем и светособирающего комплекса ФС II [Титов и др., 2007].

Соотношение содержания суммы хлорофиллов к каротиноидам у растений под влиянием НЧ Pt повышалось (даже при минимальной концентрации – 0,01 мг/л), причем величина прироста, выраженная в процентном отношении (от 13 до 21 %), имела почти прямую пропорциональную зависимость от дозы. Изменение данного показателя, в основном, зависело от изменений содержания каротиноидов. Отношение суммы хлорофиллов к каротиноидам в присутствии НЧ Ni увеличивалось относительно контроля за счет снижения каротиноидов, но при максимальной концентрации снижалось из-за существенного уменьшения хлорофиллов (таблица 8).

Устойчивость протекания самого процесса фотосинтеза в стрессовых условиях можно косвенно оценить по такому показателю, как распределение фотосинтетических пигментов между пигмент-белковолипидными комплексами фотосистем. Как следует из полученных данных, уменьшение пигментного фонда происходило как за счет понижения содержания пигментов светособирающего комплекса (ССК), так и антенных комплексов фотосистем хлоропластов, поэтому процент ССК был практически неизменным. Постоянство этого параметра говорит об относительной устойчивости фотосинтетического аппарата к действию стрессора – сохранение его структуры и функционирования. Это обеспечивает сбалансированность образования как энергетических соединений, так и пластических веществ, необходимых для роста и развития растения.

Исследование интегральных функциональных характеристик листового аппарата – фотосинтеза и транспирации – также выявило дозовую зависимость данных показателей. Наночастицы платины способствовали повышению интенсивности фотосинтеза, наиболее эффективна была концентрация 1 мг/л (рисунок 7 а). Такая же закономерность обнаружена при исследовании

интенсивности транспирации (рисунок 7 б). Даже низкие концентрации НЧ Pt (0,01 и 0,1 мг/л) незначительно повышали данный показатель, а высокие (1 и 10 мг/л) значительно увеличивали транспирацию – в 3 и более раз. Это, возможно, способствовало лучшему поглощению воды и питательных веществ корневой системой.



* – достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$

а – интенсивность фотосинтеза; *б* – интенсивность транспирации

Рисунок 7 – Зависимость интенсивности фотосинтеза и транспирации от концентрации НЧ Pt и Ni в ДС [Буренина и др., 2017]

При воздействии НЧ Ni низкой концентрации (0,01 и 0,1 мг/л) достоверно повышалась интенсивность фотосинтеза, наночастицы в концентрации 1 мг/л не изменяли интенсивность этого процесса и только при высокой концентрации НЧ Ni (10 мг/л) данный параметр снижался. Увеличение интенсивности фотосинтеза при содержании в дисперсионной среде НЧ Ni в небольших дозах (0,01 и 0,1 мг/л) соотносилось с возрастанием надземной массы проростков (таблица 7). Увеличение площади ассимилирующей поверхности листьев приводило к увеличению фотосинтетической деятельности. Ранее в экспериментах с наночастицами оксида меди было показано, что наночастицы в низких концентрациях также стимулировали процесс фотосинтеза в сравнении с контролем, а значимое угнетение наблюдали только при концентрациях меди 1 и 5 мг/л [Некрасова и др., 2011]. Авторы связывают это непосредственно с окислительным стрессом, или инактивацией основного фермента фотосинтеза – RuБФ-карбоксилазы, а также снижением концентрации фотосинтетических пигментов.

Таким образом, модифицирующий эффект НЧ Pt в диапазоне концентраций 0,01–10 мг/л на изучаемые показатели проростков пшеницы был неоднозначен, не имел линейной зависимости, но выявил специфичность приспособительных реакций у растений на их воздействие. НЧ Pt малых концентраций (0,01 и 0,1 мг/л) не изменяли или снижали параметры проростков, под влиянием более высоких концентраций НЧ Pt (1 и 10 мг/л) наблюдали, в основном, стимулирующие эффекты: увеличивалась длина и масса корневой системы, возрастала интенсивность фотосинтеза и транспирации, накапливалось больше фотосинтетических пигментов. Не вызывает сомнения тот факт, что аномальный рост корней при концентрации НЧ Pt 10 мг/л обусловлен прямым воздействием наночастиц на метаболические и регуляторные системы растений. Этот вывод подтверждается отсутствием стимулирующего эффекта НЧ Pt на такие параметры, как высота и масса надземной части проростков пшеницы. Это, по-видимому, связано с тем, что, несмотря на повышение светособирающей активности пигментного фонда и интенсивности фотосинтеза, индуцированное

НЧ Pt нарушение общей регуляции спровоцировало усиление оттока ассимилятов преимущественно в корневую систему.

Проведенные исследования выявили морфофизиологические особенности проростков пшеницы при их выращивании на водных дисперсных системах НЧ Ni. При этом для большинства изученных показателей – морфометрических параметров, содержания хлорофиллов, интенсивности фотосинтеза и транспирации – наблюдалась сходная концентрационная зависимость: увеличение на малых и отчетливое снижение при более высоких концентрациях НЧ Ni. При возрастании концентрации НЧ Ni наблюдалось уменьшение количества каротиноидов, выполняющих защитную функцию. Это позволяет предположить, что НЧ Ni оказывали избирательное действие на различные звенья метаболизма в зависимости от концентрации наночастиц.

3.2 Воздействие наночастиц Pt и Ni на морфофизиологические параметры пшеницы и амаранта в полевом опыте

3.2.1 Влияние наночастиц Pt и Ni на рост и развитие растений пшеницы

Наночастицы могут попадать в сельскохозяйственные культуры разными путями – при внесении в почву в виде удобрений, с атмосферными осадками, с водой при орошении и т.д., что потенциально может привести к значительному накоплению наночастиц растениями и оказывать влияние на их рост и продуктивность [Rizwan et al., 2017]. Передача наночастиц через пищевую цепь зависит от способности наночастиц проникать через барьер «почва-растение» и аккумулироваться в съедобных тканях [Rico et al., 2011]. С точки зрения безопасности пищевых продуктов, трофическая передача наночастиц из зерновых культур человеку остается серьезной проблемой [Deng et al., 2014]. Только учитывая сложность агроэкосистем и влияние различных факторов внешней среды можно адекватно оценить последствия взаимодействия наночастиц и культурных растений.

В полевых экспериментах растения пшеницы исследовали во все фазы развития, заканчивая плодоношением. Производилась обработка растений суспензиями наночастиц Pt и Ni тремя способами: замачивание семян, неоднократный полив и опрыскивание растений.

В течение вегетационного периода пшеницы выделяют несколько фенологических фаз: всходы, кущение, колошение, цветение, плодоношение. Начало всходов отмечено через 6 дней после посева, массовые всходы – через 8 дней. Учет полевой всхожести показал, что в контроле всхожесть составила 85,4 %, а при обработке суспензиями наночастиц – 84,8 % (НЧ Pt) и 83,3 % (НЧ Ni). Достоверных различий по этому показателю обнаружено не было.

В ходе фенологических наблюдений не установлено отклонений в ритме развития обработанных наночастицами Pt и Ni растений от обычного, свойственного данному виду. Длительность периода посев – всходы составила 8 дней. Начало колошения отмечено во всех вариантах опыта во второй декаде июля через 32 дня от всходов. В третьей декаде июля все растения находились в фазе цветения, а период всходы – цветение длился 44 дня. В третьей декаде августа отмечена фаза молочно-восковой спелости семян. В связи с неблагоприятными погодными условиями (прохладная и дождливая погода) фаза созревания семян была растянута. Во всех вариантах опыта созревание семян проходило неравномерно, а период всходы – созревание семян составил 85–90 дней.

В таблице 9 представлены параметры, характеризующие динамику роста растений пшеницы и особенности распределения биомассы по органам. В фазы кущения и колошения пшеницы отмечена тенденция к увеличению морфометрических параметров в варианте с обработкой наночастицами Pt и уменьшению при воздействии наночастиц Ni. В фазе колошения, после трехкратной обработки суспензиями наночастиц, установлены достоверные различия только по высоте растений – размеры контрольных растений превышали обработанные суспензиями наночастиц Pt и Ni на 14 и 19 % соответственно.

Таблица 9 – Морфометрические параметры растений пшеницы при воздействии наночастиц Pt и Ni

Параметры	Вариант опыта		
	Контроль	НЧ Pt	НЧ Ni
<i>Фаза кущения</i>			
Высота растений, см	34,02 ± 0,75	34,08 ± 3,55	32,74 ± 1,50
Биомасса растения (сух.), г	0,71 ± 0,06	0,78 ± 0,09	0,62 ± 0,04
Масса стебля (сух.), г	0,26 ± 0,03	0,28 ± 0,06	0,20 ± 0,02
Масса листьев (сух.), г	0,32 ± 0,02	0,35 ± 0,05	0,29 ± 0,02
Масса корня (сух.), г	0,13 ± 0,01	0,15 ± 0,03	0,13 ± 0,01
Количество листьев, шт	10,80 ± 1,11	12,80 ± 1,20	11,40 ± 1,50
Площадь листьев, см ²	24,56 ± 2,13	26,79 ± 2,69	20,57 ± 1,84
<i>Фаза колошения</i>			
Высота растений, см	64,76 ± 2,44	55,48 ± 3,87*	52,50 ± 3,53*
Биомасса растения (сух.), г	2,59 ± 0,23	2,72 ± 0,21	2,28 ± 0,54
Масса стебля (сух.), г	1,28 ± 0,14	1,29 ± 0,10	1,12 ± 0,33
Масса листьев (сух.), г	0,77 ± 0,09	0,85 ± 0,13	0,77 ± 0,14
Масса корня (сух.), г	0,54 ± 0,09	0,58 ± 0,09	0,39 ± 0,08
Количество листьев, шт	16,20 ± 2,42	17,00 ± 2,77	16,10 ± 3,06
Площадь листьев, см ²	141,78 ± 11,86	145,43 ± 18,36	140,40 ± 25,62
Примечание – знаком * отмечены достоверные различия между контролем и опытом при p<0,05			

Анализ данных в конце вегетационного периода показал, что воздействие наночастиц Pt и Ni на структуру урожая пшеницы было неоднозначным. Под влиянием НЧ Pt увеличились весовые параметры зерновой продуктивности: масса зерен в колосе, масса колоса, масса 1000 штук семян, а также урожайность зерна, которая превысила контроль на 34,8 %. Под воздействием НЧ Ni все основные показатели структуры урожая пшеницы не изменялись относительно контроля, но наблюдалась тенденция к уменьшению этих показателей (таблица 10).

Известно, что влияние наночастиц на продуктивность растений зависит от свойств самих наночастиц, их дозы и продолжительности воздействия, а также условий роста и видов растений. С.М. Rico с соавторами сообщили, что при

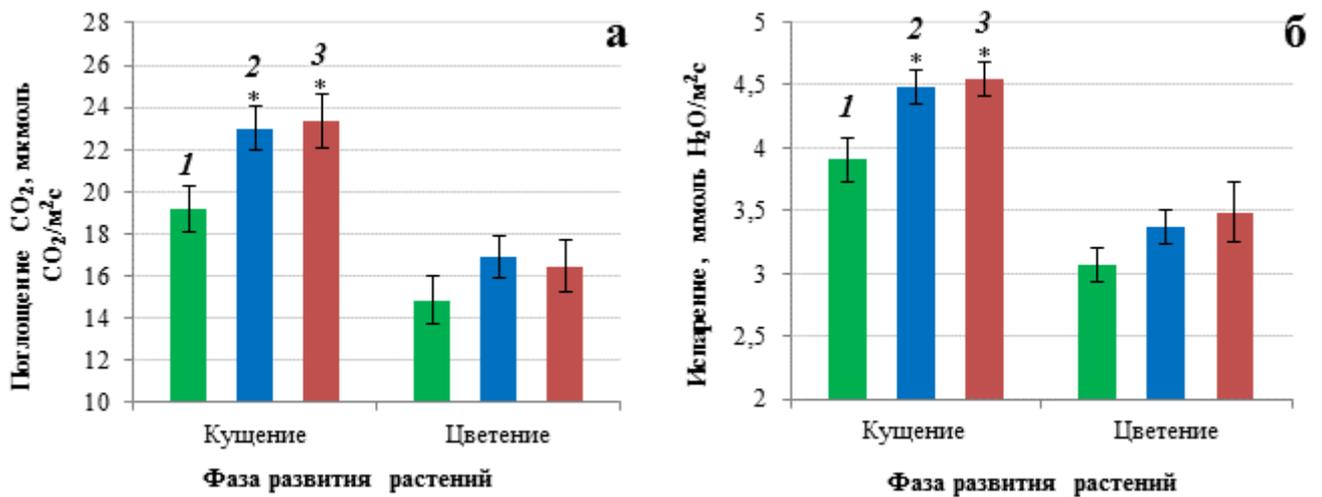
использовании НЧ CeO_2 в концентрации 500 мг/кг почвы урожай зерна пшеницы увеличился на 36,6 % относительно контроля [Rico et al., 2014]. Однако в другом исследовании наблюдались противоположные результаты с применением тех же наночастиц в аналогичных условиях – растения ячменя при воздействии НЧ CeO_2 в концентрации 500 мг/кг почвы не образовывали семена [Rico et al., 2015b]. При воздействии НЧ Cu в концентрациях от 10 до 30 мг/кг почвы значительно увеличилась урожайность пшеницы [Hafeez et al., 2015], а при увеличении концентраций НЧ Ag (20, 200 и 2000 мг/кг почвы) уменьшалась высота, биомасса растений пшеницы и урожайность зерна [Yang et al., 2018].

Таблица 10 – Влияние наночастиц Pt и Ni на структуру урожая пшеницы

Параметры	Контроль	НЧ Pt	НЧ Ni
Высота растений, см	99,53 ± 1,32	91,18 ± 0,92*	90,07 ± 1,05*
Количество побегов, шт./м ²	287,56 ± 13,54	291,24 ± 19,17	277,71 ± 21,82
Длина колоса, см	8,38 ± 0,13	8,69 ± 0,17	8,82 ± 0,65
Масса колоса, см	1,63 ± 0,12	2,08 ± 0,16*	1,73 ± 0,21
Количество зерен в колосе, шт.	28,42 ± 1,92	34,81 ± 1,63*	25,54 ± 1,98
Масса зерен в колосе, г	1,18 ± 0,09	1,68 ± 0,13*	1,12 ± 0,10
Масса 1000 шт. семян, г	41,52 ± 1,25	48,26 ± 2,11*	43,93 ± 1,98
Урожайность зерна, г/м ²	359,14 ± 29,18	484,28 ± 31,65*	311,03 ± 26,39
Примечание – знаком * отмечены достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$			

В начальные стадии онтогенеза накопление биомассы растений происходит, в основном, за счет процессов биосинтеза, которые являются отзывчивыми на многие природные и антропогенные факторы, поэтому при исследовании влияния наночастиц на растения были исследованы характеристики фотосинтетического процесса, а именно величина чистой продуктивности фотосинтеза (ЧПФ) и интенсивность фотосинтеза. Чистая продуктивность фотосинтеза у пшеницы составляла от 4,51 до 4,97 г/м² сутки, достоверных различий между контрольным и опытными вариантами выявлено не было.

Интенсивность фотосинтеза и транспирации листьев пшеницы исследовали в два срока – в начале вегетации (фазу кущения) и у взрослых растений (фазу цветения). В начальные фазы вегетации растения пшеницы оказались отзывчивыми к воздействию наночастиц, интенсивность фотосинтеза и транспирации увеличивалась под воздействием НЧ Pt и Ni (рисунок 8 а, б). Полученные данные позволяют предположить, что не только наночастицы платины, но и никеля в небольших дозах могут положительно влиять на фотосинтетические процессы.



1 – контроль; 2 – вариант опыта с внесением НЧ Pt; 3 – вариант опыта с внесением НЧ Ni; * – достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$;

а – интенсивность фотосинтеза; б – интенсивность транспирации

Рисунок 8 – Влияние наночастиц Pt и Ni на интенсивность фотосинтеза и транспирации листьев пшеницы

Во второй срок исследований интенсивность фотосинтеза и транспирации пшеницы оказались значительно ниже, чем в первый, так как температура воздуха была относительно низкой (+15° C), кроме того, растения находились в другой фазе развития – цветения. Тенденция сохранялась, но достоверных различий между контролем и опытом обнаружено не было.

Показано, что аккумуляция наночастиц растениями, выращенными в полевых условиях, была ниже, чем в контролируемых лабораторных

экспериментах. Никеля накапливалось в листьях пшеницы в 1,5 раза, а в корнях в 137 раз больше, чем платины, а его содержание в листьях и зерне было в 2–2,2 раза выше контроля (таблица 11). Платина накапливалась, в основном, в листьях пшеницы, а в зерне не была обнаружена. Так как содержание металлов в корнях пшеницы определяли в конце вегетационного периода, их количество было незначительным за счет миграции в надземную часть.

Таблица 11 – Накопление наночастиц платины и никеля в различных органах растений пшеницы, выращенных в полевых условиях

Варианты опыта	Содержание металла, мг/кг сырой массы		
	Корни	Листья	Зерно
<i>Платина</i>			
Контроль	<0,0001	<0,0001	<0,0001
НЧ Pt	0,0078 ± 0,001*	0,197 ± 0,030*	<0,0001
<i>Никель</i>			
Контроль	0,93 ± 0,13	0,145 ± 0,022	0,112 ± 0,015
НЧ Ni	1,07 ± 0,16	0,298 ± 0,040*	0,245 ± 0,034*
Примечание – знаком * отмечены достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$			

Таким образом, наночастицы Pt ($\Delta_{50}=5$ нм) и Ni ($\Delta_{50}=5$ нм) в концентрации 5 мг/л, используемые для предпосевной обработки семян, полива и опрыскивании пшеницы оказывали воздействие на морфофизиологические параметры, урожайность и аккумуляцию наночастиц растениями. Анализ полученных данных в начальные фазы развития растений выявил тенденцию к увеличению морфометрических параметров в варианте с обработкой наночастицами Pt и уменьшению при воздействии наночастиц Ni, при этом интенсивность фотосинтеза и транспирации увеличивалась под воздействием обоих видов наночастиц. Наиболее сильно отличия проявлялись в период формирования генеративных органов, при этом урожайность пшеницы под влиянием НЧ Pt превышала контроль на 34,8 %. Выявлены особенности накопления НЧ Pt и Ni в

растениях – никеля накапливалось в листьях пшеницы значительно больше, чем платины, а его содержание в листьях и зерне было в 2–2,2 раза больше контроля. Платина накапливалась, в основном, в листьях пшеницы, а в зерне не была обнаружена.

3.2.2 Влияние наночастиц Pt и Ni на рост и развитие растений амаранта

В настоящее время актуальным является поиск растений-аккумуляторов элементов для биоремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами. Полученные данные по аккумуляции тяжелых металлов (ТМ) в органах амаранта позволяют рекомендовать эту культуру для биологической очистки техногенно-загрязненных территорий. Амарант является перспективным и в связи с тем, что является С4-растением и способен формировать большую биомассу за относительно короткий срок [Прасад, 2003].

Известно, что растения амаранта являются аккумуляторами Al, Cr, Mn, Fe, Co, Zn и могут быть использованы для производства биологически активных добавок и как ценный источник микронутриентов [Горелова и др., 2009]. Анализ содержания тяжелых металлов и металлоидов в органах амаранта показал, что основная масса токсичных элементов (Ni, As, Sb) и микроэлементов (Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn) концентрируется в листьях и соцветиях. Проведена оценка фиторемедиационного потенциала сельскохозяйственных культур в условиях вегетационного опыта в почвенной культуре на фоне комплексного загрязнения ТМ [Андреева и др., 2010]. Амарант активно транспортировал экзогенный Ni (независимо от его концентраций) из корней в надземные органы (65–94 % от общего выноса), тогда как донник и просо удерживали этот элемент в корнях (70–94 % от общего выноса). Амарант обладает заметно более высокой продуктивностью и большим объемом корневой системы по сравнению с гипераккумуляторами никеля [Pietrini et al., 2015]. По другим данным, растения *Amaranthus paniculatus* накапливали значительное количество никеля и обладали заметной фиторемедиационной способностью при выращивании на гидропонике

[Jori et al., 2013]. Следовательно, реакция на воздействие металлов и аккумулирующая способность этих растений заслуживают дальнейшего изучения для оценки возможности их использования для фиторемедиации.

Реализация генетического потенциала видов и сортов амаранта определяется, прежде всего, почвенно-климатическими условиями выращивания. Проведенные ранее исследования выявили эколого-физиологические особенности видов амаранта в условиях Томской области [Астафурова и др., 2012], особенности роста и накопления биомассы сортов амаранта российской селекции [Михайлова и др., 2013], концентрацию некоторых минеральных веществ в тканях растений [Kurovsky et al., 2015].

В нашем эксперименте растения амаранта исследовали во все фазы развития, заканчивая плодоношением, в полевых условиях. Производилась обработка растений суспензиями наночастиц Pt и Ni в концентрации 5 мг/л тремя способами: замачивание семян, неоднократный полив и опрыскивание растений.

В течение вегетационного периода амаранта выделяют несколько фенологических фаз: всходы, рост стебля (вегетативный рост), бутонизация, цветение, плодоношение. Начало всходов отмечено через 5 дней после посева, массовые всходы – через неделю. Особенностью амаранта является низкая полевая всхожесть – на уровне 35–65 %, что наблюдается даже при использовании однородных качественных семян. Учет полевой всхожести показал, что в контрольном варианте, всхожесть составила 33,8 %, а при обработке суспензиями наночастиц Pt и Ni – 62 % и 60 % соответственно.

В ходе фенологических наблюдений не установлено отклонений от обычного ритма развития, свойственного данному виду. Наиболее длительной по времени являлась фаза вегетативного роста, которая продолжалась до первой декады июля. Начало бутонизации отмечено во всех вариантах опыта в первой декаде июля, период всходы – бутонизация длился 40 дней. В конце третьей декады июля отмечено начало цветения, а период всходы – цветение продолжался 50 дней. В начале третьей декады августа отмечено единичное созревание семян. В конце первой декады сентября большая часть семян амаранта достигла стадии

полной зрелости, общий период вегетации всходы – созревание семян составил 90 дней.

Проведенный анализ роста побегов амаранта позволил выявить отличия в динамике ростовых процессов в разные фазы развития под влиянием НЧ Pt и Ni. В начале вегетации (через 20 дней от появления массовых всходов) растения амаранта еще находились в медленной фазе роста. На данный момент растения, обработанные НЧ Ni, не отличались от контрольных растений по размерным и весовым показателям. У растений, обработанных суспензиями НЧ Pt, отмечено увеличение высоты побега и массы стебля (таблица 12).

Таблица 12 – Морфометрические параметры растений амаранта при воздействии наночастиц Pt и Ni

Параметры	Контроль	НЧ Pt	НЧ Ni
<i>Фаза вегетативного роста</i>			
Высота растений, см	18,00 ± 0,67	21,10 ± 0,71*	17,40 ± 0,73
Количество листьев	9,40 ± 0,51	11,00 ± 0,55	9,00 ± 0,32
Площадь листьев, см ²	125,28 ± 12,51	141,96 ± 14,10	112,85 ± 13,50
Биомасса растения, г	7,51 ± 0,84	8,20 ± 0,92	6,15 ± 0,87
Масса листьев, г	3,12 ± 0,35	3,23 ± 0,38	2,65 ± 0,41
<i>Фаза бутонизации</i>			
Высота растений, см	52,28 ± 2,02	49,58 ± 1,19	38,86 ± 1,12*
Количество листьев	23,80 ± 3,17	20,40 ± 2,06	13,8 ± 0,37*
Площадь листьев, см ²	608,70 ± 28,43	576,91 ± 55,40	380,26 ± 31,07*
Биомасса растения, г	56,21 ± 4,89	61,27 ± 6,51	32,90 ± 2,67*
Масса листьев, г	16,05 ± 0,82	15,70 ± 1,62	10,02 ± 0,82*
<i>Фаза цветения</i>			
Высота растений, см	157,89 ± 3,42	166,44 ± 4,03*	138,44 ± 2,14*
Количество листьев	19,78 ± 0,98	23,33 ± 0,82*	18,67 ± 0,41
Площадь листьев, см ²	1204,55 ± 152,30	1667,41 ± 151,41*	1142,25 ± 51,05
Биомасса растения, г	235,73 ± 28,60	324,91 ± 31,84*	209,87 ± 11,33
Масса листьев, г	44,26 ± 5,60	60,44 ± 5,90*	41,97 ± 1,88
Примечание – знаком * отмечены достоверные различия между контролем и опытом при p<0,05			

В дальнейшем амарант переходил в стадию быстрого роста. Через месяц после массовых всходов, когда растения находились в фазе бутонизации, отмечалось резкое увеличение всех размерных и весовых параметров у контрольного и опытных вариантов. В этот момент наблюдалась иная картина влияния наночастиц, чем в первый период наблюдения: в течение месяца вегетации, после трех обработок суспензиями наночастиц растения, обработанные НЧ Pt, не отличались от контроля, а под воздействием НЧ Ni наблюдалось явное угнетение растений амаранта: высота растений снизилась на 25,7 %, биомасса на 41,5 %, площадь листьев сократилась на 37,5 %.

В фазе массового цветения растения амаранта достигли максимального развития. В этот период после 4 обработок суспензиями наночастиц была проведена оценка параметров урожайности. В варианте с НЧ Pt ростовые показатели, а также масса растений и отдельных органов превышали контрольные значения. В варианте с НЧ Ni растения отставали от контрольных практически по всем показателям развития надземной массы, однако достоверные различия установлены лишь по высоте побега.

Структура урожая амаранта, у которого в хозяйственных целях используются надземная часть, определяется не только абсолютными значениями массы отдельных органов, но и их соотношением. Наиболее значимыми являются листья главного побега, так как они являются основными фотосинтезирующими органами, накопителями белка и биологически активных веществ. В условиях техногенного загрязнения именно в них аккумулируется большая часть тяжелых металлов [Горелова и др., 2009]. В варианте с НЧ Pt были установлены достоверные различия по массе листьев – она превышала контрольные значения на 36,5 %. В варианте с НЧ Ni этот показатель не отличался от контроля.

В эксперименте по изучению влияния наночастиц Pt и Ni на растения амаранта были исследованы характеристики фотосинтетического процесса, а именно величина чистой продуктивности фотосинтеза (ЧПФ) и интенсивность фотосинтеза. ЧПФ контрольного варианта была в среднем 5,02 г/м²сутки, под влиянием НЧ Pt данный параметр увеличился на 10,8 % относительно контроля и

составил 5,56 г/м²сутки, а при воздействии НЧ Ni отмечалось снижение показателя на 17,1 % при 4,16 г/м²сутки.

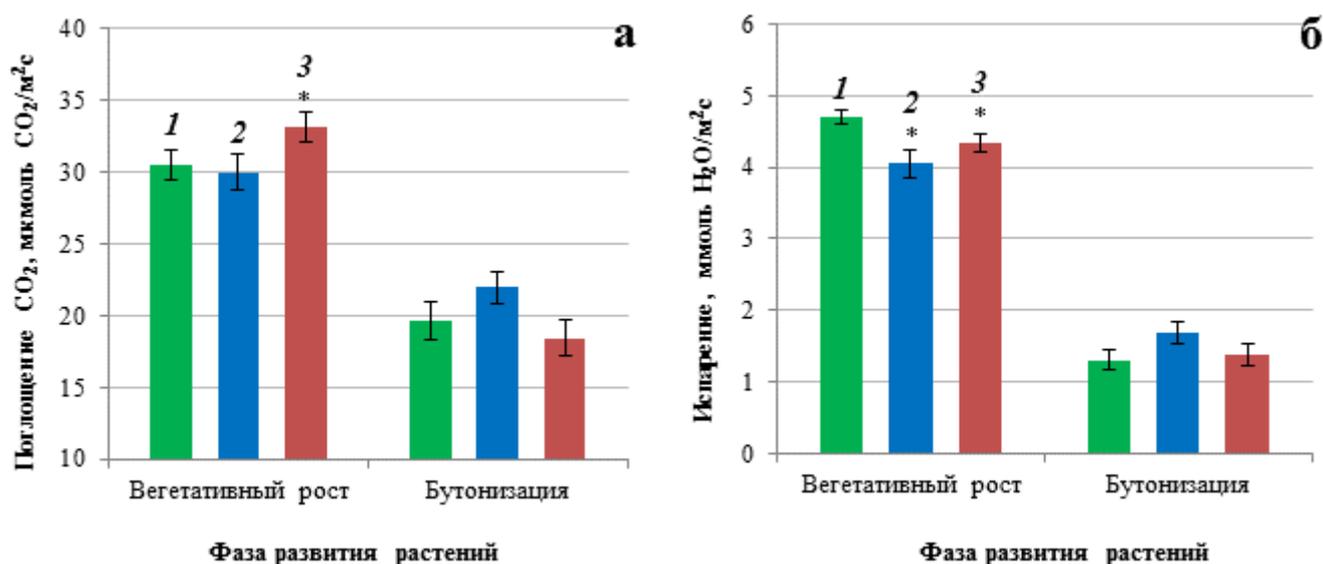
Известно, что красно-фиолетовый алкалоид амарантин способен выполнять в клетке как функции нейтрализатора активных форм кислорода и свободных радикалов в условиях окислительного стресса, так и функции физиологически активного вещества, стимулируя процессы фотосинтеза, роста и развития растений или ингибируя их в зависимости от концентрации [Гинс, 2002].

При действии НЧ Pt в фазе вегетативного роста наблюдалось уменьшение Хл *a* и амарантина при одновременном увеличении Хл *b* и неизменном уровне каротиноидов. В фазу цветения содержание Хл *a* и амарантина в листьях также снижалось, а уровень Хл *b* не изменялся относительно контроля. При действии НЧ Ni наблюдали иную закономерность – уменьшение содержания Хл *a*, Хл *b* и амарантина в фазу вегетативного роста и значительное увеличение этих показателей в фазу цветения (таблица 13).

Таблица 13 – Содержание фотосинтетических пигментов в листьях пшеницы после комплексной обработки суспензиями наночастиц Pt и Ni

Вариант опыта	Пигменты, мкг/г сырой массы			
	Хлорофилл <i>a</i>	Хлорофилл <i>b</i>	Сумма каротиноидов	Амарантин
<i>Фаза вегетативного роста</i>				
Контроль	1881,3 ± 11,4	531,2 ± 18,2	482,7 ± 26,8	302,8 ± 3,3
Нч Pt	1765,5 ± 8,1*	670,0 ± 13,9*	503,3 ± 14,7	328,6 ± 9,1*
Нч Ni	1665,0 ± 14,3*	399,5 ± 12,5*	543,7 ± 28,2	236,3 ± 6,4*
<i>Фаза цветения</i>				
Контроль	1064,6 ± 12,6	249,2 ± 6,0	–	344,9 ± 6,8
Нч Pt	947,7 ± 8,7*	233,8 ± 9,4	–	261,6 ± 11,0*
Нч Ni	1756,5 ± 16,6*	398,6 ± 1,1*	–	397,5 ± 7,1*
Примечание – знаком * отмечены достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$; – не определяли данный параметр				

Интенсивность фотосинтеза растений амаранта исследовали в два срока – в начале вегетации (фаза вегетативного роста) и у взрослых растений (фаза бутонизации). В фазе вегетативного роста данный параметр увеличивался под воздействием наночастиц никеля на 8,6 % (рисунок 9 а). Во второй срок исследований интенсивность фотосинтеза амаранта оказалась значительно ниже, чем в первый, так как температура воздуха была относительно низкой (15° С), кроме того растения находились в другой фазе развития – бутонизации. Достоверных различий между контролем и опытом обнаружено не было.



