

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Рязанский государственный агротехнологический
университет имени П.А. Костычева»

На правах рукописи

НАЗАРОВА Анна Анатольевна

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОУДОБРЕНИЙ НА
ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР В УСЛОВИЯХ ЮЖНОЙ
ЧАСТИ НЕЧЕРНОЗЕМНОЙ ЗОНЫ РФ**

4.1.3. Агрохимия, агропочвоведение, защита и карантин растений

Диссертация на соискание ученой степени доктора
сельскохозяйственных наук

Научный консультант:
д.т.н., профессор Шемякин
Александр Владимирович

Рязань – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	18
1.1 Физиологические и биохимические функции микроэлементов железа, меди и кобальта в растениях.....	18
1.2 Фитотоксичность микроэлементов железа, меди и кобальта	27
1.3 Содержание и состояние микроэлементов железа, меди и кобальта в почвах и растениях.....	31
1.4 Явления синергизма и антагонизма минеральных веществ в растениях.....	41
1.5 Влияние недостатка микроэлементов железа, меди и кобальта на сельскохозяйственные растения.....	47
1.6 Влияние микроудобрений, содержащих железо, медь и кобальт, на урожайность сельскохозяйственных культур и качество растениеводческой продукции.....	52
1.6.1 Химический состав микроудобрений, распространенных в России и за рубежом.....	66
1.7 Теоретические основы применения нанопорошков металлов в производстве сельскохозяйственных культур.....	72
1.8 Влияние металлсодержащих наноматериалов на физиологические и биохимические процессы в растениях.....	80
1.9 Токсичность наноматериалов.....	90
1.10 Наноматериалы, содержащие железо, медь и кобальт, в сельскохозяйственном производстве.....	101
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	106
2.1 Объекты исследований.....	106
2.2 Агрохимическая характеристика почв опытных участков.....	108

2.3 Метеорологические условия в годы проведения исследований.....	110
2.4 Методика определения оптимальных концентраций НПМ в лабораторных условиях.....	115
2.5 Методика проведения сравнительной оценки токсичности НПМ и солей металлов в лабораторных условиях.....	116
2.6 Методика полевых испытаний	117
2.6.1 Методика проведения опыта на кукурузе по определению оптимального способа внесения нанопорошков металлов-микроэлементов и их смесей.....	117
2.6.2 Методика определения влияния оптимальных концентраций НПМ на кукурузе и подсолнечнике.....	119
2.6.3 Методика определения влияния оптимальных концентраций НПМ на яровой пшенице, яровом кормовом ячмене и сое.....	120
2.6.4 Методика определения влияния оптимальных концентраций НПМ на яровом пивоваренном ячмене, озимой пшенице, овсе, картофеле и кормовой свекле.....	122
2.6.5 Методика изучения синергизма и антагонизма нанопорошков металлов-микроэлементов.....	125
ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ НАНОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ И КОБАЛЬТА НА СЕМЕНАХ И ПРОРОСТКАХ С/Х КУЛЬТУР В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ.....	126
3.1 Определение оптимальных концентраций на семенах и проростках яровой пшеницы.....	126
3.2 Определение оптимальных концентраций на семенах и проростках огурца и редиса.....	133
ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ФИТОТОКСИЧНОСТИ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ.....	142
4.1 Сравнительная оценка фитотоксичности нанопорошка железа и	

сульфата железа при взаимодействии с семенами и проростками озимой пшеницы.....	143
4.2 Сравнительная оценка фитотоксичности нанопорошка меди и сульфата меди при взаимодействии с семенами и проростками кукурузы.....	149
4.3 Сравнительная оценка фитотоксичности нанопорошка кобальта и хлорида кобальта при взаимодействии с семенами и проростками подсолнечника	154
ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОУДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ НПОМ НА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУРАХ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОЧВАХ ЮЖНОЙ ЧАСТИ НЕЧЕРНОЗЕМНОЙ ЗОНЫ РФ	160
5.1 Определение эффективности различных способов внесения нанопорошков металлов-микроэлементов на кукурузе	160
5.2 Эффективность использования микроудобрений на основе НПОМ в условиях распространения черноземов выщелоченных.....	164
5.2.1 Нанопорошки металлов-микроэлементов и их сочетаний в технологии производства кукурузы.....	165
5.2.2 Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания подсолнечника.....	172
5.3 Эффективность использования микроудобрений на основе НПОМ в условиях распространения темно-серых лесных почв.....	177
5.3.1 Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания яровой пшеницы.....	178
5.3.2 Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания ярового кормового ячменя.....	184
5.3.3 Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания сои.....	188

5.4 Эффективность использования микроудобрений на основе НПМ в условиях распространения серых лесных почв.....	195
5.4.1 Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания пивоваренного ячменя.....	196
5.4.2 Нанопорошки металлов-микроэлементов и их смесь в технологии возделывания овса.....	200
5.4.3 Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания озимой пшеницы.....	203
5.4.4 Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания картофеля.....	210
5.4.5 Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания свеклы кормовой.....	214
ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ МИКРОУДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ НПМ НА АГРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И ПЛОДОРОДИЕ ПОЧВ ЮЖНОЙ ЧАСТИ НЕЧЕРНОЗЕМНОЙ ЗОНЫ РФ.....	218
ГЛАВА 7. СИНЕРГИЧЕСКИЕ И АНТАГОНИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ-МИКРОЭЛЕМЕНТОВ.....	222
ГЛАВА 8. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОУДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ-МИКРОЭЛЕМЕНТОВ.....	228
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	234
ВЫВОДЫ.....	239
РЕКОМЕНДАЦИИ ПРОИЗВОДСТВУ.....	245
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	246

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АДФ – аденозиндифосфорная кислота

АПК – агропромышленный комплекс

АТФ – аденозинтрифосфорная кислота

АФК – активные формы кислорода

ГСМ – горюче-смазочные материалы

д.в. – действующее вещество

ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота

ДТПА – диэтилентриаминпентауксусная кислота (комплексообразователь)

мг% - мг в 100 г исследуемого образца

МЭ - микроэлементы

НМ - наноматериалы

НП – нанопорошки

НПМ – нанопорошки металлов

НП Fe – нанопорошок железа

НП Co – нанопорошок кобальта

НП Cu – нанопорошок меди

НП Fe + Ni – смесь нанопорошков железа и никеля

НП Fe + Co – смесь нанопорошков железа и кобальта

НП Fe + Cu – смесь нанопорошков железа и меди

НП Co + Cu – смесь нанопорошков кобальта и меди

НП CoO – нанопорошок оксида кобальта

НП CuO – нанопорошок оксида меди

НЧ - наночастицы

г.н.в. – гектарная норма посева

г/т – грамм на тонну

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал

ОВР – окислительно-восстановительные реакции

ОС – окружающая среда

ОЭДФ – оксиэтилендифосфоновая кислота (комплексообразователь)

ППК – почвенно-поглощающий комплекс

ПС – периодическая система

pH – водородный показатель, характеризующий реакцию среды

РНК - рибонуклеиновая кислота

РФ – Российская Федерация

СЗР – средства защиты растений

ТНМ – техногенные наноматериалы

УДПМ – ультрадисперсные порошки металлов

УПКЭ – условно-протеино-кормовая единица

ЧПФ – чистая продуктивность фотосинтеза

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексообразователь)

ENM - engineering nanomaterials – инженерные или техногенные наноматериалы

NP – nanopowders - нанопорошки

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Социальное и экономическое развитие Российской Федерации в настоящее время невозможно без использования достижений научно-технического прогресса во всех отраслях промышленности. В последние десятилетия реализуется активная государственная политика в области нанотехнологий для устойчивого и эффективного развития национального хозяйства. Широкомасштабное внедрение нанотехнологических разработок наблюдается во всех сферах жизни человека. Но ключевыми областями применения наноматериалов и нанотехнологий являются медицина, приборостроение, энергетика, материаловедение, информационные технологии и сельское хозяйство.

Агропромышленный комплекс РФ представляет собой экономически и производственно тесно связанные отрасли, специализирующиеся на обеспечении средствами производства, собственно производство сельскохозяйственной продукции, ее переработка и хранение.

В целом наноматериалы одной из своих характеристик имеют элементы в составе структуры, обладающие в одном или нескольких измерениях размером до 100 нм, и данное качество определяет их совершенно новые свойства и характеристики (Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов и др., 2007).

На данный момент достижения наноиндустрии успешно применяются в генетической и клеточной инженерии, ветеринарии, производстве кормов, техническом сервисе сельскохозяйственной техники. С их помощью решаются актуальные задачи АПК: ресурсосбережение и рост эффективности оборудования, повышение продуктивности животноводства, урожайности и устойчивости сельскохозяйственных культур к неблагоприятным условиям окружающей среды, совершенствование технологических процессов производства и переработки сельскохозяйственного сырья, получение экологически безопасной продукции и снижение потерь при хранении (В.Ф.

Федоренко, М.Н. Ерохин, В.И. Балбанов и др., 2011).

На сегодняшний день известно, что наноматериалы обладают принципиально новыми физико-химическими свойствами и биологической активностью, особенно в сравнении со свойствами того же вещества в форме сплошных фаз или макроскопических дисперсий (Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э., 2006; Лысцов В.Н., Мурзин Н.В., 2007; Shatrova N., Yudin A., Levina V., 2018). Для наночастиц характерны некоторые особенности поведения: повышение химического потенциала на межфазной границе; высокая удельная поверхность частиц, что повышает их реакционную способность и каталитические свойства; наночастицы из-за малых размеров могут связываться с нуклеиновыми кислотами, белками, встраиваться в мембраны, проникать в клеточные органеллы и влиять на их функционирование; высокая адсорбционная активность (из-за развитой удельной поверхности наноматериалы могут проявлять себя как эффективные адсорбенты); высокая способность к аккумуляции (Выявление наноматериалов, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека: Методические рекомендации (МР 1.2.2522-09), 2009).

Степень разработанности научной проблемы.

Активное изучение биологических свойств ультрадисперсных (нанодисперсных) частиц металлов началось с конца 20 века. Можно выделить работы Глущенко Н.Н. (1988, 2002), Фолманиса Г.Э. (1993, 2000), Коваленко Л.В. (1998, 2000), Байтукалова Т.А. (2006), Дзидзигури Э.Л. (1998, 2000, 2017), Зотовой Е.С. (2008). Многие исследования посвящены изучению влияния наноструктурных веществ на те или иные сельскохозяйственные культуры (Горбачев А.А. (2001), Сушилина М.М. (2004), Зорин Е.В. (2004), Райкова А.П. (2004), Амплеева Л.Е. (2006), Паничкин Л.А. (2009)), их продуктивность и качество (Полищук С.Д. (2010), Ольховская И.П. (2019), Нечитайло Г.С. (2018), Зейрук В.Н. (2019), Давыдова Н.В. (2019), Юрина Т.А. (2021)).

Также актуальны работы Чурилова Г.И. (2010), Ивановой Ю.Н.

(2012), Куцкира М.В. (2014), Гусева А.А. (2016), Обидиной И.В. (2021) по изучению экологических последствий применения наночастиц в сельскохозяйственном производстве. Это связано с тем, что уникальные свойства наноматериалов (Дзидзигури Э.Л., Кузнецов Д.В., Лёвина В.В., Сидорова Е.Н., 2000) обуславливают их возможную опасность для окружающей среды, растительных, животных, микробиологических объектов и человека (Шатрова Н.В., 2018), поэтому оценка потенциального риска широкомасштабного внедрения наночастиц в различные сферы жизни человека является необходимой (Арсентьева И.П., Зотова Е.С., Фолманис Г.Э., 2007). Особый интерес представляет изучение физиологических и биохимических процессов, проходящих в сельскохозяйственных растениях под влиянием наноматериалов (Чурилов Г.И., 2009; Куцкир М.В., 2014), так как препараты на основе наноматериалов начинают активно использовать в технологиях производства сельскохозяйственной продукции (Фолманис Г.Э., Коваленко Л.В., 1999), а общество требует качественных и безопасных продуктов на своем столе.

Необходимо выявить влияние микроудобрений на основе НПМ на различные растения в определенных производственных условиях, включая различные агроклиматические и почвенные условия, разные концентрации, формы, состав наноматериалов, способы обработки семян, растений и почвы, различные культуры, сорта и гибриды и др. Не менее важными остаются вопросы изучения возможных механизмов взаимодействия растительных объектов и НПМ, а также определение реальной экономической эффективности от их применения и рисков как для растений, так для человека и наземных экосистем (В.М. Юрин, О.В. Молчан, 2015; Арсентьева И.П., Дзидзигури Э.Л., Захаров Н.Д. и др., 2004; Дзидзигури Э.Л., Карпачёва Г.П., Перов Н.С. и др., 2014).

Сложность и многофакторность воздействия наноматериалов на живые системы определила то, что к настоящему времени не накоплено систематиче-

ских данных, позволяющих прогнозировать характер и результаты взаимодействия наноматериалов в виде металлов-микроэлементов с растительными объектами для разработки и внедрения микроудобрений на их основе.

Из вышесказанного следует, что изучение процесса и последствий воздействия микроудобрений на основе нанопорошков металлов-микроэлементов на растительные объекты в зависимости от характеристик наночастиц, их состава и концентрации, а также изучение экологической безопасности и эффективности использования различных наноматериалов как активаторов роста растений является актуальным.

Цель работы – провести агрохимическую оценку влияния микроудобрений на основе различных нанопорошков металлов-микроэлементов на урожайность и качество сельскохозяйственных культур для их широкомасштабного применения в сельскохозяйственном производстве.

Задачи работы:

1. Определить оптимальные концентрации нанопорошков металлов-микроэлементов железа, кобальта и меди в лабораторных условиях на семенах и проростках яровой пшеницы, огурца, редиса.
2. Провести сравнительную оценку фитотоксичности нанопорошков железа, кобальта и меди и микроэлементов в форме сульфата железа, сульфата меди и хлорида кобальта в лабораторных условиях на семенах и проростках озимой пшеницы, подсолнечника, кукурузы.
3. Определить оптимальный способ внесения микроудобрений на основе нанопорошков металлов на кукурузе в полевых условиях (внесение в почву, замачивание семян, опрыскивание по вегетации).
4. Изучить реакцию различных видов сельскохозяйственных культур на микроудобрения, содержащие НПМ, их оксиды и смеси (кукуруза, подсолнечник, яровая пшеница, яровой ячмень, соя, озимая пшеница, овес,

- картофель, кормовая свекла) на почвах южной части Нечерноземной зоны РФ.
5. Определить влияние микроудобрений на основе НПМ на реализацию потенциальной продуктивности сельскохозяйственных культур и их качественные показатели в динамических условиях внешней среды.
 6. Изучить влияние микроудобрений на основе НПМ на агрохимические показатели и плодородие почв южной части Нечерноземной зоны РФ.
 7. Изучить явления синергизма и антагонизма микроэлементов в наносостоянии, а также взаимосвязь между макро- и микроэлементами в растениях на различных видах сельскохозяйственных культур.
 8. Изучить экономическую эффективность применения микроудобрений на основе нанопорошков металлов-микроэлементов на примере озимой пшеницы, пивоваренного ячменя и картофеля.

Объекты исследований. Нанопорошки железа, кобальта, меди, оксида кобальта, оксида меди, смеси железа и кобальта, железа и никеля, железа и меди, кобальта и меди; сельскохозяйственные культуры (кукуруза, подсолнечник, яровая пшеница, яровой кормовой ячмень, соя, яровой пивоваренный ячмень, овес, озимая пшеница, картофель, кормовая свекла), почвы южной части Нечерноземной зоны РФ (серые лесные, темно-серые лесные, черноземы выщелоченные).

Научная новизна исследований. Проведена комплексная оценка действия нанопорошков металлов-микроэлементов, их оксидов и смесей на различные виды сельскохозяйственных культур с учетом их биологических особенностей и целевого назначения. Научно обоснованы оптимальные концентрации для каждого вида металла и для различных с/х культур, показана реакция с/х культур на различные виды НПМ и их смеси.

Определено влияние микроудобрений на основе НПМ на реализацию потенциальной урожайности с/х культур и их качество в различных почвенных условиях южной части Нечерноземной зоны РФ. Впервые

показано влияние микроудобрений на основе НППМ на агрохимические показатели и плодородие почв.

Определен оптимальный способ применения нанопорошков металлов-микроэлементов в технологии возделывания с/х культур. Определена и доказана избирательность действия конкретных микроэлементов в наносостоянии на определенные культуры в указанных концентрациях.

Показана экономическая эффективность применения микроудобрений на основе НППМ в производстве озимой пшеницы, пивоваренного ячменя и картофеля.

Теоретическая значимость результатов исследований заключается в разработке научно обоснованной системы применения нанопорошков металлов в технологиях производства сельскохозяйственных культур, эффективности микроэлементов в наносостоянии в активации процессов роста и развития растений, повышения урожайности и качества продукции растениеводства.

Результаты проведенных исследований позволят включить микроудобрения на основе нанопорошков металлов-микроэлементов в сельскохозяйственное производство как альтернативу традиционным солям микроэлементов, что обеспечит реализацию генетического и ресурсного потенциала сельскохозяйственных растений.

Практическая значимость результатов исследований. Работа вносит вклад в теоретические и практические аспекты действия микроэлементов на растения, подтверждает возможность замены солей микроэлементов на их нанопорошки, что обеспечит снижение химической нагрузки на почвы и обеспечит получение экологически безопасной продукции растениеводства. Даны практические рекомендации по способу применения нанопорошков металлов-микроэлементов, их оптимальным концентрациям и химическому составу для каждой изучаемой культуры. Показано отсутствие влияния нанопорошков металлов на агрохимические показатели и плодородие почв.

Результаты работы могут быть использованы как практиками в работе на аграрном производстве, так и учеными в качестве дополнительной информации об уникальных свойствах веществ в наносостоянии, в обучающем процессе бакалавров, специалистов, магистров и аспирантов, при подготовке учебников и пособий.

Методология и методы исследований. Методологической основой работы является концепция уникальных свойств ультрадисперсных металлов (ныне нанопорошков металлов) при контакте с живыми системами.

Работа была начата с обзора и анализа российских и зарубежных научных источников по данной тематике, особое внимание было уделено иностранным работам в области нанотехнологий, что связано в значительной степени с большей разработанностью темы.

Методология исследований включала разработку цели и задач, проведение лабораторных исследований, полевых опытов, проведения наблюдений и сбора опытных образцов для исследования и лабораторной диагностики, проведении статистической обработки экспериментальных данных.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Установлены оптимальные концентрации нанопорошков металлов-микроэлементов; доказано, что установленные концентрации активируют процессы роста и развития, повышают урожайность и качественные показатели важнейших сельскохозяйственных культур: кукурузы, подсолнечника, яровой пшеницы, ярового кормового ячменя, сои, ярового пивоваренного ячменя, овса, озимой пшеницы, картофеля, кормовой свеклы.
2. Установлен оптимальный способ применения нанопорошков металлов-микроэлементов в технологии выращивания сельскохозяйственных культур и избирательность действия микроудобрений на основе НПМ в зависимости от культуры.

3. Доказана низкая фитотоксичность нанопорошков металлов-микроэлементов в сравнении с неорганическими солями микроэлементов.
4. Установлено отсутствие влияния микроудобрений на основе НПМ при использовании в предпосевной подготовке на агрохимические показатели и плодородие почв.
5. Доказана экономическая эффективность использования микроудобрений на основе НПМ в технологиях производства с/х культур.

Степень достоверности и апробация результатов работы. Работа по изучению биологической активности нанопорошков металлов-микроэлементов на сельскохозяйственных культурах проведена с применением современных методов при значительном количестве наблюдений, в течение многолетних лабораторных и полевых испытаний с 2008 по 2022 гг. Полученные результаты, сделанные выводы и рекомендации основаны на большом объеме экспериментального материала, представленного в работе, достоверность которого была подтверждена статистическим анализом.

Основные результаты работы были представлены на Всероссийских и Международных конференциях и форумах: «Инновационные фундаментальные и прикладные исследования в области химии сельскохозяйственному производству» (Орел, 2010); «Интеграция науки с сельскохозяйственным производством» (Рязань, 2011); «Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine» (Saint-Petersburg, 2011); «Инновационные фундаментальные и прикладные исследования в области химии сельскохозяйственному производству» (Орел, 2011); «Актуальные проблемы развития АПК в научных исследованиях молодых ученых» (Москва, 2011); «Аграрная наука – сельскому хозяйству» (Чебоксары, 2011); «Молодежная наука 2012: технологии, инновации» (Пермь, 2012); «Фундаментальные и прикладные проблемы науки» (Москва, 2012); «Экология и природопользование» (Москва, 2012); «Научно-техническое

творчество молодежи – путь к обществу, основанному на знаниях» (Москва, 2012); «Современная химическая физика» (Туапсе, 2012); «Биология – наука XXI века» (Москва, 2012); «Новые технологии в промышленности и сельском хозяйстве» (Бийск, 2012); «Нанотехнологии – производству» (Фрязино, 2013); «Химико-экологические аспекты научно-исследовательской работы» (Горки, 2013); «Научные приоритеты в АПК: инновационные достижения, проблемы, перспективы развития» (Рязань, 2013); «Современные энерго- и ресурсосберегающие, экологически устойчивые технологии и системы сельскохозяйственного производства» (Рязань, 2014); «Исследования молодых ученых – аграрному производству» (Белгород, 2015); «Аграрная наука как основа продовольственной безопасности региона» (Рязань, 2015); «Инновационные технологии продуктов здорового питания» (Мичуринск, 2015); «Современные энерго- и ресурсосберегающие экологически устойчивые технологии и системы сельскохозяйственного производства» (Рязань, 2016); «Инновационное развитие агропромышленного комплекса России» (Рязань, 2016); «Принципы и технологии экологизации производства в сельском, лесном и рыбном хозяйстве» (Рязань, 2017); «Актуальные вопросы производства, хранения и переработки с/х продукции» (Рязань, 2018); «Приоритетные направления научно-технологического развития агропромышленного комплекса России» (Рязань, 2019); «Актуальные проблемы биологической и химической экологии» (Москва, 2019); «Научное сопровождение в АПК, лесном хозяйстве и сфере гостеприимства: современные проблемы и тенденции развития» (Рязань, 2022); «Научно-инновационные аспекты аграрного производства: перспективы развития» (Рязань, 2022); «Инновационные решения для АПК» (Рязань, 2023).

Публикации. Результаты исследований опубликованы в 87 печатных работах, в том числе: 20 в изданиях, рекомендованных ВАК, 2 патента РФ; 6- в международных изданиях, входящих в Scopus и Web of Science.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 320 страницах основного текста, состоит из введения, 8 глав, выводов, практических предложений, списка используемой литературы, содержит 41 таблицу, 92 рисунка. Список литературы содержит 600 источников, в том числе 288 - иностранных.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту профессору Шемякину А.В. за помощь в работе, ценные советы и замечания, профессору Борычеву С.Н. за помощь в организационных вопросах, профессору Полищук С.Д. за многолетнее сотрудничество и помощь в проведении исследований, а также директору ООО «Агротехнология» Волкову Н.М. за неоценимую помощь в практической реализации исследований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Физиологические и биохимические функции микроэлементов железа, меди и кобальта в растениях

Физиологические функции микроэлементов связаны главным образом с их местом в периодической системе Менделеева, с их способностью к комплексообразованию. Из 118 элементов периодической системы в составе живых организмов находится более 60. Многие из элементов, находящихся в составе живых организмов, являются металлами, входящими в состав комплексных соединений. Ионы или молекулы, образующие комплекс с ионом металла, обозначаются как адденды, или лиганды (Власюк П.А., Климовицкая З.М., 1966). Микроэлементы не только участвуют в обменных процессах и ОВР, но и являются компонентами определенных энзиматических систем. Имеются данные, что некоторые из них влияют на синтез белков и углеводов и входят в состав комплексных органо-минеральных соединений. (Пейве Я.В., 1954). Однако микроэлементы действуют положительно, когда удовлетворена потребность растений в основных элементах питания (N, P, K). Они не заменяют, а лишь дополняют действие минеральных удобрений (Яковлева В.В., Данилова Т.А., 1965).

Микроэлементы, проникая через оболочку семян с водой, локализируются в зародыше и в первичных корешках, активизируют действие фермента липазы, т.к. жиры в семени являются энергетическим материалом (Островская Л.К., Макарова Г.М., Яковенко Г.М., 1973).

По данным Власюка П.А. (1965) митохондриям растительных клеток принадлежит специфическая роль в поглощении питательных веществ, они являются активными центрами поглощения микроэлементов. Механизм белкового синтеза в растениях сводится, прежде всего, к активации свободных аминокислот ферментами, затем идет взаимодействие активированных

аминокислот с молекулой растворимой РНК. Которая с присоединенными аминокислотами поступает в рибосомы, где образуется полипептидная связь. Также имеются данные о том, что наряду с рибосомами интенсивный синтез белка происходит в пластидах и митохондриях.

Под действием микроэлементов наблюдается снижение интенсивности транспирации в условиях затруднительного водоснабжения. Это имеет важное биологическое значение, так как предохраняет растения от избыточной потери влаги. Причиной может служить более полное закрытие устьиц при засухе, а также их влияние на водоудерживающую способность листьев, это возможно под влиянием микроэлементов как вследствие повышения концентрации клеточного сока (осмотического давления), так и в результате увеличения в клетках гидрофильных коллоидов: белков, органических соединений фосфора, и повышения степени гидратации белковых соединений. Известна способность кобальта повышать устойчивость хлорофилла (фотосинтетических пластид) против разрушения при засухе. Кобальт увеличивал уровень макроэргических соединений в точках роста подсолнечника при жаре и засухе, что положительно влияет на засухоустойчивость растений (Володько И.К., 1983).

Микроэлементы специфичны в своем действии. Внешние признаки недостаточности этих элементов тоже весьма специфичны. Это связано в большей степени с вхождением металлов в состав ферментов. Железо является составной частью как гемопротеидных ферментов, так и некоторых флавопротеиновых ферментов, которые участвуют в азотном обмене растений. Например, редуктаза окиси и закиси азота является металлофлавопротеидом, нуждающимся в меди и железе. Металлофлавопротеиды участвуют не только в восстановлении нитратов, но и фотосинтетическом фосфорилировании.

Микроэлементы обладают способностью связываться с белками, известны кобальт-адениновые соединения, а также комплексы кобальта с

аминокислотами и простыми белками.

Одна из причин сходного влияния отдельных микроэлементов на обмен веществ является их способность переводить устойчивые молекулы в возбужденное состояние. В результате широкой способности микроэлементов к комплексообразованию они могут создавать комплексы, обладающие малой энергией активации и способные легко переходить в возбужденное состояние, и, как следствие, легче вступать в реакции (Школьник М.Я., 1963; Алексеев Ю.В., 1987).

В ферментах металлы часто являются сильными электрофильными центрами для присоединения и электронных перемещений анионных групп. Образуя связь между ферментом и субстратом, металлы являются как бы «мостами» для взаимодействия. Для одного из типов переноса электронов от субстратов к кислороду воздуха (тип А) характерно участие металлофлавопротеинов, содержащих только железо, это редуктазы, у которых основным акцептором электронов являются цитохромы. Также интерес представляют металлофлавопротеины типа Б. Они содержат, кроме железа, еще и второй металл – молибден, медь или марганец, при этом они более сильные восстановители (Бойченко Е.А., 1963).

Железо входит в ферменты и БАВ: ферредоксин, цитохромы, пероксидаза, каталаза, гемоглобин клубеньков бобовых. Ферредоксин хлоропластов сходен с бактериальным ферредоксином и имеет ОВП от -0,42 до -0,26В. Ферредоксин высших растений поглощает электроны от освещенных хлоропластов и восстанавливает пиридиннуклеотиды в присутствии флавоэнзима. Эти растительные ферредоксины катализируют длинноволновое циклическое фосфолирование, а также коротковолновое нециклическое фосфолирование, включающее кислород. Предполагается, что ферредоксин хлоропластов является первичным акцептором электронов от хлорофилла. В клубеньках бобовых, особенно в период интенсивной азотфиксации, содержится красный железопорфириновый белок –

леггемоглобин, который участвует в переносе кислорода для дыхания бактериоидов и образования АТФ, но в то же время предохраняет фермент нитрогеназу от избытка кислорода (Чурбанов В.М., 1976; Пейве Я.В., 1980; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

В цитоплазме клеток клубеньковой ткани люпина в процессе ее формирования меняется содержание железа. В период активной азотфиксации железо сосредоточено в митохондриях и цитоплазме (Власюк П.А., 1969).

Хлороз растений гороха, вызванный искусственным исключением железа из питательной среды, характеризовался снижением уровня хлорофилла и каротиноидов, а также белкового азота (Островская Л.К., Григора М.Ю., 1969).

У фиксирующих азот микроорганизмов железа и молибдена содержится больше, чем у нефиксирующих (Гродзинская К.П., Любушина Л.Н., 1969). Ионы железа обладают значительной физиологической активностью по отношению к синезеленым водорослям, особенно при выращивании на природной воде, и эта активность зависит от вида химического соединения, которое содержит железо (Величко И.М., 1962).

Поскольку синтез хлорофилла тесно связан с наличием железа в растении, то растения с железodefицитным хлорозом, получавшие железо в виде комплексов через корни или листья в значительной мере восстановили биосинтез хлорофилла в тканях (Григора М.Ю., 1962).

Поглощение растением из почвы и транспортировка в надземную часть железа и меди – не только физико-химический, но и биологический процесс. Уровень активности железо- и медьсодержащих окислительных ферментов в тканях прорастающего семени, определяет характер потребностей молодого растения в поглощении определенных количеств этих элементов. В растительном организме существует регуляция по типу обратной связи между соответствующими группами ферментов и наличием в питательной среде микроэлементов, обеспечивающих их функционирование (Островская Л.К.,

Гамаюнова М.С., Овчаренко Г.А., 1962).

Каталитическая активность свойственна в слабой форме и свободным ионам металлов. Ион трехвалентного железа обладает слабым окислительным действием. Железо в комплексном соединении в сочетании с пиррольным кольцом в несколько раз каталитически более активно. В геминовом комплексе каталазы, где железо связано не только с пиррольными кольцами, но и со специфическим белком, его активность возрастает в 10 млн раз. Известно, что кобальт в молекуле витамина В12 в тысячу раз активнее неорганического кобальта, как и действие меди в составе аскорбиноксидазы (Школьник М.Я., 1966).

Обработка семян ржи растворами сернокислых солей железа (2г/л) и меди (1 г/л) повышала устойчивость ее к стеблевой головне, при многолетнем приеме устойчивость значительно увеличивалась. Также данные микроэлементы способствовали повышению активности каталазы, интенсивности дыхания и накоплению белка (Ярошенко Т.В., 1967).

Медьсодержащие белки обладают ферментативной функцией и играют важную роль главным образом в окислительно-восстановительных процессах. Это цитохромоксидаза, катализирующая завершающий этап тканевого дыхания – окисление восстановленного цитохрома с кислородом воздуха. К медьсодержащим белкам относятся также ферменты, катализирующие окисление дифенолов и гидроксирование монофенолов – орто-дифенолоксидаза (полифенолоксидаза, тирозиназа), дофамингидроксилаза; ферменты, окисляющие моно- и диамины в соответствующие альдегиды; ферменты, катализирующие окисление пуринов – ксантиноксидаза, уратоксидаза и др. В процессах, катализируемых медьсодержащими ферментами, функция меди тесно переплетается с функцией ряда таких биологически активных соединений, как гем а, пиридоксин, аскорбиновая кислота. Функции атомов меди, входящих в состав медьсодержащих ферментов, по-видимому, различны: в большинстве случаев они играют роль

переносчиков электронов, но могут служить и для образования фермент-субстратных комплексов и сохранения определенной третичной структуры ферментов (Blumberg W.E., Horecker B.L., Kelly – Falkoz F., 1965).

Медь входит в ферменты и БАВ: аскорбинат-, полифенол-, моноамин-, цитохромоксидазы, галактозооксидаза, пластоцианин. Физиологическая роль ее связана с участием в ОВР дыхания растений и азотным обменом. Известны следующие ферменты, содержащие медь: аскорбатоксидаза (меди 0,26%), полифенолоксидаза (0,2%), моноаминооксидаза (0,14%), пластоцианин (0,2-0,6%). На некоторые ферменты медь оказывает косвенное действие, не входя в состав молекулы фермента. На молекулу белка трансферрина связывается 2 атома меди.

Фермент супероксиддисмутаза найден у многих живых организмов и необходим в метаболизме кислорода. Характерно, что в этом ферменте медь и цинк содержатся в эквимольных количествах. Фермент галактозооксидаза – медьсодержащий фермент, который катализирует превращение первичных спиртов в соответствующие альдегиды. (Пейве Я.В., 1980).

Медь оказывает защитное действие против распада хлорофилла. Медь способствует синтезу белка и тем самым создает лучшие условия для большей устойчивости хлорофилла, активирует также окислительно-восстановительный потенциал и влияет на подвижность железа в почве и растениях. Внесение меди в почву способствует повышению устойчивости растений к грибным заболеваниям (Пейве Я.В., 1954).

Медь влияет на углеводный и белковый обмен, способствует образованию хлорофилла, оказывает защитное действие против его распада, усиливает процессы фотосинтеза и образования аскорбиновой кислоты. Под ее влиянием ускоряется отток сахаров из листьев в другие органы, повышается содержание гидрофильных коллоидов, которые удерживают воду, способствуя развитию засухо- и морозоустойчивости растений. Кроме того, под действием меди у растений вырабатывается устойчивость против полегания, а также

против грибных и бактериальных заболеваний. Например, внекорневая подкормка картофеля солями меди значительно снижает его заболеваемость фитофторой, а томатов – бурой пятнистостью листьев (Яковлева В.В., Данилова Т.А., 1965).

Физиологическая роль меди теснейшим образом связана с окислительными процессами, происходящими в растительных и животных организмах. В растениях встречается несколько различных медьсодержащих ферментов. Наиболее распространены полифенолоксидаза и аскорбиноксидаза, реже встречается лакказа. Полифенолоксидаза (ПФО) содержится во многих высших растениях, в грибах. Отличается относительной специфичностью, окисляя большое количество моно- и полифенолов, ароматических аминокислот и аминов. 1 молекула фермента имеет в своем составе 4 атома меди. Аскорбиноксидаза (АО) - способна окислять непосредственно аскорбиновую кислоту (АК), тогда как ПФО окисляет ее только при посредстве полифенолов. Все медьпротеидные ферменты по характеру своего действия являются окислительными. Большинство из них осуществляет заключительную реакцию окислительных превращений дыхательного цикла, т.е. окисление водорода субстрата кислородом воздуха.

На основании того, что АК и АО обычно обнаруживаются в растениях, содержащих активную пероксидазу, возможно существование более тесной взаимосвязи между аскорбиноксидазой и пероксидазой. При ферментативном окислении АК АО-зой образуется H_2O_2 , которая используется пероксидазой при флавонах, содержащих 2 группы ОН в ортоположении. Хиноидные формы флавонов затем окисляют новое количество АК. Благодаря этому вся молекула кислорода используется для окисления. Медь необходима для синтеза ряда структурно родственных железопорфириновых комплексов, в том числе и для предшественника хлорофилла (Островская Л.К., 1961; Каталымов М.В., 1965).

При обработке семян сернокислой медью и более раннем посеве в рассаде томатов и огурцов наблюдается повышение хлорофилла а, также в

растениях огурцов наблюдалось увеличение аскорбиновой кислоты, особенно при раннем посеве, в томатах же наоборот – при более позднем в сравнении с контролем, что подтверждает повышение холодостойкости овощных культур под влиянием микроэлемента меди (Сенчук Е.З., 1969).

Опудривание семян кукурузы сернокислой медью влияние на азотный обмен, повышает белковый и общий азот, и снижает небелковый в листьях и корнях кукурузы (Проценко Д.Ф., Мишустина П.С., Шевчук Н.В., 1969).

Медь при недостатке азота способствует повышению содержания нуклеиновых кислот (ДНК) у кукурузы. Усвоение азота растениями сопровождается снижением НК, для восстановления уровня которых у кукурузы необходимо достаточное количество меди (Озолиня Г.Р., 1963).

В малых концентрациях (до 0,5 мг/л) медь увеличивает количество хлоропластов в клетке листьев сахарной свеклы, при повышении (1 мг/л) – хлоропласты уменьшаются как количественно, так и в объеме. Также медь (0,25 мг/л) привела к увеличению хлорофилла а и каротиноидов в 2 раза, а концентрация 1,0 мг/л – к их снижению (Липская Г.А., Годнев Т.Н., 1963).

Внесение сульфата меди в почву (5 кг/га) в начале вегетации повышает интенсивность дыхания проводящих тканей хлопчатника и баклажана, как и опрыскивание растений раствором микроэлемента. Также активизируется под влиянием меди движение сахаров и аскорбиновой кислоты в коре стебля хлопчатника (Алиев Д.А., 1963). При внесении в почву (5 кг/га) медь повышает ассимиляционную деятельность листьев и рост растений тополя (Побегайло А.И., 1963).

Замачивание семян деревьев в растворе меди (10, 50 и 100 мг/л), и дальнейшая корневая подкормка (5 г на 1м²) способствует повышению всхожести семян березы карельской и спиреи японской, ускоряется развитие сеянцев. В дальнейшем увеличивается площадь листьев до 84%, высота и диаметр ствола, особенно у березы (Ганюшкина Л.Г., 1963).

Известно, что медь активирует белковый и фосфорный обмен ячменя по

всем фазам вегетации, что отразилось в повышении уровня белкового азота и сложных фосфорорганических соединений, также наблюдалось в начале вегетации повышение количества ферментов пероксидазы и аскорбиноксидазы, а в фазе выхода в трубку – количество каталазы (Вардья П.Н., 1963). При оптимальном водоснабжении медь, внесенная в почву, повышала урожай зерна овса до 25%. При недостатке воды медь снизила урожай при яровизации и увеличила при внесении ее в почву и в критический период. Медь повышала водоудерживающую способность тканей, углеводный и белковый обмен (Сказкин Ф.Д., 1963).

Кратковременное воздействие раствора меди (сульфата) на водные растения (рдест и ряска) увеличивало объем хлоропластов и количество хлорофилла (Годнев Т.Н., Лешина А.В., Рябчевская Э.А., 1963). Медь увеличивала содержание хлорофилла в среднем за вегетацию в растениях ячменя до 12%, проса – на 7,5%, также наблюдалось повышение каротина и ксантофилла (Суйковский З., 1963).

Предпосевная обработка семян солями меди способствует большему накоплению сахаров в листьях и корнях кукурузы на разных фазах, причем к фазе налива зерна и молочной спелости количество растворимых сахаров уменьшается, что связано с более интенсивным накоплением углеводов в зерне кукурузы (Проценко Д.Ф., Мишустина П.С., Шевчук Н.В., 1962).

Предпосевное обогащение семян солями меди или железа способствует обогащению этими элементами тканей растения независимо от особенностей почвы лишь в раннем возрасте. В дальнейшем определяющими оказываются условия почвенного питания растений этими элементами: предпосевное обогащение семян и медью, и железом на почве, богатой медью, повышает обогащенность тканей растений медью и наоборот (Гамаюнова М.С., 1962).

Кобальт входит в кофермент кобамид (витамин В₁₂). Участвует в симбиотической фиксации азота, в том числе и у неклубеньковых растений, стимулирует ОВР при синтезе хлорофилла и протеинов (Каталымов М.В.,

1965; Чурбанов В.М., 1976; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

В состав симбиотической азотфиксирующей системы входят, кроме нитрогеназы, другие металлсодержащие белки бактериальных и растительных клеток корневого клубенька. В клубеньках люпина были идентифицированы кобальтсодержащий витамин В12 и его монокарбоновая кислота. Содержание В12 находится в положительной корреляции с интенсивностью азотфиксации. В клубеньках сои наряду с Со-содержащими корриноидами были впервые обнаружены два бескобальтовых корриноида (Пейве Я.В., 1980).

Известно, что азотнокислый кобальт при внесении в питательную среду стимулирует рост coleoptилей ясеня обыкновенного при разных концентрациях (от 10 до 50 мг/л), также наблюдался более интенсивный рост корней. Также кобальт участвует в процессе деления и растяжения клеток зародышей, отмечалось накопление кобальта в зародышах (Хашес Ц.М., Долобовская А.С., 1969).

Для повышения засухоустойчивости ячменя наиболее эффективен кобальт (азотнокислый, 0,2 г/л), а медь увеличила урожайность кукурузы. При этом наблюдалось повышение белкового азота в листьях при засухе. Повышается количество нуклеотидного фосфора в генеративных органах, что положительно сказывается на образовании зерна при недостаточном водоснабжении (Боженко В.П., Назаренко А.М., Момот Т.С., 1963).

1.2 Фитотоксичность микроэлементов железа, меди и кобальта

Тяжёлые металлы являются протоплазматическими ядами, чья токсичность возрастает с относительной атомной массой. Очень фитотоксичными элементами считаются Ag^+ , Be^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , CrO_4^{2-} . Умереннотоксичные элементы - арсенаты, бораты, броматы, хлораты, перманганаты, молибдаты, селенаты, а также ионы As, Se, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn и др., остальные относят к слаботоксичным – Cl^- , Br^- , I^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} ,

K^+ , Na^+ , Rb^+ , Sr^{2+} , Li^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} и др.

Некоторые металлы (Hg, Cu) при токсичных концентрациях ингибируют активность ферментов. С органическими молекулами эти металлы образуют комплексы, способные проникать через клеточные мембраны. Металлы Al, Ba, Fe способны образовывать преципитаты с PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , комплексы с метаболитами (АТФ) и мешать их участию в обмене веществ, могут усилить их деградацию. Металлы Au, Cd, Cu и Fe^{2+} могут вызвать разрыв клеточных мембран. Антагонизм металлов также нарушает процессы обмена - Li конкурирует с Na; Cs замещает K; Ba и Sr замещают Ca; Cd замещает Zn. На фитотоксичность металлов влияют почвенные факторы, такие, как pH, катионная обменная способность почвы, содержание органического вещества. Сохранение pH в пределах 7,0 в почвах с существенным содержанием тяжёлых металлов предотвращает фитотоксичность многих из них, но те же концентрации металлов при pH 5,5 и ниже могут стать летальными для растений. Кислотность почв влияет на подвижность металлов и усвоение их корневыми системами растений (Алексеев Ю.В., 1987).

Можно выделить процессы, связанные с токсичностью микроэлементов: изменение проницаемости клеточных мембран (Ag, Au, Br, Cd, Cu, Hg, Pb, I), реакции тиольных групп с катионами (Ag, Hg, Pb), конкуренция с метаболитами, сродство к фосфатным группам и активным центрам в АДФ и АТФ (Al, Be, Sc, лантаноиды) (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Избыток микроэлементов вызывает у с/х культур характерные признаки, так, для кобальта это междужилковый хлороз молодых листьев, белые края и кончики листьев, для меди - темно-зеленые листья, толстые, короткие, похожие на колючую проволоку корни, угнетение побегов, для железа - темно-зеленые листья, замедленный рост, темно-коричневые (пурпурные) листья (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Токсический эффект металлов ($Cu > Ni > Co > Zn > Cr > Mn$) точно следует порядку стабильности их внутрикомплексных соединений, из чего

можно сделать вывод, что металлы, вероятно, образуют в корнях белковые комплексы. В фитопатологии есть явление, при котором токсичность медных фунгицидов в смеси с люцерновой или соевой мукой (52% белка) значительно ослабляется. Кукурузный крахмал, содержащий 0,56% белка, не связывает медь и не влияет на ее токсичность (Островская Л.К., 1961).

Зависимость между токсическим действием металлов и порядком стабильности их внутрикомплексных соединений была ранее подмечена Хьюитом (Hewitt Eric J., 1951). Если рассматривать токсичность металлов по степени вызываемого ими хлороза у растений овса, то образуется следующий ряд (токсичная концентрация микроэлементов в растворе): Ni (2,5) > Cu (5,0) > Co (10,0) > Cr (10,0) > Zn (25,0) > Mo (100,0) > Mn (250,0).

Листья еще более чем корни, чувствительны к концентрации меди. Поэтому в с/х практике внекорневые подкормки проводятся не чистыми растворами меди, а бордосской смесью, содержащей менее растворимые и токсичные основные медные соли. Бордосская смесь позволяет повысить концентрацию меди для опрыскивания почти до 2 г/л. Высокая токсичность ионов меди, возможно, обуславливается значительной стабильностью ее комплексных соединений, вследствие чего она успешно конкурирует с другими металлами за органические радикалы и может вытеснять их из различных соединений, отравляя таким образом ферменты или другие БАВ. Ионы двухвалентных металлов по степени стабильности их комплексных органических соединений могут быть расположены в следующий ряд: Cu^{2+} Ni^{2+} Co^{2+} Fe^{2+} Mn^{2+} Mg^{2+} . Различия в стабильности комплексных соединений должны приводить к тому, что при добавлении к комплексу одного металла другого, координативно более сильного, будет происходить обмен и замещение слабого иона сильным. Благодаря тому, что степень стабильности и скорость образования металлокомплексов не зависят друг от друга, комплекс с более слабым ионом может образовываться быстрее и существовать в течение некоторого времени до постепенного образования

более стабильного комплекса. Следует учитывать также то, что различия в константах стабильности комплексов не всегда следуют установленному ряду, но в зависимости от структурных особенностей органических радикалов могут испытывать небольшие отклонения. Например, соотношения констант стабильности для Fe^{3+} и Cu^{2+} изменяются в зависимости от того, с каким соединением образуется комплекс (Островская Л.К., 1961).

По данным Эванса медь в концентрации 10^{-3} угнетает цитохромредуктазу на 83% и является в этом отношении более активной, чем марганец и алюминий. Медь является сильным ингибитором дрожжевой карбоксилазы. Ионы меди уже в концентрации 10^{-7} приводят к разрушению витамина В12. Витамин А и его производные быстро теряют свою активность в присутствии 0,2 мкг меди на 1 г. Токсичное действие меди на растения проявляется в значительном снижении энергии фотосинтеза. Избыток меди резко снижает содержание хлорофилла в листьях (Evans H.J., 1955).

На токсичность многовалентных металлов, таких, как Fe, Cr, Mo, Mn и др., оказывает влияние их валентность. Установлено, что восстановленные формы железа токсичнее, чем 3-валентные и т.д. (Алексеев Ю.В., 1987).

Количество меди в семенах влияет на их реакцию на замачивание в сульфате меди перед прорастанием. Для семян с низким содержанием меди наблюдается стимуляция прорастания, для семян с высоким содержанием меди – угнетение прорастания после контакта с раствором меди той же концентрации (Гамаюнова М.С., 1966).

На фитотоксичность металла, находящегося в растворе, определённое влияние оказывает и его анион. Так, установлено, что сульфат меди более токсичен для растений, чем нитрат и хлорид. Для кобальта анионы серной и азотной кислот дают одинаковые результаты. Из опыта с проростками можно вывести следующий убывающий ряд фитотоксичности: $\text{Ni} < \text{Cu} < \text{Co} < \text{Mn} < \text{Zn}$. (Алексеев Ю.В., 1987; Островская Л.К., 1966).

Избыточное содержание ионов меди в растворе при выращивании

растений тополя бальзамического задерживают развитие листьев, корневой системы, снижают дыхание и разрушают пигменты (Бакиев И.Ф., Ямалеев Р.Х., Кулагин А.А., 2010).

Наибольшей чувствительностью к избытку Со отличаются хлебные злаки. Известно, что растения способны накапливать большие количества Со и при этом вырабатывать механизм устойчивости к его воздействию (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

1.3 Содержание и состояние микроэлементов железа, меди и кобальта в почвах и растениях

Определяющие факторы содержания валовых запасов и подвижных форм микроэлементов-гранулометрический и минералогический состав почв (Корбут Г.А., 1966; Федотова Л.С., Егоренко С.А., Гордеев Р.В. и др., 2008). Наибольшей концентрацией микроэлементов отличаются глины, наименьшей – пески и супеси. Важный фактор, определяющий содержание микроэлементов – гумусированность почвы, это связано с тем, что их много в растительных остатках и плазме микроорганизмов. Также гумусовые вещества способны к адсорбции и поглощают микроэлементы из окружающей среды (Анспек П.И., 1990).

Растения легко поглощают МЭ почвенных растворов, как ионные, так хелаты и комплексы. Скорость и интенсивность поглощения зависит от концентрации H^+ и других ионов, от вида растений и стадии развития. Главный путь – это абсорбция корнями, однако отмечена способность и других тканей легко поглощать некоторые питательные компоненты. Для переноса катионов в растениях необходимы хелатобразующие лиганды, также важны рН, условия ОВР, конкуренция между катионами, гидролиз, полимеризация, образование нерастворимых солей. Микроэлементы условно делят по функциям на составляющие опорный скелет (Si, Fe), на связанные с

биологически активными веществами с молекулами небольших размеров (В, Br, Cu, Co, F, Fe, I, Se, Si), на связанные с макромолекулами, в том числе белками и ферментами (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn), а также связанные с органеллами (митохондриями, хлоропластами (Cu, Fe, Mn, Mo, Zn) (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Все микроэлементы, прежде чем включиться в обмен веществ, преодолевают пектоцеллюлозную мембрану клеточной оболочки, затем цитоплазматическую мембрану, толщу цитоплазмы и вакуольную мембрану. Этот путь может быть обусловлен простой диффузией через поры мембраны по градиенту концентраций, прохождением через поры мембраны с потоком растворителя, липоидной диффузией, диффузией с участием переносчика, обменной диффузией, активным метаболическим переносом элементов (Алексеев Ю.В., 1987).

Апоплазматический путь поступления МЭ в растение проходит по свободному пространству клеточных оболочек и межклетников по принципу диффузии и потока воды с растворенными веществами, характерен для вегетативных частей растений. Симплазматический путь по непрерывной симплазме между клетками по плазмодесмам носит избирательный характер (для репродуктивных частей). Случайные или вредные соединения блокируются в момент проникновения в плазму (Алексеев Ю.В., 1987).

Комплексные соединения металлов непрочны и легко разрушаются в почве под действием, в том числе, микроорганизмов. Устойчивые к тяжёлым металлам микроорганизмы в почвах способны удерживать токсичные элементы внутри клеток или на своей поверхности, при этом часть их гибнет.

В кислом интервале рН подвижность многих МЭ повышена и уменьшается по мере нейтрализации. Сильной миграционной активностью в кислой почве обладают цинк, медь, никель, кобальт, уран (Алексеев Ю.В., 1987).

Процесс поглощения растением питательных элементов протекает в

несколько этапов, из которых первым является улавливание элемента на поверхности корневых волосков, затем элемент передается внутрь и по проводящим тканям в надземные органы, в основе этого процесса лежит явление обменной адсорбции. В поступлении поглощенных ионов от поверхности клетки в глубь участвуют пассивный и активный механизмы. Важная роль в снабжении растений питательными элементами принадлежит эдафическим условиям среды: механическому составу почвы, ее кислотности, составу почвенного поглощающего комплекса, микроорганизмам (Володько И.К., 1983).

Исследования показали наличие значительных различий содержания в семенах сельскохозяйственных растений железа и меди – элементов, играющих весьма важную роль в жизнедеятельности растительного организма (Гамаюнова М.С., Островская Л.К., 1966). Установлено, что наибольшее количество железа (более 65%) содержится в щитке семени кукурузы, составляющем всего 10% общего его веса. В тканях щитка наибольшая и концентрация железа на единицу веса. Ей уступает, хотя и является значительной, концентрация железа в тканях зародыша. Эндосперм, составляющий более 80% общего веса семени, содержит менее 20% содержащего в нем железа. Концентрация его в тканях эндосперма незначительна – в 17 раз меньше, чем в зародыше, и почти в 30 раз меньше, чем в щитке. Сосредоточение в тканях щитка значительного количества железа, является, в большей своей части, запасной его формой в комплексе с белками (Гамаюнова М.С., Островская Л.К., 1966).

Железо совершенно необходимо для образования хлорофилла, хотя и не входит в его состав. Железо играет большую роль в окислительно-восстановительных процессах; оно входит в состав дыхательных ферментов и в значительной степени влияет на интенсивность дыхания растений. В растениях железо содержится в сотых долях процента (на живой вес). Листья корнеплодов, ботва картофеля, солома злаков богаче железом, чем корни,

клубни и зерно. С урожаями сельскохозяйственных культур выносятся железа примерно от 0,6 до 9 кг на гектар (Каталымов М.В., 1957)

Железо – также необходимый элемент для жизни растения. В почвах обычно содержится довольно много железа (1-5%), но очень часто доступных для растений форм его настолько мало, что растения сильно страдают от железной недостаточности. Чаще всего недостаток железа встречаем на карбонатных и сильноизвесткованных почвах. Очень чувствительны к недостатку железа плодовые деревья: яблони, груши, персики и многие другие. В меньшей степени страдают полевые культуры: люпин, капуста, картофель, овес и кукуруза. При железном голодании листья становятся бледно-зелеными или жёлтыми, растения плохо растут и их урожай резко падает. При сильном голодании у плодовых деревьев наблюдается суховершинность (Яковлева В.В., Данилова Т.А., 1965)

По данным Власюка П.А. (1975) в клетках и отдельных органоидах содержатся различные запасные фонды микроэлементов, которые имеют большое значение для строения и функций живых организмов. Марганец и железо, регулирующие окислительно-восстановительные процессы фотосинтеза, локализуются в хлоропластах и цитоплазме.

В почвах железо присутствует в виде оксидов и гидроксидов, в богатых органическим веществом горизонтах Fe находится в хелатной форме : гематит α - Fe₂O₃, маггемит γ - Fe₂O₃, магнетит Fe₃O₄, ферригидрит Fe₂O₃*nH₂O, гётит α - FeOOH, лепидокрокит γ - FeOOH, ильменит FeTiO₃, пирит FeS₂, сульфид FeS и ярозит KFe₃(SO₄)₂(OH)₆. Соединения железа легко преобразуются в почвах. Количество растворимого железа составляет незначительную часть его общего содержания в почвах. Растворимые неорганические формы включают Fe³⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)²⁺, Fe²⁺, Fe(OH)₃⁻, Fe(OH)₄²⁻. Концентрация железа в почвенных растворах при обычных уровнях pH изменяется от 30 до 550 мкг/л, в очень кислых почвах до 2000 мкг/л.

Поглощение Fe растениями осуществляется метаболическим путем, оно

может абсорбироваться в виде Fe^{3+} , Fe^{2+} , хелатов. Способность корней восстанавливать Fe^{3+} до Fe^{2+} является основой для потребления этого катиона растениями, которые поглощают Fe^{2+} . Хотя в соках ксилемы Fe находится не в хелатных формах, перенос его осуществляется цитрат-хелатами. В растительных тканях подвижное Fe связано с цитратами и растворимым ферредоксином. Перенос Fe между тканями затруднен, поэтому его дефицит проявляется в молодых органах. Поглощение и перенос Fe зависит от pH, содержания кальция и фосфора, от антагонизма (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Медь в почвах двухвалентна, поэтому важными ее источниками являются медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, хлорид меди $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, нитрат меди $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. В почвах наряду с подвижными соединениями меди имеются также нерастворимые. К ним относятся оксиды меди Cu_2O , CuO , гидроксиды $CuOH$, $Cu(OH)_2$, карбонаты Cu_2CO_3 и др. В результате микробиологических процессов в почве образуются органические кислоты (молочная, муравьиная, уксусная), с которыми медь дает растворимые соединения: $Cu(C_3H_5O_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Cu(HCO_3)_2$, $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ (Кабанов Ф. И., 1977).

Содержание меди в почвах колеблется в довольно широких пределах. Черноземы центральных и южных областей страны содержат меди 4,5-10 мг/кг почвы и не нуждаются в медных удобрениях. Очень богаты медью черноземы Алтая – 30-50 мг/кг почвы. (Анспек П.И., 1990). В 1 кг почвы подзолистой зоны и в серых лесных землях меди содержится от 1 до 10 мг, в почвах Прибалтики — от 1,5 до 18,5 мг. Черноземные почвы значительно богаче медью, чем подзолистые: в 1 кг их меди содержится от 16 до 30 мг. Наиболее бедны медью торфяные и некоторые песчаные почвы подзолистой зоны. Особенно мало содержится в торфяных почвах усвояемой для растений меди, так как в этих почвах она переходит в недоступные для растений органические соединения.

Чтобы установить, нужно ли вносить медные удобрения, надо

определить, сколько в почве содержится усвояемой растениями меди. При содержании от 4 до 6 мг меди на 1 кг почва достаточно обеспечена этим элементом и не нуждается в дополнительном его внесении; при содержании от 0,5 до 1 мг меди отзывчивость растений на внесение медных удобрений бывает очень высокой. Средняя обеспеченность растений медью наблюдается при содержании ее 2,5—3,5 мг на 1 кг почвы (Яковлева В.В., 1960).

Обычно растения содержат 3-15 мг меди на 1 кг сухого вещества. Очень много меди (160 мг на 1 кг) содержится в пшеничных отрубях; в различных овощах количество меди колеблется от 0,5 до 7 мг на 1 кг сухого веса (Каталымов М.В., 1957).

Количество меди в различных растениях и отдельных их органах зависит как от видовых особенностей, так и от почв. Больше всего этого микроэлемента в семенах льна (20,5 мг/кг сухого вещества), в зеленой массе люпина и в ботве картофеля (18 мг/кг). Если сравнивать содержание меди в ботве и клубнях картофеля и брюквы, то соотношение меняется в 3 раза. Содержание меди в сельскохозяйственных культурах, произрастающих на дерново-подзолистых суглинках, по сравнению с черноземом, как правило, выше (Кабанов Ф. И., 1977).

Значительная часть общего запаса меди в среднем более 40% находится в тканях эндосперма кукурузного семени. Хотя концентрация ее там и невелика, но она всего лишь в 4 раза меньше концентрации в этой ткани железа. Щиток содержит около 34% всей содержащейся в семени кукурузы меди. В то же время при наибольшей концентрации меди в тканях зародыша и щитка величина ее меньше концентрации железа в этих тканях соответственно в 8 и 20 раз. Принимая во внимание зависимость активности некоторых медь- и железосодержащих ферментов в тканях семян и проростков кукурузы от величины отношения молярных концентраций железа и меди в семенах, можно предположить относительно большую роль меди в биохимических процессах, происходящих в эндосперме прорастающего семени кукурузы

(Гамаюнова М.С., Островская Л.К., 1966).

Имеется прямая связь между наличием гумуса в черноземах и содержанием валовых запасов и подвижных форм марганца, подвижных форм бора и валовых запасов меди. Для остальных микроэлементов такая связь не отмечается (Корбут Г.А., 1966). При внесении пиритных огарков содержание меди в листьях овса 4,4 мг на 1 кг, в стеблях – 5,1 и в метелках – 7,1 мг (Пейве Я.В., 1954).

В молодых растениях меди значительно больше, чем в старых, как и в растущих органах. В растительных тканях медь связана с белковым комплексом и находится в нерастворимом состоянии (Яковлева В.В., Данилова Т.А., 1965).

В почве медь находится в различных соединениях, из которых далеко не все доступны растениям. Наиболее доступной формой является медь, находящаяся в почвенном растворе. Наименьшее количество доступной меди содержится в торфяниках и некоторых песчаных почвах подзолистой зоны. Здесь содержание меди колеблется от 0,05 до 5 мг. Черноземные почвы содержат больше меди – от 4,5 до 5 мг, сероземы – от 2,5 до 10, каштановые почвы – от 8 до 14, буроземы – от 6 до 12 мг на 1 кг почвы. Богаты медью дерново-карбонатные почвы. Подкисление почвы увеличивает доступность почвенной меди растениям, а известкование и повышение содержания органических соединений снижает ее. Поэтому на многих торфяных почвах без применения медных удобрений вообще невозможно получить урожай (Яковлева В.В., Данилова Т.А., 1965).

Содержание меди в растениях зависит от их вида и почвы. Общее содержание меди в урожае с 1 га наибольшее у картофеля – 169,4 г, у люпина – 126 г и у свеклы – от 80,3 до 115,8 г; наименьшее у тимофеевки – 11 г и у капусты – 11,3 г. Известкование дерново-подзолистых почв уменьшает поступление меди в растения. Содержание меди в почвах тесно связано с содержанием ее в почвообразующих породах. Богаты по содержанию меди

красноземы, желтоземы, черноземы. Меньше меди в дерново-подзолистых, серых лесных, каштановых и сероземах, а наиболее бедны медью верховые торфяники, дерново-карбонатные почвы Прибалтики и почвы тундры.

Содержащуюся в почвах медь делят на: медь в кристаллической решетке минералов почвы; медь в соединениях с органическим веществом почвы; медь в сорбированном состоянии на поверхности коллоидных частиц почвы; воднорастворимые формы меди.

Содержание воднорастворимых соединений меди в почвах менее 1 % от общего ее количества – это нитраты, хлориды, сульфаты, комплексные соединения с щавелевой, лимонной, малеиновой, янтарной кислотами. Воднорастворимые соединения меди могут вымываться из почвы. Это имеет существенное значение, прежде всего, для песчаных и супесчаных почв, обладающих малой емкостью поглощения. Процессу вымывания меди из почвы способствует кислая реакция почвенного раствора, благоприятствующая переходу соединений меди в растворимое состояние.

Может наблюдаться не только обменное, но и необменное (хемосорбционное) поглощение внесенной меди почвами и глинами, причем необменное поглощение во многих случаях весьма значительно. Подвижность меди увеличивается вместе с кислотностью почвы, при улучшении условий для разложения торфа и почвенного гумуса, что связано с аммонификацией и нитрификацией в почвах (Каталымов М.В., 1965; Чурбанов В.М., 1976).

Катионы меди склонны к взаимодействию с компонентами почвы. Медь осаждается сульфидами, карбонатами и гидроксидами. Пределы колебаний для суглинистых почв 4-21 мг/кг сухой массы. Все минералы почв способны адсорбировать ионы меди, особенно оксиды железа и марганца. Ключевые реакции, управляющие поведением меди в большинстве почв – хелато- и комплексообразование. Способность почв связывать медь зависит от количества гумуса (сорбция 48-160 мг меди на 1 г гуминовой кислоты). В тканях корней медь почти полностью в виде комплексов, но в клетки

проникает в виде ионов. Корни могут удерживать медь от переноса в побеги как в условиях ее дефицита, так и избытка. Только небольшая часть меди способна перемещается в молодые органы, поэтому на них развиваются симптомы дефицита Cu. В зеленых тканях Cu связана в пластоцианине и в белковых фракциях (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Наибольшим выносом меди отличается картофель и свекла, много меди содержалось в сене клевера, вики и люпина. Меньше всего меди содержали брюква, ячмень, пшеница, овес и тимофеевка. Содержание меди в растениях может находиться в некоторых, довольно узких пределах, обуславливаемых, многими факторами. Нижний предел может колебаться в зависимости от видовой специфичности процессов обмена, интенсивности ростовых процессов, которые зависят от общего фона питания и метеорологической обстановки. Верхний предел содержания меди в растениях определяется токсичностью меди и также колеблется от вида и способности к адаптиванию в условиях существования на средах, обогащенных медью (Островская Л.К., 1961).

Кобальт распространен в природе в виде минералов - как самостоятельных (арсениды (CoAs_2 - мсмальтин, CoAs_3 - скутерудит и др.), сульфиды (Co_3S_4 - лиинеит, CoS_2 - кобальт-пирит), кобальтовый блеск CoAsS , кобальтовый цвет $\text{Co}_3 \cdot (\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), так и в составе других минералов: петландит(FeNi) S, никелистый пирротин (FeS) и халькопирит (CuFeS_2), в которых содержание Co не более 0,3%. Количество подвижного кобальта в почвах колеблется от 1,7 до 5,4 мг/кг. Наиболее богаты этим элементом серые лесные почвы (Кабанов Ф. И., 1977).

У кобальта (в отличие от других микроэлементов) есть интересная особенность — накапливаться в растениях (в основном в бобовых) впрок, т. е. в большем количестве, чем это требуется для их нормального развития. В бобовых большая часть кобальта накапливается в корнях, затем в стеблях и листьях. В растениях кобальт содержится в ионной форме, в стабильных орга-

нических комплексах и в витамине В₁₂ (Кабанов Ф. И., 1977).

Содержание кобальта в растениях колеблется в пределах от 0,01 до 0,6 мг/кг сухого веса. Все растения, выращенные на черноземе, содержат довольно много кобальта. Бобовые травы, а также листья кормовой и сахарной свеклы содержат кобальта больше, чем зерновые культуры (Каталымов М.В., 1957).

Накопление кобальта растениями, прежде всего, связано с их видовыми особенностями. Максимальным содержанием этого элемента отличаются растения семейства бобовых, минимальным - злаки. Содержание кобальта в растениях - от 0,01 до 0,6 мг на 1 кг сухого вещества. В дерново-подзолистых почвах его содержится от 0,12 до 3 мг, в черноземных – от 1,1 до 2,2; сероземах – от 0,9 до 1,5, в каштановых – от 1,1 до 6,0, в бурых – от 0,5 до 2,2 мг на 1 мг почвы (Яковлева В.В., Данилова Т.А., 1965).

Содержание кобальта в почвах в среднем 1-15 мг/кг почвы, что в значительной степени зависит от содержания этого элемента в материнских породах. Особенно богаты кобальтом ультраосновные горные породы – серпентиниты, дуниты, пироксены и некоторые другие. В соответствии с этим почвы, образовавшиеся на основных изверженных породах, богаче кобальтом по сравнению с почвами, образовавшимися на кислых изверженных породах. Наиболее богатыми по содержанию кобальта почвообразующими породами являются базальты. Довольно много его в глинах и покровных суглинках. Особенно низким содержанием кобальта отличаются известняки, доломиты, пески и супеси. Очень мало кобальта в дерново-подзолистых почвах. Наиболее же богатыми кобальтом почвами являются каштановые черноземы, а также красноземы (Каталымов М.В., 1965).

В природе Со встречается в виде двух катионов: Со²⁺ и Со³⁺, возможно образование комплексного аниона Со(ОН)₃⁻. В кислой среде кобальт подвижен. Оксиды Fe обладают высокой способностью к адсорбции Со. Однако в некоторых богатых минералами Мп почвах связь Со и Мп

доминирует над другими факторами его распределения. Механизм сорбции Со на кристаллических оксидах Мп меняется в зависимости от рН и основан на обмене Co^{2+} с Mn^{2+} при низком рН и образовании $Co(OH)_2$, осаждающегося на поверхности оксидов. Подвижность Со зависит от характера органического вещества почв. Органические хелаты Со легкоподвижны и активно транспортируются в почвах. Недостаточность Со проявляется в щелочных или известковых почвах, в слабощелоченных и в почвах с высоким содержанием органического вещества. При абсорбции растениями он переносится в виде отрицательно заряженных комплексных органических соединений. Со активно поглощается листьями (через кутикулы) (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

1.4 Явления синергизма и антагонизма минеральных веществ в растениях

Взаимодействие химических элементов друг с другом может быть антагонистическим или синергическим. Антагонизм возникает, когда совместное физиологическое действие элементов меньше суммы действия элементов, взятых по отдельности, а синергизм – когда совместное действие больше. Такие взаимодействия можно связать со способностью одного элемента ингибировать или стимулировать поглощение других элементов растениями. Эти реакции могут происходить внутри клеток, на поверхности мембран, а также в среде, окружающей корни растений.

В последние годы все чаще обсуждается проблема учета истинной потребности растений в питательных веществах, так как обычно игнорируется важнейший фактор в агрохимии – взаимодействие между ними. Проявляется оно в увеличении (синергизм) или снижении (антагонизм) потребности растений в других элементах. Разработана инновационная методика, учитывающая взаимодействие между питательными веществами. Используя

ее, можно определять состав баковой смеси для листовых подкормок с/х культур (Гуреев И.И., 2015).