1 – контроль; 2 – вариант опыта с внесением НЧ Pt; 3 – вариант опыта с внесением НЧ Ni; * – достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$;

a – интенсивность фотосинтеза; *б* – интенсивность транспирации

Рисунок 9 – Влияние наночастиц платины и никеля на интенсивность фотосинтеза и транспирации растений амаранта в начальные фазы онтогенеза

Другой физиологический параметр – интенсивность транспирации, исследованный в полевых условиях, также зависил от стадии развития растений (рисунок 8 б). В первый срок исследований интенсивность транспирации листьев амаранта под влиянием наночастиц Pt и Ni достоверно уменьшалась относительно

контроля на 13,6 и 7,7 % соответственно, во второй срок не отличалась от контроля.

Количество аккумулированных металлов определяли в фазу цветения в листьях амаранта. Показано, что никеля амарант накапливал почти в два раза больше, чем платины (таблица 14), а содержание никеля в листьях в 1,9 раз больше, чем в контроле.

Таблица 14 – Накопление наночастиц в листьях амаранта, выращенных в полевых условиях

Вариант опыта	Содержание металла, мг/кг сырой массы	
	Контроль	Опыт
Платина	<0,0001	0,299±0,050*
Никель	0,270 ±0,073	0,525±0,088*
Примечание – знаком * отмечены достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$		

Таким образом, наночастицы Pt и Ni не были для растений амаранта нейтральными соединениями, они накапливались в листьях и оказывали неоднозначное влияние на морфофизиологические параметры и урожайность растений. Фитотоксичность исследуемых наночастиц проявлялась в ингибировании процессов роста растений и снижении содержания фотосинтетических пигментов. Наблюдения за изменениями морфометрических параметров опытных растений амаранта в течение вегетационного периода показали отличия в реакции растений, обработанных суспензиями НЧ Pt и Ni. Влияние Pt проявлялось уже в начале вегетации, вначале оно было слабым и выражалось в превышении отдельных ростовых показателей по сравнению с контролем – высоты побега и массы стебля, в фазе бутонизации не наблюдалось отличий между контрольными и опытными растениями, а в фазе цветения четко проявлялось стимулирующее влияние этого элемента на все размерные и весовые параметры. Под влиянием наночастиц Ni наблюдалось угнетение амаранта,

наиболее отчетливо оно проявлялось в фазе бутонизации. Несмотря на последующее увеличение интенсивности ростовых процессов растений эта тенденция сохранялась и позже в фазе цветения.

Показано, что наночастицы Pt ($\Delta_{50} = 5$ нм) и Ni ($\Delta_{50} = 5$ нм) в концентрации 5 мг/л, используемые для предпосевной обработки семян, поливе и опрыскивании пшеницы и амаранта оказывают воздействие на рост, развитие и метаболизм растений. Воздействие Нч Pt на данные процессы было, в основном, положительным, а Нч Ni – неоднозначным. Характер изменений морфометрических параметров был видоспецифичен и зависил от фазы развития растений. У растений пшеницы отличия наиболее сильно проявлялись в фазу плодоношения, у амаранта – в фазу цветения.

Аккумуляция наночастиц растениями, выращенными в полевых условиях, была ниже, чем в контролируемых лабораторных экспериментах. Выявлена видоспецифичность в накоплении наночастиц – амарант накапливал платину и никель в листьях в 1,5–1,8 раз активнее, чем пшеница. Полученные данные по аккумуляции наночастиц растениями амаранта позволяют рекомендовать эту культуру для фиторемедиации техногенно-загрязненных территорий.

4 Выявление воздействия наночастиц Pt и ZnO на структурно-функциональные параметры *Cucumis sativus* L.

4.1 Влияние наночастиц Pt и ZnO на морфологические и физиолого-биохимические параметры растений огурца

Наночастицы оксида цинка (ZnO) обладают уникальными оптическими, физическими и антимикробными свойствами и широко используются в промышленности [Liu, Lal, 2015 ; Singh et al., 2007 ; Huang et al., 2008 ; Zhou et al., 2006]. Недавние исследования выявили перспективу применения этих наночастиц в сельском хозяйстве – в качестве удобрений [Milani et al., 2012 ; Gogos et al., 2012], средств защиты растений [He et al., 2011 ; Dimkra et al., 2013 ; Giannousi et al., 2013] и в составе агрохимических препаратов для защиты светочувствительных пестицидов от ультрафиолетового излучения [Ishaque et al., 2009]. Известно, что низкие концентрации НЧ ZnO оказывают, в основном, положительное воздействие на рост и развитие растений [Ruttkay-Nedecky et al., 2017], но работ по изучению влияния этих наночастиц на урожайность и качество сельхозпродукции недостаточно. В качестве объекта исследования нами были выбраны растения огурца (*Cucumis sativus* L.), который является удобным объектом для изучения поглощения и транслокации наночастиц из-за больших размеров сосудистых пучков и значительной способности поглощать воду [Deng et al., 2014].

В течение вегетационного периода огурца выделяют несколько фенологических фаз: всходы, вегетативный рост, бутонизация, цветение и плодоношение. Всходы появились одновременно во всех вариантах эксперимента на 6-й день после посева. Затем растения в варианте с НЧ ZnO опережали в росте и развитии контрольные. Так, через месяц выращивания у контрольных растений была фаза 4-го листа, в варианте с НЧ ZnO – 6-го листа (рисунок 10). Таким образом, плодоношение у этого варианта наступило на неделю раньше.



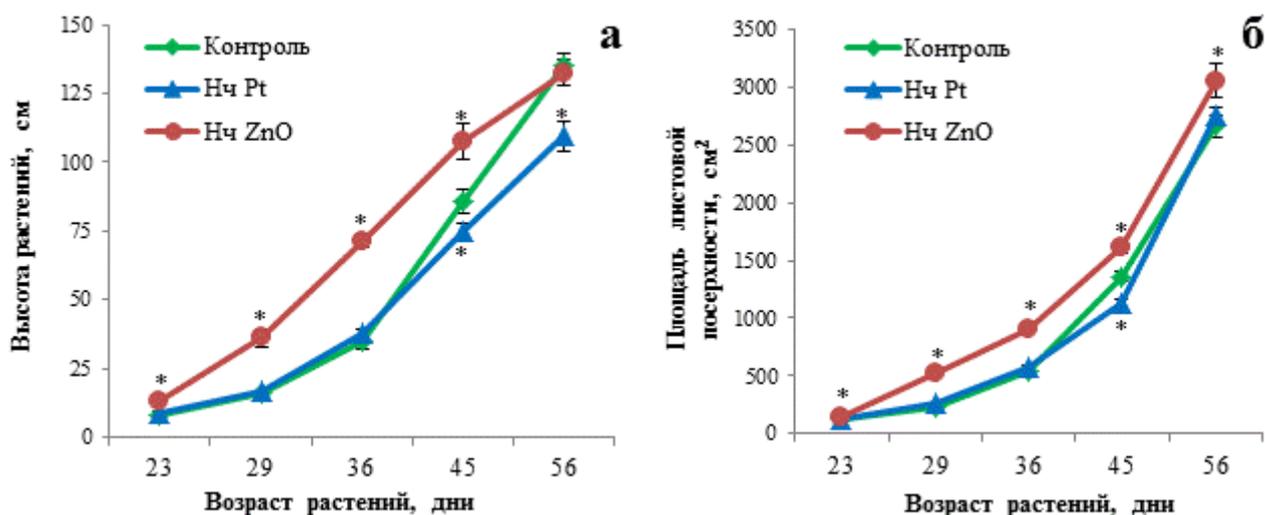
Контроль

НЧ Pt

НЧ ZnO

Рисунок 10 – Растения огурца в возрасте 28 дней

Как видно из рисунка 11 а, внесение НЧ ZnO в субстрат для выращивания положительно влиял на высоту растений. Огурцы в варианте с НЧ ZnO с первых фаз развития опережали контрольные растения в начале вегетации на 50 % и более. К концу вегетации различий не наблюдались, что связано, по-видимому, с предельными ростовыми параметрами сорта, заложенными генетически.



* – достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$;

а – высота растений; *б* – площадь листовой поверхности

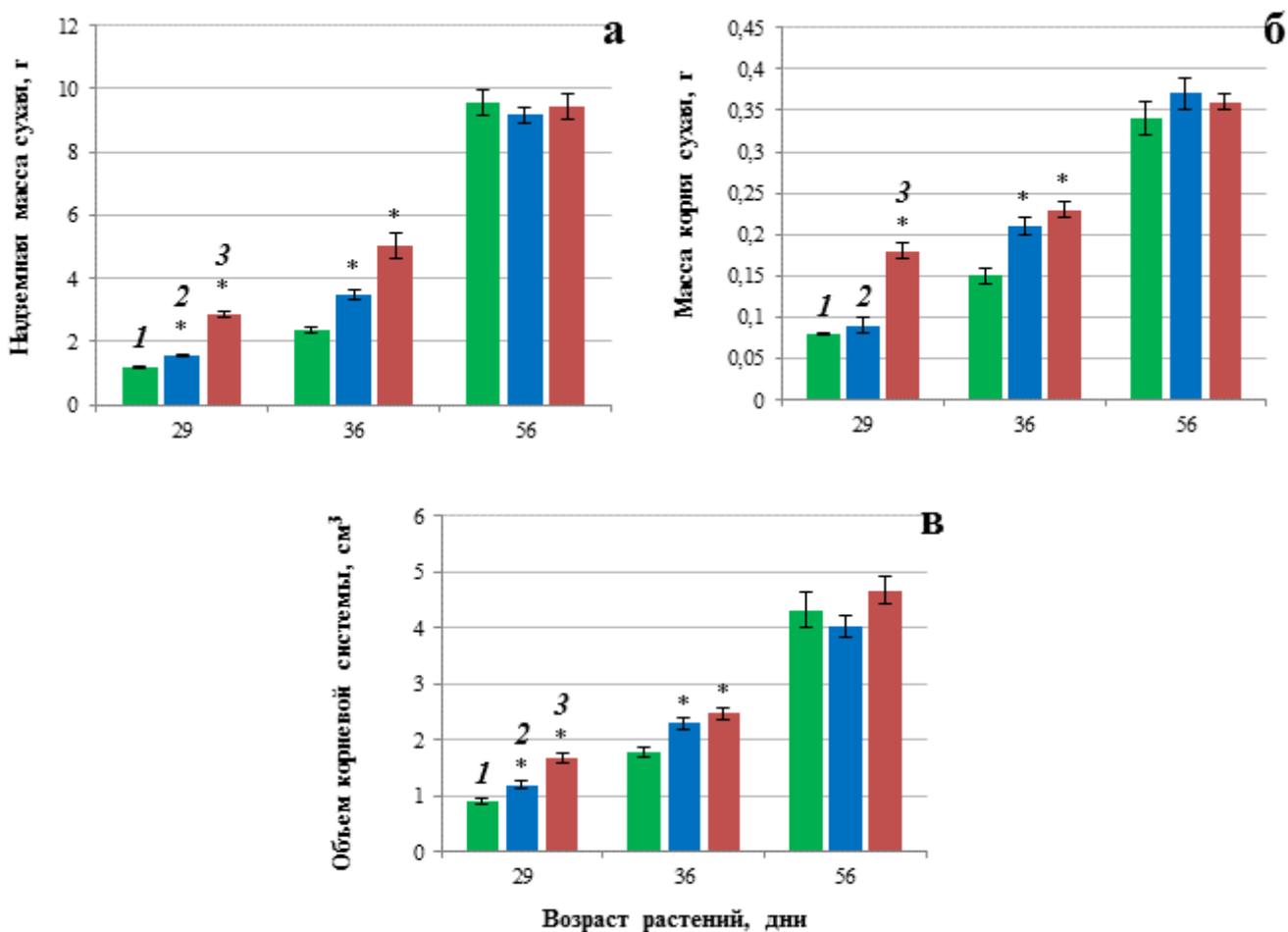
Рисунок 11 – Влияние наночастиц Pt и ZnO на динамику роста и площадь листовой поверхности растений огурца

У растений огурца под влиянием НЧ Pt не выявлено таких резких различий, как в опытах с НЧ ZnO. В начальные фазы онтогенеза данный показатель достоверно не различался в опыте и контроле. К концу вегетации высота растений в варианте с наночастицами платины была на 19 % меньше, чем у контрольных растений (рисунок 11 а).

Площадь ассимилирующей поверхности, которую определяли как сумму площади всех листьев на растении, в опыте с НЧ ZnO во все сроки исследования была значительно больше, чем у контрольного варианта. В начальные фазы развития превышение данного параметра составило около 25 % (рисунок 11 б). Максимальное увеличение было во второй срок измерения площади (у 29-дневных растений) – более чем на 100 %. В варианте с НЧ Pt площадь ассимилирующей поверхности в начальные фазы развития не отличалась от контроля, а в последние два срока измерений – в возрасте растений 45 и 56 дней – была ниже контрольных значений на 12 и 19 % соответственно.

Более быстрый рост растений в опыте с НЧ ZnO определил и увеличение надземной массы, а также массы и объема корневой системы в различные сроки вегетации. В первый срок измерения сухая надземная масса у 29-дневных растений огурца в варианте с НЧ ZnO превышала контроль в 2,4 раза, сухая масса корня в 2,3 раза, а объем корневой системы более чем в 1,5 раза (рисунок 12). У 29-дневных растений в варианте с НЧ Pt увеличивалась надземная сухая масса на 15 % и объем корневой системы на 30 %.

Измерение морфометрических показателей в последующий срок роста растений (36 дней от всходов) также показало значительное возрастание надземной массы и корня в вариантах с НЧ ZnO. Надземная масса была больше контроля примерно в 2 раза, а масса корня в 1,5 раза. Объем корневой системы в опыте НЧ ZnO также превышал контроль в 1,4 раза. В ходе дальнейшего роста у 36-дневных растений варианта с НЧ Pt и контрольных различия наблюдались уже по всем исследованным показателям. Так, надземная масса увеличилась на 47 %, корня на 40 %, объем корневой системы на 30 %.



1 – контроль; 2 – вариант опыта с внесением НЧ Pt в концентрации 10 мг/кг почвы; 3 – вариант опыта с внесением НЧ ZnO в концентрации 10 мг/кг почвы;

* – достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$;

а – надземная масса; *б* – масса корня; *в* – объем корневой системы

Рисунок 12 – Влияние наночастиц Pt и ZnO на морфометрические параметры растений огурца

В последний срок измерений морфометрических параметров (56-дневные растения) различий между контрольным и опытными вариантами не отмечено.

В настоящее время вопрос о влиянии высоких доз наночастиц ZnO на морфометрические параметры растений исследован достаточно широко. Показано, что НЧ ZnO в концентрации 400 и 800 мг/кг почвы не оказали отрицательного влияния на ростовые параметры растений огурца, кроме того, сухая масса корня была увеличена на обеих концентрациях на 10,5 % и 63 %

соответственно [Zhao et al., 2013]. Аналогичный результат получен для сои, где под влиянием НЧ ZnO в концентрации 0,5 г/кг почвы увеличилась сухая биомасса растений [Priester et al., 2012].

В другом исследовании НЧ ZnO в концентрации 500 мг Zn/кг песка не оказали существенного влияния на биомассу растений пшеницы, но вызвали уменьшение длины корня [Dimkra et al., 2012]. Под воздействием НЧ ZnO в концентрации 2000 мг/л значительно снижалась длина корней огурца при культивировании в водных растворах [Lin, Xing, 2007]. Этими же авторами показано, что НЧ ZnO ингибируют прорастание семян и рост корней редиса при концентрации 50 мг/л, рапса и райграса при концентрации 20 мг/л. Выявлено уменьшение массы побегов редиса на 38–40 % при воздействии НЧ ZnO в концентрации 1000 мг Zn/кг почвы [García-Gómez et al., 2015].

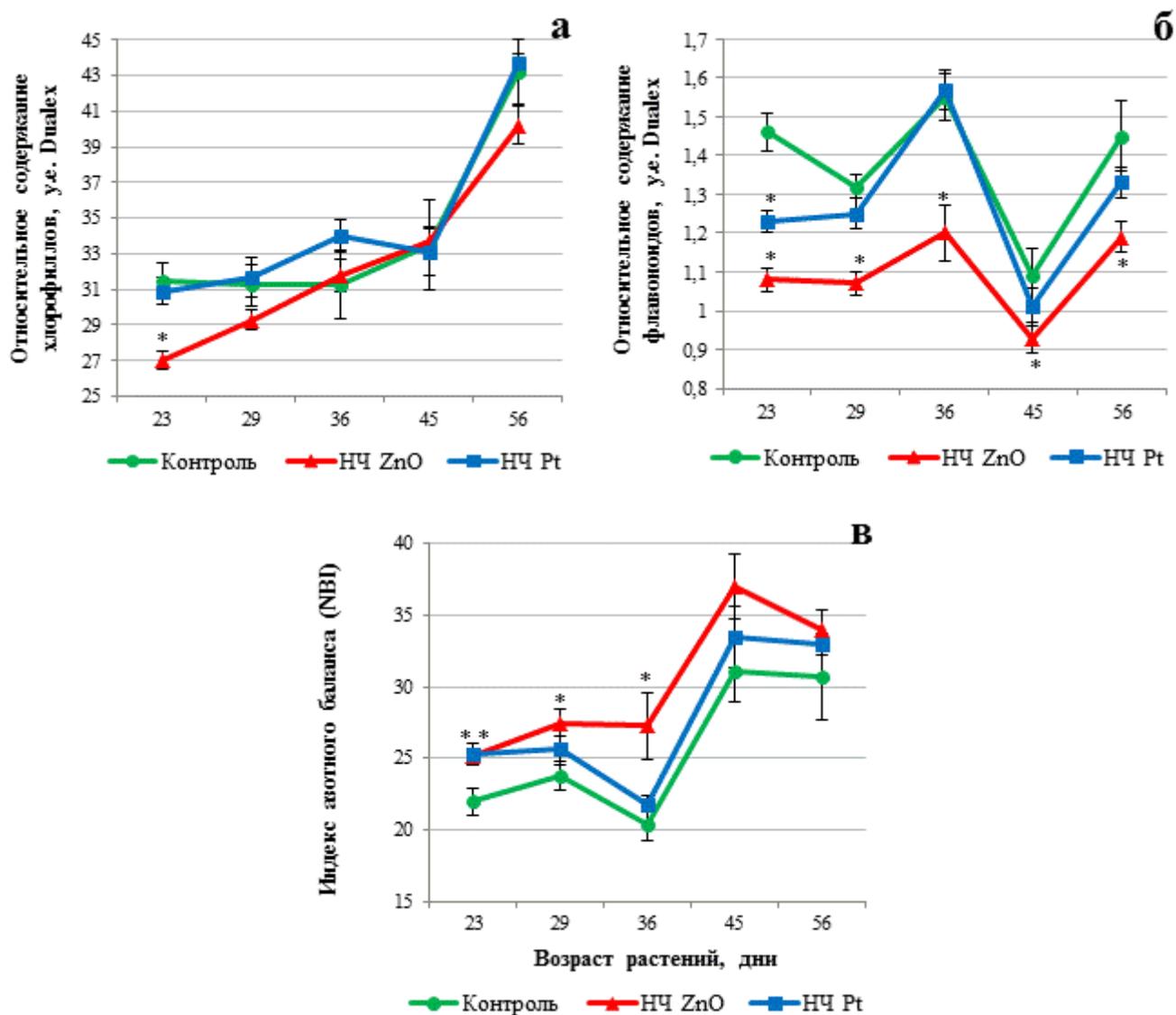
В то же время работ о влиянии НЧ Pt на ростовые параметры растений в настоящее время недостаточно. Ю. Н. Моргалев с соавторами изучали влияние НЧ Pt в концентрации 10 мг/л на 10-дневные водные и почвенные культуры пшеницы и гороха и установили, что у водных культур пшеницы увеличивалась длина и масса корней на 30–38 % и надземная масса на 13 %, у водных культур гороха изменения были более значительными – масса и длина корней увеличилась на 61 и 97 % соответственно, а общая масса проростков на 58 % [Моргалев и др., 2012]. У почвенных культур не наблюдалось изменений ни ростовых, ни весовых параметров проростков по сравнению с контролем. В другом исследовании проростки *Sinapis alba* L. и *Lepidium sativum* L. оказались толерантны к воздействию относительно высоких концентраций НЧ Pt (50–100 мг/л), поэтому не наблюдалось никаких видимых эффектов фитотоксичности [Asztemborska et al., 2015].

В нашем эксперименте внесение в почву наночастиц ZnO в низкой концентрации (10 мг/кг почвы) привело к ускорению роста и развития растений огурца, увеличению ассимилирующей поверхности, а также массы и объема корневой системы. Стимулирующее влияние НЧ Pt в той же концентрации на морфометрические параметры огурца оказалось менее выражено.

Известно, что фотосинтез и связанные с ним показатели отражают жизненное состояние растений и реагируют на изменение условий выращивания. В нашем эксперименте определяли содержание хлорофиллов, чистую продуктивность и интенсивность фотосинтеза в ходе роста растений огурца от начальных фаз развития до плодоношения. Содержание пигментов определяли в сформированных листьях среднего яруса, которые вносят основной вклад в процесс фотосинтеза. Было обнаружено, что почвенное внесение НЧ ZnO практически не оказывало влияния на содержание хлорофилла в листьях, только в самом начале роста его содержание уменьшалось на 15 % (рисунок 13 а).

Исследование содержания хлорофиллов в листьях огурца при внесении НЧ Pt не выявило достоверных различий между опытным и контрольным вариантами во всех сроках исследования.

Известно, что НЧ ZnO вызывают неоднозначное влияние на содержание хлорофилла в листьях растений. Например, при воздействии НЧ ZnO (25 нм) в концентрации 1000 ppm содержание хлорофилла в листьях арахиса повысилось на 42 % [Prasad et al., 2012]. Выявлена тенденция к увеличению суммы хлорофиллов (но не значимую статистически) в листьях огурца при воздействии НЧ ZnO в концентрации 400 и 800 мг/кг почвы [Zhao et al., 2013]. Та же тенденция к увеличению содержания хлорофиллов (статистически не значимая) наблюдалась и в листьях 65-дневных растений гороха и при воздействии НЧ ZnO (10 нм) в концентрации 250 и 1000 мг/кг почвы [Mukherjee et al., 2016]. В то же время отмечено снижение относительного содержания хлорофилла в листьях гороха после 25 дней культивирования растений при воздействии ZnO NP (10 нм) в концентрации 125, 250 и 500 мг/кг почвы на 61, 67 и 77 % соответственно относительно контроля [Mukherjee et al., 2014b]. Авторы предположили, что Zn начал проявлять токсичность, когда растения были в среднем возрасте. Другие исследователи сообщили об уменьшении содержания хлорофилла в листьях пшеницы на 37 % по сравнению с контролем при воздействии НЧ ZnO (<100 нм) в концентрации 500 мг Zn/кг песка [Dimkra et al., 2012].



* – достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$;

a – сумма хлорофиллов; *б* – сумма флавоноидов; *в* – индекс азотного баланса (NBI)

Рисунок 13 – Влияние почвенного внесения НЧ Pt и ZnO на содержание хлорофиллов и флавоноидов в листьях огурца

Цинк является важным микроэлементом в растениях [Hansch, Mendel, 2009], но его содержание выше «пороговой» концентрации может быть токсичным [Broadley et al., 2007; Zhao et al., 2013]. Например, цинк может заместить собой центральный атом хлорофилла – магний (Mg^{2+}), что приводит к разрушению процесса фотосинтеза [Kupfer et al., 1996]. Сообщалось также, что концентрации цинка свыше 200 мг/кг сухой массы (пороговое значение) в тканях листьев

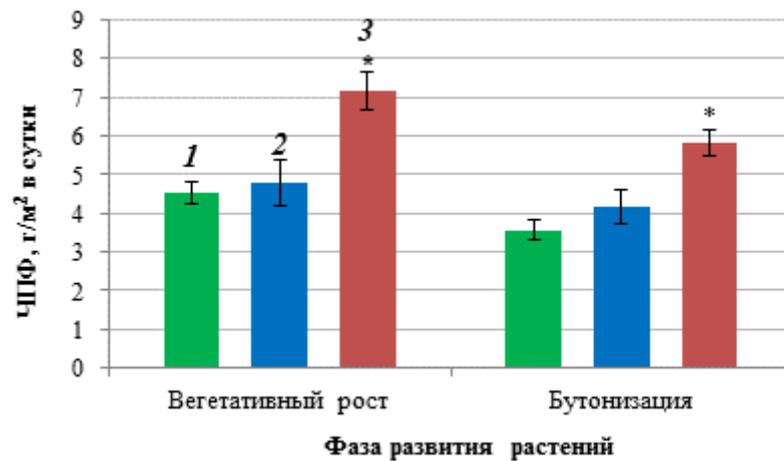
Vasopa monniera и *Lolium perenne* L. оказали фитотоксическое действие [Ali et al., 2000; Bonnet et al., 2000]. В нашем исследовании максимальная концентрация Zn в листьях составляла 45,3 мг/кг сухой массы. Это значение, вероятно, меньше порогового значения Zn для огурца. Однако эти данные не исключают возможности повреждения других компонентов фотосинтетического аппарата, например, электронных транспортных цепей и активности фотосинтетических ферментов.

Наночастицы некоторых металлов способны индуцировать в растениях активные формы кислорода, обладающие значительным повреждающим действием на клеточные структуры [Dimkpa et al., 2012; Hernandez-Viezcas et al., 2011; Wang F. et al., 2016]. Флавоноиды (растительные полифенолы) обладают антиоксидантными свойствами и способностью нейтрализовать свободные радикалы, возникающие при оксидативном стрессе [Макаренко, Левицкий, 2013]. Исследование содержания флавоноидов в эпидерме листьев огурца показало, что внесение НЧ ZnO в почву вызвало достоверные изменения данных соединений. Количество флавоноидов во все сроки анализа снижалось в опытных вариантах по сравнению с контролем от 15 до 27 % (рисунок 13 б). Полученные результаты свидетельствуют о том, что наночастицы ZnO в концентрации 10 мг/кг почвы не вызывали оксидативный стресс и деструктивные изменения, а наоборот способствовали усилению синтетических процессов и накоплению биомассы. В варианте с НЧ Pt количество флавоноидов было ниже только в первый срок измерений, затем их содержание не изменялось относительно контроля.

Индекс азотного баланса, рассчитанный как отношение хлорофиллов к флавоноидам, в опыте с НЧ ZnO в некоторые сроки изменялся в сторону увеличения, что свидетельствует, скорее всего, об активизации процессов роста и развития у растений и лучшему поглощению, а также усвоению соединений азота (рисунок 13 в). В опыте с внесением НЧ Pt величина индекса в разные сроки не отличалась от контроля, за исключением первого срока измерений.

В формировании урожайности большую роль выполняют фотосинтетические процессы, за счет которых образуется основная масса

органического вещества. Одним из показателей фотосинтетической деятельности растений является чистая продуктивность фотосинтеза (ЧПФ), характеризующая накопление вегетативной массы за определенный период времени. ЧПФ определяли в 2 срока – в период активного роста вегетативной массы и в период бутонизации. Проведенные исследования показали, что величина ЧПФ, как в контроле, так и в опыте с наночастицами ZnO и Pt, была выше в начальные фазы роста, когда идет активное накопление вегетативной массы. В период бутонизации ЧПФ снижалась, но в оба срока данный показатель у варианта с наночастицами ZnO превышал контроль в 1,5 и более раз (рисунок 14).



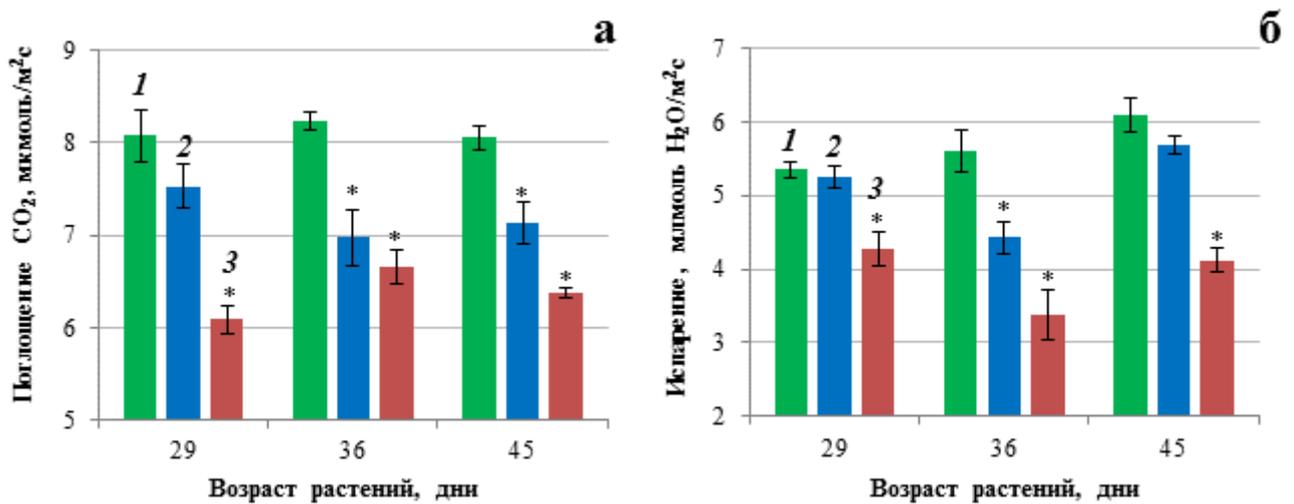
1 – контроль; 2 – вариант опыта с внесением НЧ Pt в концентрации 10 мг/кг почвы; 3 – вариант опыта с внесением НЧ ZnO в концентрации 10 мг/кг почвы;

* – достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$

Рисунок 14 – Чистая продуктивность фотосинтеза растений огурца в эксперименте с наночастицами Pt и ZnO

Исследования газообмена показали, что во все даты наблюдений интенсивность фотосинтеза у растений огурца, выращенных на субстрате с содержанием НЧ ZnO, была ниже на 19–25 % по сравнению с контрольным вариантом (рисунок 15 а). В варианте с НЧ Pt наблюдалась та же тенденция – уменьшение показателя интенсивности фотосинтеза на 7–15 % по сравнению с контролем. Вероятно, снижение интенсивности фотосинтеза в вариантах с

внесением наночастиц ZnO можно объяснить возрастными изменениями функциональной активности листьев определенного яруса. Известно, что максимальная интенсивность фотосинтеза наблюдается в листьях 7–10-дневного возраста и затем снижается, а завершивший рост лист функционирует вдвое слабее, чем 10-дневный [Мокроносков и др., 2006]. В нашем эксперименте листья одного календарного возраста в контроле еще продолжали рост, а в вариантах с наночастицами ZnO они его уже завершили и на растениях формировались листья следующих ярусов.



1 – контроль; 2 – вариант опыта с внесением НЧ Pt в концентрации 10 мг/кг почвы; 3 – вариант опыта с внесением НЧ ZnO в концентрации 10 мг/кг почвы;

* – достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$;

a – интенсивность фотосинтеза; *б* – интенсивность транспирации

Рисунок 15 – Влияние наночастиц Pt и ZnO на интенсивность фотосинтеза и транспирации растений огурца

Изменение интенсивности транспирации имело аналогичный интенсивности фотосинтеза характер: у растений огурца, выращенных на субстрате с содержанием НЧ ZnO, этот показатель ниже на 20–40 % по сравнению с контрольным вариантом (рисунок 15 б). Интенсивности транспирации в

вариантах с НЧ Pt достоверно отличалась только во второй срок исследования, данный показатель был ниже на 20 % по сравнению с контролем.

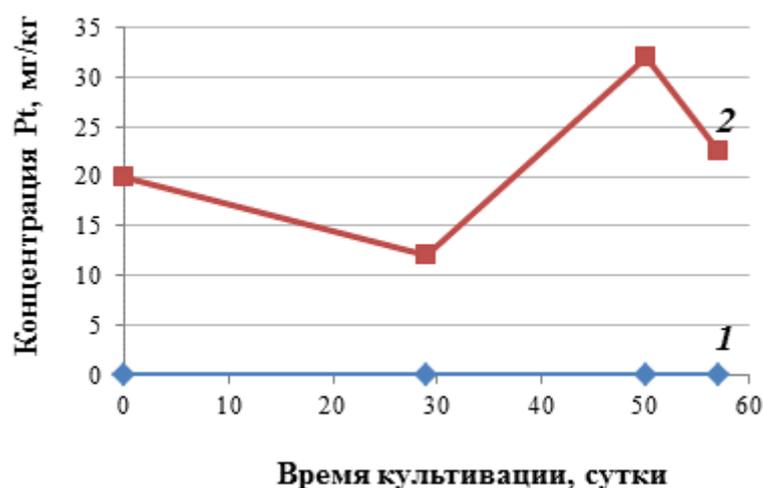
В некоторых исследованиях отслеживается влияние наночастиц ZnO на газообмен в листьях растений. Так, воздействие НЧ ZnO в концентрациях 400 и 800 мг/кг почвы не оказывало влияние на интенсивность фотосинтеза и транспирации, а также устьичную проводимость листьев огурца на протяжении всего жизненного цикла растений [Zhao et al., 2013]. По другим данным, погружение корневой системы томата в растворы НЧ ZnO в концентрациях от 2 до 16 мг/л на 15–45 минут при последующем выращивании растений в песке показали, в основном, усиление газообмена в листьях; наиболее эффективной оказалась концентрация 8 мг/л: интенсивность фотосинтеза увеличилась на 50,7 %, транспирации – на 32 %, устьичная проводимость на 34,4 % и содержание CO₂ в межклеточном пространстве на 27,9 % по сравнению с контролем [Faizan et al., 2018]. Другие исследователи сообщили, что при поливе растений *Arabidopsis thaliana* суспензиями НЧ ZnO в концентрации 100, 200 и 300 мг/л уменьшались интенсивность фотосинтеза и транспирации, устьичная проводимость листьев и содержание CO₂ в межклеточном пространстве по сравнению с контролем (самые низкие показатели – снижение на 60 % – были у растений, обработанных НЧ ZnO в концентрации 300 мг/л) [Wang X. et al., 2016]. При исследовании газообмена растений кукурузы, выращенных в почве с добавлением НЧ ZnO (24 нм) в концентрации 800 мг/кг почвы в течение 84 дней было обнаружено, что на 20-й день у растений снизились интенсивность фотосинтеза на 12 % и устьичная проводимость на 15 % по сравнению с контролем. Однако с 40-го дня до зрелости существенных изменений в газообмене растений не наблюдалось [Zhao et al., 2015].

Таким образом, внесение в почву наночастиц ZnO ($\Delta_{50}=20$ нм) в концентрации 10 мг/кг почвы привело к ускорению роста и развития растений огурца, увеличению ассимилирующей поверхности, а также массы и объема корневой системы. Фотосинтетическая деятельность растений увеличилась в варианте с НЧ ZnO не за счет повышения содержания хлорофиллов и увеличения

интенсивности фотосинтеза, а за счет увеличения ассимилирующей поверхности и в связи с этим повышения чистой продуктивности фотосинтеза. Сумма флавоноидов в варианте с НЧ ZnO уменьшалась относительно контроля, что свидетельствует об отсутствии оксидативного стресса и деструктивных изменений в листьях. Наночастицы Pt оказали меньшее влияние на морфологические и физиолого-биохимические параметры огурца по сравнению с наночастицами ZnO. В начальные фазы развития наблюдалось увеличение надземной массы и корневой системы, а в ходе дальнейшего роста площадь ассимилирующей поверхности, количество хлорофиллов и флавоноидов не отличались от контроля.

4.2 Накопление и распределение наночастиц по органам растений

Изменение содержания наночастиц в почве. Первую обработку субстрата перед посевом огурца проводили суспензией наночастиц платины в концентрации 5 мг/кг почвы. Исследование состава почвы после обработки показало, что наночастицы распределились неравномерно – в верхнем слое (5 см) почвы концентрация наночастиц составила 20 мг/кг (рисунок 16).



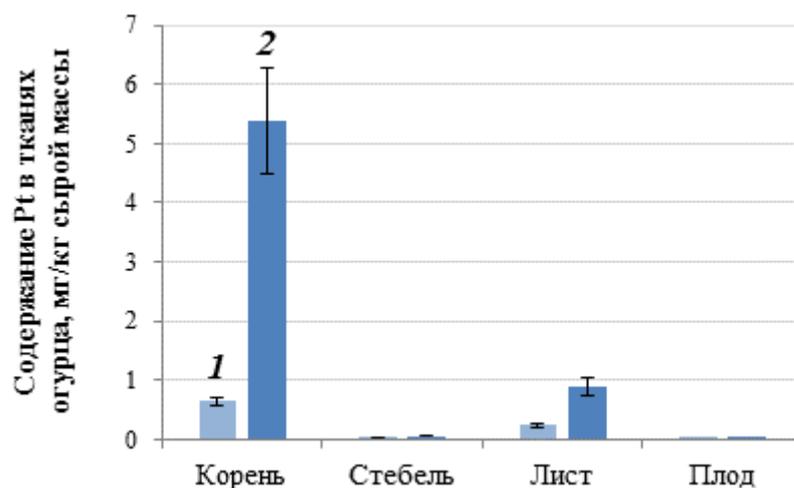
I – контроль; 2 – вариант опыта с внесением НЧ Pt

Рисунок 16 – Изменение содержания Pt в почве при выращивании огурца

Через 29 дней, в фазу вегетативного роста огурца, содержание Pt в почве снизилось на 40 % и составило 12 мг/кг. После повторного внесения суспензии наночастиц в той же концентрации в фазу плодоношения огурца, содержание платины в почве составило 32 мг/кг и снова снизилось на 30 % на 56-й день эксперимента.

Полученные результаты позволили сделать предположение о том, что снижение содержания наночастиц платины в почве может быть связано с их частичным выносом растениями в процессе выращивания.

Аккумуляция наночастиц в тканях растений. Сравнительное изучение содержания платины в различных органах 29-дневных растений огурца показало, что наибольшее количество металла аккумулировалось в корне, а в листьях было в 3 раза меньше (рисунок 17). Практически не обнаружено Pt в стебле и плодах. Так как ионы Pt почти не встречаются в почвах, то данный элемент отсутствовал и в органах контрольных растений – все значения в контрольном варианте были $<0,0001$ мг/кг сырой массы и потому не представлены на рисунке 17.



1 – 29-дневные растения; 2 – 56-дневные растения

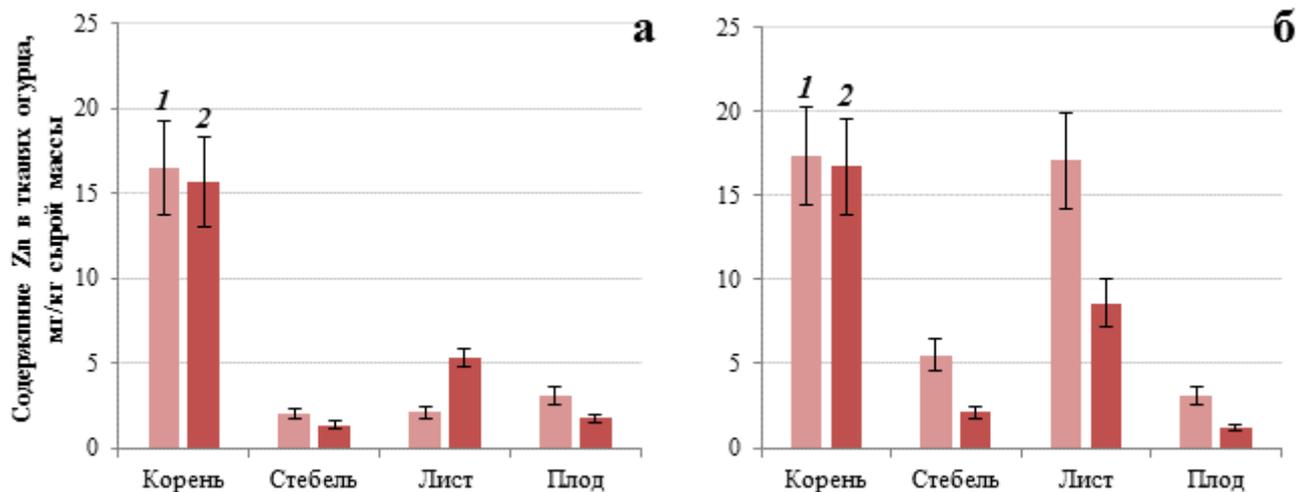
Рисунок 17 – Изменение содержания Pt в тканях огурца [Astafurova et al., 2017]

Второе внесение наночастиц Pt в почву не изменило локализацию этого элемента в растениях. У 56-дневных растений огурца, как и у 29-дневных, платина была обнаружена в корне и листьях. Так, в тканях корня содержание Pt

увеличилось в 8 раз, а листьях в 4 раза по сравнению с первым сроком анализа. Количество платины в стебле и плодах существенно не изменялось. Следовательно, различия между тканями имеют сходную направленность у разновозрастных растений, имеется тенденция к увеличению содержания платины в корне и листьях.

Похожий характер распределения был выявлен для варианта с обработкой почвы НЧ ZnO. Цинк преимущественно был обнаружен в корне, затем в листьях и значительно меньше в плодах и стебле.

В контрольном варианте 29-дневных растений огурца наибольшее содержание цинка обнаружено в корне, в 5 раз меньше его зафиксировано в плодах и еще меньше (более чем в 8 раз относительно корня) в стебле и листьях. У 57-дневных растений также отмечено высокое содержание цинка в тканях корня. Содержание цинка в стебле и плодах изменялось мало, а в листьях было в 3 раза выше, чем у 29-дневных растений (рисунок 18 а).



а – контроль; б – вариант опыта с внесением НЧ ZnO;

1 – 29-дневные растения; 2 – 56-дневные растения

Рисунок 18 – Изменение содержания Zn в тканях огурца

При внесении в почву НЧ ZnO (рисунок 18 б) цинк у 29-дневных растений огурца был обнаружен в большей степени в корне и листьях, причем содержание

цинка в листьях увеличилось в 8 раз по сравнению с контролем. Количество цинка в плодах не изменялось, а в стебле превышало контроль на 63 %.

У 57-дневных растений огурца в варианте с внесением НЧ ZnO также наблюдалось высокое содержание цинка в корне, а в листьях на 50 % меньше, чем у 29-дневных растений. Содержание цинка в стебле и плодах снизилось в 2,5 раза. Это может быть связано с увеличением массы органов и тканей растений, приводящим к снижению относительного содержания цинка при ограниченности скорости его поступления в растения.

Анализ изменения содержания цинка в различных органах контрольных и опытных растений огурца в зависимости от времени выращивания показал, что в контрольном варианте наибольшее содержание цинка обнаружено в корне и листьях, причем со временем количество Zn в листьях увеличивалось в 3 раза. В опытном варианте наибольшее содержание цинка обнаружено также в корне и листьях, а со временем количество Zn в листьях уменьшалось в 2 раза.

Суточная потребность в цинке взрослого человека составляет 12 мг [Нормы физиологических ..., 2009]. Цинк и его соединения малотоксичны, но избыток цинка оказывает токсическое действие на организм человека. Цинк присутствует во многих продуктах растительного происхождения. Содержание цинка во фруктах и овощах – до 5 мг/кг сырой массы, в огурцах – 1,4–2,0 мг/кг сырой массы, а предельно допустимая концентрация для огурца – 10 мг/кг сырой массы. L. Zhao с соавторами изучали накопление цинка в плодах огурца при внесении НЧ ZnO в концентрации 400 и 800 мг/кг почвы. В результате плоды содержали цинка 4,9 и 5,3 мг/кг сырой массы соответственно, в то время как контроль – 2,2 мг/кг сырой массы [Zhao et al., 2014].

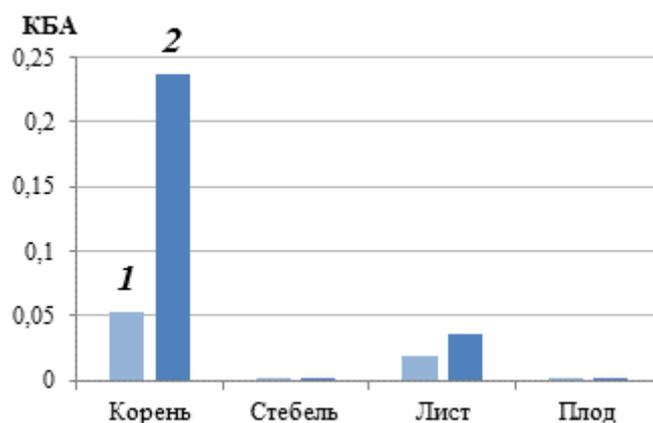
В наших исследованиях как в контрольном варианте, так и в опыте обнаружено примерно одинаковое количество цинка в плодах – 1,2–3,2 мг/кг сырой массы. Следовательно, внесение в почву наночастиц ZnO в концентрации 10 мг/кг почвы не повлияло на содержание Zn в плодах огурца.

Следует отметить сходную картину распределения цинка и платины в растениях огурца. При этом количество металлов, аккумулированных в 56-

дневном возрасте в надземных органах растений меньше, чем в корнях – в 1,3 раза для Zn и в 5,6 раз для Pt. В органах растений цинк аккумулировался в значительно больших количествах, чем платина, так как почвы изначально содержали Zn в концентрации до 40 мг/кг почвы.

Для сопоставления способности растений накапливать компоненты из почвенных субстратов и распределения их по тканям удобно пользоваться коэффициентом биологической аккумуляции (КБА). Этот коэффициент выражает отношение содержания элементов в тканях растений к содержанию их в почве.

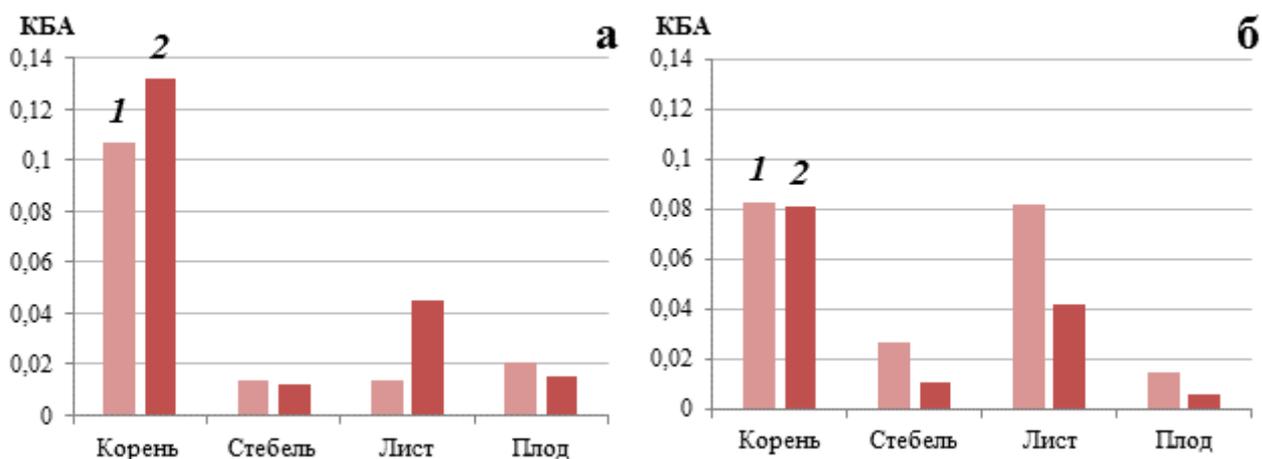
Показано, что в растениях огурца наибольшее накопление Pt обнаружено в корне, причем значения КБА не превышали 0,25, что означает довольно низкую степень аккумуляции Pt этими растениями (рисунок 19). В фазу плодоношения растения огурца поглощали Pt значительно интенсивнее, чем в фазу вегетативного роста.



1 – 29-дневные растения; 2 – 56-дневные растения

Рисунок 19 – Влияние наночастиц Pt на КБА огурца

Наибольшее накопление Zn в растениях огурца отмечено в корне и листьях, причем аккумуляция цинка в варианте с наночастицами происходила медленнее, чем из почвы в контрольном варианте (рисунок 20 а, б). Коэффициент биологической аккумуляции Zn растениями огурца был также довольно низким и не превышал 0,14.



а – контроль; *б* – вариант опыта с внесением НЧ ZnO;

1 – 29-дневные растения; *2* – 56-дневные растения

Рисунок 20 – Влияние наночастиц ZnO на КБА огурца

Сопоставление результатов анализа по количественному определению элементов платины и цинка, входящих в состав почв (субстратов) и поглощаемых растениями в разные сроки выращивания, позволило выявить следующие закономерности:

- концентрация Pt и Zn в тканях уменьшались по следующей схеме: корень > лист > стебель > плоды.
- накопление наночастиц Pt возрастало с увеличением времени выращивания растений огурца.
- растения огурца в фазе плодоношения поглощали наночастицы Pt из почвы в 3 раза интенсивнее, чем молодые растения;
- значения КБА для Pt не превышали 0,25, что свидетельствует о низкой степени аккумуляции этого элемента растениями огурца. КБА цинка растениями огурца также было низким и не превышал 0,14.
- результаты анализа показали, что количество цинка в плодах при воздействии наночастиц ZnO не отличалось от контроля, а в опыте с наночастицами Pt платина в плодах не обнаружена.

4.3 Оценка структуры, качества и питательной ценности урожая огурца

Урожайность плодов огурца в опыте оценивали в несколько сроков, результаты учета урожайности представлены в таблице 15. Масса плодов огурца в варианте с НЧ ZnO почти во всех сборах превышала контрольный вариант, общая урожайность была выше на 36 %. Воздействие НЧ Pt, наоборот, в первые сроки сбора вызвало снижение урожайности до 50 % и только в последние два сбора не отличалось от контроля. В результате общая урожайность плодов была ниже на 12 %.

Таблица 15 – Влияние наночастиц Pt и ZnO на урожайность растений огурца [Astafurova et al., 2017]

Номер сбора	Урожайность, г/растение		
	Контроль	НЧ ZnO	НЧ Pt
1	52,3 ± 3,5	99,7 ± 5,1*	27,3 ± 1,5*
2	58,4 ± 2,2	66,6 ± 1,6*	33,4 ± 1,6*
3	132,6 ± 3,5	152,5 ± 8,5	58,0 ± 1,8*
4	109,4 ± 5,6	211,3 ± 4,3*	147,5 ± 5,0*
5	271,0 ± 7,9	232,0 ± 6,9*	258,4 ± 3,1
6	329,0 ± 11,1	534,1 ± 19,9*	310,5 ± 9,6
Общая урожайность, г/растение	952,7 ± 33,8	1296,2 ± 46,3*	835,1 ± 22,5*
Примечание – знаком * отмечены достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$			

В настоящее время данных о влиянии наночастиц на генеративные органы растений недостаточно. Показано, что применение НЧ CeO₂ в концентрации 500 мг/кг почвы способствовало развитию растений ячменя, увеличению биомассы побегов на 331 % по сравнению с контролем, однако семена не образовывались [Rico et al., 2015]. Другие авторы сообщили, что при воздействии НЧ ZnO в

концентрации 400 и 800 мг/кг почвы урожайность кукурузы была снижена на 47 % и 42 % соответственно [Zhao et al., 2015]. Показано, что НЧ ZnO в концентрации 400 и 800 мг/кг почвы не оказывали влияние на урожайность огурца, однако высокая концентрация (800 мг/кг) НЧ CeO₂ уменьшала урожайность на 31,6 % по сравнению с контролем [Zhao et al., 2013].

Работ, связанных с изучением фитотоксичности наночастиц платины крайне мало [Моргалев и др., 2012; . Астафурова и др., 2013; Asztemborska et al., 2015], исследования проводили, в основном, на ранних этапах развития (проростках пшеницы, гороха, горчицы белой, кресс-салата), поэтому влияние НЧ Pt на генеративные органы растений остается малоизученным.

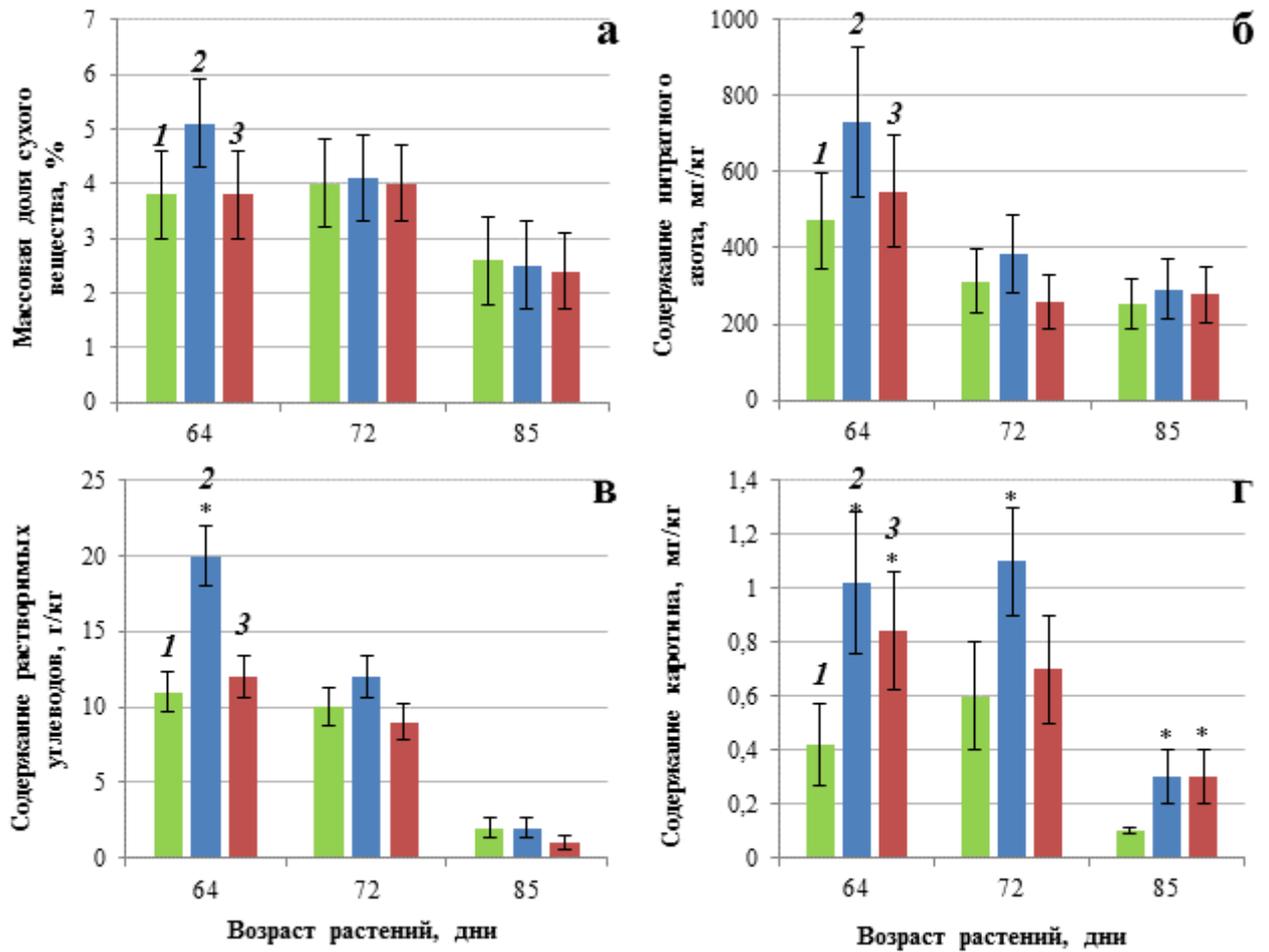
Качество плодов огурца в опыте оценивали по содержанию сухого вещества, нитратов, растворимых углеводов, количеству каротина, а также некоторых микроэлементов. Пробы отбирали в три срока – в начале, в середине и в конце периода плодоношения. Содержание массовой доли сухого вещества и нитратного азота в плодах не отличалось у опытных вариантов и контрольных растений (рисунок 21 а, б).

Исследование динамики содержания растворимых углеводов в плодах огурца показало, что начало и середина периода плодоношения характеризуются высоким уровнем углеводов, но к концу периода показатели снижаются в среднем на 80 % (рисунок 21 в). Показано, что обработка почвы НЧ ZnO не оказывала влияния на содержание растворимых углеводов в плодах, а воздействие НЧ Pt приводило к двукратному повышению содержания растворимых углеводов в начале периода плодоношения.

Под влиянием как НЧ Pt, так и ZnO возрастало содержание каротина в плодах и в большинстве измерений было в 2–3 раза выше относительно контроля на протяжении всего периода плодоношения (рисунок 21 г).

При анализе содержания нитратов в плодах огурца в начале периода плодоношения наблюдался большой разброс количества данного соединения в повторностях, поэтому различия между контролем и опытом были недостоверны (Рисунок 21 б). В последующие сроки взятия проб статистически значимых

различий между контрольными и опытными образцами также не было обнаружено.



1 – контроль; 2 – вариант опыта с внесением НЧ ZnO в концентрации 10 мг/кг почвы; 3 – вариант опыта с внесением НЧ Pt в концентрации 10 мг/кг почвы;

* – достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$;

а – массовая доля сухого вещества; б – содержание нитратного азота;

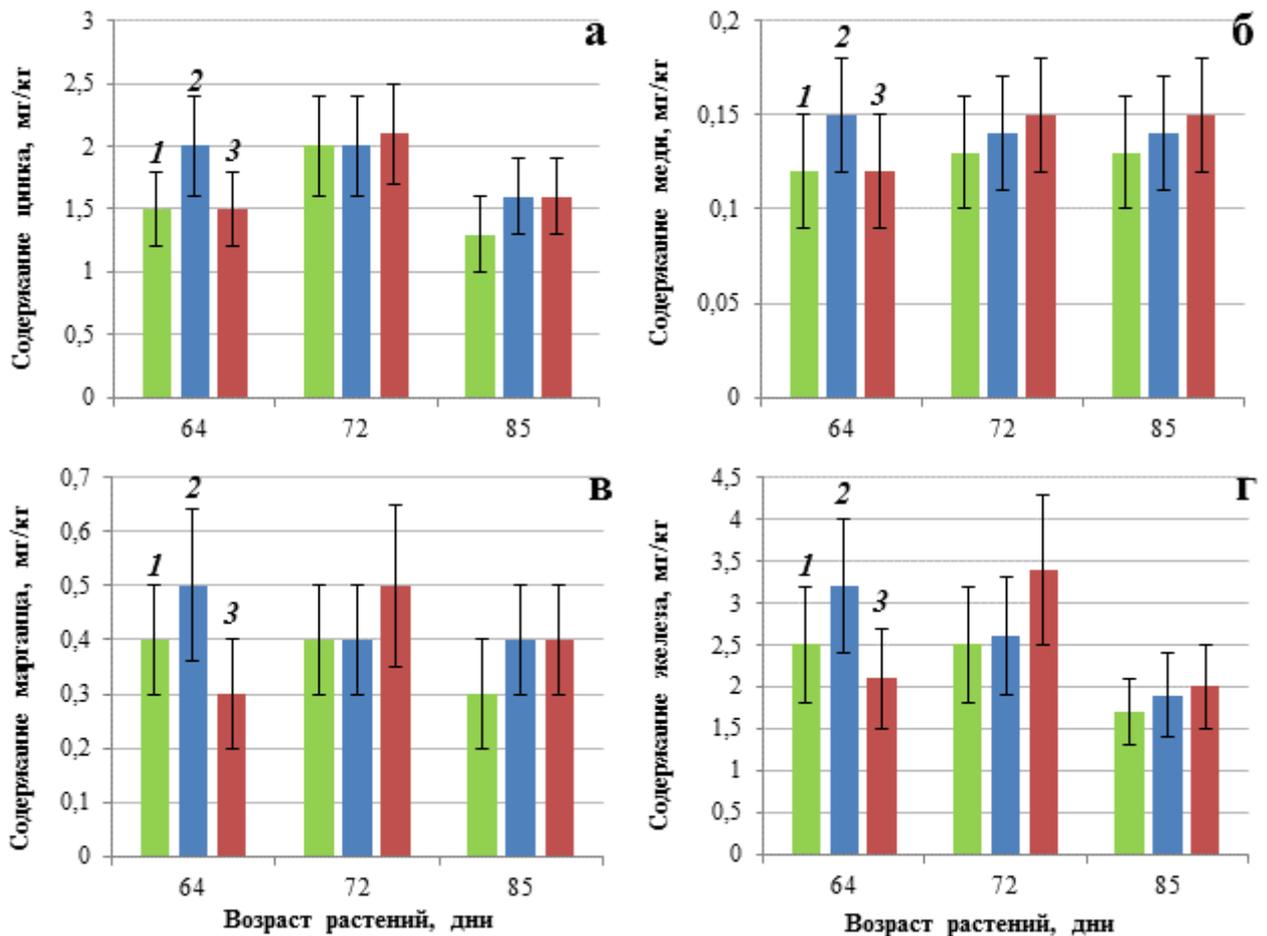
в – содержание растворимых углеводов; г – содержание каротина

Рисунок 21 – Влияние НЧ Pt и ZnO на массовую долю сухого вещества, содержание нитратного азота, растворимых углеводов и каротина в плодах огурца (в натуральном веществе)

Анализ содержания меди, цинка, марганца и железа в плодах огурца не выявил статистически значимых различий между контролем и вариантами с

внесением наночастиц Pt и ZnO на всем протяжении периода плодоношения (рисунок 22).