Антагонистические эффекты чаще всего реализуются так: макрокомпонент может ингибировать поглощение микроэлемента, или, наоборот, микроэлемент ингибирует поглощение макрокомпонента. Эти реакции наблюдаются часто для фосфатов. Медь является антагонистом для кадмия, алюминия, молибдена, марганца, кобальт – антагонист для марганца и железа, железо – антагонист для меди, цинка, кремния, хрома, молибдена, марганца, кобальта и синергист для лития. У кальция антагонизм с кобальтом и железом и синергизм с медью. У фосфора антагонизм с медью и железом. Взаимодействия между микроэлементами также могут быть то антагонистическими, то синергическими. Наибольшее число антагонистических реакций наблюдалось для железа, марганца, меди и цинка (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Токсическое действие одного какого-либо микроэлемента часто проявляется в том, что он снижает поступление других микроэлементов и вызывает явления недостаточности (применение медного купороса на торфах под кукурузу может вызвать хлороз, связанный с недостатком железа). Внесение медного купороса на почвах, богатых марганцем, улучшало состояние растений, страдающих от избытка этого микроэлемента. Причина снижения поступления железа и марганца в растения под влиянием медного купороса в высоком окислительном потенциале медных солей и действии меди как окислительного катализатора, способного переводить марганец и железо в более окисленные, мало растворимые формы (Островская Л.К., 1961).

Часто наблюдается взаимодействие Cu и Zn. Из-за конкуренции происходит ингибирование поглощения другого элемента корневой системой. Антагонизм Cu и Fe проявляется как Cu-индуцированный хлороз. Взаимодействие Cu и Cd при поступлении этих элементов в корневую систему

может быть как антагонистическим, так и синергическим. Антагонизм Cu и Al ведет к ослаблению поступления Cu в корневую систему при токсичных уровнях Al, особенно в кислых почвах.

Наиболее сильно в питании растений взаимодействуют Cu и N. Их концентрации сильно коррелируют, что связано с образованием прочных комплексов Cu с протеинами. Антагонизм между Cu и P существует в корневой среде, поскольку фосфаты обладают способностью к адсорбции Cu. Карбонаты Ca способны осаждать Cu (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Избыток тяжелых металлов (Mn, Ni, Co) вызывает снижение поглощения и передвижения Fe в растениях. Также известно, что высокий уровень Fe в почвах приводит к снижению поглощения других микроэлементов. Взаимодействие Fe и P отмечается образованием $FePO_4 \cdot 2H_2O$. P мешает поглощению и переносу Fe в растениях (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Изучалось сравнительное действие неорганических солей микроэлементов (цинк, медь, молибден, кобальт) и их комплексонатов (хелатов) на корнеплодах. Микроэлементы вносились по перепашку предыдущей культуры (капусты). И после сбора урожая был определен минеральный состав корнеплодов моркови и свеклы на содержание микроэлементов. Смесь солей снизила в корнеплодах моркови содержание кремния на 3,4%, меди на 0,9%, но увеличила уровень бора на 3,1%, цинка на 44,9%, молибдена на 15,3%, кобальта на 57,6%. Хелаты снизили уровень кремния на 2,2%, повысили уровень бора на 7,6%, меди на 4,9%, цинка на 48,9%, молибдена на 30,5%, кобальта на 90,9% относительно контроля.

Анализ корнеплодов свеклы столовой показал, что неорганические соли микроэлементов не изменили уровень бора, снизили медь на 1,8%, увеличили содержание кремния на 4,1%, цинка на 20,8%, молибдена на 17,7%, кобальта на 13,6%. Хелаты повысили уровень кремния на 5,7%, бора на 4,3%, меди на 0,8%, цинка на 34%, молибдена на 55,1%, кобальта на 37% относительно

контроля (Петриченко В.Н., Туркина О.С., 2013).

Смит и Спект (Smith P.F., Specht A.W., 1953) констатировали, что высокое содержание меди (10 мг/л) приводит к уменьшению содержания железа в листьях апельсина. По сравнению с цинком и марганцем медь оказывала более сильное влияние на поступление железа. При повышенной меди также снижалось содержание цинка и марганца во всех органах растений, но повышенные дозы этих двух микроэлементов не влияли на поступление меди.

Щербаков А.П. (1957) наблюдал антагонистическое действие меди, цинка и марганца на поступление железа у гречихи в песчаных культурах. При совместном внесении этих микроэлементов они снимали отрицательное действие высоких доз железа и тормозили поступление этого элемента в семена.

Наряду с действием меди на поглощение растениями железа наблюдается и обратный эффект – смягчение железом токсичности меди. Это явление обнаружили Школьник М.Я. и Макарова Н.А. (1950). В их опытах с подсолнечником и льном в водных культурах внесение железа снимало токсическое действие меди.

Изучение взаимовлияния минеральных веществ показало, что поглощение культурами одного элемента с увеличением концентрации другого в субстрате возрастает до тех пор, пока концентрация последнего в субстрате не достигает оптимума, а затем начинает снижаться, т.е. синергическое действие элементов переходит в антагонистическое. С увеличением концентрации элемента в инертном субстрате повышается содержание его в растениях; отклонение концентрации одного элемента на 30-100 % от оптимального его содержания в субстрате ведёт к изменению в поглощении растениями других элементов питания, при этом увеличение недостаточной концентрации способствует поглощению других элементов (синергизм), а создание избытка препятствует (антагонизм). Концентрация

элемента, находящегося в избытке, в растениях значительно возрастает (Ринькис Г.Я., 1975).

С повышением уровня меди в семенах от низкого (менее 2 мг/кг) до среднего (4 – 6 мг/кг) усиливается рост корней и надземных органов выращиваемых из них растений. По мере повышения уровня меди в семенах усиливается поглощение её растениями, выращиваемыми из данных семян, что объясняется увеличением адсорбирующей поверхности корней. Повышение уровня меди в семенах сопровождается ингибированием усвоения цинка корнями растений за счёт избирательного снижения их поглотительной активности по отношению к данному микроэлементу (Озолия Г.Р., Заринь В.Э., Лапиня Л.П., 1975).

Внесение микроэлементов в целях повышения урожая растений в большинстве случаев приводит к увеличению их концентрации в тканях растений. Под влиянием интенсивного удобрения кобальтом его концентрация в семенах фасоли возрастает в 13-75 раз. Содержание меди в семенах после удобрения этим элементом увеличилось в 1,2 – 1,5 раза по сравнению с контролем. Удобрение растений медью повысило содержание этого элемента в зародышах в большей мере (в 1,5 раза), чем в семядолях (в 1,2 -1,3 раза по сравнению с контролем). В результате удобрений кобальтом содержание его в зародышах и оболочках семян увеличилось в меньшей мере, чем в семядолях, - в 15 и 25 раз по сравнению с контролем. Можно предположить, что в первую очередь микроэлементами насыщаются ткани зародыша. Если элемент в семена поступает в больших количествах (Mo, Co), то усиливается его накопление в семядолях. Возможно, что различия между содержанием элементов в семядолях и зародышах могут служить критерием при определении степени насыщения семян тем или другим микроэлементом. Внесение элементов (Cu, Mo, Co, Ni) существенно не влияло на содержание цинка, марганца и железа в семенах фасоли (Озолия Г.Р., Заринь В.Э., 1975).

При повышении дозы железа в субстрате с 5 до 50 мг/кг песка его

концентрация в листьях увеличивается со 158 до 250 мг/кг. Возрастающие дозы марганца при всех уровнях железа в среде способствуют повышенному накоплению железа. Повышенные дозы железа уменьшают концентрацию молибдена и цинка – наблюдается проявление антагонизма между железом и молибденом, а так же между цинком и железом в поступлении этих элементов в растения салата. Постепенное увеличение доз марганца в субстрате на нормальном фоне железа уменьшает концентрацию кальция в салате, в то же время на повышенных фонах железа она не изменяется. На нормальном фоне железа установлена наименьшая концентрация кальция (Берзиня А.Я., 1975).

Уровень изменений концентрации микроэлементов в растениях зависел от способа внесения удобрений и был максимальным при внесении последних в почву, менее высоким – при предпосевной обработке семян и минимальным – при опрыскивании растений (Панасин В.И., 2000).

Токсичность цинка и взаимодействие Zn-Fe изучались на кукурузе (*Zea mays* L.) в гидропонной культуре. Высокий уровень Zn значительно уменьшал массу корней и побегов; увеличение Fe восстанавливало нормальный рост. Корреляционный анализ содержания Zn и Fe в корнях и листьях показал, что Zn может влиять на транслокацию Fe; однако токсичность Zn не была связана с уменьшением содержания Fe в листьях. Fe, по-видимому, замедляет как поглощение, так и транслокацию Zn (Rozen J.A., Pike C.S., Golden M.L., 1977).

Дефицит железа в растениях возникает при избытке в кислой почве марганца, в слабокислой или нейтральной почве – меди, цинка или фосфора. На снабжение растений медью влияют железо, молибден и кадмий. Явления синергизма и антагонизма непостоянны и зависят от степени отклонения концентраций взаимодействующих элементов от оптимальной для возделываемой культуры (Володько И.К., 1983).

Можно выделить общие закономерности во влиянии микроэлементов на солеустойчивость растений. Так, медь и железо повышают солеустойчивость ячменя. Медь и кобальт благоприятно действуют на развитие хлопчатника в

условиях засоления. Одна из причин положительного действия микроэлементов – это способность препятствовать поступлению хлор-иона в ткани растений. В случае поглощения засоляющих ионов микроэлементы переводят их в растении в нетоксичную форму. Путем повышения содержания гидрофильных коллоидов (белковых соединений) микроэлементы увеличивают содержание коллоидно-связанной воды, которая участвует в устойчивости протоплазмы против высоких концентраций солей. Они способствуют накоплению в тканях сахаров, защитная роль которых связана со стабилизацией коллоидов плазмы (Володько И.К., 1983).

Изучение влияния различных доз металлов меди и железа в питательной среде гриба *Aspergillus niger* и хлореллы показало, что повышенные дозы железа снижают токсичность меди, что подтверждает антагонизм этих металлов. Явление антагонизма зависит от реакции среды, наибольший эффект замечен при рН 6-7, в кислой среде антагонизм железа и меди значительно снижается (Упитис В.В., Пакалн Д.С., 1963).

1.5 Влияние недостатка микроэлементов железа, меди и кобальта на сельскохозяйственные растения

При недостатке меди в почве в растениях нарушается обмен веществ и весь ход физиологических процессов. Об этом можно судить по характерным внешним признакам заболевания растений. При достаточном количестве меди в питательной среде верхние молодые листья растений богаче медью, чем нижние, более старые. Но если меди поступает из почвы недостаточно, то из старых листьев она слабо передвигается к молодым растущим тканям, поэтому новые листья разворачиваются слабо, верхушка их становится хлоротичной и отмирает. При сильном медном голодании злаки приостанавливаются в росте, кустятся и, не образовав стеблей, погибают (Яковлева В.В., 1960).

Несмотря на то, что железо является одним из самых распространенных элементов, встречающихся во всех почвах, могут создаваться условия, при которых растения испытывают его недостаток. На карбонатных и других щелочных почвах, в первую очередь легких по механическому составу (песчаных и супесчаных), а также на сильно известкованных почвах встречается заболевание растений, связанное с недостатком усвояемого железа. Так как железо необходимо для образования хлорофилла, при недостатке этого элемента у растений развивается ярко выраженный хлороз листьев. Это заболевание встречается главным образом на плодовых деревьях, винограде, плодово-ягодных кустарниках, картофеле, капусте. Проявляется оно в побледнении листьев без отмирания тканей, иногда листья совершенно белеют, а иногда на них образуется пятнистый рисунок. Внесение в почву растворимых солей железа не дает положительного результата, так как железо быстро переходит в недоступное для растений состояние (Яковлева В.В., 1960).

Болезнь растений при нехватке меди настолько широко известна и распространена, что имеет несколько названий: «белая чума», «болезнь верещатников», «болезнь обработки». Симптомы ее таковы: светло-зеленая окраска растений, напоминающая ту окраску, которая возникает при недостатке азота, хотя содержание нитратов в почве нормальное. От медной недостаточности болеют также лен, конопля, свекла, горчица, горох, вика, люпин, табак, ягодные (смородина, земляника), овощные и другие культуры. Исключение составляет капуста, которая почти не реагирует на внесение меди (Кабанов Ф. И., 1977). При недостатке меди растения хуже усваивают азот почвы, особенно нитраты, замедляется синтез белка; высокие дозы азота усиливают симптомы медной недостаточности у растений (Чурбанов В.М., 1976).

У зерновых культур при недостатке меди не развивается совсем или слабо развивается колос, вследствие чего урожаи зерна без меди чрезвычайно

снижены. Медь принимает участие в окислительных процессах, протекающих в клетках растений, входит в состав ферментов оксидаз: полифенолоксидазы, лакказы, аскорбиноксидазы. Ряд ферментов, как, например, аскорбиноксидаза, содержит 0,15-0,25% меди. Медь активизирует действие витаминов группы В и входит в состав этих витаминов, влияет на углеводный и белковый обмен растений. Медьсодержащий фермент – полифенолоксидаза – находится в хлоропластах растений; активная деятельность этого фермента при недостатке меди невозможна. Установлено, что медь увеличивает интенсивность дыхания растений, а также количество углеводов в растении (Пейве Я.В., 1954).

Наиболее яркий признак недостатка меди — хлороз листьев. Особенно чувствительны к этому элементу злаковые. При медном голодании злаки приостанавливают рост, куствуются, кончики их листьев белеют и подсыхают. Все растение приобретает светло-зеленую окраску, колошение задерживается, а при сильном медном голодании колоса не образуется. Заболевания растений от недостатка меди наиболее часто распространено на торфяниках и осушенных болотах, поэтому эту болезнь называют «болезнью освоения» или «болезнью обработки» (Яковлева В.В., Данилова Т.А., 1965).

Внешние признаки медного голодания растений наблюдаются чаще всего на малозольных торфянистых почвах низинного типа, а также на железисто-карбонатных и карбонатных торфянистых почвах. Признаки медной недостаточности определяются степенью медного голодания. Медное голодание является причиной известного заболевания злаков и других растений, наблюдающегося на осушенных торфянисто-болотных почвах Белоруссии, Московской, Кировской, Смоленской областей, Дании, Голландии, Швеции, Польше, США и др. Это «болезнь обработки», «белая чума», «болезнь верещатников». На зерновых культурах болезнь начинается с внезапного побеления и засыхания кончиков листовой пластинки. При сильной недостаточности признаки появляются на растениях через 4-6, а иногда 8 недель после появления всходов (в зависимости от

метеорологических условий года). При сухой и теплой погоде признаки проявляются раньше и резче, а при холодной и дождливой – позже и слабее. Заболевшие растения имеют светло-зеленую окраску, как при недостатке азота. Отдельные растения выбрасывают колосья, однако большая часть растений остается зеленоватой до осени. Урожай зерна в таких случаях или отсутствует, или очень низкий, а зерна – щуплые.

Листья заболевших овощных растений теряют тургор и становятся хлоротичными. У томатов отмечено замедление роста, слабое развитие корней, отсутствие образования цветков. Листья салата приобретают уродливую форму, отличаются слабым ростом и появлением беловатой окраски. У лука отмечается рыхлое строение луковиц и образование ненормально тонкой чешуи светло-желтого цвета. Рост и развитие растений задерживаются. Признаки заболевших растений от медной недостаточности отмечены и у ягодных культур – смородины и земляники, а также у табака (Каталымов М.В., 1965).

По данным ученых Республики Татарстан (Гайсин И.А., Сагитова Р.Н., Хабибуллин Р.Р., 2010) низкое содержание в почве важнейших микроэлементов – молибден, цинк, медь, кобальт – приводит к меньшему выходу условно-протеино-кормовых единиц (УПКЕ). Если на контроле использование 1 кг NPK приводит к получению 5,7-7,9 кг УПКЕ, то применение микроэлементов увеличило УПКЕ до 10,0-11,1. На светло-серых лесных почвах с низким содержанием подвижных форм микроэлементов, в том числе меди и кобальта, было эффективно повышение данных элементов до уровня для меди – на 2,24 мг/кг, кобальта – на 0,86 мг/кг.

На недостаток соединений меди растение реагирует весьма остро. На листьях многих растений появляются белые пятна, у зерновых культур плохо развивается или не развивается вовсе колос (Добролюбский О.К., 1956).

Недостаточная обеспеченность подвижными формами железа на карбонатных почвах приводит к функциональному заболеванию яблони,

груши, черешни, винограда, промышленной розы и хмеля карбонатным хлорозом. При этом нарушается нормальное соотношение органических веществ и зольных элементов в тканях листьев в результате обеднения клеток органическими веществами, в частности белками; наблюдаются и другие нарушения в азотном обмене - накопление аминокислот и амидов. Известковый хлороз может вызываться и высокими дозами азотных удобрений. Железо в комплексе с диэтилентриаминпентауксусной кислотой образует соединения, которые при внесении в почву или при внекорневой подкормке способствуют ликвидации этой болезни со значительным экономическим эффектом (Власюк П.А., 1975).

Симптомы недостаточности микроэлементов: для меди – вилт, меланизм, белые скрученные макушки, ослабление образования метелок, для железа – междужилковый хлороз молодых органов.

Дефициту кобальта способствуют следующие факторы: много органического вещества, сильное увлажнение, свободный карбонат кальция, много железа и марганца, страдают от недостатка бобовые. Для меди – это избыточное увлажнение, много азота, фосфора, цинка, свободный карбонат кальция. Страдают от недостатка злаки, бобовые, цитрусовые. Для железа – это щелочные почвы, много органического вещества при свободном карбонате кальция, плохой дренаж, предельное увлажнение, много фосфора, марганца, гидрокарбоната. Страдают от недостатка цитрусовые, груши, помидоры.

Железистая недостаточность влияет на физиологические процессы, что отражается в ослаблении роста растений и снижении урожайности. Наиболее типичный симптом – междужилковый хлороз молодых листьев (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Наиболее чувствительными к болезни медной недостаточности являются злаки – ячмень, яровая и озимая пшеница, овес, кукуруза, при этом они не выколашиваются или погибают. Также отзывчивы на медь корнеплоды (сахарная и кормовая свекла, морковь), масличные и зернобобовые культуры

(подсолнечник, горчица белая, рапс, фасоль, горох), травы на семена (Островская Л.К., 1961).

Было замечено, что у хлорозных растений содержание железа, не меньше, а иногда и больше, чем в листьях нормальных растений. Поэтому было введено понятие «активного» и «неактивного» железа. При поступлении железа в ткани происходит «инактивирование» его по разным причинам: осаждение при подщелачивании клеточного сока, взаимодействие с фосфатами, окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} марганцевыми или кобальтовыми соединениями с более высоким ОВП (Островская Л.К., 1961).

Количество коллоидального железа в листьях и побегах хлорозных растений гораздо выше, чем в тех же частях нормальных растений. Замечено определенное увеличение водорастворимого железа в проводящих пучках хлорозных побегов к концу вегетации (Островская Л.К., Зайко С.И., 1967).

1.6 Влияние микроудобрений, содержащих железо, медь и кобальт, на урожайность сельскохозяйственных культур и качество растениеводческой продукции

Микроудобрения применяют с учётом специфических потребностей культур в микроэлементах и почвенных особенностях (Упитис В.В., 1975; Эффективность микроэлементов и ростовых веществ на сортоучастках, 1967).

Имеется ряд данных, согласно которым применение меди на торфяных почвах в 2—3 раза повышает урожай пшеницы, ячменя, проса, овса. Медные удобрения повышают качество урожая: увеличивается белок в зерне злаков, повышается сахаристость сахарной свеклы, а также содержание витамина С и каротина в овощных растениях и травах, значительно улучшается качество волокна конопли (Яковлева В.В., 1960).

Положительно действует кобальт на урожай льна, ячменя, озимой ржи, репы, столовой свеклы, горчицы, фасоли при посеве их на известкованных

дерново-подзолистых почвах. Внекорневая подкормка кобальтом сахарной свеклы на черноземных почвах повышает ее урожай и сахаристость. При внесении 300 г сернокислого кобальта на гектар вес ягод винограда увеличивается на 35%, сахаристость повышается на 14%, а кислотность снижается на 10%. Хорошие результаты были получены и при внекорневой подкормке винограда. Добавление 0,005%-ного раствора сернокислого кобальта к бордосской жидкости при опрыскивании увеличило вес ягод на 30%, сахаристость на 26% и понизило кислотность на 10%.

Применение кобальта в качестве удобрения особенно важно для обогащения этим микроэлементом кормовых растений. Поедая корма, не содержащие кобальта, животные снижают продуктивность и очень часто заболевают так называемой сухоткой, или акаобальтозом. Эта болезнь нередко приводит животных к гибели (Яковлева В.В., 1960).

Опрыскивание растений растворами железного купороса (5 г на ведро, или 0,05%-ный раствор) с добавлением 15 г (0,15%) гашеной извести также мало эффективно, так как действие внекорневой подкормки железом кратковременно и ее приходится повторять несколько раз в течение вегетационного периода. В последние годы большой эффект в таких случаях получают от внесения нового вида удобрений - так называемых хелатов. Хелаты — это сложные органические соединения, включающие в себя железо (а также другие микроэлементы). Железо, внесенное в виде хелатов на карбонатных почвах, остается в доступном для растений виде и быстро излечивает заболевание хлорозом (Яковлева В.В., 1960).

По некоторым данным комплексоны МЭ эффективнее их солей, так, их использование увеличило выход масла подсолнечника почти на 5 ц/га. В опытах с картофелем обработка клубней хелатами повышала урожай на 32 ц/га. Комплексоны металлов особенно перспективны с применением пленкообразователей для закрепления на семенах протравителей, МЭ и стимуляторов. Опыты ВНИИ кукурузы показали, что включение

комплексонатов МЭ в пленкообразующий протравитель семян снижает их пораженность так же, как и проростков кукурузы - плесенью, на 56-71% (Сургучева М.П., Киреева Л.Ю., Благовещенская З.К., 1993).

Применение медных удобрений повышает устойчивость растений к неблагоприятным условиям ОС и грибным заболеваниям (фитофтора у картофеля и томатов, головня и ржавчина – у злаковых) (Чурбанов В.М., 1976).

Предпосевная обработка семян солями меди и марганца способствует более интенсивному росту растений кукурузы в высоту. Растения из семян, обработанных перед посевом микроэлементами, отличаются большим содержанием зеленых пигментов. Медь и марганец способствуют большому накоплению белка в листьях кукурузы. Предпосевная обработка семян микроэлементами способствует повышению урожая зерна, увеличению веса 1000 зерен и ускоряет вызревание початков (Шевчук Н.В., 1966).

Погодные условия оказывают большое влияние на накопление сырого белка и содержание в нем триптофана. Предпосевная обработка семян растворами солей микроэлементов Мо, Мп, Со, Zn на содержание триптофана практически не влияет. На оподзоленных черноземах данные микроэлементы способствуют повышению урожая зерна на 5-26%. Для применения в условиях производства можно рекомендовать молибден и кобальт (Климов М.Г., Климова Л.И., 1966).

Молибден и кобальт при внесении их в почву повышают микробиологическую активность, усиливая нитрификацию и разложение органических веществ, если судить по количеству образующейся углекислоты в почве (Акентьева Л.И., 1966).

В более засушливые годы активность окислительно-восстановительных ферментов снижается, а количество хлорофиллов, каротиноидов и аскорбиновой кислоты, а также сухих веществ в стеблях картофеля возрастает. Совершенно противоположное явление наблюдалось в

переувлажненные годы. Большинство элементов, внесенных отдельно, дали положительные результаты, а такие, как медь, кобальт, стронций, магний, по сравнению с контролем дали довольно высокий прирост урожая. По мнению исследователей, прирост урожая в этих вариантах имел место не столько благодаря непосредственному физиологическому влиянию на растения картофеля микроэлементов, сколько благодаря влиянию последних на поражаемость культуры фитофторой и другими грибными заболеваниями, что является главной причиной снижения урожайности (Лапа В.Г., Романчук П.С., 1966).

Медные удобрения повышают урожай и качество трав на пастбищах, при этом улучшается поедаемость трав и повышается количество бобовых в травостое. В условиях Латвии притные огарки в дозе 5 ц/га дают дополнительно 8,7-11,1 ц сена на 1 га. Урожай сена овсяницы в опытах без внесения меди 27 ц/га, а при внесении медного купороса – 40 ц/га. (Пейве Я.В., 1954). Медь повышала урожай льносемена на 90 кг/га и льноволокна на 65 кг/га. Качество волокна при этом улучшилось. При внесении медных удобрений лен, как техническую культуру, вполне возможно возделывать и на болотных почвах (Пейве Я.В., 1954).

Опыты с медными удобрениями в Башкирии на карбонатных почвах показали, что медь способствовала повышению урожая зеленой массы кукурузы на 14-40 ц, а зерна в початках – на 7-8 ц с 1 га. Медные удобрения увеличивали также урожай льна и конопли, особенно на болотных и заболоченных почвах. В этих условиях применение меди на фоне полного минерального удобрения поднимало урожай семян льна на 0,9 ц, а волокна на 0,65 ц с 1 га. Наряду с повышением урожая медные удобрения улучшают и его качество: увеличивается крахмалистость клубней картофеля, сахаристость корней сахарной свеклы, содержание белка в зерне злаковых культур, витаминов в овощах, каротина в корнях моркови. Улучшается также качество волокна льна и конопли (Яковлева В.В., Данилова Т.А., 1965).

На дерново-подзолистых почвах Предуралья внесение кобальта повысило урожай семян льна на 0,6-1,5 ц, а соломки – на 2,7-5,3 ц с 1 га. Отмечено положительное действие кобальта и на урожай конопли на торфяно-болотных почвах (+ 4 ц с 1 га). Применение кобальта под сахарную свеклу на чернозёмных, дерново-подзолистых и болотных почвах низинного типа увеличивало урожай корнеплодов и их сахаристость. Добавление сернокислого кобальта в бордосскую жидкость при опрыскивании винограда увеличило вес ягод на 30%, одновременно повысив в них содержание сахара. Применение кобальта повышало урожай некоторых овощных культур: огурцов, помидоров, лука, цветной капусты и салата (Яковлева В.В., Данилова Т.А., 1965).

Наиболее чувствительными к недостатку меди в почве и наиболее отзывчивыми на внесение медных удобрений являются яровая и озимая пшеница, ячмень, овес (белые сорта), тимофеевка, канатник; хорошо отзываются на медь также просо, подсолнечник, горчица, горох, фасоль, махорка, сахарная и кормовая свекла, турнепс и некоторые другие культуры. Слабо реагируют на внесение меди черные сорта овса, озимая и яровая рожь, картофель и капуста. Наряду с увеличением урожайности растений отмечается также значительное улучшение качества урожая – повышение качества волокна конопли и канатника, сахаристости сахарной свеклы, содержания жира в семенах масличных и т. д. Овощные культуры существенно отличаются между собой по отзывчивости на медные удобрения. Наиболее высокая отзывчивость отмечена для салата, шпината, лука, укропа и фасоли; несколько менее отзывчивы морковь, столовая свекла, редис, цветная капуста. Средне и слабо отзывчивы кочанная капуста, пастернак и сельдерей (Каталымов М.В., 1965).

Обработка семян яровой пшеницы гуминовым удобрением совместно с хелатным комплексом микроудобрений (АКВАМИКС) была более эффективной и экономически выгодной по сравнению с обработкой этими

удобрениями посевов и совместным удобрением семян и посевов (Виноградова В.С., Мартынцева А.А., Казарин С.Н., 2015).

Дефицит МЭ усиляется при известковании и избытке фосфора, что переводит МЭ в недоступную форму. Полевые опыты с яровым ячменем, озимой и яровой пшеницей свидетельствуют о достоверном положительном влиянии совместного применения микроэлементов и гуминовых препаратов на урожай, массу 1000 зерен и содержание в зерне белка. Положительный эффект был более выражен при неблагоприятных погодных условиях – повышенных температурах и недостатке влаги в почве – в 2010 году (Гармаш Н.Ю., Гармаш Г.А., Берестов А.В., 2011).

По данным Карвацкого В.А. (1975) обогащение суперфосфата микроэлементами повышает урожай сахарной свеклы на 11-14%, сахаристость корнеплодов на 0,3-0,6% и сбор сахара с 1 га на 10-14 ц/га. По данным Кузюра Н.К. (1975) внесение микроэлементов, в том числе и кобальта, не отразилось на урожайности люпина, что автор связывает с достаточным их содержанием в почве или с биологическими и сортовыми особенностями люпина.

Внесение в почву сернокислого кобальта (1 кг/га) способствовало повышению в листьях хмеля азота и калия, но снижало содержание фосфора, также отмечалось повышение урожайности шишек хмеля в среднем за 3 года на 8,8% или на 1,48 ц/га (Наливайко Г.С., Прочаев В.П., 1975).

В опытах Люковой Л.А. (1965) изучалось сравнительное действие смеси микроэлементов на продуктивность кукурузы. Под влиянием цинка, бора и меди вес початка увеличился на 19% по сравнению с контролем. Также наблюдалось повышение во всех органах растений содержания никотиновой кислоты (витамина РР) и витамина В6, в том числе и в зерне после уборки урожая.

Изучалось влияние микроэлементов на биохимические особенности растений, в частности на содержание хлорофилла, аскорбиновой кислоты,

белкового азота и сухого вещества в листьях кукурузы. Микроудобрения вносили в лунки при посеве кукурузы из расчета: сернокислой меди - 4 кг/га и сернокислого кобальта-2 кг/га. Медь привела к повышению хлорофилла в листьях кукурузы, аскорбиновой кислоты, белкового азота по всем фазам вегетации, кобальт привел к снижению уровня хлорофилла в листьях, но увеличил белковый азот и аскорбиновую кислоту (Охрименко М.Ф., 1965).

По данным Гедзь С.М. (1965) сернокислая медь повышает в листьях картофеля уровень связанной воды на 12,2%, что говорит о повышении связи воды с коллоидами протоплазмы. Количество связанной воды в организме растений зависит от гидрофильности коллоидов листьев растений, медь увеличила степень гидратации коллоидов на 13%. Также медь увеличила активность каталазы в листьях и стеблях на 19,3%, и активность пероксидазы на 21,7%, в корнях активность данных ферментов практически не изменилась. Другая зависимость наблюдалась при изучении активности полифенолоксидазы: она увеличилась в корнях картофеля на 10,2%, а в стебле и листьях – только на 4,5%. В корнях также увеличился уровень аскорбиновой кислоты под влиянием меди на 19,0%, в надземных органах остался без изменений. Урожайность картофеля при использовании меди увеличилась на 9-20 ц/га или на 6-11% в зависимости от хозяйства, также увеличилось содержание золы на 6% и крахмала – на 1,7 ц/га.

Изучалось влияние микроэлементов (сернокислая медь - 4 кг/га) на активность окислительно-восстановительных ферментов в картофельном растении. Медь вносили в почву поверхностно вразброс в виде чистых солей. К концу вегетации медь привела к повышению активности фермента каталазы на 135%, пероксидазы на 14%, полифенолоксидазы – на 50% по сравнению с контролем. Содержание аскорбиновой кислоты увеличилось на 35%, хлорофилла в начале цветения – на 17-39%, каротина – на 8-53%, в зависимости от года исследований, урожайность увеличилась незначительно (+3,8%), как и содержание крахмала (Гирко П.А., Репетун С.И., 1965).

Микроэлементы способны повышать низкую полевую всхожесть сахарной свеклы. Слабый раствор (0,01%) сернокислой меди повышает всхожесть на 6%. Семена, замоченные в растворе меди, имели большую интенсивность дыхания через 48 часов после намачивания (+16,4%) и в стадии проростков (+14,8%), так же медь привела к повышению в проростках свеклы активности каталазы на 21,3% и пероксидазы на 50%. Предпосевное намачивание семян сахарной свеклы медью увеличило продуктивность фотосинтеза на 28,8%, содержание хлорофилла в листьях – на 26,8%, урожайность корнеплодов на 4,6% или 14 ц/га, а содержание сахара – на 0,5% (Сербин С.С., 1965).

Микроэлементы под горох вносили в виде их солей, смешанных с тальком и опудривали перед посевом из расчета 50 г д.в. на 1 ц семян. Кобальт способствовал увеличению высоты растений в фазе плодообразования на 16,7 см, увеличил число клубеньков на 1 растение на 40 шт, медь – на 56 шт, медь также увеличила содержание хлорофилла в листьях на 0,06%, медь и кобальт повысили содержание витамина С в листьях на 20 мг%. Кобальт увеличил активность фермента каталазы в листьях в начале вегетации на 28%, увеличил урожайность зерна гороха на 6,1 ц/га, содержание белка в зерне – на 5,4%. Медь увеличила урожайность зерна на 6,3 ц/га, белок – на 3,7% по сравнению с контролем. Под картофель в каждую лунку вносили по 0,05 г д.в. сухих солей. Медь ускорила всходы картофеля на 4 дня, кобальт – на 1 день. Урожайность клубней была максимальной также с медью – прибавка на 87 ц/га или 33,8%, крахмал увеличился на 2,33%. Кобальт снизил урожайность картофеля и не изменил содержание крахмала (Шкварчук Н.М., Сапатый С.Е., 1965). Опудривание семян томатов перед посевом солями меди привело к ускорению созревания плодов на 7-10 дней, повышению урожайности на 4,4-5,5%, повышению витамина С в плодах – на 25-48%. Предпосевное опудривание семян поздней капусты показало, что медь повышает урожайность на 6,7%, а содержание витамина С – в 4 раза (Сапатый С.Е.,

Савицкая О.А., Сорочан З.И., 1965).

Микроудобрения оказывают некоторое влияние на продолжительность отдельных межфазных периодов развития гороха. В период " посев-всходы" они несколько ускорили появление всходов (на один-два дня). Так, если на контроле появилось 94% растений, то в варианте с медью-100%. Урожайность зерна практически не изменилась под влиянием меди, но увеличилось содержание белка на 2,7% и каротина в зеленой массе на 2,8 мг/кг (Денисьевский В.С., Навроцкая В.Ф., 1965).

Изучалось влияние сернокислых солей железа и меди на томаты. Количество больных плодов уменьшилось в 2-3 раза от действия микроэлементов. Железо, увеличив в целом урожайность растений, не повысило их стойкости к неинфекционному (бактериальному) заболеванию - вершинной гнили плодов, в отличие от меди. Меньше страдали растения, обработанные микроэлементами и от вирусных болезней. Медь вдвое снизила процент растений, больных мозаикой и нитчатостью по сравнению с контролем. Среди растений, обработанных железом, почти не было больных хлорозом, у многих контрольных растений признаки хлороза были выражены очень ярко. Содержание аскорбиновой кислоты значительно выше в плодах, собранных с обработанных микроэлементами растений. Если у контрольных плодов количество витамина С равнялось 0,86 и 11,84 мг% на 100 г сырого вещества, под влиянием меди оно увеличилось до 12,86 и 15,86 мг% (Сухарева И.Х., 1965).

По данным Бузовер Ф.Я. и Ваганова А.П. (1965) замачивание корнеплодов сахарной свеклы с солями микроэлементов способствовало повышению урожайности семян свеклы с медью на 32%, с кобальтом – на 19%. Изучалось влияние предпосевного замачивания семян кукурузы в 0,002% растворе сернокислого кобальта и 0,005% растворе сернокислой меди. Кобальт способствовал повышению высоты растений на 4,8%, урожайности зерна кукурузы на 5,1 ц/га или 10%, но снизил вес 1 початка на 6,2%. Медь

привела к повышению высоты растений на 5,9%, урожайности зерна на 2,1 ц/га или 4% (Издрик В.М., 1965).

Морозоустойчивость растений тесно связана с прекращением роста и переходам растений в состоянии зимнего покоя, который у лимона выражен очень слабо. Следует отметить, что применение микроэлементов, в том числе меди, при выращивании лимонного дерева вызывает запаздывание массовой вегетации, а затем усиливает интенсивность ростовых процессов. Осенний рост настолько активизируется, что его приостановка становится возможным только искусственно-обрезкой буйно растущих побегов. Однократное внекорневое внесение меди повышает синтез витамина С на 12,4% (Пачулия К.Ф., 1965).

Внесение кобальта при посадке винограда в междурядья привело к повышению плодоносящих побегов до 10%, соцветий – до 30%, также заметно улучшилось оплодотворение винограда. Установлено повышение активности каталазы на 15-58% в зависимости от дозы удобрения, пероксидазы в 2-4 раза, полифенолоксидазы на 20-80% выше контроля. Увеличилось содержание хлорофилла в 1,5-2 раза, интенсивность фотосинтеза на 8-20%, и, как следствие, содержание углеводов в виноградных побегах на 5,8-17,8%. Урожайность винограда увеличилась максимально до 19,1% при низких дозах 0,5-1 кг/га, высокие дозы 3-4 кг/га оказались токсичными (Колесник Л.В., 1965).

Изучалось использование сульфата меди в интенсивной технологии возделывания озимой пшеницы Мироновская 808. Медь использовали в обработке семян в дозе CuSO_4 1,0 кг/т и в виде некорневой подкормки 250 г/га. В среднем за 1990 – 1992 гг. урожайность озимой пшеницы на контроле составила 3,61 т/га. Обработка семян сульфатом меди в дозе 1,0 кг/т обеспечила прирост урожайности культуры на 0,17 т/га, а дополнительная некорневая подкормка этим препаратом в фазу полного кущения весной повысила продуктивность культуры до 3,88 т/га (Кудашкин М.И., 2010).

Микроудобрения способствуют увеличению урожайности картофеля на 1,2-16,1% и крахмалистости клубней – на 0,3-1,8% (Каргин И.Ф., Зубарев А.А., Папков А.Н., 2010).

Достаточно эффективны предпосевная обработка семян микроэлементным препаратом Аквамикс и листовые подкормки препаратом Акварин 15, что показано на примере ячменя, оба препарата на основе хелатов микроэлементов (Гуреев И.И., Жердев М.Н., Брежнев А.Л., 2015). При обработке озимой пшеницы в фазе кущения Акварин 5 способствовал повышению урожайности (+0,43 т/га) и улучшению показателей качества зерна (содержание клейковины, индекс деформации клейковины, сила муки, общая хлебопекарная оценка) (Тагиров М.Ш., Фадеева И.Д., Газизов И.Н., 2014). Медьсодержащие хелаты ЖУСС-1 и ЖУСС-2 эффективны при опрыскивании картофеля по вегетации и приводят к повышению урожайности в зависимости от красности обработок на 4,9 т/га или на 26% (Тагиров М.Ш., 2009).

Изучение неорганических солей микроэлементов не теряет актуальности и по сей день. В Дальневосточном ГАУ были изучены оптимальные способы и дозы применения сульфата кобальта на кукурузе: это совместные обработки перед посевом 100 г/т и по вегетации 100 г/га (Фокин С.А., Радикорская В.А., Куркова И.В., Калашников Н.П., 2018).

Медь способствует повышению урожая зерна пшеницы в условиях постоянного дефицита влаги. На торфянистых почвах внесение меди повышает засухоустойчивость с/х культур. Внесение кобальта не оказало такого эффекта. (Володько И.К., 1983).

Медные удобрения значительно увеличивают содержание витамина С в томатах. На контрольном опытном участке помидоры содержали 196,8 мг/кг витамина С, а в опыте с замачиванием семян в 0,025% растворе сульфата меди – 212,6 мг/кг. Также установлено, что медь значительно увеличивает содержание каротина в моркови, с 53,5 мг/кг в контроле до 65,4 мг/кг в опыте

с замачиванием семян.

Кобальт повышает урожай льна (на 150 кг/га), ячменя, озимой ржи, репы, столовой свеклы, горчицы, фасоли при выращивании их на известкованных дерново-подзолистых почвах. Внесение кобальта увеличивало устойчивость льна к ржавчине, повышало содержание жира в семенах. Кобальт повышает урожайность конопли на торфяно-болотных почвах, где собрали в среднем на 400 кг/га больше волокна; повысились также его крепость и номерность. При внесении кобальтовых удобрений масса ягод винограда увеличивалась в среднем на 35%, сахаристость—на 14%, а кислотность снижалась на 10 % (Анспок П.И., 1990).

Применение медных удобрений на серой лесной почве повышало урожайность картофеля до 27 ц/га, кобальтовые удобрения – увеличивали количество сырого белка (Полянская Е.С., 1986).

Медные удобрения приводят к повышению темпов роста яровой пшеницы, накоплению биомассы и повышению урожайности на 12%, клейковины на 5,7%. Кобальт способствовал повышению урожайности на 9%, клейковины – на 1,9% (Титков В.И., Безуглов В.В., Лыскин В.М., 2009).

Сульфат меди при опрыскивании по вегетации (2,6 г/м²) на темно-серых лесных почвах лесостепи повышает урожайность гречихи на 0,31 т/га, массу 1000 семян – на 3,7 г или на 12% по сравнению с контролем (Сорокина Ю.А., 2011).

Сульфат кобальта (0,5% раствор) при инокуляции семян гороха перед закладкой опыта способствовал повышению энергии прорастания, всхожести и массы проростков гороха (Корягин Ю.В., 2009).

Применение микроэлементов на фоне макроудобрений (N30P45K45) повышает урожайность и качество сена естественных лугов, причем микроэлементы и БАВ без фона не показали достоверной разницы с контролем (Беляева Р.А., 2009).

Обработка проса перед посевом микроэлементами приводит к

повышению сбора сухого вещества, для сульфата кобальта на 0,35 т/га, для сульфата меди – на 0,37 т/га (Коконов С.И., Сентемов В.В., 2010).

Предпосевное намачивание семян помидоров в растворах сульфатов меди, кобальта повышает энергию прорастания и усиливает рост растений, активируются ферменты каталаза и пероксидаза, урожай помидоров повышается для меди – на 18,5%, кобальта – на 10,8%, повышается содержание сухих веществ, сахаров и витамина С (Усик Г.Е., Бескровная В.Н., 1969).

Под влиянием меди (8 кг на га) и кобальта (1 кг на га) увеличивается рост растений хлопчатника, количество коробочек (+20-40%) и урожайность на 2,2-2,3 ц/га. Также у хлопчатника под действием микроэлементов на засаленных почвах повышается влагоудерживающая способность листьев до 7% (Мамедов З.И., 1963).

Микроудобрения, в том числе медь и кобальт при предпосевном замачивании семян клевера красного положительно влияли на кустистость растений, увеличили их высоту и площадь листьев, а также урожай зеленой массы (Миронова М.П., Музалева Л.Д., 1963).

Замачивание семян белокочанной капусты в 0,001% растворе меди способствовало повышению урожайности на 164 ц/га, содержание сахаров выросло на 32%, как витамина С – на 2,46 мг% (Савицкая О.А., 1963).

Кобальт сернокислый при совместном внесении с фосфорно-калийным удобрением увеличил урожайность люпина практически в 3 раза, хотя положительный эффект наблюдался и при предпосевном замачивании семян, и при внекорневой подкормке (Андреева Н.М., 1963).

Припосадочное внесение сульфата меди под картофель увеличило урожайность на 17 ц/га, и содержание крахмала на 0,5%, внесение нитрата кобальта – урожайность на 7 ц/га. Внекорневая подкормка медью картофеля увеличила его урожайность на 33 ц/га, а кобальт – на 30 ц/га. Опудривание семян гороха данными солями микроэлементов привело к повышению

урожайности зерна с кобальтом – на 8,5 %, с медью – на 22% (Сапатый С.Е., 1963).

На фоне минерального удобрения лучшие результаты отмечены в вариантах с сернокислой медью – прибавка урожая зерна гороха составила 26,6%, выход кормовых единиц с 1 га увеличился на 7,8 ц и переваримого протеина на 1,2 ц (Медведева В.Т. Панова С.В., 1962).

Внесение в почву микроудобрений повышает количество подвижных форм макро- и микроэлементов в почве и поступление их в растение (Городний Н.М., 1962).

Медь в условиях торфяных почв способствует более активному прохождению физиолого-биохимических процессов в растениях кукурузы и является важным фактором в повышении качества урожая (Гилис М.Б., Радченко Н.П., 1967).

Опудривание семян кукурузы сернокислой медью повышает ее урожайность (+1,5-2,8 ц/га), в том числе в засушливые годы. Также увеличивается биосинтез хлорофилла и каротина. Увеличивается содержание белка (+1%) и крахмала (+8%) (Гнилицкая А.Б., 1967).

Эффективность медных удобрений зависит от уровня обеспеченности растений сахарной свеклы микроэлементами. Увеличивался общий выход сахара с 1 га, усиливалось листообразование и содержание в них пигментов (Альшевский Н.Г., 1967).

Существует определенная связь между макро- и микроэлементами в действии их на урожай растений. Лучшим соотношением при внесении микроэлементов в почву под сахарную свеклу на оподзоленных черноземах можно считать для азота/меди = 1 / 0,03 (Билан А.М., 1967).

1.6.1 Химический состав микроудобрений, распространенных в России и за рубежом

В СССР и РФ основной источник микроэлементов в промышленных масштабах – это минеральные соли, а также отходы химической и металлургической промышленности, иногда микроэлементы добавлялись в макроудобрения. По данным автора различные соединения меди – серноокислая, азотноокислая, хлористая, углекислая и окись – одинаково эффективны при повышении урожая ячменя и пшеницы. Хлорная и уксусноокислая медь – меньше (Островская Л.К., 1961).

В качестве медных удобрений применяют медный купорос, пиритные огарки, а также некоторые отходы промышленности, содержащие медь в доступной для растений форме. Медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) подходит для предпосевной обработки семян и внекорневой подкормки, это кристаллический порошок голубого цвета, содержащий 25 % меди и хорошо растворимый в воде. Для внекорневой подкормки на гектар посева берут 200-300 г медного купороса и растворяют в 300-500 л воды. При предпосевной обработке семян расходуют 50-100 г мелкорастертого медного купороса на 1 ц семян. Опыливают семена совместно с протравителями (Яковлева В.В., Данилова Т.А., 1965).

Медный купорос также вносят в почву в количестве 20—25 кг на гектар, но во многих случаях применяют и более низкие дозы. Чем ближе к растению он внесен, тем лучший эффект. Для внекорневой подкормки используют раствор медного купороса (0,025—0,05%). Для предпосевного намачивания семян применяют более слабые растворы—0,003% (Яковлева В.В., 1960).

Низкопроцентные медные руды, главным образом пиритные огарки, представляют собой отходы химической промышленности при производстве серной кислоты и содержат примерно от 0,35 до 1,5 процента меди, в них есть небольшое количество цинка, кобальта, молибдена и других микроэлементов.

Пиритный огарок – рассыпчатый порошок темного цвета, содержащий 0,3-0,4 % меди. Его вносят в почву в дозе 5-8 ц на гектар один раз в 4-5 лет под зяблевую пахоту. Запасы пиритных огарков огромны и полностью удовлетворяют потребность сельского хозяйства в медных удобрениях. Замечательно то, что содержащие медь удобрения нет надобности вносить ежегодно: они действуют на протяжении четырех-пяти лет (Добролюбский О.К., 1956).

По данным автора, средний химический состав огарков, получающихся при обжиге флотационных колчеданов, характеризуется следующими данными: железа – 46-47 %, меди – 0,3-0,5 %, цинка – 0,2-0,7 %, серебра – 20-30 г/т, золота – 1,5-2 г/т. Кроме того, огарки содержат кобальт, свинец, кадмий, таллий, теллур, индий и ряд других элементов. В качестве медных удобрений могут быть использованы азотнокислая медь, одно- и двуххлористая медь, уксуснокислая и углекислая медь, малахит, окись меди, медные руды – коунрадская, алмалык и некоторые другие. Потребность растений в медных удобрениях полностью удовлетворялась при внесении 300 кг/га пиритного огарка или 10 кг/га сульфата меди (Каталымов М.В., 1965).

Для обработки семян и некорневых подкормок были разработаны технологии получения хелатных форм микроэлементов (сульфат меди и молибдат аммония в липиде моноэтаноламине), комплексные микроудобрения содержат два МЭ (например: Cu-B; Cu-Zn; Cu-Mo; Mn-B; Fe; Mn-Mo и т.д.). Эти составы называются ЖУСС (жидкие удобрительно-стимулирующие составы) (Муртазин М.Г., Хисамеева Ф.А., Сагитова Р.Н., 2006). Препарат ЖУСС-2 (Cu-Mo) на яровой пшенице сорта Приокская увеличивал всхожесть, сохранность растений к уборке, количество продуктивных стеблей на 25 шт/м², массу 1000 семян и урожайность на 0,2 т/га (Гайсин И.А., Муртазин М.Г., 2006). Помимо стимуляции ростовых процессов препараты ЖУСС-2 (Cu-Mo) и ЖУСС-3 (Cu-Zn) обладают сильным фунгицидным действием против плесени, фузариозной и гельминтоспориозной гнилей на семенах

озимой ржи (Хисамеева Ф.А., Асрутдинова Р.А., Сагитова Р.Н., 2006). Также использование препаратов ЖУСС-1 на томатах и картофеле привело к снижению уровня нитратов в продукции (Закиров Э.Ш., Сагитова Р.Н., Гайсин И.А., 2014).

Использование комплексонов и комплексонатов металлов в сельском хозяйстве связано с их способностью обеспечивать лучшую доступность для растений микроэлементов (МЭ). Являясь комплексами с органическими лигандами как синтетическими, так и природными, обладают высокой биологической активностью (Сургучева М.П., Киреева Л.Ю., Благовещенская З.К., 1993).

Как правило, в с/х производстве используют препараты, содержащие комплекс микроэлементов (Fe, Mg, Cu, Zn, Mn, Mo, Co, B и др.) в хелатной форме, которая считается наиболее удобной для усвоения растениями – это Цитовит, Силиплант, ЭкоФус, их рекомендуют применять совместно с регуляторами роста – Циркон и Эпин-Экстра для активации ростовых процессов и противодействия стрессовым факторам (избыток или недостаток влаги, резкие перепады температур и т.п.) (Борисова Т.Г., 2017).

Хелатные формы микроэлементов (комплексонаты) активно изучаются и показывают хорошие результаты, особенно при опрыскивании вегетирующих растений. Так, Микровит – картофельный рН 5,5 (смесь практически всех микроэлементов, в том числе меди и кобальта) повысил урожай картофеля на 5,3 т/га или 13,9% в сравнении с фоном без снижения сухого вещества и крахмала в клубнях (Тучин С.С. Тимошина Н.А., 2010). По данным других ученых Микровит увеличил урожайность картофеля на 21,4% в условиях засухи 2010 года, так как микроудобрение выполнило антистрессовую функцию (Федотова Л.С., Кравченко А.В., 2011).

Комплексоны (ДТПА, ОЭДФ, ЭДТА) при внесении в почву способствуют переводу недоступных микроэлементов в органические соли, но расщепления их молекул на ионы в водных средах обычно не происходит. Вследствие этого

микроэлементы в хелатной форме в отличие от неорганических солей практически не закрепляются в почвенном поглощающем комплексе (ППК) и длительное время доступны для растений. Было установлено, что хелаты микроэлементов повышали всхожесть семян злаковых и овощных культур, их урожайность, улучшали качество продукции (Федотова Л.С., Егоренко С.А., Гордеев Р.В. и др., 2008).

Изучалось сравнительное действие неорганических солей микроэлементов (цинк, медь, молибден, кобальт) и их комплексонатов (хелатов) на корнеплодах. На моркови столовой соли увеличили урожайность на 10,9 т/га или 22,6%, а комплексонаты на 12,1 т/га или 25,1% выше контроля. На свекле столовой результат еще более отличен. Если неорганические соли повысили урожайность на 8,0 т/га или 15,8%, то смесь комплексонатов на 16 т/га или на 31,6%. (Петриченко В.Н., Туркина О.С., 2013). Микроудобрения Растворин Б и Акварин 5 при опрыскивании по вегетации моркови и свеклы столовых привели к повышению урожайности культур в среднем на 2-3% относительно контроля, действие данных микроудобрений было более эффективным при совместном использовании с регуляторами роста (Эпин и Энергия М) (Петриченко В.Н., Туркина О.С., 2011). При этом было отмечено снижение в корнеплодах моркови и свеклы кадмия и свинца (Логинов С.В., Туркина О.С., 2011).

Можно отметить новые виды комплексных микроудобрений Кристалон Специальный и Тенсо-коктейль. Кристалон Специальный представляет собой мелкокристаллическую гигроскопичную слабослеживающуюся массу светло-зеленого цвета, содержит N, P₂O₅, K₂O, Mg, B, Cu, Fe, Mn, Zn, Mo. Состав Тенсо-коктейля следующий: B; Ca; Cu; Fe (ДТПА); Mn; Zn; Mo. Микроэлементы в них содержатся в виде хелатов. Кристалон показал максимальную эффективность при опрыскивании в стадии кущения озимой пшеницы в дозе 5 кг/га, что увеличило урожайность на 11,6 ц/га или 21,1% выше контроля, клейковина увеличилась на 2,7%. Тенсо-коктейль был

эффективен в дозе 50 г/га, прибавка урожая составила 6,5 ц/га или 12,2% выше контроля. (Панасин В.И., Рымаренко Д.А., 2013). Микроудобрение Кристалон также изучалось по вегетации кукурузы, представляет собой смесь микроэлементов в хелатной форме, позволило повысить урожайность зерна кукурузы на 8,1 ц/га или 15,5% и урожайность зеленой массы на 70 ц/га или на 10,4% выше контроля (Сокаев К. Е., Бестаев В. В., 2012).

Хелатное комплексное микроудобрение МикроСтим Медь Л увеличило урожайность пивоваренного ячменя на 7,7 ц/га, овса на 6,0 ц/га (Применение микроудобрений...., 2015).

Обработка посевов яровой пшеницы сернокислой медью повышала урожайность зерна на фоне N70P60K90 на 3,6 ц/га. Применение жидких удобрений Адоб Медь, МикроСил-Медь Л и МикроСтим-Медь Л в некорневую подкормку повышали урожайность зерна озимой пшеницы на 6,7, 11,0 и 10,2 ц/га (Вильдфлуш И.Р., Мишура О.И., Чуйко С.Р., 2018). Максимальная урожайность зерна ярового ячменя сорта Батяка (70,0 ц/га) получена в варианте при некорневой подкормке микроудобрением МикроСтим-Медь Л на фоне N80P70K120 + N40, где наблюдалось наибольшее содержание сырого белка (12,8 %) и его выход (7,7 ц/га) (Вильдфлуш И.Р., Мурзова О.В., Барбасов Н.В., 2018).

Хелатное комплексное микроудобрение Азосол 36 Экстра при двукратной фолиарной подкормке посевов тритикале способствовало повышению урожайности зерна на 5,56 т/га или на 30,8% выше контроля, при этом содержание белка увеличилось на 2,5%, клейковины – на 10,0%, стекловидность зерна – на 10,0% (Кшникаткина А.Н., Кшникаткин С.А., Аленин П.Г. и др., 2020).

Предпосевная обработка семян яровой пшеницы раствором хелатной формы меди (Cu ЭДТА) в концентрации 0,25% на фоне внесения азотно-фосфорных минеральных удобрений привела к повышению урожайности на 3,37 т/га или 17% (Волкова В.А., 2020).

Сочетание намачивания семян томатов в микроэлементах с корневой подкормкой ими в период цветения способствовало повышению урожая на 14-40% (Власюк П.А., 1966).

Микроудобрения “РЕАКОМ” на основе комплексонов металлов представляют собой водные высококонцентрированные растворы 1-гидроксиэтилидендифосфонатов металлов: Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mo^{6+} и B^{3+} . В кислой среде ($pH < 2$) комплексоны МЭ разрушаются и переходят в неорганические соли. В щелочных растворах ($pH > 9$) - разрушаются с переходом в нерастворимые гидроокиси. Обработка семян микроудобрением “РЕАКОМ” приводит к значительному приросту урожая. Так, наблюдалось повышение урожая ячменя на 6,8 ц/га, яровой пшеницы на 4,2 ц/га, озимой пшеницы при замачивании семян на 4,7 ц/га, а от внекорневой подкормки – на 6,4 ц/га, а при двойном применении – на 11,0 ц/га зерна (Булыгин С.Ю., Демишев Л.Ф., Доронин В.А. и др., 2007).

Устранить недостаток железа в почве очень трудно, так как при внесении в почву оно быстро переходит в недоступное растениям состояние. Поэтому для предотвращения контакта железных удобрений с почвой их вносят в смеси с органическими удобрениями. Для этого 1-3 кг железного купороса смешивают со 100 кг компоста и такую смесь вносят очагами. Внекорневые подкормки железом малоэффективны, так как они действуют кратковременно и за вегетационный период их приходится повторять несколько раз.

Наиболее применимая форма железных удобрений – хелаты (комплексные органические соединения железа). Они легко растворимы и при внесении в почву остаются в ней в легкодоступном растениям состоянии. Эти виды железных удобрений могут быть использованы как для внесения в почву, так и для внекорневых подкормок (Яковлева В.В., Данилова Т.А., 1965).

Наиболее распространенной формой кобальтовых удобрений являются

минеральные соли – кристаллогидраты сульфата кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), нитрата кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), хлорида кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), содержание элемента в которых в среднем немногим больше 20% (Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И., 2002). Наиболее бедны кобальтом дерново-подзолистые почвы, в процессе известкования потребность в кобальте увеличивается. Под вспашку вносят 300-500г/га солей кобальта совместно с основными удобрениями. На бобовых и сахарной свекле проводят как предпосевное опрыскивание семян, так и внекорневое опрыскивание по вегетации слабыми растворами 0,02-0,05% (Минеев В.Г., 2004).

1.7 Теоретические основы применения нанопорошков металлов в производстве сельскохозяйственных культур

Согласно современной терминологии «нанопродукт» - это продукт при создании, производстве, переработке или упаковке которого использовались наночастицы, нанотехнологические разработки или инструменты. В 2007 году только рынок наноматериалов в США оценивался в 20 млрд. долларов.

Наноматериалы – это широкий класс множества различных материалов, обладающих уникальными свойствами. Нанопорошки не являются наночастицами в прямом смысле слова, это микрообъекты, наноструктурированные на поверхности или в объеме. Такие наноструктуры рассматривают в качестве особого состояния вещества, со свойствами, отличающимися от объемного вещества. Также наноматериалы обладают большой удельной площадью поверхности, ускоряющей взаимодействие между ними и средой. Изменения основных характеристик вещества обусловлено не только наноразмером, но и проявлением квантовомеханических эффектов при преобладании роли поверхностей раздела (Нанотехнологии. Азбука для всех, 2008; Approaches to safe nanotechnology, 2009).

Наночастицы могут возникать из-за естественного (извержения вулкана), случайного (сжигания растений) и запланированных производственных видов деятельности, также НЧ производятся в лаборатории человеком для их потенциального использования в областях сельского хозяйства, химии, биологии, медицины и энергии (Фостер Л., 2008; Treuel L., Eslahian K.A., Docter D., 2014; Gao, Y., Chen, K., Ma, J., Gao, F., 2014).

Нанопорошки как вид наноматериалов отличаются не только своим размером (до 100 нм), но и кардинально отличаются свойствами (Витязь П.А., Свидунович Н.А., Куис Д.В., 2015). Атомы на поверхности частиц нанопорошков более активны и реакционноспособны (Dutschk V., Karapantsios T., Liggieri L. et al., 2014; Al-Halafi A.M., 2014). Нанопорошки отличны тем, что составляющие их наночастицы слипаются и образуют агрегаты, которые, в свою очередь, образуют более крупные агломераты. Агрегация или объединение наночастиц происходит в результате стремления системы уменьшить избыточную поверхностную энергию. Поэтому для придания биологической активности нанопорошки подвергают физическим воздействиям, в том числе ультразвуковому диспергированию в водной среде, чтобы образовалась суспензия. Нанопорошки отличаются от веществ в традиционном состоянии химическим составом, твердостью, плотностью, электропроводностью, магнитными свойствами, гигроскопичностью. Нанопорошки обычно синтезируют химическими методами из растворов или из газовой фазы (Нанотехнологии. Азбука для всех, 2008).

В масштабе нанометров относительно большая площадь поверхности техногенных НМ приводит к усилению химической / биологической активности. Кроме того, квантовые эффекты становятся значительными с уменьшением размера, а затем изменяют оптическое, электрическое и магнитное поведение частиц. Тем не менее, существуют большие различия между различными НМ, включая размер, форму, физическую конформацию, удельную площадь поверхности, поверхностный заряд и наличие покрытий /

функциональных возможностей (Hasselov et al., 2008; Parsons et al., 2010; Pan and Xing, 2012).

Известно, что биологической активностью обладают не только наночастицы металлов-микроэлементов, но других, в том числе тяжелых металлов. Так, коллоидный раствор золота и редкоземельного металла неодима увеличили как энергию прорастания зерновых культур на 10-17%, так и длину корешков пророщенных семян пшеницы и тритикале (Блинов В.А., Шатько А.А., 2010).

Было предпринято несколько попыток провести анализ наносодержащих препаратов, представленных на российском рынке (Юрин В.М., Молчан О.В., 2015; Федоренко В.Ф., Буклагин Д.С., Голубев И.Г., Неменуцкая Л.А., 2015).

Классификация наноматериалов основана как на их разделении по химической природе - неорганические, органические и смешанные (Panneerselvam S., Choi S., 2014), так и по химическому составу – углеродные, металлические – металлы с нулевой валентностью (Diao M., Yao M., 2009) и металлические оксиды (Lang X., Hirata A., Fujita T., Chen M., 2011; Rizzello L. and Rompa R.P., 2014), полимерные (Потапов А.И. и др., 2013), отдельно можно выделить структурную классификацию, разделяющую НМ на наночастицы, нанопленки, объемные наноматериалы (Витязь П.А., Свидунович Н.А., Куис Д.В., 2015).

Наноматериалы устойчиво вошли в нашу жизнь, несмотря на возможную опасность, и целью дальнейших исследований должно стать уменьшение возможных рисков их широкого использования (Глушкова А.В., Дулов С.А., Радилов А.С., 2010; Oksel C. et al., 2016; Hjorth R., van Hove L., Wickson F., 2017). НЧ нужно рассматривать в отношении площади поверхности, а не концентрации (Yang, L., Watts D.J., 2005).

Выделяют основные категории наноматериалов: углеродистые (Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A., 2002), полупроводниковые, металлические оксиды (Lang X., Hirata A., Fujita T., Chen M., 2011; Rizzello L.

and Pompa P.P., 2014), липиды (Yang K., Ma Y., 2010), металлы с нулевой валентностью (Diao M., Yao M., 2009), квантовые точки, нанополимеры (Ljubimova J.Y., Holler E., 2012) и дендимеры (Astruc D., 2012), а также с различными видами функций, такие как нановолокна, нанопроволоки и наносети.

Диапазон оксидов наночастиц включает как индивидуальные (например, CeO_2 , TiO_2 , ZnO , CrO_2 , MoO_3 и Bi_2O_3) так и двоичные оксиды (например, BaTiO_2 , LiCoO_2 и InSnO). Это серии металлов промышленного применения оксида. Вследствие способности к ультрафиолетовой блокировке и видимой прозрачности наночастицы ZnO и TiO_2 широко используются в косметических, солнцезащитных и бутылочных покрытиях (Chekin F., Bagheri S., Abd Hamid S.B., 2013). Опубликованы данные, что в 2005-2010 годах производство ZnO и TiO_2 для применения в продуктах по уходу за кожей составило 1000 тонн в год (Bagheri S., Shameli K., Abd Hamid S.B., 2013).

Кроме того, CeO_2 находит основное применение в качестве катализатора горения в дизельном топливе для повышения качества, а также в кислородных насосах, датчиках газа, солнечных батареях и металлургической керамике (Chekin F., Bagheri S., Abd Hamid S.B., 2012).

Нанотехнология произвела революцию во многих аспектах современного общества благодаря широкому применению в области материаловедения, энергетики, экологической реабилитации, сельского хозяйства и медицины. По мере того, как нанотехнология будет расширяться, НМ неизбежно будут проникать в окружающую среду и станут возможными загрязнителями. Для разработки единой стратегии поведения при использовании нанотехнологий и наноматериалов в сельском хозяйстве необходимо обобщить результаты исследований, как в РФ, так и в мире для оценки последствий воздействия и рисков (Deng Y-q., White J.C., Xing B-Sh., 2014).

С точки зрения нанобиологических взаимодействий техногенные НМ

отличаются высокой степенью поверхностной реактивности и зависящей от размера способностью к пересечению биологических мембран. Поскольку ТНМ будут находиться в том же масштабе, что и ключевые компоненты клеток, включая белки, нуклеиновые кислоты, липиды и клеточные органеллы, можно ожидать значительных взаимодействий между ними (как положительных, так и отрицательных) (Fadeel et al., 2007; Auffan et al., 2009).

Среди наземных видов растений наибольшую озабоченность вызывают крупные сельскохозяйственные культуры из-за их непосредственного потребления в качестве продовольствия (Ye L., Yong K., Liu L. et al., 2012). Используемые методики, обеспечивающие доказательство поглощения корней или побегов НМ, включают микроскопические методы - просвечивающую электронную микроскопию (ТЕМ), сканирующую электронную микроскопию (SEM), сканирующую рентгеновскую флуоресцентную микроскопию (XFM) и конфокальную лазерную сканирующую микроскопию (CLSM), в сочетании с другими методами, такими как энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС), индуктивно связанная плазменная масс-спектрометрия (ICP-MS) и рамановская спектроскопия, а иногда и с изотопной маркировкой (Deng Y-q., White J.C., Xing B-Sh., 2014).

Анализ многочисленных исследований, проведенных в различных странах показал, что техногенные НМ, особенно на основе металлов и их оксидов в существенных концентрациях влияют на с/х растения, могут проявлять токсичность, но каждый вид ТНМ нужно рассматривать отдельно, изучая механизмы взаимодействия (Aslani F., Bagheri S., Julkapli N. M. et al., 2014). НМ могут попадать в ОС как при использовании нанопродуктов, так и поступать в канализационные стоки очистных сооружений вместе с промышленными отходами (Grieger K.D., Hansen S.F., Baun A., 2009; Zhang L., Fang M., 2010).

Многие исследователи изучают применение НМ как стимуляторов роста растений. Опубликованы данные по положительному влиянию НМ на

прорастание, рост, урожайность пищевых и технических культур (Nadiminti P.P., Dong Y.D., Sayer C. et al., 2013; Lombi E., Nowack B., Baun A., P.McGrath S., 2012; Nevius B.A., Chen Y.P., Ferry J.L., Decho A.W., 2012). Также известно о способности некоторых растений поглощать и накапливать НМ (Ghormade V., Deshpande M.V., Paknikar K.M., 2011; Hassan F., Shahram A., Farzin A., Saeed J.P., 2013), биоаккумуляция НМ требует особого изучения (Rizzello L., Pompa P.P., 2014; Diao M., Yao M., 2009; Yang K., Ma Y., 2010).

Наночастицы (наноразмерные положительно заряженные) использовались в качестве активных зондов, чтобы получить представление о механизмах интернализации плазматической мембраны (эндоцитоза) в клетках растений (Onelli E., Prescianotto-Baschong C., Caccianiga M., Moscatelli A., 2008).

Кроме того, растет интерес к использованию поверхностно-функционализированных НМ в качестве поглотителей тяжелых металлов из загрязненных сред (Kong X., Yang B., Xiong H., 2014), а также восстановления почвы от загрязнения пестицидами органической природы (Franke M.E., Koplin T.J., Simon U., 2006; Kolmakov A., Moskovits M., 2004). Доля наноматериалов в мировом промышленном производстве каждый год растет, обещая достигнуть 100 млн тонн в ближайшие годы (Jones C.F., Grainger D.W., 2009; Kunhikrishnan A. et al., 2015).