Полученные результаты дают возможность предположить, что низкие концентрации наночастиц Pt и ZnO (10 мг/кг почвы) не оказывают влияние на содержание микроэлементов в плодах огурца, тогда как более высокие концентрации способны существенно влиять на количество микроэлементов в тканях растений.



1 – контроль; 2 – вариант опыта с внесением НЧ Pt в концентрации 10 мг/кг почвы; 3 – вариант опыта с внесением НЧ ZnO в концентрации 10 мг/кг почвы;

* – достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$;

а – содержание цинка, *б* – содержание меди; *в* – содержание марганца;

г – содержание железа

Рисунок 22 – Влияние НЧ ZnO и Pt на содержание цинка, меди, марганца и железа в плодах огурца (в натуральном веществе)

Так, под воздействием наночастиц ZnO в концентрации 200 мг/кг почвы и выше увеличивалась концентрация цинка в корнях и побегах растений кукурузы [Zhao et al., 2012c]. Наночастицы CeO₂ и ZnO в концентрациях 400 и 800 мг/кг почвы значительно снижали содержание молибдена в плодах огурца, сокращения были в диапазоне от 57 до 76 % для варианта с наночастицами CeO₂ и 40–53 % для наночастиц ZnO. Наночастицы ZnO в концентрации 400 мг/кг почвы увеличивали количество магния в плодах огурца на 18 %, цинка на 70 %, марганца на 27 %, а накопление меди снижали на 24 % [Zhao et al., 2014].

Таким образом, внесение в почву суспензий наночастиц ZnO ($\Delta_{50}=20$ нм) в концентрации 10 мг/кг почвы увеличивало урожайность огурца на 36 % по сравнению с контролем. Обработка почвы наночастицами Pt ($\Delta_{50}=5$ нм) в той же концентрации снижала урожайность огурца на 12 %. Исследование массовой доли сухих веществ, растворимых углеводов, содержания нитратов и каротина, а также микроэлементов показало, что качество плодов при обработке почвы наночастицами ZnO не ухудшилось, во все сроки плодоношения увеличивалось содержание каротина по сравнению с контролем. В варианте с обработкой наночастицами Pt плоды содержали больше растворимых углеводов и каротина. Воздействие наночастиц ZnO и Pt в используемой концентрации не привело к накоплению цинка и платины в плодах.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности применения суспензий наночастиц ZnO малых размеров и низких концентраций (до 10 мг/кг почвы) в качестве микроудобрения при выращивании растений огурца.

5 Оценка экологической безопасности применения высокодисперсных металлосодержащих отходов при культивировании растений огурца

5.1 Определение порога токсического действия металлургических отходов по морфофизиологическим и биохимическим показателям растений огурца на начальных этапах онтогенеза

Для определения токсического эффекта, вызванного наличием в металлургических отходах наночастиц металлов, использовали определение влияния изменения морфологических параметров при выращивании сельскохозяйственных растений в водных средах и почве с добавлением высокодисперсного металлургического шлама Череповецкого металлургического комбината. В качестве тест-объекта использовали растения огурца. Используемая методика фитотестирования в планшетах основана на высокой отзывчивости ряда важнейших сельскохозяйственных культур на токсические вещества путем снижения длины и массы корня, высоты и массы надземной части проростков (рисунки 23, 24).



Контроль



Шлам 10 %

Рисунок 23 – Растения огурца при выращивании в планшетах на водной среде, содержащей высокодисперсные шламовые отходы металлургии

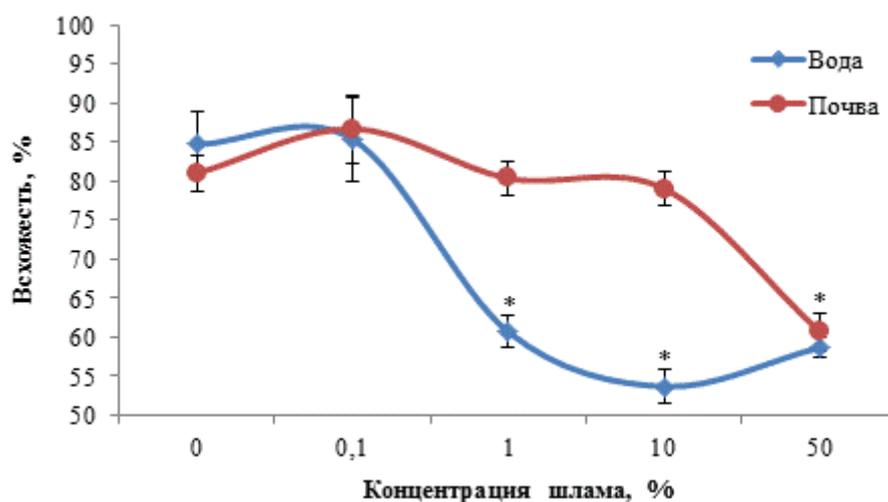


Контроль

Шлам 1 %

Рисунок 24 – Растения огурца при выращивании в планшетах на почве, содержащей высокодисперсные шламовые отходы металлургии

Проведенные нами исследования позволили установить некоторые закономерности прорастания семян огурца под влиянием высокодисперсных металлургических отходов (рисунок 25).

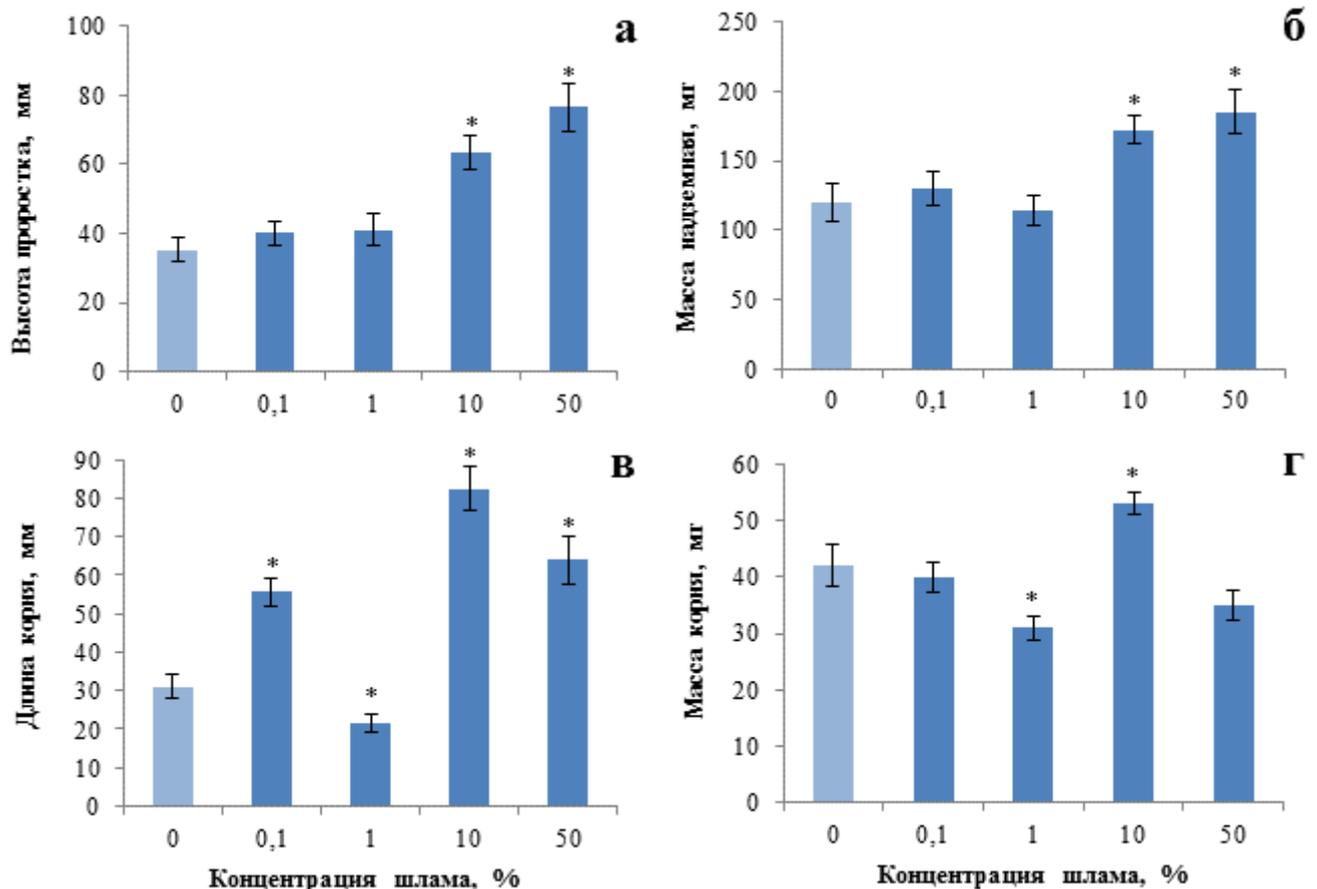


* – достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$

Рисунок 25 – Влияние шлама различной концентрации на всхожесть семян огурца, культивируемого на водной среде и почве

В планшетах на водной среде всхожесть семян огурца снижалась с повышением концентрации шлама от 1 до 50 %, минимальные значения отмечены при концентрации шлама 10 % – на 31 % меньше по сравнению с контролем. Корневая система водных культур находилась в постоянном контакте с водной средой, содержащей шлама, и доступность их всасывания была максимальна. При проращивании семян в планшетах на почве всхожесть снижалась на 20 % относительно контроля только при максимальной концентрации шлама – 50 %.

При внесении в водную среду культивирования шлама в концентрации 10 % и 50 % у растений огурца отмечен стимулирующий эффект по всем или большинству исследуемых показателей, а при концентрации шлама 1 % обнаружено угнетающее влияние на длину и массу корня (рисунок 26).

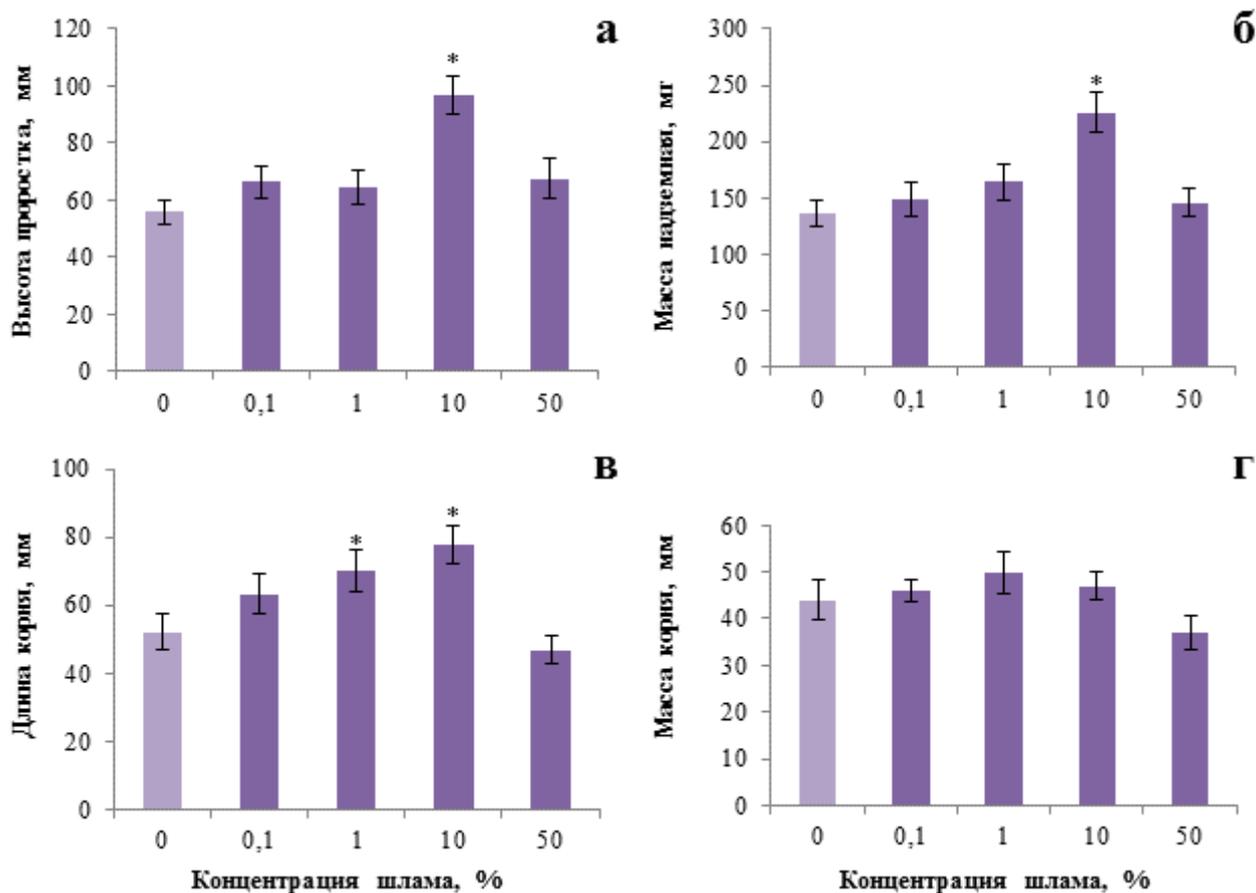


а – высота проростка, б – масса надземной части, в – длина корня, г – масса корня;

* – достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$

Рисунок 26 – Влияние шлама различной концентрации на морфометрические параметры огурца, культивируемого на водной среде

При культивировании растений на почве отмечено стимулирующее действие шлама в концентрации 10 % на большинство исследуемых морфометрических показателей растений огурца (рисунок 27).



a – высота проростка, *б* – масса надземной части, *в* – длина корня, *г* – масса корня;

* – достоверные отличия между контролем и опытом при $p < 0,05$

Рисунок 27 – Влияние шлама различной концентрации на морфометрические параметры огурца, культивируемого на почве

Для оценки токсичности среды рассчитывали индекс токсичности для исследуемых параметров и сред культивирования. Установлено, что при культивировании растений огурца в планшетах на воде исследуемые образцы шлама в концентрации 10 и 50 % оказывают стимулирующий эффект на высоту проростка огурца, индексы токсичности при этом составили -79 и -116 % соответственно (рисунок 28).

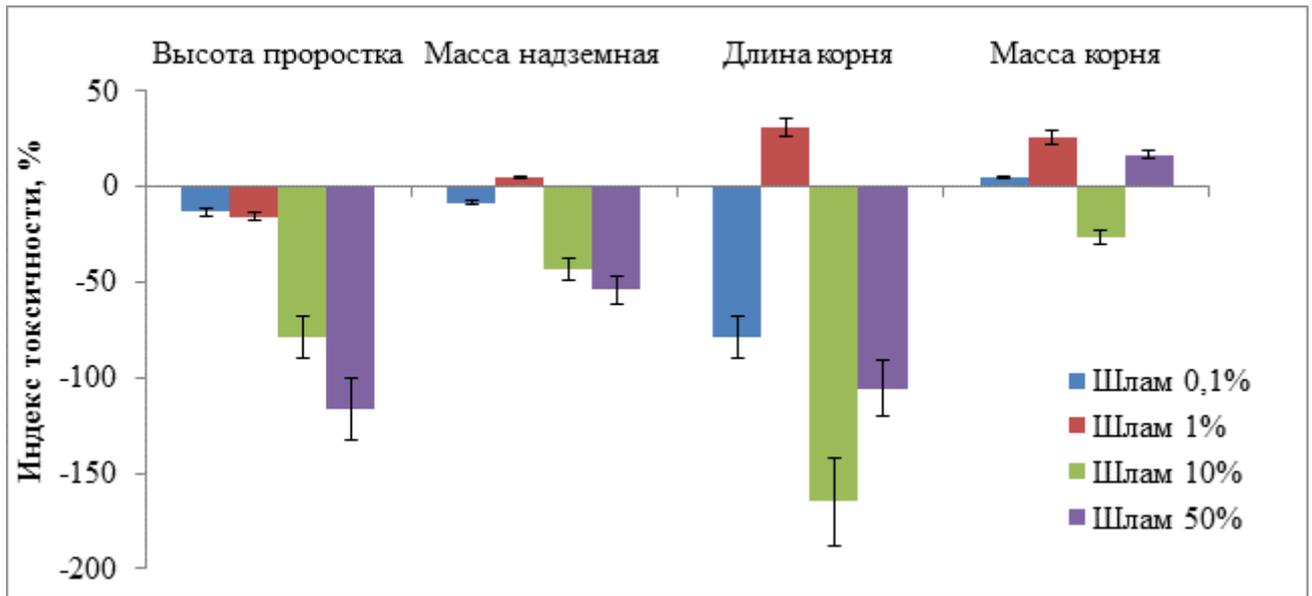


Рисунок 28 – Индексы токсичности тестируемых концентраций шлама высокодисперсных металлургических отходов по изменению морфометрических параметров растений огурца, культивируемого на водной среде

Отмечен стимулирующий эффект для концентраций исследуемого шлама в содержании 10 и 50 % на массу надземной части, индексы токсичности составили -43 до -54 %.

Для длины корня обнаружено превышение пороговых значений при 0,1, 10 и 50 %-ом содержании шлама, индексы токсичности составили -79, -165 и -105 % соответственно, обнаружив при этом стимулирующий эффект. Отмечен токсический эффект при 1 %-ом содержании шлама, индекс токсичности = 31 %.

Для массы корневой системы при концентрации шлама 1 % отмечено превышение порога токсичности, индекс составил 26 %. В остальных случаях индекс токсичности не превышал пороговых значений и составлял от 5 до -26 %.

При культивировании растений огурца в планшетах на почве образец шлама в концентрации 10 % оказывал стимулирующий эффект на высоту проростка огурца, индекс токсичности при этом составил -73 %. (рисунок 29). В остальных случаях индекс токсичности не превышал пороговых значений и составлял от -15 до -21 %. Установлен стимулирующий эффект для концентраций исследуемого шлама в содержании 10 % на массу надземной части, при этом индекс

токсичности составил -66 %. Для длины корня обнаружено превышение пороговых значений при использовании 1 и 10 %-ого шлама, индексы токсичности составили -35 и -50 % соответственно, что выявило стимулирующий эффект. Для массы корневой системы индекс токсичности не превышал пороговых значений и составлял от 16 до -14 %.

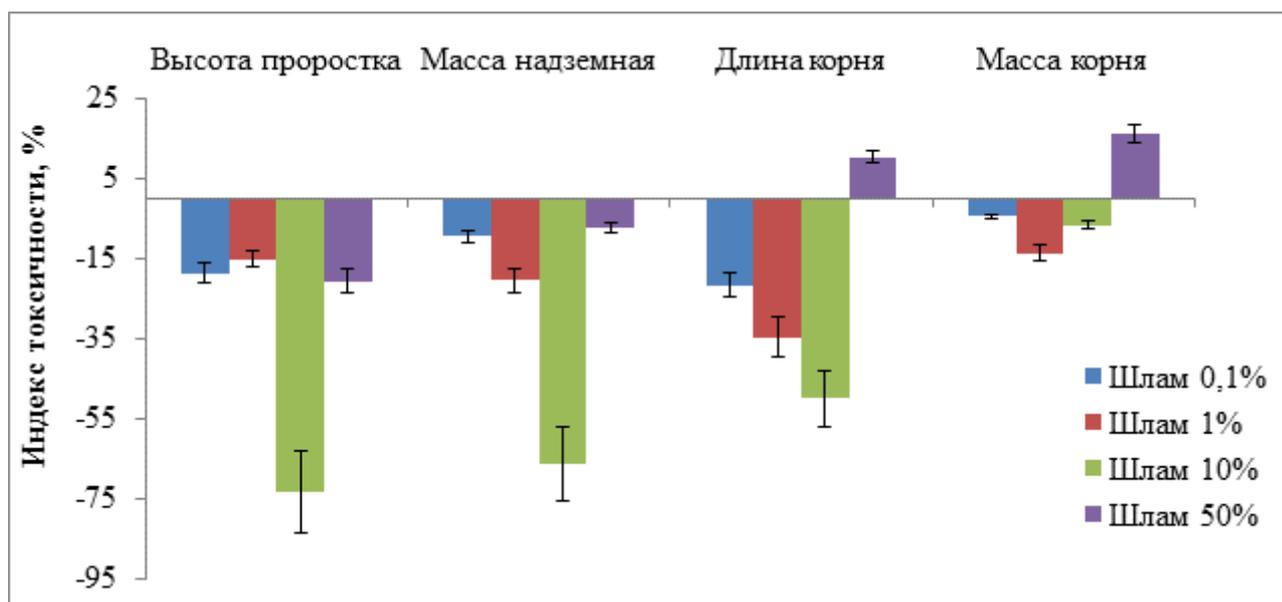


Рисунок 29 – Индексы токсичности тестируемых концентраций шлама высокодисперсных металлургических отходов по изменению морфометрических параметров растений огурца, культивируемого на почве

Таким образом, при культивировании растений огурца на водной и почвенной среде обнаружено преимущественно стимулирующее действие высокодисперсных шламовых отходов металлургии в концентрации 10 % на ростовые и весовые параметры проростков.

Далее в эксперименте проводились наблюдения за ростом и развитием растений огурца в сосудах при выращивании в почвенной культуре с добавлением шлама в концентрации 10 % (Шлам 10 %). Показано, что под воздействием шлама 10 % у растений огурца в 25-дневном возрасте масса листьев была на 37 % больше контроля, но общая надземная масса не увеличивалась (таблица 16). Нужно принимать во внимание, что огурец очень требователен к почвенному

плодородию, а для решения поставленных задач был выбран субстрат с обедненным элементным составом. В то же время на растениях 25-дневного возраста образовывались бутоны и начиналось цветение, что характерно для завершения рассадного периода роста растений огурца.

Таблица 16 – Морфометрические показатели 25-дневных растений огурца, выращенных на почвенном субстрате, содержащем шламы 10 %

Варианты опыта	Масса надземных органов, г/растение			Площадь ассимилирующей поверхности, см ²
	Общая масса	Листья	Стебли	
Контроль	3,15 ± 0,21	1,23 ± 0,10	1,93 ± 0,31	19,49 ± 0,85
Шлам 10 %	3,58 ± 0,29	1,68 ± 0,15*	1,92 ± 0,16	19,60 ± 1,12

Примечание – знаком * отмечены достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$.

В листьях 25-дневных растений огурца было определено количество фотосинтетических пигментов. Анализ пигментного состава хлоропластов представлен в таблице 17.

Таблица 17 – Содержание фотосинтетических пигментов в листьях 25-дневных растений огурца под влиянием шлама 10 %

Показатели	Контроль	Шлам 10 %
Хлорофилл <i>a</i> , мкг/г сырой массы	1359 ± 18	1911 ± 30*
Хлорофилл <i>b</i> , мкг/г сырой массы	441 ± 3	640 ± 16*
Каротиноиды, мкг/г сырой массы	393 ± 3	519 ± 7*
Хл <i>a</i> + хл <i>b</i> , мкг/г сырой массы	1800 ± 21	2536 ± 69*
Хл <i>a</i> / хл <i>b</i>	3,06 ± 0,03	3,09 ± 0,04
(Хл <i>a</i> + хл <i>b</i>) / каротиноиды	4,64 ± 0,05	4,76 ± 0,13
Хл <i>a</i> / каротиноиды	3,46 ± 0,01	3,68 ± 0,03*
Хл ПБЛК	829 ± 14	1160 ± 39*
Хл ССК	971 ± 6	1376 ± 36*

Примечание – знаком * обозначены достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$.

Под воздействием шлама 10 % в листьях огурца происходило значительное увеличение содержания фотосинтетических пигментов, а также несколько изменялись показатели, характеризующие функциональное состояние аппарата фотосинтеза. Так, уровень Хл *a* возрос на 41 %, а Хл *b* на 56 % относительно контроля.

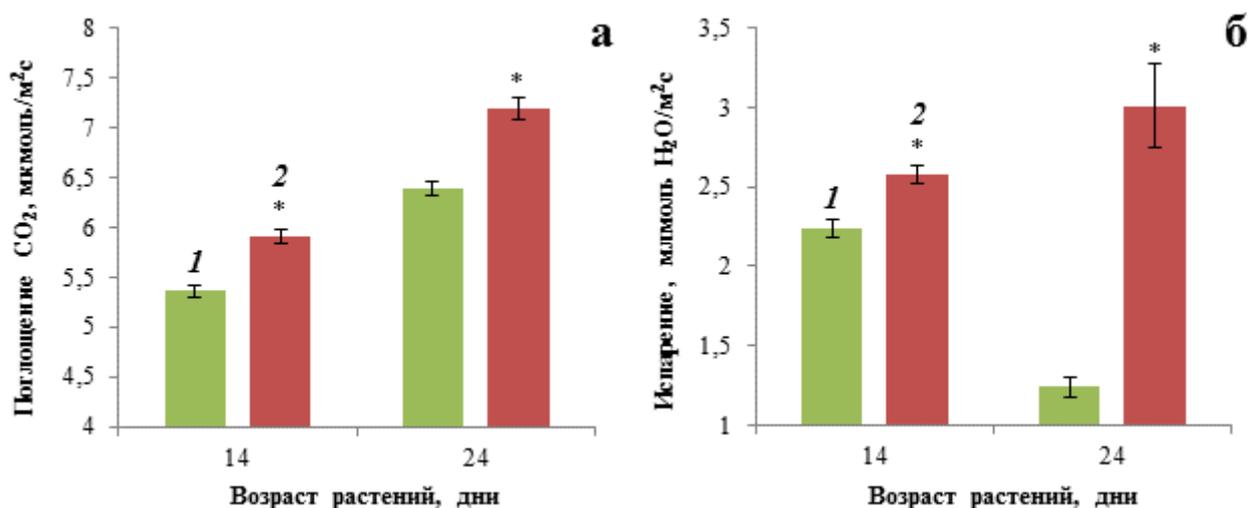
Подобный эффект увеличения содержания пигментов, возможно, вызван большим количеством железа, входящим в состав шлама. Так, в исследованиях С. В. Лебедева с соавторами показано увеличение содержания хлорофиллов у проростков пшеницы на 7-й день экспозиции на растворе с концентрацией 1×10^{-3} г/л FeSO₄ до 4,8 мг/г сырого веса, что было выше контроля на 84 %. [Лебедев и др., 2014].

Анализ содержания уровня каротиноидов в листьях огурца выявил увеличение их количества на 32 % по сравнению с контролем, что может свидетельствовать о первичной неспецифической реакции растений на стресс [Кузнецов, Дмитриева, 2016]. Соотношение Хл *a* / Хл *b*, а также суммы хлорофиллов к каротиноидам при действии шлама 10 % не отличалось от контрольного уровня, что обусловлено синхронностью изменений содержания пигментов.

Исследование газообмена показало, что у листьев огурца в возрасте 14 дней под воздействием шлама 10 % наблюдалось увеличение интенсивности фотосинтеза на 10 %, а к 24-дневному возрасту данный показатель повышался на 13 % относительно контроля (рисунок 30 а).

Исследование интенсивности транспирации показало, что на молодых листьях в варианте со шламом происходило увеличение данного показателя на 15 % по сравнению с контролем (рисунок 30 б), а в 24-дневном возрасте – на 143 %.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о стимулирующем влиянии высокодисперсных шламовых отходов на физиологические процессы растениях огурца. Под влиянием шламов показатели интенсивности фотосинтеза и транспирации увеличивались со временем культивирования растений.



1 – контроль; 2 – вариант опыта с внесением шлама в концентрации 10 %;

* – достоверные различия между контролем и опытом при $p < 0,05$;

a – интенсивность фотосинтеза; *б* – интенсивность транспирации

Рисунок 30 – Интенсивность фотосинтеза и транспирации в листьях 14 и 24-дневных растений огурца при выращивании в почве, содержащей шламы 10 %

В ответ на воздействие тяжелых металлов в растениях обычно происходит накопление вторичных веществ фенольной природы, которые образуют комплексы с тяжелыми металлами [Michalak, 2006], поэтому в тестовых растениях было определено содержание флавоноидов в эпидерме листа. В контрольном варианте значения составили $0,91 \pm 0,05$, а в опыте – $0,86 \pm 0,08$ (у.е. Dualex). Следовательно, при внесении в почву шлама в концентрации 10 % количество флавоноидов в растениях не изменялось, что свидетельствует об устойчивости огурца к данному воздействию.

Таким образом, проведенные исследования выявили неоднозначное влияние различных концентраций высокодисперсных шламовых отходов Череповецкого металлургического комбината на всхожесть семян и морфометрические параметры проростков огурца. Обнаружено преимущественно стимулирующее действие шлама в концентрации 10 % на ростовые и весовые параметры проростков. При выращивании растений огурца в лабораторных условиях до 25-дневного возраста на субстрате, содержащем 10 % шлама, отмечены

положительные эффекты в накоплении пигментов, интенсивности фотосинтеза и транспирации.

5.2 Накопление и распределение металлов по органам растений огурца

Методом масс-спектрометрического анализа в эксперименте исследовали почвенные субстраты с добавлением металлургических шламовых отходов в концентрации 10 %, в которых определяли содержание железа, цинка и свинца. Исследование почвы до посева семян огурца показало, что среди исследуемых элементов в контрольном варианте самое высокое содержание было отмечено для железа (Fe), среднее значение которого составляло 16505 мг/кг, содержание цинка (Zn) было меньше в 900 раз, а свинца (Pb) в 4000 раз (таблица 18).

Таблица 18 – Содержание элементов в почве при выращивании огурца

Показатели	Содержание элементов, мг/кг		
	Железо (Fe)	Цинк (Zn)	Свинец (Pb)
<i>Контроль</i>			
До посева семян	16505 ± 1386	18,4 ± 6,2	4,07 ± 0,82
После выращивания огурца, I срок	15621 ± 1312	12,6 ± 4,2	3,86 ± 1,62
После выращивания огурца, II срок	17333 ± 1456	12,88 ± 4,33	4,10 ± 1,72
<i>Шлам 10 %</i>			
До посева семян	42293 ± 3553	892 ± 300	36,7 ± 7,4
После выращивания огурца, I срок	42813 ± 3596	965 ± 324	40,7 ± 17,1
После выращивания огурца, II срок	49233 ± 4136	1079 ± 363	45,02 ± 18,9

Внесение шлама в концентрации 10 % от массы почвы (Шлам 10 %) привело к увеличению содержания железа более чем в 2,5 раза, цинка в 48 раз, а свинца в 9 раз по сравнению с контрольными значениями.

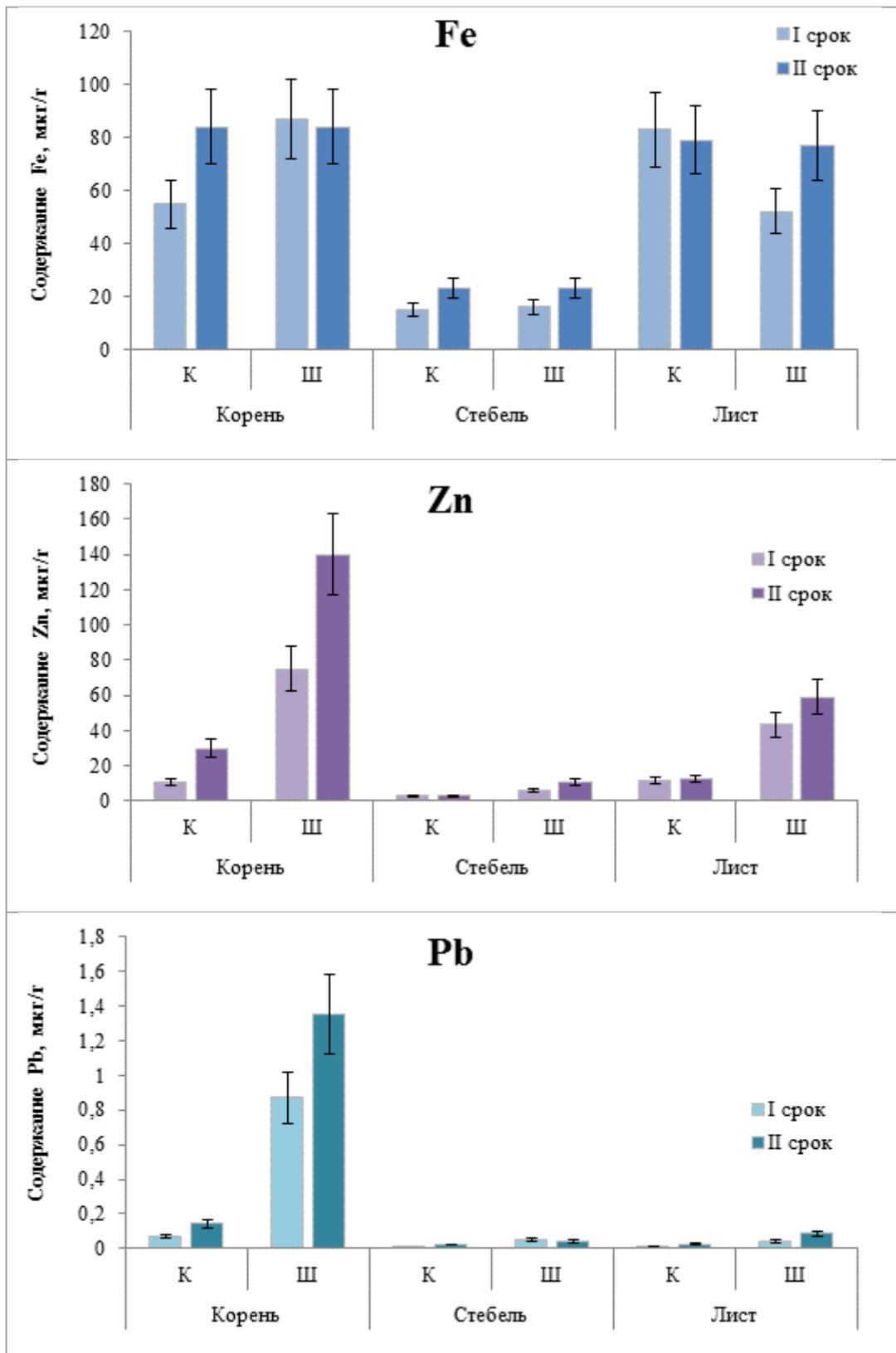
После выращивания растений огурца в контрольном варианте было обнаружено снижение содержания цинка на 30 %, содержание железа и свинца существенно не изменялось. При добавлении Шлама 10 % отмечено увеличение в почве железа на 16 % при практически неизменном уровне цинка и свинца.

Данные рисунка 31 показывают, что металлы, входящие в состав шламов, поступали в органы растений, но их количество распределялось по-разному. Для цинка и свинца характерно увеличение содержания в опытных вариантах для всех органов растений, а количество железа к 25-дневному возрасту не отличалось от контроля как в корне, так и в надземных органах.

В наших исследованиях основным металлом, поступающим в растения, являлось железо, хотя цинк и свинец тоже могли определять суммарное воздействие, вплоть до вероятного взаимовлияния друг на друга при поступлении в ткани. В комплексе железо, цинк, свинец и другие вещества ВМО, а также высокое содержание ультрадисперсной фракции определило общую картину того, что растения огурца, выращенные до 25-дневного возраста в лабораторных условиях на субстрате, содержащем 10 % шлама по внешним признакам не испытывали чрезвычайной нагрузки.

Сравнительное изучение содержания железа в различных органах растений огурца выявило его наибольшее содержание в контрольном варианте в тканях корня и листьев, а в тканях стебля его зафиксировано в 3,5 раз меньше. Внесение шлама 10 % в почву не изменило локализацию элемента в растениях (рисунок 31).

Анализ изменения содержания цинка в различных тканях контрольных и опытных растений огурца в зависимости от времени выращивания показал, что в контрольном варианте наибольшее содержание цинка обнаружено в корне и листьях, причем со временем количество Zn в корне увеличилось в 3 раза. В опытном варианте наибольшее содержание цинка обнаружено также в корне и листьях, а со временем количество Zn в корне увеличилось в 2 раза, достигая значений 140 мг/кг, что превышает ПДК для цинка – 10 мг/кг [СанПиН 2.3.2.1078-01, 2002]. В 24-дневных листьях опытного варианта цинка было на 27 % больше, чем у 14-дневных растений, значения увеличились до 59 мг/кг, что также превышало ПДК.



I срок – 14-дневные растения; II срок – 24-дневные растения

Рисунок 31 – Изменение содержания металлов в тканях огурца

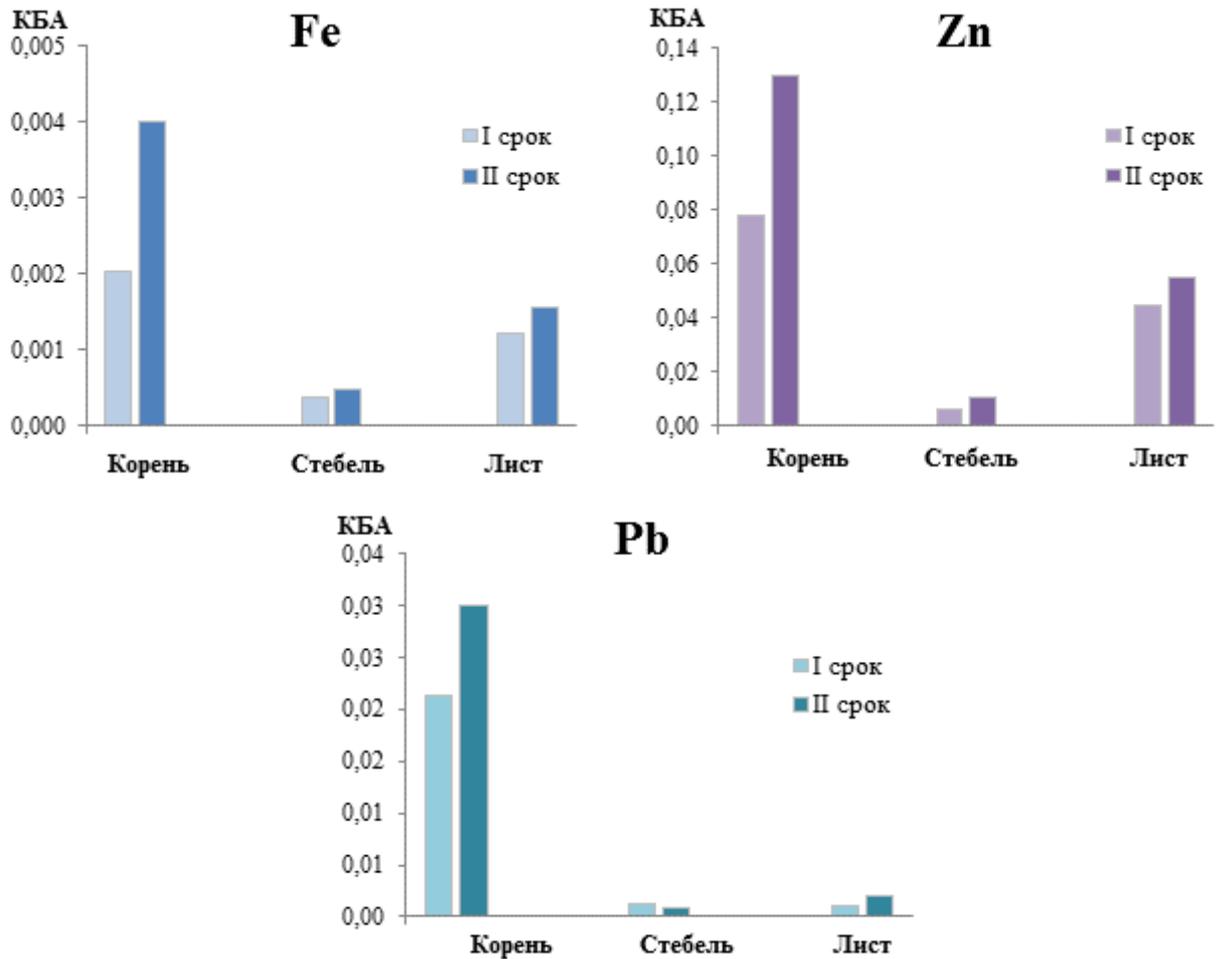
Изучение содержания свинца в тканях растений огурца показало, что основная его часть локализовалась в корне, а в других органах имела незначительное количество. Пролонгированное воздействие увеличивало количество свинца в корне опытного варианта на 36 %, достигая значения 1,35 мг/кг сырой массы, значительно превышая при этом ПДК для свинца (ПДК = 0,5 мг/кг). В 24-дневных листьях опытного варианта свинца было в 3,3 раза больше, чем в контроле и составило 0,087 мг/кг сырой массы, что также превышало ПДК.

Таким образом, содержание металлов в тканях огурца преимущественно возрастало с увеличением времени выращивания растений. Железо присутствовало в органах огурца в относительно близких концентрациях как в контрольном, так и в опытных вариантах, добавление в субстрат для выращивания Шлама 10 % существенно не влияло на его содержание в тканях растений. Для цинка и свинца самые высокие значения были обнаружены в корне и в листьях, а изменения в содержании элементов в зависимости от времени выращивания выявили сходную направленность, но отличались по абсолютным значениям. Обнаружено превышение ПДК для цинка и свинца в корне и листьях опытного (Шлам 10 %) варианта.

Для сопоставления способности растений накапливать компоненты из шламов и распределения их по органам был рассчитан коэффициент биологической аккумуляции (КБА) металлов. Показано, что в растениях огурца наибольшее накопление железа обнаружено в корне, причем значения КБА не превышают 0,004, что означает низкую степень аккумуляции железа растениями (рисунок 32).

Наибольшее накопление цинка в растениях огурца обнаружено в корне и листьях, причем с увеличением времени выращивания растения поглощают цинк интенсивнее. Коэффициент биологической аккумуляции цинка растениями огурца также довольно низкий и не превышает 0,14.

Свинец наиболее активно накапливался в корне, особенно во второй срок. КБА свинца корневой системой огурца довольно низкий и не превышал 0,03. Еще более низкая аккумуляция свинца показана для стебля и листьев.



I срок – 14-дневные растения; II срок – 24-дневные растения

Рисунок 32 – Влияние высокодисперсных металлургических шламовых отходов на КБА огурца

Сопоставление результатов анализа по количественному определению элементов Fe, Zn и Pb, входящих в состав металлургических шламов и поглощаемых растениями огурца в разные сроки выращивания, позволило выявить следующие закономерности:

- концентрация металлов в тканях растений уменьшалась, преимущественно, по следующей схеме: корень > лист > стебель;
- накопление компонентов шламов возрастало с увеличением времени выращивания растений.
- выявлено различие в аккумуляции элементов в зависимости от элемента
- наибольший КБА обнаружен для цинка;

– обнаружены эффекты специфичности в содержании элементов железа, цинка, свинца, их накоплении и локализации по тканям и органам растений.

Таким образом, проведенные исследования показали, что высокодисперсные шламовые отходы Череповецкого металлургического комбината оказывают влияние на рост и развитие исследованных растений в начальные стадии онтогенеза. Получены различные биоэффекты при выращивании проростков огурца в планшетах на водной среде и почве, содержащих шламы в различной концентрации. При культивировании растений на водной среде обнаружено больше отрицательных эффектов по сравнению с почвенными культурами.

При культивировании огурца в сосудах в почве с добавлением шламов в концентрации 10 % отмечен стимулирующий эффект на некоторые морфометрические и физиолого-биохимические параметры растений. Полученные данные позволяют предположить, что растения огурца, выращенные до 25-дневного возраста в лабораторных условиях на субстрате, содержащем 10 % шлама не испытывали чрезвычайной нагрузки на изученные метаболические процессы. Однако, при выращивании на субстратах с добавлением высокодисперсных металлургических шламов следует контролировать степень аккумуляции металлов в культивируемых растениях.

Заключение

Высокодисперсные материалы низких концентраций поглощаются и аккумулируются растениями, оказывая влияние на морфогенез и их функциональную активность. Накапливаясь в органах растений, ВДМ оказывают различное влияние на структурно-функциональные параметры растений в зависимости как от свойств самих наночастиц, так и от видовых особенностей и фазы развития растений, а также от условий их выращивания (лабораторных, полевых), способа контаминации (внесение в среду культивирования, замачивание семян, опрыскивание растений и т.д.).

Обнаружено сходство в распределении всех изученных ВДМ по органам растений по следующей схеме: корень > лист > стебель > плоды. Выявлена видоспецифичность растений по отношению к одному и тому же виду наночастиц.

Определены диапазоны воздействия ВДМ, при которых выявлены стимулирующие эффекты на рост, развитие и продуктивность растений и не обнаружена токсичность их действия.

Полученные данные позволяют сделать заключение о том, что по структурно-функциональным параметрам можно оценить степень воздействия различных ВДМ на растительные объекты. Результаты работы могут найти применение при разработке безопасных способов культивирования растений в условиях контаминации ВДМ.

Дальнейшее развитие исследований может быть связано с определением локализации и характеристик вне- и внутриорганизменных депо наночастиц в агросистемах. Это позволит обеспечить биобезопасность сельскохозяйственной продукции, полученной с применением сельскохозяйственных препаратов нового поколения, содержащих высокодисперсные компоненты (микроудобрений, гербицидов, стимуляторов роста и т.д.), а также в условиях контаминации сельхозпроизводства отходами, содержащими высокодисперсные компоненты.

Прикладным аспектом работы может являться разработка экологически безопасных способов биоконверсии техногенных отходов, содержащих большое

количество высокодисперсных компонентов, а также технологии биоремедиации почв загрязненных высокодисперсными отходами металлургии и наноиндустрии.

В результате поведенных исследований были сделаны следующие **выводы**:

1. Показано, что накопление наночастиц Pt ($\Delta_{50} = 5$ нм) и Ni ($\Delta_{50} = 5$ нм) в органах 10-дневных растений пшеницы протекало наиболее интенсивно из дисперсионной среды, чем из почвы, корень накапливал металлы в 3–10 раз больше по сравнению с надземной частью. Корневая система проростков поглощала никель в 9–11 раз активнее, чем платину.

2. Аккумулированные металлы оказывали влияние на морфометрические параметры проростков пшеницы. Под воздействием НЧ Pt при культивировании растений на дисперсионной среде увеличивалась длина и масса корней, при этом параметры надземной части не изменялись, а на почвенном субстрате не наблюдалось изменений ни ростовых, ни весовых параметров проростков пшеницы. Воздействие НЧ Ni вызывало угнетение роста проростков на дисперсионной среде, а в почве не оказало влияния на длину корней и надземной части, но способствовало уменьшению их массы.

3. Обнаружено, что НЧ Pt малых концентраций (0,01 и 0,1 мг/л) не изменяли или снижали структурно-функциональные параметры проростков пшеницы (морфометрические параметры, интенсивность фотосинтеза и транспирации, накопление фотосинтетических пигментов), под влиянием более высоких концентраций НЧ Pt (1 и 10 мг/л) наблюдали преимущественно стимулирующие эффекты. Под воздействием НЧ Ni показатели проростков пшеницы увеличивались при малых концентрациях и снижались при более высоких.

4. Показано, что неоднократные обработки суспензиями наночастиц Pt ($\Delta_{50}=5$ нм) и Ni ($\Delta_{50}=5$ нм) в концентрации 5 мг/л оказывали влияние на рост, развитие и метаболизм пшеницы и амаранта. Характер изменений этих параметров был видоспецифичен и зависел от фазы развития растений. У пшеницы отличия наиболее сильно проявлялись в период формирования генеративных органов, у амаранта – в фазу цветения. Отмечено стимулирующее влияние НЧ Pt на урожайность пшеницы и амаранта.

5. Аккумуляция металлов под влиянием наночастиц Pt и Ni растениями, выращенными в полевых условиях, была ниже, чем в контролируемых лабораторных экспериментах. Обнаружена видоспецифичность в накоплении наночастиц – амарант накапливал платину и никель в листьях в 1,5–2 раза активнее, чем пшеница.

6. Установлено, что внесение в почву НЧ ZnO ($\Delta_{50}=20$ нм) в концентрации 10 мг/кг почвы привело к ускорению роста и развития растений огурца и увеличению урожайности на 36 % по сравнению с контролем, при этом качество плодов не снижалось. Воздействие НЧ Pt ($\Delta_{50}=5$ нм) оказало меньшее влияние на морфологические и физиолого-биохимические параметры огурца.

7. Определена концентрация аккумулированных металлов в органах растений огурца, которая уменьшалась по схеме: корень > лист > стебель > плоды. Накопление платины возрастало с увеличением времени выращивания растений огурца, а в фазу плодоношения было максимальным – в 3 раза выше, чем у молодых растений. Количество цинка в плодах при воздействии наночастиц ZnO не отличалось от контроля, платина в плодах не была обнаружена.

8. Выявлено преимущественно стимулирующее действие металлургического шлама в концентрации 10 % на ростовые и весовые параметры проростков огурца. При культивировании растений огурца в лабораторных условиях до 25-дневного возраста на субстрате, содержащем шлам, отмечены положительные эффекты в накоплении пигментов, интенсивности фотосинтеза и транспирации.

9. Показано, что концентрация железа, цинка и свинца, входящих в состав металлургических шламов и поглощаемых растениями огурца в разные сроки выращивания уменьшалась по схеме: корень > лист > стебель. Накопление компонентов шламов возрастало с увеличением времени выращивания растений. Выявлено различие в аккумуляции металлов – наиболее активно поглощался цинк.

Список сокращений

ВДМ – высокодисперсные материалы;

ВМО – высокодисперсные металлосодержащие отходы;

НЧ – наночастицы;

ДС – дисперсионная система;

Хл *a* – хлорофилл *a*;

Хл *b* – хлорофилл *b*;

ССК – светособирающий комплекс;

ЧПФ – чистая продуктивность фотосинтеза;

КТ – коэффициент транслокации;

КБА – коэффициент биологической аккумуляции.

Список литературы

1. Агроклиматические ресурсы Томской области : справочник / подгот. В. Л. Кухарская, Т. И. Петкун, Э. Л. Тихонова [и др.]. – Л. : Агрометеиздат, 1975. – 147 с.
2. Андреева И. В. Фиторемедиационная способность дикорастущих и культурных растений / И. В. Андреева, М. В. Злобина, Р. Ф. Байбеков, Н. Ф. Ганжара // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. – 2010. – Вып. 1. – С. 8–17.
3. Андрусишина И. Н. Наночастицы металлов: способы получения, физико-химические свойства, методы исследования и оценка токсичности / И. Н. Андрусишина // Сучасні проблеми токсикології (Современные проблемы токсикологии). – 2011. – № 3. – С. 5–14.
4. Асанова А. А. Изменение ростовых показателей овса посевного *Avena sativa* под воздействием наночастиц диоксида титана и кремния / А. А. Асанова, В. И. Полонский // Вестник КрасГАУ. – 2019. – № 8 (149). – С. 3–9.
5. Асанова А. А. Оценка токсичности техногенных наночастиц с использованием водоросли *Chlorella vulgaris* / А. А. Асанова, В. И. Полонский, Ю. С. Григорьев // Токсикологический вестник. – 2017. – № 4 (145). – С. 50–54.
6. Астафурова Т. П. Биологические эффекты и механизмы воздействия высокодисперсных металлургических отходов на морфологические и физиолого-биохимические параметры сельскохозяйственных растений / Т. П. Астафурова, А. П. Зотикова, С. И. Михайлова, А. А. Буренина // Растения в условиях глобальных и локальных природно-климатических и антропогенных воздействий : тезисы докладов всероссийской научной конференции с международным участием. Петрозаводск, 21–26 сентября 2015 г. – Петрозаводск, 2015а. – С. 45.
7. Астафурова Т. П. Влияние высокодисперсных шламовых отходов металлургии на сельскохозяйственные культуры / Т. П. Астафурова, А. П. Зотикова, Ю. Н. Моргалев, С. И. Михайлова, А. А. Буренина // Роль государственной агрохимической службы в развитии агропромышленного

комплекса – прошлое, настоящее и будущее : материалы межрегиональной научно-практической конференции, посвященной 50-летию создания Государственной агрохимической службы Томской области. Томск, 09–10 июля 2015 г. – Томск, 2015б. – С. 14–16.

8. Астафурова Т. П. Влияние наночастиц диоксида титана и оксида алюминия на морфофизиологические параметры растений / Т. П. Астафурова, Ю. Н. Моргалев, А. П. Зотикова, Г. С. Верхотурова, С. И. Михайлова, А. А. Буренина, Т. А. Зайцева, В. М. Постовалова, Л. К. Цыцарева, Г. В. Боровикова // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2011а. – № 1 (13). – С. 113–122.

9. Астафурова Т. П. Изучение фитотоксичности наночастиц бинарных соединений алюминия и кремния / Т. П. Астафурова, Ю. Н. Моргалев, Г. В. Боровикова, А. П. Зотикова, Г. С. Верхотурова, Т. А. Зайцева, В. М. Постовалова, Л. К. Цыцарева // Нанотехника. – 2011б. – № 3 (27). – С. 81–88.

10. Астафурова Т. П. Морфо-физиологические особенности видов рода *Amaranthus* L. в Томской области / Т. П. Астафурова, С. И. Михайлова, С. А. Войцековская, А. А. Буренина // Сибирский вестник сельскохозяйственной науки. – 2012. – № 4. – С. 55–61.

11. Астафурова Т. П. Особенности концентрационной зависимости развития проростков пшеницы в водных дисперсных системах наночастиц платины / Т. П. Астафурова, Ю. Н. Моргалев, В. Г. Боровикова, А. П. Зотикова, Г. С. Верхотурова, Т. А. Зайцева, В. М. Постовалова, Т. А. Моргалева // Физиология растений и генетика. – 2013. – Т. 45, № 6. – С. 544–549.

12. Бейдеман И. Н. Методика изучения фенологии растений и растительных сообществ / И. Н. Бейдеман. – Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1974. – 155 с.

13. Большина Е. П. Экология металлургического производства : курс лекций / Е. П. Большина. – Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2012 – 155 с.

14. Буренина А. А. Влияние наночастиц платины на морфофизиологические параметры проростков пшеницы / А. А. Буренина, А. П. Зотикова, Т. П. Астафурова // Сигнальные системы растений: от рецептора до ответной реакции организма : тезисы докладов всероссийской научной конференции с международным

участием. Санкт–Петербург, 21–24 июня 2016 г. – Санкт-Петербург, 2016. – С. 264–265.

15. Буренина А. А. Влияние наночастиц и ионов никеля на морфофизиологические параметры проростков пшеницы / А. А. Буренина, Т. П. Астафурова // Роль физиологии и биохимии в интродукции и селекции сельскохозяйственных растений : сборник материалов V Международной научно-методологической конференции. Москва, 15–19 апреля 2019 г. – Москва, 2019. – С. 33–35.

16. Буренина А. А. Морфофизиологические эффекты при воздействии наночастиц платины на проростки пшеницы / А. А. Буренина, А. О. Воронова, Т. П. Астафурова // История и методология физиолого-биохимических и почвенных исследований : сборник статей по материалам научной конференции, посвященной 100-летию кафедры физиологии растений и микроорганизмов Пермского государственного национального исследовательского университета. Пермь, 18–19 октября 2017 г. – Пермь, 2017. – С. 9–11.

17. Буренина А. А. Структурно-функциональные особенности растений огурца при воздействии наночастиц ZnO / А. А. Буренина, Т. П. Астафурова, Е. Н. Сурнина // Механизмы устойчивости растений и микроорганизмов к неблагоприятным условиям среды: сборник материалов Годичного собрания Общества физиологов растений России, Всероссийской научной конференции с международным участием и школы молодых ученых. Иркутск, 10–15 июля 2018 г. – Иркутск, 2018. – С. 1199–1202.

18. Виноградов Д. В. Агрэкологическое обоснование устойчивого производства масличных культур Южного Нечерноземья : автореф. дис. ... д-ра биол. наук : 03.02.08 / Виноградов Дмитрий Валериевич. – Москва, 2011. – 47 с.

19. Гармашова М. К. Реакция тест-объектов (дафнии, хлорелла, кресс-салат) на действие биогенных наночастиц ферригидрита / М. К. Гармашова, Е. Я. Мучкина, М. А. Субботин // Вестник КрасГАУ. – 2018. – № 5 (140). – С. 280–285.

20. Гигиенические требования к безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2.1078–01. – Введены 2002-07-01. – М., 2002. – 165 с.

21. Гинс М. С. Биологически активные вещества амаранта. Амарантин: свойства, механизмы действия и практическое использование / М. С. Гинс. – М., 2002. – 183 с.

22. Глущенко Н. Н. Физико-химические закономерности биологического действия высокодисперсных порошков металлов : автореф. дис. ... д-ра биол. наук : 03.00.02 / Глущенко Наталия Николаевна. – М., 1988. – 42 с.

23. Горелова С. В. Биоаккумуляция химических элементов нетрадиционными овощными культурами на техногенно-загрязненной территории Тульской области / С. В. Горелова, Г. В. Песцов, М. С. Гинс, П. Ф. Кононков, М. В. Фронтасьева, Е. В. Ермакова, С. М. Ляпунов, А. В. Горбунов, О. И. Окина // Агрехимия. – 2009. – № 9. – С. 76–87.

24. ГОСТ 12038–84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести : межгосударственный стандарт. – Взамен ГОСТ 12038-66 ; введен 1986-07-01. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 1984. – 28 с.

25. Гродзинский А. М. Краткий справочник по физиологии растений / А. М. Гродзинский, Д. М. Гродзинский. – Киев : Наукова думка, 1973. – 591 с.

26. Гусев А. А. Влияние металлургического шлама на биохимические показатели растений ржи посевной (*Secale cereale*) / А. А. Гусев, С. Е. Синютина, А. Г. Шубина, О. В. Захарова, О. А. Акимова, Д. В. Кузнецов // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2014. – Т. 19, № 1. – С. 126–129.

27. Гусев А. А. Разработка органоминеральных комплексов для растениеводства на основе высокодисперсных металлургических шламов / А. А. Гусев, О. В. Захарова, Е. В. Скрипникова, М. К. Скрипникова, Е. А. Колесников, Д. В. Кузнецов // Научно-технический прогресс в черной металлургии : материалы II Международной научно-технической конференции. Череповец, 07–09 октября 2015 г. – Череповец, 2015. – С. 225–227.

28. Демченко Н. П. Динамика роста, пролиферация и дифференциация клеток корней пшеницы под воздействием никеля в высокой концентрации / Н. П. Демченко, И. Б. Калимова // Физиология растений. – 2008. – № 55. – С. 874–885.

29. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта / Б. А. Доспехов. – М. : Изд-во Колос, 1985. – 351 с.

30. Егоров Н. П. Разработка и проведение экспериментальной оценки эффективности применения в растениеводстве новых видов удобрений, полученных с использованием нанотехнологий / Н. П. Егоров, О. Д. Шафронов, Д. Н. Егоров, Е. В. Сулейманов // Вестник Нижегородского университета. – 2008. – № 6. – С. 94–99.

31. Егорова Е. М. Наночастицы металлов в растворах: биохимический синтез и применение / Е. М. Егорова // Нанотехника. – 2004. – № 1. – С. 15–26.

32. Еськов Е. К. Влияние обработки семян кукурузы ультрадисперсным порошком железа на развитие растений и аккумуляцию в них химических элементов / Е. К. Еськов, Г. И. Чурилов, М. Д. Еськова // Агрохимия. – 2012. – № 1. – С. 74–77.

33. Жиров В. К. Взаимодействия структур различных уровней организации и адаптационные стратегии растений / В. К. Жиров, А. Х. Хаитбаев, А. Ф. Говорова, О. Б. Гонтарь // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2006. – № 5. – С. 725–728.

34. Захарова О. В. Воздействие высокодисперсного металлургического шлама на сельскохозяйственные растения : автореф. дис. ... канд. биол. наук : 03.02.08 / Захарова Ольга Владимировна. – М., 2017. – 24 с.

35. Зибарева Л. Н. Исследование воздействий высокодисперсных металлургических отходов на содержание пролина в листьях сельскохозяйственных растений [Электронный ресурс] / Л. Н. Зибарева, О. В. Жилина, А. А. Буренина, Ю. Н. Моргалев // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 4. – 8 с. – URL: <http://www.science-education.ru/pdf/2013/4/98.pdf> (дата обращения: 06.11.2019).

36. Злобин Ю. А. Принципы и методы изучения ценологических популяций растений : учебно-методическое пособие / Ю. А. Злобин. – Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 145 с.

37. Зотикова А. П. Морфофизиологические особенности проростков пшеницы (*Triticum aestivum* L.) при воздействии наночастиц никеля /

А. П. Зотикова, Т. П. Астафурова, А. А. Буренина, С. А. Сучкова, Ю. Н. Моргалев // Сельскохозяйственная биология. – 2018. – Т. 53, № 3. – С. 578–586.

38. Иванов И. И. Эндогенные ауксины и ветвление корней при изолированном питании растений пшеницы // Физиология растений. – 2009. – Т. 56, № 2. – С. 241–246.

39. Иоганзен Б. Г. Природа Томской области / Б. Г. Иоганзен. – Новосибирск : Зап. Сиб. кн. изд-во, 1971. – 175 с.

40. Коваленко Л. В. Биологически активные нанопорошки железа / Л. В. Коваленко, Г. Э. Фолманис. – М. : Наука, 2006. – 124 с.

41. Кононков П. Ф. Технология выращивания и переработки листовой массы амаранта как сырья для пищевой промышленности / П. Ф. Кононков. – М.: РУДН, 2008. – 195 с.