Индустрия наноматериалов - это отрасль, основанная на исследованиях и разработках. Большинство наноматериалов, коммерчески доступных на рынке, находятся на начальной стадии жизненного цикла продукта. По всему миру участники отрасли совместно с государственными учреждениями вкладывают значительные средства в поиск коммерческих применений для этого широкого спектра наноматериалов. Объем мирового рынка наноматериалов оценивался в 8809 млн долларов США в 2021 году и, по прогнозам, достигнет 20502 млн долларов США к 2028 году, демонстрируя среднегодовой рост в 12,8% в течение прогнозируемого периода (Global

nanomaterials market research report, 2022), а производство НЧ металлов и их оксидов достигнет 58 тыс.т. (Niederberger M., 2007; Franke M.E., Koplin T.J., Simon U., 2006; Kolmakov A., Moskovits M., 2004; Stoimenov P.K., Klinger R.L., Marchin G.L., Klabunde K.J., 2002). Предположительно НМ будут проявлять в ОС коллоидные свойства, особенно НЧ металлов (Niederberger M., Garnweitner G., Buha J., Polleux J. et al., 2006; Anna M., Albert G.N., Esko I.K., 2003). Из оксидов НМ наиболее изучены оксиды титана, цезия, железа и цинка, замечено, что при повышении рН частицы оксида железа сильнее агрегируются, а также влияют на развитие растений (Stoimenov P.K., Klinger R.L., Marchin G.L., Klabunde K.J., 2002).

Процесс создания наноматериалов, в том числе металлизированных, с заданными свойствами, определенных размеров и состава являются одной из целей современной нанотехнологической индустрии (Игнатов И., Мосин О.В., 2014, Aitken R.J., Chaudhry M.Q., Voxall A.V.A., Hull M., 2006).

Для производства в мире и РФ нано- или ультрадисперсных порошков в основном используются: восстановление, электролитический и плазмохимический метод, золь-гель технологии (Федоренко В.Ф., Ерохин М.Н., Балабанов В.И. и др., 2011).

Сотрудниками ООО «НПП «Центр перспективных технологий» был предложен «зеленый синтез» - являющийся альтернативой физико-химическим способам, основанный на производстве металлических наночастиц с заданными свойствами. Авторами были получены наночастицы золота, серебра и железа путем восстановления солей соответствующих металлов (сульфаты или хлориды железа(III)) в концентрации 10^{-3} - 10^{-4} М разведенными экстрактами растения *Nicotiana Benthamiana* или декоративного табака Бентхама. Восстановленные наночастицы центрифугировались и затем определялись их параметры (Горелкин П., Калинина Н., Лав А. и др., 2012).

Авторы выделили 3 стадии процесса синтеза: 1) фазу активации или непосредственное восстановление ионов металлов и их нуклеация (инициация

формирования наночастицы); 2) фаза роста, когда мелкие наночастицы спонтанно собираются в частицы большего размера за счет гетерогенной нуклеации, что сопровождается увеличением термодинамической стабильности наночастиц; 3) фаза терминации, в которой наночастица приобретает окончательную форму, наиболее энергетически выгодную. Процесс синтеза зависит от рН экстракта, температуры, времени реакции, концентрации и электрохимического потенциала металла. В промышленных масштабах предлагается в качестве экстрактов использовать отходы пищевой промышленности (Макаров В.В., Лав А., Сеницына О.В. и др., 2014).

В последние годы научными центрами разрабатываются новые препараты с заданными функциями на основе наноматериалов, в частности фуллеренолов для обработки посевов с/х культур и наноструктурированных композиционных кремнийсодержащих материалов для обработки семян. Фуллеренолы представляют собой смесь полиоксигидроксилированных водорастворимых производных фуллеренов, полученных окислением C₆₀ щелочью. Уже получены данные о биологической активности данных препаратов и их влиянии на рост и развитие овощных и зерновых культур (Панова Г.Г., Аникина Л.М., Шилова О.А. и др., 2015).

Иностранные производители чаще используют физические, реже химические методы получения (Hiroaki Nitani, Masato Yuya, Takahiro Ono, 2006; Kazemzadeh S.M., Hassanjani-Roshan A., Vaezi M.R. and Shokuhfar A., 2011), такие как химическое восстановление (Chung Young-Min, Rhee Hyun Ku, 2004), лазерное облучение (Abid J.P., Wark A.W., Brevet P.F., 2002), сонохимическое осаждение (Pol V.G., Srivastava D.N., Palchik O. and all, 2002) и наноструктурированные шаблоны (Wang T.C., Rubner M.F., and Cohen R.E., 2002; Sun S., Anders S., Hamann H.F. and all, 2002; Chengcai L, Yuhong Z, Xiaowei Z., 2005) для получения металлических наночастиц.

Металлические наночастицы обладают более высокой биодоступностью в растворе, нежели в сухом виде или в почве (Handy, R.D., Cornelis, G.,

Fernandes, T.F., 2012). Попытка выделить металлические наночастицы из почвы для учета возможного загрязнения не была успешной, так как аналитически очень сложно отделить инженерные наночастицы от почвенных коллоидов (Гладкова М.М., Терехова В.А., 2013).

Физические способы получения (Сергеев Г.Б., 2007) позволяют получить наночастицы без примесей исходных веществ или сырья, а также с известным набором свойств, в том числе биосовместимостью с живыми системами (Андрусишина И.Н., Голуб И.А., Дидикин Г.Г., 2011). Медь обладает асептическими свойствами как в ионной (Ершов Ю.А., Плетнева Т.В., 1989), так и в наноразмерной форме (Андрусишина И.Н., Голуб И.А., Дидикин Г.Г., 2011).

Известен один из способов получения наночастиц меди и серебра путем осаждения потоков серебра и меди и хлорида натрия методом электроннолучевого испарения, а затем осаждения конденсата в вакуумной установке при температуре 20-40°C (Patent No 92556). Синтез оксидов металлов и наночастиц металлов может быть достигнут посредством несколько способов. Переработка порошковых материалов - обычная практика для синтеза наночастиц оксида металла (Lang X., Hirata A., Fujita T., Chen M., 2011; Aitken R.J., Chaudhry M.Q., Voxall A.B.A., Hull M., 2006).

1.8 Влияние металлсодержащих наноматериалов на физиологические и биохимические процессы в растениях и почвах

Механизм воздействия НМ на живые системы и взаимодействие их на границе активно изучается (Powers K.W., Palazuelos M., Moudgil B.M., Roberts S.M., 2007; Фатхутдинова Л.М., Халиуллин Т.О., Залялов Р.Р., 2009; Juganson K. et al., 2015; Fard J.K., Jafari S., Eghbal M.A., 2015; Mao B.-H. et al., 2017). Когда техногенные НМ попадают в окружающую среду, они могут сохраняться в воздухе, воде и почве, подобно природным наночастицам.

Корни растений могут быть подвергнуты воздействию техногенных НМ в почвах и оросительной воде, в то время как листья и стебли будут находиться в прямом контакте с атмосферными техногенными НМ. Рост урожая в загрязненных почвах является основным видом воздействия, и почвы могут быть загрязнены посредством различных преднамеренных или случайных выбросов ТНМ.

Основные пути входа для ТНМ в аграрные области включают преднамеренное применение в сельском хозяйстве для повышения защиты сельскохозяйственных культур, а также посредством их применения для восстановления почвы (Gonzalez-Melendi et al., 2008; Baruah and Dutta, 2009; Kah et al., 2013; Kumari and Yadav, 2014). Например, фермеры могут использовать пестициды, содержащие серебряные наночастицы, из-за их способности подавлять рост вредных организмов (Bergeson, 2010). ТНМ также используются для устранения загрязнения почв; наиболее распространенным примером является «железо с нулевой валентностью». Большая площадь поверхности и высокая поверхностная реакционная способность частиц нано Fe доказали свою эффективность при трансформации и детоксикации широкого спектра распространенных загрязняющих веществ, включая хлорированные органические растворители, хлорорганические пестициды и полихлорированные бифенилы (ПХД) (Zhang, 2003).

НМ в водной среде будут проявлять коллоидные свойства (Alexis D.O., Tyronne M., Joseph C., Indy H., Barbara H.H., 2009), но образовавшиеся мицеллы будут нестабильны, и при приближении Ван-дер-Ваальсовы силы будут преобладать над электростатическим отталкиванием (Thomas K., Aguar P., Kawasaki H., Morris J. et al. 2006; Holsapple M.P., Farland W.H., Landry T.D. et al., 2005), что приведет к агрегации и седиментации (Igor L., Matthew E.B., Laure J.C., Thomas P.S., Keisler J.M. , 2011). Эти процессы усилятся адгезивными веществами природных вод. Также на стабильность влияют часто меняющиеся условия ОС – наличие органических веществ, pH, ионная

сила (Grieger K.D., Hansen S.F., Baun A., 2009; Zhang L., Fang M., 2010). Также НМ в ОС могут видоизменяться микробиотой, деградировать, растворяться, адсорбироваться на других частицах (Savage N., Thomas T.A., Duncan J.S., 2007; Bystrzejewska-Piotrowska G., Golimowski J., Urban P.L., 2009; Xia X., Monteiro-Riviere N.A., Riviere J.E., 2010). Микробиота ОС контактирует с НМ посредством простой диффузии через мембрану или ее повреждение (Sanchris J., Farre M., Barcelo D., 2012), что тоже является причиной для биоаккумуляции НМ в сточных водах (Walker N.J., Bucher J.R., 2009).

Для оценки ТНМ на рост проростков семян и рассады до 7 дней используют водные растворы НМ (Lin and Xing, 2007; Cifuentes et al., 2010; Lopez-Moreno et al., 2010a; Klančnik et al., 2011; Wang S. et al., 2011; Larue et al., 2012a). Когда поверхности корней обнажаются в материалах, содержащих ТНМ, эти материалы, как правило, накапливаются на эпидермисе или прилипают к поверхностным тканям в виде отдельных частиц или агрегатов (Lin and Xing, 2008; Wild and Jones, 2009; Zhao et al., 2012). Первоначальный контакт или взаимодействие могут происходить посредством электростатической адсорбции, механической адгезии или гидрофобного сродства к определенным ТНМ (Zhang H.F. et al., 2011).

Наночастицы некоторых оксидов металлов подвергаются растворению, а их металлические ионы впоследствии накапливаются растениями. Сообщалось, что биомасса *Medicago sativa* alfalfa способна восстанавливать золото (III) с образованием коллоидов золота (0) в водных растворах, а растения люцерны могут поглощать серебро (I) и подвергаться зародышеобразованию с образованием наночастиц серебра (Gardea-Torresdey et al., 2000; 2003). Таким образом, становится трудно определить, являются ли обнаруженные в растительных тканях обнаруженные нанометаллы результатом прямого поглощения ионов или биотрансформации в растительных клетках. Так, накопление НЧ CuO в побеге *Triticum aestivum* (пшеница) было в виде частиц ((64 ± 10)%) и комплексных форм (Cu (I) - серы

((36 ± 10)%). Организованные НЧ ZnO в растениях (*Triticum aestivum*, *Glycine max*) имеют Zn в виде Zn (II) -фосфатных или Zn-цитратных комплексов; не наблюдалось никаких элементарных частиц (Lopez-Moreno et al., 2010; Judy et al., 2011; Dimkra et al., 2012, 2013; Hernandez-Viezcas et al., 2013).

Растительные клеточные стенки представляют собой сложную матрицу, содержащую сеть микрофибрилл целлюлозы, сшитую с гемицеллюлозой и лигнином, и дополнительно пропитанную пектином (Serag et al., 2013). С этой характерной структурой стенки клеточных эпидермальных клеток ограничивают прохождение крупных агрегатов или агломератов ТНМ. Агломераты представляют собой совокупности частиц, которые могут быть раздроблены значительными силами, тогда как агрегаты являются более определенной структурой пренуклеационных структур (Nichols et al., 2002). По некоторым оценкам, поры клеток имеют размеры в диапазоне от 5 до 20 нм (Carpita et al., 1979; Terfer and Taylor, 1981); меньшие кластеры или отдельные частицы могут диффундировать через поры и идти через апопластический или симпластический поток. В некоторых случаях сорбирование ТНМ на поверхностях корней может привести к структурному повреждению и нарушить целостность клеток.

Когда ТНМ пересекают пористые ячейки клеточной стенки, частицы могут диффундировать в пространстве между стенкой ячейки и плазматической мембраной: маршрут, известный как апопластический путь, и который подвержен осмотическому давлению или капиллярным силам (Lin et al., 2009; Lague et al., 2012a; Zhao et al., 2012b). Предполагается, что симпластический путь является более важным и регулируемым путем транспортировки ТНМ в культуры (Rico et al., 2011).

Как только наноматериалы попадают в растительные клетки, то могут переноситься либо апопластически, либо симпластически из одной клетки в другую через плазмодесму (Hauck T.S., Ghazani A.A., Chan W.C.W., 2008).

Гидрофильные и гидрофобные свойства ТНМ также определяют их

поведение в растении (Li et al., 2008; Stark, 2011). В цитоплазме белки могут образовать т.н. «корону» вокруг НМ (Nel et al., 2009). Внутри клеток ТНМ-белковый комплекс может подвергнуться транспортировке в соседние клетки через плазмодесмы, которые обычно имеют диаметр 20-50 нм.

Примечательно, что структурная целостность плазмодесмов поддерживается как микрофиламентами цитоскелета, так и некоторыми ТНМ. В результате транспортировка ТНМ может быть облегчена за счет нормальной и скоординированной активности органелл, транспортных белков и транс-стенных каналов. Из-за большого объема материала, участвующего в симпластическом потоке, этот путь может оказаться очень эффективным при транспортировке НМ через эндодермис в последующие сосудистые ткани. ТНМ имеют потенциал для проникновения через поверхности листьев через устьичные поры (Eichert et al., 2008; Larue et al., 2014). Эксперименты с отдельным корнем, проведенные на корнях *Zea mays*, также указывали на движение CuO от побегов до корней через флоэму (Wang et al., 2012).

Основные характеристики ТНМ, которые будут влиять на биодоступность и биоактивность, включают размер частиц, поверхностный заряд, отношение к воде (гидрофильность / гидрофобность) и адсорбцию белка или биомолекулы. Накопление и распределение частиц по сосудистой сети может происходить быстро, так, НМ были обнаружены в побегах через 24 часа после воздействия на *Helianthus annuus* (подсолнечник), *Lycopersicon esculentum* (томат), *Pisum sativum* (горох) и *Triticum aestivum* (пшеница) (Cifuentes et al., 2010). Наблюдаемые ТНМ в побегах, как правило, концентрируются или ограничиваются местами вблизи или внутри сосудистых тканей (Ghafariyan et al., 2013). Малые агрегаты или отдельные частицы, очевидно, более способны к перемещению на большие расстояния от корней к субапикальным тканям по сравнению с крупными агрегатами из того же типа НМ. Отдельно от сосудистого транспорта наблюдаются специфические места для распространения НМ, такие как периферия листьев

и трихомы, они также могут быть вовлечены в детоксикационные пути (Cifuentes et al., 2010). Хотя возможны различные пути транслокации ТНМ, многие НМ не будут транспортироваться в субапикальные ткани, причем размер частиц является основной причиной накопления. Было обнаружено, что 20 нм Fe₃O₄ проникает и перемещается в *Cucurbita mixta* (тыква), 25 нм не транслоцируются внутри растений (Zhu et al., 2008; Wang H. et al., 2011).

Результаты опыта (Аминова Е.В., Мушинский А.А., 2018) позволяют говорить об эффективности обработки клубней картофеля НЧ SiO₂ 0,36 и Fe 0,045 г/кг семян картофеля. НЧ железа (80 нм) – получены от ООО «Передовые порошковые технологии», НЧ оксида кремния (15-25 нм) – от «Плазмотерм». Эта концентрация наноматериалов гарантирует прибавку по всем морфометрическим и морфофизиологическим показателям модели *S. Tuberosum* – повышает энергию прорастания на 18%, длину ростков и корней, содержание хлорофиллов а и б увеличивается на 11,6% и 53,3% соответственно, данная концентрация способствовала увеличению МДА (малонового диальдегида) на 17,8 % в ростках и на 13,5 % – в корнях, что свидетельствует о сохранении целостности клеточных мембран и, как следствие, об успешной адаптации растений к наночастицам. Все это приведет к увеличению урожайности на 20-25 %, а также исключит длительность предпосадочного светового проращивания-яровизацию в течение 15-20 дней.

По данным Гавриш И.А. и Лебедева С.В. (2018) наночастицы железа обладают, в зависимости от концентрации, возможностью стимулировать рост или угнетать развитие определенных групп микроорганизмов в почве. Было изучено влияние НЧ железа на морфобиохимические показатели червей *Eisenia fetida* и численность отдельных физиологических групп почвенных микроорганизмов. Использовали наночастицы железа размером 90-110 нм («Передовые порошковые технологии», Россия) в следующих дозировках: 50, 100, 250, 500 и 1000 мг/кг сухой почвы - чернозем южный. На 28 сутки наблюдалось повышение массы микроорганизмов *E.fetida* в почвенном

субстрате максимально при дозе НЧ железа 250 мг/кг – на 18,3% относительно контроля. Стимулирование роста целлюлозолитических бактерий может быть использовано в препаратах, направленных на восстановление почвенного плодородия. При оценке микробных сообществ почвы при интродукции НЧ Fe (наблюдалось снижение численности аммонификаторов (на 26,6-81,6 %). Снижение численности микроорганизмов, использующих минеральные формы азота, отмечено во всем диапазоне концентраций (на 25-39,2 %). Зафиксирован микотоксический эффект (численность грибов уменьшилась на 35,7-88,5 %). Рост азотфиксаторов угнетался во всем диапазоне вносимых доз (на 1,3-25 %). НЧ Fe стимулировали рост численности целлюлозоразрушающих микроорганизмов в дозировке 50-250 мг/кг (на 5-25%), с последующим снижением на 10-40 %.

Было изучено влияние наночастиц меди и цинка на ферменты почвы (Галактионова Л.В., 2018). Почва была представлена черноземом и имела следующие характеристики: рН – 7,0, органическое вещество – 6,8 %. Почву помещали в контейнеры и обрабатывали суспензией наночастиц. Для опыта были отобраны соответствующие концентрации наночастиц НЧ Zn и Cu в почвах: 50; 100; 200 и 400 кг/га. Водные суспензии наночастиц предварительно готовили согласно ТУ 931800-4270760-96 в ультразвуковой ванне «Сапфир» в течение 60 минут и вносили в почвенные образцы. Показатель активности почвенных оксидаз показал высокую чувствительность к загрязнению наночастицами металлов. Наноформа цинка в концентрации до 400 мг/кг оказывает стимулирующее влияние на активность каталазы, а меди – подавляющее воздействие. В диапазоне концентраций наночастиц металлов 50-100 мг/кг наблюдается увеличение активности пероксидазы и полифенолоксидазы (ПФО), а дальнейший рост концентрации НЧ Cu приводит к подавлению активности ПФО. Результаты исследования свидетельствуют о целесообразности использования ферментов каталазы и полифенолоксидазы в диагностике загрязнения почв наночастицами меди.

Существует технология очистки воды и почв от загрязнителей с помощью микрочастиц железа с нулевой валентностью, которые в процессе окисления могут участвовать в борьбе с токсичными и вредными примесями (Gillham, R.W., O'Hannesin, S.F., 1994; Orth W.S., Gillham, R.W., 1996; O'Hannesin S.F., Gillnam R.W., 1998). Так, тетрахлорэтилен может восстановиться до этилена, а наножелезо при этом окисляется (Ваганов П.А., 2006). Нанопорошки железа достаточно эффективны против тяжелых металлов и радионуклидов, хлорорганических пестицидов, органических красителей, хлорбензолов, хлорметанов, хлорированных этиленов и др. (Zhang W., 2003; Водяницкий Ю.Н., Минеев В.Г., Шоба С.А., 2014).

Наночастицы меди и кобальта, используемые в питательных средах при клональном размножении *Mentha Longifolia in vitro*, увеличивают высоту растений и индекс роста до 45-48,5 %, количество междоузлий на 29,4–33,9%, количество побегов 55,6–66,2% и коэффициент размножения на 30–40%. При хроматографическом исследовании эфирного масла, полученного из цветущих растений, различающихся по количеству основных компонентов (линалоол и линалилацетат) наблюдается различие между контрольными растениями и образцами, выросшими на питательных средах с добавлением наночастиц меди и кобальта. Можно сделать вывод, что изменения в метаболизме, происходящие под действием наночастиц меди и кобальта, сохраняются в течение значительного периода роста и в течение нескольких месяцев продолжают влиять на образование компонентов эфирного масла (Talankova-Sereda T.E., Lyarina K.V., Shkopinskij E.A. et al, 2016).

Путь проникновения в растительную клетку, в том числе и наночастиц, осуществляется через отверстия первичной клеточной стенки, состоящие из полисахаридно-белковой структуры, которая в зависимости от пептидного компонента более или менее пористая (Fleischer A., O'Neill M.A., Ehwald R., 1999) размеры пор варьируются от 3,5 до 20 нм (Carpita N., Sabularse D., Montezinos D., Delmer D.P., 1979; Tepfer M., Taylor I.E.P., 1981; Asli S.,

Neumann P.M., 2009) и чаще всего составляют около 5 нм.

Проход к протоплазме для НМ (симпластический путь) становится возможным благодаря клеточным мембранным белковым носителям и ионным каналам, или путем мембранной инвагинации (эндоцитоз), которая образует везикулы вокруг агента. Транспорт НМ из клетки в клетку становится динамическим и проходит по цитоплазматическим каналам, плазмодесматам, диаметр которых составляет 20-50 нм в среднем и обычно пропускает внутрь мелкие частицы около 3 нм (Dietz K.J., Herth S., 2011), но пределы могут быть изменены, т.к. эндогенные белки могут прекратить проникновение.

Под землей корни проницаемы только вблизи кончиков, где эпидермальные клетки выходят в корневые волоски; оставшиеся участки (экзодермия) гидроизолируются суберином. Однако боковые корни также могут стать местом проникновения НМ от зоны появления до сосудов (Zwieniecki M.A., Holbrook N.M., 2000). Сосуды состоят из опустошенных клеточных элементов, продольно связанных друг с другом и с окружающими клетками шириной более 1 мкм (Sperry J.S., Hacke U.G., 2004; Pittermann J., Choat B., Jansen S., 2010), поэтому мелкие частицы, поглощенные водой, могут пассивно перемещаться внутри них.

Eichert et al. (2008) наблюдали с помощью конфокальной микроскопии, что полимерные NP (суспензии модифицированных частиц полистирола) диаметром 43 нм проникают в поры устьичных листьев, даже если только спорадически и исключительно через часть общих устьиц, в то время как частицы 1,1 мкм никогда не проникают.

В опыте для распыления над растениями арбуза использовали НП (Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , ZnO), которые первоначально составляли 27-46 нм в диаметре и значительно увеличивались в суспензии, а затем уменьшались во время распыления. Частицы, которые не превышали диаметр 100 нм, проникали в устьица листьев и переносились из листьев в стебли и корни

(Wang W.-N., Tarafdar J.C., Biswas P., 2013).

Огуречные растения, гидропонически культивированные, подвергались воздушной обработке (Hong J., Peralta-Videa J.R., Rico C., 2014) CeO_2 -NPs 8 нм (первичный диаметр) и 231 нм (гидродинамический диаметр) либо в виде порошка, либо в суспензии. Наночастицы в обеих формах проникали в листовенный эпидермис, но только обработкой порошком удалось наблюдать переход НЧ в стебли и корни.

Larue et al. (2014) распыляли на листья *Lactuca* частицы серебра в виде AgNO_3 и Ag-NP, которые имели сферическую (диаметром 38,6 нм) и продолговатую форму (38,2 нм \times 57,8 нм). Были показаны кутикулярное и устьичное поглощение НП и транслокация в сосудистую ткань апопластическими и симпластическими пути. Кроме того, авторами были описаны циклы трансформации используемых частиц в растении, включающие связывание ионов Ag^+ с тиольными группами и превращение ионов Ag^+ в Ag-NPs, начиная с растворения как соли AgNO_3 , так и Ag-NP. Larue et al. (2012) ранее описывал проникновение листьев TiO_2 -NPs в пшеницу и рапс.

По данным ученых из Томского государственного университета (Бричков А.С., Касимова Л.В., Козик В.В., 2015) предпосевная обработка семян пшеницы «Новосибирская-29» водными дисперсиями порошков оксидов титана, титана-кремния, титана-кобальта, титана-кремния-кобальта с различными концентрациями показала противоречивые результаты. Дозы, вызывавшие значительное увеличение всхожести приводили к снижению вегетативной массы проростков, и, наоборот, при увеличении массы проростков всхожесть была снижена или не отличалась достоверно от контроля. Разбавление растворов нанопорошков в 10 и 100 раз показывало в случае применения только оксида титана повышение токсичности, что нелогично, в случае смесей оксидов - снижение. Вероятно такие выводы связаны с неверной интерпретацией результатов. Как показывает наш опыт,

зачастую повышение всхожести – это не всегда положительный признак, повреждение клеточных мембран семян растений может вызвать интенсивное прорастание, но в конечном счете приводит к угнетению процесса роста, что и показал опыт. Но даже повышение всхожести и массы проростков – это не доказательство биологической активности, только вегетационные и полевые опыты могут позволить доказательно утверждать о стимулирующем действии наночастиц, в том числе и металлов.

1.9 Токсичность наноматериалов

Внедрение металлсодержащих нанопрепаратов в производство должно учитывать все возможные риски и быть основано на их абсолютной безопасности. Поэтому в последние годы активно развивается нанотоксикология – направление, изучающее возможные ближайшие и отдаленные токсические эффекты наноматериалов при взаимодействии с живыми системами (Саяпина Н.В., Сергиевич А.А., Баталова Т.А. и др., 2014).

Внедрение наноматериалов в различные сферы промышленности РФ позволит получить экономическую выгоду и активное развитие отраслей, поэтому здраво оценивая возможные риски широкого внедрения наночастиц различного типа необходимо помнить, что прорыв в техническом и информационном развитии невозможен без инноваций (Митрохин О.В., 2009; А.И. Потапов, В.Н. Ракитский, А.В. Тулакин и др., 2013). Этому способствует действующая в нашей стране с 2007 года национальная программа (Президентская инициатива, 2007). Необходимо тщательное изучение токсичности всех производимых видов НМ, а не только потенциально опасных (В.В.Мазуренко, А.Н.Руденко, В.Г.Мазуренко, 2009).

Актуальность исследования токсичности и безопасности различных наноматериалов подтверждается многочисленными исследованиями (Zhu M.T. et al., 2009; Morozov V.N. et al., 2017; Sharma H.S. et al., 2010; Tagami T., Taki

M., Ozeki T., 2016; Betzer O. et al., 2017; Zhang C. et al., 2015; Leiter P.E.C., Pereira M.R., Granjeiro J.M., 2015; Feng X. et al., 2015; Fröhlich E.E., Fröhlich E., 2016).

Разработанные нормативные документы, действующие на территории РФ, регламентируют некоторые ключевые моменты оценки безопасности и токсичности различных видов наноматериалов по отношению к окружающей среде и человеку (MP 1.2.2522-09; MP 1.2.2520-09; MP 280-1).

Некоторые виды НМ и НЧ проявляют токсичность, что не должно стать препятствием для развития нанотехнологий, благодаря их перспективе и приносимой пользе человечеству. Необходимо контролировать процесс их производства и распространения для избегания негативных последствий и предупреждать возможные риски воздействия металлических и других НЧ на живые системы (Colvin V., 2003; Borm P., Klaessig F.C., Landry T.D. et al., 2006; Maynard A.D., Aitken R.J., 2007; Ковалева Н.Ю., Раевская Е.Г., Рошин А.В., 2017). Наноматериалы способны проникать в организм человека через ЖКТ, органы дыхания и кожу (Donaldson K., Stone V., 2003; Elder A.C.P., 2007), помимо существует интраназальный способ проникновения напрямую в ЦНС (Elder A. et al., 2006; Wang J. et al., 2008), также НЧ могут накапливаться в органах-мишенях (Morgan D.L., 2006). Иногда оценку токсичности и опасности НМ проводят в рамках экспериментального биомоделирования (Соседова Л.М., 2014).

Нанотоксикология выделена в отдельную дисциплину, занимающуюся в том числе и эффектами НМ токсического и экотоксикологического характера (Yuliang Zhao, Nalwa H.S., 2006; Ai J. et al., 2011).

Единый механизм воздействия всех видов НМ не существует, но в любом случае необходимо учитывать дозу и растворимость. Для металлических НЧ часто токсичность обусловлена как ионами, которые из них в процессе высвобождаются, так и самими НЧ (Ribeiro F. et al., 2014; Macken A., Byrne H.J., Thomas K.V., 2012; Kumar D. et al., 2014; Zhang D. et al., 2014).

При попадании НЧ в живую систему вокруг нее образуется слой белков – т.н. «белковая корона», поэтому дальнейшие реакции, в т.ч. и токсические, зависят от природы «короны» (Cedervall T. et al., 2007; Nel A.E. et al., 2009; Mahmoudi M. et al., 2011). Этот процесс можно приостановить, если использовать модификаторы-полимеры, но не полностью (Monopoli M.P. et al., 2011; Tenzer S. et al., 2013; Salvati A. et al., 2013; Fleischer C.C., Payne C.K., 2014).

Зачастую взаимодействие НМ и растений можно объяснить фитотоксичностью, которая связана с поглощением, транслокацией и накоплением. Данные взаимодействия зависят от вида растения, его типа, размера, химического состава, стабильности и функционализации НМ (Aslani F., Bagheri S., Julkapli N. M. et al., 2014).

Исследования фитотоксичности с использованием высших растений являются важным критерием для понимания токсичности НМ. Большое количество исследований, посвященных потенциальной токсичности НМ для растений показывает как отрицательные, так положительные или недостоверные эффекты. С точки зрения токсичности, площадь поверхности и размер частиц – наиболее важные характеристики. Увеличение площади поверхности НЧ определяет потенциальное число реактивных групп на поверхности частиц. Это наблюдалось с различными типами НЧ, включая TiO₂, углерод, Co и Ni. Было установлено, что НЧ TiO₂ размером 21 нм были более токсичны (в 43 раза), чем НЧ размером 250 нм (Feizi H., P. Rezvani Moghaddam, Shahtahmassebi N., Fotovat A., 2012; Feizi H., Kamali M., Jafari L., Rezvani Moghaddam P., 2013; Castiglione M.R., Giorgetti L., Geri C., Cremonini R., 2011; Qiu Z., Yang Q., Liu W., 2013; Song U., Shin M., Lee G. et al. 2013). Другое исследование показало, что токсический эффект ZnO был более значительным в прорастании семян, длине корней и количестве листьев, в сравнении с другими видами наночастиц (Sharma V., Shukla R.K., Saxena N. et al., 2009).

Авторами был изучен токсический эффект и механизмы воздействия 20 различных наночастиц на инфузорию *STYLONYCHIA MYTILUS* (Косян Д.Б., Русакова Е.А., 2018). В исследованиях использовали наночастицы металлов: Fe, Cu, Zn, Ag, Ni, Mo и W; оксидов: CuO, ZnO, Fe₃O₄ (I), Fe₃O₄ (II), Al₂O₃, NiO и MoO₃; композиты: FeCo, CuZn (I), CuZn (II); нанотрубки: k-SWCNT-90A. Максимальный токсический эффект наблюдался при воздействии наночастиц Ag. Гибель зафиксирована уже через 10 мин инкубации тест-объекта с токсикантом. Токсичность наблюдалась вплоть до концентрации 1×10^{-5} М. Наночастицы Cu и Fe также вызывали гибель клеток, однако их действие было не таким сильным, как эффект Ag. Токсический эффект вызывал 100 % гибель клеток, причем, если у Fe токсичность проявлялась только через 24 часа, то у Cu, также как и у Ag, эффект наступал уже через 10 минут инкубации. Действие остальных нанометаллов характеризовалось меньшей летальностью в сравнении с Ag, Cu и Fe. Так, Zn было менее токсичным, 100% гибель отмечалась до 0,003125 М, затем с уменьшением концентрации элемента количество живых клеток увеличивалось и достигло 21 % от общего количества в последней концентрации (0,0001953125М). Анализ токсичности наночастиц оксидов металлов показал достаточно разнообразные данные. Максимальный токсический эффект был отмечен у оксидов железа (Fe₃O₄(I), Fe₃O₄(II)), меди (CuO) и молибдена (MoO₃). Оценка токсичности смесей показала, что максимальную гибель клеток вызывает смесь CuZn, во всех концентрациях была зафиксирована 100 % гибель клеток.

Опыт по изучению токсичности меди и железа в различных формах на микроорганизмах показал, что токсичность меди прогрессивно падает в ряду ионы – наночастицы – микрочастицы, а наночастицы и микрочастицы железа вообще не обладали способностью ингибирования люминесцирующих бактерий (Дерябин Д.Г., Алешина Е.С., Дерябина Т.Д., Ефремова Л.В., 2011). WST-тесты продемонстрировали (Короткова А.М., Лебедев С.В., Сараева

В.А., 2018) прямую зависимость жизнеспособности клеток корней проростков пшеницы *T. vulgare* от содержания наночастиц меди и времени инкубации наночастиц, и вызывали нестабильное и резкое снижение выхода формазана. Достоверный ($P < 0,05$) цитотоксический эффект наночастиц в корнях пшеницы регистрировался после 48 ч инкубации с металлами в дозах 0,05 и 0,1 М. Порошки Cu° ($54 \pm 2,06$ нм) были получены методом термического разложения в азотной плазме в ООО «Плазмотерм» (г. Москва). Обобщая полученные зависимости, мы пришли к выводу, что достоверный ($P < 0,05$) цитотоксический эффект НЧ Cu в корнях пшеницы регистрировался после 48 ч инкубации с металлами в дозах 0,05 и 0,1 М.

Металлические наночастицы малых размеров (5-10 нм) более токсичны, чем макрочастицы такого же химического состава (Сутункова М.П., 2017; Проданчук Н.Г., Балан Г.М., 2009; El-Ansary A., Al-Daihan S., 2009; Fischer H.C., 2007). Биологическая активность и токсичность наночастиц зависит от множества факторов: химического состава, заряда, площади поверхности, способа получения (Powers Kevin W., 2006; Bottini M., 2007). Как правило наносоединения серебра предлагают использовать в качестве бактерицидных препаратов, данный эффект проявляется в том числе из-за размеров частиц до 10 нм (Чирков А.А., Барбин Н.М., 2015).

В последние годы появилось производство самих наноматериалов, необходимых для использования в информационных технологиях, электронике, оптике, электротехнике, а также медицине, фармакологии и биологии (Kagan V.E., Bayir H., Shvedova A.A., 2005; Dockery D.W., Xu X.P., Spengler J.D., 1993; Hoet P.M., Bruske Hohlfield I., Salata O.V., 2004).

Благодаря размерам, разительно меняющим свойства НМ от свойств микрочастиц, можно наблюдать особенности их взаимодействия не только с неорганическими и органическими соединениями, но и с биологическими структурами, мембранами, липидами, белками, составляющими растительных клеток (Oberdorster G., Oberdorster E., 2005; Lynch, T.Cedervall, M., 2007; Dutta

D., Sundaram S.K., Teegarden J.G., Riley B.J., 2007; Kabanov A.V., 2007).

Без изучения токсичности наноматериалов внедрение их в биологические отрасли (медицина, сельское хозяйство) может быть опасным (Проданчук Н.Г., Балан Г.М., 2009). Особенности наночастиц - высокая каталитическая активность, адсорбция, развитая удельная поверхность и реакционноспособность. Небольшие размеры обеспечивают контакт с макромолекулами и органеллами в клетке (Онищенко Г.Г., Арчаков А.И., Бессонов В.В., 2007).

В ряде исследований особое внимание уделяется уязвимости животных и растений к НМ (Poma A., Colafarina S., Fontecchio G., Chichiricco G., 2014; Miralles P., Church T.L., Harris A.T., 2012; Husen A., Siddiqi K.S., 2014), но проникновение и транслокация в растениях и механизмы токсичности все еще плохо изучены.

Один из механизмов действия наночастиц, в том числе генотоксичности – это индукция окислительного стресса, способность истощать антиоксидантную защиту живых систем, вызывая при этом выход маркеров окислительного стресса. Наиболее сильно токсические свойства, в т.ч. генотоксичность проявляют наноматериалы с размером частиц 5-15 нм (Дурнев А.Д., 2014). Явление окислительного стресса подтверждается авторами при изучении токсичности наночастиц оксида кобальта (Землянова М.А., Тиунова А.И., Степанов М.С., 2018). Он обладает способностью генерировать свободные радикалы, в том числе активные формы кислорода, которые и вызывают окислительный стресс (Alarifi S., Daoud A., Suliman A.O., 2013; Nazeruddin G.M., Shaikh Y.I., 2014). Подобный механизм характерен и для других видов наноматериалов (Фатхутдинова Л.М., Халиуллин Т.А., Залялов Р.З., 2009).

Уязвимость эпидермиса листьев позволила оценить влияние НМ на фотосинтетическую активность хлоропластов. Hong et al. (2005) отметили, что обработка TiO₂ активировала фотохимическую реакцию, а в последующих

исследованиях был предложен механизм, основанный на проникновении TiO_2 в хлоропласт сопровождающимся связыванием с фотосистемой II и активацией основной реакции, т.е. разделением заряда. Напротив, частицы TiO_2 -NPs (2,8 нм) продуцировали дезорганизацию микротрубочек в эпидермальных и устьичных клетках листьев пшеницы (Wang S., Kurepa J., Smalle J.A., 2011).

Влияние NPs в магнитной форме изучалось авторами (Răscușiu M., Creangă D.E., 2007) путем выращивания семян *Zea mays* в культуральной среде, дополненной частицами магнетита (Fe_3O_4 -NPs) размером 8 нм в виде суспензии. Рост растений и уровни хлорофиллов a, хлорофиллов b и каротиноидов стимулировали 10-50 мкл/л Fe_3O_4 -NP и ингибировались более высокими концентрациями, тогда как соотношение хлорофиллов a/b и процесс фотосинтеза уменьшались с понижением или повышением концентрации НП. Эти результаты выявили потенциальную способность Fe_3O_4 -NPs воздействовать на фотосинтетический механизм.

Wang H. и др. (2011) наблюдали, что Fe_3O_4 -NPs индуцировали окислительный стресс у побегов и корней *Lolium perenne* и *Cucurbita mixta* и в большей степени, чем при обработке объемными частицами Fe_3O_4 , несмотря на то, что спектроскопический анализ поглощения рентгеновских лучей исключал локализацию Fe_3O_4 -NPs. Parsons et al. (2010) показали, что в листьях гидропонных проростков мескита, обработанных 0,10 г Ni (OH)₂, найдено 400-803 мг / кг сухой массы Ni, что не влияло на производство хлорофилла.

НП могут эксплицировать цитотоксическое действие на корни либо после проникновения в его клетки и их органеллы, либо препятствуя поглощающей функции корней (Yang L., Watts D.J., 2005). Опубликованы данные о ростовой деградации у других видов растений, обработанных низкими концентрациями (2 мг / л) НЧ Al_2O_3 , покрытых фенантроном (Aslani F., Bagheri S., Julkapli N.M., and al, 2014). Lin и Xing (2007, 2008) обрабатывали гидропонные культуры *Lolium perenne* как ионами Zn^{2+} , так и

ZnO-NP, и обнаружили, что ZnO-NPs способны проникать в клетки и достигать сосудистой ткани через эндодермис, но транслокация была ограничена по сравнению с Zn^{2+} .

В гидропонной культуре Stampoulis et al. (2009) обнаружили, что Ag (100 нм) и Cu (50 нм) являются токсичными в виде наночастиц, снижая биомассу и транспирацию растений.

Du et al. (2011) добавляли TiO_2 -NP и ZnO-NP (20 нм и 40 нм соответственно) в почву, где выращивались растения пшеницы, и наблюдали за тем, что оба НП уменьшали активность протеаз, каталазы и пероксидазы в почве. Kouhi et al. (2014) на рапсе обнаружили, что ионы Zn^{2+} ингибируют рост корня больше, чем микрочастицы ZnO, а те – больше, чем наночастицы ZnO (<50 нм). Но в высоких дозах все виды частиц цинка были одинаково токсичны (Torbati S., Khataee A., Saadi S., 2017).

Несколько видов растений были проанализированы на цитогенетические аномалии, вызванные НП (Kumari M., Mukherjee A., Chandrasekaran N., 2009; Lòpez-Moreno M.L. and al., 2010; Ghosh M., Bandyopadhyay M., Mukherjee A., 2010). Ингибирование роста корней в обработанных растениях было связано с типичными ошибками в делении клеток и поведении хромосом. Аналогичные изменения ДНК наблюдались также у *Zea mays* и *Vicia parbonensis*, обработанных TiO_2 -NPs (Ruffini C.M., Giorgetti L., Geri C., Cremonini R., 2011), в саженцах *Vicia faba*, обработанных Ag-NPs (Abdel-Azeem E.A., Elsayed B.A., 2013). Окислительные повреждения ДНК наблюдались Atha et al. (2012) в проростках редиса и райграса после обработки CuO-NP.

Авторы изучили влияние Pd-NPs и Ag-NPs (Speranza A., Leopold K., Maier M. and al., 2010; Speranza A., Crinelli R., Scoccianti V. and al., 2013) на культивируемую пыльцу *in vitro* с использованием электронной микроскопии. Оба НП смогли повредить плазматическую мембрану и истощили эндогенный кальций, что привело к уменьшению способности пыльцы к прорастанию и удлинению с помощью трубки. Pd-NPs проникают в

пыльцу быстрее и глубже, чем PdCl_2 . Ag-NP повысили уровни АФК, повредили плазматическую мембрану и снизили прорастание.

Металлические наночастицы способны вызывать окислительный стресс у клеток живых организмов, сопровождающийся ее повреждением и образованием АФК (свободных радикалов) (Li N., Sioutas C, Cho A., Schmitz D. et al., 2003; Cho W.S. et al., 2012; Stern S.T., Adisheshaiah P.P., Crist R.M., 2012; Li Y. et al., 2013; Luna-Velasco A. et al., 2011). Также выделяют механическое повреждение металлическими НЧ клеточных мембран и барьеров клетки, приводящее к воспалению и гибели (Gu N., Gu A. Z., 2011; Fabrega J., Renshaw J.C., Lead J.R., 2009; Hu C. et al., 2012).

Несмотря на то, что для ТНМ не установлены специальные тестовые стандартные протоколы, часто используются рекомендации по фитотоксичности Управления по охране окружающей среды США (EPA) и Организации экономического сотрудничества и развития (OECD). Необходимые показатели включают в себя индекс прорастания (время и скорость), длину корня, биомассу побега / корня и морфологию корневого кончика. Концентрации экспозиции ТНМ обычно довольно высокие, часто приближаются к 1000-4000 мг/л. На этих высоких уровнях часто наблюдается явная токсичность (Lin and Xing, 2007; Lopez-Moreno et al., 2010b; El-Temsah and Joner, 2012; Feizi et al., 2012; Ghafariyan et al., 2013).

По сравнению с прорастанием семян рост корней и побегов рассады обычно рассматривается как более чувствительный показатель токсичности (Barrena et al., 2009; Lopez-Moreno et al., 2010a; Ghodake et al., 2011; Dimkra et al., 2012; Alidoust and Isoda, 2013; Ghafariyan et al., 2013).

Также считается, что образование активных форм кислорода и окислительный стресс являются наиболее точным маркером фитотоксичности ТНМ (Long et al., 2006; Nel et al., 2006).

АФК являются побочными продуктами аэробного метаболизма, обычно в восстановленных формах O_2 , таких как супероксидный радикал (O_2^-),

перекись водорода (H_2O_2) и гидроксильный радикал ($HO\cdot$). Эти продукты образуются как сигнальные частицы во время клеточного обмена веществ и быстро удаляются антиоксидантной защитной машиной (Mittler, 2002; Apel and Hirt, 2004; Gill and Tuteja, 2010). Дисбаланс между производством АФК и их удалением может привести к окислительному всплеску, явление, обычно отмечаемое в стрессовых растениях. Окислительный стресс и чрезмерное накопление АФК индуцируют повреждение клеток, например, перекисное окисление липидов, протеиновое окисление, ингибирование фермента, повреждение ДНК и РНК, или активируют запрограммированный путь смерти клеток (PCD) (Wang H. et al., 2011). Было обнаружено, что производство АФК зависит от дозы НЧ (Begun et al., 2011; Foltete et al., 2011).

Dimkra et al. (2012) исследовали окислительный стресс *Triticum aestivum*, выращенного в песке с модифицированным НП CuO и ионами меди. Хотя отмечено перекисное окисление липидов, повышение уровня дисульфида глутатиона в побегах и повышение активности пероксидазы и каталазы (POD) / CAT, величина избыточного продуцирования АФК и стресс были незначительными.

Прямые свидетельства перепроизводства АФК также могут быть определены путем измерения уровней экспрессии генов, связанных с антиоксидантом (Begun et al., 2011). Dimkra et al. (2012) также было замечено, что повышенное производство пероксидазы и каталазы было обнаружено в *Triticum aestivum*, обработанном раствором ионов Cu, что может подтвердить мнение о том, что окислительный стресс обусловлен функцией ионов Cu, выделяемых из наночастиц, а не наличием наночастиц или их агрегатов (Gajewska, E., Sklodowska, 2010).

Производство и очистка АФК тесно связаны с фототранспирационными путями, фотосинтетическим аппаратом и митохондриальным дыханием. Также это может быть как следствие стресса от ТНМ, что приводит к подавлению процессов фотосинтеза. Первоначальные исследования влияния

НЧ TiO₂ на фотосинтез *Spinacia oleracea* (шпинат) (Zheng et al., 2005; Su et al., 2007; Yang et al., 2007) показали повышенные скорости фотосинтеза, большее образование хлорофилла и более высокую активность фермента рибулозобисфосфаткарбоксилазы, хотя объяснение не было предложено. Другие исследования с различными ТНМ и культурами не выявили различий в фотосинтезе и газообмене (чистая скорость фотосинтеза), транспирации и устьичной проводимости для CeO₂ на кукурузе, TiO₂ на пшенице, TiO₂ на бобах или Fe₂O₃ на сое (Foltete et al., 2011; Larue et al., 2012a; Zhao et al., 2012a; Ghafariyan et al., 2013). Однако фотосинтетические пигменты и ферменты на разных стадиях фотосинтеза оказались более чувствительными параметрами, чем скорость фотосинтеза. Например, содержание хлорофилла а и b в растениях риса значительно уменьшалось с помощью обработки НЧ CeO₂, а также в пшенице, обработанной НЧ CuO и ZnO (Dimkra et al., 2012; Rico et al., 2013).

Избыточное количество оксида железа (Fe₃O₄) в качестве магнитного наноматериала привело к отрицательному влиянию на рост растений. Например, уровень хлорофилла был выше при низкой концентрации наночастиц Fe₃O₄, а при более высоких - был ингибирован (H. Zhu, J. Han, J. Q. Xiao, and Y. Jin, 2008; Besson-Bard A., Gravot A., Richaud P. et al., 2009; Sunda W.G., Huntsman S.A., 1995).

Небольшой ингибирующий эффект был обнаружен на рост проростков, который приводил к коричневым пятнам на листьях при воздействии НЧ Fe₃O₄ (Stephan M.K., 2004; Laanbroek H.J., 1990; Hartley W., Lepp N.W., 2008; Liu W.J., Zhu Y.G., Hu Y. et al., 2006).

Избыточная обработка НЧ Fe₃O₄ вызывала некоторый окислительный стресс, что повлияло на фотосинтез и привело к снижению скорости метаболического процесса (John A.R., 1988; Smolders A.J.P., Roelofs J.G.M., 1996; Becana M., Moran J.F., Iturbe-Ormaetxe I., 1998; Ioannis A.K., Anastasios I.Z., 2002; Ma Y., Kuang L., He X. et al., 2010; Reddy K.M., Feris K., Bell J.,

Wingett D.G. et al., 2007).

НЧ Cu и Cu₂O могут блокировать водные каналы путем адсорбции и увеличивают для радикалов возможность проникновения в корни лука (Fiskesjo G., 1993; Arambasic M.B., Subakov G., 1995; Geremias R., Fattorini D., Favere V.T.D., Pedrosa R.C., 2010). Это, в свою очередь, ингибирует полные стадии деления клеток и клеточного метаболизма (Arambasic M.B., Subakov G., 1995).

Была изучена биодоступность и токсичность наночастиц Cu для фасоли и пшеницы, выращенных на среде из агара. Скорость роста обоих видов ингибировалась, как результат воздействия НЧ Cu длина ростков растений показала обратную зависимость от концентрации наночастиц Cu (Lee W., An Y., Yoon H., Kweon H., 2008; Taylor G.J., Foy C.D., 1985; Munzuroglu O., Geckil H., 2002). Урожай пшеницы показал большее накопление наночастиц Cu в корнях, что связано с морфологией. Биодоступность оценивали путем вычисления фактора биоаккумуляции, определяемого как отношение концентрации НЧ Cu в растениях на концентрацию НЧ Cu в питательной среде (Wang M., Zhou Q., 2005). Различные концентрации НЧ Cu ингибировали рост растений фасоли больше, чем пшеницы (Keltjens W.G., Van Beusichem M.L., 1998). Это связано в первую очередь с влиянием меди в виде НЧ, а не ионов меди, освобожденных из НМ (Chandra R., Bharagava R.N., Yadav S., Mohan D., 2009; Tani F.H., Barrington S., 2005). Таким образом, биоаккумуляция увеличивалась с концентрацией НЧ Cu и агрегацией частиц (Lombardi L., Sebastiani L., 2005; Weckx J.E.J., Clijsters H.M.M., 1996).

Анализ исследований, проведенных в различных странах, показал, что техногенные НМ, особенно на основе металлов и их оксидов в существенных концентрациях влияют на с/х растения, могут проявлять токсичность, но каждый вид ТНМ нужно рассматривать отдельно, изучая механизмы взаимодействия (Lee D., Fortin C., Campbell P.G.C., 2005; Niederberger M., 2007; Franke M.E., Koplin T.J., Simon U., 2006; Kolmakov A., Moskovits M.,

2004; Aslani F., Bagheri S., Julkapli N. M. et al., 2014).

1.10 Наноматериалы, содержащие железо, медь и кобальт, в сельскохозяйственном производстве

Практический интерес представляет технология заключения нанопорошков удобрений в микрокапсулы, разработанная Санкт-Петербургским государственным аграрным университетом и ЗАО «Амфит-Технологии». Действующее вещество заключено в восковую оболочку, нанопорошки выделяются поэтапно (пролонгированно), продлевая положительное действие на почву и растения (Федоренко В.Ф., Ерохин М.Н., Балабанов В.И. и др., 2011).

По данным зарубежных авторов, наноматериалы достаточно эффективны в производстве овощных и пищевых культур, показывают положительные эффекты. Наноматериалы способны проникать сквозь кутикулы листьев и в цитоплазму клеток. Растения обеспечивают потенциальный путь транспортировки наноматериалов к окружающей среде и служат важным посредником для их биоаккумуляции в пищевых цепях (Sharif F., Westerhoff P., Herckes P., 2013). Клеточная стенка действует как барьер для входа НМ в растительные клетки. Транспорт определяется диаметром пор стенки ячейки, от 5 до 20 нм (Lin S., Reppert J., Hu Q. et al., 2009). НМ объединяются, образуя диаметр меньше, чем поры клеточной стенки, поэтому легко проходят и достигают плазматической мембраны (Zhang L., Feng C., Chen Z. et al., 2008). Существует также возможность увеличения пор или индукции новых пор клеточной стенки при взаимодействии с НМ, что, в свою очередь, улучшит передачу наночастиц (Nair R., Mohamed M.S., Gao W. et al., 2012). Они также могут пересекать мембрану, используя встроенные белки как транспортные носители или ионные каналы. В цитоплазме НМ могут

связываться с различными органеллами и мешают метаболическим процессам (Zhang L., Feng C., Chen Z. et al., 2008).

Taran et al. (2014) использовали неионные коллоидные растворы ТНМ (Fe, Zn и Mn) на озимой пшенице, чтобы проверить их аккумуляцию в растениях, возникающую из предварительно обработанных семян, либо опрыскивая НП в процессе роста. Доказано поглощение Mn и Zn из листового эпидермиса и транслокация NP в проростки из семян, которые были предварительно обработаны.

Анализ многочисленных экспериментов на молодых растениях, выращенных из семян с использованием НП на пшенице, кукурузе, шпинате, кабачках, рапсе показали способность металлических НМ проникать в семена, не влияя на прорастание, а некоторые сообщили о распределении NPs в соответствующих проростках (Taran N., Batsmanova L., Konotop Y., Okanenko A., 2014; Zheng L., Hong F., Lu S., Liu C., 2005; Răcuciu M., Creangă D.E., 2009; Stampoulis D., Sinha S.K., White J.C., 2009; De la Rosa G., Lopez-Moreno M.L., Hernandez-Viescaz J., 2011; Pokhrel L.R., Dubey B., 2013; Kouhi, S.M., Lahouti M., Ganjeali A., Entezari M.H., 2014).

Магнетитовые наночастицы 20 нм (Fe_3O_4) способны проникать в корни и перемещаться в листья тыквенных растений, выращенных в водной среде (Zhu H., Han J., Xiao J.Q., Jin Y.; 2008). НМ могут преодолеть барьерную мембрану растений, а затем проникнуть через поры клеточной стенки, которые являются менее селективными, чтобы позволить прохождению НМ больше, чем сами поры (Du W., Sun Y., Ji R. and al., 2011; Zhao L., Peralta-Videa J.R., Peng B. and al., 2014; Chen X., Irani N.G., Friml J., 2011). Внутри кутикулы имеются два альтернативных пути диффузии: липофильный путь и полярный путь, состоящий из водных узких пор (диаметром 0,5-2 нм), длина и извилистость которых неизвестны (Eichert T., Goldbach H.E., 2008; Popp C., Burghardt M., Friedman A., Riederer M.; 2005; Kerstiens G., 2006). В дополнение к взаимодействию НП с биологической средой нельзя пренебрегать данными о

явлениях антагонизма НП Fe и Zn (Taran N., Batsmanova L., Konotop Y., Okanenکو A., 2014).

С увеличением концентрации наночастиц Cu повышается и агломерация частиц, а также скорость их биоаккумуляции. По данным автора биоаккумуляция наночастиц Cu увеличилась с его концентрацией в ростовых средах и их биодоступность для тестируемых растений оценивали путем расчета фактора биоаккумуляции (An Y., 2006).

Кроме того, исследования влияния наночастиц Cu на рост растений из цуккини показали, что соотношение «побег к корню» у проростков салата по сравнению с контрольными растениями увеличилось (Mocquot B., Vangronsveld J., Clijsters H., Mench M., 1996; Lombardi L., Sebastiani L., 2005).

Металлические наноматериалы могут перемещаться от листьев к корням, от стебля к зерну, и от одного корня к другому. Более высокая транслокация НМ наблюдается при повышении потребности растений в данном элементе (приросте) (Zhu H., Han J., Xiao J.Q., Jin Y., 2008).

Механизм транслокации инициируется с проникновением НМ через ячейки клеточной стенки и плазмемной мембраны корневых клеток. Одна из главных транспортных систем для поглощения и транспортировки НМ – это ксилема (Pola M., Tamara L.C., Andrew T.H., 2012). Скорость проникновения изучали на луке-порее (*Allium porrum*), и было обнаружено, что путь НМ в листе был связан с устьицами (Birbaum K., Brogioli R., Schellenberg M. et al., 2010).

Отдельно хотелось бы выделить работу авторов по изучению и внедрению наносодержащего препарата, включающего микроэлементы в сверхмалых дозах, являющимся, по сути, гомеопатическим средством, «Нано-Гро». Показано, что применение «Нано-Гро» повышает энергию прорастания, всхожесть и длину корешков гороха, бобов, фасоли, эспарцета, вики, люпина (Куркина Ю.Н., 2009), также наблюдалось повышение озерненности колоса, массы 1000 семян, содержания клейковины и протеина, а также

урожайности яровых пшеницы и ячменя на 19-20% (Куркина Ю.Н., Газманов Р.О., Кочетов В.М., 2010).

Следует отметить, что некоторые ионы металлов в растении восприимчивы к превращению в НП через окислительно-восстановительные реакции, контролируемые биомолекулами, как сообщалось в работе Kurpusamy et al. (2015). Следовательно, вполне вероятно, что внутри растений некоторое количество ионов металлов, получаемое из НМ, может снова вернуться к НМ, что согласуется с предыдущими наблюдениями Lague et al. (2014). Если биосинтез включает биологическое растворение, НП могут концентрироваться и сохраняться внутри растения, их долгосрочные эффекты неизвестны (Kurpusamy P., Yusoff M.M., Govindan N., 2015). Исследования на растениях подтверждают реактивный потенциал наноматериалов, однако они основаны на разных методах, применяемых к разным видам растений, поэтому результаты не имеют однородности и иногда противоречивы. Основным ограничением является использование наноматериалов, изготовленных, охарактеризованных и хранящихся с различными процедурами, которые могут придать им различные свойства (Herlekar M., Barve S., Kumar R., 2014; Petersen E.J., Henry T.B., Zhao J., 2014; Greipsson A.S., Crowder A., 1992).

Анализ отечественных и зарубежных источников показал, что проблема изучения свойств микроэлементов и оптимизация их применения в возделывании с/х культур до сих пор является актуальной. Исследование эффективности включения нанодисперсных форм микроэлементов в агрономический процесс необходимо, т.к. НПМ являются вполне реальной альтернативой традиционным неорганическим и хелатным формам микроэлементов, широко используемых последние десятилетия.

В научной литературе не представлены обобщенные результаты агрохимической оценки микроудобрений на основе НПМ в зависимости от состава, концентрации и вида растений на урожайность и качество важнейших с/х культур.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследований

Исследования проводились с 2008 по 2022 гг. в условиях ФГБОУ ВО РГАТУ и его структурных подразделений: Наноцентр для АПК, НОЦ «Нано- и биотехнологии», Научный центр лабораторных исследований, опытная агротехнологическая станция (УНИЦ «Агротехнопарк», Рязанский район, Рязанская область), а также на демонстрационном полигоне ООО «Агротехнология» (Пронский район, Рязанская область) и в ФГБНУ «Рязанский НИИСХ» (Рязанский район, Рязанская область).

Объектами исследований были нанопорошки железа, кобальта, меди, оксида кобальта, оксида меди, смеси железа и кобальта, железа и никеля, железа и меди, кобальта и меди; сельскохозяйственные культуры; почвы южной части Нечерноземной зоны РФ (серые лесные, темно-серые лесные, черноземы выщелоченные).

Для исследований были выбраны следующие сорта и гибриды с/х культур: огурец (сорт «Новинка»), редис (сорт «18 дней»), кукуруза (гибриды «Катерина СВ», «РОСС 145 МВ», «Обский 140»), подсолнечник (гибрид «Донской 22»), яровая пшеница (сорт «РИМА»), яровой ячмень (сорта «Яромир», «Саншайн»), соя (сорт «Светлая»), овес (сорт «Скакун»), озимая пшеница (сорт «Московская 56»), картофель (сорт «Латона»), кормовая свекла (сорт «Эккендорфская желтая»).

Изучаемые нанопорошки металлов-микроэлементов (рис.2, табл.1) были получены химическим осаждением гидроксидов металлов из растворов солей с последующим их низкотемпературным восстановлением водородом в МИСиС, Москва (патент РФ №2058223). Суспензию НПМ и оксидов делали диспергированием ультразвуком (ПСБ-5735-05) по ТУ 931800-001-42720760-96.

С помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) был определен фазовый состав. Удельную площадь поверхности измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью BET (анализатор Quantachrome NOVA 1200e). Суспензии наночастиц готовили в дистиллированной воде, диспергируя ультразвуком в течение 10 минут 300 Вт при частоте 23,7 кГц. Полученные суспензии использовали для обработки семян. АПК “Нанохим” представляет собой аппаратно-программный комплекс, предназначенный для организации полупромышленного производства нанопорошков оксидов и металлов - железа, никеля, меди, кобальта, вольфрама, молибдена и др., а также композитных нанопорошков на основе этих металлов.

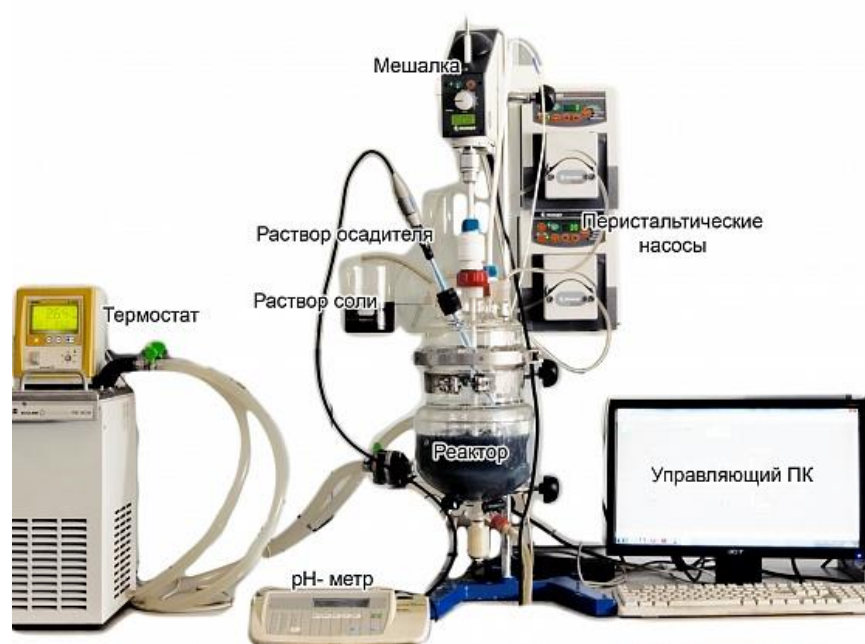


Рисунок 1. Аппаратно-программный комплекс “Нанохим”

Аппаратно-программный комплекс “Нанохим” основан на методе химического диспергирования - наиболее эффективном с точки зрения соотношения цена/эффективность методе получения нанопорошков. АПК включает в себя несколько модулей, что позволяет получать широкий круг наноматериалов с использованием единого набора оборудования.

Анализ распределения металлов в тканях исследуемых растений и электронно микроскопические исследования проводились с использованием

сканирующего микроскопа Neon 40 и Merlin (Carl Zeiss, Германия) и просвечивающего электронного микроскопа "JEOL" "JEM-1400".

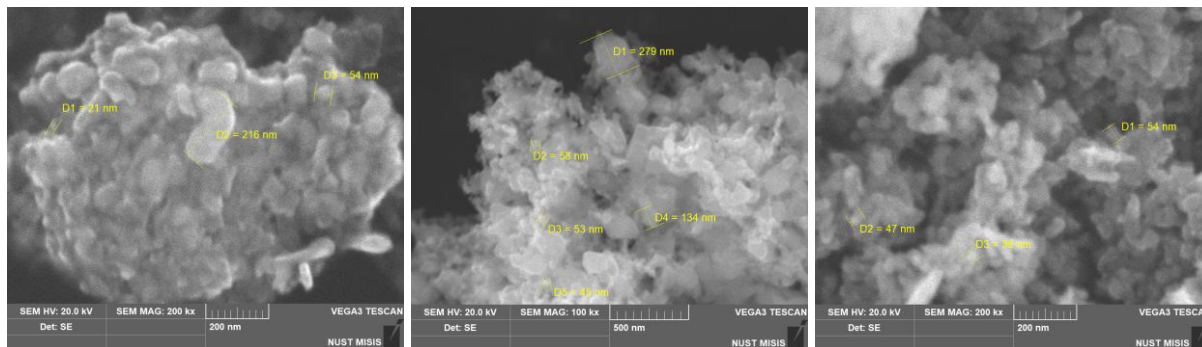


Рисунок 2. Изображения наночастиц железа, меди и кобальта

Таблица 1. Характеристика нанопорошков металлов-микроэлементов

Показатели	Наночастицы железа	Наночастицы кобальта	Наночастицы меди
Размер частиц, нм	25-55	30-45	24-60
Удельная площадь поверхности, м ² /г	6,5	7,5	8,5
Цвет нанопорошка	черный	темно-серый	темно-бурый
Температура восстановления гидроксидов, °С	400	250	300
Сопутствующие вещества	Оксид железа, адсорбированные газы	Оксид кобальта, адсорбированные газы	Оксид меди, адсорбированные газы

2.2 Агрохимическая характеристика почв опытных участков

В Рязанской области выделяют 3 почвенно-географические зоны. В первой зоне (север, северо-восток и восток Рязанской области) преобладают подзолы песчаные и дерново-подзолистые почвы (супесчаные и легкосуглинистые), характеризующиеся низким плодородием, малым содержанием питательных элементов, кислой средой, бесструктурностью. Во второй зоне (центр Рязанской области) с преобладанием лесостепи и широколиственных лесов в основном присутствуют серые лесные почвы, суглинистые по механическому составу. Среди них выделяют 3 подтипа – светлые серые лесные, серые лесные и темно-серые лесные, отличные друг от друга содержанием гумуса и оподзоленностью. Они обладают средним

уровнем плодородия, слабокислой реакцией среды, необходимым запасом биогенных элементов. В третьей зоне (юг Рязанской области) преобладают черноземы оподзоленные и выщелоченные, наиболее структурированные, плодородные, с высоким содержанием питательных веществ, гумуса, обладают слабокислой и нейтральной реакцией среды, хорошими агрофизическими характеристиками (Природа Рязанской области, 2019).

Основной фон почвенного покрова Рязанской области (с/х угодья в совокупности около 2500 тыс.га) составляют черноземы выщелоченные и оподзоленные (850 тыс.га), серые лесные (770 тыс.га), аллювиальные (360 тыс.га) и дерново-подзолистые (370 тыс.га) почвы.

В таблице 2 представлен анализ почв опытных участков, проведенный в условиях испытательной лаборатории ФГБУ «Станция агрохимической службы «Рязанская».

Таблица 2. Агрохимическая характеристика почв опытных участков

№ п/п	Наименование показателей, размерность	Серая лесная	Темно-серая лесная	Чернозем выщелоченный
1.	рН сол., ед.рН	4,6	5,6	5,8
2.	Гумус, %	3,39	4,34	6,31
3.	Фосфор, мг/кг	540	354	585
4.	Калий, мг/кг	141	450	191
5.	Гранулометрический состав	Средний суглинок	Тяжелый суглинок	Тяжелый суглинок

Гранулометрический (механический) состав определялся согласно «Агрохимическим методам исследования почв» (1975), рН согласно ГОСТ 26483-85, массовая доля органического вещества по ГОСТ 26213-91, подвижные соединения фосфора по ГОСТ Р 54650-2011, массовая доля общего азота по ГОСТ 26715-85, массовая доля нитратного азота по ГОСТ 26951-86, массовая доля аммонийного азота по ГОСТ 26489-85, массовая доля нитритного азота по ПНД Ф 16:1:2:2:2:3.51-08, кадмий, свинец, медь, цинк, никель, железо согласно «Методическим указаниям по определению тяжелых

металлов в почвах сельхоугодий и продукции растениеводства» (1992), кальций и магний согласно ГОСТ 26428-85, калий и натрий согласно ГОСТ 26427-85, хлориды согласно ГОСТ 26425-85, сульфаты согласно ГОСТ 26426-85. В процессе исследований использовались следующие средства измерений: анализатор жидкости «Экотест-2000», спектрофотометр ПЭ 5400В, фотометр пламенный ФПА-01, спектрофотометр атомно-абсорбционный ААС-1, спектрофотометр атомно-абсорбционный «КВАНТ.Z1».

В целом, почвы Рязанской области, особенно серые лесные и черноземы выщелоченные, в достаточной мере обеспечены подвижными формами железа, меди и кобальта (Полянская Е.С., 1986).

2.3 Метеорологические условия в годы проведения исследований

Рязанская область характеризуется типичным умеренно-континентальным климатом с умеренно морозной зимой, нежарким теплым летом, достаточным количеством осадков, максимум которых приходится на лето (Агроклиматический справочник по Рязанской области, 1966). Согласно открытым данным метеостанции г.Рязань среднегодовая температура составляет $3,8^{\circ}\text{C}$, среднемноголетняя сумма осадков за год 487 мм, что определяет достаточное увлажнение для сельскохозяйственных культур (табл. 3). В Рязанской области четко выражены все сезоны года, и время активной вегетации укладывается в безморозный период (начало мая – конец сентября). Самый холодный месяц года – январь (в среднем $-11,0^{\circ}\text{C}$), а самый теплый – июль (в среднем $+18,9^{\circ}\text{C}$), как и самый увлажненный (среднемноголетняя сумма осадков 64 мм). В целом по Рязанской области сумма активных температур в вегетационный период составляет $2000-2300^{\circ}\text{C}$, что является достаточным для всех сельскохозяйственных культур, применявшихся в исследовании (Природа Рязанской области, 2019).

Полевые испытания были проведены в 2010-2020 гг. и в таблице 3 представлены метеоданные по Рязанской области за данный период.

Таблица 3. Метеоданные за период исследований по годам
(по данным метеостанции г.Рязани)

Месяцы	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	Средне- многол. данные
Средняя температура за месяц, °С												
Январь	-16.7	-9.2	-8.1	-9.0	-9.8	-5.6	-10.4	-8.4	-5.8	-8.8	-0.8	-11.0
Февраль	-8.7	-12.6	-12.8	-5.2	-3.7	-3.4	-1.4	-5.4	-9.0	-2.9	-1.6	-10.2
Март	-2.4	-4.3	-4.0	-6.3	+1.1	+1.0	0.0	+1.9	-7.0	-0.4	+4.0	-5.4
Апрель	+8.1	+5.5	+8.5	+6.7	+7.1	+5.8	+8.7	+6.3	+7.3	+7.8	+4.7	+4.0
Май	+17.3	+15.0	+15.9	+17.7	+16.4	+15.2	+14.3	+11.5	+16.2	+16.4	+12.1	+12.5
Июнь	+19.9	+19.0	+17.7	+19.7	+16.1	+17.9	+17.9	+14.7	+17.2	+19.4	+18.3	+16.6
Июль	+25.8	+23.3	+20.7	+18.9	+19.8	+18.4	+20.9	+17.9	+20.5	+17.0	+19.5	+18.9
Август	+22.7	+19.3	+18.2	+18.4	+19.3	+16.9	+19.8	+18.9	+19.6	+16.3	+16.9	+16.8
Сентябрь	+12.4	+12.2	+13.0	+10.6	+12.3	+14.8	+10.8	+13.0	+14.9	+12.2	+14.3	+11.1
Октябрь	+3.6	+6.0	+7.4	+5.8	+3.6	+4.0	+4.6	+4.8	+6.9	+8.6	+9.6	+4.6
Ноябрь	+3.1	-1.3	+1.3	+3.5	-2.3	0.0	-2.8	-0.9	-1.9	+0.8	+1.0	-2.6
Декабрь	-6.9	-1.3	-8.4	-2.6	-4.7	-0.6	-6.6	-0.4	-7.1	-0.6	-6.1	-8.5
Среднее за год	+6.5	+6.0	+5.8	+6.5	+6.3	+7.0	+6.3	+6.2	+6.0	+7.2	+7.7	+3.8
Количество осадков в месяц, мм												
Январь	18	41	83	36	37	29	88	36	38	30	42	34
Февраль	39	28	35	18	21	35	52	33	29	48	35	27
Март	22	24	62	72	21	7	43	32	28	35	14	28
Апрель	36	69	76	43	18	62	40	36	51	26	36	28
Май	34	19	26	41	30	67	71	52	24	45	59	37
Июнь	40	17	110	15	138	136	41	54	17	42	103	52
Июль	9	86	17	108	14	100	86	110	85	50	81	64
Август	46	18	91	64	21	33	134	75	24	57	47	59
Сентябрь	22	80	44	182	9	31	39	41	36	26	39	38
Октябрь	32	34	96	42	47	17	13	65	47	65	26	43
Ноябрь	44	43	49	36	15	60	50	66	30	11	39	38
Декабрь	83	57	52	42	46	52	41	122	54	21	21	39
Сумма за год, мм	425	515	740	700	417	628	697	720	463	456	541	487

За время проведения полевых исследований (2010-2020 гг.) года отличались по тепло- и влагообеспеченности, в целом метеорологические

условия были благоприятными для возделывания изучаемых с/х культур, за исключением 2010 г, когда наблюдалась сильная жара и засуха, которые привели к серьезным пожарам.

В 2010 году все месяцы вегетационного периода превышали по температуре воздуха среднемноголетние данные, в мае она была выше на $4,8^{\circ}\text{C}$, осадки практически не отличались от среднемноголетних значений (-3 мм). В июне температура воздуха была выше на $3,3^{\circ}\text{C}$, а количество осадков снизилось на 12 мм или на 23% от среднего значения. В июле наступила настоящая жара ($+6,9^{\circ}\text{C}$) и засуха (всего 9 мм осадков, что ниже среднемноголетних значений в 7 раз), данные явления отразились на урожайности и структуре урожая кукурузы и подсолнечника. В августе жара продолжилась ($+5,9^{\circ}\text{C}$), количество осадков было ниже нормы, но не так значительно, как в июле (меньше на 22%).

Погодные условия в начале вегетационного периода 2011 года были достаточно сложными для с/х культур. Май был теплым ($+2,5^{\circ}\text{C}$), но достаточно засушливым (-18 мм или на 48,6% ниже среднемноголетних значений). Средняя температура июня составила $19,0^{\circ}\text{C}$, что выше на $2,4^{\circ}\text{C}$, осадков также было значительно меньше нормы на 35 мм или более чем в 3 раза. Июль был жарким ($+4,4^{\circ}\text{C}$) с большим количеством осадков (+22 мм или +34,4%). В августе также наблюдалась теплая погода ($+2,5^{\circ}\text{C}$) с низким количеством осадков – меньше среднемноголетних значений на 41 мм или на 69,5%, что способствовало созреванию зерна и маслосемян и уборочной кампании с низкими потерями.

В 2012 тепло- и влагообеспеченность с/х культур отличались разнообразием. Так, май отличился повышенной температурой ($+3,4^{\circ}\text{C}$) и низким уровнем осадков (на 11 мм или на 29,7% ниже среднемноголетних значений). Зато июнь был умеренно теплым ($+1,1^{\circ}\text{C}$) и влажным (+58 мм или более чем в 2 раза). В июле температура воздуха была выше вредней на $1,8^{\circ}\text{C}$, а количество осадков ниже среднего значения на 47 мм или в 3,8 раза. Август

был умеренно теплым ($+1,4^{\circ}\text{C}$) с избыточной влажностью ($+32$ мм или на $54,2\%$ больше среднего).

В 2013 году май был жарким ($+5,2^{\circ}\text{C}$ выше среднего), осадки (41 мм) также превышали среднее значение ($110,8\%$). Все это привело к дружному прорастанию семян опытных культур. Июнь ($+3,1^{\circ}\text{C}$) и июль также были жаркими, но наблюдался явный дефицит осадков ($28,9\%$ от средних данных), а в июле осадков было достаточно – 108 мм или почти 169% средних значений. В августе наблюдалась стандартная погода как по температуре ($+1,6^{\circ}\text{C}$), так и по осадкам (108% от среднемноголетних данных).

В 2014 году май был теплым, средняя температура наблюдалась выше среднего на $3,9^{\circ}\text{C}$, осадков было немного ниже нормы (81% от средних данных). В июне температура воздуха практически совпала со средним значением, но осадков наблюдалось гораздо больше нормы – 138 мм (265% от средних данных). Июнь отличался теплой погодой в I декаде месяца, с дефицитом влаги. Осадки выпали 10 июня – $22,9$ мм, способствовали благоприятному развитию растений. II-III декады июня были прохладными.

Июль был теплым, температура была сопоставима со средними данными, но наблюдался значительный дефицит влаги (14 мм или 22% от средних данных). В августе средняя температура составила $19,8^{\circ}\text{C}$ ($+0,9^{\circ}\text{C}$), осадков также было много ниже нормы, выпало 38 мм ($35,5\%$ от средних данных).

В 2015 году май был теплым ($+2,7^{\circ}\text{C}$) и очень влажным (181% от средних данных). Июнь отличался теплой погодой ($+17,9^{\circ}\text{C}$), с очень большим избытком осадков (136 мм, 262% от средних значений). Июль также был теплым ($+18,4^{\circ}\text{C}$), осадков также выпало больше нормы – 156% от среднемноголетних данных. Температура августа практически не отличалась от нормы, а осадков в этом месяце было значительно ниже обычного – 33 мм или $55,9\%$, что способствовало успешному созреванию зерна.

В 2016 году вегетационный период был умеренно теплым и влагообеспеченным. Так, май был достаточно теплым ($+14,3^{\circ}\text{C}$, что больше нормы на $1,8^{\circ}\text{C}$) и дождливым, осадков наблюдалось 71 мм (192%). Июнь был теплым со средней температурой $17,9^{\circ}\text{C}$ ($+1,3^{\circ}\text{C}$), но засушливым – количество осадков составило 41 мм или 78,8%. В июле отмечена средняя высокая средняя температура месяца – $20,9^{\circ}\text{C}$, что выше среднего на 2°C , а количество осадков (86 мм) было больше нормы на 34,4%. Август был теплым ($19,8^{\circ}\text{C}$ или $+3^{\circ}\text{C}$) и очень влажным (134 мм или 227,1% относительно среднемноголетних значений, что привело к изменению сроков уборки, но не отразилось на урожайности).

В 2017 году за вегетационный период наблюдалась дождливая и прохладная погода. Средняя температура воздуха в мае ($11,5^{\circ}\text{C}$) была ниже средних значений на 1°C , в отличие от осадков – их количество составило 52 мм или 140,5%. В июне прохлада сохранилась (на $1,9^{\circ}\text{C}$ ниже средних данных), количество осадков практически не отличалось. Июль отличился пониженной температурой воздуха (на 1°C) и большим количеством влаги – 110 мм или 171,9% от среднемноголетних значений. Август стал самым теплым месяцем лета и сезона ($18,9^{\circ}\text{C}$ или $+2,1^{\circ}\text{C}$ от средних данных), сумма осадков составила 75 мм или 127,1%.

В 2018 году вегетационный период был в целом теплым и засушливым, особенно в мае, июне и августе. Средняя температура мая составила $16,2^{\circ}\text{C}$, что выше среднего на $3,7^{\circ}\text{C}$, а уровень осадков составил 24 мм или 64,9%. В июне среднемесячная температура составила $17,2^{\circ}\text{C}$, ($+0,6^{\circ}\text{C}$), наблюдался существенный дефицит влаги – 17 мм или 32,7% от среднемноголетних значений. В июле погодные условия изменились – было тепло ($20,5^{\circ}\text{C}$ или $+1,6^{\circ}\text{C}$, несмотря на прохладную первую декаду) и дождливо (85 мм или 132,8%, осадки наблюдались в основном в 1 и 2 декаде месяца). В теплом августе ($19,6^{\circ}\text{C}$ или $+2,8^{\circ}\text{C}$) было засушливо – наблюдалось только 24 мм осадков (40,7%).

В 2019 году май был достаточно теплым (16,4 °С или +3,9 °С) отсутствие заморозков и достаточное количество влаги (45 мм или 121,6% от средних значений), поэтому условия для прорастания семян и развития всходов оказались благоприятными. Июнь был достаточно теплым (19,4 °С или +2,8 °С к среднему значению) с небольшим дефицитом влаги (42 мм или 80,8%). В июле было достаточно прохладно (на 1,9°С меньше среднемноголетних значений, особенно в сравнении с предыдущими годами) и засушливо (50 мм или 78%). В августе температура и количество осадков практически не отличались от среднемноголетних значений (16,3 °С и 57 мм соответственно).

В 2020 году вегетационный период и полевые работы были начаты раньше благодаря теплоте марта (+9,4 °С) и апрелю (+0,7 °С от средних значений). В мае температура воздуха была несколько ниже среднего (на 0,4 °С), но большое количество осадков (59 мм или 159,5%) способствовало росту всходов с/х культур. Июнь выдался умеренно теплым (18,3 °С или +1,7 °С) и очень влажным (103 мм или 198% среднемноголетних значений), как и июль (19,5 °С и 81 мм). Температура воздуха в августе была на уровне средних значений, наблюдался небольшой дефицит влаги – 47 мм или 79,7%.

2.4 Методика определения оптимальных концентраций НПСМ в лабораторных условиях

Опыт №1. Определение оптимальных концентраций нанопорошков железа, меди и кобальта на семенах и проростках с/х культур в лабораторных условиях.

В опыте определялись наиболее эффективные дозы НПСМ железа, кобальта и меди (производство МИСиС).

Опыт был проведен на семенах и проростках яровой пшеницы сорта «Лада», огурца сорта «Новинка» и редиса сорта «18 дней». Опыт однофакторный. Повторность 4-кратная. Изучалось влияние различных

концентраций на энергию прорастания, лабораторную всхожесть, длину и массу 7-дневных проростков. Контрольные семена были замочены в дистиллированной воде. Опытные семена обработаны перед закладкой суспензией НПМ, используемые концентрации указаны в схеме опыта №1 (табл.4).

Таблица 4. Схема опыта №1.

Культуры	Дозы НПМ		
	НП Fe	НП Cu	НП Co
Яровая пшеница	0,01; 0,1; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0 г/т семян	0,01; 0,1; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0 г/т семян	0,01; 0,1; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0 г/т семян
Огурец	1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0 г/т семян	1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0 г/т семян	1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0 г/т семян
Редис	1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0 г/т семян	1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0 г/т семян	1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0 г/т семян

Энергию прорастания и всхожесть определяли в соответствии с ГОСТ 12038-84. Длину ростков и корней подсчитывали с помощью линейки у каждого растения, имеющего побеги или корни, массу измеряли при помощи цифровых аналитических весов Ohaus.

2.5 Методика проведения сравнительной оценки токсичности НПМ и солей металлов в лабораторных условиях

Опыт №2. Изучение токсических свойств нанопорошков металлов.

Фитотоксичность НПМ изучалась в сравнении с неорганическими солями микроэлементов в лабораторных условиях по изменению энергии прорастания, лабораторной всхожести, длины и массы 7-дневных проростков (табл. 5).

Сравнительная фитотоксичность НП железа и сульфата железа изучалась на озимой пшенице сорта «Московская 56». Испытуемые дозы НП Fe и сульфата железа ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) применялись согласно схеме №2 (табл. 5).

Таблица 5. Схема опыта №2.

Озимая пшеница		Кукуруза		Подсолнечник	
НП Fe	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	НП Cu	CuSO_4	НП Co	CoCl_2
0,1; 10,0; 100,0; 200,0; 400,0; 600,0; 800,0 г на г.н.в. семян	0,1; 10,0; 100,0; 200,0; 400,0; 600,0; 800,0 г на г.н.в. семян	0,1; 20,0; 100,0; 500,0; 2000,0; 5000,0 г на г.н.в. семян	0,1; 20,0; 100,0; 500,0; 2000,0; 5000,0 г на г.н.в. семян	0,1; 10,0; 100,0; 200,0; 400,0; 600,0; 800,0 г на г.н.в. семян	0,1; 10,0; 100,0; 200,0; 400,0; 600,0; 800,0 г на г.н.в. семян

Фитотоксичность НП меди и сульфата меди изучалась на семенах и проростках кукурузы гибрида «Катерина СВ». Фитотоксичность НП кобальта и хлорида кобальта проводилась на семенах и проростках подсолнечника гибрида «Донской 22». Контрольные семена замачивались в дистиллированной воде, схема опыта №2 показана в таблице 5.

2.6 Методика полевых испытаний

2.6.1 Методика проведения опыта на кукурузе по определению оптимального способа внесения нанопорошков металлов-микроэлементов и их смесей

Опыт №3. Сравнительная оценка различных способов внесения нанопорошков микроэлементов на кукурузе

Опыт по сравнительной оценке различных способов воздействия НПМ в полевых условиях был поставлен на кукурузе, так как она достаточно активно отзывается на различные микроудобрения (Д. Шпаар, В. Шлапунов, А. Постников, 1999; Уваров Г.И., Васильев Д.Г., 2011). Изучался наиболее

эффективный способ применения НПМ (табл.6), для обработки семян перед посевом были использованы оптимальные дозы: для НП железа 6,0 г/т семян, для НП меди – 2,0 г/т семян; для внесения в почву были приготовлены суспензии из расчета для НП железа 5 кг/га, для НП меди – 2 кг/га; для опрыскивания растений были приготовлены растворы: 0,05% для НП железа и 0,05% НП меди. В опыте был использован ранний (около 100 дней) гибрид кукурузы РОСС 145 МВ (Краснодарском НИИСХ, ФАО 150). В процессе вегетации были определены полевая всхожесть, площадь листовой поверхности, урожайность и структура урожая кукурузы.

Таблица 6. Схема опыта №3.

Способ внесения НПМ	НП Fe	НП Cu
Предпосевное замачивание семян	6,0 г/т семян	2,0 г/т семян
Внесение в почву перед посевом	5 кг/га	2 кг/га
Опрыскивание растений по вегетации	0,05% раствор	0,03% раствор

Опыт поставлен в 2010-2012 гг. на демонстрационном полигоне Министерства сельского хозяйства РФ (ООО «Агротехнология», Пронский район, Рязанская область). Почва опытного участка - чернозем выщелоченный (табл. 2). Посевная площадь делянки - 58 м², уборочная – 32 м². Расположение систематическое, в 3-кратной повторности. Густота стояния – 60 000 шт/га, наиболее эффективная для данных почвенных и метеорологических условий (Слюдеев Ю.А., 2003, 2005). Закладка опытных делянок, наблюдения, оценки проведены в соответствии с методикой «Методика государственного сортоиспытания сельскохозяйственных культур» (1989).

2.6.2 Методика определения влияния оптимальных концентраций НПМ на кукурузе и подсолнечнике

Опыт №4. Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания кукурузы и подсолнечника

Опыт был заложен и проведен в 2010-2012 гг. на демонстрационном полигоне ООО «Агротехнология» (Пронский район, Рязанская область, п.Малинищи). Изучалось влияние различных НПМ и их сочетаний (табл. 7) на гибриде кукурузы Обский 140 и на гибриде подсолнечника Донской 22. Почва - чернозем выщелоченный тяжело-суглинистый (табл. 2). Агротехника проводилась в соответствии с областными (Барсуков В.Н., Волков Н.М., Слюдеев Ю.А., 2006) и отраслевыми рекомендациями (Белоус Н.М., Ториков В.Е., Дронов А.В. и др., 2010; Лукомец В.М. и др., 2008). Густота стояния кукурузы – 60 тыс.шт./га., подсолнечника – 40 тыс.шт./га. Посевная площадь делянки - 58 м², уборочная – 32 м². Расположение систематическое, в 3-кратной повторности.

Таблица 7. Схема опыта №4.

НПМ	Дозы
Кукуруза	
Контроль	дистиллированная вода
НП Fe	6,0 г/т семян
НП Cu	2,0 г/т семян
НП Co	4,0 г/т семян
НП Fe+Co	6,0 г/т + 4,0 г/т семян
НП Fe+Ni	6,0 г/т + 4,0 г/т семян
Подсолнечник	
Контроль	дистиллированная вода
НП Cu	2,0 г/т семян
НП Co	4,0 г/т семян
НП Fe	6,0 г/т семян

НП Co+Fe	6,0 г/т + 4,0 г/т семян
----------	-------------------------

В процессе вегетации были определены полевая всхожесть, высота растений, площадь листовой поверхности (Кузьмин Н.А. и др., 1998), урожайность, структура урожая кукурузы и подсолнечника, химический состав зерна, в том числе содержание витаминов, металлов, жирнокислотный состав масла.

Закладка опытных делянок, наблюдения, оценки проведены в соответствии с методикой «Методика государственного сортоиспытания сельскохозяйственных культур» (1989). Урожайность зерна кукурузы и подсолнечника определялась путем сбора и обмолота початков или корзинок с последующим пересчетом на кондиционную влажность (14 %) и 100 % чистоту (ГОСТ 13586.3-83, ГОСТ 10852-86). Влажность в процессе уборки определялась лабораторными методами (ГОСТ 13586.5-93, ГОСТ 10856-96).

Определение химического состава семян и жирнокислотного состава масла (газовый хроматограф «Кристалл 2000 М») проводили в условиях ФГУ «Рязанский центр стандартизации и метрологии». Массовую долю золы согласно ГОСТ 51411-99, кислотное число по ГОСТ Р 51410-99, масличность (массовая доля жира) по ГОСТ 10857-64, массовую долю протеина по ГОСТ 10846-91, жирнокислотный состав (триглицериды) по ГОСТ Р 51483-99, массовую долю влаги по ГОСТ 13586.5-93, витамин С по ГОСТ 30627.2-98, витамин А по ГОСТ 30627.1-98, витамин Е по ГОСТ 30627.3-98.

2.6.3 Методика определения влияния оптимальных концентраций НПС на яровой пшенице, яровом кормовом ячмене и сое

Опыт №5. Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания ярового кормового ячменя, яровой пшеницы и сои

Опыт поставлен в 2013-2015 гг. в условиях опытного поля отдела селекции и первичного семеноводства ФГБНУ «Рязанского НИИСХ».

Изучалось влияние различных НПМ (табл.8) на яровом ячмене сорта «Яромир», яровой пшенице сорта «Рима», сое сорта «Светлая». Почва - темно-серая лесная тяжелосуглинистая (табл.2), делянки размещены систематически в 4-кратной повторности. Для яровой пшеницы и ярового ячменя площадь делянки 12,6 м², уборочная площадь – 11,3 м². Для сои площадь делянки 26,6 м², уборочная площадь – 16,2 м².

В процессе опыта определялись полевая всхожесть, высота и масса растений, урожайность и структура урожайности, химический состав зерна.

Таблица 8. Схема опыта №5.

НПМ	Яровой ячмень	Яровая пшеница	Соя
Контроль	дистиллированная вода		
НП Fe	6,0 г/т семян		
НП Cu	2,0 г/т семян		
НП Co	4,0 г/т семян		

Посев яровой пшеницы и ярового ячменя осуществляли в мае по общепринятой для эти культур технологии (Шабаев А.И., Михайлин Н.В., Курдюков Ю.Ф. и др., 2008; Турусов В.И., Новичихин А.М., Малокостова Е.И. и др., 2019; Алабушев А.В., Филиппов Е.Г., Щербаков В.И. и др., 2009), с учетом погодных условий. Норма высева – 6 млн.шт./га. Предшественник — чёрный пар. Осенью проводилась вспашка на глубину 20-22 см. Весеннее боронование провели по физически спелой почве, под культивацию внесли азофоску (0,4 т/га), выравнивание поля провели РВК-3.6. Разбивка участка под опытные посевы проводилась вручную. По вегетации проводили рыхление междурядий, видовую прополку. В фазу кущения было проведено опрыскивание гербицидом Линтур, ВДГ, 150 г/га против однолетних двудольных, некоторых многолетних. Проведено опрыскивание инсектицидом Шарпей 300 г/га в фазу третьего листа и выхода в трубку против тли, шведской и гессенской мух. Уборку делянок провели комбайном «САМПО-

130» при влажности зерна 12-15%.

Опыт на сое поставлен по инновационной технологии для хозяйств Рязанской области (Гуреева М.П., 2005; Гуреева Е.В., Гуреева М.П., Фомина Т.А. и др., 2008). Также можно отметить весеннее боронование, культивация совместно с внесением нитроаммофоски 0,25 т/га и гербицида почвенного ДУАЛ ГОЛД 1,5 л/га.

Закладка опытных участков, наблюдения, оценки проведены в соответствии с «Методика государственного сортоиспытания сельскохозяйственных культур» (1989), "Международному классификатору сои СЭВ" (1990), определение белка в зерне по ГОСТу 10846-91, определение количества и качества клейковины в зерне пшеницы по ГОСТу 13586.1-68, масса 1000 семян по ГОСТу 10842-89, зольность зерна по ГОСТу 10847-74, химический анализ почвы был проведен в агрохимической службе «Рязанская». Качество клейковины яровой пшеницы определялось на приборе «Измеритель деформации клейковины ИДК-3М».

2.6.4 Методика определения влияния оптимальных концентраций НПМ на яровом пивоваренном ячмене, озимой пшенице, овсе, картофеле и кормовой свекле

Опыт №6. Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания ярового пивоваренного ячменя, озимой пшеницы, овса, картофеля и кормовой свеклы

Опыт заложен на опытной агротехнологической станции (УНИЦ «Агротехнопарк», п.Стенькино, Рязанский район, Рязанская область) ФГБОУ ВО РГАТУ. Изучалось влияние различных НПМ, их сочетаний, оксидов (табл.9) на яровом ячмене сорта «Саншайн», озимой пшенице сорта «Московская 56», овсе сорта «Скакун», картофеле сорта «Латона», свекле кормовой «Эккендорфская желтая» в 2015-2020 гг.

Опыт был заложен на серой лесной среднесуглинистой почве (табл.2).

Опыт однофакторный. Обработка семян зерновых (ячмень, овес, озимая пшеница) культур перед посевом проводилась одновременно с протравливанием, картофеля и свеклы кормовой – перед посадкой или посевом. Использовались нанопорошки металлов-микроэлементов, их смеси и оксиды металлов в оптимальных концентрациях согласно схеме №6 (табл.9).

Таблица 9. Схема опыта №6.

НПМ	Яровой ячмень	Озимая пшеница	Овес	Картофель	Свекла кормовая
НП Fe	6,0 г/т семян	6,0 г/т	6,0 г/т	6,0 г/т семенных клубней	6,0 г/т семян
НП Cu	2,0 г/т семян	2,0 г/т	2,0 г/т	-	-
НП Co	4,0 г/т семян	4,0 г/т	4,0 г/т	4,0 г/т семенных клубней	4,0 г/т семян
НП Co+Cu	-	-	4,0 г/т + 2,0 г/т	-	4,0 г/т + 2,0 г/т
НП Fe +Cu	-	-	-	-	6,0 г/т+ 2,0 г/т
НП CuO	-	-	-	2,0 г/т	-
НП CoO	-	-	-	4,0 г/т	-

Закладка опытных делянок, наблюдения, оценки проведены в соответствии с методикой «Методические рекомендации по госиспытанию сельскохозяйственных культур», определение белка в зерне ячменя и овса по ГОСТу 10846-91, масса 1000 семян по ГОСТу 10842-89, зольность зерна по ГОСТ 10847-2019, отбор проб по ГОСТу 13586.3-2015, определение влажности по ГОСТу 13586.5-2015, определение крахмала в картофеле по ГОСТу 7194-81, определение жира в зерне по ГОСТ 10857-64, витамин С по ГОСТ 30627.2-98, сумму сахаров от сырого вещества по ГОСТу 26884-2002, определение количества и качества клейковины в зерне пшеницы по ГОСТу 13586.1-68. Качество клейковины яровой пшеницы определялось на приборе «Измеритель деформации клейковины ИДК-3М».

Полевые испытания на пивоваренном ячмене проводились на серой лесной среднесуглинистой почве. Опыт проведен в соответствии с инновационной технологией производства пивоваренного ячменя в адаптивно-

ландшафтном земледелии Рязанской области (Дацюк П.В., Маркова В.Е., Улина А.И., 2005). Размещение вариантов систематическое, площадь делянки 1 га, уборочная площадь – 0,8 га.

Возделывание озимой пшеницы осуществляли в соответствии с областными (Вавилова Н.В., Улина А.И., Веневцев В.З., 2005) и отраслевыми рекомендациями (Белоус Н.М., Ториков В.Е., Шпилев Н.С., 2010). Предшественник — черный пар. Опыт однофакторный. Фактор – предпосевная обработка семян озимой пшеницы НПМ в оптимальной концентрации.

Повторность 4-х кратная, размещение систематическое, площадь делянки 1 га, уборочная площадь – 0,8 га. Выделение водорастворимых полисахаридов из растений озимой пшеницы было проведено по авторской методике, защищенной патентом (Чурилов Г.И., Полищук С.Д., Коваленко Л.В. и др., 2010).

Агротехнику овса проводили в соответствии с отраслевыми рекомендациями (Баталова Г.А., 2009). Повторность в опыте 3-х кратная, размещение вариантов систематическое, площадь делянки 1 га, уборочная площадь – 0,8 га.

Обработку клубней картофеля суспензиями исследуемых НП проводили за неделю до посадки, посадку и возделывание картофеля осуществляли общепринятой технологии (Белоус Н.М., Ториков В.Е., Котиков М.В., 2010), с учетом погодных условий. Предшественник — соя. Размер общей площади делянки для пропашных культур 20м², учетной площади – 15 м², размещены систематически в 4-хкратной повторности.

Агротехнику возделывания свеклы кормовой проводили в соответствии с отраслевыми рекомендациями (Ториков В.Е., Мельникова О.В. 2010). Предшественник – черный пар.

Основным методом исследований был полевой опыт, сопровождавшийся наблюдениями, учетами и лабораторными анализами (ГОСТ 28736-90).

В целом агроклиматические условия 2015-2020 гг. оказались благоприятными для созревания изучаемых сельскохозяйственных культур.

2.6.5 Методика изучения синергизма и антагонизма нанопорошков металлов-микроэлементов

Опыт №7. Синергические и антагонистические свойства нанопорошков металлов-микроэлементов

Явления антагонизма и синергизма нанопорошков металлов-микроэлементов с другими микроэлементами были изучены на растениях и семенах кукурузы и подсолнечника, являющихся объектами исследований в 2010-2012 гг. на демонстрационном полигоне ООО «Агротехнология» (Пронский район, Рязанская область). Образцы частей вегетирующих растений и их семена были проанализированы на содержание металлов в условиях ФГУ «Рязанский центр стандартизации и метрологии», а также в условиях лаборатории ФГБОУ ВО РГАЗУ, МИСиС.

Содержание металлов в различных органах растений кукурузы и подсолнечника определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии (спектрометр КВАНТ-Z. ЭТА).

Таблица 10. Схема опыта №7.

НПМ	Кукуруза	Подсолнечник
Контроль	Семена замачивались в дистиллированной воде	
НП Fe	6,0 г/т семян	
НП Cu	2,0 г/т семян	
НП Co	4,0 г/т семян	

Результаты исследований были статистически обработаны и проанализированы методами дисперсионного анализа (Доспехов Б.А., 1985).

Для математической обработки данных были использованы стандартные пакеты программ Exel (Microsoft Office) и STATISTICA 6.0.

ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ НАНОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ И КОБАЛЬТА НА СЕМЕНАХ И ПРОРОСТКАХ С/Х КУЛЬТУР В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

3.1 Определение оптимальных концентраций на семенах и проростках яровой пшеницы

Оптимальные концентрации нанопорошков железа, кобальта и меди были определены в лабораторных условиях на семенах и проростках яровой пшеницы, огурца и редиса. Результаты представлены на рисунках 3-29.

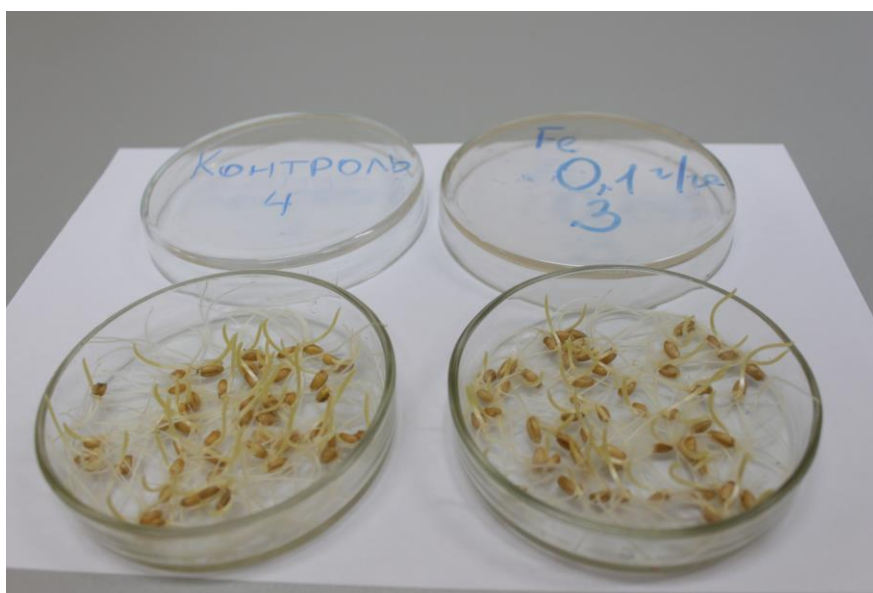


Рисунок 3. Проростки яровой пшеницы (контроль и НП Fe 0,1 г/м)

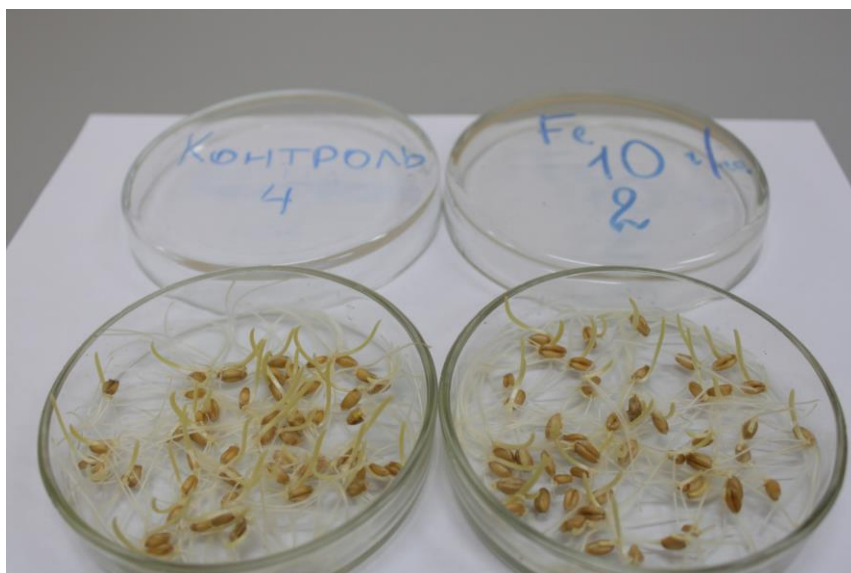


Рисунок 4. Проростки яровой пшеницы (контроль и НП Fe 10 г/м)

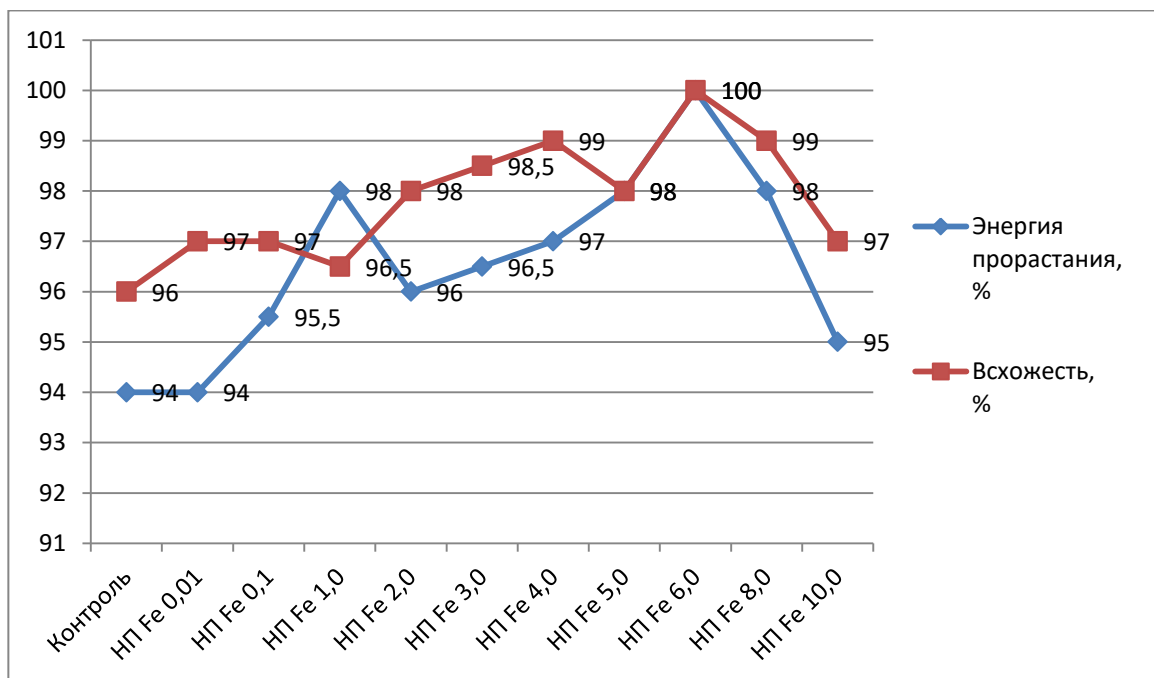


Рисунок 5. Показатели прорастания, яровая пшеница, различные концентрации НП Fe

При изучении различных доз НП железа (от 0,01 до 10 г на тонну семян) эффективным диапазоном доз можно назвать 1,0-8,0 г/т, но лучшие показатели прорастания наблюдались при варианте 6 г/т, составив 100% для обоих показателей, что достоверно превышало контроль на 6% и 4% соответственно.

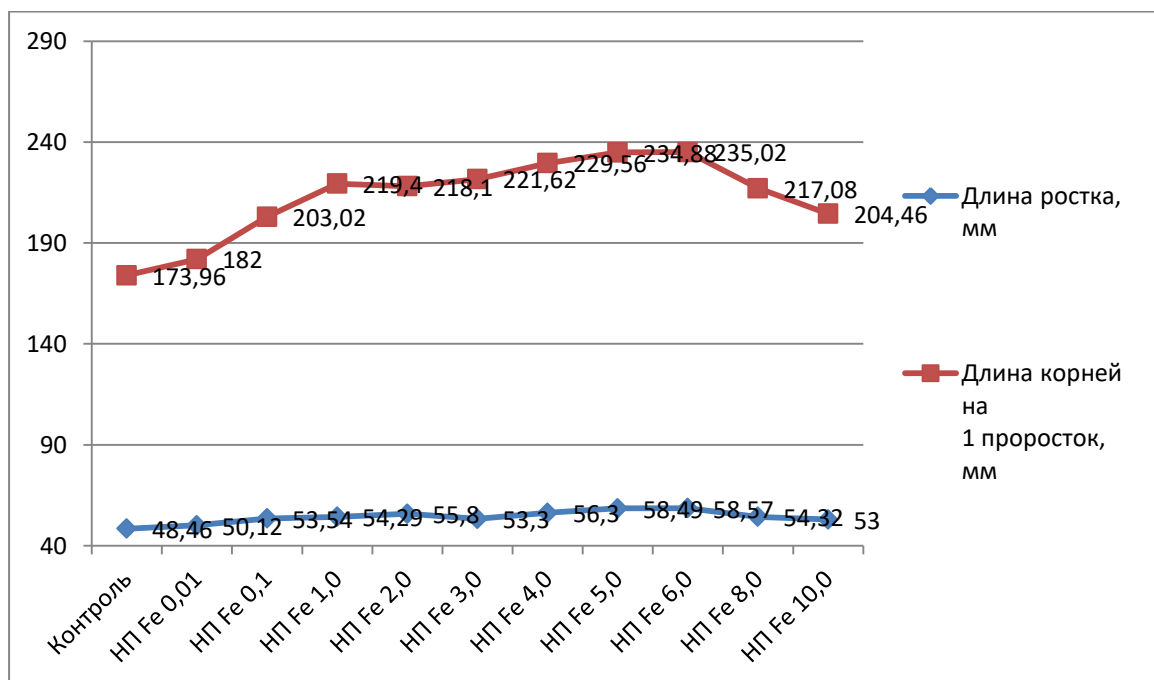


Рисунок 6. Длина проростков яровой пшеницы при воздействии различных концентраций НП Fe

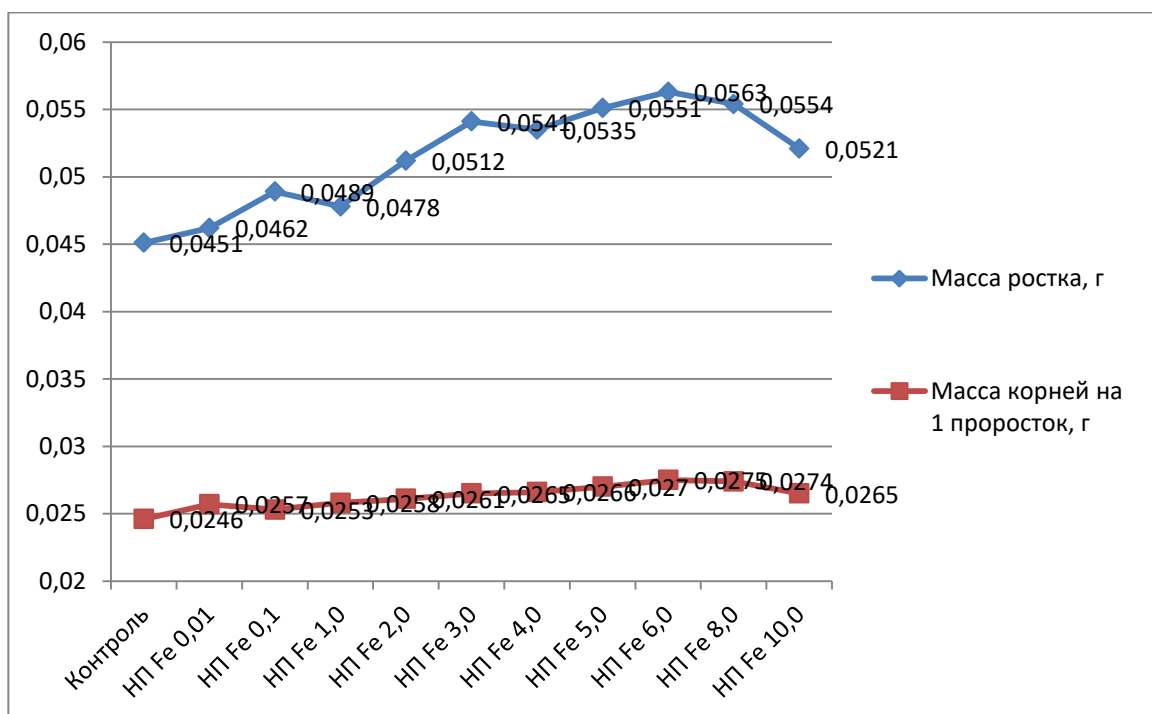


Рисунок 7. Масса проростков яровой пшеницы при воздействии различных концентраций НП Fe

Максимальная длина ростка и суммарная длина корней на 1 росток при обработке различными дозами НП железа также наблюдалась при дозе 6,0 г/т и превысила контроль на 10,1 мм (+20,9%) и на 135,1 мм (+35,1%) соответственно.

Анализ массы проростков яровой пшеницы показал, что диапазон эффективных концентраций - от 2,0 до 10,0 г/т, но максимальные результаты зафиксированы также при концентрации 6,0 г/т: масса ростка увеличилась на 0,0112 г (+24,8%), а масса корней на 1 растение на 0,0029 г (+11,8%).

Результаты опыта по изучению оптимальной концентрации НП меди на семенах и проростках яровой пшеницы показаны на рисунках 8-16.

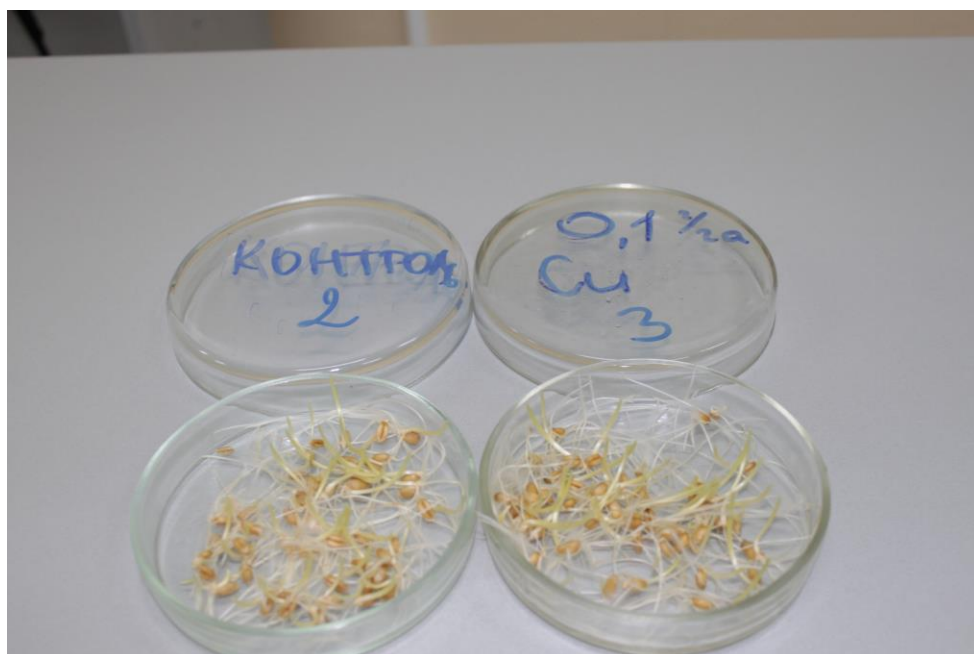


Рисунок 8. Проростки яровой пшеницы (контроль и НП Cu 0,1)

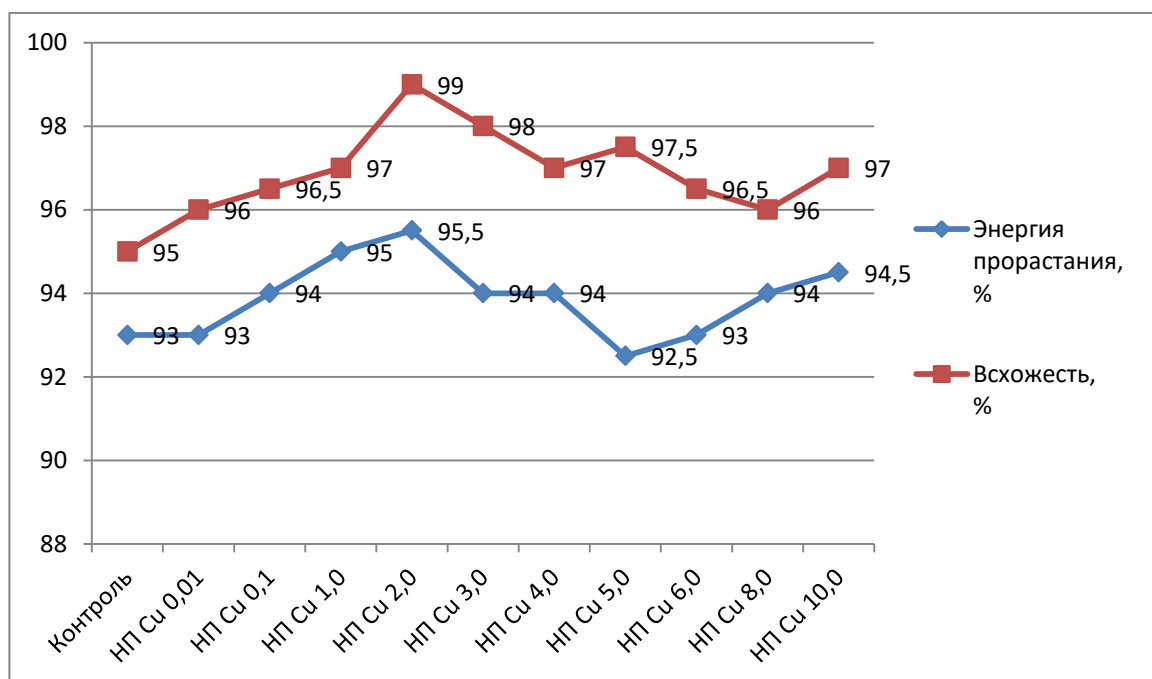


Рисунок 9. Витальные показатели семян яровой пшеницы при воздействии различных концентраций НП Cu

Максимальное значение энергии прорастания (95,5%), как и лабораторной всхожести (99,0%) наблюдалось на варианте 2,0 г/т, что достоверно превысило контроль на 2,5% и 4,0% соответственно.

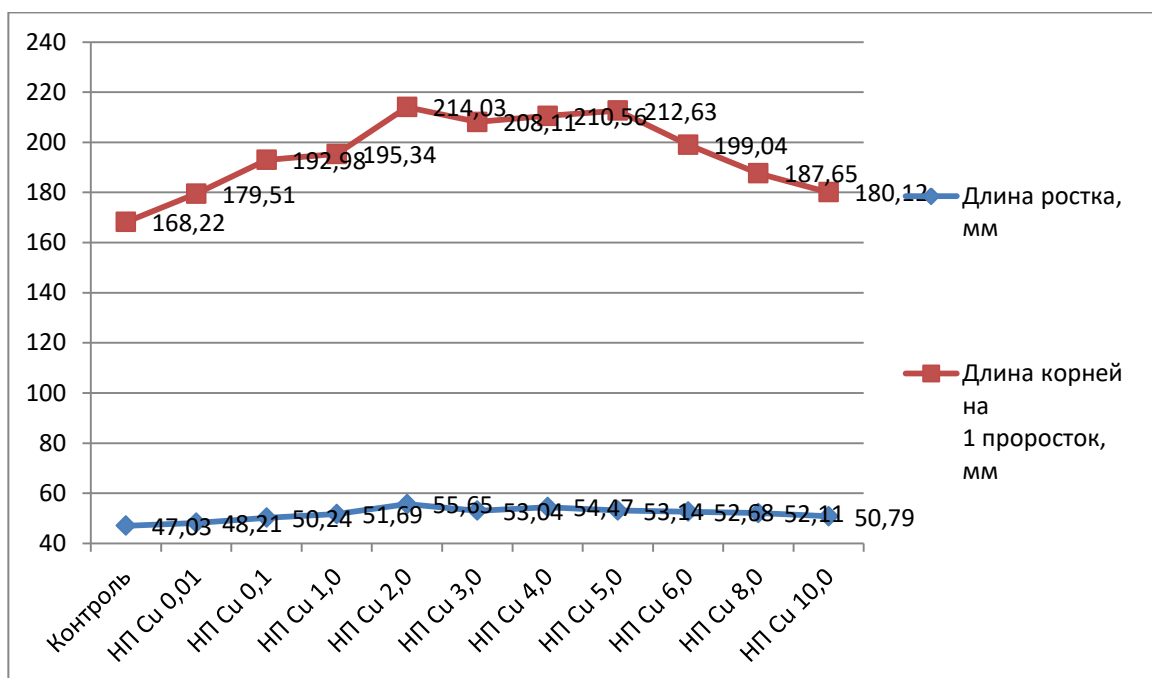


Рисунок 10. Длина проростков яровой пшеницы при воздействии различных концентраций НР Си

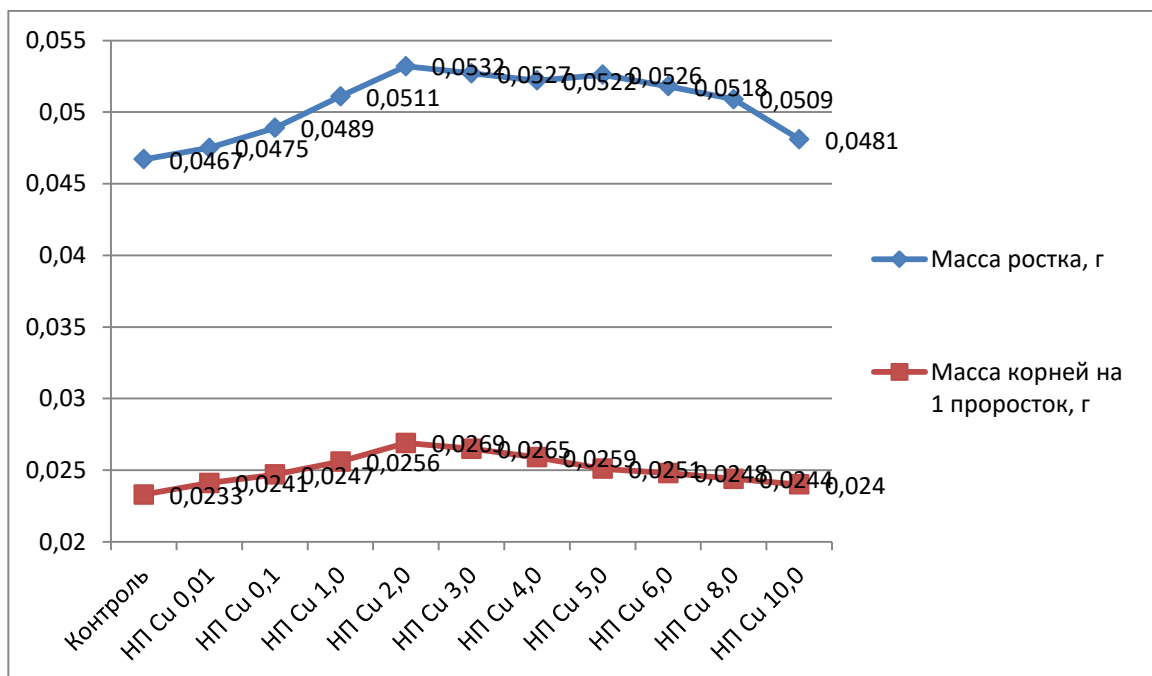


Рисунок 11. Масса проростков яровой пшеницы при воздействии различных концентраций НР Си

Длина и масса ростков и корней яровой пшеницы при воздействии различных концентраций НР меди также значительно отличалась от контроля. Так, наиболее эффективной дозой оказалась 2,0 г/т, ее использование привело к достоверному повышению длины ростка на 8,62 мм (+18,3%), суммарной

длины корней на 1 растение на 45,81 мм (+27,2%), массы ростка на 0,0065 г (+13,9%), массы корней на 1 растение – на 0,036 г (+15,5%) относительно контрольных значений.

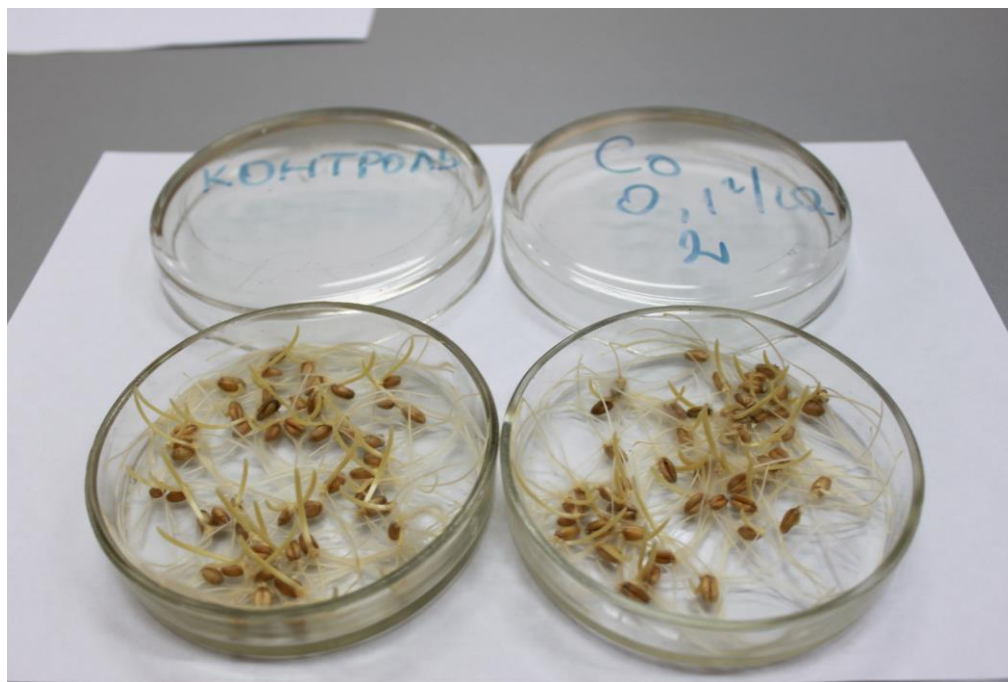


Рисунок 12. Проростки яровой пшеницы (контроль и НП Co 0,1)

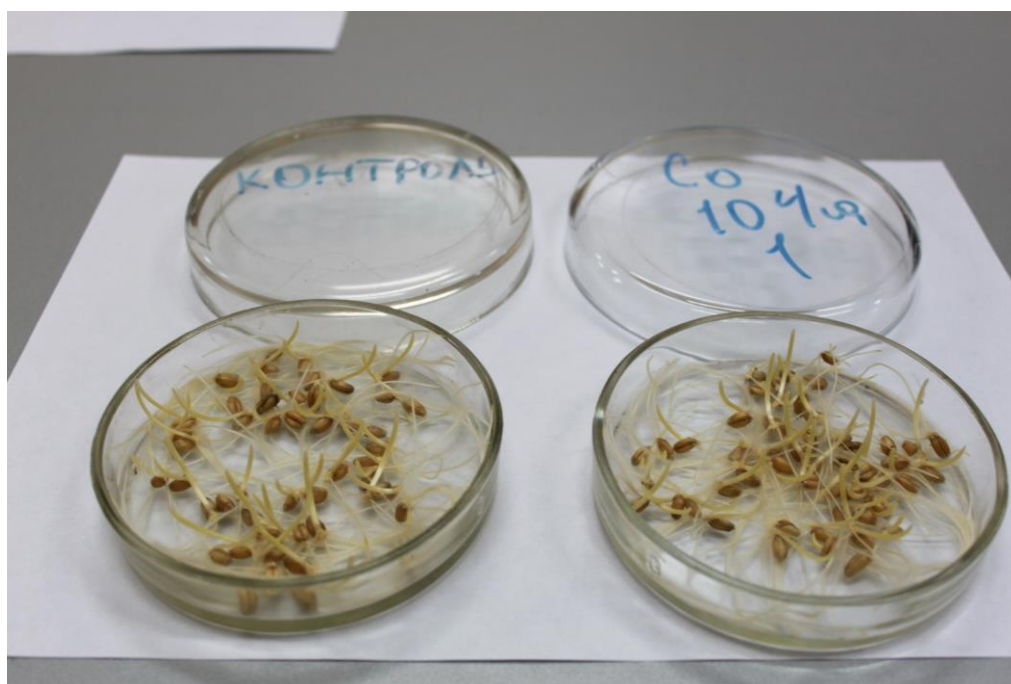


Рисунок 13. Проростки яровой пшеницы (контроль и НП Co 10)

Изменение витальных и биометрических показателей семян и проростков яровой пшеницы при воздействии различных концентраций НП

кобальта показано на рисунках 14-16.

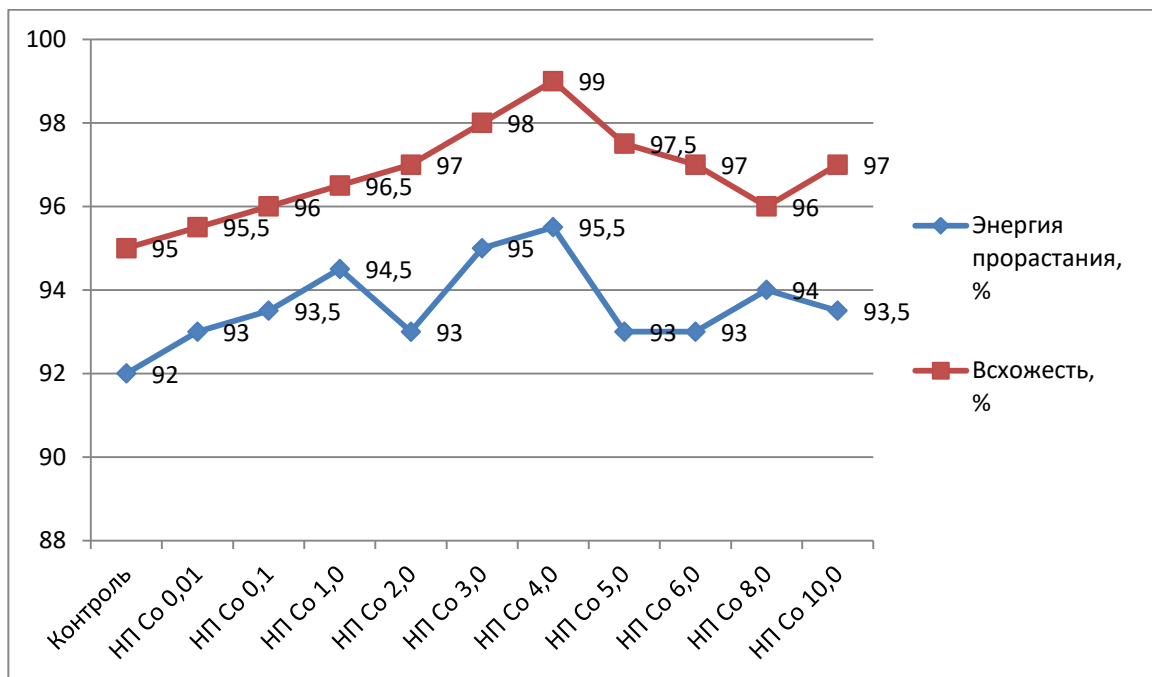


Рисунок 14. Показатели прорастания семян яровой пшеницы при воздействии различных концентраций НР Со

Оптимальной дозой НР кобальта для яровой пшеницы в лабораторных условиях оказалась 4,0 г/т.

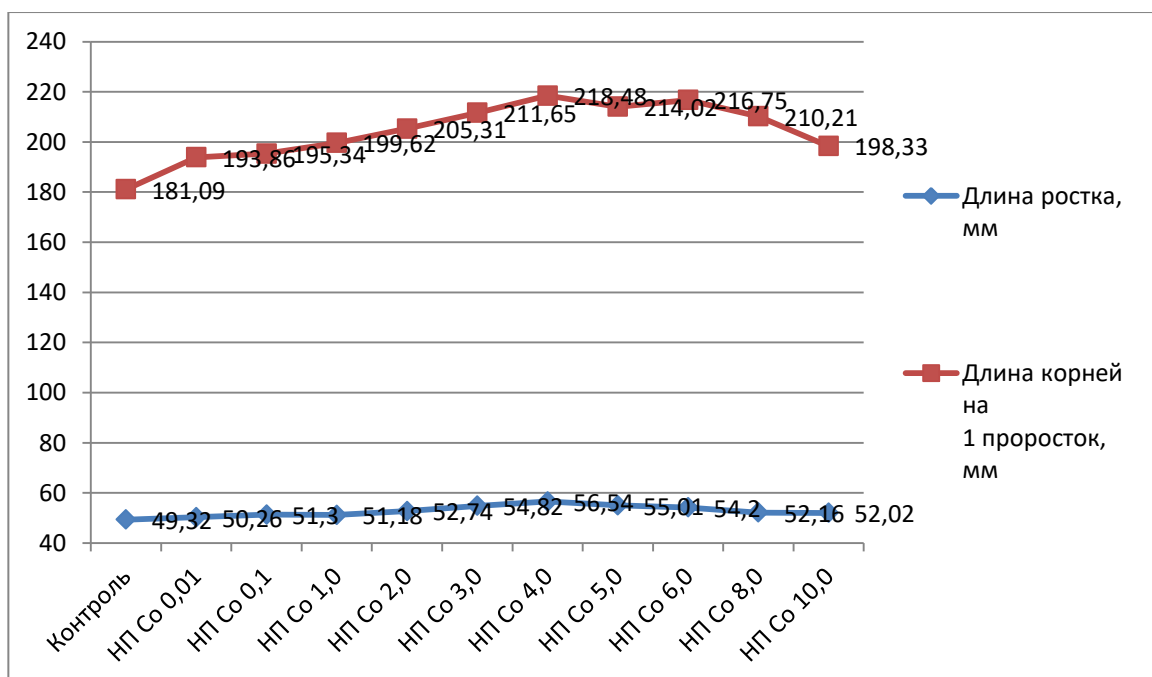


Рисунок 15. Длина проростков яровой пшеницы при воздействии различных концентраций НР Со

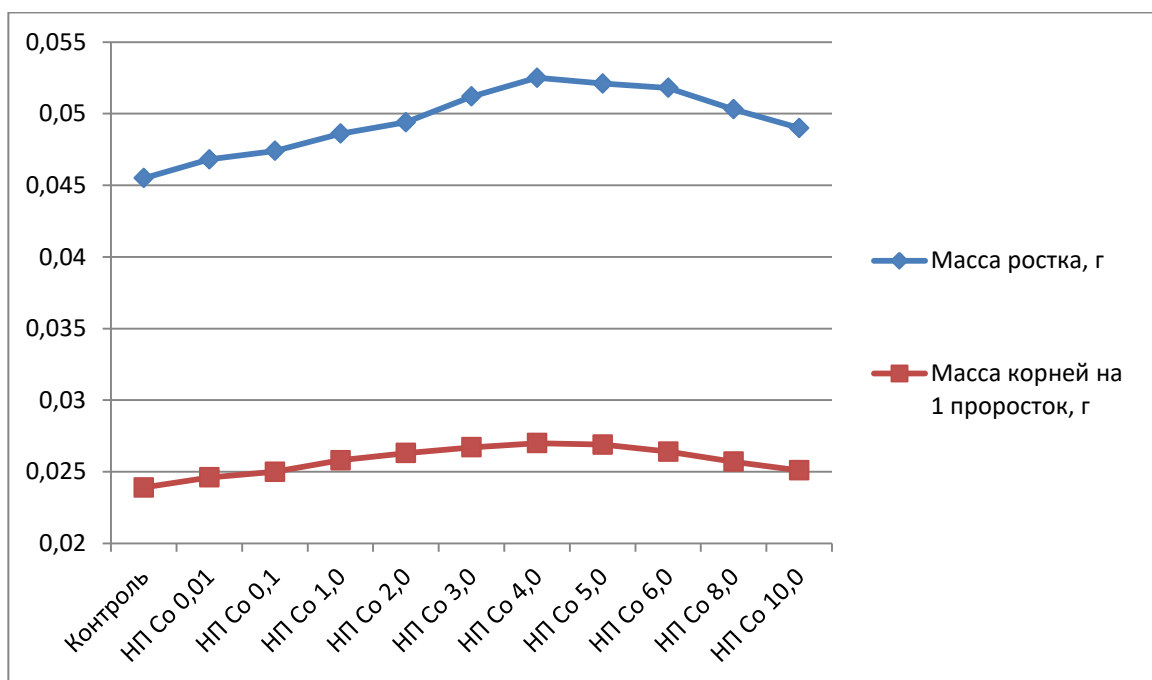


Рисунок 16. Масса проростков яровой пшеницы при воздействии различных концентраций НП Со

Воздействие этой дозы способствовало достоверному повышению энергии прорастания на 3,5%, лабораторной всхожести на 4,0%, длины ростка на 7,22 мм (+14,6%), суммарной длины корней – на 37,39 мм (+20,6%), массы проростка – на 0,0070 г (+15,4%), массы корней на 1 растение – на 0,0031 г (+12,9%) выше контроля. На остальных вариантах результат был менее значительным.