42. Короткова А. М. Морфофизиологические изменения у пшеницы (*Triticum vulgare* L.) под влиянием наночастиц металлов (Fe, Cu, Ni) и их оксидов (Fe₃O₄, CuO, NiO) / А. М. Короткова, С. В. Лебедев, Ф. Г. Каюмов, Е. А. Сизова // Сельскохозяйственная биология. – 2017. – Т. 52, № 1. – С. 172–182.

43. Кошкин Е. И. Физиология устойчивости сельскохозяйственных культур / Е. И. Кошкин. – М. : Дрофа, 2010. – 638 с.

44. Крайденко Р. И. Переработка шлака обогатительной фабрики медно-пиритовых руд // Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, вып. 5. – С. 82–85.

45. Кудрявцева Е. А. Влияние различных форм железа на прорастание семян *Triticum aestivum* L. / Е. А. Кудрявцева, Л. В. Анилова, С. Н. Кузьмин, М. В. Шарыгина // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2013. – № 6 (155). – С. 46–48.

46. Кузнецов В. В. Физиология растений : учебник для академического бакалавриата : в 2 т. / В. В. Кузнецов, Г. А. Дмитриева. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Юрайт, 2016. – Т. 2. – 459 с.

47. Кузнецов Д. В. Фитостимулирующие эффекты металлургического шлака на растения подсолнечника (*Helianthus*) [Электронный ресурс] /

Д. В. Кузнецов, С. Э. Кондаков, Г. И. Чурилов, А. А. Полищук, Е. А. Колесников, К. О. Чупрунов, В. В. Левина, Д. В. Лейбо // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 5. – 8 с. – URL : <http://science-education.ru/ru/article/view?id=10109> (дата обращения: 07.11.2019).

48. Кузнецов К. А. Почвы СибБС // Бюллетень Сибирского ботанического сада / К. А. Кузнецов. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1971. – № 8. – 126 с.

49. Лайдинен Г. Ф. Влияние свинца на рост и развитие *Setaria viridis* (L.) Beauv. / Г. Ф. Лайдинен, В. В. Таланова, А. Ф. Титов, Н. М. Казнина // Растительные ресурсы. – 2004. – Т. 40, вып. 3. – С. 53–59.

50. Лебедев С. В. Оценка влияния наночастиц железа Fe^0 , наночастиц магнетита Fe_3O_4 и сульфата железа (II) $FeSO_4$ на содержание фотосинтетических пигментов *Triticum vulgare* / С. В. Лебедев, А. М. Короткова, Е. А. Осипова // Физиология растений. – 2014. – Т. 61, № 4. – С. 603–608.

51. Лянгузова И. В. Промышленное загрязнение окружающей среды (краткий обзор проблемы) / И. В. Лянгузова // Проблемы экологии растительных сообществ : монография / отв. ред. В. Т. Ярмишко. – СПб., 2005. – С. 23–27.

52. Макаренко О. А. Физиологические функции флавоноидов в растении / О. А. Макаренко, А. П. Левицкий // Физиология и биохимия культурных растений. – 2013. – № 45 (2). – С. 100–112.

53. Терехова В. А. Методика измерений биологической активности гуминовых веществ методом фитотестирования («Фитоскан»). ФР.1.31.2012.11560 / В. А. Терехова, О. С. Якименко, Л. П. Воронина, К. А. Кыдралиева. – М. : Доброе слово, 2014. – 24 с.

54. Михайлова С. И. Влияние высокодисперсных шламов черной металлургии на *Avena sativa* L. / С. И. Михайлова, Т. П. Астафурова, А. А. Буренина, А. П. Зотикова, Ю. Н. Моргалев // Физиология растений – теоретическая основа инновационных агро- и фитобиотехнологий : материалы международной научной конференции. Калининград, 19–25 мая 2014 г. – Калининград, 2014. – Ч. II. – С. 307–309.

55. Михайлова С. И. Влияние высокодисперсных шламов черной металлургии на ранний рост зернобобовых культур [Электронный ресурс] / С. И. Михайлова,

А. П. Зотикова, Т. И. Зуева, Е. Н. Сурнина, Т. П. Астафурова, Ю. Н. Моргалев // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 4. – 7 с. – URL: <http://www.science-education.ru/pdf/2013/4/97.pdf> (дата обращения: 08.11.2019).

56. Михайлова С. И. Влияние наночастиц платины и никеля на урожайность кормовых культур / С. И. Михайлова, А. А. Буренина, Ю. Н. Моргалев, А. П. Зотикова, Т. Г. Моргалева, Т. П. Астафурова // Кормопроизводство. – 2013. – № 7. – С. 13–15.

57. Михайлова С. И. Оценка сортов амаранта в Томской области / С. И. Михайлова, А. А. Буренина, Т. П. Астафурова // Кормопроизводство. – 2013. – № 4. – С. 26–27.

58. Мокроносов А. Т. Интеграция функций роста и фотосинтеза // Физиология растений. – 1983. – Т. 30, № 5. – С. 868–880.

59. Мокроносов А. Т. Фотосинтез. Физиолого-экологические и биохимические аспекты / А. Т. Мокроносов, В. Ф. Гавриленко, Т. В. Жигалова. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 448 с.

60. Моргалев Ю. Н. Аккумуляция наночастиц платины в растениях пшеницы и гороха и особенности их морфологических изменений / Ю. Н. Моргалев, Т. П. Астафурова, Г. В. Боровикова, А. П. Зотикова, Т. А. Зайцева, В. М. Постовалова, Г. С. Верхотурова, Т. Г. Моргалева // Нанотехника. – 2012. – № 3 (31). – С. 81–86.

61. Моргалев Ю. Н. Анализ безопасности нанопродукции для здоровья человека с позиций экотоксикологии: проблемы и перспективы / Ю. Н. Моргалев, Н. С. Хоч, Т. Г. Моргалева // Нанотехника. – 2010а. – № 4. – С. 74–79.

62. Моргалев Ю. Н. Биотестирование наноматериалов: о возможности транслокации наночастиц в пищевые сети / Ю. Н. Моргалев, Н. С. Хоч, Т. Г. Моргалева, Е. С. Гулик, Г. А. Борило, У. А. Булатова, С. Ю. Моргалев, Е. В. Понявина // Российские нанотехнологии. – 2010б. – Т. 5, № 11–12. – С. 98–102.

63. Моргалев Ю. Н. Методические основы выбора лабораторных тест-объектов для оценки экотоксичности наночастиц и наноматериалов /

Ю. Н. Моргалев, Н. С. Хоч, Т. Г. Моргалева, Г. Е. Дунаевский, А. П. Зотикова, С. Ю. Моргалев, И. А. Гостева, И. В. Луцаева, Т. П. Астафурова. – Томск : Изд-во ТПУ, 2010в. – 133 с.

64. Методические указания по определению тяжелых металлов в кормах и растениях и их подвижных соединений в почвах ; приняты 12.05.1993 / Минсельхоз России [Электронный ресурс] // АО «Кодекс». Техноэксперт : электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – М.: ЦИНАО, 1993. – URL: <http://rdocs3.kodeks.ru/document/563675711> (дата обращения: 10.12.2009).

65. Некрасова Г. Ф. Действие ионов меди (II) и наночастиц оксидов меди на *Elodea densa* Planch. / Г. Ф. Некрасова, О. С. Ушакова, А. Е. Ермаков, М. А. Уймин, И. В. Бызов // Экология. – 2011. – № 6. – С. 422–428.

66. Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации : методические рекомендации. 2.3.1.2432-08. – Введены 2008-12-18. – М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 38 с.

67. Обоснование класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности : методические рекомендации. МР 2.1.7.2297-07. – Введены 2007-12-28. – М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008. – 15 с.

68. Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой : методические указания. МУК 4.1.1483-03. – Введены 2003-06-30. – М. : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – 23 с.

69. Павлов Г. В. Использование ультрадисперсных порошков в сельском хозяйстве / Г. В. Павлов // Достижения науки и техники в АПК. – 2002. – № 3. – С. 2–8.

70. Паничкин Л. А. Совместное использование нанопорошков металлов и пестицидов для предпосевной обработки семян / Л. А. Паничкин, А. П. Райкова,

Н. Н. Райкова // Нанобиотехнологии в сельском хозяйстве : доклады международной научно-практической конференции (в рамках реализации инновационной образовательной программы РГАУ – МСХА имени К. А. Тимирязева). Москва, 15–19 декабря 2008 г. – М., 2008. – С. 79–81.

71. Панова Г. Г. О влиянии наночастиц оксида железа на растения в вегетативный период развития / Г. Г. Панова, О. А. Шилова, А. М. Николаев, А. С. Коваленко, О. Р. Удалова, Л. М. Аникина, А. С. Журавлева, Ю. В. Хомяков, В. Е. Вертебный, В. И. Дубовицкая // Агрофизика. – 2019. – № 3. – С. 40–50.

72. Патент № 2074616, Российская Федерация, МПК А01N25/10, 59/00, 59/16. Состав для обеззараживания семян / Крылов С. В., Капустин А. И., Баранова Н. Д., Волков К. В., Райкова А. П., Касацкая А. М., Добринский Э. К., Собачкин А. А., Черняев Н. Г., Волкогон Г. М., Золотухин Ю. П., Малашин С. И., Пилипенко Р. М., Корзинников Ю. С. Корнеев С. Т.; заявитель и патентообладатель: Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева. – № 94010322/04; заявл. 23.03.1994, опубл. 10.03.1997. – 13 с.

73. Пейве Я. В. Биохимия почв / Я. В. Пейве. – М. : Сельхозгиздат, 1961. – 422 с.

74. Погода и климат : справочно-информационный портал [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – [Б. м.], 2004–2019. – URL: <http://www.pogodaiklimat.ru> (дата обращения: 01.11.2019).

75. Полевой В. В. Роль ауксина в системах регуляции у растений / В. В. Полевой // 44-е Тимирязевское чтение. Ленинград, 03 июня 1983 г. – Л. : Наука, 1986. – 80 с.

76. Прасад М. Н. Практическое использование растений для восстановления экосистем, загрязненных металлами / М. Н. Прасад // Физиология растений. – 2003. – Т. 50, № 5. – С. 764–780.

77. Райкова А. П. Исследование влияния ультрадисперсных порошков металлов, полученных различными способами, на рост и развитие растений / А. П. Райкова, Л. А. Паничкин, Н. Н. Райкова // Нанотехнологии и информационные технологии – технологии XXI века : материалы международной научно-практической конференции. Москва, 24–26 мая 2006 г. – М., 2006. – С. 108–111.

78. Райкова А. П. Нанопорошки металлов для экологически безопасного сельского хозяйства / А. П. Райкова, Л. А. Паничкин, Н. Н. Райкова // *Rusnanotech-08* : сборник тезисов докладов I Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 03–05 декабря 2008 г. – Москва, 2008. – Т. 1. – С. 511–512.

79. Рокицкий П. Ф. Биологическая статистика / П. Ф. Рокицкий. – Минск : Высшая школа, 1973. – 320 с.

80. Светличный В. А. Синтез наночастиц металлов при лазерной абляции твердых тел в жидкостях наносекундным излучением 2-й гармоники Nd-YAG лазера / В. А. Светличный, Т. И. Изаак, О. В. Бабкина, А. В. Шабалина // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2009. – Т. 52, № 12/2. – С. 110–115.

81. Селиванов В. Н. Пролонгированное воздействие ультрадисперсных порошков металлов на семена злаковых культур / В. Н. Селиванов, Е. В. Зорин, Е. Н. Сидорова, Э. Л. Дзидзигури, Г. Э. Фолманис // *Перспективные материалы*. – 2001. – № 4. – С. 66–69.

82. Серегин И. В. Физиологическая роль никеля и его токсическое действие на высшие растения / И. В. Серегин, А. Д. Кожевникова // *Физиология растений*. – 2006. – № 53. – С. 285–308.

83. Степанюк В. В. Влияние соединений кадмия на урожай и элементный состав сельскохозяйственных растений / В. В. Степанюк // *Агрохимия*. – 1998. – № 6. – С. 74–79.

84. Сучкова С. А. Влияние высокодисперсных шламовых отходов металлургии на рост и развитие *Lycopersicon esculentum* Mill. [Электронный ресурс] / С. А. Сучкова, Т. П. Астафурова, Г. В. Боровикова, Г. С. Верхотурова, В. М. Постовалова, Ю. Н. Моргалев // *Современные проблемы науки и образования*. – 2013. – № 4. – 7 с. – URL: <http://www.science-education.ru/pdf/2013/4/96.pdf> (дата обращения: 15.11.2019).

85. Титов А. Ф. Устойчивость растений к тяжелым металлам / А. Ф. Титов, В. В. Таланова, Н. М. Казнина, Г. Ф. Лайдинен. – Петрозаводск : Карельский научный центр РАН, 2007. – 172 с.

86. Фельдблюм В. «Нано» на стыке наук: нанообъекты, нанотехнологии, нанобудущее : электронное междисциплинарное издание [Электронный ресурс] /

В. Фельдблюм // Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова : офиц. сайт / Электронная библиотека. – Ярославль, 2013. – 268 с. – URL: <http://narfu.ru/university/library/books/0706.pdf> (дата обращения: 14.11.2019).

87. Чурилов Г. И. Биологическое действие наноразмерных металлов на различные группы растений / Г. И. Чурилов, Л. Е. Амплеева. – Рязань : РГАТУ, 2010. – 148 с.

88. Чурилов Г. И. Влияние нанопорошков железа, меди, кобальта в системе почва–растение / Г.И. Чурилов // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2009. – № 12 (106). – С. 148–151.

89. Чурилов Г. И. Эколого-биологические эффекты нанокристаллических металлов : автореф. дис. ... д-ра биол. наук : 03.02.08 / Чурилов Геннадий Иванович. – Балашиха, 2010. – 42 с.

90. Чурилов Г. И. Нанокристаллические металлы как экологически чистые микроудобрения / Г. И. Чурилов, М. М. Сушилина // Экологическое состояние природной среды и научно–практические аспекты современных мелиоративных технологий : сборник научных трудов.– Рязань, 2008. – Вып. 3. – С. 83–84.

91. Шлык А. А. Определение хлорофиллов и каротиноидов в экстрактах зеленых листьев / А. А. Шлык // Биохимические методы в физиологии растений : сборник статей. – М., 1971. – С. 154–170.

92. Якушкина Н. И. Роль фитогормонов в адаптации растений к условиям среды / Н. И. Якушкина // Гормональная регуляция ростовых процессов : межвузовский сборник научных трудов. – М., 1985. – С. 3–5.

93. Abdelhak M. Uses of blast furnace slag as complex fertilizer / M. Abdelhak, R. Naseri, A. Haouam // Journal of chemistry and chemical engineering. – 2012. – Vol. 6. – P. 853–859.

94. Adrees M. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of heavy metal toxicity in plants: a review / M. Adrees, S. Ali, M. Rizwan, M. Z. Rehman, M. Ibrahim, F. Abbas, M. Farid, M. F. Qayyum, M. K. Irshad // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2015. – Vol. 119. – P. 186–197.

95. Ali G. Influence of cadmium and zinc on growth and photosynthesis of *Bacopa monniera* cultivated *in vitro* / G. Ali, P. S. Srivastava, M. Iqbal // *Biologia Plantarum*. – 2000. – Vol. 43, is. 4. – P. 599–601.

96. Altavilla C. Inorganic Nanopartikles: Synthesis, Applications, and Perspectives – An Overview / C. Altavilla, E. Ciliberto // *Inorganic Nanopartikles: Synthesis, Applications and Perspectives* / ed. C. Altavilla, E. Ciliberto. – Boca Raton, 2011. – P. 1–17.

97. Anjum N. A. Transport phenomena of nanoparticles in plants and animals/humans / N. A. Anjum, M. A. M. Rodrigo, A. Moulick, Z. Heger, P. Kopel, O. Zítka, V. Adam, A. S. Lukatkin, A. C. Duarte, E. Pereira, R. Kizek // *Environmental Research*. – 2016. – Vol. 151. – P. 233–243.

98. Antisari L. V. Engineered nanoparticles effects in soil-plant system: Basil (*Ocimum basilicum* L.) study case / L. V. Antisari, S. Carbone, S. Bosi, A. Gatti, G. Dinelli // *Applied soil ecology*. – 2018. – Vol. 123. – P. 551–560.

99. Antonoglou O. Nanobrass CuZn nanoparticles as foliar spray non phytotoxic fungicides / O. Antonoglou, J. Moustaka, I. D. Adamakis, I. Sperdouli, A. A. Pantazaki, M. Moustakas, C. Dendrinou-Samara // *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2018. – Vol. 10. – P. 4450–4461.

100. Arora S. Gold-nanoparticle induced enhancement in growth and seed yield of *Brassica juncea* / S. Arora, P. Sharma, S. Kumar, R. Nayan, P. K. Khanna, M. G. H. Zaidi // *Plant Growth Regulation*. – 2012. – Vol. 66. – P. 303–310.

101. Arruda S. C. C. Nanoparticles applied to plant science: a review / S. C. C. Arruda, A. L. D. Silva, R. M. Galazzi, R. A. Azevedo, M. A. Z. Arruda // *Talanta*. – 2015. – Vol. 131. – P. 693–705.

102. Asli S. Colloidal suspensions of clay or titanium dioxide nanoparticles can inhibit leaf growth and transpiration via physical effects on root water transport / S. Asli, P. M. Neumann // *Plant, Cell and Environment*. – 2009. – Vol. 32. – P. 577–584.

103. Astafurova T. P. Influence of ZnO and Pt nanoparticles on cucumber yielding capacity and fruit quality / T. P. Astafurova, A. A. Burenina, S. A. Suchkova,

A. P. Zotikova, S. P. Kulizhskiy, Y. N. Morgalev // Nano Hybrids and Composites. – 2017. – Vol. 13. – P. 142–148.

104. Asztemborska M. Accumulation of aluminium by plants exposed to nano- and microsized particles of Al_2O_3 / M. Asztemborska, R. Steborowski, J. Kowalska, G. Bystrzejewska-Piotrowska // International Journal of Environmental Research. – 2015a. – Vol. 9, № 1. – P. 109–116.

105. Asztemborska M. Accumulation of Platinum Nanoparticles by *Sinapis alba* and *Lepidium sativum* Plants [Electronic resource] / M. Asztemborska, R. Steborowski, J. Kowalska, G. Bystrzejewska-Piotrowska // Water Air and Soil Pollution. – 2015b. – Vol. 226. – Article number 126. – 7 p. – URL: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11270-015-2381-y.pdf> (access date: 09.12.2019).

106. Atha D. H. Copper oxide nanoparticle mediated DNA damage in terrestrial plant models / D. H. Atha, H. Wang, E. J. Petersen, D. Cleveland, R. D. Holbrook, P. Jaruga, M. Dizdaroglu, B. Xing, B. C. Nelson // Environmental Science and Technology. – 2012. – Vol. 46. – P. 1819–1827.

107. Bakshi S. Natural nanoparticles: implications for environment and human health / S. Bakshi, Z. L. L. He, W. G. Harris // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. – 2015. – Vol. 45. – P. 861–904.

108. Bandyopadhyay S. Comparative phytotoxicity of ZnO NPs, bulk ZnO, and ionic zinc onto the alfalfa plants symbiotically associated with *Sinorhizobium meliloti* in soil / S. Bandyopadhyay, G. Plascencia-Villa, A. Mukherjee, C. M. Rico, M. José-Yacamán, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // Science of the Total Environment. – 2015. – Vol. 515–516. – P. 60–69.

109. Basu G. S. Solid Waste Management in Steel Plants Challenges and Opportunities / G. S. Basu, R. P. Sharma, A. S. Dhillon // Tata Search. – 2002. – P. 39–42.

110. Begum P. Graphene phytotoxicity in the seedling stage of cabbage, tomato, red spinach, and lettuce / P. Begum, R. Ikhtari, B. Fugetsu // Carbon. – 2011. – Vol. 49. – P. 3907–3919.

111. Bhattacharya R. Biological properties of «naked» metal nanoparticles / R. Bhattacharya, P. Murkherjee // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2008. – Vol. 60. – P. 1289–1306.

112. Birbaum K. No Evidence for Cerium Dioxide Nanoparticle Translocation in Maize Plants / K. Birbaum, R. Brogioli, M. Schellenberg, E. Martinoia, W. J. Stark, D. Günther, L. K. Limbach // *Environmental Science Technology*. – 2010. – Vol. 44, № 22. – P. 8718–8723.

113. Bonnet M. Effects of zinc and influence of *Acremonium lolii* on growth parameters, chlorophyll a fluorescence and antioxidant enzyme activities of ryegrass (*Lolium perenne* L. cv Apollo) / M. Bonnet O. Camares, P. Veisseire // *Journal of Experimental Botany*. – 2000. – Vol. 51, is. 346. – P. 945–953.

114. Boonyanitipong P. Toxicity of ZnO and TiO₂ nanoparticles on germinating rice seed / P. Boonyanitipong, B. Kositsup, P. Kumar, S. Baruah, J. Dutta // *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*. – 2011. – Vol. 1, № 4. – P. 282–285.

115. Bowker M. The going rate for catalysts / M. Bowker // *Nature Materials*. – 2002. – Vol. 1. – P. 205–206.

116. Broadley M. R. Zinc in plants / M. R. Broadley, P. J. White, J. P. Hammond, I. Zelko, A. Lux // *New Phytologist*. – 2007. – Vol. 173, № 4. – P. 677–702.

117. Cao Z. The impact of cerium oxide nanoparticles on the physiology of soybean (*Glycine max* (L.) Merr.) under different soil moisture conditions / Z. Cao, L. Rossi, C. Stowers, W. Zhang, L. Lombardini, X. Ma // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2018. – Vol. 25, № 1. – P. 930–939.

118. Cartelat A. Optically assessed contents of leaf polyphenolics and chlorophyll as indicators of nitrogen deficiency in wheat (*Triticum aestivum* L.) / A. Cartelat, Z. G. Cerovic, Y. Goulas, S. Meyer, C. Lelarge, J. L. Prioul, A. Barbottin, M. H. Jeuffroy, P. Gate, G. Agati, I. Moya // *Field Crops Research*. – 2005. – Vol. 91. – P. 35–49.

119. Chand S. Sustainable approaches for LD slag waste management in steel industries: a review / S. Chand, B. Paul, M. Kumar // *Metallurgist*. – 2016. – Vol. 60. – P. 116–128.

120. Chen R. Differential uptake of carbon nanoparticles by plant and Mammalian cells / R. Chen, T. A. Ratnikova, M. B. Stone, S. Lin, M. Lard, G. Huang,

J. S. Hudson, P. C. Ke // *Small* (Weinheim an der Bergstrasse, Germany). – 2010. – Vol. 6, № 5. – P. 612–617.

121. Chichiriccò G. Penetration and toxicity of nanomaterials in higher plants / G. Chichiriccò, A. Poma // *Nanomaterials*. – 2015. – Vol. 5, № 2. – P. 851–873.

122. Cifuentes Z. Adsorption and translocation to the aerial part of magnetic carbon-coated nanoparticles through the root of different crop plants / Z. Cifuentes, L. Custardoy, J. M. de la Fuente, C. Marquina, M.R. Ibarra, D. Rubiales, A. Pérez-de-Luque // *Journal of Nanobiotechnology*. – 2010. – Vol. 8, № 26. – P. 26–33.

123. Corredor E. Nanoparticle penetration and transport in living pumpkin plants: in situ subcellular identification / E. Corredor, P. S. Testillano, M.-J. Coronado, P. González-Melendi, R. Fernández-Pacheco, C. Marquina, M. R. Ibarra, J. M. de la Fuente, D. Rubiales, A. Pérez-de-Luque, M. C. Risueño // *BMC Plant Biology*. – 2009. – Vol. 9. – P. 45–55.

124. Cota-Ruiz K. Current findings on terrestrial plants – engineered nanomaterial interactions: are plants capable of phytoremediating nanomaterials from soil? / K. Cota-Ruiz, M. Delgado-Rios, A. Martínez-Martínez, J. A. Núñez-Gastelum, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Current Opinion in Environmental Science and Health*. – 2018. – Vol. 6. – P. 9–15.

125. Dan Y. Single particle ICP-MS method development for the determination of plant uptake and accumulation of CeO₂ nanoparticles / Y. Dan, X. Ma, W. Zhang, K. Liu, C. Stephan, H. Shi // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2016. – Vol. 408. – P. 5157–5167.

126. De la Rosa G. Physiological and biochemical response of plants to engineered NMs: implications on future design / G. De la Rosa, C. García-Castañeda, E. Vázquez-Núñez, Á. J. AlonsoCastro, G. Basurto-Islas, Á. Mendoza, G. Cruz-Jiménez, C. Molina // *Plant Physiology and Biochemistry*. – 2017. – Vol. 110. – P. 226–235.

127. Deng R. Nanoparticle interactions with co-existing contaminants: joint toxicity, bioaccumulation and risk / R. Deng, D. Lin, L. Zhu, S. Majumdar, J. C. White, J. L. Gardea-Torresdey, B. Xing // *Nanotoxicology*. – 2017. – Vol. 11, № 5. – P. 591–612.

128. Deng Y. Interactions between engineered nanomaterials and agricultural crops: implications for food safety / Y. Deng, J. C. White, B. Xing // Journal of Zhejiang University. Science A (Applied Physics and Engineering). – 2014. – Vol. 15, № 8. – P. 552–572.

129. Deng Y. Multiple method analysis of TiO₂ nanoparticle uptake in rice (*Oryza sativa* L.) plants / Y. Deng, E. J. Petersen, K. E. Challis, S. A. Rabb, R. D. Holbrook, J. F. Ranville, B. C. Nelson, B. Xing // Environmental Science and Technology. – 2017. – Vol. 51. – P. 10615–10623.

130. Dev A. Uptake and toxicity of nanomaterials in plants / A. Dev, A. K. Srivastava, S. Karmakar // Nanoscience in Food and Agriculture 5. Sustainable Agriculture Reviews / ed. S. Ranjan, N. Dasgupta, E. Lichtfouse. – Springer, Cham., 2017. – Vol. 26. — P. 169–204.

131. Dimkpa C. O. Antifungal activity of ZnO nanoparticles and their interactive effect with a biocontrol bacterium on growth antagonism of the plant pathogen *Fusarium graminearum* / C. O. Dimkpa, J. E. McLean, D. W. Britt, A. J. Anderson // Biometals. – 2013. – Vol. 26. – P. 913–924.

132. Dimkpa C. O. CuO and ZnO nanoparticles: phytotoxicity, metal speciation, and induction of oxidative stress in sand-grown wheat / C. O. Dimkpa, J. E. McLean, D. E. Latta, E. Manangon, D. W. Britt, W. P. Johnson, M. I. Boyanov, A. J. Anderson // Journal of Nanoparticle Research. – 2012. – Vol. 14. – P. 1125–1129.

133. Ding Y. Airborne engineered nanomaterials in the workplace: a review of release and worker exposure during nanomaterial production and handling processes / Y. Ding, T. A. J. Kuhlbusch, M. Van Tongeren, A. Sanchez Jiménez, I. Tuinman, R. Chen, I. Larraza Alvarez // Journal of Hazardous Materials. – 2016. – Vol. 322 (Pt. A). – P. 17–28.

134. Du W. Differential effects of copper nanoparticles/microparticles in agronomic and physiological parameters of oregano (*Origanum vulgare*) / W. Du, W. Tan, Y. Yin, R. Ji, J. R. Peralta-Videa, H. Guo, J. L. GardeaTorresdey // Science of the Total Environment. – 2018a. – Vol. 618. – P. 306–312.

135. Du W. Risk assessment of engineered nanoparticles and other contaminants in terrestrial plants / W. Du, Y. Xu, Y. Yin, R. Ji, H. Guo // *Current Opinion in Environmental Science and Health*. – 2018b. – Vol. 6. – P. 21–28.

136. Du W. TiO₂ and ZnO nanoparticles negatively affect wheat growth and soil enzyme activities in agricultural soil / W. Du, Y. Sun, R. Ji, J. Zhu, J. Wu, H. Guo // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2011. – Vol. 13. – P. 822–828.

137. Duester L. Translocation of Sb and Ti in an undisturbed floodplain soil after application of Sb₂O₃ and TiO₂ nanoparticles to the surface / L. Duester, C. Prasse, J. V. Vogel, J. P. M. Vink, G. E. Schaumann // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2011. – Vol. 13. – P. 1204–1211.

138. Edge R. The carotenoids as antioxidants – a review / R. Edge, D. J. McGarvey, T. G. Truscott // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. – 1997. – Vol. 41. – P. 189–200.

139. El-Temsah Y. S. Impact of Fe and Ag nanoparticles on seed germination and differences in bioavailability during exposure in aqueous suspension and soil / Y. S. El-Temsah, E. J. Joner // *Environmental Toxicology*. – 2012. – Vol. 27. – P. 42–49.

140. Environmental, health and safety research needs for engineered nanoscale materials. Nanoscale science, engineering, and technology subcommittee, Committee on technology, National Science and Technology Council [Electronic resource] // Nano.gov : National Nanotechnology Initiative (NNI). – September, 2006. – 80 p. – URL: http://www.nano.gov/sites/default/files/pub_resource/nni_ehs_research_needs.pdf?q=NNI_EHS_research_needs.pdf (access date: 15.11.2019).

141. European Commission Recommendation on the definition of a nanomaterial. October 18, 2011 [Electronic resource] // EUR-Lex. Access to European Union law / Official Journal of the European Union. – Document 32011H0696. – 3 p. – URL: <http://data.europa.eu/eli/reco/2011/696/oj> (access date: 15.11.2019).

142. Faisal M. Phytotoxic hazards of NiO–nanoparticles in tomato: a study on mechanism of cell death / M. Faisal, Q. Saquib, A. A. Alatar, A. A. Al-Khedhairi, A. K. Hegazy, J. Musarrat // *Journal of Hazardous Materials*. – 2013. – Vol. 250–251. – P. 318–332.

143. Faizan M. Zinc oxide nanoparticle-mediated changes in photosynthetic efficiency and antioxidant system of tomato plants / M. Faizan, A. Faraz, M. Yusuf, S. T. Khan, S. Hayat // *Photosynthetica*. – 2018. – Vol. 56, № 2. – P. 678–686.

144. Fang J. Modeling the transport of TiO₂ nanoparticle aggregates in saturated and unsaturated granular media: Effects of ionic strength and pH / J. Fang, M.-J. Xu, D.-J. Wang, B. Wen, J.-Y. Han // *Water Research*. – 2013. – Vol. 47, № 3. – P. 1399–1408.

145. Fang J. Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns / J. Fang, X. Q. Shan, B. Wen, J. M. Lin, G. Owen // *Environmental Pollution*. – 2009. – Vol. 157, is. 4. – P. 1101–1109.

146. Feizi H. Impact of bulk and nanosized titanium dioxide (TiO₂) on wheat seed germination and seedling growth / H. Feizi, P. R. Moghaddam, N. Shahtahmassebi, A. Fotovat // *Biological Trace Element Research*. – 2012. – Vol. 146. – P. 101–106.