3.2 Определение оптимальных концентраций на семенах и проростках огурца и редиса

На втором этапе было решено проверить воздействие эффективных концентраций нанопорошков металлов-микроэлементов на семенах и проростках культур, которые в отличие от яровой пшеницы (Мятликовые) относятся к другим семействам – это огурец (Тыквенные) и редис (Капустные) – с целью определить оптимальные концентрации НП железа, кобальта и меди независимо от биологических особенностей растений и их возможной индивидуальной реакции на наночастицы.

Результаты влияния нанопорошка кобальта на семена и проростки огурца и редиса показаны на рисунках 17-21.

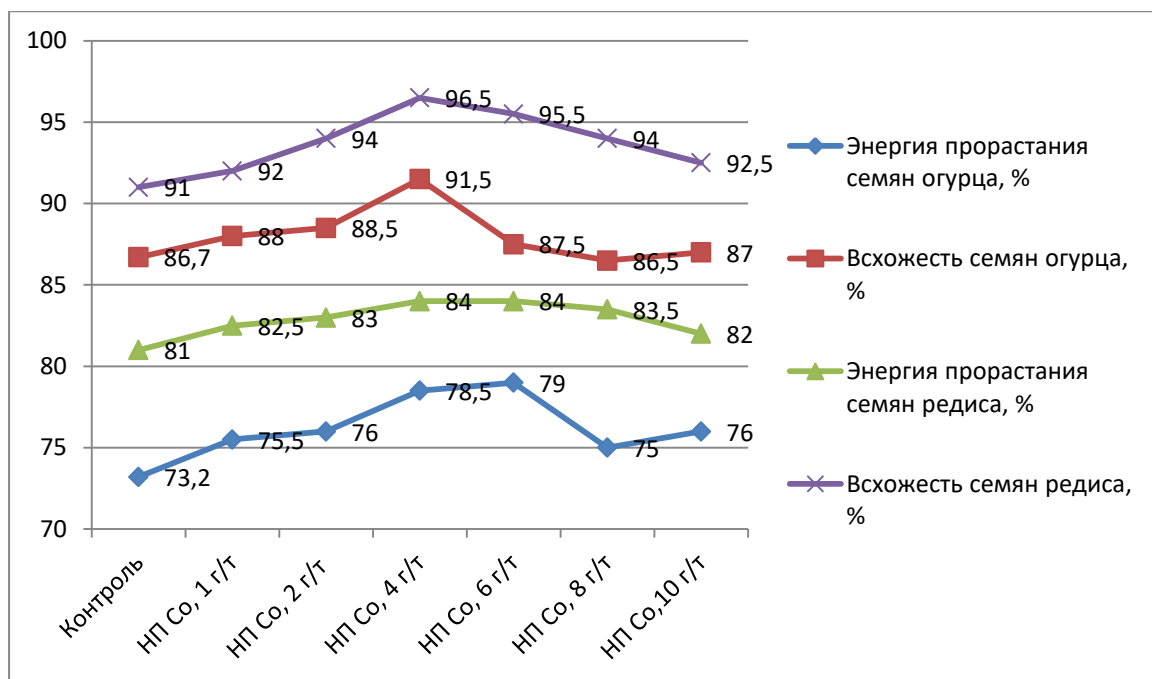


Рисунок 17. Витальные показатели семян огурца и редиса при воздействии различных концентраций НН Со

Обработка семян огурца и редиса наночастицами кобальта показала достоверную эффективность в концентрациях от 2 до 6 г/т семян. Максимальный результат был замечен на варианте 4,0 г/т – энергия прорастания превысила контроль на 5,3% для огурца и на 3,0% для редиса, всхожесть была выше на 4,8% для огурца и на 5,5% для редиса относительно контроля (Колмыкова О.Ю., Чурилова В.В., Назарова А.А., Полищук С.Д., 2016).



Рисунок 18. Проростки огурца (контроль и НП кобальта 4,0 г/л)

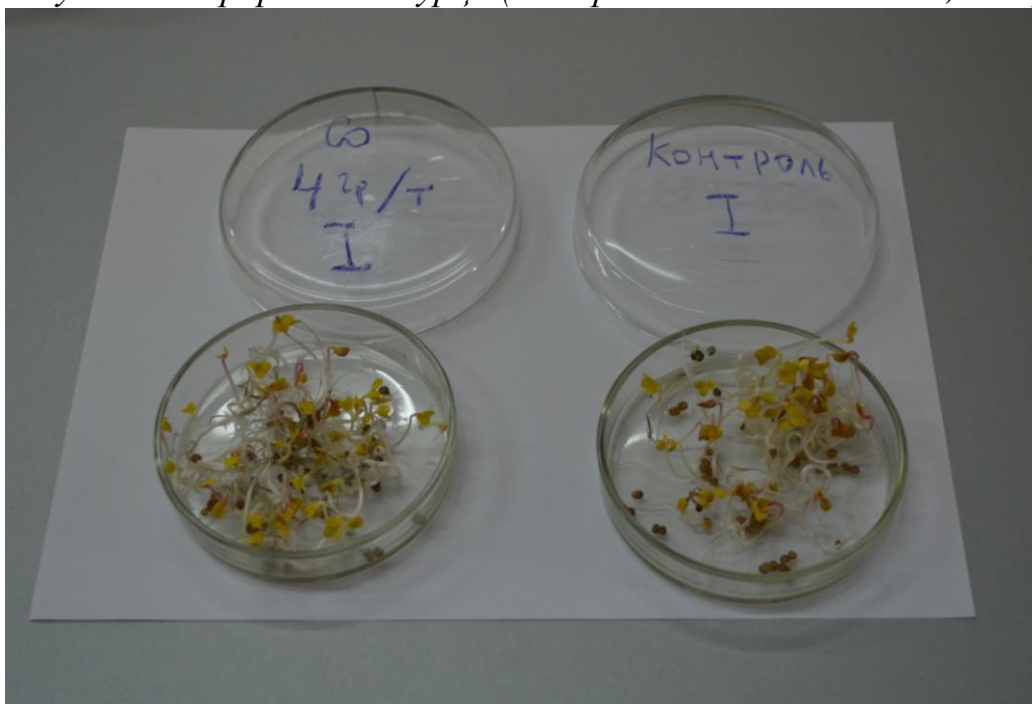


Рисунок 19. Проростки редиса (контроль и НП кобальта 4,0 г/л)

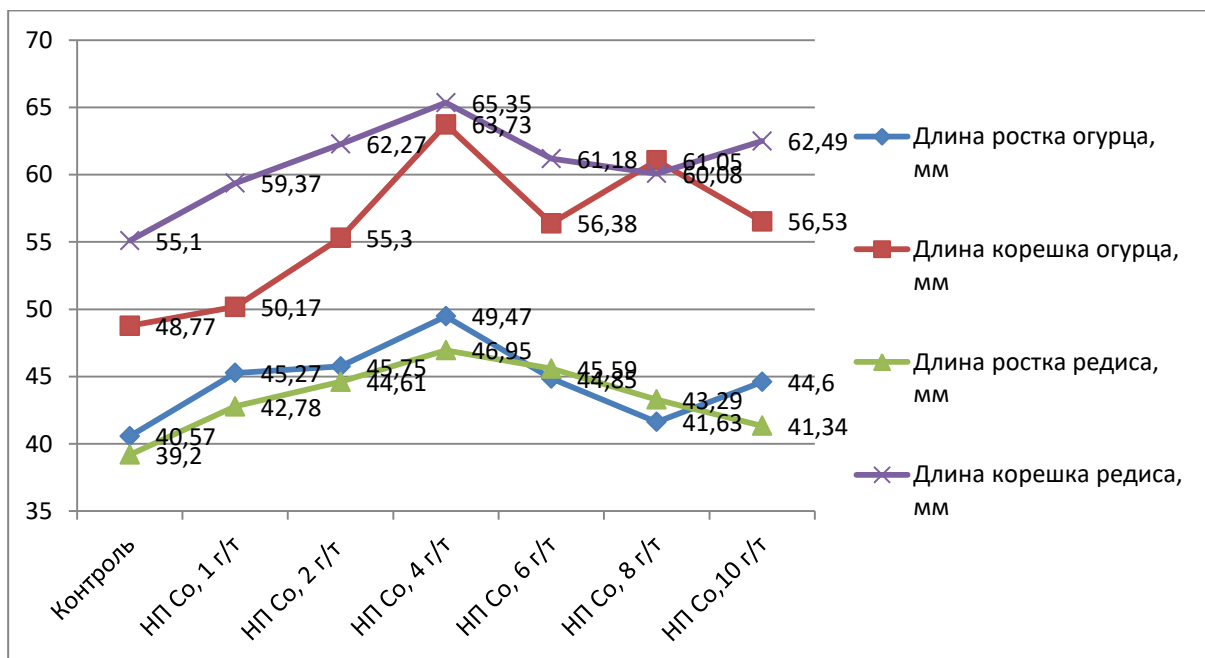


Рисунок 20. Длина проростков огурца и редиса при воздействии различных концентраций НП Со

НП кобальта при данной концентрации (4,0 г/т) также максимально увеличил по сравнению с другими вариантами длину ростка огурца на 8,9 мм (+21,9%), длину ростка редиса на 7,8 мм (+15,7%), длину корня огурца – на 14,9 мм (+30,7%), редиса – на 10,3 мм (+18,6%).

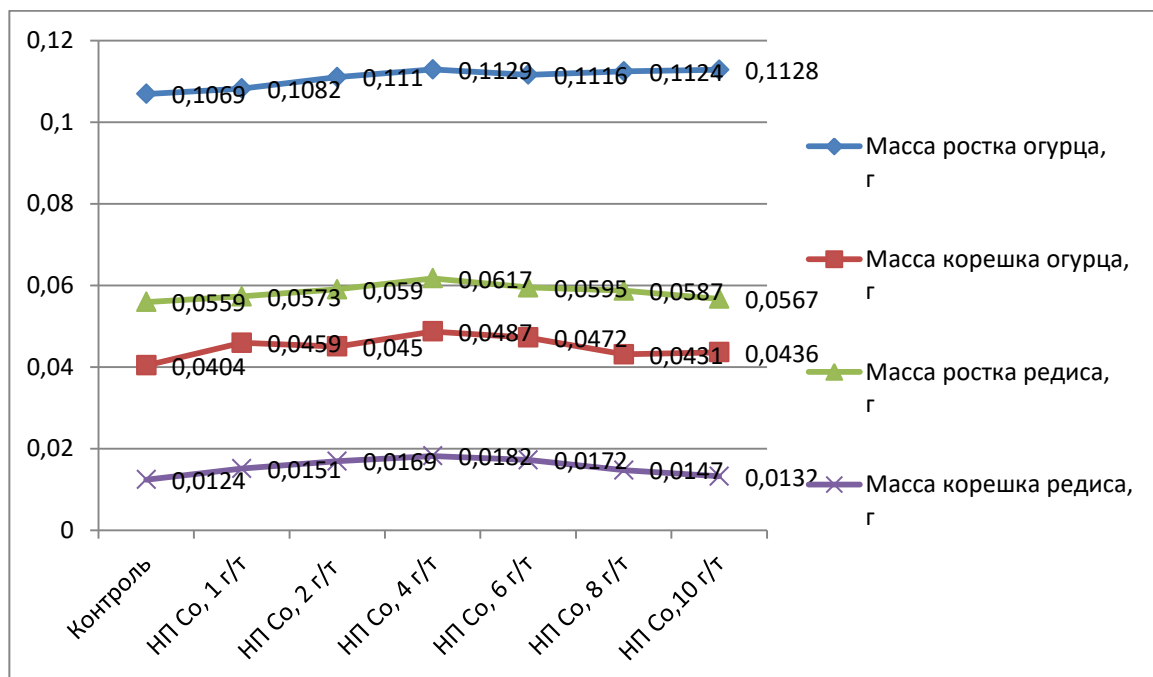


Рисунок 21. Масса проростков огурца и редиса при воздействии различных концентраций НП Со

Такая же динамика наблюдается и при анализе массы ростков и корней: лучший результат зафиксирован при использовании НП кобальта в концентрации 4,0 г/т.

Влияние различных концентраций нанопорошка меди на семена и проростки редиса и огурца показаны на рисунках 22-26.

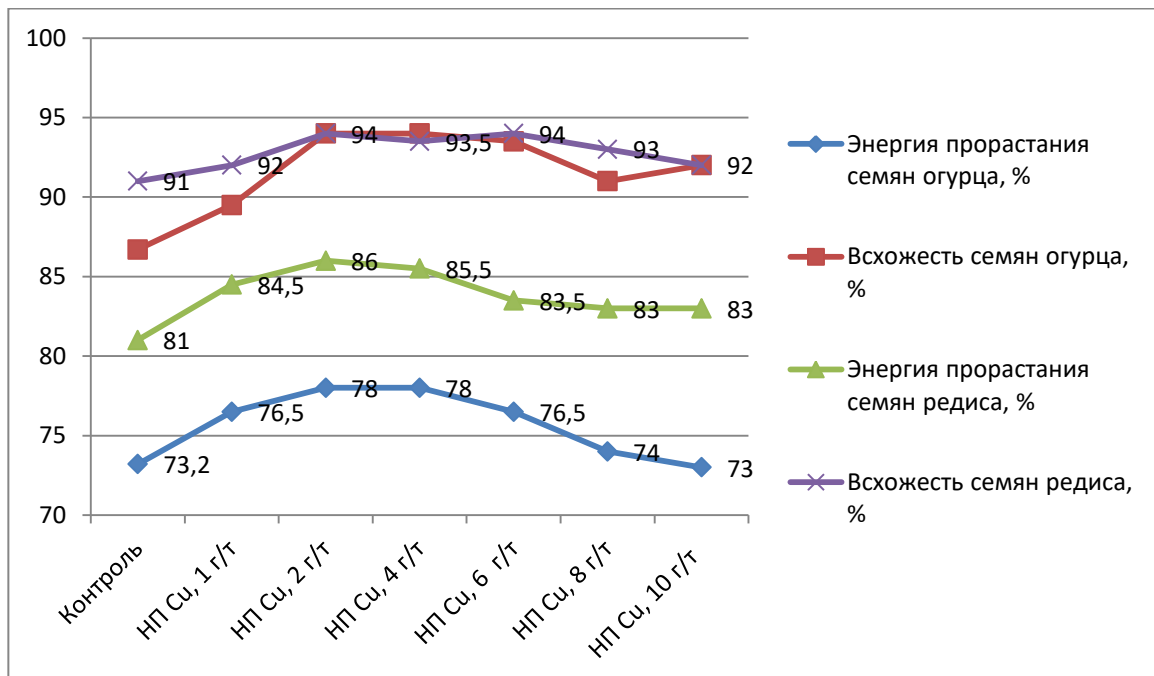


Рисунок 22. Витальные показатели семян огурца и редиса при воздействии различных концентраций НП Cu



Рисунок 23. Проростки огурца (контроль и НП меди 2,0 г/т)

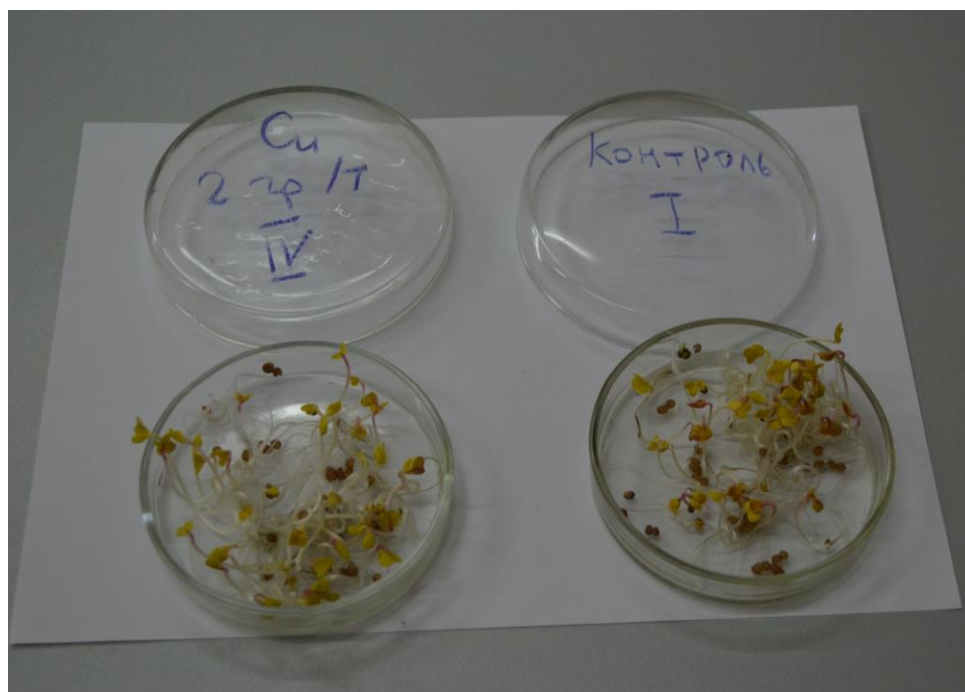


Рисунок 24. Проростки редиса (контроль и НП меди 2,0 г/т)

Нанопорошок меди показал хорошие результаты на всех опытных вариантах, но по совокупности результатов лучшим можно назвать дозу 2,0 г/т. Эта концентрация привела к повышению энергии прорастания для огурца на 4,8%, редиса – на 5,0%, всхожесть огурца увеличилась на 7,3%, редиса – на 3,0% по сравнению с контролем.

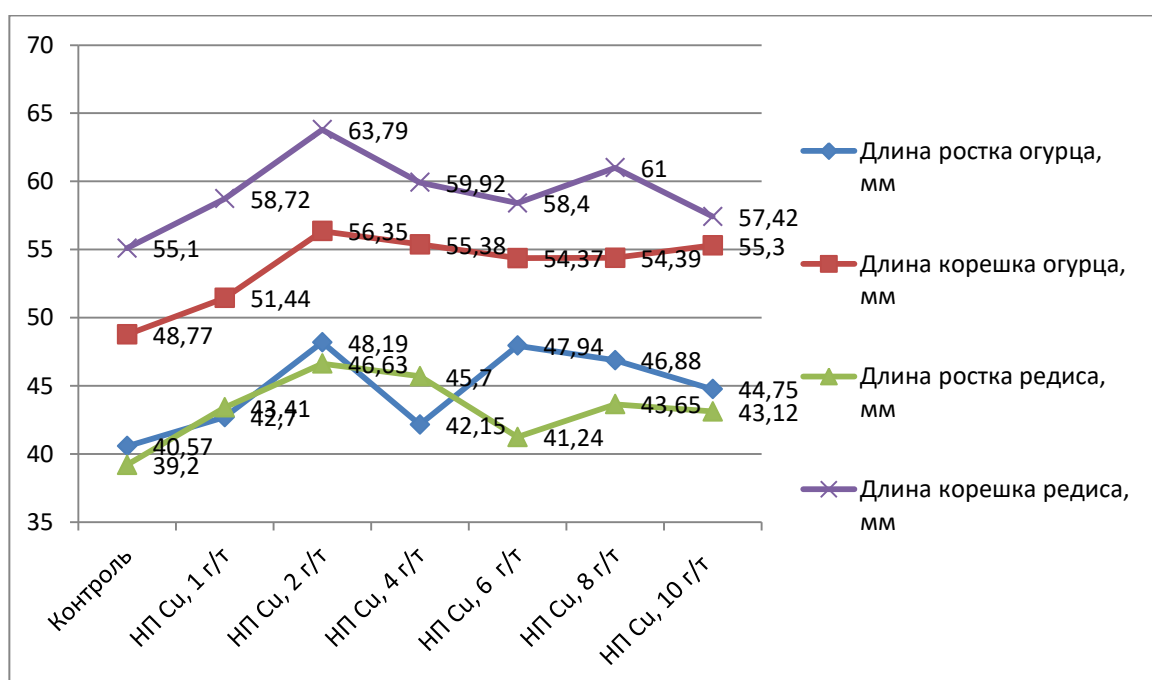


Рисунок 25. Длина проростков огурца и редиса при воздействии различных концентраций НП Cu

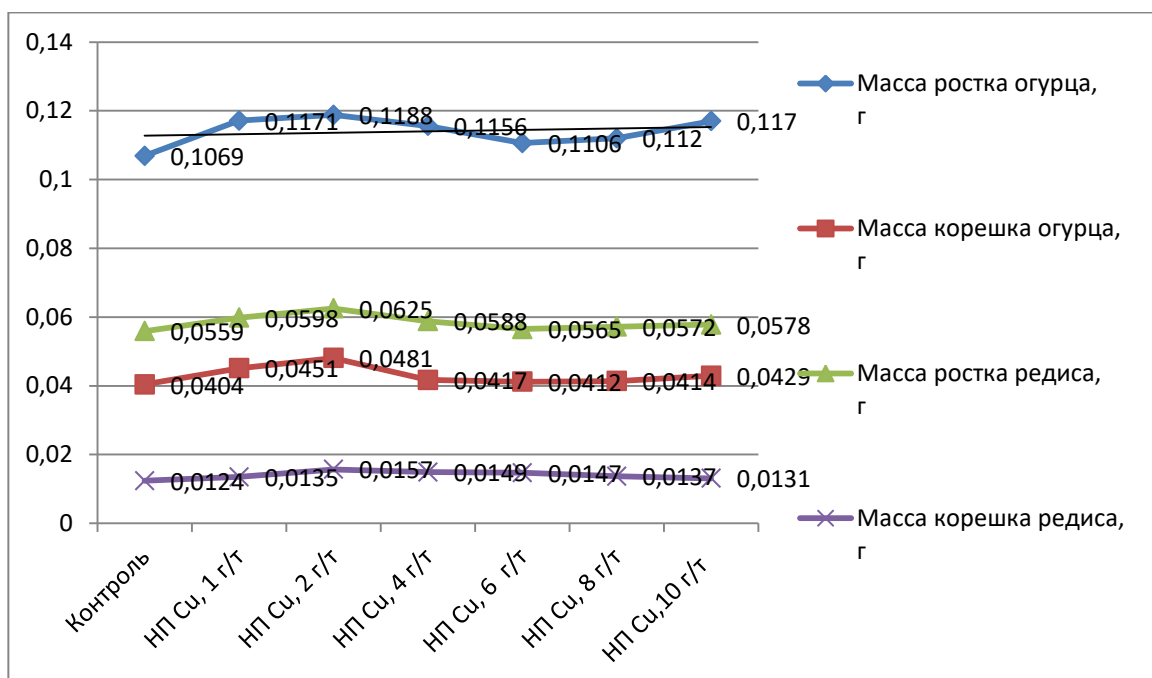


Рисунок 26. Масса проростков огурца и редиса при воздействии различных концентраций НП Си

Анализ биометрических показателей ростков и корней огурца и редиса показал следующие результаты: нанопорошок меди в дозе 2,0 г/т достоверно увеличил длину ростка огурца на 7,6 мм (+18,8%), корня огурца – на 7,6 мм (+15,5%), длину ростка редиса – на 7,4 мм (+18,9%), корня редиса – на 8,7 мм (+15,8%) по сравнению с контролем. Масса проростков огурца и редиса подверглась похожим изменениям: нанопорошок меди в дозе 2,0 г/т способствовал повышению массы ростка огурца на 0,0119 г (+11,1%), массы корня огурца – на 0,0077 г (+19,1%), массы ростка редиса – на 0,0066 г (+11,8%), массы корня редиса – на 0,0033 г (+26,6%) относительно контрольных значений (Колмыкова О.Ю., Чурилова В.В., Назарова А.А., Полищук С.Д., 2016).

При обработке семян огурца и редиса наночастицы железа были эффективны во всех изучаемых концентрациях 1,0-10,0 г/т семян, но наибольший эффект замечен на варианте 6,0 г/т семян, что показано на рисунках 27-29.

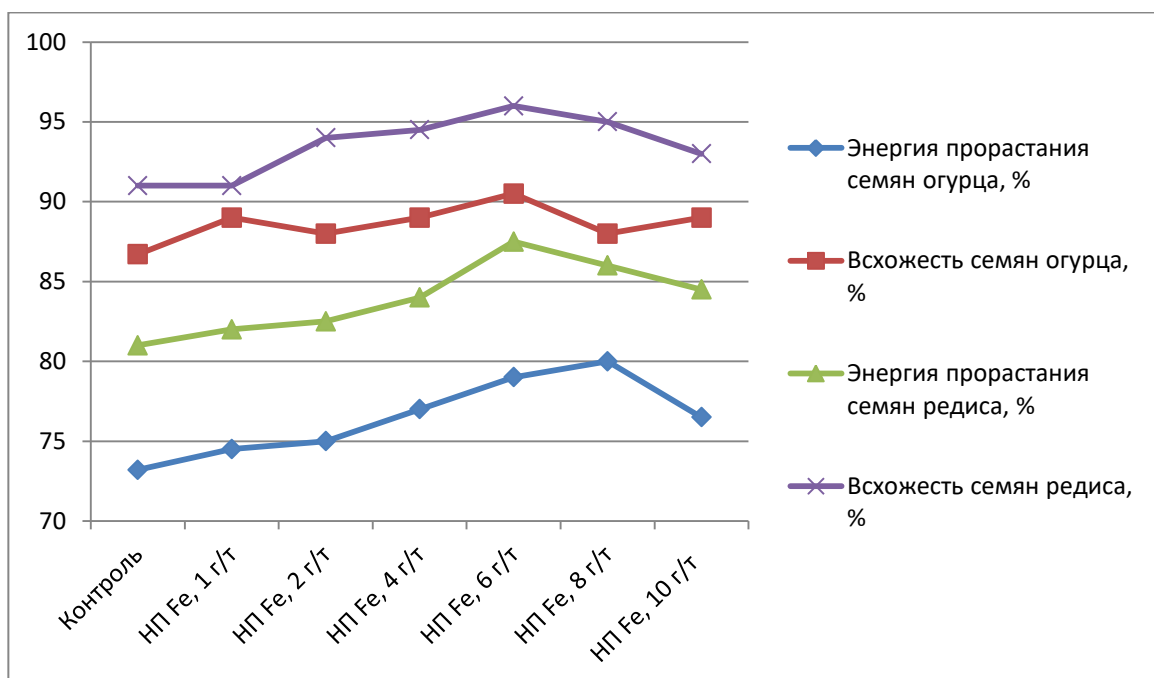


Рисунок 27. Витальные показатели семян огурца и редиса при воздействии различных концентраций НП Fe

При данном варианте увеличилась энергия прорастания семян огурца на 4,5%, семян редиса – на 6,5%, всхожесть семян огурца – на 3,8%, семян редиса – на 5,0%.

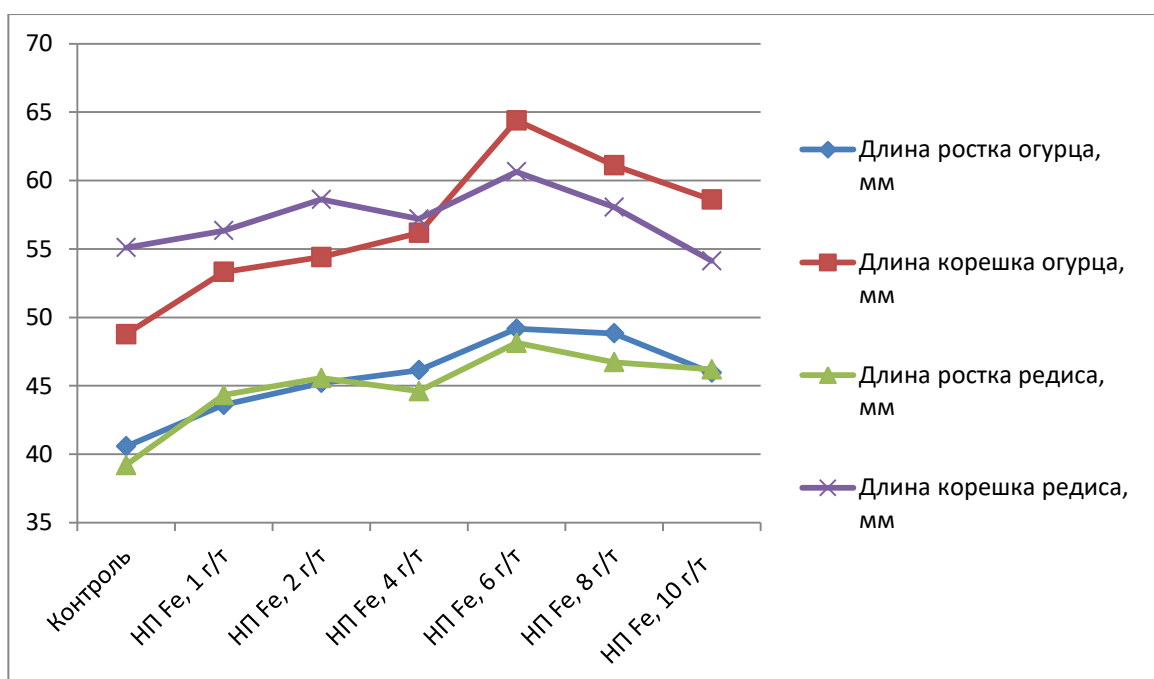


Рисунок 28. Длина проростков огурца и редиса при воздействии различных концентраций НП Fe

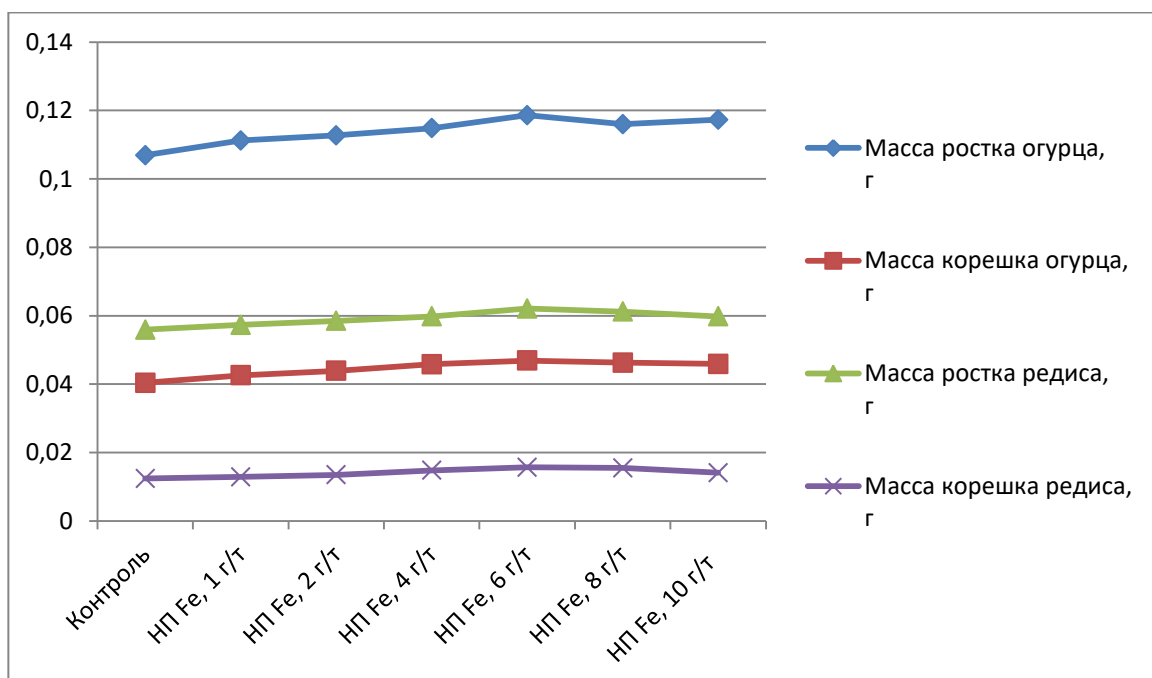


Рисунок 29. Масса проростков огурца и редиса при воздействии различных концентраций НП Fe

Такая же динамика наблюдается и при анализе биометрических показателей: НП железа при концентрации 6,0 г/т увеличил длину ростка огурца на 8,6 мм (+21,2%), длину корня огурца – на 15,6 мм (+32,0%), длину ростка редиса – на 8,9 мм (+22,8%), длину корня редиса – на 5,5 мм (+10,1%) по сравнению с контролем. Масса проростков при данной концентрации также достоверно изменилась: увеличилась масса ростка огурца на 0,0117 г (+10,9%), масса корня огурца – на 0,0065 г (+16,1%), масса ростка редиса – на 0,0062 г (+11,1%), масса корня редиса – на 0,0033 г (+26,6%) относительно контрольных значений.

В целом, по результатам лабораторных испытаний можно сделать вывод о том, что оптимальными концентрациями для нанопорошка железа является 6,0 г/т, нанопорошка кобальта – 4,0 г/т, для нанопорошка меди – 2,0 г/т семян сельскохозяйственных культур.

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ФИТОТОКСИЧНОСТИ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

Известно, что токсичность наночастиц зависит от химического состава, их концентрации и размера, который определяет площадь реагирующей поверхности. Также известно, что токсичность НЧ выше микрочастиц (Лысцов В.Н., Мурзин Н.В., 2007).

Проблема изучения фитотоксичности и получения сравнительной оценки данного важнейшего параметра для внедрения новых материалов в с/х производство сопряжена с уточнением используемых количественных характеристик (Maynard A.D., Aitken R.J., 2007; Powers K.W., Palazuelos M., Moudgil V.M., Roberts S.M., 2007; Morgan D.L., 2006)

С учетом мирового опыта и полученных результатов по изучению токсичности наночастиц различной природы (Monteiro-Riviere N.A. Tran C. L., 2007; Oberdorster G, Oberdorster E, Oberdorster J., 2005; Oberdorster G., Stone V., Donaldson K., 2007) понятие «количество» или «доза» вещества требует уточнения и может быть использовано как «масса», которая определяется общей массой НЧ в определенном объекте, массе или объеме, как «число», при котором учитывается общее число НЧ в конкретной массе, и как «площадь поверхности», при котором рассчитывается площадь поверхности всех наночастиц, входящих в изучаемый объект, массу или объем (Warheit, D.B., Webb, T.R., Sayes and all, 2006; Wittmaack K., 2007).

Так как в нашем опыте изучались наночастицы металлов-микроэлементов одного происхождения, химического состава и определенного размера, то было целесообразно использовать понятие общая «масса» НЧ на определенное количество семян.

4.1 Сравнительная оценка фитотоксичности нанопорошка железа и сульфата железа при взаимодействии с семенами и проростками озимой пшеницы

Для проведения сравнительной оценки фитотоксичности нанопорошка железа и традиционного минерального микроудобрения – сульфата железа (железный купорос $FeSO_4$) был поставлен опыт на семенах озимой пшеницы «Московская 56». В процессе опыта по изменению показателей прорастания и роста были определены пороги токсичности для каждого вещества. Железный купорос – наиболее известное железосодержащее удобрение, по разным источникам его вносят либо в почву 5-8 кг/га, либо обрабатывают семена перед посевом 100-500 г/г.н.в.

Семена в контроле были обработаны дистиллированной водой, опытные варианты в различных концентрациях НП железа и сульфата железа из расчета на гектарную норму высева семян, результаты показаны на рисунках 30-39 (Назарова А.А., 2017а).

На третий день опыта была подсчитана энергия прорастания, на 7-й день – лабораторная всхожесть (рис.30-31).

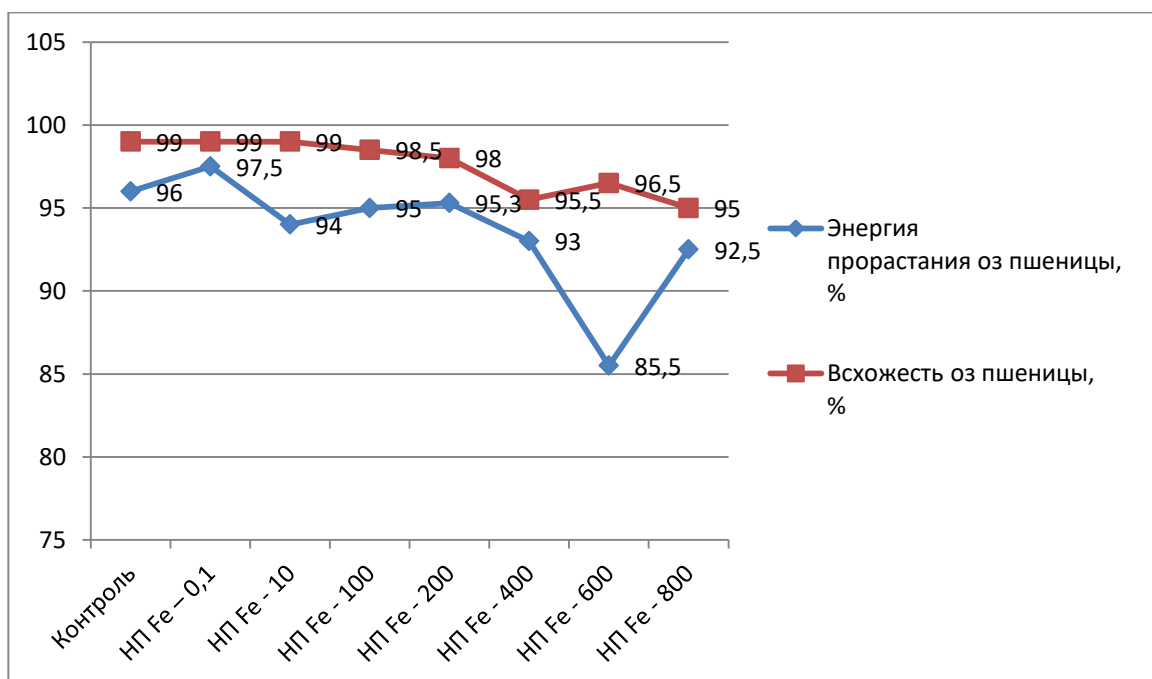


Рисунок 30. Показатели прорастания семян озимой пшеницы, НП Fe

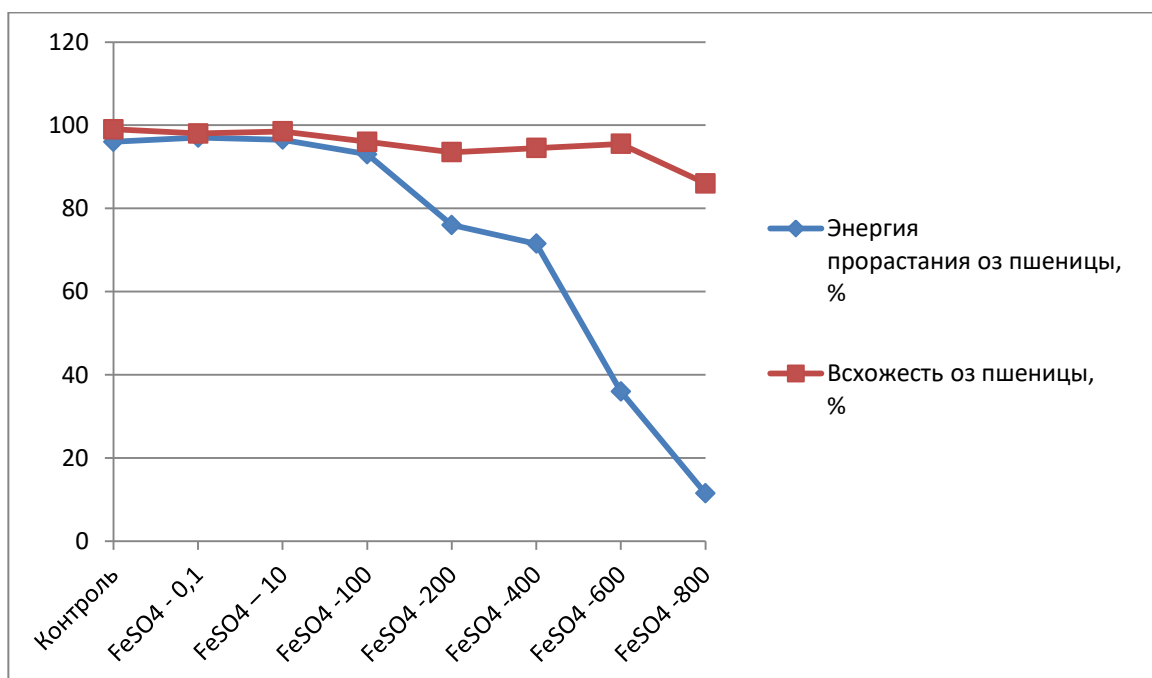


Рисунок 31. Показатели прорастания семян озимой пшеницы, сульфат железа

По данным опыта можно заметить, что железо в виде нанопорошка и в виде сульфата влияет на процесс прорастания неодинаково. Достоверное угнетение процесса прорастания семян озимой пшеницы при использовании НП железа зафиксировано при дозе 400 г/г.н.в., а фитотоксичность сульфата железа в отношении семян показана при дозе 100 г/г.н.в. (всхожесть снизилась на 3%) (Назарова А.А., 2017а).

На следующем этапе определялись масса и длина вегетативной и корневой частью проростков семян пшеницы озимой (рис.32-39).

Как показывает динамика изменений наблюдаемых показателей на рисунке 33, длина верхней части проростка оказалась меньше контрольного значения только начиная с дозы 400 г/гнв НП железа, воздействие этой дозы привело к снижению длины ростка на 1,5 мм или на 3%.

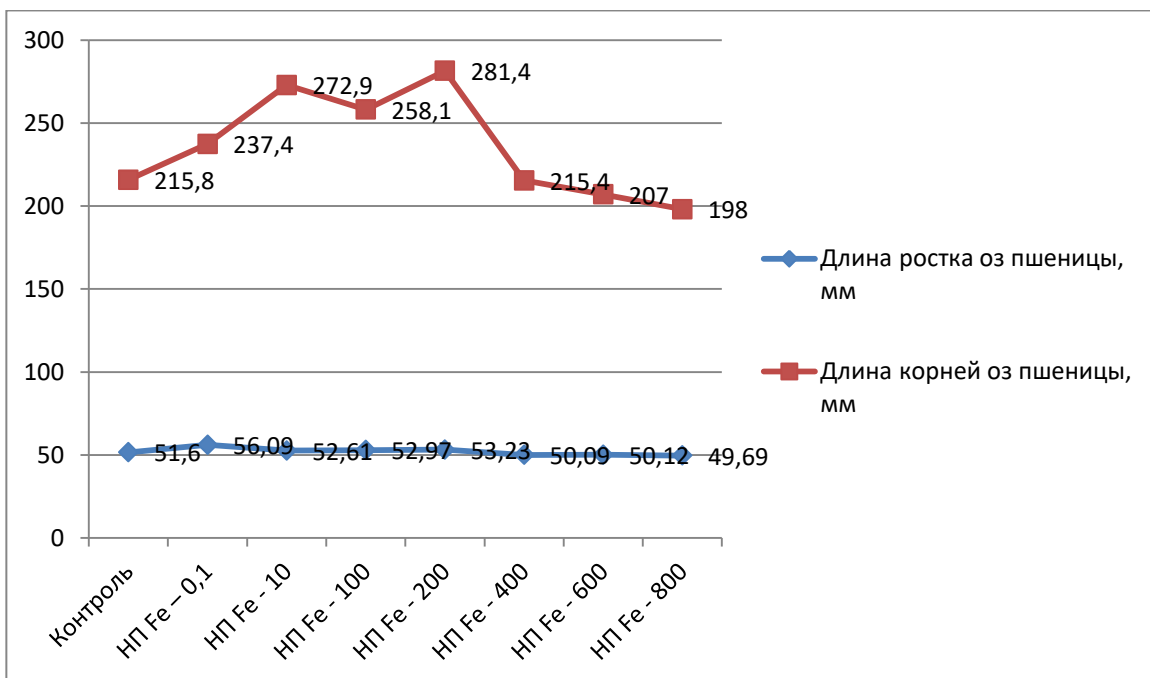


Рисунок 32. Длина ростков озимой пшеницы, НП Fe

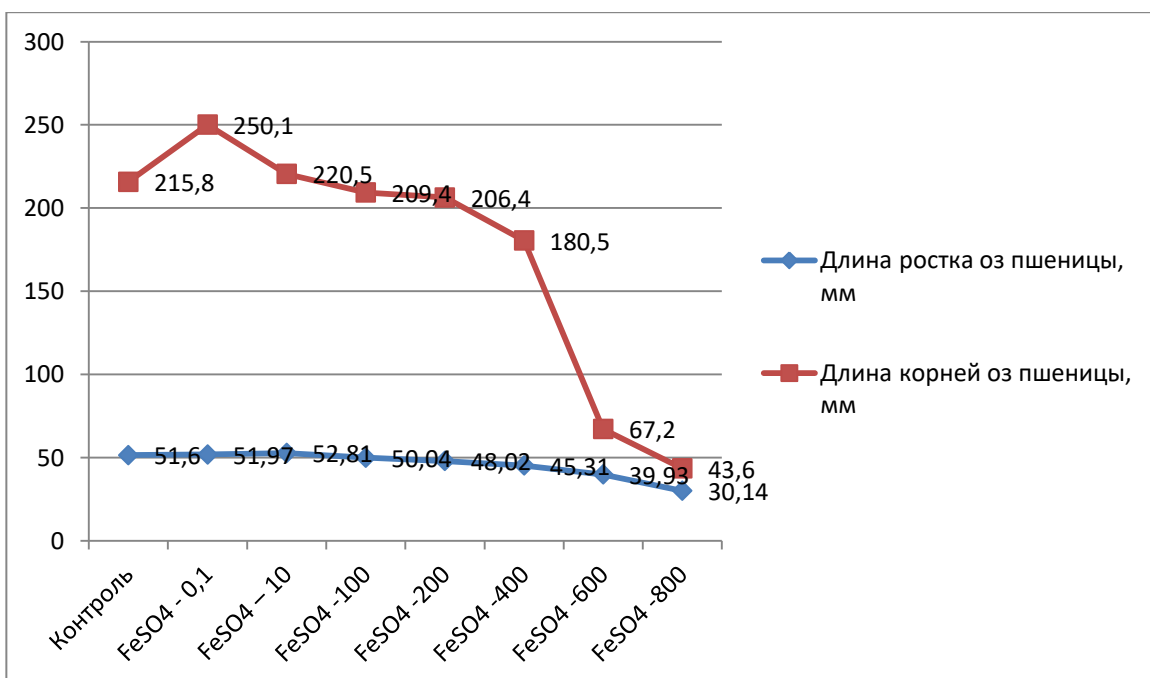


Рисунок 33. Длина ростков озимой пшеницы, сульфат железа

Сульфат железа начал проявлять фитотоксичность (рис.33) в отношении этого показателя гораздо с меньшей дозы – 100 г/гнв, снизив длину ростка на 1,6 мм или 3,1% ниже контроля. Отдельно стоит отметить, что фитотоксичность сульфата железа с повышением дозы становится все более

активней, и концентрация 800 г/гнв снижает длину ростка пшеницы на 22,5 мм, что ниже контроля практически на 42%. При этом максимальная доза НП железа привела к снижению длины ростка пшеницы только на 1,9 мм или на 3,7% (Назарова А.А., 2017а).

Анализ влияния различных форм микроэлемента железа на динамику изменений длины корешков пшеницы озимой показал похожую тенденцию. Фитотоксичность НП железа замечена при дозе 400 г/гнв (длина корня снижена на 0,18%), при 800 г/гнв снижение составило 8,2%. Сульфат железа негативно повлиял на длину корней при дозе 100 г/гнв снизив ее на 2,9%, а при дозе 800 г/гнв – на 79,8% относительно контроля (Назарова А.А., 2017а).

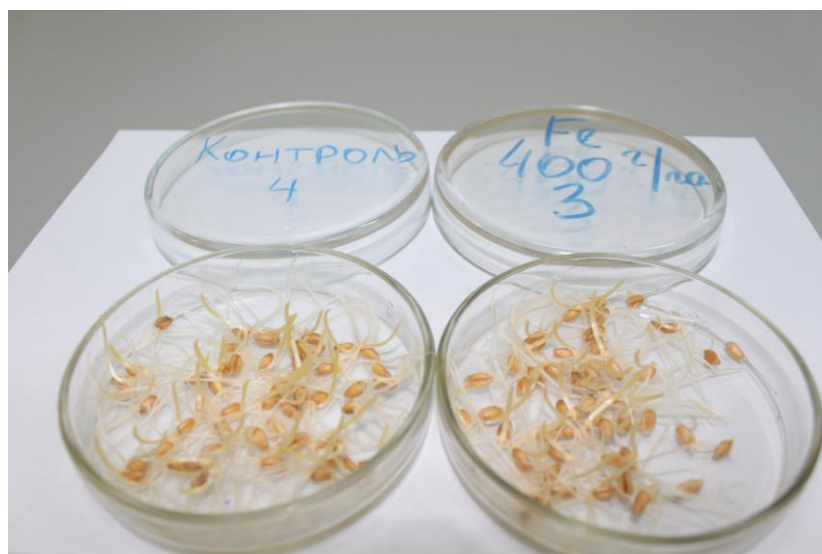


Рисунок 34. Проростки озимой пшеницы (контроль и НП Fe 400 г/г.т.в.)



Рисунок 35. Проростки озимой пшеницы (контроль и FeSO₄ 400 г/г.т.в.)

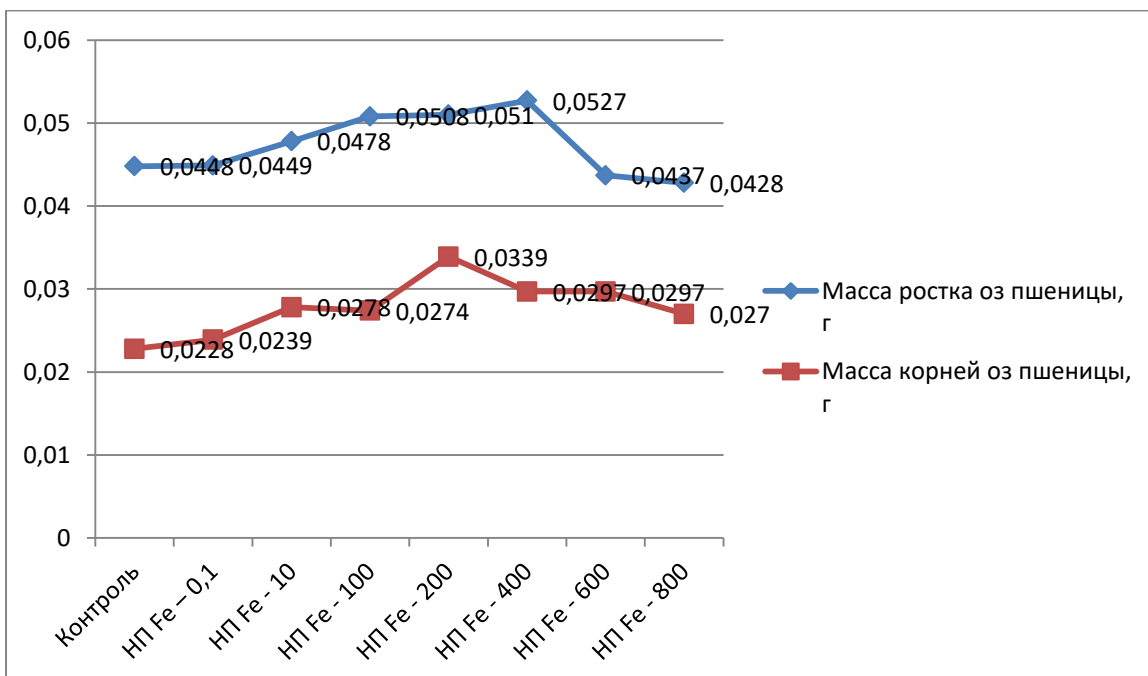


Рисунок 36. Масса ростков озимой пшеницы, НП Fe

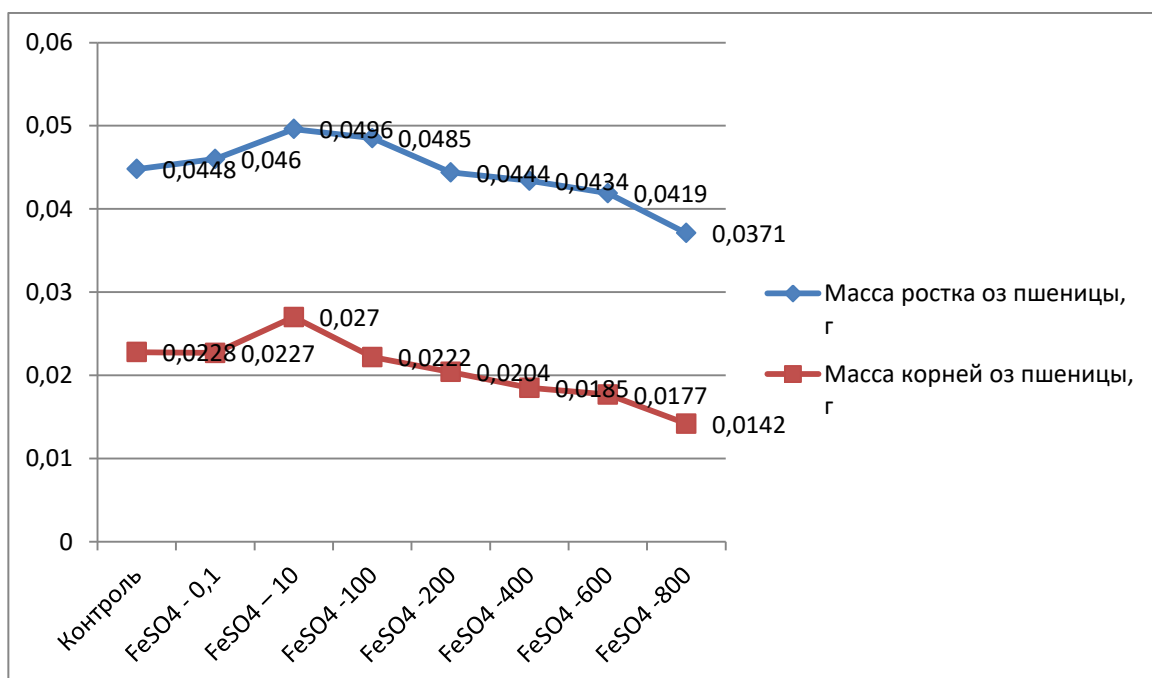


Рисунок 37. Масса ростков озимой пшеницы, сульфат железа

Влияние железа в форме нанопорошка и сульфата на массу проросших семян озимой пшеницы также имело свои особенности. Практически все опытные дозы НП железа вызвали увеличение массы ростков пшеницы, кроме максимальных доз - 600 и 800 г/гнв, при которых была зафиксирована масса незначительно ниже контроля – на 2,5-4,5%. Корешки озимой пшеницы превышали контроль при всех дозах НП железа.

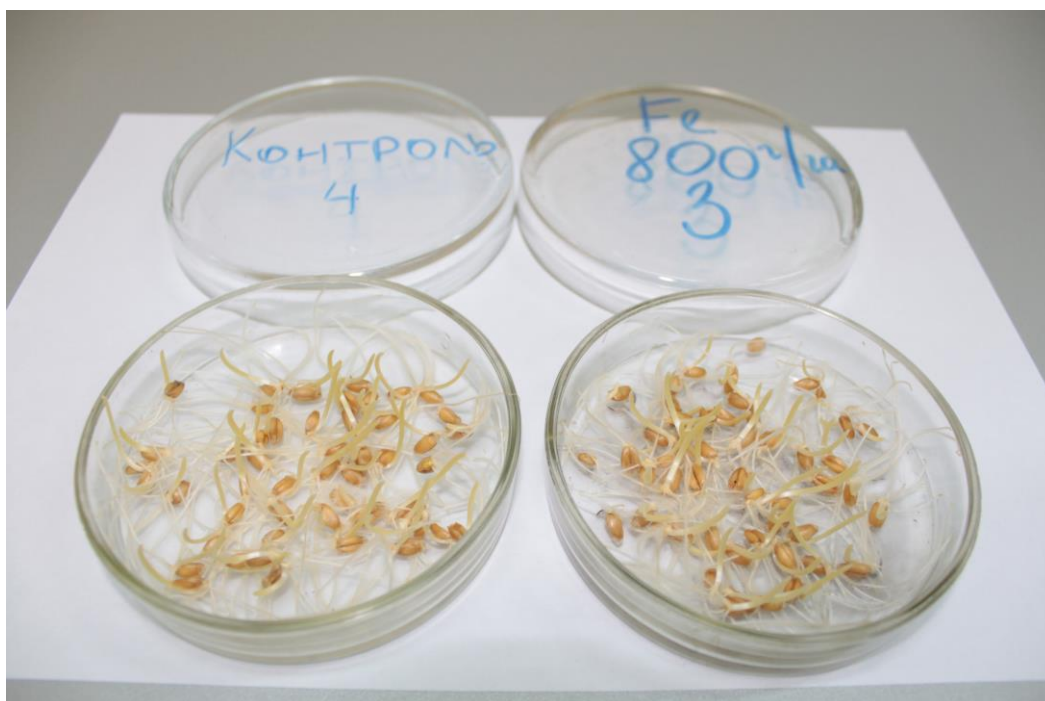


Рисунок 38. Озимая пшеница (НП Fe 800 г/гнв)



Рисунок 39. Озимая пшеница (FeSO₄ 800 г/гнв)

Влияние железа в форме сульфата на массу проростков пшеницы несколько отличалось. Начиная с дозы 200 г/гнв наблюдалось фитотоксическое действие на массу ростков и наибольший эффект достигнут при дозе 800 г/гнв (-0,0077 г, что составляет -17,2% по сравнению с контролем). Фитотоксическое действие сульфата железа на массу корешков

озимой пшеницы было зафиксировано практически на всех вариантах (кроме 100 г/гнв).

По совокупности показателей действия микроэлемента железа в форме нанопорошка и в форме сульфата железа (железного купороса), можно сделать вывод о сравнительной оценке фитотоксичности изучаемых веществ (Назарова А.А., 2017а).

Фитотоксичность нанопорошка железа зафиксирована начиная с дозы 400 г/гнв, а для сульфата железа (железного купороса) – с дозы 100 г/гнв, причем дальнейшее повышение концентрации лишь значительно повышает токсический эффект, в отличие от НП железа. Поэтому можно сделать вывод, что по совокупности изучаемых показателей нанопорошок железа менее токсичен примерно в 4 раза в сравнении с сульфатом железа, являющимся традиционным источником микроэлемента железа в промышленном растениеводстве.

4.2 Сравнительная оценка фитотоксичности нанопорошка меди и сульфата меди при взаимодействии с семенами и проростками кукурузы

На сегодняшний день все медьсодержащие микроудобрения в РФ можно разделить на 2 группы: это сульфат меди (медный купорос) и медьсодержащие отходы промышленности (пиритные огарки, шлаки медьплавильного и цинкоэлектролитного производства, окисленные медные руды). Вторая группа обладает серьезным недостатком – помимо низкого содержания меди (до 1%) содержит тяжелые высокотоксичные металлы, поэтому их применение требует тщательного контроля за состоянием ОС (Минеев В.Г., 2004). Поэтому наиболее эффективный и экологически безопасный препарат, который широко распространен на территории нашей страны – сульфат меди, его можно использовать и для внесения в почву в массе 5-10 кг/га, и для обработки семян 100-500 г/т.

В процессе проведенного опыта был проведен сравнительный анализ фитотоксического действия нанопорошка меди и сульфата меди на прорастание и рост семян кукурузы гибрида «Катерина СВ» (рис.40-41) (Назарова А.А., Полищук С.Д., 2017а).

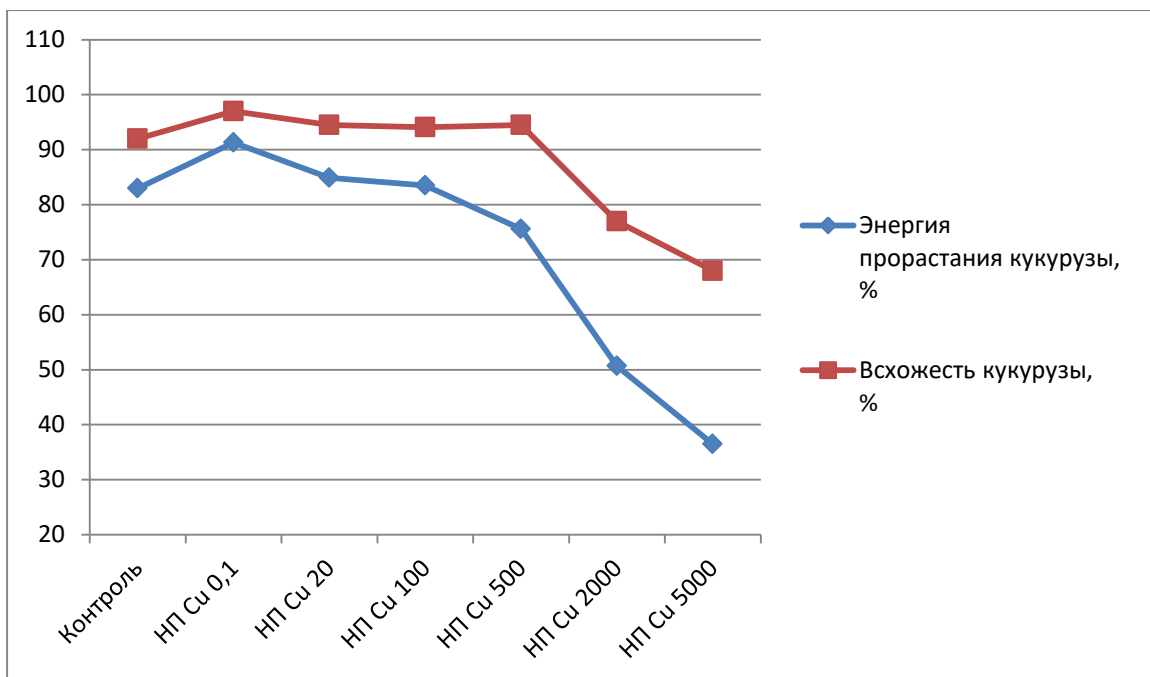


Рисунок 40. Показатели прорастания семян кукурузы, НП Си

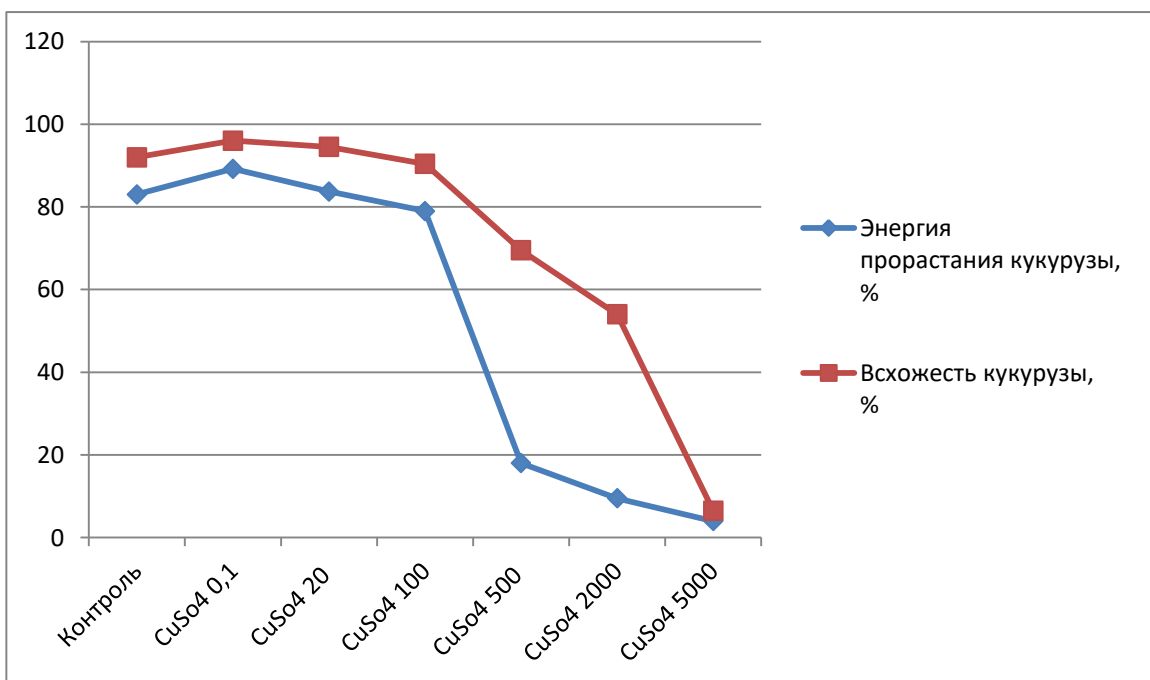


Рисунок 41. Показатели прорастания семян кукурузы, сульфат меди

Результаты показали, что относительно показателя энергии прорастания НП меди начал проявлять угнетающее действие, начиная с дозы 500 г/гнв, максимально снизив этот показатель на 46,5% ниже контроля при дозе 5000 г/гнв. Воздействие НП меди на показатель лабораторной всхожести семян кукурузы оказал угнетающим только при максимальных дозах 2000 (-15%) и 5000 г/гнв (-24%).

Суфат меди показал гораздо большую фитотоксичность относительно энергии прорастания, которая стала снижаться уже при 100г/гнв на 4% ниже контроля, более высокие дозы сульфата меди практически полностью подавили прорастание семян. Так, доза 5000 снизила энергию прорастания на 79% относительно контроля. Аналогично действие сульфата меди на показатель лабораторной всхожести. Такая реакция на высокие дозы сульфата меди была ожидаема, так как высокие концентрации ионов способны высвять осмотический стресс и проявить токсическое действие на семенах растений.

После изучения процесса прорастания были определены показатели роста проростков кукурузы на сельмой день опыта (рис. 42-45) (Назарова А.А., Полищук С.Д., 2017а).

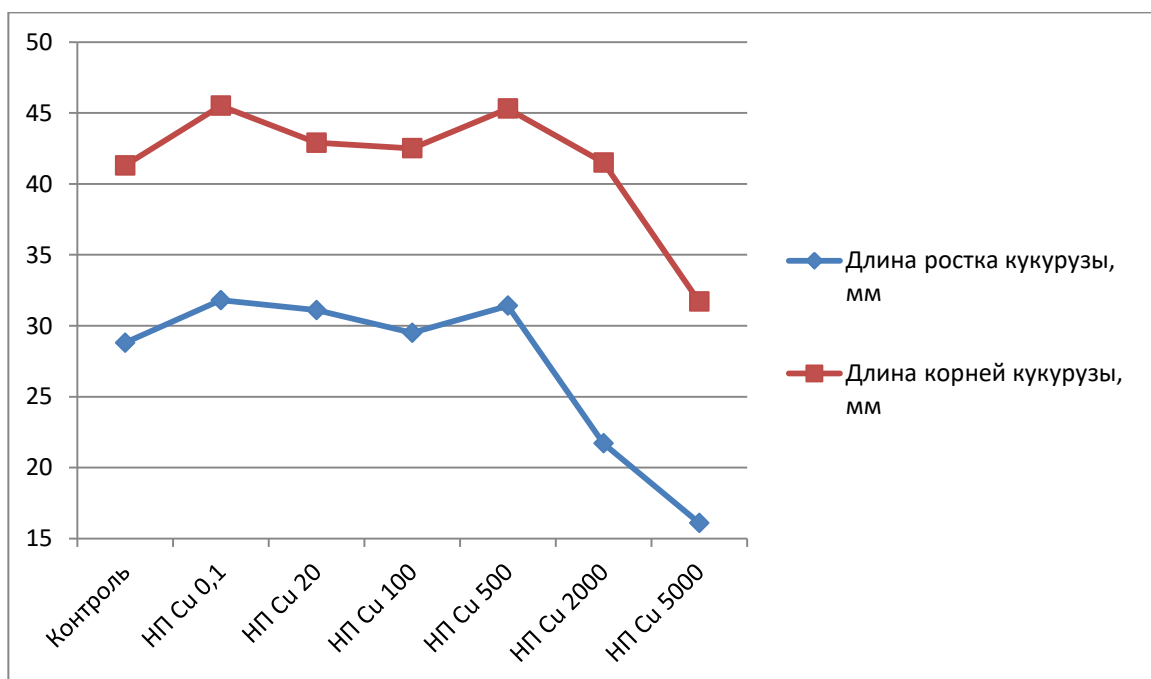


Рисунок 42. Показатели ростков кукурузы, НП Cu

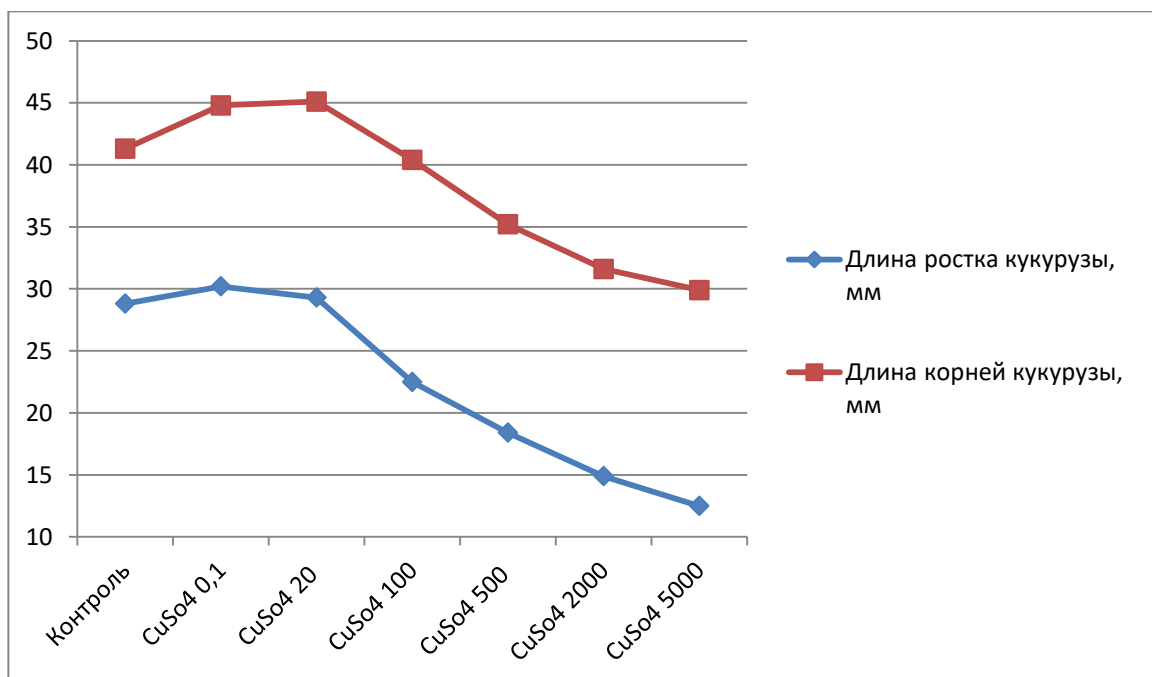


Рисунок 43. Показатели ростков кукурузы, сульфат меди

Нанопорошок меди в различных дозах до 500 г/гнв оказывал положительное влияние на длину верхней части ростка, максимально увеличив ее на 10,4% при 0,1 г/гнв. Наибольшие дозы нанопорошка меди снизили длину ростка кукурузы в среднем на 7,1 мм (-24,6% ниже контроля) при 2000 г/гнв и на 12,7 мм (-44,1%) при 5000 г/гнв.

Раствор сульфата меди проявил угнетающее действие, начиная с дозы 100 г/гнв, сразу снизив длину ростка на 21,9% или на 6,3 мм относительно контроля, и с повышением дозы сульфата меди фитотоксичность относительно этого показателя увеличивалась. Динамика изменения длины корешков кукурузы при взаимодействии как с НП меди, так и с сульфатом меди была аналогична реакции ростков, что можно наблюдать на рисунках 42 и 43 (Назарова А.А., Полищук С.Д., 2017а).

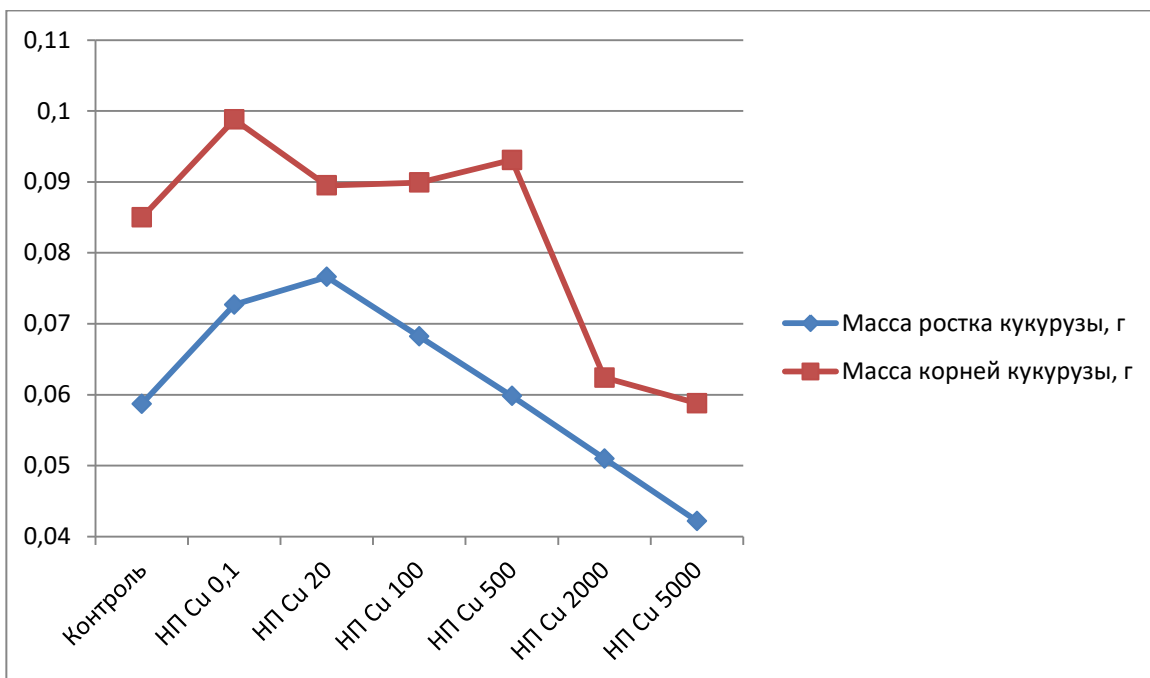


Рисунок 44. Масса ростков кукурузы, НП Си

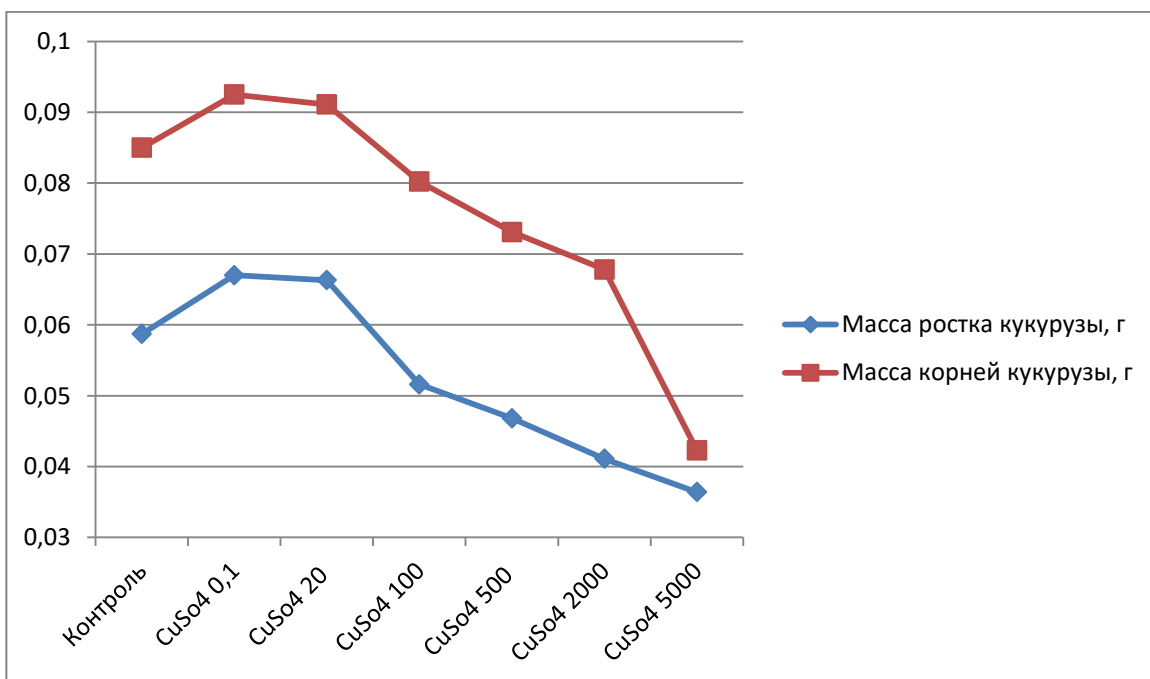


Рисунок 45. Масса ростков кукурузы, сульфат меди

Динамика изменения показателей массы ростков и корешков кукурузы на седьмой день опыта показана на рисунках 44 и 45. Как видно, НП меди оказывает стимулирующее действие на эти показатели вплоть до

концентрации 500 г/гнв, причем лучший результат для ростков замечен при дозе 20 г/гнв, которая увеличила массу ростка на 30,5%, а для корней – при дозе 0,1 г/гнв (+16,2%) (Назарова А.А., Полищук С.Д., 2017а).

При высоких дозах НП меди (2000 и 5000 г/гнв) наблюдается снижение массы как ростков, так и корешков кукурузы.

Влияние сульфата меди на динамику массы ростков и корешков кукурузы несколько отличается. Так, снижение этих показателей относительно контроля началось с дозы 100 г/гнв, для ростков, например, масса снизилась на 12,1% или на 0,0071г. И дальнейшее повышение дозы сульфата меди только увеличивало его фитотоксичность, поэтому наиболее низкие показатели массы как ростка, так и корешка можно наблюдать при дозе 5000 г/гнв: для ростка кукурузы на 38% ниже контроля и для корешков кукурузы – на 50%.

Проведенный опыт показал, что низкие дозы НП меди (от 0,1 до 100 г/гнв) и сульфата меди (от 0,1 до 20 г/гнв) способны стимулировать процессы прорастания и роста проростков кукурузы. При этом фитотоксическое действие НП меди по совокупности эффектов начинается с дозы 500 г/гнв. Для сульфата меди пороговая доза, проявляющая фитотоксичность – это 100 г/гнв. Поэтому сравнительная оценка действия доз для различных форм меди показала, что НП меди менее токсичен, чем сульфат меди (медный купорос) практически в 5 раз (Назарова А.А., Полищук С.Д., 2017а).

4.3 Сравнительная оценка фитотоксичности нанопорошка кобальта и хлорида кобальта при взаимодействии с семенами и проростками подсолнечника

Среди кобальтосодержащих микроудобрений, получивших достаточно широкое распространение, можно выделить хлорид и сульфат кобальта, реже нитрат. Потребность растений в кобальте зависит от почвы, наиболее бедны

этим микроэлементом дерново-подзолистые почвы, также хороший эффект замечен на черноземах, сероземах и каштановых почвах, часто у разных с/х культур замечена разная отзывчивость на применение кобальта (Минеев В.Г., 2004).

Как правило, для внесения кобальта в почву под основную обработку применяют дозы от 300 до 500 г на гектар, для обработки семян перед посевом от 100 до 200 г на тонну, а для внекорневого опрыскивания используют 0,02-0,05% растворы (Третьяков и др., 2004).

Для проведения сравнительной оценки фитотоксичности НП кобальта нами был выбран хлорид кобальта. Опыт был поставлен на подсолнечнике, гибрид «Донской 22», были проанализированы показатели прорастания и роста семян и ростков выбранной культуры. Результаты представлены на рисунках 46-51. На первом этапе изучено влияние различных доз НП кобальта (рис.46) и хлорида кобальта на энергии прорастания и всхожесть (рис.47).

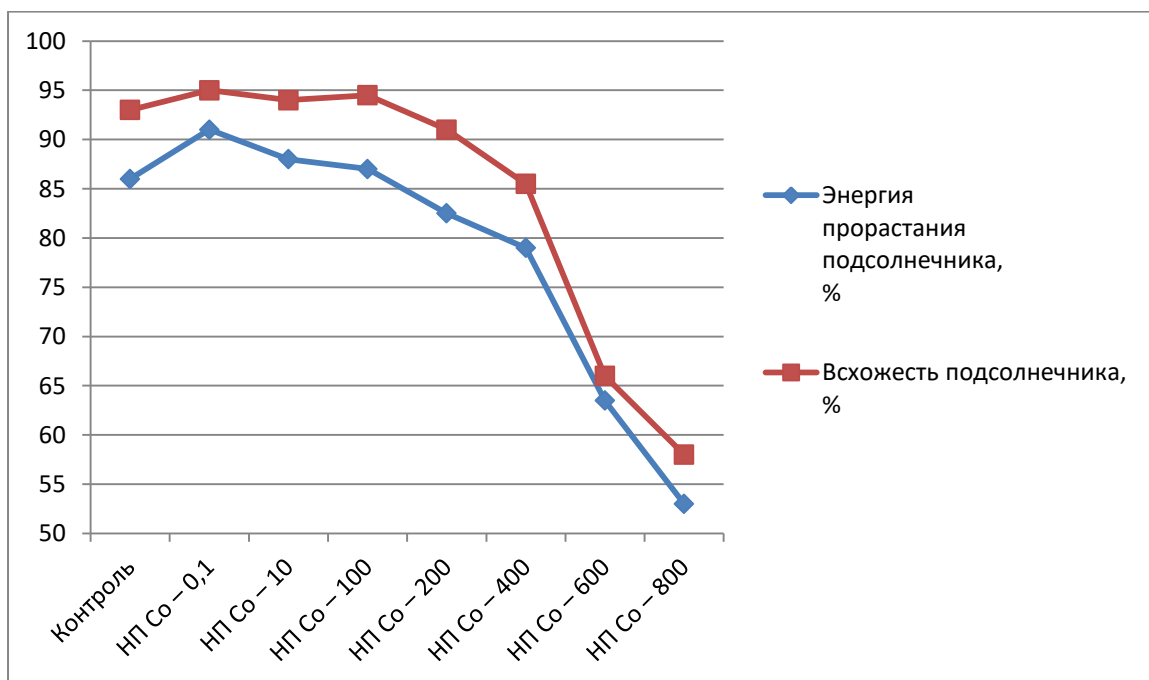


Рисунок 46. Показатели прорастания подсолнечника, НП Zn

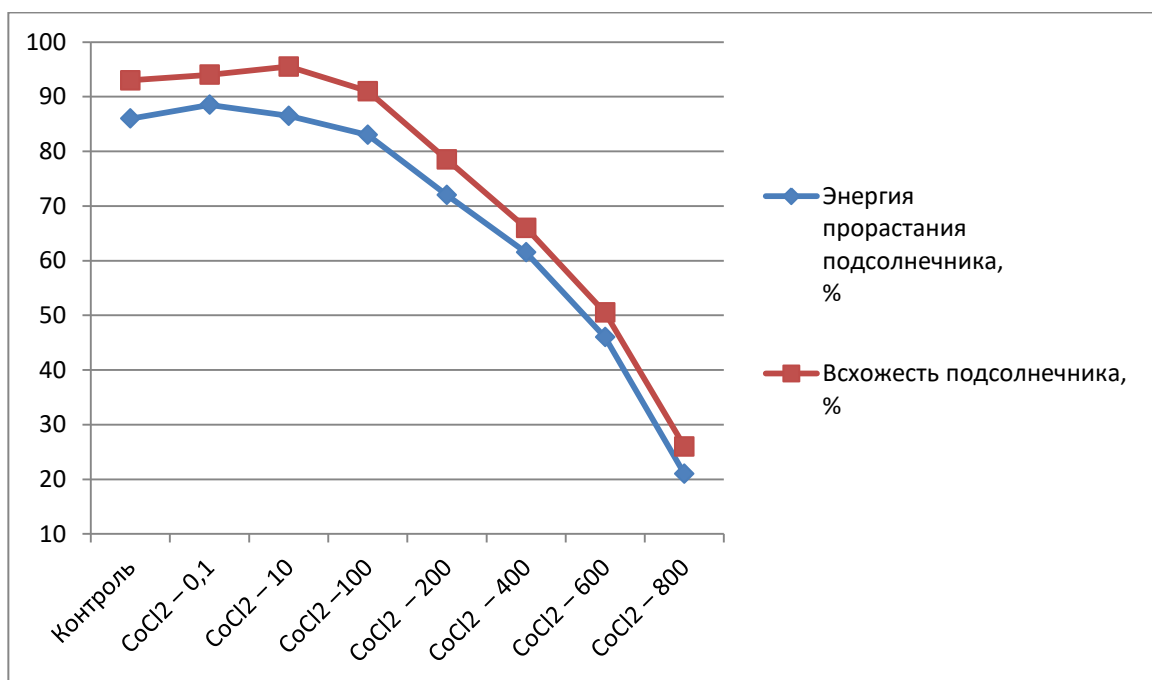


Рисунок 47. Показатели прорастания подсолнечника, хлорид кобальта

Анализ данных рисунка 46 показывает, что НП кобальта в дозах до 100 г/гнв включительно оказывает стимулирующее действие на процессы прорастания, максимальное значение всхожести зафиксировано при дозе 0,10 г/гнв (+2%). Пороговая доза, с которой начинается угнетение процесса прорастания, является 200 г/гнв. При этом можно видеть снижение изучаемых показателей на 3,5% и 2,0% соответственно. Дальнейшее повышение дозы НП кобальта усиливало его фитотоксичность, при дозе 800 г/гнв, показатели снизились на 33% и 35% ниже контроля.

В поставленном опыте хлорид кобальта также при начальных низких дозах проявлял стимулирующее действие на процессы прорастания, максимальное значение всхожести замечено при дозе 10 г/гнв 95,5%, что больше контроля на 2%. Пороговой дозой, с которой начинается угнетение прорастания, является 100 г/гнв, что показали данные по энергии прорастания (меньше контроля на 3%) и всхожести (-2%). Дальнейшее повышение дозы хлорида кобальта показало гораздо более выраженный токсический эффект, и при дозе 800 г/гнв энергия прорастания снизилась на 65%, а всхожесть на 67% ниже контроля.

На следующем этапе опыта определили для ростков подсолнечника их длину и массу, что показано на рисунках 48-51.

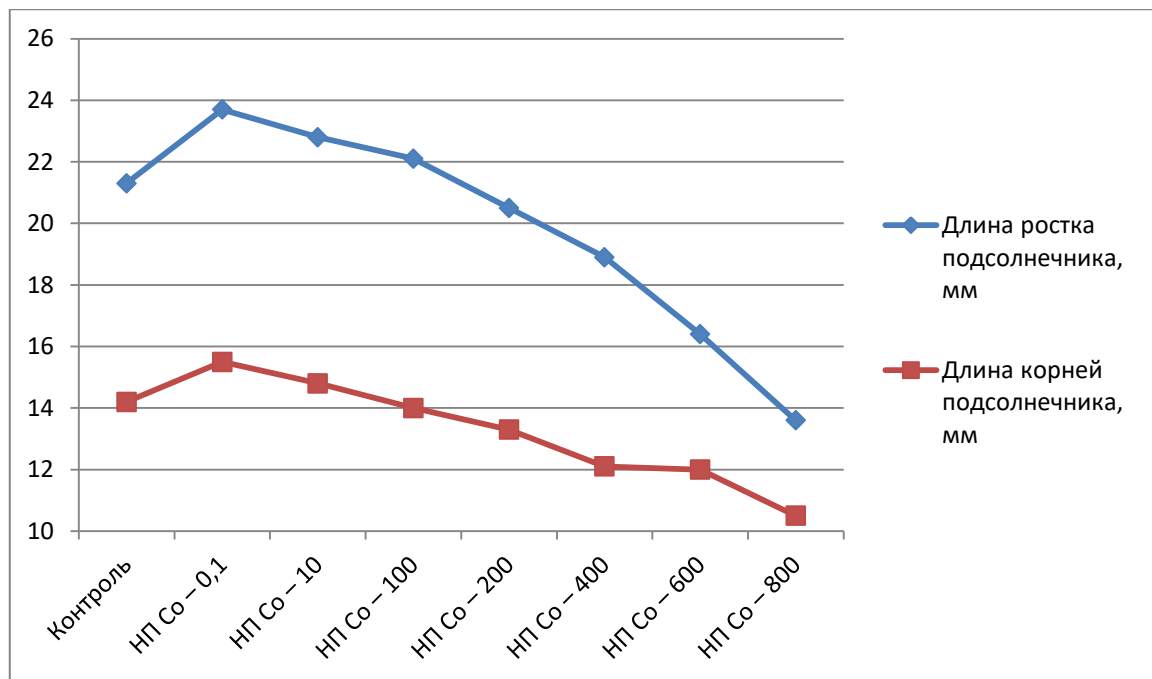


Рисунок 48. Длина ростков подсолнечника, НП Со

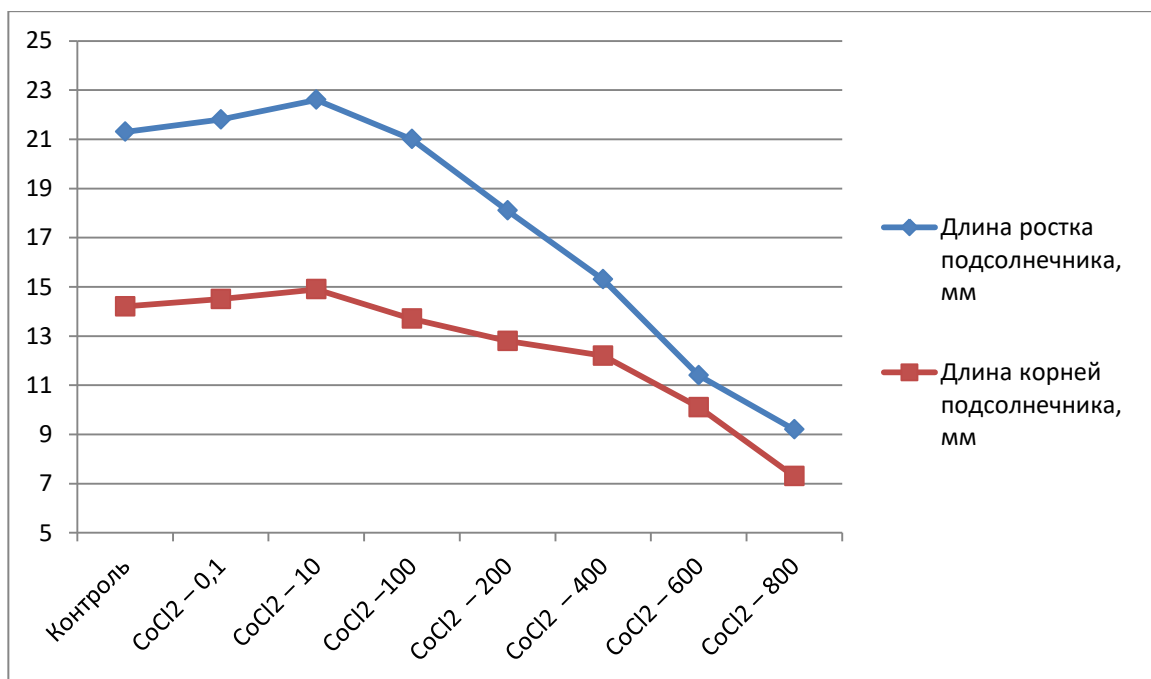


Рисунок 49. Длина ростков подсолнечника, хлорид кобальта

Влияние различных доз НП кобальта и хлорида кобальта на рост ростков подсолнечника показало, что начальные дозы изучаемых веществ также обладали выраженным стимулирующим эффектом, но пороговые дозы фитотоксичности различны. Так, для НП кобальта такой дозой является 200 г/гнв, при этом наблюдалось снижение длины ростка подсолнечника на 3,8%, а корешка – на 1,4%. Повышение дозы усиливало эффект и при 800 г/гнв росток подсолнечника был меньше контроля на 36% или 7,7 мм, а корешок - на 26% или 3,7 мм (Назарова А.А., 2018а).

Для хлорида кобальта пороговой дозой фитотоксичности является 100 г/гнв, и с дальнейшим повышением концентрации только усиливается, приведя к снижению длины ростка подсолнечника при 800 г/гнв на 57% или на 12,1 мм, а длины корешка – на 49% или на 6,9 мм ниже контроля.

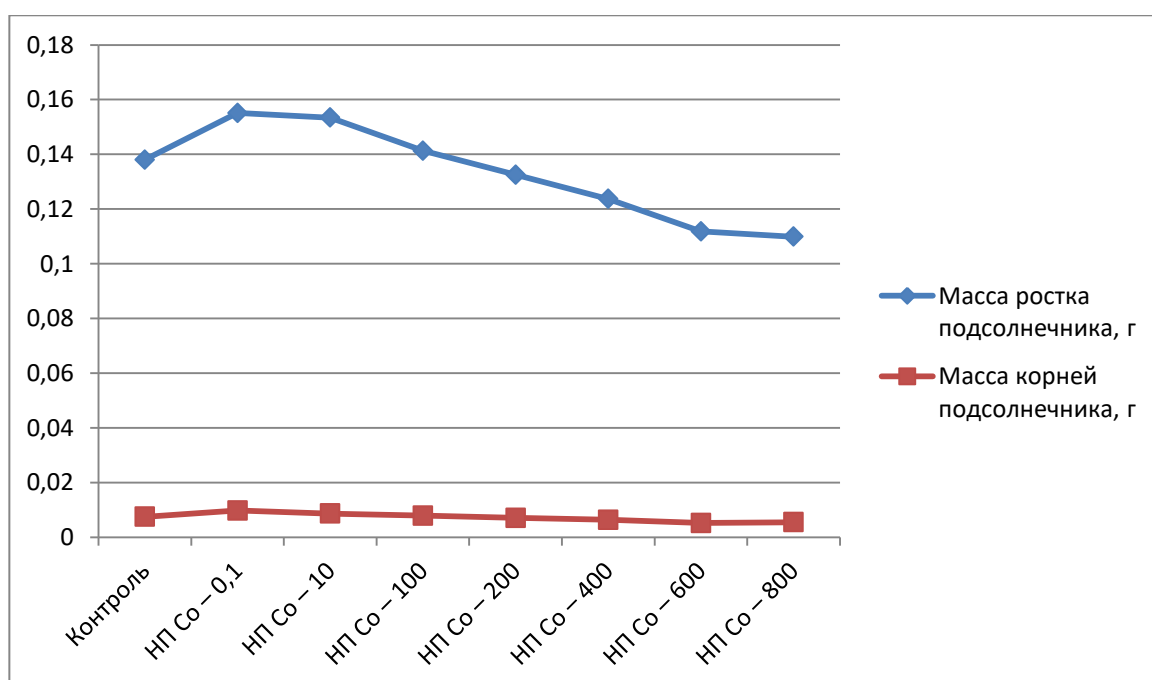


Рисунок 50. Масса ростков подсолнечника, НП Со

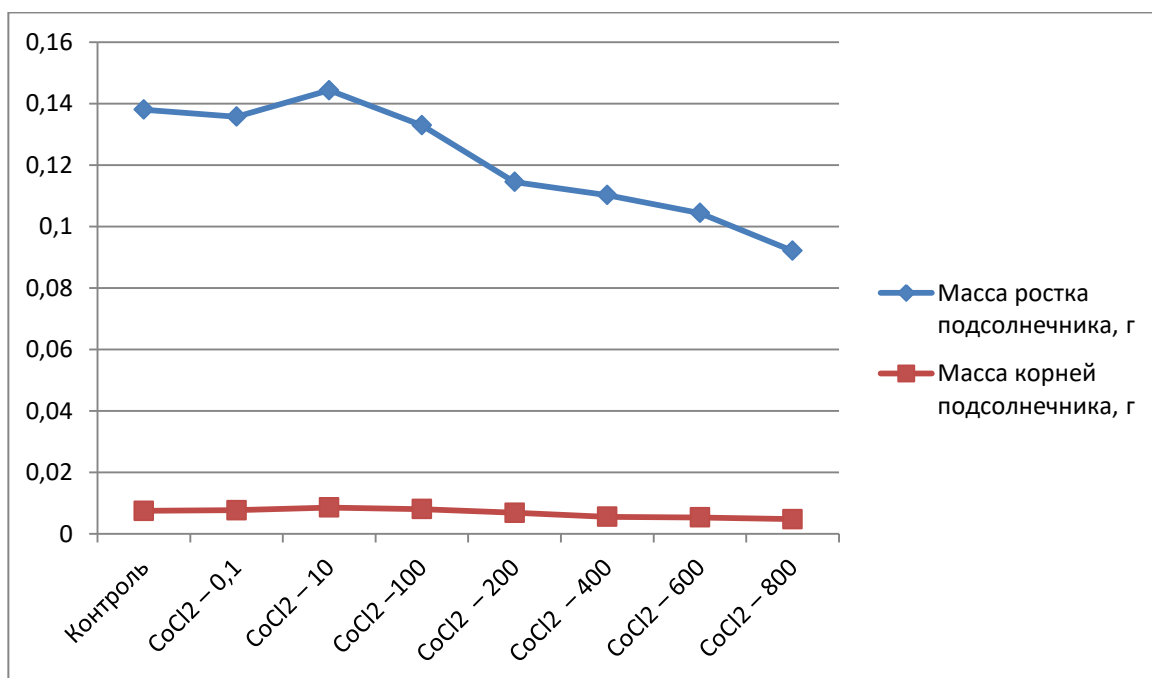


Рисунок 51. Масса ростков подсолнечника, хлорид кобальта

Анализ влияния различных доз НП кобальта и хлорида кобальта на динамику массы ростков подсолнечника показал похожие результаты. Низкие концентрации изучаемых веществ привели к повышению массы как для ростка, так и для корешка подсолнечника. Угнетающее действие для НП кобальта отмечено при дозе 200 г/гнв (снижение показателей на 4% и 5,3% соответственно ниже контроля). Для хлорида кобальта угнетение роста начинается с диапазона доз, так, масса ростка снизилась на 3,7% относительно контроля при 100 г/гнв, а масса корешка – на 8% при 200 г/гнв. Дальнейшее повышение доз усиливало фитотоксичность для обоих веществ.

Результаты проведенного опыта показали, что пороговой дозой фитотоксичности для НП кобальта можно считать 200 г/гнв, а для хлорида кобальта – 100 г/гнв (Назарова А.А., 2018а). Поэтому изучаемый НП кобальта в качестве нового микроэлементного удобрения является менее токсичным в сравнении с традиционным хлоридом кобальта примерно в 2 раза.

ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОУДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ НПМ НА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУРАХ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОЧВАХ ЮЖНОЙ ЧАСТИ НЕЧЕРНОЗЕМНОЙ ЗОНЫ РФ

5.1 Определение эффективности различных способов внесения нанопорошков металлов-микроэлементов на кукурузе

Правильно выбранный способ внесения микроудобрений во многом может определить их эффективность и зачастую рациональность расходования этих довольно дорогостоящих веществ. За годы внедрения микроэлементов в практику с/х производства определены 3 наиболее эффективных способа: внекорневая подкормка, обработка семян и внесение в почву под основную обработку, причем последний был наиболее распространен из-за меньшей трудозатратности процесса и наличия долгосрочного эффекта на несколько лет вперед (Панасин В.И., 2000). Но в точки зрения экологической безопасности и экономической эффективности этот способ признан менее предпочтительным, особенно в странах Евросоюза, поэтому в последние десятилетия большую популярность получили обработка семян и внекорневое опрыскивание микроэлементами (Вильдфлуш И.Р., 2011).

О положительном воздействии предпосевного обогащения семян сельскохозяйственных растений различными микроэлементами на процессы жизнедеятельности растений и их урожай свидетельствует целый ряд работ (Гамаюнова М.С., Островская Л.К., 1966; Власюк П.А., 1966). Этот способ также предпочтителен тем, что позволяет для ряда культур совмещать обработку семян микроэлементами и протравливание, что делает его еще более выгодным. При предпосевной обработке микроудобрений по количеству требуется в десятки раз меньше, чем при внесении в почву, но эффект вполне сопоставим, а иногда и превосходит этот способ. К тому же иногда

недостаточность того или иного микроэлемента в почве связана с реакцией среды или наличием связывающих веществ и дополнительное его внесение в почву приведет к быстрому переходу в неусвояемую форму, что нивелирует весь процесс (Кубеев Е.И., Смелик В.А., 2011). При изучении способов применения микроудобрений было установлено (Гайсин И.А., Сафиоллин Ф.Н., Галеев К.Х., 2004), что по технологичности, экономической и агрономической эффективности наилучшие результаты были при использовании хелатных форм микроэлементов для инкрустации семян, обработки посадочного материала.

Опыты по изучению влияния НП металлов-микроэлементов на различных с/х культурах показали их эффективность, но не менее важным стало определить наиболее приемлемый с точки зрения эффективности и трудозатратности способ включения НПМ в с/х производство.

Опыт по сравнительной оценке различных способов воздействия НПМ в полевых условиях был поставлен на кукурузе, так как она достаточно активно отзывается на различные микроудобрения (Д. Шпаар, В. Шлапунов, А. Постников, 1999; Уваров Г.И., Васильев Д.Г., 2011). Определение наиболее эффективного способа применения НПМ проводилось на гибриде кукурузы РОСС 145 МВ. В процессе вегетации были определены полевая всхожесть, площадь листовой поверхности, урожайность кукурузы (табл.11) (Назарова А.А., 2017б).

Таблица 11. Показатели роста и урожайности кукурузы в зависимости от способа применения НПМ(Назарова А.А., 2017б)

Данные опыта	Полевая всхожесть, %	Листовая поверхность, м ² /га	Урожайность общая, ц/га	Урожайность зерна, ц/га
Контроль	85	11836,0	241,0	18,3
НП Fe (6,0 г/т семян, замачивание)	91	13148,6	289,4	21,2

перед посевом)				
НП Fe (5 кг/га внесение в почву)	87	12105,8	238,0	19,0
НП Fe (опрыскивание 0,05% раствором по 8-10 листу)	86	11982,3	254,2	17,8
НП Cu (2,0 г/т семян, замачивание перед посевом)	93	14128,5	297,6	22,1
НП Cu (2 кг/га внесение в почву)	85	12299,8	245,5	18,8
НП Cu (опрыскивание 0,03% раствором по 8-10 листу)	88	11931,4	258,3	18,7
НСР ₀₅	3,2	523 м ² /га	7,02 ц/га	1,32 ц/га

В контроле полевая всхожесть в среднем – 85%, что для выбранного гибрида кукурузы является стандартным. Необходимо отметить достаточно значимые и достоверные отличия по полевой всхожести между контрольными опытными вариантами: при использовании НП железа в замачивании семян перед посевом (+6%) и НП меди в замачивании перед посевом (+8%). Оценить полевую всхожесть на вариантах с некорневой подкормкой не представлялось возможным, так как на момент прорастания семян контакта между НПМ и растениями еще не произошло, а на вариантах с внесением НПМ в почву всхожесть была выше контрольной только для НП железа, но отличие не было достоверным (Назарова А.А., 2017б).

Площадь листьев на единицу посевной площади определялась в стадии молочной-молочно-восковой спелости (М-МВ), когда рост растений закончен и происходят качественные изменения. Результаты показали, что достоверные отличия с контролем наблюдались только на вариантах с замачиванием семян

в растворах НПМ. Так, НП железа способствовал повышению данного показателя на 1312,6 м² /га или +11,1%), а НП Cu - на 2292,5 м² /га или +19,4%). Остальные способы включения НПМ показали недостоверную разницу с контролем. Перед уборкой были определены урожайность общей вегетативной массы кукурузы совместно с початками и отдельно урожайность зерна (табл.11). Анализ результатов показал, что максимальная урожайность общей вегетативной массы кукурузы с початками отмечена на варианте с замачиванием семян кукурузы с НП меди, которая превысила контроль на 23,5% или на 56,6 ц/га, для урожайности зерна отличие от контроля составило +3,9 ц/га (+21,4%). Также стоит отметить, что некорневая подкормка НП меди достоверно увеличила общую урожайность 17,3 ц/га (+7,2%). Внесение НП меди в почву не принесло результатов.

Изучение различных способов применения НП железа показало, что наиболее эффективный метод – также замачивание семян перед посевом, при это увеличилась общая урожайность кукурузы на 48,4 ц/га, а зерна – на 3 ц/га. Остальные способы не показали какого-либо ощутимого результата (Назарова А.А., 2017б).

В целом по совокупности наблюдений можно сделать вывод о том, что наиболее эффективным способом применения НПМ в производстве с/х культур можно считать предпосевное замачивание семян (Назарова А.А., 2017б).

5.2 Эффективность использования микроудобрений на основе НПМ в условиях распространения черноземов выщелоченных

Полевой опыт по изучению микроудобрений на основе НПМ в оптимальной концентрации на кукурузе и подсолнечнике был поставлен и проведен в 2010-2012 гг. на черноземе выщелоченном в условиях демонстрационного полигона ООО «Агротехнология» (п.Малинищи, Пронский район, Рязанская область). Почва опытного участка характеризуется тяжелосуглинистым механическим составом, рН сол – 5,8, содержание гумуса - 6,31%, общего N – 0,31%, калия – 191 мг/кг, фосфора – 585 мг/кг, кальция – 100 ммоль/100 г, магния – 20,4 ммоль/100 г, меди – 18,6 мг/кг, никеля – 18,6 мг/кг, железа – 13636 мг/кг, хорошо структурированная, рыхлая (табл.2). В целом, чернозем выщелоченный более чем пригоден для выращивания кукурузы и подсолнечника, так как содержит большое количество питательных веществ, в том числе микроэлементов, даже для культур с высоким выносом элементов питания (Ганжара Н.Ф., 2001; Кормилицына О.В., Мартыненко О.В., Карминов В.Н., 2006). Так, кукуруза предпочитает слабокислые – нейтральные почвы, гумус - от 3 до 8, особенно требовательна к содержанию кальция, магния, меди, железа и цинка. Подсолнечник не требователен к механическому составу почвы, но предпочитает рыхлые черноземы с высоким содержанием калия, также ему необходим кальций для формирования прочных тканей (Смирнов П.М., Муравин Э.А., 1977; Шеуджен А.Х., 2017).

Опыт намеренно был поставлен в зоне, не испытывающей недостатка микроэлементов в почве, чтобы показать эффективность микроудобрений на основе НПМ, не связанную с восполнением необходимых потребностей растений.

5.2.1 Нанопорошки металлов-микроэлементов и их сочетаний в технологии производства кукурузы

После определения оптимальных концентраций металлов-микроэлементов и наиболее эффективного способа включения их в производство с/х культур важнейшей задачей стало определение реакции конкретных культур на применение нанопорошков металлов-микроэлементов на показатели роста, урожайности и качества продукции. Поэтому на данном этапе изучалось влияние НПМ и их сочетаний (Fe;Cu;Co;Fe+Co;Fe+Ni) на гибриде кукурузы Обский 140 в определенных почвенно-климатических условиях с целью включения изучаемых веществ в технологию возделывания данной культуры (Назарова А.А., Полищук С.Д., 2017б).

Если роль железа, меди, кобальта, как в ионной, так и наноразмерной форме определена (Arif N., Yadav V., Singh S., and all, 2016; Rafsanjani K., Madani A., Vazin F., 2019) и известно, что для проявления токсичности необходимы высокие дозы этих элементов, то роль никеля не так широко освещена в научных источниках, но точно известно, что даже при небольшом превышении необходимой дозы могут проявляться токсические эффекты (Ali M.A., Asghar H.N., Khan M.Y. and all, 2015; Sirhindi G., Mir M.A., Sharma P. and all, 2015; Siddiqui M.H., Al-Whaibi M.H., Ali H.M. and all, 2013).

Исследования показали, что никель - полезный элемент для растений, необходимый растению в очень небольшом количестве для нормального роста и функционирования. Доказано, что пороговый уровень концентрации раствора в 1^{-10} мг/л для ионов Ni не только не вредит нуту (*Cicer arietinum*), но и стимулирует процессы, повышающие его развитие и урожайность. Более высокие концентрации раствора (100-400 мг/л) индуцируют токсичность в растениях нута, снижая его рост и биомассу, и, наконец, отрицательно влияют на урожайность растения (Khan M.R., Khan M.M. 2010).

В данном опыте определялись всхожесть, высота растений, площадь

листовой поверхности (табл. 12), урожайность кукурузы (табл. 13) и состав зерна, в том числе содержание витаминов (рис. 56-57).

Таблица 12. Влияние нанопорошков металлов-микроэлементов на показатели роста кукурузы (среднее за 3 года)

№ п/п	Показатели	Полевая всхожесть, %	Высота растений (вторая декада июня – стадия 5-6 листьев), см	Площадь листьев на 1 раст. (фаза формирования початка-молочной спелости, 2 декада августа), м ²	Площадь ассимиляционной поверхности, м ² /га
1.	Контроль	87	35,5	0,1989	11934
2.	НП Fe	90	39,4	0,2485	14910
3.	НП Cu	92	37,9	0,2373	14238
4.	НП Co	89	35,9	0,2492	14952
5.	НП Fe+Co	91	37,1	0,2495	14970
6.	НП Fe+Ni	93	36,6	0,2562	15372
	НСР ₀₅	2,1	1,8	0,0179	437 м ² /га

Полевая всхожесть была достоверно выше контроля по всем опытным вариантам, кроме НП кобальта, лучший результат наблюдался на варианте с НП меди (+5%) и смеси НП железа и никеля (+6%).

Также предпосевное протравливание семян кукурузы различными нанопорошками металлов статистически достоверно изменило морфологические и физиологические показатели растений.

Высоту растений определяли в фазу 5-6 листьев, и лучший результат показали вариант с НП железа, при котором опыт превышал контроль на 3,9 см или на 10,9%, и с НП меди - на 2,4 см (+6,8%), остальные варианты не дали достоверную разницу с контролем.

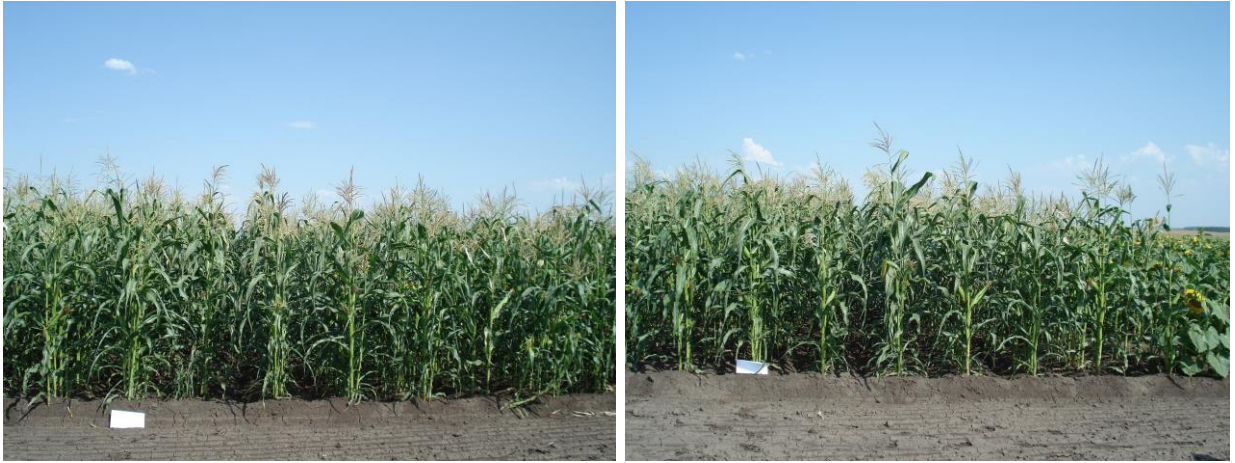


Рисунок 52. Опытные делянки кукурузы (Co и Fe+Co)

Площадь листьев и ассимиляционной поверхности определялись во второй декаде августа в фазу формирования початка-молочной спелости, эти показатели во многом влияют на будущий урожай, так как отражают количественно процесс фотосинтеза и накопления органических питательных веществ. Максимальный результат был замечен на варианте НП Fe+Ni – площадь ассимиляционной поверхности была выше контроля на 3438 м²/га или на 28,8%, на остальных вариантах также были получены значимые результаты - на 2304 – 3036 м²/га относительно контроля (+19,3-25,4%).

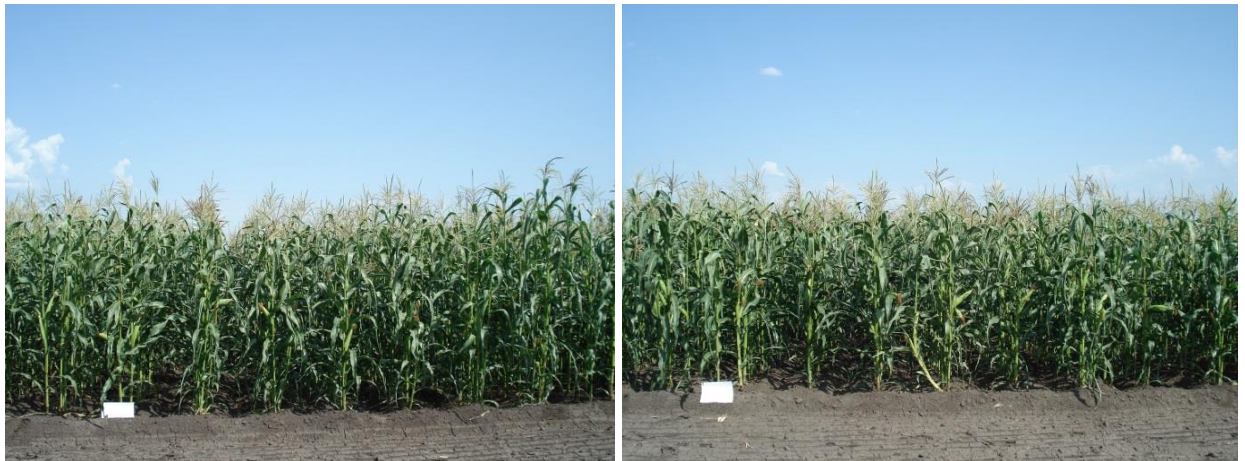


Рисунок 53. Опытные делянки кукурузы (контроль и Fe+Ni)

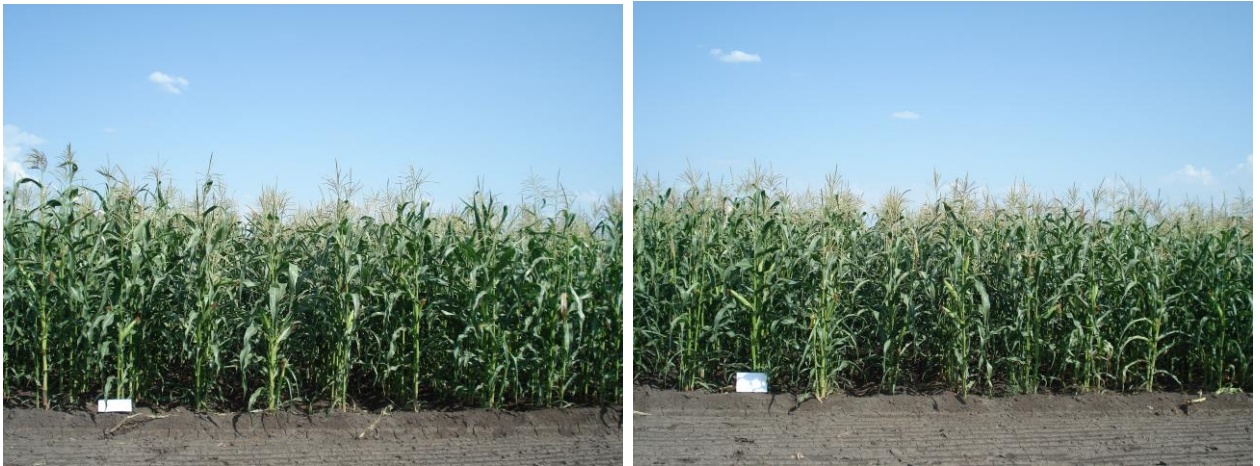


Рисунок 54. Опытные деланки кукурузы (Fe и Cu)

Основное назначение выращиваемой кукурузы в России – использование на кормовые цели скоту, для чего используются как зерно, так и листостебельная масса. Поэтому в исследовании основной задачей являлось определение влияния различных нанопорошков микроэлементов и их смесей на урожайность кукурузы и структуру урожайности (табл. 13).

Таблица 13. Урожайность кукурузы при взаимодействии с НПП
(среднее за 3 года)

Показатели	Урожайность зеленой массы с початками, ц/га	Урожайность початков (без обертки), ц/га	Урожайность зерна, ц/га	Масса 10 початков, г
Контроль	241,0	93,91	18,2	1845
НП железа	293,0	102,30	20,8	1925
НП меди	297,6	106,05	21,1	1948
НП кобальта	264,6	102,73	20,4	1898
НП железа+кобальта	278,8	96,45	18,7	1890
НП железа+никеля	265,8	95,35	19,3	1880
НСР ₀₅	7,02 ц/га	3,35 ц/га	1,52 ц/га	48 г

При анализе урожайности кукурузы можно отметить, что все используемые нанопорошки металлов-микроэлементов показали положительный эффект. Отсутствие в проведенном нами опыте явлений токсичности свидетельствует о том, что диапазон изучаемых концентраций как НП микроэлементов, так и их сочетаний, в том числе Fe+Ni был выбран верно. В работе авторов (Gheibi M.N., Kholdebarin B., Malakouti M.J. et al., 2011) оценивали как положительное, так и отрицательное воздействие различных добавок с содержанием никеля на рост и содержание хлорофилла в растениях кукурузы. Для растений кукурузы оптимальный уровень никеля для роста побегов и содержания хлорофилла в листьях составлял 0,05 мг/л, а для повышения сырого и сухого веса корней - 0,01 мг/л.

Вариант с НП меди показал максимальный результат при анализе урожайности, при этом урожайность общей массы увеличилась на 56,6 ц/га или 23,5%, початков без обертки - на 12,14 ц/га или на 12,9% выше контроля, как и урожайность зерна – на 2,9 ц/га или 15,9% (рис. 55).



Рисунок 55. Растения кукурузы (НП меди и контроль)

Масса 10 початков была выше также при использовании НП Cu – на 103 г или на 5,6% больше контроля.

После изучения урожайности был проведен анализ зерна кукурузы в лабораторных условиях (рис. 56). Содержание жира, золы и сырого протеина было выше контроля по всем опытным вариантам. Также было определено, что уровень жира максимально увеличился при использовании НП Co – на 0,63% относительно контроля, уровень золы был выше при использовании НП меди - на 0,30%, сырой протеин – при использовании НП железа (+0,81%) и НП меди (+0,38%).

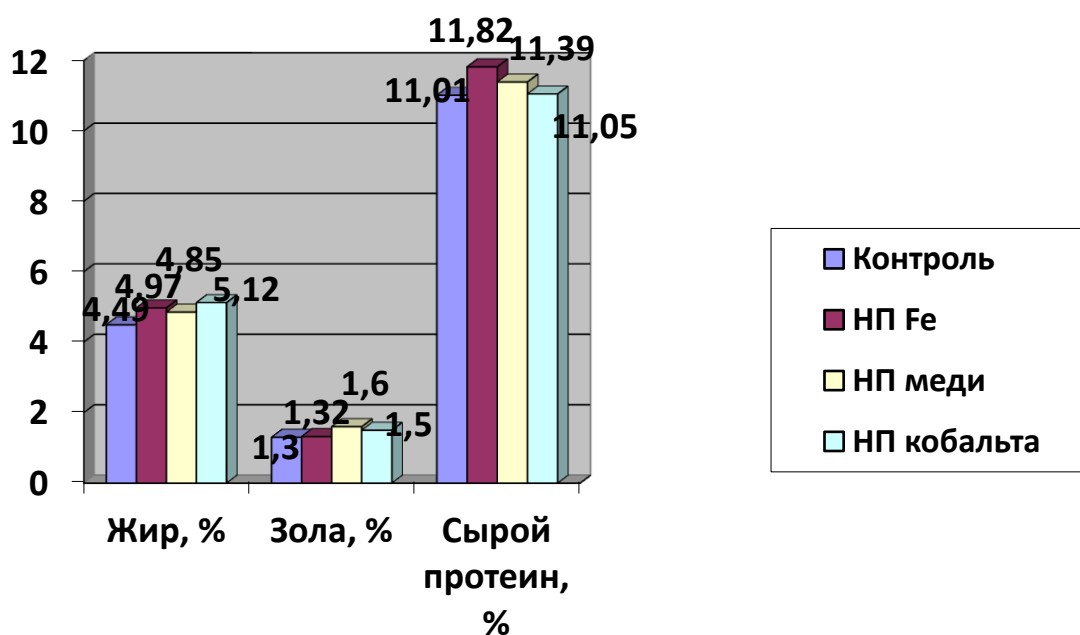


Рисунок 56. Химический состав зерна кукурузы

Значительно изменилось содержание витаминов в зерне кукурузы (рис. 57), так, витамин С в опыте был выше контроля с НП кобальта (+0,85 мг/100 г или на 106,3%) и НП меди (+0,54 мг/100 г или на 67,5%), витамин А был выше контроля по всем опытным вариантам, но максимально – при НП меди на 0,68 мкг/100 г или на 194,3%. Содержание витамина Е, напротив, было ниже контроля по всем вариантам, за исключением НП железа – здесь превышение составило 1,6 мкг/100 г или 25%.

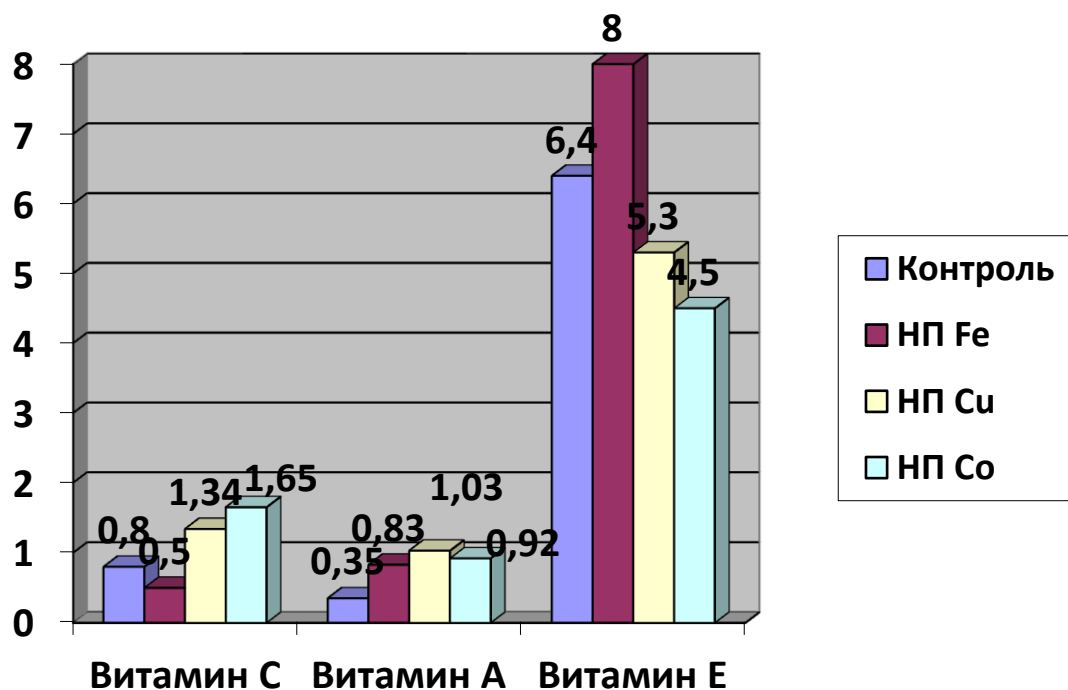


Рисунок 57. Содержание витаминов в зерне кукурузы

Известно, что в условиях засухи растения генерируют активные формы кислорода, которые вредны для роста растений и повреждают субклеточные компоненты и метаболизм, что приводит к окислительному разрушению клеток. O^{2-} может превращаться в перекись водорода, которая токсична и при высоких концентрациях приводит к перекисному окислению липидов и повреждению мембран. Турецкие исследователи заметили - у засухоустойчивых сортов растений нута выше содержание аскорбиновой кислоты, выступающей в роли антиоксиданта повышенного содержания перекиси водорода, концентрация которой в растительных тканях при дефиците влаги увеличивается (Гунес А., Инал А., Адак М.С. и др., 2008).

Концентрация аскорбиновой кислоты в сортах нута возрастала при засухе. О таком же эффекте засухи известно и для пшеницы (Sairam R.K., Deshmukh P.S., Saxena D.C., 1998). Аскорбиновая кислота участвует в нейтрализации продуктов окислительного стресса, таких как синтезируемая в хлоропластах перекись водорода (Sairam R.K., Saxena D.C., 2000). В растениях

засухоустойчивых сортов она была выше, чем в растениях сортов, чувствительных к засухе.

Результаты нашего опыта подтверждают данное предположение, так, высокий уровень аскорбиновой кислоты, в том числе в жару и засуху 2010 года, помимо прочих составляющих нивелировал действие негативных факторов, что отразилось на повышении урожайности кукурузы. И лучший результат по совокупности данных был получен на варианте с НП меди.

5.2.2 Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания подсолнечника

В это же время на демонстрационном полигоне в рамках программы изучения эффективности НПМ и их сочетаний проведен опыт по влиянию НПМ (Fe;Cu;Co;Fe+Co) на рост, урожайность и состав маслосемян подсолнечника на гибриде Донской 22 в определенных почвенно-климатических условиях для апробации и дальнейшего их включения в технологию возделывания данной культуры (Назарова А.А., 2018б).

В качестве показателей роста были выбраны площадь листьев, высота растений, диаметр корзинок, также определяли урожайность (табл.14).

Таблица 14. Влияние НПМ на рост и урожайность подсолнечника
Назарова А.А., 2018б)

НПМ	Площадь листьев на 1 раст., м ²	Площадь ассимиляционной поверхности, м ² /Га	Высота растений, см	Диаметр корзинок, см	Масса 10 корзинок, кг	Урожайность семян, ц/га
Контроль	0,1879	7516	149,46	25,43	3,95	23,4
НП Cu	0,2170	8680	168,20	27,94	5,12	26,8
НП Co	0,2459	9836	165,29	28,59	5,43	28,9
НП Fe	0,2256	9024	155,43	28,35	4,45	25,3
НП	0,1944	7776	157,48	27,68	4,18	24,5

Co+Fe						
НСП ₀₅	0,0235	429	5,4	0,8	0,32	0,85 ц/га

Площадь листьев была определена в стадии молочно-восковой спелости маслосемян подсолнечника, и существенную разницу относительно контроля можно заметить по всем вариантам, кроме смеси металлов Co+Fe: с НП Co на 0,0580 м² в расчете на 1 растение или на 30,1%, с НП Fe - на 0,0377 м² или на 20,1%, НП Cu – на 0,0291 или на 15,5% относительно контроля. В варианте со смесью металлов разница незначительна и не достоверна. Высота растений во всех вариантах также достоверно отличалась от контроля на 3,4-12,5%, лучший результат получен с НП меди (+18,74 см). Диаметр корзинок был больше у опытных растений достоверно по всем вариантам, лучший результат замечен с НП Co – на 3,16 см или на 12,4% выше контроля.



Рисунок 58. Растения подсолнечника (контроль и НП меди)



Рисунок 59. Растения подсолнечника (НП Co и НП Co+Fe)

Также анализ опытных данных (табл.14) показал, что достоверный результат по изменению массы 10 корзинок перед уборкой получен только по нанопорошкам металлов (на 0,50-1,48 кг или на 12,7-37,5% выше контроля), использование смеси НП не показало разницы. Лучший результат при анализе урожайности отмечен на варианте с НП Co, использование данного металла в оптимальной дозе увеличило урожайность маслосемян выше контроля на 5,5 ц/га (+23,5%), остальные варианты также дали положительный результат: предпосевная обработка семян подсолнечника НП меди увеличил урожайность семян на 3,4 ц/га или на 14,5%, НП железа - на 1,9 ц/га или на 9,0 %.



Рисунок 60. Растения подсолнечника (контроль и НП Co)

В завершении опыта был проанализирован химический состав маслосемян подсолнечника, показавший интересные результаты (рис. 61-62).

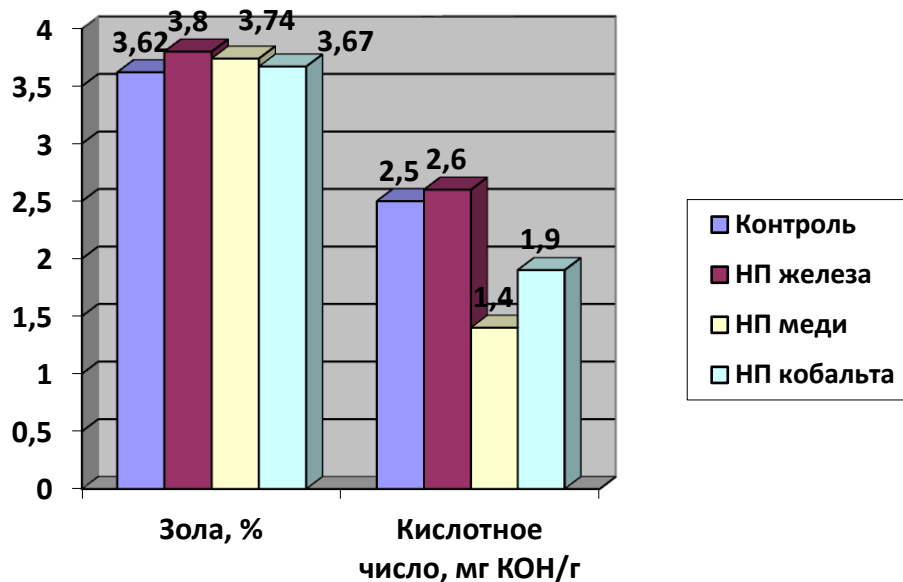


Рисунок 61. Зольность и кислотное число семян подсолнечника

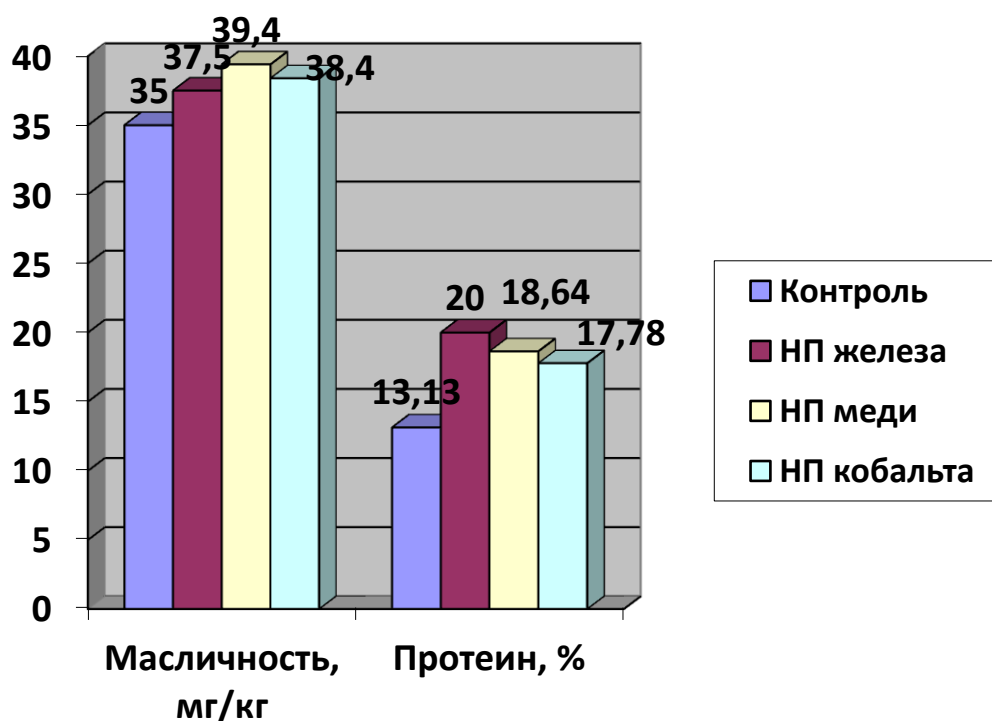


Рисунок 62. Масличность и содержание протеина в семенах подсолнечника

Анализ химического состава маслосемян позволяет подробнее изучить последствия влияния новой формы микроэлементов на растительные организмы, предугадать возможные негативные последствия их применения и изучить особенности направления обменных процессов, в том числе влияние

НПМ на накопление полимеров и БАВ (Назарова А.А., 2018б). Особое внимание стоит уделить показателю зольности семян, отражающему общее накопление металлов в зерне с/х культур. Этот показатель был наиболее высоким в семенах при использовании НП железа (+0,18%) и НП меди (+0,12%). Кислотное число характеризует способность масла к окислению и образованию свободных жирных кислот при гидролизе липидов, наименьший его уровень наблюдался в опыте с НП меди (-1,1 мг КОН/г) и с НП кобальта (-0,6 мг КОН/г).

Уровень протеина в семенах подсолнечника был выше контроля при использовании всех видов НПМ: при применении НП железа - на 6,87%, НП меди – на 5,51%, НП кобальта – на 4,65%.

Масличность семян опытных групп также отличалась от контроля, лучший результат замечен с НП меди, прибавка составила 4,4 мг/кг или 12,6%), а также с НП кобальта (на 3,4 мг/кг или 9,7%). Показатель масличности для группы масличных культур является наиболее важным с точки зрения определения их качества и в том числе регулирует стоимость на рынке, что является не менее значимым для производителей. Помимо масличности было решено провести анализ жирнокислотного состава маслосемян для изучения возможных последствий от применения НПМ (табл. 15) (Назарова А.А., 2018б).

Таблица 15. Содержание жирных кислот в масле подсолнечника
(Назарова А.А., 2018б)

Триглицериды	Контроль %	НП Fe, %	НП Co, %	НП Co+Fe, %
Миристиновая С (14:0)	0,2	0,2	0,1	0,1
Пальмитиновая С (16:0)	7,5	7,0	8,8	6,8
Пальметинолеиновая С (16:1)	0,2	0,3	0,4	0,2
Стеариновая С (18:0)	3,9	3,6	4,6	3,1
Олеиновая С (18:1)	28,6	31,9	31,7	31,5

Линолевая С (18:2)	57,4	55,2	52,9	57,1
Линоленовая С (18:3)	0,2	0,3	0,2	<0,1
Арахидоновая С (20:0)	0,6	0,4	0,4	0,4
Гондоиновая С (20:1)	0,3	0,2	0,2	0,2
Бегоновая С (22:0)	0,9	0,8	0,7	0,6

Анализ масла на количественное содержание жирных кислот показал, что каких либо существенных изменений не наблюдалось. Если учесть, что жирнокислотный состав масла определяется генетически и нарушение в составе и соотношении кислот между собой может свидетельствовать о влиянии НПМ на функции генетического аппарата, то отсутствие значительных изменений говорит о том, что подобное влияние отсутствует. И это опосредованно готовит о безопасности металлов-микроэлементов в новой форме.