147. Fry S. C. Oxidative scission of plant cell wall polysaccharides by ascorbate-induced hydroxyl radicals / S. C. Fry // *Biochemical Journal*. – 1998. – Vol. 332. – P. 507–515.

148. Gao X. CuO nanoparticle dissolution and toxicity to wheat (*Triticum aestivum*) in rhizosphere soil / X. Gao, A. Avellan, S. Laughton, R. Vaidya, S. M. Rodrigues, E. A. Casman, G. V. Lowry // *Environmental Science and Technology*. – 2018. – Vol. 52, № 5. – P. 2888–2897.

149. García-Gómez C. Integrating ecotoxicity and chemical approaches to compare the effects of ZnO nanoparticles, ZnO bulk, and ZnCl₂ on plants and microorganisms in a natural soil. / C. García-Gómez, M. Babin, A. Obrador, J. M. Álvarez, M. D. Fernández // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2015. – Vol. 22. – P. 16803–16813.

150. Gardea-Torresdey J. L. Trophic transfer, transformation, and impact of engineered nanomaterials in terrestrial environments / J. L. Gardea-Torresdey, C. M. Rico, J. White // *Environmental Science & Technology*. – 2014. – Vol. 48. – P. 2526–2540.

151. Garner K. L. Assessing the risk of engineered nanomaterials in the environment: development and application of the nanoFate model / K. L. Garner,

S. Suh, A. A. Keller // *Environmental Science & Technology*. – 2017. – Vol. 51. – P. 5541–5551.

152. Ghodake G. Hazardous phytotoxic nature of cobalt and zinc oxide nanoparticles assessed using *Allium cepa* / G. Ghodake, Y. D. Seo, D. S. Lee // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – Vol. 186. – P. 952–955.

153. Giannousi K. Synthesis, characterization and evaluation of copper based nanoparticles as agrochemicals against *Phytophthora infestans* / K. Giannousi, I. Avramidis, C. Dendrinou-Samara // *RSC Advances*. – 2013. – Vol. 3. – P. 21743–21752.

154. Gill S. S. Reactive oxygen species and antioxidant machinery in Abiotic stress tolerance in crop plants / S. S. Gill, N. Tuteja // *Plant Physiology and Biochemistry*. – 2010. – Vol. 48. – P. 909–930.

155. Gogos A. Nanomaterials in plant protection and fertilization: current state, foreseen applications, and research priorities / A. Gogos, K. Knauer, T. D. Bucheli // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2012. – Vol. 60. – P. 9781–9792.

156. González-Melendi P. Nanoparticles as smart treatment-delivery systems in plants: assessment of different techniques of microscopy for their visualisation in plant tissues / P. González-Melendi, R. Fernández-Pacheco, M. J. Coronado, E. Corredor, P. S Testillano, M. C. Risueño, C. Marquina, M. R. Ibarra, D. Rubiales, A. Pérez-de-Luque // *Annals of Botany*. – 2008. – Vol. 101. – P. 187–195.

157. Grant C. A. Cadmium accumulation in crops / C. A. Grant, W. T. Buckley, L. D. Bailey, F. Selles // *Canadian Journal of Plant Science*. – 1998. – Vol. 78. – P. 1–17.

158. Gu H. H. Mitigation effects of silicon rich amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on multi-metal contaminated acidic soil / H. H. Gu, H. Qiu, T. Tian, S. S. Zhan, T. H. B. Deng, R. L. Chaney, S. Z. Wang, Y. T. Tang, J. L. Morel, R. L. Qiu // *Chemosphere*. – 2011. – Vol. 83. – P. 1234–1240.

159. Hafeez A. Potential of copper nanoparticles to increase growth and yield of wheat / A. Hafeez, A. Razzaq, T. Mahmood, H. M. Jhanzab // *Journal of Nanoscience with Advanced Technology*. – 2015. – Vol. 1, № 1. – P. 6–11.

160. Hansch R. Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl) / R. Hansch, R. R. Mendel // *Current Opinion in Plant Biology*. – 2009. – Vol. 12, № 3. – P. 259–266.

161. Haynes R. J. Evaluation of industrial wastes as sources of fertilizer silicon using chemical extractions and plant uptake / R. J. Haynes, O. N. Belyaeva, G. Kingston // *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. – 2013. – Vol. 176. – P. 238–248.

162. He L. L. Antifungal activity of zinc oxide nanoparticles against *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum* / L. L. He, Y. Liu, A. Mustapha, M. S. Lin // *Microbiological Research*. – 2011. – Vol. 166, № 3. – P. 207–215.

163. Hernández-Hernández H. Effects of chitosan-PVA and Cu nanoparticles on the growth and antioxidant capacity of tomato under saline stress [Electronic resource] / H. Hernández-Hernández, S. González-Morales, A. Benavides-Mendoza, H. Ortega-Ortiz, G. Cadenas-Pliego, A. Juárez-Maldonado // *Molecules*. – 2018. – Vol. 23. – Article number 178. – 15 p. (access date: 10.12.2019).

164. Hernandez-Viezcas J. A. In situ synchrotron x-ray fluorescence mapping and speciation of CeO₂ and ZnO nanoparticles in soil cultivated soybean (*Glycine max*) / J. A. Hernandez-Viezcas, H. Castillo-Michel, J. C. Andrews, M. Cotte, C. Rico, J. R. Peralta-Videa, Y. Ge, J. H. Priester, P. A. Holden, J. L. Gardea-Torresdey // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7. – P. 1415–1423.

165. Hernandez-Viezcas J. A. Interactions between CeO₂ nanoparticles and the desert plant mesquite: a spectroscopy approach / J. A. Hernandez-Viezcas, H. Castillo-Michel, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2016. – Vol. 4. – P. 1187–1192.

166. Hernandez-Viezcas J. A. Spectroscopic verification of zinc absorption and distribution in the desert plant *Prosopis juliflora-velutina* (velvet mesquite) treated with ZnO nanoparticles / J. A. Hernandez-Viezcas, H. Castillo-Michel, A. D. Servin, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – Vol. 170. – P. 346–352.

167. Hong J. Toxic effects of copper-based nanoparticles or compounds to lettuce (*Lactuca sativa*) and alfalfa (*Medicago sativa*) / J. Hong, C. M. Rico, L. Zhao,

A. S. Adeleye, A. A. Keller, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Environmental Science: Processes and Impacts*. – 2015. – Vol. 17. – P. 177–185.

168. Huang Z. B. Toxicological effect of ZnO nanoparticles based on bacteria / Z. B. Huang, X. Zheng, D. H. Yan, G. F. Yin, X. M. Liao, Y. Q. Kang, Y. D. Yao, D. Huang, B. Q. Hao // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24. – P. 4140–4144.

169. Iannone M. F. Impact of magnetite iron oxide nanoparticles on wheat (*Triticum aestivum* L.) development: evaluation of oxidative damage / M. F. Iannone, M. D. Groppa, M. E. de Sousa, M. B. F. van Raap, M. P. Benavides // *Environmental and Experimental Botany*. – 2016. – Vol. 131. – P. 77–88.

170. Iavicoli I. Exposure to nanoparticles and hormesis / I. Iavicoli, E. J. Calabrese, M. A. Nascarella // *Dose Response*. – 2010. – Vol. 8. – P. 501–517

171. Iavicoli I. Nanotechnology in agriculture: opportunities, toxicological implications, and occupational risks / I. Iavicoli, V. Leso, D. H. Beezhold, A. A. Shvedova // *Toxicology and Applied Pharmacology*. – 2017. – Vol. 329. – P. 96–111.

172. Iori V. Growth responses, metal accumulation and phytoremoval capability in *Amaranthus* plants exposed to nickel under hydroponics / V. Iori, F. Pietrini, A. Cheremisina, N. I. Shevyakova, N. Radyukina, Vl. V. Kuznetsov, M. Zacchini // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 2013. – Vol. 224. – P. 1450–1459.

173. Ji Y. Jointed toxicity of TiO₂ NPs and Cd to rice seedlings: NPs alleviated Cd toxicity and Cd promoted NPs uptake / Y. Ji, Y. Zhou, C. Ma, Y. Feng, Y. Hao, Y. Rui, W. Wu, X. Gui, V. N. Le, Y. Han, Y. Wang, B. Xing, L. Liu, W. Cao // *Plant Physiology and Biochemistry*. – 2017. – Vol. 110. – P. 82–93.

174. Jiang J. Does nanoparticle activity depend upon size and crystal phase? / J. Jiang, G. Oberdrster, A. Elder, R. Gelein, P. Mercer, P. Biswas // *Nanotoxicology*. – 2008. – Vol. 2, № 1. – P. 33–42.

175. Josko I. Influence of soil type and environmental conditions on ZnO, TiO₂ and Ni nanoparticles phytotoxicity / I. Josko, P. Oleszczuk // *Chemosphere*. – 2013. – Vol. 92, № 1. – P. 91–99.

176. Josko I. Phytotoxicity of nanoparticles – problems with bioassay choosing and sample preparation / I. Josko, P. Oleszczuk // Environmental Science and Pollution Research. – 2014. – Vol. 21. – P. 10215–10224.

177. Judy J. D. Bioavailability of gold nanomaterials to plants: importance of particle size and surface coating / J. D. Judy, J. M. Unrine, W. Rao, S. Wirick, P. M. Bertsch // Environmental Science and Technology. – 2012. – Vol. 46. – P. 8467–8474.

178. Kanwar M. K. Impacts of metal and metal oxide nanoparticles on plant growth and productivity / M. K. Kanwar, S. Sun, X. Chu, J. Zhou // Nanomaterials and Plant Potential / ed. A. Husen, M. Iqbal. – Springer, Cham., 2019. – P. 379–392.

179. Keller C. Effect of silicon on wheat seedlings (*Triticum turgidum* L.) grown in hydroponics under Cu stress / C. Keller, M. Rizwan, J. C. Davidian, O. S. Pokrovsky, N. Bovet, P. Chaurand, J.D. Meunier // Planta. – 2015. – Vol. 241. – P. 847–860.

180. Kim S. Alteration of phytotoxicity and oxidant stress potential by metal oxide nanoparticles in *Cucumis sativus* / S. Kim, S. Lee, I. Lee // Water Air and Soil Pollution. – 2012. – Vol. 223. – P. 2799–2806.

181. Kouhi S. M. M. Long-term exposure of rapeseed (*Brassica napus* L.) to ZnO nanoparticles: anatomical and ultrastructural responses / S. M. M. Kouhi, M. Lahouti, A. Ganjeali, M. H. Entezari // Environmental Science and Pollution Research. – 2015. – Vol. 22, № 14. – P. 10733–10743.

182. Kumari M. Cytogenetic and genotoxic effects of zinc oxide nanoparticles on root cells of *Allium cepa* / M. Kumari, S. S. Khan, S. Pakrashi, A. Mukherjee, N. Chandrasekaran // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 190. – P. 613–621.

183. Kupper H. Environmental relevance of heavy metal-substituted chlorophylls using the example of water plants / H. Kupper, F. C. Kupper, M. Spiller // Journal of Experimental Botany. – 1996. – Vol. 47, № 295. – P. 259–266.

184. Kurovsky A. V. Amaranth nutritional properties assessment based on potassium and nitrate concentration in tissues / A. V. Kurovsky, A. A. Burenina, S. I. Mikhailova, K. A. Petrochenko, T. P. Astafurova // Biosciences biotechnology research Asia. – 2015. – Vol. 12, № 3. – P. 2161–2166.

185. Larue C. Accumulation, translocation and impact of TiO₂ nanoparticles in wheat (*Triticum aestivum* spp.): influence of diameter and crystal phase / C. Larue, J. Laurette, N. Herlin-Boime, H. Khodja, B. Fayard, A. M. Flank, F. Brisset, M. Carriere // *Science of the Total Environment*. – 2012a. – Vol. 431. – P. 197–208.

186. Larue C. Comparative uptake and impact of TiO₂ nanoparticles in wheat and rapeseed / C. Larue, G. Veronesi, A. M. Flank, S. Surble, N. Herlin-Boime, M. Carrière, // *Journal of Toxicology and Environmental Health. Part A*. – 2012b. – Vol. 75. – P. 722–734.

187. Larue C. Fate of pristine TiO₂ nanoparticles and aged paint-containing TiO₂ nanoparticles in lettuce crop after foliar exposure / C. Larue, H. Castillo-Michel, S. Sobanska, N. Trcera, S. Sorieul, L. Cécillon, L. Ouerdane, S. Legros, G. Sarret // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014a. – Vol. 273. – P. 17–26.

188. Larue C. Foliar exposure of the crop *Lactuca sativa* to silver nanoparticles: evidence for internalization and changes in Ag speciation / C. Larue, H. Castillo-Michel, S. Sobanska, L. Cécillon, S. Bureau, V. Barthès, L. Ouerdane, M. Carrière, G. Sarret // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014b. – Vol. 264. – P. 98–106.

189. Larue C. Innovative combination of spectroscopic techniques to reveal nanoparticle fate in a crop plant / C. Larue, H. Castillo-Michel, R. J. Stein, B. Fayard, E. Pouyet, J. Villanova, V. Magnin, A-E. P. Del Real, N. Trcera, S. Legros, S. Sorieul, G. Sarret // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2016. – Vol. 119. – P. 17–24.

190. Le V. N. Uptake, transport, distribution and Bio-effects of SiO₂ nanoparticles in Bt-transgenic cotton [Electronic recourse] / V. N. Le, Y. Rui, X. Gui, X. Li, S. Liu, Y. Han // *Journal of Nanobiotechnology*. – 2014. – Vol. 12. – Article number 50. – 15 p. – URL: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1186%2Fs12951-014-0050-8.pdf> (access date: 10.12.2019).

191. Lee S. The genotoxic effect of ZnO and CuO nanoparticles on early growth of buckwheat, *Fagopyrum esculentum* / S. Lee, H. Chung, S. Kim, I. Lee // *Water Air and Soil Pollution*. – 2013. – Vol. 224. – P. 1668–1678.

192. Lee W. M. Effects of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles on green algae under visible, UVA, and UVB irradiations: no evidence of enhanced algal toxicity

under UV pre-irradiation / W. M. Lee, Y. J. An // *Chemosphere*. – 2013. – Vol. 91. – P. 536–544.

193. Lee W. M. Toxicity and bioavailability of copper nanoparticles to the terrestrial plants mung bean (*Phaseolus radiatus*) and wheat (*Triticum aestivum*): plant agar test for water-insoluble nanoparticles / W. M. Lee, Y. J. An, H. Yoon, H. S. Kweon // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2008. – Vol. 27. – P. 1915–1921.

194. Lee W. M. Effect of silver nanoparticles in crop plants *Phaseolus radiatus* and *Sorghum bicolor*: media effect on phytotoxicity / W. M. Lee, J. I. Kwak, Y. J. An // *Chemosphere*. – 2012. – Vol. 86. – P. 491–499.

195. Li K.-E. Toxicity of nanomaterials to plants / K.-E. Li, Z.-Y. Chang, C.-X. Shen, N. Yao // *Nanotechnology and plant sciences nanoparticles and their impact on plants* / ed. M. H. Siddiqui, M. H. Al-Whaibi., F. Mohammad. – Springer International Publishing, Switzerland, 2015. – P. 101–123.

196. Liang Y. Retention and remobilization of stabilized silver nanoparticles in an undisturbed loamy sand soil / Y. Liang, S. A. Bradford, J. Simunek, M. Heggen, H. Vereecken, E. Klumpp // *Environmental Science and Technology*. – 2013. – Vol. 47, № 21. – P. 12229–12237.

197. Lichtenthaler H. K. Chlorophylls and carotenoids: Pigments of photosynthetic biomembranes. / H. K. Lichtenthaler // *Methods in Enzymology*. – 1987. – Vol. 148C. – P. 350–382.

198. Lin D. Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth / D. Lin, B. Xing // *Environmental Pollution*. – 2007. – Vol. 150. – P. 243–250.

199. Lin S. Uptake, translocation, and transmission of carbon nanomaterials in rice plants / S. Lin, J. Reppert, Q. Hu, J. S. Hudson, M. L. Reid, T. A. Ratnikova, A. M. Rao, H. Luo, P. C. Ke // *Small* (Weinheim an der Bergstrasse, Germany). – 2009. – Vol. 5. – P. 1128–1132.

200. Liu R. Potentials of engineered nanoparticles as fertilizers for increasing agronomic productions / R. Liu, R. Lal // *Science of the Total Environment*. – 2015. – Vol. 514. – P. 131–139.

201. López-Moreno M. L. Engineered nanomaterials interactions with living plants: benefits, hazards and regulatory policies / M. L. López-Moreno, C. Cassé, S. N. Correa-Torres // *Current Opinion in Environmental Science and Health*. – 2018. – Vol. 6. – P. 36–41.

202. López-Moreno M. L. XAS corroboration of the uptake and storage of CeO₂ nanoparticles and assessment of their differential toxicity in four edible plant species / M. L. López-Moreno, G. de la Rosa, J. A. Hernández-Viezcas, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2010. – Vol. 58. – P. 3689–3693.

203. Lyu S. Titanium as a Beneficial Element for Crop Production / S. Lyu, X. Wei, J. Chen, C. Wang, X. Wang, D. Pan // *Frontiers in Plant Science*. – 2017. – Vol. 8. – P. 597–615.

204. Ma C. Metal-based nanotoxicity and detoxification pathways in higher plants / C. Ma, J. C. White, O. P. Dhankher, B. Xing // *Environmental Science and Technology*. – 2015. – Vol. 49. – P. 7109–7122.

205. Ma X. Interactions between engineered nanoparticles (ENPs) and plants: phytotoxicity, uptake and accumulation / X. Ma, J. Geisler-Lee, Y. Deng, A. Kolmakov // *Science of the Total Environment*. – 2010. – Vol. 408. – P. 3053–3061.

206. Ma X. Phytotoxicity and uptake of nanoscale zero-valent iron (nZVI) by two plant species / X. Ma, A. Gurung, Y. Deng // *Science of the Total Environment*. – 2013. – Vol. 443. – P. 844–849.

207. Ma X. Plant uptake and accumulation of engineered metallic nanoparticles from lab to field conditions / X. Ma, J. Yan // *Current Opinion in Environmental Science and Health*. – 2018. – Vol. 6. – P. 16–20.

208. Madzhugina Y. G. Plants inhabiting polygons for megapolis waste as promising species for phytoremediation / Y. G. Madzhugina, V. V. Kuznetsov, N. I. Shevyakova // *Russian Journal of Plant Physiology*. – 2008. – Vol. 55. – P. 410–419.

209. Maghchiche A. Uses of blast furnace slag as complex fertilizer / A. Maghchiche, R. Naseri, A. Haouam // *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. – 2012. – Vol. 6. – P. 853–859.

210. Mahajan P. Effect of nano-ZnO particle suspension on growth of mung (*Vigna radiata*) and gram (*Cicer arietinum*) seedlings using plant agar method [Electronic recourse] / P. Mahajan, S. K. Dhoke, A. S. Khanna // Journal of Nanotechnology. – 2011. – Article ID 696535. – 7 p. – URL: <http://downloads.hindawi.com/journals/jnt/2011/696535.pdf> (access date: 11.12.2019).

211. Mahmoodzadeh H. Physiological effects of TiO₂ nanoparticles on wheat (*Triticum aestivum*) / H. Mahmoodzadeh, R. Aghili, M. Nabavi // Technical Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2013. – Vol. 3. – P. 1365–1370.

212. Majumdar S. Exposure of cerium oxide nanoparticles to kidney bean shows disturbance in the plant defense mechanisms / S. Majumdar, J. R. Peralta-Videa, S. Bandyopadhyay, H. Castillo-Michel, J. A. Hernandez-Viezcas, S. Sahi, J. L. Gardea-Torresdey // Journal of Hazardous Materials. – 2014. – Vol. 278. – P. 279–287.

213. Mandeh M. In vitro influences of TiO₂ nanoparticles on barley (*Hordeum vulgare* L.) tissue culture / M. Mandeh, M. Omidi, M. Rahaie // Biological Trace Element Research. – 2012. – Vol. 150. – P. 376–380.

214. Marslin G. Nanoparticles alter secondary metabolism in plants via ROS burst [Electronic recourse] / G. Marslin, C. J. Sheeba, G. Franklin // Frontiers in Plant Science. – 2017. – Vol. 8. – Article number 832. – 8 p. – URL: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2017.00832/full> (access date: 09.12.2019).

215. Maslehuddin M. Comparison of properties of steel slag and crushed limestone aggregate concretes / M. Maslehuddin, A. M. Alfarabi, M. Sharif, M. Shameem, M. Ibrahim, M. S. Barry // Construction and Building Materials. – 2003. – Vol. 17, № 2. – P. 105–112.

216. Maslova T. G. Adaptive properties of the plant pigment systems / T. G. Maslova, I. A. Popova // Photosynthetica. – 1993. – Vol. 29. – P. 195–203.

217. Mazumdar H. Phytotoxicity effect of silver nanoparticles on *Oryza sativa* / H. Mazumdar, G. U. Ahmed // International Journal of ChemTech Research. – 2011. – Vol. 3. – P. 1494–1500.

218. Michalak A. Phenolic compounds and their antioxidant activity in plants growing under heavy metal stress review / A. Michalak // Polish Journal of Environmental Studies. – 2006. – Vol. 15. – P. 523–530.

219. Milani N. Dissolution kinetics of macronutrient fertilizers coated with manufactured zinc oxide nanoparticles / N. Milani, M. J. McLaughlin, S. P. Stacey, J. K. Kirby, G. M. Hettiarachchi, D. G. Beak, G. Cornelis // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2012. – Vol. 60. – P. 3991–3998.

220. Mirzajani F. Effect of silver nanoparticles on *Oryza sativa* L. and its rhizosphere bacteria / F. Mirzajani, H. Askari, S. Hamzelou, M. Farzaneh, A. Ghassempour // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2013. – Vol. 88. – P. 48–54.

221. Mirzajani F. Proteomics study of silver nanoparticles toxicity on *Oryza sativa* L. / F. Mirzajani, H. Askari, S. Hamzelou, Y. Schober, A. Römpp, A. Ghassempour, B. Spengler // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2014. – Vol. 108. – P. 335–339.

222. Montes A. Uptake and transformations of engineered nanomaterials: critical responses observed in terrestrial plants and the model plant *Arabidopsis thaliana*) / A. Montes, M. A. Bisson, J. A. Gardella, D. S. Aga // Science of the Total Environment. – 2017. – Vol. 607–608. – P. 1497–1516.

223. Moon Y. S. SELDI-TOF MS-based discovery of a biomarker in *Cucumis sativus* seeds exposed to CuO nanoparticles / Y. S. Moon, E. S. Park, T. O. Kim, H. S. Lee, S. E. Lee // Environmental Toxicology and Pharmacology. – 2014. – Vol. 38. – P. 922–931.

224. Morales M. I. Toxicity assessment of cerium oxide nanoparticles in cilantro (*Coriandrum sativum* L.) plants grown in organic soil / M. I. Morales, C. M. Rico, J. A. Hernandez-Viezcas, J. E. Nunez, A. C. Barrios, A. Tafoya, J. P. Flores-Marges, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2013. – Vol. 61. – P. 6224–6230.

225. Mukherjee A. A soil mediated phyto-toxicological study of iron doped zinc oxide nanoparticles (Fe@ZnO) in green peas (*Pisum sativum* L.) / A. Mukherjee,

S. Pokhrel, S. Bandyopadhyay, L. Mädler, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Chemical Engineering Journal*. – 2014a. – Vol. 258. – P. 394–401.

226. Mukherjee A. Differential toxicity of bare and hybrid ZnO nanoparticles in green pea (*Pisum sativum* L.): a life cycle stud [Electronic recourse] / A. Mukherjee, Y. Sun, E. Morelius, C. Tamez, S. Bandyopadhyay, G. Niu, J. C. White, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Frontiers in Plant Science*. – 2016. – Vol. 6. – Article number 1242. – 13 p. – URL: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2015.01242/full> (access date: 11.12.2019).

227. Mukherjee A. Physiological effects of nanoparticulate ZnO in green peas (*Pisum sativum* L.) cultivated in soil / A. Mukherjee, J. R. Peralta-Videa, S. Bandyopadhyay, C. M. Rico, L. Zhaobc, J. L. Gardea-Torresdey // *Metallomics*. – 2014b. – Vol. 6. – P. 132–138.

228. Nair P. M. G. A mechanistic study on the toxic effect of copper oxide nanoparticles in soybean (*Glycine max* L.) root development and lignification of root cells / P. M. G. Nair, I. M. Chung // *Biological Trace Element Research*. – 2014a. – Vol. 162. – P. 342–352.

229. Nair P. M. G. Physiological and molecular level effects of silver nanoparticles exposure in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings / P. M. G. Nair, I. M. Chung // *Chemosphere*. – 2014b. – Vol. 112. – P. 105–113.

230. Nair P. M. G. Changes in the growth, redox status and expression of oxidative stress related genes in chickpea (*Cicer arietinum* L.) in response to copper oxide nanoparticle exposure / P. M. G. Nair, I. M. Chung // *Journal of Plant Growth Regulation*. – 2015. – Vol. 34, is. 2. – P. 350–361.

231. Nascarella M. A. A method to evaluate hormesis in nanoparticle dose-responses / M. A. Nascarella, E. J. Calabrese // *Dose Response*. – 2012. – Vol. 10. – P. 344–354.

232. Nasir Khan M. Role of nanomaterials in plants under challenging environments / M. Nasir Khan, M. Mobin, Z. K. Abbas, K. A. AlMutairi, Z. H. Siddiqui // *Plant Physiology and Biochemistry*. – 2017. – Vol. 110. – P. 194–209.

233. Nel A. Toxic potential of materials at the nanolevel / A. Nel, T. Xia, L. Mädler, N. Li // *Science*. – 2006. – Vol. 311. – P. 622–627.

234. Nel A. E. Understanding biophysicochemical interactions at the nano-bio interface / A. E. Nel, L. Mädler, D. Velegol, T. Xia, E. M. Hoek, P. Somasundaran, F. Klaessig, V. Castranova // *Nature Materials*. – 2009. – Vol. 8. – P. 543–557.

235. Ning D. Impacts of steel–slag–based silicate fertilizer on soil acidity and silicon availability and metals-immobilization in a paddy soil / D. Ning, Y. Liang, Z. Liu, J. Xiao, A. Duan // *PLoS ONE*. – 2016a. – Vol. 11, № 12. – P. 1–15.

236. Ning D. In situ stabilization of heavy metals in multiple-metal contaminated paddy soil using different steel slag-based silicon fertilizer / D. Ning, Y. Liang, A. Song, A. Duan, Z. Liu // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2016b. – Vol. 23. – P. 23638–23647.

237. Noori A. Mycorrhizal fungi influence on silver uptake and membrane protein gene expression following silver nanoparticle exposure / A. Noori, J. C. White, L. A. Newman // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2017. – Vol. 19. – P. 66–78.

238. Pacheco I. Nanoparticle Interaction with Plants / I. Pacheco, C. Buzea // *Nanoscience and Plant-Soil Systems. Soil Biology* / ed. M. Ghorbanpour, K. Manika, A. Varma. – Springer, Cham, 2017. – Vol. 23. – P. 323–355.

239. Pacheco I. Nanoparticle uptake by plants: beneficial or detrimental? / I. Pacheco, C. Buzea // *Phytotoxicity of Nanoparticles* / ed. M. Faisal, Q. Saquib, A. Alatar, A. Al-Khedhairi. – Springer, Cham, 2018. – P. 1–61.

240. Patent US20110111957, United States, A01N 25/22 (2006.01), A01N 43/80 (2006.01), A01N 59/16 (2006.01), A01N 25/28 (2006.01). Agrochemical formulation comprising a pesticide, an organic uv photoprotective filter and coated metal oxide nanoparticles / Ishaque M. (DE), Schnabel G. (DE), Anspaugh D. D. (US). – 08158664.6; Prior. date 20.06.2008, Publ. date: May, 12 2011 // USPTO : United States Patent and TrademarkOffice / Patent Full-Text and Image Database.

241. Peralta-Videa J. R. Cerium dioxide and zinc oxide nanoparticles alter the nutritional value of soil cultivated soybean plants / J. R. Peralta-Videa, J. A. Hernandez-Viezcas, L. Zhao, B. C. Diaz, Y. Ge, J. H. Priester, P. A. Holden, J. L. Gardea-Torresdey // *Plant Physiology and Biochemistry*. – 2014. – Vol. 80. – P. 128–135.

242. Phytotoxkit Solid Samples. Seed Germination and early growth microbiotest with higher plants. Standard operational procedurex. – Gent : Microbiotests, 2008. – 34 p.

243. Piccini D. F. Effect of nickel on two common bean cultivars / D. F. Piccini, E. Malavolta // *Journal of Plant Nutrition*. – 1992. – Vol. 15. – P. 2343–2350.

244. Pietrini F. Evaluation of nickel tolerance in *Amaranthus paniculatus* L. plants by measuring photosynthesis, oxidative status, antioxidative response and metal-binding molecule content / F. Pietrini, V. Iori, A. Cheremisina, N. I. Shevyakova, N. Radyukina, V. V. Kuznetsov, M. Zacchini // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2015. – Vol. 22. – P. 482–494.

245. Pokhrel L. R. Evaluation of developmental responses of two crop plants exposed to silver and zinc oxide nanoparticles / L. R. Pokhrel, B. Dubey // *Science of the Total Environment*. – 2013. – Vol. 452. – P. 321–332.

246. Pokhrel L. R. Preferential interaction of Na⁺ over K⁺ with carboxylate-functionalized silver nanoparticles / L. R. Pokhrel, C. P. Andersen, P. T. Rygiewicz, M. G. Johnson // *Science of the Total Environment*. – 2014. – Vol. 490. – P. 11–18.

247. Prasad R. Engineering tailored nanoparticles with microbes: quo vadis / R. Prasad, R. Pandey, I. Barman // *Wires Nanomed Nanobiotechnol*. – 2016. – Vol. 8. – P. 316–330.

248. Prasad T.N.V.K.V. Effect of nanoscale zinc oxide particles on the germination, growth and yield of peanut / T.N.V.K.V. Prasad, P. Sudhakar, Y. Sreenivasulu, P. Latha, V. Munaswamy, K. R. Reddy, T. S. Sreeprasad, P. R. Sajanalb, T. Pradeep // *Journal of Plant Nutrition*. – 2012. – Vol. 35. – P. 905–927.

249. Priester J. H. Damage assessment for soybean cultivated in soil with either CeO₂ or ZnO manufactured nanomaterials / J. H. Priester, S. C. Moritz, K. Espinosa, Y. Ge, Y. Wang, R. M. Nisbet, J. P. Schimel, S. A. Goggi, J. L. Gardea-Torresdey, P. A. Holden // *Science of the Total Environment*. – 2017. – Vol. 579. – P. 1756–1768.