Проведенный опыт на подсолнечнике показал, что НПМ и их сочетаний оказывают положительное и стимулирующее действие на процессы роста, приводят к повышению урожайности и качественных показателей подсолнечника, при этом действие различных НПМ отличаются друг от друга. В данном опыте лучший результат зафиксирован при использовании НП кобальта в оптимальной дозе, что характеризует его как достаточное эффективное и безопасное микроудобрение для применения в технологии возделывания подсолнечника (Назарова А.А., 2018б).

5.3 Эффективность использования микроудобрений на основе НПМ в условиях распространения темно-серых лесных почв

Опыт в полевых условиях по изучению влияния микроудобрений на основе НПМ, используемых в оптимальных дозах на яровой пшенице, яровом кормовом ячмене и сое был проведен на темно-серой лесной почве в условиях опытного поля отдела селекции и первичного семеноводства ФГБНУ

«Рязанского НИИСХ» в 2013-2015 гг. (п. Подвьязь, Рязанский район, Рязанская область). Почва опытного участка по гранулометрическому составу – тяжелый суглинок, рН сол – 5,6, содержание гумуса – 4,34%, общего N – 0,27%, калия – 450 мг/кг, фосфора – 354 мг/кг, кальция – 80 ммоль/100 г, магния – 17,8 ммоль/100 г, меди – 14,1 мг/кг, никеля – 23,3 мг/кг, железа – 36098 мг/кг, структурированная, рыхлая (табл.2). Изучаемые темно-серые почвы широко используются для выращивания зерновых и зернобобовых, что связано с достаточно высоким содержанием питательных веществ и микроэлементов (Горбылева А.И., Андреева Д.М., Воробьев В.Б., Петровский Е.И., 2002; Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И., 2004).

Яровая пшеница и яровой кормовой ячмень предпочитают слабокислые, плодородные почвы, повышенное требование к уровню питательных веществ связано с достаточно коротким вегетационным периодом и высокой потенциальной урожайностью. Обе культуры хорошо отзываются на подкормки медью и марганцем, предпочитают рыхлые почвы (Шеуджен А.Х., 2017; Михайлова, Л.А., 2015; Вильдфлуш И.Р., Лапа В.В., Мишура О.И., 2019).

Опыт также был поставлен в почвенных условиях, не характеризующихся недостатком микроэлементов, для изучения эффективности микроудобрений на основе НПМ, не связанной с восполнением их недостатка для растений.

5.3.1 Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания яровой пшеницы

На следующем этапе было изучено влияние нанопорошков металлов-микроэлементов (Fe,Co,Cu) на рост и продуктивность яровой пшеницы. В процессе вегетации были определены полевая всхожесть, длительность межфазных периодов и продолжительность вегетации, морфометрические показатели растений пшеницы, урожайность и ее структура, качество зерна

яровой пшеницы.

Результаты по определению полевой всхожести яровой пшеницы, представленные на рисунке 63, показали, что в каждом варианте различия достоверны и превышают контроль: с НП железа – на 3,2%, с НП меди – на 5,5% и с НП кобальта – на 5,6% (Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилов Д.Г., Доронкин Ю.В., 2016).

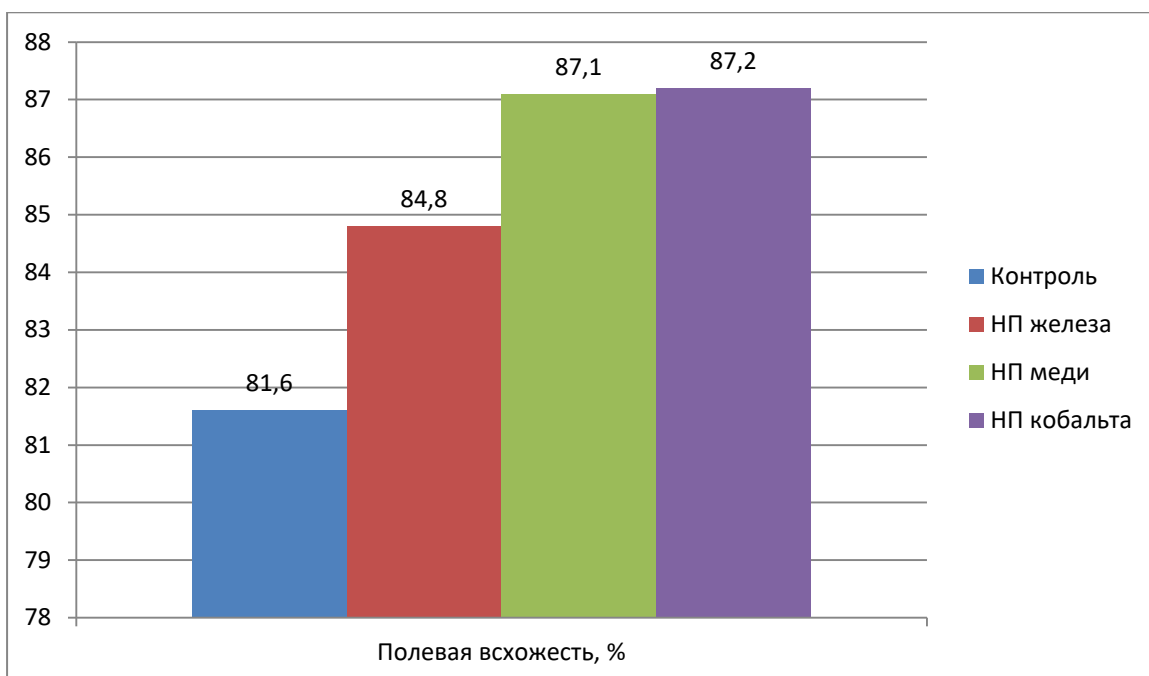


Рисунок 63. Влияние НПКМ на всхожесть яровой пшеницы «РИМА» (средние значения за 3 года)

Проведенный анализ возможного влияния НПКМ на длину межфазных и вегетационных периодов по годам для яровой пшеницы сорта «РИМА» показал отсутствие какого либо влияния изучаемых микроэлементов на данные показатели (рис. 64).



Рисунок 64. Яровая пшеница (июнь, 2013 г.).

Особенности влияния НПМ на линейный рост растений и их массу определяли в начале фазы «выход в трубку» (рис. 65, табл. 16) (Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилов Д.Г., Доронкин Ю.В., 2016).



Рисунок 65. Растения яровой пшеницы «РИМА»

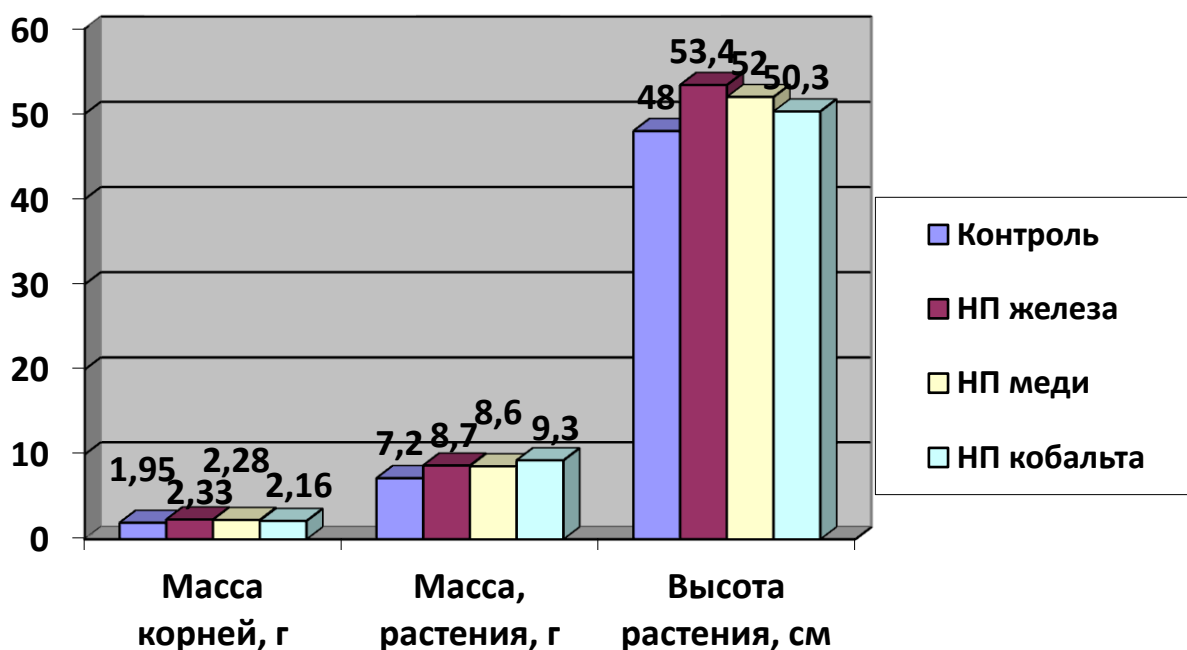


Рисунок 66. Показатели растений яровой пшеницы «РИМА»

Результаты опыта показали (рис.66), что НПМ оказывали достоверное влияние на показатели роста растений яровой пшеницы. Так, растения, семена которых были обработаны НП железа, превышали контроль на 5,4 см (+11,3%). На этом же варианте были зафиксированы растения с наибольшей массой корней, превышающей контроль на 0,38 г (+19,5%). Листостебельная масса в среднем на 1 растение была больше контроля на 2,17 г (+30,35%) при использовании НП кобальта, но другие металлы также положительно влияли на данный показатель (Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилов Д.Г., Доронкин Ю.В., 2016). На завершающем этапе опыта определили влияние НПМ на урожайность и элементы ее структуры для яровой пшеницы (табл.16).

Таблица 16. Урожайность яровой пшеницы «РИМА»

Вариант	Число колосков в колосе, шт	Длина колоса, см	Число зерен в колосе, шт	Масса зерен в колосе, г	Масса 1000 зерен, г	Урожайность, ц/га	Отношение к контролю, ц/га
Контроль	14,7	6,0	19,0	0,72	36,7	36,39	-
НП Fe	16,3	6,2	22,7	0,88	38,7	42,41	+16,5
НП Cu	16,2	6,1	21,9	0,85	37,7	41,09	+12,9
НП Co	15,5	6,0	21,9	0,79	36,5	39,65	+8,9
НСР ₀₅						2,58 ц/га	

В среднем за 3 года исследований в 2013-2015 гг. реакция на предпосевную обработку яровой пшеницы сорта «РИМА» нанопорошками металлов-микроэлементов показала следующие результаты. Так, на число колосков в колосе оказали влияние НП железа (+1,6 шт или +10,9%) и меди (+1,5 шт или +10,2%), длина колоса практически осталась без изменений по вариантам, но изменилось число зерен в колосе: большее значение наблюдалось при использовании НП железа (+3,7 шт или +19,5%), НП меди и кобальта показали одинаковый результат (+2,9 шт или 15,3% выше контроля). Масса зерен в колосе также была максимальной на варианте с НП железа (+0,16 г или +22,2%). Также был проанализирован один из важнейших показателей, определяющий крупность и выполненность зерна и влияющий в конечном счете на выход муки - масса 1000 зерен. Этот показатель также был наибольшим при использовании НП железа и превысил контроль на 2 г. Такие изменения элементов структуры урожая яровой пшеницы не могли не сказаться на ее урожайности. В среднем за 3 года предпосевная обработка данной культуры НП железа привела к повышению урожайности зерна на 6,02 ц/га (+16,5%), НП меди – на 4,7 ц/га (+12,9%), НП кобальта – на 3,26 ц/га (+8,9% выше контроля).

После завершения уборки с учетной площади опытных делянок задачей опыта стал анализ химического состава зерна в лабораторных условиях, а

именно определить зольность зерна, массовую долю сырой клейковины и ее качество (табл. 17, рис. 67).

Таблица 17. Качество зерна яровой пшеницы «РИМА»

Варианты	Зольность зерна, %	Массовая доля сырой клейковины, %	Показатель качества клейковины	Характеристика, группа качества
Контроль	2,14	26,13	83,4	II группа качества
НП железа	2,05	27,86	83,8	II группа качества
НП меди	2,10	29,28	84,7	II группа качества
НП кобальта	2,06	27,21	84,5	II группа качества
НСР ₀₅	0,11	0,96	-	



Рисунок 67. Уборка яровой пшеницы и выделение клейковины

Результаты лабораторных исследований показали, что предпосевная обработка НПМ яровой пшеницы не оказала достоверного влияния на зольность зерна по всем вариантам. Отличия наблюдались при определении сырой клейковины в зерне пшеницы, при этом все опытные варианты превышали контроль в среднем за 3 года: НП железа – на 1,73%, НП меди – на

3,15%, НП кобальта – на 1,08%. Определение качественного показателя клейковины показало, что пшеница всех опытных вариантов и контроля относится ко II группе качества, а зерно яровой пшеницы сорта «РИМА», полученное за годы испытаний, относится к 3 классу (Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилов Д.Г., Доронкин Ю.В., 2016).

В целом, изучаемые нанопорошки металлов-микроэлементов показали положительное достоверное влияние на показатели роста, урожайности и качества зерна яровой пшеницы, причем лучший результат наблюдался на варианте с НП железа в оптимальной концентрации.

5.3.2 Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания ярового кормового ячменя

На следующем этапе было изучено влияние нанопорошков металлов-микроэлементов на рост, урожайность и качество зерна ярового ячменя кормового назначения сорта «ЯРОМИР» в полевых условиях (рис. 68).



Рисунок 68. Контрольные и опытные деланки ячменя

Полевая всхожесть ярового ячменя Яромир достоверно зависела от предпосевной обработки нанопорошками металлов-микроэлементов (рис.69) (Назарова А.А., 2017в).

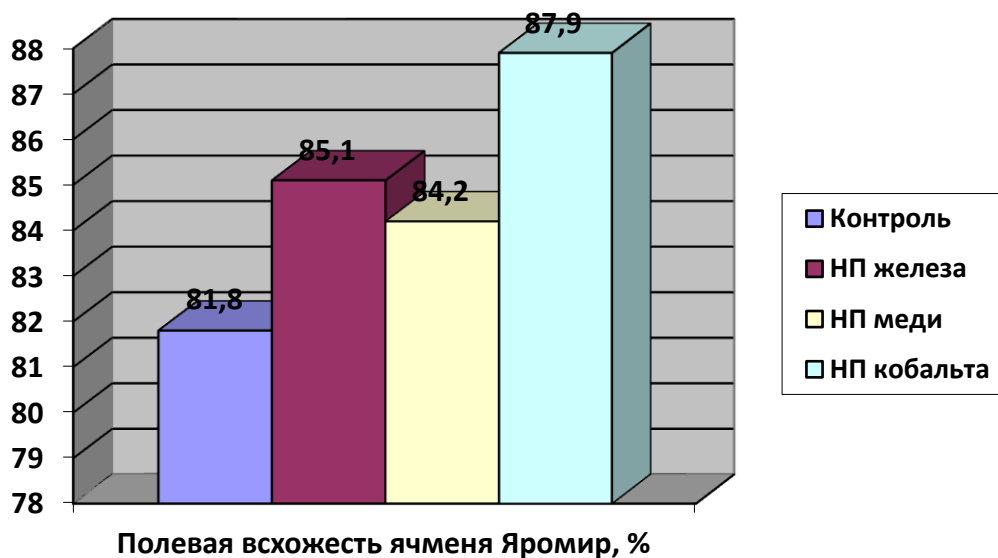


Рисунок 69. Полевая всхожесть ячменя «Яромир»

Так, всхожесть ячменя в полевых условиях за 3 года испытаний в среднем достоверно превышала контроль на всех вариантах, но максимально при применении НП меди на 6,1%. НП железа увеличил этот показатель на 3,3%, НП кобальта – на 2,4%.

Известно, что в Рязанской области, как составной части Центральной Нечерноземной зоны по почвенным и климатическим условиям, определенные ограничения для получения максимальных урожаев зерновых культур, накладываются, в том числе, влагообеспеченность и температурный режим. За годы испытаний данные условия были достаточно благоприятными в течение вегетационного периода. При этом изучение влияния нанопорошков металлов-микроэлементов на длину межфазных периодов ячменя сорта Яромир, а также продолжительность вегетации показало, что эти параметры не зависят от использования НПМ (Назарова А.А., 2017в).

Для определения влияния на рост растений ячменя НПМ в начале фазы «выход в трубку» определили линейный рост растений, массу растений и корней (рис. 70) (Назарова А.А., 2017в).

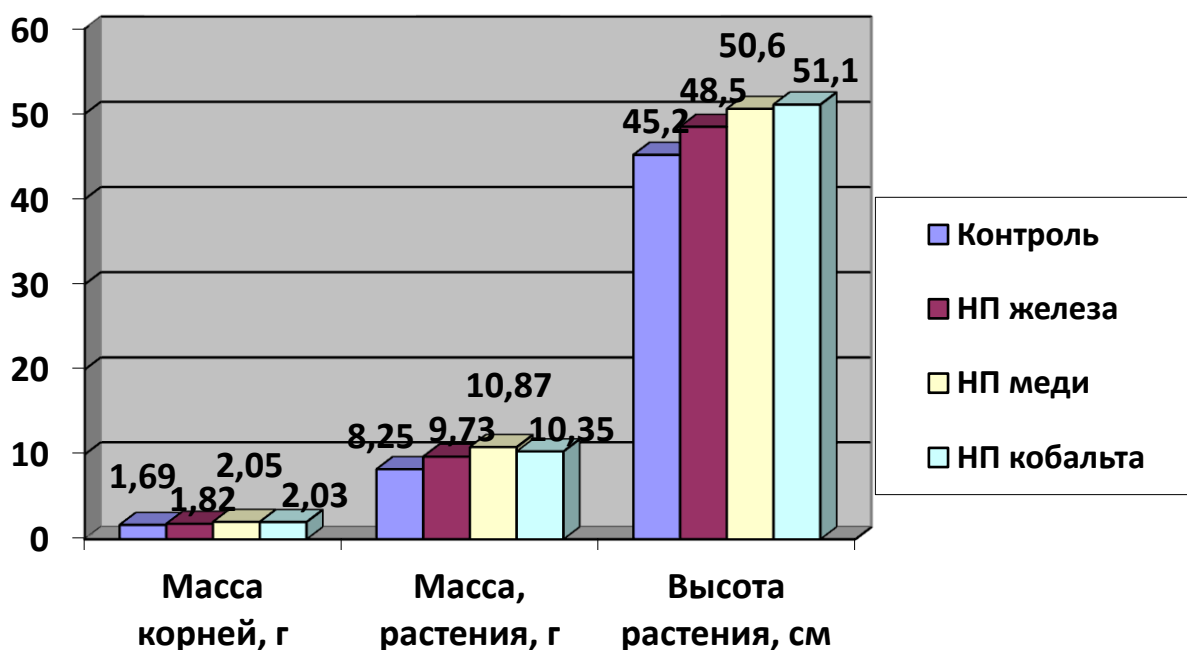


Рисунок 70. Показатели роста ячменя «Яромир»

Обработка перед посевом ячменя сорта Яромир НПМ оказала достоверное влияние на их рост. Так, высота опытных растений отличалась от контроля следующим образом: использование НП железа увеличило высоту на 3,3 см или на 7,3%, НП кобальта - на 5,9 см или на 13,1%, с НП меди – на 5,4 см или на 11,9% выше контроля. Масса корней ячменя в фазу выхода в трубку также коррелировала с использованием различных НПМ, при этом лучший результат замечен на варианте НП меди, который увеличил данный показатель относительно контроля на 0,36 г (+21,3%). Также наблюдались достоверные отличия в массе растений ячменя по вариантам от контроля: лучший результат при обработке семян НП кобальта – масса растений увеличилась в фазе выхода в трубку на 2,62 г (+31,8%), НП железа – на 1,48 г (+17,9%), с НП меди – на 2,10 г или на 25,5% (Назарова А.А., 2017в).

К завершению вегетационного периода определили урожайность ячменя, а также элементы ее структуры для ячменя Яромир (табл.18).

Таблица 18. Урожайность ярового ячменя «Яромир»

Вариант	Число продуктивных стеблей с 1 м ² , шт	Длина колоса, см	Число зерен в колосе, шт	Масса зерен в колосе, гр	Масса 1000 зерен, гр	Урожайность, ц/га
Контроль	615,5	5,76	15,7	0,56	41,23	45,35
НП железа	628,1	5,83	17,2	0,61	42,78	48,61
НП кобальта	624,5	6,34	18,5	0,68	44,52	52,78
НП меди	630,3	6,29	17,5	0,65	41,56	50,34
НСР ₀₅						3,18 ц/га

Результаты полевого опыта по изучению влияния НПС на яровой ячмень «Яромир» показали, что практически все продуктивные показали и урожайность изменились относительно контроля. Так, наибольшее число продуктивных стеблей на единицу площади посева перед уборкой было зафиксировано при использовании НП меди и превысило контроль на 14,8 шт/м² или на 2,4%. Длина колоса была наибольшей на варианте с НП кобальта (+0,58 см или +10,1%), как и число зерен в колосе (+2,8 шт или +17,8%), масса зерен в колосе (+0,12 г или +21,4%), а также масса 1000 зерен – НП увеличил этот показатель на 3,29 г или на 8,0% больше контрольных данных.

Такие изменения продуктивных показателей не могли не отразиться на урожайности ярового ячменя, при этом все используемые НПС оказали положительный эффект: при НП железа в среднем за 3 года урожайность увеличилась на 3,26ц/га или на 7,2%, при НП меди – на 4,99 ц/га или на 11,0%, но лучший результат замечен при использовании в предпосевной обработке ячменя НП кобальта – на 7,43 ц/га или на 16,4% выше контроля.

По завершении опыта в условиях лаборатории для контрольного и опытного образцов зерна ячменя был определен его химический состав, в частности уровень белка и зольность (табл.19).

Таблица 19. Химический состав ячменя «Яромир»
(среднее за 3 года)

Варианты	Зольность, %	Белок, %
Контроль	2,56	12,36
НП железа	2,51	11,98
НП кобальта	2,64	12,67
НП меди	2,95	11,94
<i>HCP₀₅</i>	0,16	-

Зольность зерна достоверно отличалась от контроля только на варианте с НП меди (+0,31%). Содержание белка в зерне также варьировало в зависимости от вида НПС, максимальное содержание белка в зерне ячменя кормового назначения наблюдалось при использовании НП кобальта – 12,67%, что превышает контроль на 0,31%.

По совокупности показателей лучший эффект по данным роста, урожайности и качества зерна замечен при использовании в предпосевной обработке ярового ячменя «Яромир» нанопорошка кобальта в оптимальной дозе.

5.3.3 Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания сои

В это же время в 2013-2015 гг. на темно-серой лесной почве изучалась эффективность действия различных НПС на показатели роста, урожайность и химический состав зерна сои (Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилов Д.Г. и др., 2017). На рисунке 71 можно увидеть влияние НПС на полевую всхожесть семян сои сорта «Светлая».

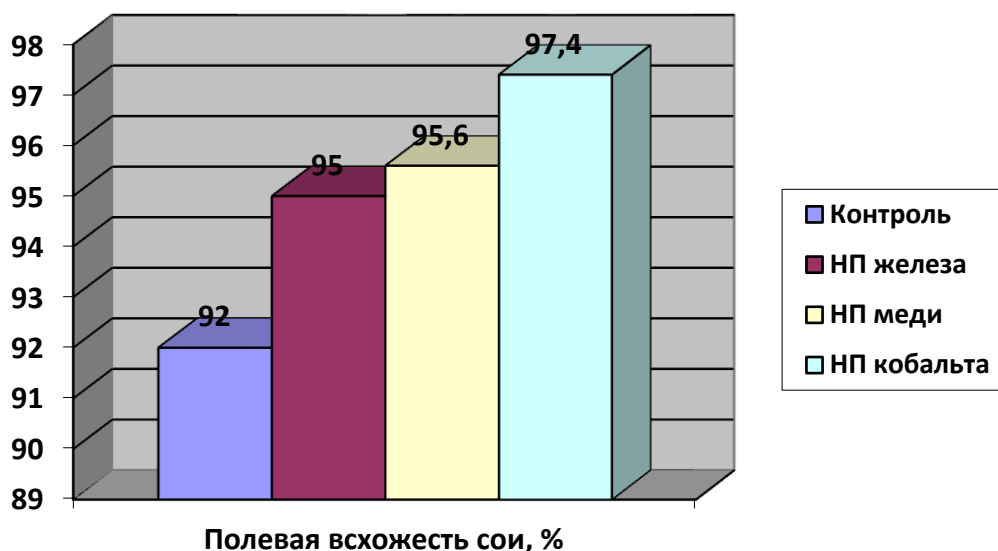


Рисунок 71. Полевая всхожесть сои «Светлая»

По данным полевого опыта все нанометаллы-микроэлементы достоверно увеличили всхожесть, но наибольшее значение данного показателя наблюдалось на делянках варианта с НП кобальта (+5,4%), для НП меди всхожесть увеличилась на 3,6%, а для НП железа – на 3% выше контроля.

Изучение в процессе опыта длительности фаз и вегетационного периода в зависимости от обработки НПМ показало, что данные параметры не зависят от включения в процесс производства сои различных металлов-микроэлементов в наносостоянии, что отражено в таблице 20.

Таблица 20. Длительность межфазных периодов и вегетации сои сорта «Светлая»

(20.05.2013, 13.05.2014, 20.05.2015 – дни посева по годам исследований).

Варианты	Посев-всходы	Всходы-цветение	Цветение-рост бобов	Налив семян	Созревание	Цветен.-созревание	Всходы - созревание	Посев-созревание
данные за 2013 год								
Контроль и опыт	7	32	25	15	12	52	84	91
данные за 2014 год								
Контроль и опыт	8	32	27	16	15	58	90	98
данные за 2015 год								

Контроль и опыт	7	32	25	15	12	52	84	91
-----------------	---	----	----	----	----	----	----	----

На следующем этапе в фазе «ветвления» растений сои определялись линейный рост растений, масса растений и корней, площадь листовой поверхности (табл. 21, рис. 72-75) (Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилов Д.Г. и др., 2017).

Таблица 21. Показатели роста растений сои «Светлая» (Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилов Д.Г. и др., 2017)

Показатели	Контроль	НП железа	НП меди	НП кобальта	НСР ₀₅
Линейный рост растений, см	37,0	37,3	40,6	38,5	2,1
Листостебельная масса растения, г	17,0	19,3	21,5	20,0	1,8
Масса корней, г	3,1	2,9	3,4	3,6	0,3
Площадь листовой поверхности, м ² /га	20518	21239	24687	22451	639

Результаты показали, что все изучаемые показатели подверглись изменениям под воздействием НПМ. Так, линейный рост растений сои был достоверно выше контроля (+3,6 см или +9,7%) только при использовании НП меди, как листостебельная масса растений сои (+4,5 г или +26,4%).

Корневая система более активно развивалась на варианте с НП кобальта, что отразилось на ее массе, прибавка составила 0,5 г выше контроля (+17,7%) (Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилов Д.Г. и др., 2017). Это может быть объяснено, в том числе тем, что клубеньковая микрофлора бобовых, в том числе и сои, очень требовательна к наличию в почвенной среде микроэлемента кобальта, который стимулирует ее развитие, усиливает процессы азотофиксации, является необходимой частью витамина В12, содержащегося в клубеньках, а также участвует в защите растений от болезней и в усилении растительного иммунитета (Шеуджен, А.Х., 2017; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). НП железа и меди не оказали достоверного воздействия на

корневую систему сои.



Рисунок 72. Растения сои (варианты контроль и НП железа), 2013 год.



Рисунок 73. Растения сои (варианты контроль и НП кобальта), 2013 год.



Рисунок 74. Растения сои (варианты контроль и НП меди), 2013 год.



Рисунок 75. Растения сои контрольных и опытных делянок.

Также на данном этапе была определена площадь листовой поверхности растений сои, при этом наблюдалось повышение данного показателя по всем вариантам: при использовании НП железа на $721 \text{ м}^2/\text{га}$ или на 3,5%, наночастицами кобальта – на $1933 \text{ м}^2/\text{га}$ или на 9,4%, наночастицами меди –

на 4169 м²/га или на 20,3% по сравнению с контролем.

Также наблюдались некоторые отличия в показателе «сохранность растений перед уборкой». Этот показатель достаточно важен и часто оказывается решающим при формировании урожайности в целом по участку. И если в контроле сохранность была на уровне 91%, то в опыте в среднем – 94% (Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилов Д.Г. и др., 2017).

После уборки учетной площади опытных и контрольных делянок были проанализированы элементы продуктивности данной культуры, ее урожайность и химический состав зерна сои сорта «Светлая» (табл.22).

Таблица 22. Урожайность и состав семян сои «Светлая»
(Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилов Д.Г. и др., 2017)

Вариант	Высота растений перед уборкой, см	Кол-во бобов/раст, шт	Кол-во семян /раст, шт	Масса семян с 1 растения, г	Масса 1000 семян, г	Урожайность (при конд. влаж. 14%), ц/га	Зольность зерна, %	Белок (на абс.сух. в-во), %
Контроль	41,9	21,4	44,5	5,9	122,6	16,0	6,53	34,56
НЧ железа	45,0	26,9	55,3	6,4	124,4	16,9	6,41	42,24
НЧ меди	43,6	29,9	65,4	6,8	123,8	17,8	6,64	43,69
НЧ кобальта	41,7	31,6	66,5	7,3	127,2	19,2	6,49	39,51
НСР ₀₅	1,7	2,5	8,3	0,4	2,7	0,8	0,23	-

Достаточно ощутимые изменения в продуктивных показателях сои можно заметить, проанализировав результаты опыта по изучению влияния различных НПМ на данную культуру (рис.76). Высота растений перед уборкой была максимальной при использовании НП железа (+3,1 см или +7,3%). Но количество бобов на 1 растение было больше при использовании НП меди (на 8,5 шт или на 39,7%) и НП кобальта (на 10,2 шт или на 47,7% больше контроля), как и количество семян на 1 растение. Так, НП железа увеличил количество семян на одном растении на 10,8 шт или на 24,3%, НП меди - на 20,9 шт или на 46,96%, НП кобальта - на 22 шт или на 49,4%

относительно контрольных значений. Также НП кобальта максимально увеличил по сравнению с другими металлами массу семян с 1 растения (на 1,4 г или на 23,7%) и массу 1000 семян (на 4,6 г или +3,8%). Такой характер увеличения показателей говорит об усилении процессов роста и развития растений сои. Это подтверждается повышением урожая зерна растений сои с опытных вариантов. Статистический анализ данных по влиянию НПМ на урожайность сои показал, что лучший результат наблюдается при использовании в предпосевной обработки сои НП кобальта, при этом урожайность превысила контроль на 3,2 ц/га (+20%). Применение НП железа увеличило урожайность на 0,9 ц/га или на 5,6%, НП меди – на 1,8 ц/га или на 11,3% (Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилов Д.Г. и др., 2017).



Рисунок 76. Общий вид опытного участка сои (04.08.2015).

При анализе в лабораторных условиях химического состава зерна сои достоверного отличия в зольности между опытом и контролем обнаружено не было. Но уровень белка в опыте был отличен от контроля, причем значительно. Так, НП железа увеличил белок в зерне сои на 7,7%, НП меди – на 9,13%, НП кобальта – на 4,95%.

В целом результаты проведенного полевого опыта в среднем за 3 года показали, что применение различных НП металлов-микроэлементов в технологии производства достаточно эффективно и перспективно для апробации в производственных опытах, при этом лучший результат зафиксирован при применении НП кобальта в оптимальной концентрации (Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилов Д.Г. и др., 2017).

5.4 Эффективность использования микроудобрений на основе НПМ в условиях распространения серых лесных почв

Изучение влияния микроудобрений на основе НПМ в оптимальных дозах на озимой пшенице, яровом пивоваренном ячмене, овсе, картофеле и кормовой свекле было проведено на серой лесной почве в условиях опытной агротехнологической станции (УНИЦ «Агротехнопарк», п.Стенькино, Рязанский район, Рязанская область) ФГБОУ ВО РГАТУ. Почва опытного участка по гранулометрическому составу – средний суглинок, рН сол – 4,6, содержание гумуса – 3,39%, общего N – 0,22%, калия – 140 мг/кг, фосфора – 540 мг/кг, кальция – 60 ммоль/100 г, магния – 18,4 ммоль/100 г, меди – 15,5 мг/кг, никеля – 20,1 мг/кг, железа – 14610 мг/кг, структурированная, рыхлая (табл.2). Изучаемые серые почвы вполне пригодны для выращивания зерновых и пропашных культур, что связано с наличием необходимого уровня питательных веществ и микроэлементов, характерного для данного типа почвы (Горбылева А.И., Андреева Д.М., Воробьев В.Б., Петровский Е.И., 2002; Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И., 2004).

Озимая пшеница, овес и яровой пивоваренный ячмень предпочитают слабокислые, окультуренные почвы, ячмень не любит повышенные дозы азота, т.к. это повышает белок, снижает экстрактивность зерна и его пивоваренные качества. Зерновые культуры хорошо отзываются на подкормки

микроэлементами, предпочитают рыхлые почвы (Шеуджен А.Х., 2017; Михайлова, Л.А., 2015; Вильдфлуш И.Р., Лапа В.В., Мишура О.И., 2019).

Опыт также был поставлен в почвенных условиях, не характеризующихся недостатком микроэлементов, для изучения эффективности микроудобрений на основе НПМ, не связанной с восполнением их недостатка для растений.

5.4.1 Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания пивоваренного ячменя

На следующем этапе были проведены полевые испытания оптимальных концентраций нанопорошков металлов-микроэлементов на яровом пивоваренном ячмене сорта «Саншайн» в 2015-2017 гг. (рис. 77).



Рисунок 77. Предпосевная обработка НПМ и посев ячменя

Изучение влияния нанопорошков металлов-микроэлементов на рост, развитие и продуктивность пивоваренного ячменя сорта «Саншайн» изучалось по следующим показателям: полевая всхожесть (рис. 78), урожайность и структура урожайности (табл. 23), а также качественные показатели зерна ячменя (рис. 79).

Результаты опыта показали, что НПМ достоверно изменили полевую всхожесть пивоваренного ячменя, так, НП кобальта привели к ее повышению на 5,3%, наночастицы меди – на 6,1%, НП железа – 5,5% относительно контроля, все отличия достоверны (Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилова В.В., 2017).



Рисунок 78. Опытный участок и растения ячменя

В завершении вегетации определили влияние НПМ на урожайность ячменя сорта «Саншайн» и элементы ее структуры (табл.23).

Таблица 23. Урожайность ярового ячменя «Саншайн».

(Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилова В.В., 2017)

Вариант	Число продуктивных стеблей с 1 м ² , шт	Длина колоса, см	Число зерен в колосе, шт	Масса зерен в колосе, гр	Масса 1000 зерен, гр	Урожайность, ц/га
Контроль	510,5	5,81	14,5	0,48	30,91	37,85
НП Fe	524,7	6,19	15,1	0,62	36,24	41,69
НП Cu	548,3	6,32	15,5	0,59	35,64	41,24
НП Co	532,9	6,48	16,9	0,61	37,45	43,48
НСР ₀₅						2,35 ц/га

Применение НПМ привело к увеличению ряда важнейших показателей, в том числе определяющих продуктивность ячменя. Так, увеличилось число продуктивных стеблей с 1 м² максимально при использовании НП меди (на 37,8 шт или на 7,4%) и НП кобальта (на 22,4 шт или на 4,4%). Кроме того, НП кобальта увеличил длину колоса (на 0,67 см или на 11,5%), количество зерен в колосе (на 2,4 шт или на 16,6% выше контроля). С применением НПМ также изменились другие показатели продуктивности ячменя: увеличилась масса зерен в колосе с применением НП меди на 0,11 г или 22,9%, с НП кобальта - на 0,13г или на 27,1%, с НП железа – на 0,14 г или на 29,2% относительно контроля. Также достоверно увеличилась масса 1000 семян: с НП железа – на 5,33 г или на 17,2%, с НП меди – на 4,33 г или на 15,3%, с НП кобальта – на 6,54 г или 21,2% выше контроля (Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилова В.В., 2017).



Рисунок 79. Уборка ячменя «Саншайн» (2015 год).

Урожайность ярового ячменя «Саншайн» также находилась в зависимости от применения НПМ, при этом все нанометаллы-микроэлементы оказали положительный эффект на данный показатель: НП железа на 3,84 ц/га или на 10,1%, наночастиц меди – на 3,39 ц/га или на 8,96%, наночастиц

кобальта – на 5,63 ц/га или на 14,87%, что является лучшим результатом в опыте.

После завершения уборки в условиях специализированной лаборатории проанализировали состав зерна ячменя на уровень зольности и белка (рис. 80) (Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилова В.В., 2017).

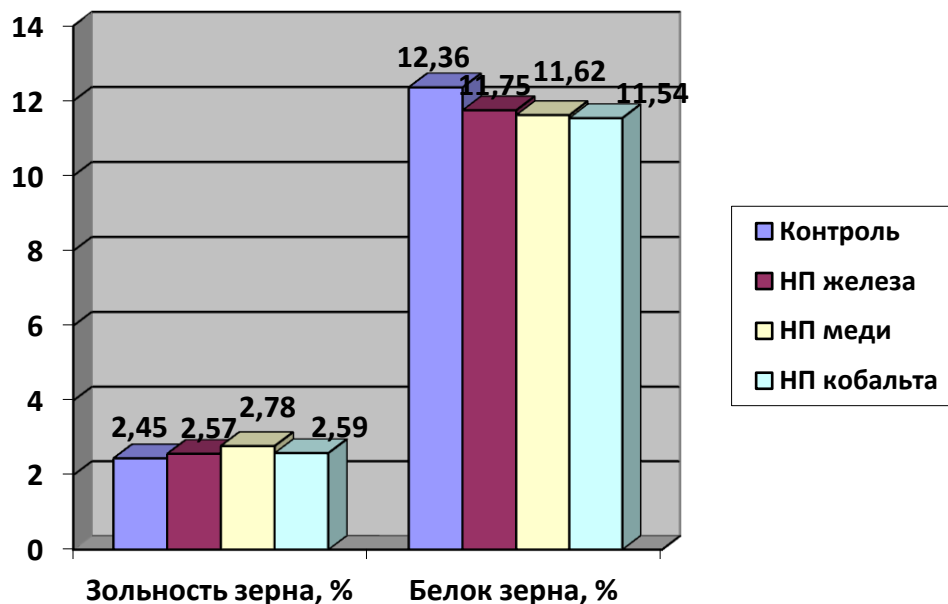


Рисунок 80. Химический состав зерна ячменя

Показатель зольности зерна ячменя был достоверно выше контроля только при использовании НП меди (+0,33%). Уровень белка в зерне с опытных делянок было достоверно меньше, чем в контроле: с НП железа – на 0,61%, с НП меди – на 0,74%, с НП кобальта – на 0,82%. «Саншайн» - сорт пивоваренного направления и снижение белка свидетельствует о повышении содержания безазотистых экстрактивных веществ, и как следствие, улучшаются пивоваренные качества зерна данной культуры (Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилова В.В., 2017). В целом по совокупности показателей лучший результат по влиянию на рост и развитие пивоваренного ячменя оказал НП кобальта.

5.4.2 Нанопорошки металлов-микроэлементов и их смесь в технологии возделывания овса

На следующем этапе изучалось влияние различных НПМ металлов-микроэлементов и их сочетания в оптимальных концентрациях на рост, показатели продуктивности и состав зерна овса сорта «Скакун».

На первом этапе полевого опыта по влиянию НПМ и их смеси на овес были изучены полевая всхожесть, а также высота и масса растений овса (табл. 24).

Таблица 24. Морфофизиологические показатели овса (среднее за 3 года)
(Nazarova A.A., 2020).

Варианты опыта	Полевая всхожесть, %	Высота растений, см
Контроль	91,0	51,0
НП Co	92,3	50,4
НП Cu	94,0	52,0
НП Co+Cu	94,5	55,5
НП Fe	95,0	53,3
<i>HCP₀₅</i>	1,7	2,4

Обработка семян овса НПМ показала следующие результаты: использование НП кобальта не показало достоверной разницы с контролем, нанопорошок меди увеличил всхожесть на 3,0%, НП Co+Cu - на 3,5%, но лучший результат показал НП железа, увеличив всхожесть на 4,0% относительно контроля (Nazarova A.A., 2020).

Известно, что обоснованное использование микроудобрений обеспечивает мощное развитие корневой системы растений и площади листьев, повышает морозо- и засухоустойчивость, а также увеличивает прочность хлорофилбелкового комплекса и водоудерживающую способность. Микроэлементы, воздействуя на физиологические процессы, повышают

активность и синтез важнейших ферментов, защитные функции и устойчивость растений к абиотическим стрессам (Гайсин И.А., Сагитова Р.Н., Хабибуллин Р.Р., 2010).

В фазе «выход в трубку» определяли линейный рост растений овса, при этом различие опытных и контрольных растений по данному показателю было достоверным только для смеси НПМ меди и кобальта – на 4,5 см или на +8,8% относительно контроля. По массе растений достоверных различий не наблюдалось (Nazarova A.A., 2020).

В конце вегетации были определены урожайность и структура урожайности (табл.25), а также качественные показатели зерна овса (табл.26).

Таблица 25. Структура урожая и урожайность овса «Скакун»

Вариант	Количество растений с 1 м ² , шт	Количество зерен в метелке, шт	Масса зерен в метелке, гр	Масса 1000 зерен, гр	Урожайность, ц/га
Контроль	310	31	0,85	35,22	30,1
НП Со	318	34	0,94	36,85	32,6
НП Сu	322	33	0,99	35,41	33,8
НП Со+Сu	315	35	1,03	36,03	31,5
НП Fe	321	35	1,05	37,55	34,9
НСП ₀₅	15	2,5	0,16	1,08	1,8 ц/га

Применение нанопорошков металлов и их сочетания способствовало повышению следующих показателей продуктивности: число зерен в метелке оказалось максимальным на вариантах со смесью НП Со+Сu и НП Fe – было больше контроля на 4 шт или на 12,9%, как и масса зерен в метелке: при использовании НП Со+Сu – на 0,18 г или на 21,2%, при НП Fe – на 0,20 г или на 23,5% относительно контроля. Также достоверно отличалась от контроля масса 1000 зерен, лучший результат наблюдался на варианте с НП Fe – на 2,33 или на 6,6% больше контроля. В результате увеличение продуктивных показателей привело к повышению урожайности семян овса: при использовании НП кобальта – на 2,5 ц/га или на 8,3%, нанопорошка меди – на

3,7 ц/га или на 12,3%, НП железа – на 4,8 ц/га или на 15,9% относительно контроля, что является лучшим результатом в опыте, разница с контролем для смеси НП Co+Cu оказалась недостоверной.

Известно, что рациональное использование микроэлементов для овса позволяет повысить урожайность зерна этой культуры при более эффективном использовании минеральных удобрений (Самохвалова Н.В., Спицина С.Ф., 2004), также коэффициенты использования азотных, фосфорных и калийных удобрений повышаются в 1,5 раза и более при обоснованном использовании микроудобрений (Гайсин И.А., Сагитова Р.Н., Хабибуллин Р.Р., 2010).

После уборки в лабораторных условиях были определены зольность и содержание белка и жира в зерне овса (табл. 26).

Таблица 26. Химический состав зерна овса «Скакун»
(Nazarova A.A., 2020)

Варианты	Зольность зерна, %	Белок в пересчете на абс. сух. в-во, %	Жир, %
Контроль	2,72	9,7	3,1
НП Co	2,83	10,1	3,3
НП Cu	2,54	10,6	3,4
НП Co+Cu	2,68	9,9	3,3
НП Fe	2,89	11,8	3,5
<i>HCP₀₅</i>	0,23	0,35	0,51

Нанопорошки металлов повлияли на качественный состав зерна, но зольность зерна опытных и контрольного вариантов недостоверно отличалась друг от друга. Необходимо отдельно отметить влияние НПМ на содержание белка в зерне овса: во всех опытных вариантах уровень белка был больше, чем в контроле, но лучший результат замечен при варианте НП Fe – больше на 2,1%. В содержании жира достоверной разницы между вариантами не было (Nazarova A.A., 2020). В целом результаты опыта показали, что наиболее эффективен НП железа в оптимальной дозе в предпосевной обработке семян

овса для повышения его урожайности и качества.

5.4.3 Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания озимой пшеницы

На следующем этапе было изучено влияние предпосевной обработки семян озимой пшеницы нанопорошками металлов-микроэлементов не только на показатели роста, продуктивности и качества данной культуры, но и на содержание водорастворимых полисахаридов в растениях перед зимним периодом и возможность применения НПМ для увеличения морозоустойчивости, что является важным фактором повышения урожайности и качества зерна озимой пшеницы (Nazarova A.A., 2022).

Применение нанопорошков металлов-микроэлементов в предпосевном протравливании пшеницы достоверно повлияло на изменение морфологических и физиологических показателей растений (табл.27, рис.81). Активизировались процессы, влияющие не только на рост, но и на биохимические процессы, способствующие подготовке к зимнему периоду.

Таблица 27. Морфофизиологические показатели растений озимой пшеницы в стадии кущения (средние данные за 3 года)

Вариант	Высота растений, см	Длина корней, см	Сырая масса растения, г	Сухая масса растения, г
НП железа	19,3	12,4	2,72	0,98
НП меди	19,5	12,0	2,63	0,95
НП кобальта	19,1	11,3	2,66	0,99
Контроль	18,3	10,1	2,58	0,90
НСР ₀₅	0,7	0,5	0,14	0,03

Так, по высоте вегетативной части растений не было существенной разницы с контролем (+0,8-1,2 см), что является положительным фактором, так как избыток зеленой массы перед зимовкой отрицательно влияет на

морозостойкость этой культуры, также недостоверна разница между сырой массой контрольных и опытных растений. Известно, что размер растения пшеницы влияет на выживаемость и способность растений к восстановлению: растения оптимального размера выживают и более урожайны, чем сильно развитые растения или очень мелкие (Ruza A., Bankina B, Strikauska S., 2011).

Но по некоторым показателям растения озимой пшеницы, выращенной с использованием нанопорошков металлов-микроэлементов, существенно отличались от контроля. Длина корневой части опытных растений достоверно превышала контроль по всем вариантам, но максимально при НП железа на 2,3 см или на 22,8%, что говорит об их повышенной потребности в элементах питания для увеличения запаса питательных веществ перед зимним периодом. И подтверждается это предположение повышением массы сухого вещества растений опытной пшеницы: при НП кобальта – на 0,09 г или на 10%, НП железа – на 0,08 г или на 8,9%, НП меди – на 0,05 г или на 5,6% выше контрольных данных.

Зимостойкость и выживаемость растений в зимний период являются важными факторами, определяющими урожайность пшеницы в регионах с холодными зимами и устойчивым снежным покровом. Эти факторы включают устойчивость к различным неблагоприятным условиям, таким как мороз, недостаток кислорода, ледяной покров и т.д. Холодовое закаливание пшеницы осенью необходимо для повышения зимостойкости пшеницы (Nazarova A.A., 2022).



Рисунок 81. Всходы озимой пшеницы и растения в стадии кущения

Многими авторами подчеркивается значение биохимических параметров в узле кущения для благополучного выхода из зимнего периода с перспективой формирования здорового растения и высокой урожайности (Костин В.И., 2014; Торилов В.Е., Мельникова О.В., Богомаз Р.А., 2015; Muhammad A. Hassan, Chen Xiang, Muhammad Farooq and all, 2021).

По данным Костина В.И. (2014) есть взаимосвязь между массой сухого вещества, количеством накопленных углеводов и морозоустойчивостью. Причем принцип «чем больше, тем лучше» здесь не работает. Для каждого показателя есть оптимальное значение, с которым растения пшеницы лучше переживают зиму. В узле кущения озимой пшеницы сахара накапливаются при воздействии отрицательных температурных значений (Nazarova A.A., 2022).

Авторы Торилов В.Е., Мельникова О.В. и Богомаз Р.А. (2015) показали, что уровень сахаров в узле кущения озимой пшеницы зависит от срока сева и уровня минерального питания. Наибольший уровень сахаров накапливался при раннем сроке сева (5 сентября) и высоком количестве минеральных удобрений.

Если влияние уровня моносахаридов (так называемых «сахаров») на зимостойкость озимой пшеницы достаточно известно, то определение уровня водорастворимых полисахаридов и его изменение под действием нанопорошков металлов-микроэлементов не проводилось. Известно, что стимулирующее действие меди и других микроэлементов на накопление растворимых углеводов в растениях – одна из причин их положительного действия на зимостойкость (Васильева И.М., Лебедева Л.А., Рафикова Ф.М., 1964; Васильева И.М., Хисамутдинова В.И., Кузьмина Г.Г., Ратушняк Ю.М., 1977; Аюпова Д.А., 2000).

В данном опыте было решено определить водорастворимые полисахариды в различных частях озимой пшеницы по собственной методике, описанной в патенте (табл.28).

Таблица 28. Содержание водорастворимых полисахаридов в растениях озимой пшеницы (средние данные за 3 года)

Вариант	Листья, %	Узел кущения, %	Корни, %	Все растение,%
НП железа	6,7	8,7	3,4	18,8
НП меди	7,2	8,3	3,2	18,7
НП кобальта	7,4	6,9	3,1	17,4
Контроль	7,8	4,1	2,7	14,6

Накопление растворимых сахаров - еще одна более простая тактика борьбы с холодным стрессом. Злаки накапливают фруктаны (полимеры фруктозы) при воздействии холодной среды, при этом водорастворимые сахара рассматриваются как совместимые осмопротекторы, действующие как осмолиты (Muhammad A. Hassan, Chen Xiang, Muhammad Farooq and all, 2021). Известно, что содержание сахаров в узле кущения значительно возрастает при снижении температуры воздуха менее 5°C, доходя в узле кущения до 50% от сухой массы. Погода облачная или пасмурная снижает прирост растворимых углеводов (до 2 мг в день) (Polevoy A.N., Blyshchyk D.V., Feoktistov P.A.,

2019).

Для стабилизации внутриклеточных структур существенное значение имеет накопление защитных веществ, а также упрочнение связи между белками, липидами и хлорофиллом. В качестве защитных веществ выступают сахара, водорастворимые белки, фосфолипиды, белки, установлена их способность снижать вероятность внутриклеточного льдообразования, оказывать стабилизирующее действие на клеточные мембраны, защищая их от повреждения. Известно, что повышающие морозоустойчивость растений микроэлементы, увеличивают количество углеводов в растениях (Nazarova A.A., 2022).

Результаты проведенного опыта показали, что нанопорошки металлов-микроэлементов, использованные в предпосевной обработке озимой пшеницы, способствовали накоплению водорастворимых полисахаридов, и если в контрольных растениях полисахариды концентрировались по большей части в листьях, то в опытных растениях – в узле кущения, при этом лучший результат наблюдался при использовании НП железа (+4,6% относительно контроля). Такие изменения в биохимическом составе растений способствуют повышению устойчивости к замерзанию в процессе холодной акклиматизации. Было подтверждено, что растворимые сахара играют важную роль в этом процессе. Растворимые сахара оказывают положительное влияние на защиту растительных клеток от повреждений, вызванных холодным стрессом, выполняют функцию осмопротекторов, питательных веществ, а также взаимодействия с липидным слоем клеток. Холодный стресс вызывает несколько деструктивных процессов на клеточном уровне: это повреждение мембран, образование активных форм кислорода, денатурация белка и накопление токсичных продуктов (Ma Yuanyuan, Zhang Yali, Lu Jiang, Shao Hongbo, 2009).

Указанные биохимические изменения отразились как на урожайности озимой пшеницы, так и на ее структуре (табл.29).

Таблица 29. Влияние НПМ на урожайность и структуру урожайности озимой пшеницы (средние данные за 3 года)

Вариант	Урожайность, ц/га	Число колосков в колосе, шт	Число зерен в колоске, шт	Масса 1000 зерен, г
НП железа	47,2	15,7	2,15	39,1
НП меди	45,4	15,5	2,01	37,4
НП кобальта	45,9	14,8	2,08	38,8
Контроль	41,8	14,2	2,03	35,3
НСР ₀₅	2,8	0,8	0,14	1,1

По результатам опыта наблюдалось повышение урожайности озимой пшеницы на опытном участке по всем вариантам, но лучший результат замечен с НП железа – на 5,4 ц/га или на 12,9% выше контроля, также на данном варианте достоверно увеличилось число колосков в колосе (на 1,5 шт или на 10,6%) и масса 1000 зерен (на 3,8 г или на 10,8%), число зерен в колоске по всем вариантам отличалось от контроля недостоверно. Такие изменения связаны как со стимулирующим влиянием нанопорошков металлов-микроэлементов на обмен веществ растений, так и с большей сохранностью и выживаемостью озимой пшеницы после зимнего периода. На рисунке 82 представлены качественные показатели зерна изучаемой культуры после уборки (Nazarova A.A., 2022).

Ценность озимой пшеницы в значительной степени определяется ее белковостью и коррелирующим с этим признаком количеством клейковины. Высокое содержание клейковинных белков с их хорошими физико-химическими свойствами не только повышает питательную ценность, но и одновременно служит основным условием высоких хлебопекарных качеств и силы муки. Чем лучше качество клейковины и чем её больше, тем выше качество хлеба и дороже ценится пшеница на рынке (Nazarova A.A., 2022).

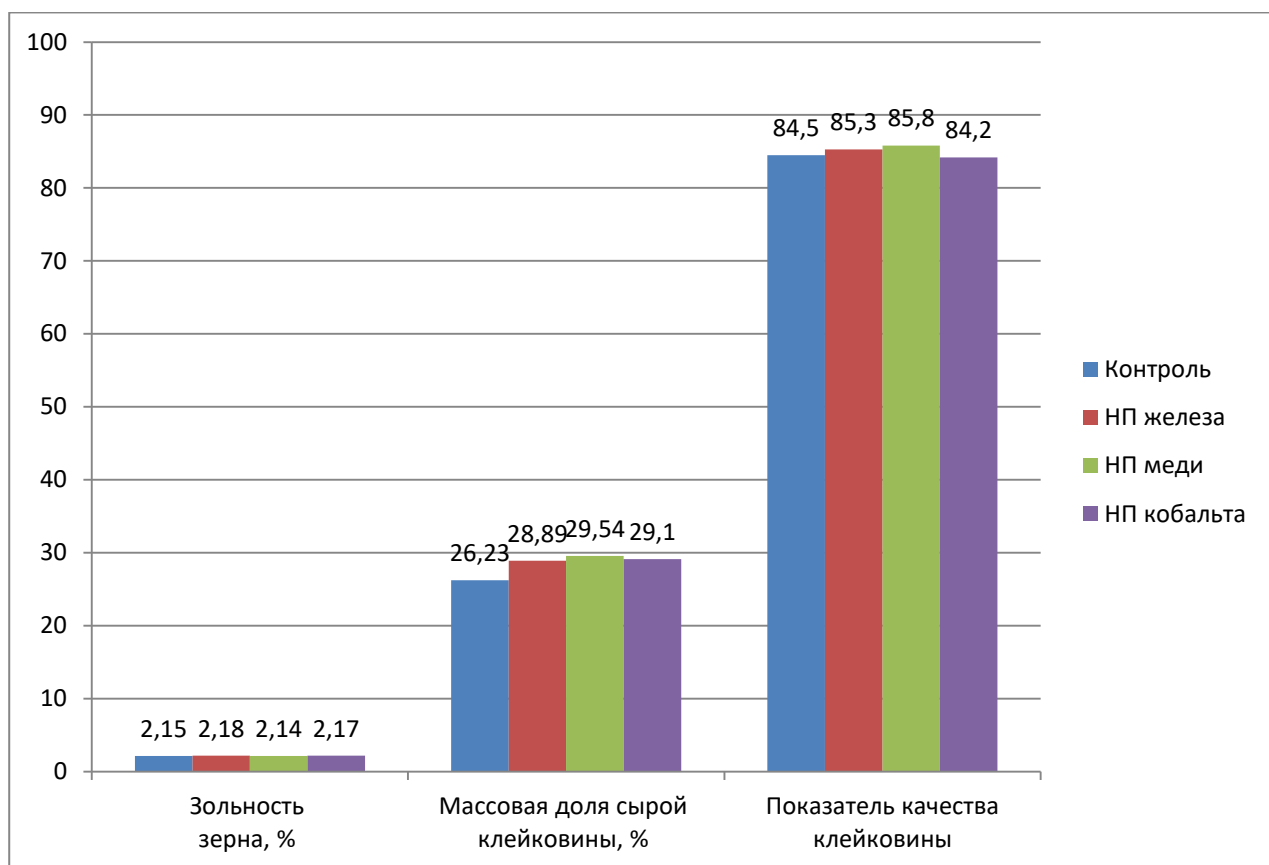


Рисунок 82. Уровень зольности зерна, клейковины и ее качества

После анализа зерна опытных и контрольных растений пшеницы в лабораторных условиях было определено, что зольность в опыте недостоверно отличалась от контроля, но значительно изменилось содержание клейковины: при использовании НП железа данный показатель увеличился на 2,66%, НП меди – на 3,31%, НП кобальта – на 2,87% относительно контроля. Показатель качества клейковины составлял по вариантам от 84,2 до 85,8 единиц, на основе совокупных данных всем изучаемым образцам зерна присвоена II группа качества, контрольное и опытное зерно озимой пшеницы «Московская 56» можно отнести к 3 классу (Назарова А.А., Полищук С.Д., Чурилов Д.Г., Доронкин Ю.В., 2016).

Урожайность пшеницы с хорошими параметрами качества определяется как генотипом, так и условиями окружающей среды, включая погодные условия и методы ведения сельского хозяйства, которые должны быть правильно подобраны с точки зрения типа и интенсивности. Результаты

проведенного опыта показали, что изменение качественных и количественных характеристик зерна пшеницы под влиянием нанопорошка железа позволит реализовать генетический потенциал хороших сортов и широко распространить данный элемент технологии.

5.4.4 Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания картофеля

На следующем этапе проводилось изучение влияния нанопорошков металлов-микроэлементов на показатели роста (табл. 30), урожайность, ее структуру и состав клубней картофеля, а также проводилась апробация НПМ в технологии возделывания данной с/х культуры.

Таблица 30. Влияние НПМ на площадь листьев и ЧПФ картофеля

Вариант	Площадь листовой поверхности, тыс. м ² /га	Отношение к контролю, тыс. м ² /га	ЧПФ, г/м ² *дни	Отношение к контролю, г/м ² *дни
Контроль	27,3	-	5,9	-
Нанопорошок Fe	28,8	+1,5	6,4	+0,5
Нанопорошок Co	30,1	+2,8	6,7	+0,8
Нанопорошок CuO	29,5	+2,2	6,4	+0,5
Нанопорошок CoO	28,4	+1,1	6,2	+0,3
НСР ₀₅	1,8	-	0,4	-

Изучение площади листовой поверхности растений картофеля в фазу цветения показало, что предпосадочная обработка нанопорошками способствовала активации процессов метаболизма растений, в том числе и накоплению вегетативной массы. Достоверное повышение площади листовой поверхности наблюдалось только на вариантах с нанопорошками оксида меди и кобальта (рис. 83), лучший результат получен при обработке картофеля НП кобальта – на 2,8 тыс. м²/га или на 10,3% выше относительно контроля. Похожие результаты наблюдались и при определении чистой продуктивности

фотосинтеза: НП железа достоверно увеличил данный показатель на 0,5 г/м²*дни или на 8,5%, НП оксида меди – на 0,5 г/м²*дни или на 8,5%, НП кобальта – на 0,8 г/м²*дни или на 13,6% по сравнению с контролем (Samoylova M.V., Churilov D.G., Nazarova A.A. et al., 2017).



Рисунок 83. Всходы картофеля контрольной и опытных делянок

Стимуляция процессов роста и развития в период вегетации под влиянием НПМ и их оксидов способствовала повышению урожайности картофеля (табл. 31).

Таблица 31. Урожайность и структура урожая картофеля

Вариант	Урожайность клубней картофеля, ц/га	Количество клубней на 1 куст, шт	Средняя масса 1 клубня, г
Контроль	304,2	7,5	59,4
Нанопорошок Fe	326,7	8,6	89,0
Нанопорошок Co	347,0	9,5	79,5
Нанопорошок CuO	346,1	9,8	87,1
Нанопорошок CoO	308,3	7,2	55,3
НСР ₀₅	5,63 ц/га	0,9	8,5

Фактически не наблюдалось достоверного изменения показателя урожайности картофеля на варианте с НП оксида кобальта. Однако включение в технологию возделывания других металлов и оксидов значительно увеличило урожайность картофеля сорта «Латона»: при использовании НП железа – на 22,5 ц/га или на 7,4%. НП Со – на 42,2 ц/га или на 14,1%, НП CuO – на 41,9 ц/га или на 13,8% по сравнению с контролем (Samoylova M.V., Churilov D.G., Nazarova A.A. et al., 2017).

Помимо увеличения массы клубней с гектара, повысились качественные показатели урожая (табл. 31). Количество клубней на 1 куст выросло при использовании НП железа – на 1,1 шт (+14,7%), НП кобальта – на 2,0 шт (+26,7%) и НП оксида меди – на 2,3 шт или на 30,7%, а средняя масса 1 клубня достоверно превышала контроль на всех вариантах, кроме НП оксида кобальта. Максимальная масса клубня наблюдалась на варианте с НП Fe и составила 89,0 г, что превысило контроль на 29,6 г или на 49,8% (Samoylova M.V., Churilov D.G., Nazarova A.A. et al., 2017).

Также после уборки было определено содержание в клубнях картофеля крахмала и витамина С (табл. 32, рис. 84).

Таблица 32. Содержание крахмала и витамина С в клубнях картофеля «Латона»

Вариант	Содержание крахмала, %	Содержание витамина С, мг/100 г
Контроль	13,4	18,3
Нанопорошок Fe	16,7	20,4
Нанопорошок Со	15,9	21,3
Нанопорошок CuO	15,1	19,8
Нанопорошок СоО	14,7	18,4
НСР ₀₅	1,2	0,6

Применение НП металлов и их оксидов привело к достоверному повышению содержания крахмала в клубнях картофеля по всем вариантам.

НП кобальта, максимально увеличивший урожайность картофеля, повысил крахмалистость на 2,5%. В то же время металл, незначительно изменивший урожайность (НП железа) – максимально увеличил содержание крахмала в клубнях – на 3,3% относительно контроля. Также после уборки было определено содержание витаминов в клубнях картофеля «Латона» (Samoylova M.V., Churilov D.G., Nazarova A.A. et al., 2017).



Рисунок 84. Выделенный крахмал из клубней картофеля

Использование биологически активных наноматериалов в технологии выращивания картофеля привело к достоверному повышению уровня витамина практически по всем вариантам, кроме НП CoO . Известно, что витамин С (аскорбиновая кислота) активно участвует в процессе клеточного дыхания, белковом и углеводном обмене. Поэтому наибольшее превышение контроля по содержанию витамина С наблюдалось при использовании НП железа (на 11,5%) и НП кобальта (16,4%), что отразилось на повышении синтеза углеводов, и в частности крахмала. Лучший результат в среднем по годам полевого опыта как по показателям роста, так и по урожайности принадлежит НП кобальта.

5.4.5 Нанопорошки металлов-микроэлементов в технологии возделывания свеклы кормовой

Кормовая свекла является для нашей страны незаменимым источником сочных кормов в зимний период для большинства с/х животных. Она обладает высокой пищевой ценностью, в том числе за счет высокого содержания витаминов и углеводов, достаточно высокоурожайна – в зависимости от условий выращивания дает от 100 до 200 ц/га. Туговсхожесть семян кормовой свеклы является одной из причин снижения ее потенциальной урожайности, поэтому возможность активизировать этот процесс при использовании в предпосевной обработке НПМ является достаточно интересной (Назарова А.А., Полищук С.Д., 2018).

Полевой опыт по изучению влияния оптимальных доз НПМ и их сочетаний на рост, урожайность и элементы ее структуры, а также состав корнеплодов доказал их эффективность, результаты показаны на рисунках 85, 86 и в таблице 33.

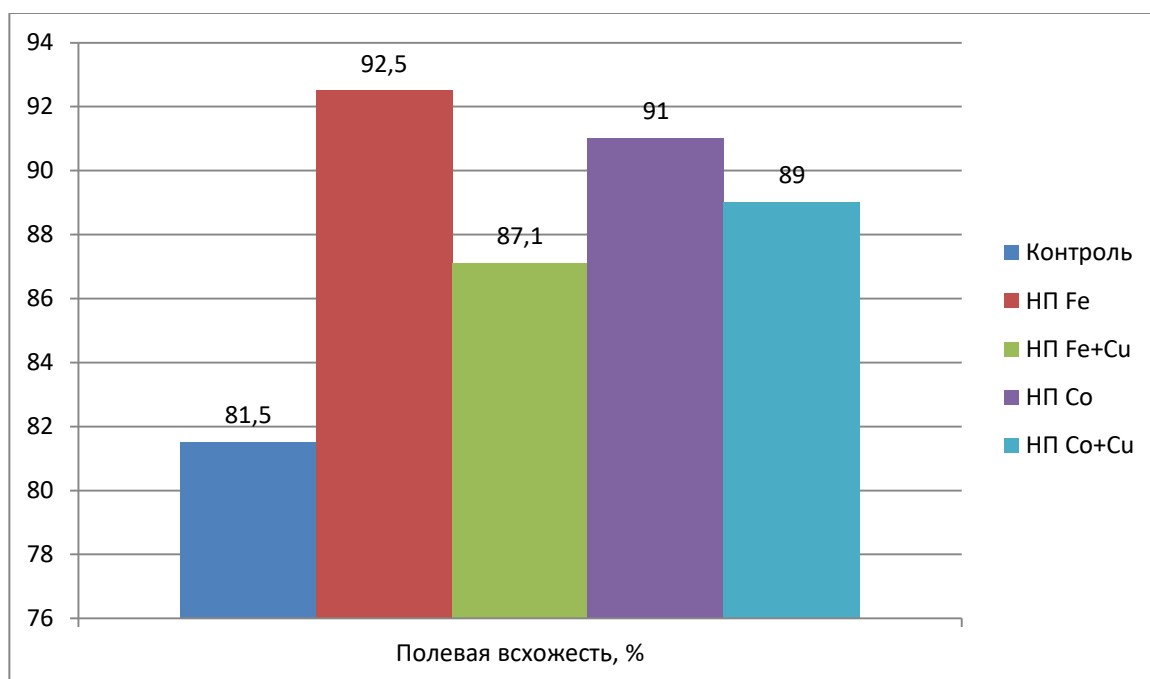


Рисунок 85. Полевая всхожесть свеклы кормовой, %

Опыт показал, что различные НПМ и их смеси в оптимальных дозах активно стимулировали процесс прорастания семян свеклы кормовой. Лучшие результаты по повышению полевой всхожести можно отметить на вариантах с НП железа (+11,0%) и НП кобальта (+9,5% выше контроля), смеси нанопорошков дали меньший результат (Назарова А.А., Полищук С.Д., 2018). В процессе вегетации определили площадь листовой поверхности (в фазу «смыкание рядков») (табл.33).

Таблица 33. Показатели роста и продуктивности свеклы кормовой
(Назарова А.А., Полищук С.Д., 2018)

Вариант	Площадь листьев, тыс. м ² /га	Урожайность ботвы, ц/га	Урожайность корнеплодов, т/га
Контроль	30,8	69,8	85,4
НП Со	36,9	91,9	111,2
НП Fe	32,8	78,8	91,5
НП Fe+Cu	32,0	71,3	87,6
НП Со+Cu	34,2	84,2	109,9
НСР ₀₅	1,58	4,1	5,3

Анализ опытных данных показал, что площадь листьев кормовой свеклы в процессе вегетации зависела от предпосевной обработки НПМ. Так, лучший результат можно отметить на вариантах с НП кобальта (на 6,1 тыс. м²/га или на 19,8%) и со смесью НП кобальта и меди (на 3,4 тыс. м²/га или на 11,0% выше контрольных данных).