250. Priester J. H. Soybean susceptibility to manufactured nanomaterials with evidence for food quality and soil fertility interruption / J. H. Priester, Y. Ge,

R. E. Mielke, A. M. Horst, S. C. Moritz, K. Espinosa, J. Gelb, S. L. Walker, R. M. Nisbet, Y. An, J. P. Schimel, R. G. Palmer, J. A. Hernandez-Viezcas, L. Zhao, J. L. Gardea-Torresdey, P. A. Holden // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2012. – Vol. 109. – P. 14734–14735.

251. Rai R. Impact of heavy metals on physiological processes of plants: with special reference to photosynthetic system / R. Rai, M. Agrawal, S. B. Agrawal // *Plant Responses to Xenobiotics* / ed. A. Singh, S. Prasad, R. Singh. – Springer, Singapore, 2016. – P. 127–140.

252. Rastogi A. Impact of metal and metal oxide nanoparticles on plant: a critical review / A. Rastogi, M. Zivcak, O. Sytar, H. M. Kalaji, X. He, S. Mbarki, M. Brestic // *Frontiers in Chemistry*. – 2017. – Vol. 5. – P. 1–16.

253. Rawat S. Factors affecting fate and transport of engineered nanomaterials in a terrestrial environment / S. Rawat, V. Pullagurala, I. Adisa, Y. Wang, J. Peralta-Videa, J. Gardea-Torresdey // *Current Opinion in Environmental Science and Health*. – 2018a. – Vol. 6. – P. 47–53.

254. Rawat S. Impacts of copper oxide nanoparticles on bell pepper (*Capsicum annum* L.) plants: a full life cycle study / S. Rawat, V. L. R. Pullagurala, M. Hernandez-Molina, Y. Sun, G. Niu, J. A. Hernandez-Viezcas, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Environmental Science: Nano*. – 2018b. – Vol. 5. – P. 83–95.

255. Reddy P. V. L. Lessons learned: Are engineered nanomaterials toxic to terrestrial plants? / P. V. L. Reddy, J. A. Hernandez-Viezcas, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Science of the Total Environment*. – 2016. – Vol. 568. – P. 470–479.

256. Rico C. M. Cerium oxide nanoparticles impact yield and modify nutritional parameters in wheat (*Triticum aestivum* L.) / C. M. Rico, S. C. Lee, R. Rubenecia, A. Mukherjee, J. Hong, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2014. – Vol. 62. – P. 9669–9675.

257. Rico C. M. Chemistry, biochemistry of nanoparticles, and their role in antioxidant defense system in plants / C. M. Rico, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Nanotechnology and Plant Sciences* / ed. M. Siddiqui, M. Al-Whaibi, F. Mohammad. – Springer, Cham, 2015a. – P. 1–17.

258. Rico C. M. Effect of cerium oxide nanoparticles on rice: a study involving the antioxidant defense system and *in vivo* fluorescence imaging / C. M. Rico, J. Hong, M. I. Morales, L. Zhao, A. C. Barrios, J. Y. Zhang, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Environmental Science and Technology*. – 2013a. – Vol. 47. – P. 5635–5642.

259. Rico C. M. Interaction of nanoparticles with edible plants and their possible implications in the food chain / C. M. Rico, S. Majumdar, M. Duarte-Gardea, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2011. – Vol. 59. – P. 3485–3498.

260. Rico C. M. Physiological and biochemical response of soil-grown barley (*Hordeum vulgare* L.) to cerium oxide nanoparticles / C. M. Rico, A. C. Barrios, W. Tan, R. Rubenecia, S. C. Lee, A. Varela-Ramirez, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2015b. – Vol. 22, № 14. – P. 10551–10558.

261. Rico C. M. Effect of cerium oxide nanoparticles on the quality of rice (*Oryza sativa* L.) grains / C. M. Rico, M. I. Morales, A. C. Barrios, R. McCreary, J. Hong, W. Y. Lee, J. Nunez, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2013b. – Vol. 61, № 47. – P. 11278–11285.

262. Rizwan M. Effect of metal and metal oxide nanoparticles on growth and physiology of globally important food crops: a critical review / M. Rizwan, S. Ali, M. F. Qayyum, Y. S. Ok, M. Adrees, M. Ibrahim, M. Z. Rehman, M. Farid, F. Abbas // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – Vol. 322. – P. 2–16.

263. Rizwan M. Effect of silicon on reducing cadmium toxicity in durum wheat (*Triticum turgidum* L. cv. Claudio W.) grown in a soil with aged contamination / M. Rizwan, J. D. Meunier, M. Hélène, C. Keller // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – Vol. 209–210. – P. 326–334.

264. Rossi L. Cerium oxide nanoparticles alter the salt stress tolerance of *Brassica napus* L. by modifying the formation of root apoplastic barriers / L. Rossi, W. Zhang, X. Ma // *Environmental Pollution*. – 2017a. – Vol. 229. – P. 132–138.

265. Rossi L. The impact of cerium oxide nanoparticles on the salt stress responses of *Brassica napus* L. / L. Rossi, W. Zhang, L. Lombardini, X. Ma // *Environmental Pollution*. – 2016. – Vol. 219. – P. 28–36.

266. Rossi L. Uptake, accumulation and in-plant distribution of co-existing cerium oxide nanoparticles and cadmium in *Glycine max* (L.) Merr. / L. Rossi, W. Zhang, A. P. Schwab, X. Ma // *Environmental Science and Technology*. – 2017b. – Vol. 51. – P. 12815–12824.

267. Ruffini-Castiglione M. Nanoparticles and higher plants / M. Ruffini-Castiglione, R. Cremonini // *Caryologia*. – 2009. – Vol. 62. – P. 161–165.

268. Ruttkay-Nedecky B. Nanoparticles based on essential metals and their phytotoxicity / B. Ruttkay-Nedecky, O. Krystofova, L. Nejdil, V. Adam // *Journal of Nanobiotechnology*. – 2017. – Vol. 15. – P. 33–35.

269. Sabo-Attwood T. Uptake, distribution and toxicity of gold nanoparticles in tobacco (*Nicotiana xanthi*) seedlings / T. Sabo-Attwood, J. M. Unrine, J. W. Stone, C. J. Murphy, S. Ghoshroy, D. Blom, P. M. Bertsch, L. A. Newman // *Nanotoxicology*. – 2012. – Vol. 6. – P. 353–360.

270. Sankar R. Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using *Carica papaya* and its application in photocatalytic dye degradation / R. Sankar, P. Manikandan, V. Malarvizhi, T. Fathima, K. S. Shivashangari, V. Ravikumar // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2014. – Vol. 121. – P. 746–750.

271. Schwab F. Barriers, pathways and processes for uptake, translocation and accumulation of nanomaterials in plants – critical review / F. Schwab, G. Zhai, M. Kern, A. Turner, J. L. Schnoor, M. R. Wiesner // *Nanotoxicology*. – 2015. – Vol. 10. – P. 257–278.

272. Schwabe F. Dissolved cerium contributes to uptake of Ce in the presence of differently sized CeO₂-nanoparticles by three crop plants / F. Schwabe, S. Tanner, R. Schulin, A. Rotzetter, W. Stark, A. Von Quadt, B. Nowack // *Metallomics*. – 2015. – Vol. 7, № 3. – P. 466–77.

273. Servin A. D. Synchrotron micro-XRF and micro-XANES confirmation of the uptake and translocation of TiO₂ nanoparticles in cucumber (*Cucumis sativus*) plants /

A. D. Servin, H. Castillo-Michel, J. A. Hernandez-Viezcas, B. C. Diaz, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Environmental Science and Technology*. – 2012. – Vol. 46. – P. 7637–7643.

274. Shams G. Effect of silver nanoparticles on concentration of silver heavy element and growth indexes in cucumber (*Cucumis sativus* L. negeen) / G. Shams, M. Ranjbar, A. Amiri // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2013. – Vol. 15. – P. 1–12.

275. Sharifi S. Toxicity of nanomaterials / S. Sharifi, S. Behzadi, S. Laurent, M. L. Forrest, P. Stroeve, M. Mahmoudi // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Vol. 41. – P. 2323–2343.

276. Sharma P. Reactive oxygen species, oxidative damage, and antioxidative defense mechanism in plants under stressful conditions [Electronic recourse] / P. Sharma, A. B. Jha, R. S. Dubey, M. Pessarakli // *Journal of Botany*. – 2012. – Article ID 217037. – 26 p. – <http://downloads.hindawi.com/archive/2012/217037.pdf> (access date: 09.12.2019).

277. Shaw A.K. Nano-CuO stress induced modulation of antioxidative defense and photosynthetic performance of Syrian barley (*Hordeum vulgare* L.) / A. K. Shaw, S. Ghosh, H. M. Kalaji, K. Bosa, M. Brestic, M. Zivcak, Z. Hossain // *Environmental and Experimental Botany*. – 2014. – Vol. 102. – P. 10237–10247.

278. Shen C. X. Induction of programmed cell death in Arabidopsis and rice by single-wall carbon nanotubes / C. X. Shen, Q. F. Zhang, J. Li, F. C. Bi, N. Yao // *American Journal of Botany*. – 2010. – Vol. 97. – P. 1602–1609.

279. Shevyakova N. I. Nickel Accumulation in rape shoots (*Brassica napus* L.) increased by putrescine / N. I. Shevyakova, E. N. Il'ina, L. A. Stetsenko, Vl. V. Kyznetsov // *International Journal of Phytoremediation*. – 2011. – Vol. 13. – P. 345–356.

280. Shi J. To duckweeds (*Landoltia punctata*), nanoparticulate copper oxide is more inhibitory than the soluble copper in the bulk solution / J. Shi, A. D. Abid, I. M. Kennedy, K. R. Hristova, W. K. Silk // *Environmental Pollution*. – 2011. – Vol. 159. – P. 1277–1282.

281. Shukla D. Genome wide transcriptome analysis reveals ABA mediated response in Arabidopsis during gold (AuCl₄) treatment [Electronic recourse] /

D. Shukla, S. Krishnamurthy, S. V. Sahi // *Frontiers in Plant Science*. – 2014. – Vol. 5. – Article number 652. – 14 p. – URL: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2014.00652/full> (access date: 11.12.2019).

282. Siddiqui M. H. Role of nano-SiO₂ in germination of tomato (*Lycopersicum esculentum* seeds Mill) / M. H. Siddiqui, M. H. Al-Wahaibi // *Saudi Journal of Biological Sciences*. – 2014. – Vol. 21. – P. 13–17.

283. Singh S. Structure, microstructure and physical properties of ZnO based materials in various forms: bulk, thin film and nano / S. Singh, P. Thiyagarajan, K. M. Kant, D. Anita, S. Thirupathiah, N. Rama, B. Tiwari, M. Kottaisamy, M. S. R. Rao // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2007. – Vol. 40. – P. 6312–6327.

284. Slomberg D. L. Silica nanoparticle phytotoxicity to *Arabidopsis thaliana* / D. L. Slomberg, M. H. Schoenfisch // *Environmental Science and Technology*. – 2012. – Vol. 46. – P. 10247–10254.

285. Song A. L. Silicon-enhanced resistance to cadmium toxicity in *Brassica chinensis* L. is attributed to Si-suppressed cadmium uptake and transport and Si-enhanced antioxidant defense capacity / A. L. Song, Z. J. Li, J. Zhang, G. F. Xue, F. L. Fan, Y. C. Liang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 172. – P. 74–83.

286. Song U. Functional analyses of nanoparticle toxicity: a comparative study of the effects of TiO₂ and Ag on tomatoes (*Lycopersicon esculentum*) / U. Song, H. Jun, B. Waldman, J. Roh, Y. Kim, J. Yi, E. J. Lee // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2013a. – Vol. 93. – P. 60–67.

287. Song U. Functional analysis of TiO₂ nanoparticle toxicity in three plant species / U. Song, M. Shin, G. Lee, J. Roh, Y. Kim, E. J. Lee // *Biological Trace Element Research*. – 2013b. – Vol. 155. – P. 93–103.

288. Spielman-Sun E. Impact of surface charge on cerium oxide nanoparticle uptake and translocation by wheat (*Triticum aestivum*) / E. Spielman-Sun, E. Lombi, E. Donner, D. L. Howard, J. M. Unrine, G. V. Lowry // *Environmental Science and Technology*. – 2017. – Vol. 51, № 13. – P. 7361–7368.

289. Srivastava V. Critical review on the toxicity of some widely used engineered nanoparticles / V. Srivastava, D. Gusain, Y. C. Sharma // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 54. – P. 6209–6233.

290. Stark M. The sandpile model: optimal stress and hormesis / M. Stark // *Dose Response*. – 2012. – Vol. 10. – P. 66–74

291. Stovbun S. V. Effects of physicochemical forms of phenazepam and Panavir on their action at ultra-low doses / S. V. Stovbun, A. V. Kiselev, A. M. Zanin, T. S. Kalinina, T. A. Voronina, A. I. Mikhailov, A. A. Berlin // *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*. – 2012. – Vol. 153. – P. 455–458.

292. Stowers C. Initial sterilization of soil affected interactions of cerium oxide nanoparticles and soybean seedlings (*Glycine max* (L.) Merr.) in a greenhouse study [Electronic resource] / C. Stowers, M. King, L. Rossi, W. Zhang, A. Arya, X. Ma // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2018. – Vol. 6, № 8. – URL: <https://doi.org/10.1021/acssusschemeng.8b01654> (access date: 08.11.2019).

293. Sun P. Distinguishable transport behavior of zinc oxide nanoparticles in silica sand and soil columns / P. Sun, A. Shijirbaatar, J. Fang, G. Owens, D. Lin, K. Zhang // *Science of the Total Environment*. – 2015. – Vol. 505. – P. 189–198.

294. Suriyaprabha R. Growth and physiological responses of maize (*Zea mays* L.) to porous silica nanoparticles in soil [Electronic recourse] / R. Suriyaprabha, G. Karunakaran, R. Yuvakkumar, P. Prabu, V. Rajendran, N. Kannan // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2012. – Vol. 14, is.12. – Article number 1294. – 14 p. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11051-012-1294-6> (access date: 09.12.2019).

295. Suzuki N. ROS and redox signalling in the response of plants to abiotic stress / N. Suzuki, S. Koussevitzky, R. O. N. Mittler, G. A. D. Miller // *Plant Cell and Environment*. – 2012. – Vol. 35. – P. 259–270.

296. Tan W. Surface coating changes the physiological and biochemical impacts of nano-TiO₂ in basil (*Ocimum basilicum*) plants / W. Tan, W. Du, A. C. Barrios, R. Armendariz, N. Zuverza-Mena, Z. Ji, C. H. Chang, J. I. Zink, J. A. Hernandez-Viezcas, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Environmental Pollution*. – 2017. – Vol. 222. – P. 64–72.

297. Tassi E. Physiological and biochemical responses of sunflower (*Helianthus annuus* L.) exposed to nano-CeO₂ and excess boron: modulation of boron phytotoxicity / E. Tassi, L. Giorgetti, E. Morelli, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey, M. Barbafieri // *Plant Physiology and Biochemistry*. – 2017. – Vol. 110. – P. 50–58.

298. Taylor A. F. Investigating the toxicity, uptake, nanoparticle formation and genetic response of plants to gold [Electronic recourse] / A. F. Taylor, E. L. Rylott, C. W. Anderson, N. C. Bruce // *PLoS ONE*. – 2014. – Vol. 9. – Article number 93793. – 10 p. – URL: <https://journals.plos.org/plosone/article/file?id=10.1371/journal.pone.0093793&type=printable> (access date: 09.12.2019).

299. Tenhaken R. Cell wall remodeling under abiotic stress [Electronic recourse] / R. Tenhaken // *Frontiers in Plant Science*. – 2015. – Vol. 5. – Article number 771. – 9 p. – URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4285730/pdf/fpls-05-00771.pdf> (access date: 09.12.2019).

300. Thannickal V. J. Reactive oxygen species in cell signaling / V. J. Thannickal, B. L. Fanburg // *American journal of physiology. Lung cellular and molecular physiology*. – 2000. – Vol. 279. – P. 1005–1028.

301. Thiruvengadam M. Physiological, metabolic, and transcriptional effects of biologically-synthesized silver nanoparticles in turnip (*Brassica rapa* ssp. *rapa* L.) / M. Thiruvengadam, S. Gurunathan, I. M. Chung // *Protoplasma*. – 2015. – Vol. 252, № 4. – P. 1031–1046.

302. Thuesombat P. Effect of silver nanoparticles on rice (*Oryza sativa* L cv. KDML 105) seed germination and seedling growth / P. Thuesombat, S. Hannongbua, S. Akasit, S. Chadchawan // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2014. – Vol. 104. – P. 302–309.

303. Tiraferri A. Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by guar gum / A. Tiraferri, R. Sethi // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2009. – Vol. 11, № 3. – P. 635–645.

304. Vankova R. ZnO nanoparticle effects on hormonal pools in *Arabidopsis thaliana* / R. Vankova, P. Landa, R. Podlipna, P. I. Dobrev, S. Prerostova,

L. Langhansova, A. Gaudinova, K. Motkova, V. Knirsch, T. Vanek // *Science of the Total Environment*. – 2017. – Vol. 59. – P. 535–542.

305. Vannini C. Phytotoxic and genotoxic effects of silver nanoparticles exposure on germinating wheat seedlings / C. Vannini, G. Domingo, E. Onelli, F. De Mattia, I. Bruni, M. Marsoni, M. Bracale // *Journal of Plant Physiology*. – 2014. – Vol. 171. – P. 1142–1148.

306. Verma S. K. Engineered nanomaterials for plant growth and development: A perspective analysis / S. K. Verma, A. K. Das, M. K. Patel, A. Shah, V. Kumar, S. Gantait // *Science of the Total Environment*. – 2018. – Vol. 630. – P. 1413–1435.

307. Vinković T. Cytokinin response in pepper plants (*Capsicum annuum* L.) exposed to silver nanoparticles / T. Vinković, O. Novák, M. Strnad, W. Goessler, D. D. Jurašin, N. Parađiković, I. V. Vrček // *Environmental Research*. – 2017. – Vol. 156. – P. 10–18.

308. Viswanath B. Influence of nanotoxicity on human health and environment: the alternative strategies / B. Viswanath, S. Kim // *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology (Continuation of Residue Reviews)* / ed. F. A. Gunther, P. de Voogt. – Springer, Cham, 2016. – Vol. 242. – P. 61–104.

309. Viswanath B. Influence of nanotoxicity on human health and environment: the alternative strategies / B. Viswanath, S. Kim // *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2017. – Vol. 242. – P. 61–104.

310. Vittori Antisari L. Uptake and translocation of metals and nutrients in tomato grown in soil polluted with metal oxide (CeO_2 , Fe_3O_4 , SnO_2 , TiO_2) or metallic (Ag, Co, Ni) engineered nanoparticles / L. Vittori Antisari, S. Carbona, A. Gatti, G. Vionello, P. Nannipieri // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2015. – Vol. 22, is. 3. – P. 1841–1853.

311. Wagner G. J. Accumulation of cadmium in crop plants and consequences to human health // *Advances in Agronomy*. – 1993. – Vol. 51. – P. 173–212.

312. Wang F. Arbuscular mycorrhizae alleviate negative effects of zinc oxide nanoparticle and zinc accumulation in maize plants – a soil microcosm experiment /

F. Wang, X. Liu, Z. Shi, R. Tong, C. A. Adams, X. Shi // *Chemosphere*. – 2016. – Vol. 147. – P. 88–97.

313. Wang P. Characterizing the uptake, accumulation and toxicity of silver sulfide nanoparticles in plants / P. Wang, E. Lombi, S. Sun, K. G. Scheckel, A. Malysheva, B. A. McKenna, N. W. Menzies, F-J. Zhao, P. M. Kopittke // *Environmental Science: Nano*. – 2017. – Vol. 4. – P. 448–460.

314. Wang Q. The impact of cerium oxide nanoparticles on tomato (*Solanum lycopersicum* L.) and its implications for food safety / Q. Wang, X. Ma, W. Zhang, H. Pei, Y. Chen // *Metallomics*. – 2012. – Vol. 4. – P. 1105–1112.

315. Wang Q. Trans-generational impact of cerium oxide nanoparticles on tomato plants / Q. Wang, S. D. Ebbs, Y. Chen, X. Ma // *Metallomics*. – 2013. – Vol. 5. – P. 753–759.

316. Wang S. The effect of CuO NPs on ROS and the cell cycle gene expression in roots of rice / S. Wang, H. Liu, Y. Zhang, H. Xin // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2015. – Vol. 34, № 3. – P. 554–561.

317. Wang X. Zinc oxide nanoparticles affect biomass accumulation and photosynthesis in *Arabidopsis* [Electronic recourse] / X. Wang, X. Yang, S. Chen, Q. Li, W. Wang, C. Hou, X. Gao, L. Wang, S. Wang // *Frontiers in Plant Science*. – 2016. – Vol. 6. – Article number 1243. – 9 p. – URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/b63f/28946d90c8c9fe97a04dc7b54a03acb2f63c.pdf> (access date: 09.12.2019).

318. Wang Z. Xylem- and phloem-based transport of CuO nanoparticles in maize (*Zea mays* L.) / Z. Wang, X. Xie, J. Zhao, X. Liu, W. Feng, J. C. White, B. Xing // *Environmental Science and Technology*. – 2012. – Vol. 46. – P. 4434–4441.

319. Watson J.-L. The phytotoxicity of ZnO nanoparticles on wheat varies with soil properties / J.-L. Watson, T. Fang, C. O. Dimkpa, D. W. Britt, J. E. McLean, A. Jacobson, A. J. Anderson // *BioMetals*. – 2015. – Vol. 28, № 1. – P. 101–112.

320. Wettstein P. Chrofyll – letal und der submicroscopische form wechsel der plastiden / P. Wettstein // *Experimental Cell Research*. – 1957. – Vol. 12, № 4. – P. 427–431.

321. Wilkins D. A. The measurement of tolerance to edaphic factors by means of root growth / D. A. Wilkins // *New Phytologist*. – 1978. – Vol. 86. – P. 623–633.

322. Wintermans J. F. G. M. Spectrophotometric characteristics of chlorophylls a and b and their phenophytins in ethanol / J. F. G. M. Wintermans, A. De Mots // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 1965. – Vol. 109. – P. 448–453.

323. Wójcik M. Cd-tolerance of maize, rye and wheat seedlings / M. Wójcik, A. Tukiendorf // *Acta Physiologiae Plantarum*. – 1999. – Vol. 21, № 2. – P. 99–107.

324. Wu S. G. Electrospray facilitates the germination of plant seeds / S. G. Wu, L. Huang, J. Head, M. Ball, Y. J. Tang, D. R. Chen // *Aerosol and Air Quality Research*. – 2014. – Vol. 14. – P. 632–641.

325. Xiang L. Effects of the size and morphology of zinc oxide nanoparticles on the germination of Chinese cabbage seeds / L. Xiang, H. M. Zhao, Y. W. Li, X. P. Huang, X. L. Wu, T. Zhai, Y. Yuan, Q. Y. Cai, C. H. Mo // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2015. – Vol. 22, is. 14. – P. 10452–10462.

326. Xu J. Evaluation of zinc oxide nanoparticles on lettuce (*Lactuca sativa* L.) growth and soil bacterial community / J. Xu, X. Luo, Y. Wang, Y. Feng // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2017. – Vol. 25, is. 6. – P. 6026–6035.

327. Yang J. Alteration of crop yield and quality of wheat upon exposure to silver nanoparticles in a life cycle study / J. Yang, F. Jiang, C. Ma, Y. Rui, M. Rui, M. Adeel, W. Cao, B. Xing // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2018. – Vol. 66, № 11. – P. 2589–2597.

328. Yang X. Particle-specific toxicity and bioavailability of cerium oxide (CeO₂) nanoparticles to *Arabidopsis thaliana* / X. Yang, H. Pan, P. Wang, F. J. Zhao // *Journal of Hazardous Materials* – 2017. – Vol. 322 (Pt A). – P. 292–300.

329. Yasur J. Environmental effects of nanosilver: impact on castor seed germination seedling growth, and plant physiology / J. Yasur, P. U. Rani // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2013. – Vol. 20. – P. 8636–8648.

330. Yushkin N. P. Mineralis mundi et biosphere: mineralisorganizmobioz, biomineral interaction coevolution / N. P. Yushkin // *Mineralogy et vitam: Origin de biosphere et co-evolution mineralis et biologicum mundos biomineralogiya : acta IV International seminar*. Syktyvkar, Komi Republic, May 22–25, 2007. – Syktyvkar, 2007. – P. 5–7.

331. Zacchini M. Metal tolerance, accumulation and translocation in poplar and willow clones treated with cadmium in hydroponics / M. Zacchini, F. Pietrini, G. Scarascia Mugnozza, V. Iori, L. Pietrosanti, A. Massacci // *Water Air and Soil Pollution*. – 2009. – Vol. 197. – P. 23–34.

332. Zayed A. Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: I. Duckweed / A. Zayed, S. Gowthaman, N. Terry // *Journal of Environmental Quality*. – 1998. – Vol. 27. – P. 715–721.

333. Zaytseva O. Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications / O. Zaytseva, G. Neumann // *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. – 2016. – Vol. 3. – P. 1–26.

334. Zhang C. C. Long-term effect of exogenous silicon on cadmium translocation and toxicity in rice (*Oryza sativa* L.) / C. C. Zhang, L. J. Wang, N. Qing, W. X. Zhang, F. S. Zhang // *Environmental and Experimental Botany*. – 2008. – Vol. 62. – P. 300–307.

335. Zhang R. Phytotoxicity of ZnO nanoparticles and the released Zn (II) ion to corn (*Zea mays* L.) and cucumber (*Cucumis sativus* L.) during germination / R. Zhang, H. Zhang, C. Tu, X. Hu, L. Li, Y. Luo, P. Christie // *Environmental science and pollution research*. – 2015. – Vol. 22, № 14. – P. 11109–11117.

336. Zhang W. Bioavailability of cerium oxide nanoparticles to *Raphanus sativus* L. in two soils / W. Zhang, C. Musante, J. C. White, P. Schwab, Q. Wang, S. D. Ebbs, X. Ma // *Plant Physiology and Biochemistry*. – 2017. – Vol. 110. – P. 185–193.

337. Zhang W. Effects of aging on the fate and bioavailability of cerium oxide nanoparticles to radish (*Raphanus sativus* L.) in soil / W. Zhang, Y. Dan, H. Shi, X. Ma // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2016. – Vol. 4. – P. 5424–5431.

338. Zhang W. Elucidating the mechanisms for plant uptake and in-planta speciation of cerium in radish (*Raphanus sativus* L.) treated with cerium oxide nanoparticles / W. Zhang, Y. Dan, H. Shi, X. Ma // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2017. – Vol. 5. – P. 572–577.

339. Zhang W. Uptake and accumulation of bulk and nano-sized cerium oxide particles and ionic cerium by radish (*Raphanus sativus* L.) / W. Zhang, S. D. Ebbs,

C. Musante, J. C. White, C. Gao, X. Ma // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2015. – Vol. 63. – P. 382–390.

340. Zhao L. CeO₂ and ZnO nanoparticles change the nutritional qualities of cucumber (*Cucumis sativus*) / L. Zhao, J. R. Peralta-Videa, C. M. Rico, J. A. Hernandez-Viezcas, Y. Sun, G. Niu // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2014. – Vol. 62, № 13. – P. 2752–2759.

341. Zhao L. Effect of surface coating and organic matter on the uptake of CeO₂ NPs by corn plants grown in soil: insight into the uptake mechanism / L. Zhao, J. R. Peralta-Videa, A. Varela-Ramirez, H. Castillo-Michel, C. Li, J. Zhang, R. J. Aguilera, A. A. Keller, J. L. Gardea-Torresdey // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012a. – Vol. 225–226. – P. 131–138.

342. Zhao L. Influence of CeO₂ and ZnO nanoparticles on cucumber physiological markers and bioaccumulation of Ce and Zn: a life cycle study / L. Zhao, Y. Sun, J. A. Hernandez-Viezcas, A. D. Servin, J. Hong, G. Niu, J. R. Peralta-Videa, M. Duarte-Gardea, J. L. Gardea-Torresdey // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2013. – Vol. 61. – P. 11945–11951.

343. Zhao L. Monitoring the environmental effects of CeO₂ and ZnO nanoparticles through the life cycle of corn (*Zea mays*) plants and in situ μ -XRF mapping of nutrients in kernels / L. Zhao, Y. Sun, J.A. Hernandez-Viezcas, J. Hong, S. Majumdar, G. Niu, M. Duarte-Gardea, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Environmental science and technology*. – 2015. – Vol. 49. – P. 2921–2928.

344. Zhao L. Stress response and tolerance of *zea mays* to CeO₂ nanoparticles: cross talk among H₂O₂, heat shock protein, and lipid peroxidation / L. Zhao, B. Peng, J. A. Hernandez-Viezcas, C. Rico, Y. Sun, J. R. Peralta-Videa, X. Tang, G. Niu, L. Jin, A. Varela-Ramirez, J. Y. Zhang, J. L. Gardea-Torresdey // *ACS Nano*. – 2012b. – Vol. 6. – P. 9615–9622.

345. Zhao L. Transport of Zn in a sandy loam soil treated with ZnO NPs and uptake by corn plants: Electron microprobe and confocal microscopy studies / L. Zhao, J. R. Peralta-Videa, M. Ren, A. Varela-Ramirez, C. Li, J. A. Hernandez-Viezcas, R. J. Aguilera, J. L. Gardea-Torresdey, // *Chemical Engineering Journal*. – 2012c. – Vol. 184. – P. 1–8.

346. Zhou H. Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil / H. Zhou, X. Zhou, M. Zeng, B. H. Liao, L. Li, W. T. Yang, Y. M. Wu, Q. Y. Qiu, Y. J. Wang // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2014. – Vol. 101. – P. 226–232.

347. Zhou J. Dissolving behavior and stability of ZnO wires in biofluids: a study on biodegradability and biocompatibility of ZnO nanostructures / J. Zhou, N. S. Xu, Z. L. Wang // *Advanced Materials*. – 2006. – Vol. 18. – P. 2432–2435.

348. Zhu H. Uptake, translocation and accumulation of manufactured iron oxid nanoparticles by pumpkin plants / H. Zhu, J. Han, J. Q. Xiao, Y. Jin // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2008. – Vol. 10. – P. 713–717.

349. Zhu Z. J. Effect of surface charge on the uptake and distribution of gold nanoparticles in four plant species / Z. J. Zhu, H. Wang, B. Yan, H. Zheng, Y. Jiang, O. R. Miranda, V. M. Rotello, B. S. Xing, R. W. Vachet // *Environmental Science and Technology*. – 2012. – Vol. 46. – P. 12391–12398.

350. Zuverza-Mena N. Exposure of engineered nanomaterials to plants: Insights into the physiological and biochemical responses – a review / N. Zuverza-Mena, D. Martínez-Fernández, W. Du, J. A. Hernandez-Viezcas, N. Bonilla-Bird, M. L. López-Moreno, M. Komárek, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // *Plant Physiology and Biochemistry*. – 2016. – Vol. 110. – P. 236–264.