В завершении опыта была определена урожайность ботвы и корнеплодов кормовой свеклы (табл.33) и некоторые ее качественные показатели (рис.86).

Зачастую в хозяйствах ботву кормовой свеклы не утилизируют, а используют как часть рациона с/х животных, поэтому в данном опыте этот показатель также учитывался. Применение НПМ в обработке семян свеклы привело к повышению количества ботвы достоверно на всех вариантах, кроме смеси НП Fe+Cu, лучший эффект наблюдался на варианте с НП кобальта

(+22,1 ц/га или 31,7% выше контроля), что коррелирует с данными по площади листьев. Анализ урожайности корнеплодов показал похожие результаты, лучший результат также замечен при использовании в обработке семян НП кобальта, который превысил контроль на 25,8 ц/га или на 30,2% (Назарова А.А., Полищук С.Д., 2018).

Затем в условиях лаборатории определяли качественные показатели корнеплодов свеклы кормовой, определяющих ее пищевую и энергетическую ценность (рис. 86) – это сумма сахаров и витамин С. В кормовой свекле основным сахаром является сахароза (80-90%), также присутствует мальтоза (1-2%) и моносахариды глюкоза и фруктоза.

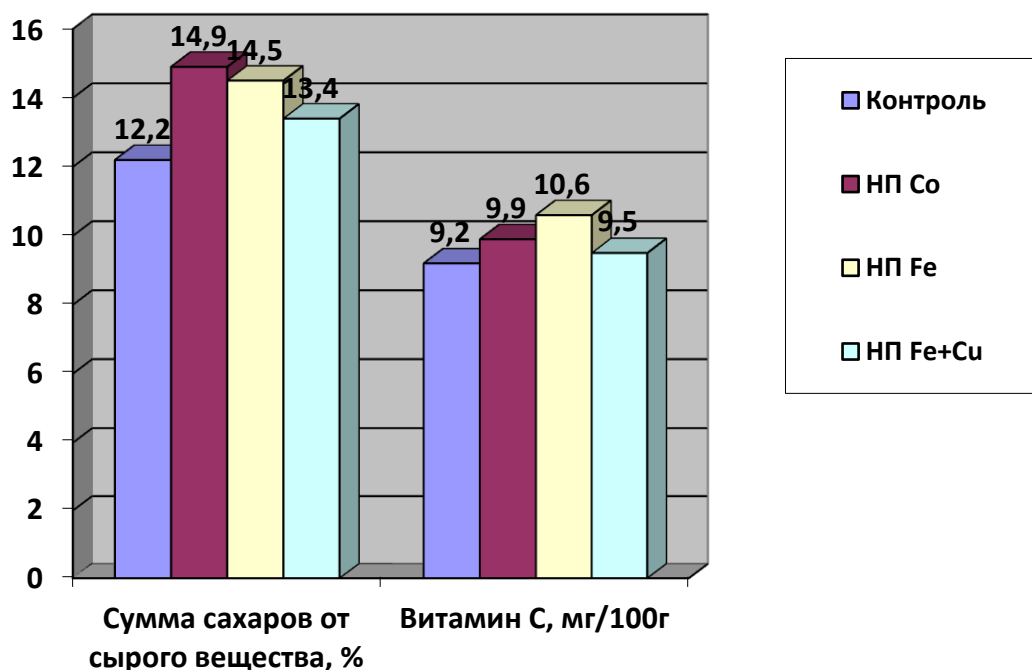


Рисунок 86. Химический состав корнеплодов свеклы кормовой

Определяемые качественные показатели корнеплодов показали, что НПМ активно влияют на процессы биосинтеза в растениях, в том числе на синтез углеводов. Так, сумма сахаров была наибольшей при использовании НП железа – на 2,3% и НП кобальта – на 2,7%. Также замечены существенные

отличия по уровню в корнеплодах витамина С, его наибольшее количество наблюдалось на варианте с НП железа (+15,2%) и НП кобальта (+7,6% выше контроля) (Назарова А.А., Полищук С.Д., 2018).

ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ МИКРОУДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ НПС НА АГРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И ПЛОДОРОДИЕ ПОЧВ ЮЖНОЙ ЧАСТИ НЕЧЕРНОЗЕМНОЙ ЗОНЫ РФ

Агрохимические средства, в том числе различные формы микроудобрений, активно применяются в интенсивном земледелии и обладают значительной способностью менять агрохимические свойства почвы и ее плодородие. Эти изменения, в свою очередь, не могут не отразиться на урожайности сельскохозяйственных культур и их качестве (Минеев В.Г., 2004). Поэтому важной частью данного комплекса исследований стало изучение влияния микроудобрений, содержащих НПС, на возможные изменения агрохимических показателей изучаемых типов и подтипов почв, а также содержание в них микроэлементов и тяжелых металлов.

Для составления агрохимической оценки влияния микроудобрений на основе НПС были проанализированы основные агрохимические показатели до посева опытных культур и после их уборки для каждого типа и подтипа почв. Определялись рН, гумус, фосфор, калий, азот в почве, уровень кальция, магния, натрия (табл.34-35), а также определялось содержание тяжелых металлов и микроэлементов: меди, железа, никеля, кобальта, свинца, кадмия (табл.36-37).

Таблица 34. Агрохимические показатели серой лесной и темно-серой лесной почвы опытных участков

Наименование показателей, размерность	Серая лесная (п.Стенькино, Ряз.р-н Ряз.обл., озимая пшеница, N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀)		Темно-серая лесная (п.Подвязье, Ряз.р-н Ряз.обл., яровая пшеница, N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀)	
	до посева	после уборки	до посева	после уборки
рН сол., ед.рН	4,6	4,6	5,6	5,6
Гумус (массовая доля органического)	3,39	3,37	4,34	4,33

вещества), %				
Общий азот, %	0,22	0,22	0,27	0,27
Фосфор (подвижные соединения фосфора), мг/кг	540	534	354	348
Калий, мг/кг	141	140	450	447
Кальций, ммоль/100 гр	60,0	58,0	80,0	79,5
Магний, ммоль/100 гр	18,40	18,21	17,82	17,80
Натрий, мг/кг	0,175	0,174	0,43	0,41

Таблица 35. Агрохимические показатели чернозема выщелоченного

Наименование показателей, размерность	Чернозем выщелоченный (п.Малинищи, Пронский р-н Ряз.обл., кукуруза, N ₁₀₀ P ₁₀₀ K ₁₀₀)	
	до посева	после уборки
рН сол., ед.рН	5,8	5,8
Гумус (массовая доля органического вещества), %	6,31	6,29
Общий азот, %	0,31	0,31
Фосфор (подвижные соединения фосфора), мг/кг	585	580
Калий, мг/кг	191	190
Кальций, ммоль/100 гр	100,0	98,4
Магний, ммоль/100 гр	20,40	20,11
Натрий, мг/кг	0,27	0,26

Анализ агрохимических показателей почвы показал, что значимых изменений в полученных данных не наблюдалось, как и определенных закономерностей, связанных с применением конкретного типа микроудобрений на основе НПМ. Диагностируемое незначительное понижение основных показателей связано с хозяйственным и биологическим выносом элементов с урожаем.

Не менее важным является диагностика содержания микроэлементов и тяжелых металлов, связанная с интенсивным применением агрохимических средств в с/х производстве. В таблицах 36-37 представлены данные по их содержанию в изучаемых типах и подтипах почв до посева и после уборки в связи с применением микроудобрений на основе НПМ.

Известно, что зерновые выносят в среднем с 1 га до 2 г кобальта, картофель – до 5 г, свекла кормовая – до 8 г кобальта. С медью наблюдается другая картина – зерновые выносят 7-70 г, картофель – до 160 г, кормовая свекла – до 120 г с 1 га (Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И., 2002; Михайлова, Л.А., 2015). Для железа вынос гораздо больше: зерновые – 1,5-2 кг/га, корнеплоды – до 12 кг с 1 гектара (Шеуджен А.Х., 2017б).

Таблица 36. Содержание микроэлементов и тяжелых металлов в серой лесной и темно-серой лесной почве опытных участков

Наименование показателей, размерность	Серая лесная (п.Стенькино, Ряз.р-н Ряз.обл.)		Темно-серая лесная (п.Подвязье, Ряз.р-н Ряз.обл.)	
	до посева	после уборки	до посева	после уборки
Кадмий, мг/кг	0,37	0,36	0,27	0,25
Свинец, мг/кг	12,56	12,42	12,63	12,58
Кобальт, мг/кг	0,98	0,96	1,24	1,23
Медь, мг/кг	15,47	15,43	14,13	14,10
Цинк, мг/кг	47,08	47,05	46,39	46,24
Никель, мг/кг	20,10	20,05	23,32	23,30
Железо, мг/кг	14610	14582	36098	36076

Таблица 37. Содержание микроэлементов и тяжелых металлов в черноземах выщелоченных

Наименование показателей, размерность	Чернозем выщелоченный (п.Малинищи, Пронский р-н Ряз.обл.)	
	до посева	после уборки
Кадмий, мг/кг	0,37	0,35
Свинец, мг/кг	13,54	13,52
Кобальт, мг/кг	1,16	1,14
Медь, мг/кг	18,56	18,48
Цинк, мг/кг	61,24	60,89
Никель, мг/кг	18,59	18,36
Железо, мг/кг	13636	13588

Известно, что долговременное возделывание с/х культур без использования микроудобрений приводит к суммарному выносу микроэлементов из почвы на 8-30%, особенно это характерно для подвижных форм меди и кобальта (Полянская Е.С., 1986). Использование макроудобрений, особенно фосфорных, приводит к повышению уровня тяжелых металлов в почве, и, как следствие, повышает вынос их с урожаем (Войтович Н.В., Костин Я.В., Чумаченко И.Н., Сушеница Б.А., 2002). Поэтому наблюдаемые колебания по содержанию металлов в разных типах и подтипах почв связаны предположительно с их выносом с урожаем.

Анализ содержания микроэлементов и тяжелых металлов в изучаемых почвах до посева и после уборки показал, что использование НПМ в предпосевной обработке семян с/х культур не влияет на накопление данных металлов в почвах, что связано в первую очередь с низкими оптимальными дозами, используемыми в производстве, а также с их высокой химической чистотой и экологической безопасностью.

ГЛАВА 7. СИНЕРГИЧЕСКИЕ И АНТАГОНИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ-МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

В последние годы все чаще обсуждается проблема учета истинной потребности растений в питательных веществах, так как обычно игнорируется важнейший фактор в агрохимии – взаимодействие между элементами питания. Проявляется оно в увеличении (синергизм) или снижении (антагонизм) потребности растений в других элементах. Синергизм и антагонизм минеральных веществ в питании растений вызывает интерес с 70-х годов 20 века и не ослабевает по сей день. Основные направления взаимодействия элементов, особенно связанные с ионной формой макро- и микроэлементов, в некоторой степени изучены и опубликованы в научной литературе (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989; Озолиня Г.Р., Заринь В.Э., Лапиня Л.П., 1975; Ринькис Г.Я., 1975; Озолиня Г.Р., Заринь В.Э., 1975; Берзиня А.Я., 1975; Алексеев Ю.В., 1987; Мухоморов В.К., Аникина Л.М., 2011).

Взаимодействие между питательными веществами растений может быть синергетическим, антагонистическим, либо нулевым взаимодействием (Niyigaba E., Twizerimana A., Mugenzi I. and all, 2019). Эти взаимодействия иллюстрируют, что поступление одного питательного вещества может повлиять на функцию другого питательного вещества (Welch R.M., Allaway W.H., House W.A. and Kubota J., 1991). Следовательно, эти взаимодействия могут повлиять на рост растений и урожайность (Welch R.M., 2001).

Одной из задач проведенных исследований было изучение синергических и антагонистических явлений микроэлементов в наноформе на примере кукурузы и подсолнечника.

Явления антагонизма и синергизма нанопорошков металлов-микроэлементов были изучены на растениях и семенах кукурузы (рис. 87-89) и подсолнечника (рис. 90-92), являющихся объектами исследований в 2010-2012 гг. в условиях демонстрационного полигона ООО «Агротехнология»

(Пронский район, Рязанская область).

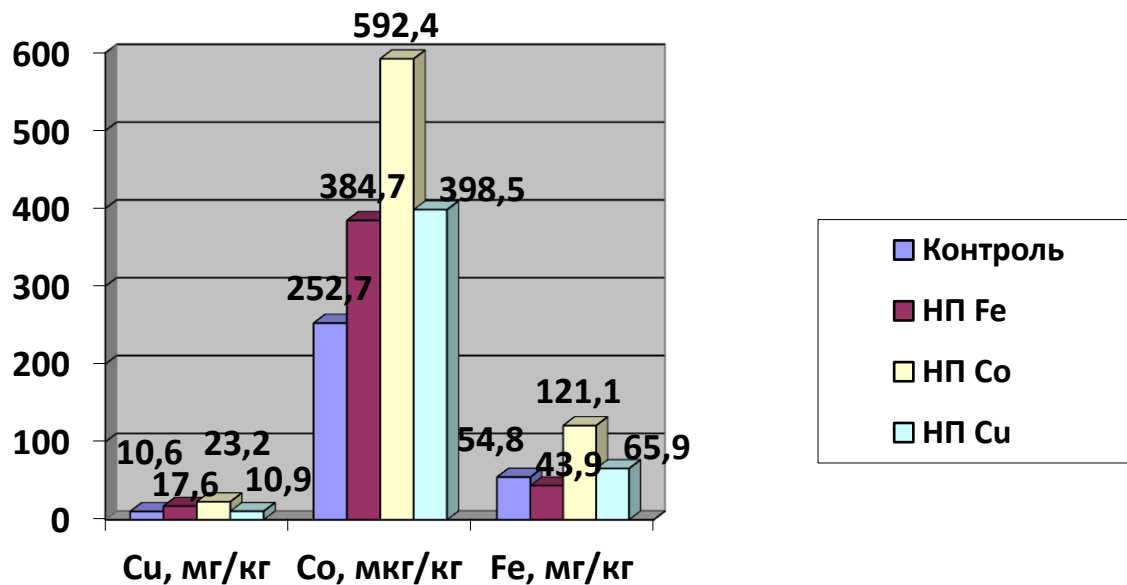


Рисунок 87. Микроэлементы в листьях кукурузы под влиянием НПК

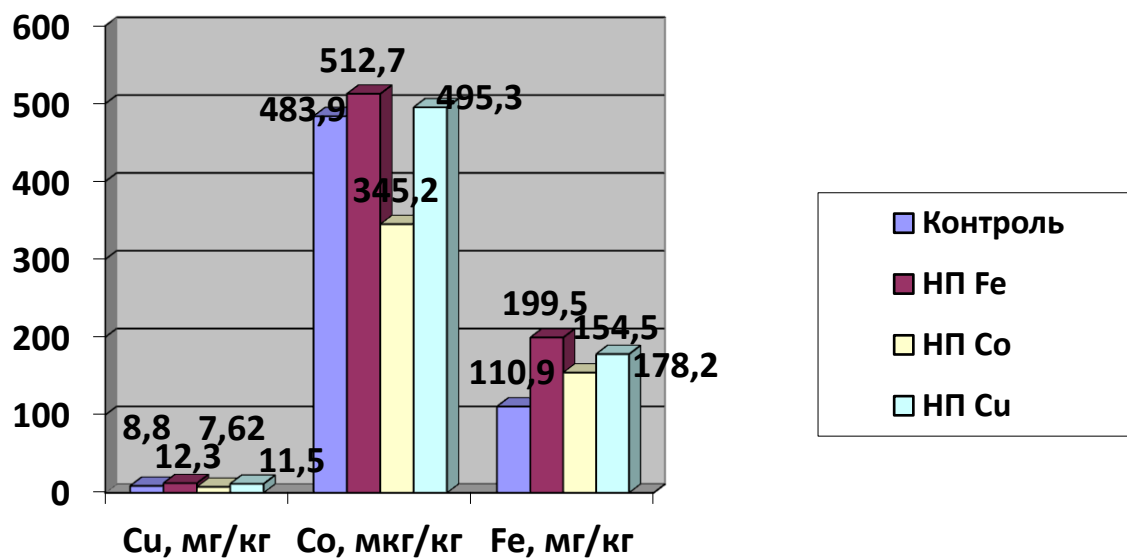


Рисунок 88. Микроэлементы в корнях кукурузы под влиянием НПК

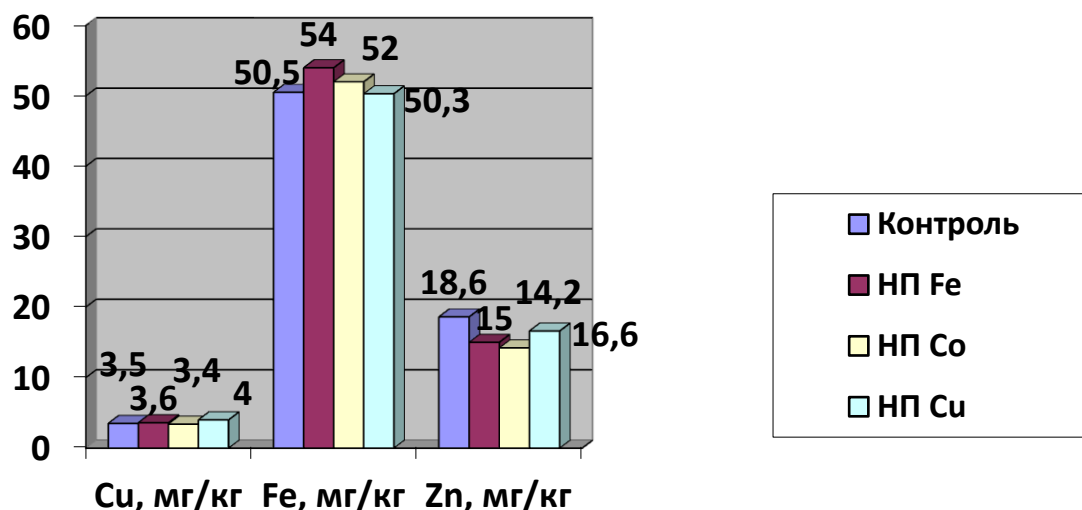


Рисунок 89. Микроэлементы в зерне кукурузы под влиянием НПМ

По данным ряда авторов (Мухоморов В.К., Аникина Л.М., 2011; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989; Алексеев Ю.В., 1987) ионы железа в почве увеличивают в корнях содержание марганца, хлора, натрия, магния, кальция, и способствуют уменьшению цинка, калия, серы, фосфора и кремния, не влияют на Al.

Среди микроэлементов ионы железа являются антагонистами для меди, кобальта, цинка, кадмия, синергистами для железа. По данным анализа на содержание металлов в различных органах растений кукурузы видно, что нанопорошок железа, как и его ионная форма, приводит к уменьшению цинка в зерне кукурузы и повышению железа во всех анализируемых частях растений (в листьях наблюдалось снижение его уровня).

Те же явления можно заметить и при анализе растений и семян подсолнечника (рис.90-92). «Наноразмерный эффект» железа проявляется в повышении уровня меди во всех органах растений (за исключением семян подсолнечника).

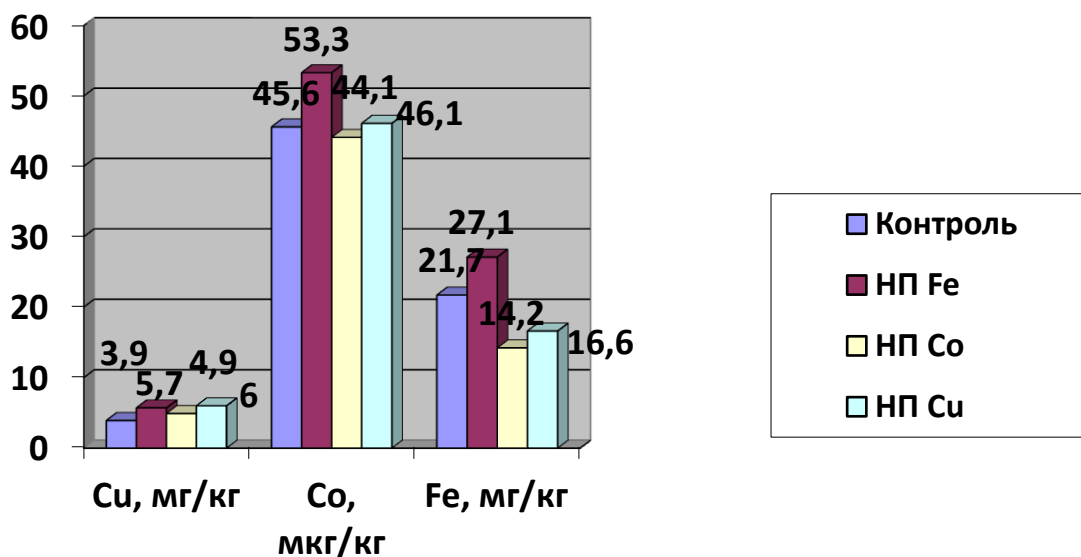


Рисунок 90. Микроэлементы в листьях подсолнечника под влиянием НПК

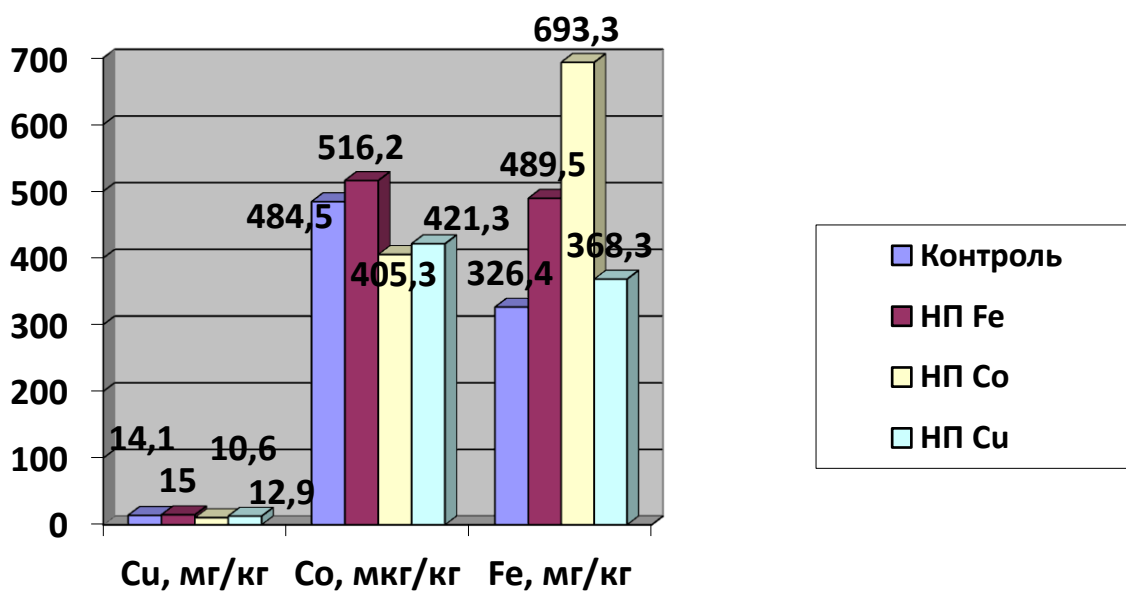


Рисунок 91. Микроэлементы в корнях подсолнечника под влиянием НПК

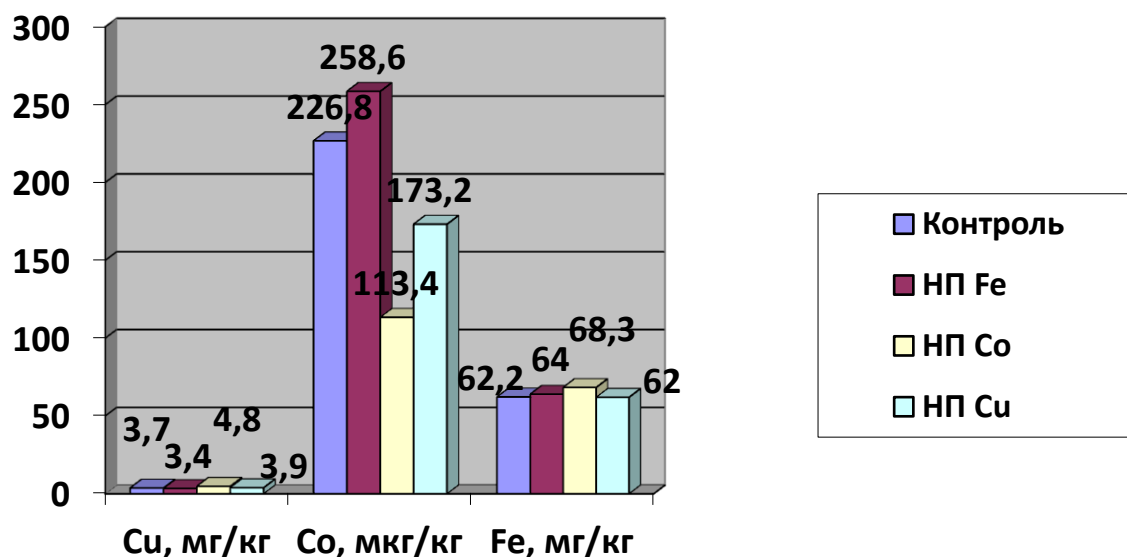


Рисунок 92. Микроэлементы в семенах подсолнечника под влиянием НПМ

Также НП железа привел к повышению уровня кобальта (известный антагонист железа в ионной форме) во всех изучаемых органах кукурузы и подсолнечника. Были опубликованы результаты исследования, в котором НПМ Fe и Co (100 нм, получены высокотемпературной конденсацией) не вели себя как антагонисты друг друга (Мирошникова Е.П., Аринжанов А.Е., Глущенко Н.Н. и др., 2012). НПМ, изучаемые в данном опыте, также проявляли себя как синергисты друг к другу.

Ионы меди среди микроэлементов являются антагонистами для железа, цинка, кобальта, кадмия, синергистами для меди. И при анализе данных по кукурузе и подсолнечнику можно наблюдать уменьшение цинка в тканях обеих изучаемых культур, как и повышение меди (за исключением корней подсолнечника). «Наноразмерный эффект» меди проявляется в синергическом действии на железо, уровень которого повышается в вегетативных частях обеих культур, но в зерне кукурузы и подсолнечника нет достоверного различия с контролем по содержанию железа. НП меди неоднозначно влияет на кобальт, в некоторых органах не меняя его содержание, где-то повышая

(листья кукурузы) или снижая (корни и семена подсолнечника). Также наблюдается нетипичное действие НП меди на повышение уровня кадмия в корнях и семенах подсолнечника.

Ионы кобальта являются антагонистами для железа, меди, цинка и синергистами для кобальта. НП кобальта привел к снижению уровня кобальта во всех изучаемых тканях культур (за исключением листьев кукурузы), уровень цинка был ниже в семенах кукурузы. Уровень меди был ниже контроля в корнях, но выше в зерне кукурузы и листьях кукурузы и подсолнечника. Особенно «Наноразмерный эффект» кобальта был замечен в повышении содержания железа во всех органах изучаемых культур.

ГЛАВА 8. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОУДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ-МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Изучение и разработка новых приемов и элементов технологий возделывания важнейших сельскохозяйственных культур, в том числе включение в технологию новых форм микроэлементов, должно иметь своей главной целью получение экономической выгоды производителями. Рентабельность с/х производства – это основной критерий, позволяющий с/х производителям принимать решение о выборе данного элемента технологии. Поэтому в цикле проведенных исследований важную роль занимало определение экономической эффективности применения микроудобрений на основе нанопорошков металлов-микроэлементов в технологиях возделывания на примере озимой пшеницы, пивоваренного ячменя и картофеля.

За последние 3 года в связи с погодно-климатическими аномалиями (вымерзание, засуха и т.д.) наблюдались некоторые изменения в динамике валовых сборов зерновых, в том числе по озимой и яровой пшенице, в частности снижение сбора озимой пшеницы по отношению к предыдущему периоду на 16%, особенно это было заметно по Центральному Федеральному округу. Также в связи с тяжелой внешнеэкономической ситуацией на себестоимость производимой продукции за последние 3 года огромное влияние оказало повышение цен на средства защиты растений, минеральные удобрения, топливо и ГСМ и т.п., рост которой может превысить 20-50% (Рыкова И.Н., Юрьева А.А., Морица В.А., 2022).

В задачу исследования входило определение экономической эффективности включения микроудобрений на основе НПМ в технологии производства с/х культур на примере озимой пшеницы, ячменя и картофеля. Для проведения расчетов были определены производственные траты по технологическим картам с учетом конкретных условий производства (УНИЦ

«Агротехнопарк», ФГБОУ ВО РГАТУ) и актуальных цен за последние 3 года на семенной материал, горюче-смазочные материалы и топливо, удобрения и СЗМ, машины и оборудование, а также оплату труда (табл.38).

Таблица 38. Производственные затраты по статьям для различных культур, данные на 2021-2022 гг. (УНИЦ «Агротехнопарк», ФГБОУ ВО РГАТУ)

Статьи производственных затрат	Озимая пшеница	Пивоваренный ячмень	Картофель
Семена, руб/га	4500,0	5500,0	84000,0
Машины и оборудование, руб/га	640,0	620,0	680,0
ГСМ и топливо, руб/га	3381,4	3169,4	4944,9
Удобрения, руб/га	10170,0	4520,0	7910,0
Средства защиты растений, руб/га	2637,5	2637,5	6180,0
Оплата труда, руб/га	650,0	610,0	656,0
Всего, руб/га	21978,9	17056,9	104370,9

Анализ статей производственных затрат показал, что их распределение зависит от культуры. Так, для озимой пшеницы большая часть затрат приходится на удобрения – 10170 руб/га или 46,3%, затем в структуре затрат идет доля семян (4500 руб/га или 20,5%) и ГСМ (3381,4 руб/га или 15,4%). Для пивоваренного ячменя распределение производственных затрат несколько отличается. Наибольшая доля приходится на семена (5500 руб/га или 32,2%), затем идут удобрения (4520 руб/га или 26,5%) и ГСМ (3169,4 руб/га или 18,6%). В структуре производственных затрат на картофель большая часть приходится на семенной материал (84000 руб/га или 80,5%), затем удобрения (7910 руб/га или 7,6%) и СЗР (6180 руб/га или 5,9%).

Затем на основе производственных затрат и стоимостных показателей по

каждой культуре и по различным микроудобрениям была рассчитана рентабельность производства (табл. 39-41).

Таблица 39. Экономическая эффективность применения микроудобрений на основе НПМ в технологии возделывания озимой пшеницы (средние данные за 2020-2022 гг.).

Показатели	Контроль	НП Fe	НП Cu	НП Co
Урожайность озимой пшеницы, т/га	4,18	4,72	4,54	4,59
Производственные затраты (по технологической карте), тыс.руб/га	21,979	21,979	21,979	21,979
Стоимость микроудобрений на основе НПМ, тыс.руб/га	-	0,300	0,150	0,200
Затраты всего, тыс.руб/га	21,979	22,279	22,129	22,179
Себестоимость единицы продукции, тыс.руб/т	5,258	4,720	4,874	4,832
Рыночная стоимость реализованной продукции, тыс.руб/т	14,0	14,0	14,0	14,0
Валовый доход, тыс.руб/га	58,520	66,080	63,560	64,260
Чистый доход, тыс.руб/га	36,541	43,801	41,431	42,081
Рентабельность, %	166,3	196,6	187,2	189,7

Проведенные расчеты показали, что экономическая эффективность производства изучаемых культур зависела от типа применяемого микроудобрения. Так, лучшие результаты для озимой пшеницы были определены на варианте с микроудобрением на основе НП железа: здесь отмечается самая низкая себестоимость 1 тонны зерна озимой пшеницы 4720

руб/т против 5258 руб/т на контрольном варианте, что ниже на 10,2%. Чистый доход также является максимальным при варианте с НП железа (43801 руб/га) и превышает контроль (36541 руб/га) на 19,9% (+7260 руб/га). Расчет рентабельности производства озимой пшеницы с использованием микроудобрений на основе НПМ показал, что данный показатель был выше по всем опытным вариантам, но лучший результат наблюдался также при использовании НП железа – рентабельность производства превышала контроль на 30,3%.

Таблица 40. Экономическая эффективность применения микроудобрений на основе НПМ в технологии возделывания пивоваренного ячменя (средние данные за 2020-2022 гг.).

Показатели	Контроль	НП Fe	НП Cu	НП Co
Урожайность пивоваренного ячменя, т/га	3,79	4,17	4,12	4,35
Производственные затраты (по технологической карте), тыс.руб/га	17,057	17,057	17,057	17,057
Стоимость микроудобрений на основе НПМ, тыс.руб/га	-	0,300	0,150	0,200
Затраты всего, тыс.руб/га	17,057	17,357	17,207	17,257
Себестоимость единицы продукции, тыс.руб/т	4,506	4,163	4,172	3,969
Рыночная стоимость реализованной продукции, тыс.руб/т	10,0	10,0	10,0	10,0
Валовый доход, тыс.руб/га	37,9	41,7	41,2	43,5
Чистый доход, тыс.руб/га	20,8	24,3	23,9	26,2
Рентабельность, %	121,9	140,0	138,9	151,8

Анализ показателей экономической эффективности производства пивоваренного ячменя с использованием микроудобрений на основе НППМ показал, что их применение значительно влияет на рентабельность процесса на всех опытных вариантах. Но лучший результат наблюдается при использовании НП кобальта. На данном варианте была отмечена самая низкая себестоимость 1 тонны зерна пивоваренного ячменя – 3969 руб/т, что ниже контроля (4506 руб/т) на 537 руб/т или на 11,9%. Также использование НП кобальта способствовало повышению чистого дохода при производстве пивоваренного ячменя на 5400 руб/га, что превышает контроль на 25,96%. Расчет экономической эффективности применения микроудобрений на основе НППМ в производстве пивоваренного ячменя показал, что НП кобальта привел к повышению рентабельности относительно контрольного варианта на 29,9%.

Таблица 41. Экономическая эффективность применения микроудобрений на основе НППМ в технологии возделывания картофеля

(средние данные за 2020-2022 гг.).

Показатели	Контроль	НП Fe	НП Со
Урожайность картофеля, т/га	30,42	32,67	34,70
Производственные затраты (по технологической карте), тыс.руб/га	104,371	104,371	104,371
Стоимость микроудобрений на основе НППМ, тыс.руб/га	-	5,040	3,360
Затраты всего, тыс.руб/га	104,371	109,411	107,731
Себестоимость единицы продукции, тыс.руб/т	3,431	3,349	3,105
Рыночная стоимость реализованной продукции, тыс.руб/т	10,0	10,0	10,0
Валовый доход, тыс.руб/га	304,200	326,700	347,000
Чистый доход, тыс.руб/га	199,829	217,289	239,269
Рентабельность, %	191,5	198,6	222,1

Анализ стоимостных показателей процесса производства картофеля показал, что применение микроудобрений на основе НПМ достаточно эффективно и экономически выгодно. Использование НП кобальта позволило как снизить себестоимость производства 1 тонны картофеля на 9,5%, так и увеличить чистый доход с 1 га на 39440 руб или на 19,7% относительно контрольного варианта. Расчет экономической эффективности показал, что рентабельность производства картофеля была максимальной на варианте с НП кобальта и составила 222,1%, что выше контроля на 30,6%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полноценное развитие с/х растений, получение высоких и качественных урожаев невозможны без постоянного контроля за уровнем микроэлементов в окружающей среде, так как приведут к истощению почвы. На протяжении всего 20 века и в настоящее время, несмотря на попытки найти альтернативу в виде хелатов, комплексонов и органических солей, самыми распространенными формами микроэлементов в нашей стране и в мире являются неорганические соли – сульфаты, хлориды, нитраты и др. Изучение ультрадисперсных форм металлов-микроэлементов с конца 20 века и по наши дни показывает, что по биологической активности, эффективности, безопасности микроэлементы в виде наночастиц с нулевой валентностью не только могут стать полноценной заменой солям металлов, но и во многих аспектах их превосходят. Но разнообразие существующих форм наночастиц металлов, отличающихся способами получения, размерами, химическим составом диктует необходимость строго регламентировать новые формы микроэлементов. В нашей работе показаны и изучены нанопорошки металлов химического способа получения, позволяющего контролировать чистоту получаемых порошков, их размер (25-60 нм), наличие примесей и, как следствие, предсказать их эффективность и последствия взаимодействия с растительными организмами и окружающей средой.

Десятки других способов получения нанопорошков металлов также могут стать источником микроэлементов для сельскохозяйственного производства, но требуют всестороннего изучения их активности и безопасности, что может стать темой дальнейших исследований в этой области.

Проведенные нами исследования показали, что наночастицы микроэлементов существенно влияют на ростовые процессы и обмен веществ с/х растений в малых дозах (2-6 г/т семян), особенно при сравнении с солями микроэлементов (50-200 г/т семян), что становится возможным благодаря

высокой удельной поверхности нанопорошков и их реакционной способности. Сравнение фитотоксичности микроэлементов в наноразмерной и ионной форме показало, что наночастицы менее токсичны своих аналогов-солей в 2 раза (НП Co), в 4 раза (НП Fe) и в 5 раз (НП Cu), в том числе из-за отсутствия сопутствующих ионов – сульфатов и хлоридов.

Приведенные данные о многолетних испытаниях НПМ говорят о многостороннем действии новой формы микроэлементов на развитие с/х культур, отражающемся в итоге на повышении урожайности и качественных показателях урожая. Все испытания были проведены в условиях достаточного содержания изучаемых микроэлементов в почве, поэтому действие НПМ было направлено не на покрытие недостатка металла, а на стимуляцию ростовых и обменных процессов.

Существенное повышение урожайности наблюдалось на всех изучаемых культурах, но действие НПМ отличалось в зависимости от вида с/х растения и микроэлемента. Причем каждая культура отзывчива на определенные микроэлементы в наносостоянии, применение которых в значительной степени повышает урожайность и улучшает качество продукции. Для пшеницы яровой и озимой, овса лучшие показатели наблюдались при использовании НП железа, для подсолнечника, ячменя, сои, свеклы кормовой, картофеля лучший результат показал НП кобальта, для кукурузы – НП меди. Изучаемые оксиды и смеси НП металлов показали положительный результат, но не настолько эффективный.

Также на протяжении всех опытов наблюдались значительные качественные ценообразующие изменения с/х растений и выращиваемой продукции. В зерне кукурузы наблюдалось повышение белка, в семенах подсолнечника – масличности, в зерне яровой и озимой пшеницы – клейковины, в картофеле – крахмала. Особенно показательны результаты на ячмене, если в опыте на сорте «Яромир» кормового назначения можно было наблюдать повышение белка в зерне, то на сорте «Саншайн» пивоваренного

назначения – уровень белка снижался. Вероятно, это связано со способностью нанопорошков металлов-микроэлементов действовать на генетический аппарат растений и стимулировать развитие, обусловленное селекцией, генетической направленностью сорта или гибрида.

Сопоставление биохимических показателей и урожайных данных с/х культур подтверждает наличие тенденции к прямой коррелятивной зависимости между ними. Более высокий урожай зерновых, кукурузы, подсолнечника, свеклы и картофеля формировался при более интенсивном биосинтезе питательных веществ, в том числе витаминов, белков, жиров или углеводов.

Показательно, что действие нанометаллов в совокупности обеспечивает более совершенную саморегуляцию растительного организма при наступлении засухи. Общим свойством для всех микроэлементов является их воздействие на протоплазму, изменение структуры которой ведет к изменениям в водном режиме растений и обмену веществ. Однако наряду с общими свойствами каждый из микроэлементов в наносостоянии обладает и специфическим действием на растительную клетку. Положительно действие микроэлементов на устойчивость растений к перегреву, с защитным действием на пигментный аппарат, с улучшением передвижения ассимилятов из листьев в репродуктивные органы, создающим потенциальную возможность получения более высокого урожая элементов плодообразования.

Эффективность нанопорошков металлов в условиях жары и засухи 2010 года свидетельствует о том, что металлы в наносостоянии способны активизировать механизмы засухоустойчивости, позволяющие растению пережить неблагоприятный период.

Если учесть что металлы с нулевой валентностью являются активными донорами электронов, а также обладают способностью восстанавливаться и снова становиться нейтральными, то возможно механизм их работы связан с нейтрализацией активных форм кислорода или радикалов (АФК),

образующихся в процессе метаболизма растений, особенно в условиях недостатка влаги.

Такие же выводы можно сделать, проанализировав влияние нанопорошков-микроэлементов на уровень водорастворимых полисахаридов в растениях озимой пшеницы в стадии кущения перед началом зимнего периода. Известно, что микроэлементы в ионной форме Cu, Co и Fe выполняют определенные функции в защитных механизмах у морозостойких и засухоустойчивых разновидностей растений, и это коррелирует с результатами наших исследований, показавших, что в растениях озимой пшеницы под действием НППМ перед началом зимнего периода наблюдалось повышение водорастворимых полисахаридов в узле кущения и корня растений, что увеличило их устойчивость к низким и отрицательным температурам.

Анализ влияния НППМ на агрохимические характеристики и плодородие почв показал, что новая форма микроэлементов не оказывает какого-либо воздействия на них независимо от типа и подтипа почв. Похожее влияние наблюдается при анализе содержания в почвах микроэлементов и тяжелых металлов. Эти результаты являются как следствием выбранного оптимального способа применения НППМ – предпосевная обработка, так и экологической безопасностью НППМ, применяемых в настолько малых дозах, что воздействие на окружающую среду невозможно.

Заслуживают отдельного внимания показанные в работе синергические и антагонистические свойства НППМ, как совпадающие с традиционными представлениями, так и отличающие их от микроэлементов в ионной форме. Исследование данного направленного действия новой формы микроэлементов поможет в дальнейшем спрогнозировать их многолетнее последствие, как на растительные организмы, так и на окружающую экосистему, в том числе почву. Также это поможет раскрыть глубинные и долгосрочные механизмы влияния наноматериалов на живые системы.

В целом нанопорошки металлов показали себя как экономически эффективные, безопасные формы микроэлементов, способные активизировать ростовые процессы, реализовать потенциальную продуктивность и генетический потенциал, повышать урожайность всех изучаемых с/х культур и их качество, не влияющие на качественные показатели почв различных типов и подтипов, распространенных в южной части Нечерноземной зоны РФ, что позволяет их рекомендовать в качестве аналогов неорганическим солям микроэлементов в сельскохозяйственном производстве.

ВЫВОДЫ

1. Установлены оптимальные дозы нанопорошков металлов микроэлементов железа, кобальта и меди на семенах яровой пшеницы, огурца и редиса. Наиболее эффективной концентрацией наночастиц кобальта является 4 г/т, для наночастиц меди – 2 г/т семян, для наночастиц железа – 6,0 г/т.
2. Проведена сравнительная оценка фитотоксичности нанопорошков железа, кобальта и меди и микроэлементов в форме сульфата железа, сульфата меди и хлорида кобальта в лабораторных условиях на семенах и проростках озимой пшеницы, подсолнечника, кукурузы. Анализ данных по изучению порогового уровня концентрации нанопорошков металлов-микроэлементов показал, что угнетающее действие нанопорошка железа начинается с концентрации 400 г/г.н.в., тогда как фитотоксическое действие сульфата железа выявлено уже при 100 г/г.н.в. Фитотоксический эффект для НП меди зафиксирован при дозе 500 г/г.н.в. семян, а для сульфата меди - при 100 г/г.н.в. семян. Для НП кобальта пороговый уровень - это 200 г/г.н.в., для хлорида кобальта выявлено - 100 г/г.н.в.
3. Установлен оптимальный способ внесения нанопорошков металлов-микроэлементов в технологиях выращивания с/х культур на примере кукурузы. При изучении предпосевного замачивания семян, опрыскивания по вегетации и внесения в почву лучший результат был получен при предпосевном замачивании семян в суспензии оптимальной концентрации нанопорошков металлов-микроэлементов.
4. В условиях распространения черноземов выщелоченных по результатам полевого опыта были определены металлы в наносостоянии, показывающие наиболее эффективное действие в предпосевной обработке, для семян кукурузы – это нанопорошок меди, для подсолнечника – нанопорошок кобальта. Микроудобрение на основе НП меди в оптимальной дозе проявляет свойства биокатализатора, способствует изменению значимых параметров роста: увеличилась полевая всхожесть кукурузы на 5,0%, высота растений,

площадь листьев на 1 растение на 0,0384 м² выше контроля. Увеличилась урожайность зеленой массы с початками кукурузы гибрида «Обский 140» на 56,6 ц/га, початков без обертки - на 12,14 ц/га, зерна – на 2,9 ц/га. Масса 10 початков была выше на 103 г больше контроля. Под влиянием НП меди увеличилось содержание в зерне жира на 0,36%, сырого протеина на 0,38%, зольность на 0,30% выше контроля. Значительно изменилось содержание витаминов, так, витамин С в опыте с НП меди выше контроля на 0,54 мг/100 г или на 67,5%, витамин А – на 0,68 мкг/100 г или на 194,3%.

Микроудобрение на основе НП кобальта в оптимальной концентрации в технологии производства подсолнечника гибрида «Донской 22» способствовало повышению площади листовой поверхности в расчете на 1 растение на 0,0580 м², увеличилась высота растений на 15,8 см. Диаметр корзинок был больше у опытных растений на 3,16 см выше контроля. Также увеличилась урожайность семян подсолнечника на 5,5 ц/га или на 23,5% относительно контроля, уровень протеина - на 4,65%, масличность – на 3,4 мг/кг или 9,7%.

5. В условиях распространения темно-серых лесных почв по результатам полевого опыта был определен наиболее эффективный вид микроудобрения на основе НППМ относительно следующих культур: для яровой пшеницы – это НП железа, для ярового кормового ячменя и сои – НП кобальта. На яровой пшенице сорта «РИМА» НП железа увеличил полевую всхожесть на 3,2%, высоту растений в фазе выхода в трубку – на 5,4 см, массу корневой части на 0,38 г или +19,5%, массу вегетативной части - на 1,55 г или +21,68%. Увеличилась урожайность яровой пшеницы в среднем за 3 года исследований на 6,02 ц/га или на 16,5% относительно контроля и массовая доля сырой клейковины зерна на 1,73%.

6. Применение микроудобрения на основе НП кобальта в технологии возделывания ярового ячменя кормового назначения «ЯРОМИР» привело к повышению его продуктивности: увеличилась полевая всхожесть на 2,4%,

высота растений в фазу выхода в трубку - на 5,9 см, масса корней - на 0,34 г, масса вегетативной части на 2,62 г; масса 1000 зерен - на 3,29 г, как и масса и число зерен в колосе. Также увеличилась урожайность семян ячменя на 7,43 ц/га или на 16,4% выше контроля.

7. Предпосевная обработка семян сои сорта «Светлая» НП кобальта способствовала повышению полевой всхожести на 5,4%, массы корней на 1 растение в фазу ветвления на 0,5 г, увеличилась площадь листовой поверхности на 1933 м²/га. Также повысилось количество бобов на 1 растение - на 10,2 шт или на 47,7% больше контроля, как и количество семян на 1 растение - на 22 шт или на 49,4%. НП кобальта увеличил массу семян с 1 растения (на 1,4 г или на 23,7%) и массу 1000 семян (на 4,6 г или +3,8%). Такой характер увеличения показателей говорит об усилении процессов роста и развития растений сои. Это подтверждается повышением урожая зерна опытных растений, выращенных с НП кобальта – на 3,2 ц/га или на 20%, содержание белка в зерне сои увеличилось на 4,95%.

8. В условиях распространения серых лесных почв по результатам полевого опыта изучение влияния микроудобрений на основе НПС на рост, развитие и продуктивность пивоваренного ячменя сорта «Саншайн» показало, что наибольший эффект наблюдался при применении НП кобальта: увеличилась полевая всхожесть 5,3%, число зерен в колосе на 16,6%, масса зерен в колосе - на 0,13 г или на 27,1%. Также достоверно увеличилась масса 1000 семян – на 6,54 г или 21,2%, урожайность зерна ячменя – на 5,63 ц/га или на 14,87% относительно контроля, снизилось количество белка в зерне – на 0,82%, что увеличило его пивоваренные качества.

9. Использование микроудобрений на основе НПС в технологии возделывания овса сорта «Скакун» способствует повышению роста, развития, продуктивности и качественных показателей зерна. Наиболее эффективный результат показал нанопорошок железа, увеличивший полевую всхожесть на 4,0%, также изменивший структуру урожая: число зерен в метелке было

больше контроля на 4 шт или на 12,9%, масса зерен в метелке - на 0,20 г или на 23,5%, масса 1000 зерен – на 2,33 или на 6,6%. Увеличение продуктивных показателей привело к повышению как урожайности семян овса при использовании НП железа – на 4,8 ц/га или на 15,9%, так и в содержания белка в зерне на 2,1% относительно контрольных значений.

10. Физиологические показатели растений озимой пшеницы в конце осеннего периода вегетации очень важны для будущей зимовки, характеризуют морозоустойчивость и во многом определяют будущий урожай. Проведенное исследование показало, что НП железа в оптимальной концентрации проявляет свойства биокатализатора, способствует изменению значимых параметров, увеличивая рост корневой массы (2,3 см или на 22,8%) и повышая массу сухого вещества растений (на 0,08 г или на 8,9%) в стадии кущения перед зимовкой, когда накопление питательных веществ играет решающую роль. Анализ водорастворимых полисахаридов в растениях озимой пшеницы показал, что наблюдается не только их накопление, но и перераспределение в органы, наиболее в них нуждающихся. Так, уровень полисахаридов под воздействием НП железа увеличился в узле кущения (+4,6% относительно контроля) и корнях растения (+0,7%), повышая тем самым их морозостойкость. НП железа способствовал повышению урожайности на 5,4 ц/га или на 12,9% выше контроля и некоторых элементов ее структуры (масса 1000 зерен - на 3,8 г или на 10,8%), также изменились показатели качества зерна пшеницы сорта «Московская 56», увеличилось содержание сырой клейковины (2,66%), что в целом подтверждает эффективность применения нанопорошка железа в технологии производства зерна озимой пшеницы.

11. Предпосадочная обработка картофеля сорта «Латона» НП кобальта в оптимальной дозе увеличила площадь листовой поверхности (на 2,8 тыс. м²/га) и чистую продуктивность фотосинтеза (на 0,8 г/м²*дни), а также урожайность клубней – на 42,2 ц/га или на 14,1% по сравнению с контролем. Повысились качественные показатели урожая: количество клубней на 1 куст

выросло при использовании НП Со на 2,0 шт или на 26,7%, средняя масса 1 клубня достоверно превышала контроль на 20,1 г или на 33,8%. При этом изменился химический состав картофеля: возросла крахмалистость – на 2,5% и увеличилось содержание витамина С в клубнях картофеля – на 3,0 мг/100 г или на 16,4%, что повысило качество растениеводческой продукции.

12. Микроудобрения на основе НППМ достаточно эффективны в предпосевной обработке свеклы кормовой «Эккендорфская желтая». Лучший результат наблюдался на варианте с НП кобальта. Показано, что НП кобальта увеличивает полевою всхожесть семян на 10%, площадь листовой поверхности – на 6,1 тыс. м²/га или на 19,8%, урожайность ботвы свеклы на 22,1 ц/га, урожайность корнеплодов на 25,8 ц/га или на 30,2%. Под влиянием оптимальной концентрации нанопорошка кобальта изменяется качественный состав корнеплодов свеклы кормовой, повышается сумма сахаров от сырого вещества на 2,7%, уровень витамина С (на 7,6%) и каротина (на 11,8%).

13. Анализ агрохимических показателей типов и подтипов почв показал, что значимых изменений в полученных данных не наблюдалось, как и определенных закономерностей, связанных с применением конкретного типа микроудобрений на основе НППМ. Также не наблюдалось изменения в содержании микроэлементов и тяжелых металлов в изучаемых почвах после уборки. Использование НППМ в предпосевной обработке семян с/х культур не влияет на накопление данных металлов в почвах, что связано в первую очередь с низкими оптимальными дозами, используемыми в производстве, а также с их высокой химической чистотой и экологической безопасностью.

14. Установлено, что микроэлементы железо, медь и кобальт в виде нанопорошков металлов обладают определенными синергическими и антагонистическими свойствами, отличающимися от свойств металлов в ионной форме. НП кобальта привел к снижению кобальта во всех изучаемых тканях кукурузы и подсолнечника, цинк был выше в корнях, и ниже в семенах обеих культур. Медь была ниже контроля в корнях, но выше в зерне кукурузы

и листьях кукурузы и подсолнечника, содержание железа повысилось во всех органах кукурузы и подсолнечника.

15. Использование микроудобрений на основе НПМ является экономически эффективным элементом технологии производства с/х культур. Анализ и расчеты показали, что в производстве озимой пшеницы наиболее рентабельным является использование НП железа, который увеличивает данный показатель по сравнению с контролем на 30,3% и составляет 196,6%.

В производстве пивоваренного ячменя наиболее рентабелен НП кобальта (151,8%), превышающий контроль (121,9%) на 29,9%. В производстве картофеля наибольшей экономической эффективностью характеризуется микроудобрение на основе НП кобальта, рентабельность которого составляет 222,1%, что выше контроля на 30,6%.

Рекомендации производству:

Нанопорошки металлов-микроэлементов железа, кобальта и меди можно применять в предпосевной обработке семян сельскохозяйственных культур в оптимальных дозах: для наночастиц кобальта 2 г/т, для наночастиц меди и ее оксида меди – 4 г/т семян, для наночастиц железа – 6,0 г/т семян.

При включении нанопорошков металлов микроэлементов в технологию возделывания с/х культур необходимо учитывать наиболее эффективный металл: для кукурузы – НП меди, для подсолнечника, ярового ячменя, сои, картофеля, кормовой свеклы – НП кобальта, для яровой, озимой пшеницы, овса – НП железа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агроклиматический справочник по Рязанской области / Упр. по гидрометеорол. службы цент. областей. – Москва, 1966. – 135 с.
2. Агрохимические методы исследования почв // Под ред. А.В. Соколова. – М.: «Наука», 1975. – 656 с.
3. Акентьева, Л.И. Эффективность применения микроэлементов под кукурузу на карбонатных эродированных черноземах Луганской области / Л.И. Акентьева // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1966.
4. Алабушев, А.В. Перспективная ресурсосберегающая технология производства ярового ячменя: Метод. рек. / А.В. Алабушев, Е.Г. Филиппов, В.И. Щербаков и др. — М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2009. — 60 с.
5. Алексеев, Ю.В. Тяжёлые металлы в почвах и растениях / Ю.В. Алексеев – Л.: Агропромиздат. Ленингр. отд-ние, 1987. – 142 с.
6. Алиев, Д.А. Значение микроэлементов в метаболизме проводящих тканей растений / Д.А. Алиев // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 114-118.
7. Альшевский, Н.Г. Действие борных и медных микроудобрений на урожай и биохимический состав сахарной свеклы / Н.Г. Альшевский // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : Республиканский межведомственный сборник. – Выпуск 3. – Киев, 1967. – С.90-95.
8. Аминова, Е.В. Опыт применения наноматериалов Fe И SiO₂ на SOLANUM TUBEROSUM L. / Е.В. Аминова, А.А. Мушинский // В сб.: НАНОТЕХНОЛОГИИ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ: ПЕРСПЕКТИВЫ И РИСКИ: материалы междунар. науч.-практ. конф., (г. Оренбург, 26-27 сентября 2018 г.) / под общ. ред. гл.-корр. РАН С.А. Мирошников – Оренбург: Изд-во ФНЦ БСТ РАН, 2018. – С. 16-21.

9. Амплеева, Л.Е. Физиологическое состояние кроликов при введении в рацион вики, выращенной с использованием ультрадисперсных порошков железа и кобальта: автореф. ... дис. канд. биол. наук. / Л.Е. Амплеева. – Рязань, 2006. – 25 с.
10. Андреева, Н.М. Влияние микроэлементов на азотный обмен и развитие люпина / Н.М. Андреева // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 250-253.
11. Андрусишина, И.Н. Структура, свойства и токсичность наночастиц оксидов серебра и меди / И.Н. Андрусишина, И.А. Голуб, Г.Г. Дидикин и др. // Биотехнологія. – 2011. – Т.4. – №6. – С.51-59.
12. Анспок, П.И. Микроудобрения: Справочник. / П.И. Анспок - Л.: Агропромиздат. Ленинградское отделение, 1990. – 272 с.
13. Арсентьева, И.П. Аттестация наночастиц металлов, используемых в качестве биологически активных препаратов / И.П. Арсентьева, Е.С. Зотова, Г.Э. Фолманис и др. // Нанотехника. – 2007. – № 2 (10). – С. 72-77.
14. Арсентьева, И.П. строения и биологической активности нанокристаллических порошков железа / И.П. Арсентьева, Э.Л. Дзидзигури, Н.Д. Захаров и др. // Перспективные материалы. – 2004. – № 4. – С. 64-68.
15. Аюпова, Д.А. Участие эндогенных олигосахаридов в адаптации проростков озимой пшеницы к низким положительным температурам : автореферат дис. ... кандидата биол. наук : 03.00.12 / Д.А. Аюпова – Казань, 2000. – 21 с.
16. Байтукалов, Т.А. Физико-химические особенности ранозаживляющих свойств наночастиц железа и магния в составе различных полимеров : автореф. канд.хим.наук 03.00.02. / Т.А. Байтукалов - Москва, 2006. – 20 с.
17. Бакиев, И.Ф. Особенности развития растений тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.) в условиях загрязнения окружающей среды металлами / И.Ф. Бакиев, Р.Х. Ямалеев, А.А. Кулагин // Аграрная Россия. – 2010. – №5. – С.35-42.

18. Балоян, Б.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учебное пособие. / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов – Москва, 2007. – 125 с.
19. Барсуков, В.Н. Рекомендации по интенсивной технологии возделывания гибридов кукурузы в Рязанской области / В.Н. Барсуков, Н.М. Волков, Ю.А. Слюдеев // Управление с/х и продовольствия Рязанской области. – Рязань, 2006. – 14 с.
20. Баталова, Г.А. Перспективная ресурсосберегающая технология производства овса: метод. рек. / Г.А. Баталова, Л.М. Козлова, В.Л. Андреев и др. — М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2009. — 60 с.
21. Белоус, Н.М. Кукуруза и сорго: биология и технологии возделывания / Н.М. Белоус, В.Е. Ториков, А.В. Дронов, В.В. Дьяченко // Брянск: издательство ФГОУ ВПО «Брянская ГСХА», 2010. – 128 с.
22. Белоус, Н.М. Картофель: биология и технология возделывания / Н.М. Белоус, В.Е. Ториков, М.В. Котиков // Брянск: издательство ФГОУ ВПО «Брянская ГСХА», 2010. – 111 с.
23. Белоус, Н.М. Озимые зерновые культуры: биология и технологии возделывания / Н.М. Белоус, В.Е. Ториков, Н.С. Шпилев // Брянск: издательство ФГОУ ВПО «Брянская ГСХА», 2010. – 138 с.
24. Беляева, Р.А. Влияние микроэлементов и биологически активных веществ на продуктивность естественных лугов в пойме реки Сысола / Р.А. Беляева // Кормопроизводство. – 2009. – №8. – С.18-20.
25. Берзиня, А.Я. Изменение химического состава растений салата под действием марганца и железа / А.Я. Берзиня // Микроэлементы в комплексе минерального питания растений. – Рига: Издательство «Зинатне», 1975. – С. 136-150.
26. Билан, А.М. Влияние макро- и микроэлементов на урожай сельскохозяйственных растений на оподзоленных почвах Западной Лесостепи УССР в зависимости от их количества и соотношения / А.М. Билан //

- Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : Республиканский межведомственный сборник. – Выпуск 3. – Киев, 1967. – С.123-129.
27. Блинов, В.А. Влияние пробиотического препарата, наночастиц золота и редкоземельных металлов на посевные качества семян / В.А. Блинов, А.А. Шатько // Вестник Саратовского госагроуниверситета им. Н.И. Вавилова. – 2010. – №11. – С.10-13.
28. Бойченко, Е.А. Роль металлоферментов в переносе электронов в живых клетках / Е.А. Бойченко // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 44-50.
29. Боженко, В.П. Действие алюминия, кобальта, молибдена и меди на физиологические процессы, определяющие засухоустойчивость, и на продуктивность растений / В.П. Боженко, А.М. Назаренко, Т.С. Момот // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 168-172.
30. Борисова, Т.Г. Эффективность применения и востребованность регуляторов роста Циркона, Эпина-экстра и микроудобрений в технологии выращивания зерновых культур / Т.Г. Борисова // Зерновое хозяйство России. – 2017. – №1 (49). – С. 70-72.
31. Бричков, А.С. Биотестирование на пшенице дисперсных материалов на основе диоксида титана / А.С. Бричков, Л.В. Касимова, В.В. Козик // Сб.: «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» : тезисы докладов Международного симпозиума, Санкт-Петербург, 24-26 ноября 2015 года. - С.97-98.
32. Бузовер, Ф.Я. О влиянии некоторых микроэлементов на семенную продуктивность сахарной свеклы / Ф.Я. Бузовер, А.П. Ваганов // Применение микроэлементов в сельском хозяйстве : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1965. – С. 150-155.

33. Булыгин, С.Ю. Микроэлементы в сельском хозяйстве / С.Ю. Булыгин, Л.Ф. Демишев, В.А. Доронин и др. // Под ред. С.Ю. Булыгина. – Днепропетровск: «Сич», 2007. – 100 с.
34. Вавилова, Н.В. Базовая технология производства зерна озимой пшеницы в Рязанской области : методическое пособие. / Н.В. Вавилова, А.И. Улина, В.З. Веневцев // ГУ Рязанский НИПТИ АПК. – Рязань, 2005. – 28 с.
35. Ваганов, П.А. Нанотехнологии в экогеологии / П.А. Ваганов // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. – 2006. – №2. – С.3-8.
36. Вальков, В.Ф. Почвоведение: учебник для вузов / В.Ф. Вальков, К.Ш. Казеев, С.И. Колесников - Москва: ИКЦ «МарТ», 2004. - 496 с.
37. Вардья, П.Н. Роль меди в обмене веществ ячменя / П.Н. Вардья // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 154-157.
38. Васильева, И.М. Некоторые взаимосвязи между водным, углеводным и азотным обменами озимой пшеницы в связи с вопросом морозоустойчивости / И.М. Васильева, Л.А. Лебедева, Ф.М. Рафикова // Физиология растений. – 1964, – Т. 11 – Вып. 5 – С. 897-905.
39. Васильева, И.М. Изменение структуры и функции хлоропластов озимой пшеницы под влиянием закаливания и воздействий, повышающих устойчивость к морозу / И.М. Васильева, В.И. Хисамутдинова, Г.Г. Кузьмина, Ю.М. Ратушняк // Сб. работ Ин-та цитологии АН СССР. – 1977. – Выпуск 17 – С. 79.
40. Величко, И.М. Роль железа и марганца в жизнедеятельности синезеленых водорослей рода *Microcystis* / И.М. Величко // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : республиканский межведомственный сборник. – Выпуск 4. – Киев, 1962. – С. 11-17.

41. Виноградова, В.С. Влияние гуминовых и микроудобрений на урожайность яровой пшеницы / В.С. Виноградова, А.А. Мартынцева, С.Н. Казарин // Земледелие. – 2015. – №1. – С. 32-34.
42. Витязь, П.А. Наноматериаловедение / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович, Д.В. Куис. - Минск: Высш. школа, 2015. – 511 с.
43. Власюк, П.А. О научно-исследовательской работе и внедрении в производство научных достижений за 1964 г. по проблеме «Биологическая роль микроэлементов в жизни растений, животных и человека» / П.А. Власюк // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1966.
44. Власюк, П.А. Функции микроэлементов и методы их изучения в растениях / П.А. Власюк, З.М. Климовицкая // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1966.
45. Власюк, П.А. Микроэлементы в обмене веществ, продуктивности растений и животных / П.А. Власюк // Удобрения и препараты с микроэлементами. – Киев: Наукова Думка, 1975. – С. 5-11.
46. Власюк, П.А. Физиологические функции микроэлементов и их топография в живых организмах / П.А. Власюк // Применение микроэлементов в сельском хозяйстве : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1965. – С. 18-32.
47. Власюк, П.А. Изучение биологической роли микроэлементов в жизни растений / П.А. Власюк // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : республиканский межведомственный сборник. – Киев, 1969. – Выпуск 5. – С. 3-8.
48. Вильдфлуш, И.Р. Эффективность применения микроудобрений и регуляторов роста при возделывании сельскохозяйственных культур: монография / И.Р. Вильдфлуш – Минск: Беларус. Наука, 2011. – 293 с.

49. Вильдфлуш, И.Р. Продуктивность, вынос элементов питания и агроэкономическая эффективность применения макро-, микроудобрений и регуляторов роста при возделывании яровой и озимой пшеницы / И.Р. Вильдфлуш, О.И. Мишура, С.Р. Чуйко // Вестник Белорусской государственной сельскохозяйственной академии. – 2018. – №1. – С. 23-27.
50. Вильдфлуш, И.Р. Влияние новых форм макро-, микроудобрений и регуляторов роста на урожайность и качество голозерного овса и ярового ячменя / И.Р. Вильдфлуш, О.В. Мурзова, Н.В. Барбасов // Вестник Белорусской государственной сельскохозяйственной академии. – 2018. – №2. – С. 106-109.
51. Вильдфлуш, И.Р. Агрохимия. Удобрения и их применение в современном земледелии : учебно-методическое пособие / И.Р. Вильдфлуш, В.В. Лапа, О.И. Мишура // Под ред. И. Р. Вильдфлуша. – Горки : БГСХА, 2019. – 405 с.
52. Водяницкий, Ю.Н. Роль нуль-валентного железа в деградации хлорорганических препаратов в почвенно-грунтовых водах / Ю.Н. Водяницкий, В.Г. Минеев, С.А. Шоба // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. – 2014. – №4. – С.32-41.
53. Войтович, Н.В. Формы минеральных удобрений при длительном применении / Н.В. Войтович, Я.В. Костин, И.Н. Чумаченко, Б.А. Сушеница – М.: ЦИНАО, 2002. – 208 с.
54. Волкова, В.А. К вопросу о применении соединений меди в технологии возделывания яровой мягкой пшеницы / В.А. Волкова // Агрохимический вестник. – 2020. – №2. – С. 68-72.
55. Володько, И.К. Микроэлементы и устойчивость растений к неблагоприятным факторам среды / И.К. Володько – Минск: «Наука и техника», 1983. – 192 с.
56. Выявление наноматериалов, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека: Методические рекомендации (МР 1.2.2522-09). – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 35 с.

57. Гавриш, И.А. Воздействие наночастиц железа на представителей почвенного биоценоза / И.А. Гавриш, С.В. Лебедев // В сб.: НАНОТЕХНОЛОГИИ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ: ПЕРСПЕКТИВЫ И РИСКИ: материалы междунар. науч.-практ. конф., (г. Оренбург, 26-27 сентября 2018 г.) / под общ. ред. гл.-корр. РАН С.А. Мирошникова – Оренбург: Изд-во ФНЦ БСТ РАН, 2018. – С. 71-76.
58. Гайсин, И.А. Хелатные микроудобрения препараты (ЖУСС) на посевах яровой пшеницы / И.А. Гайсин, М.Г. Муртазин // Агрехимический вестник. – 2006. – №4. – С. 2-4.
59. Гайсин, И.А. Микроудобрения в современной земледелии / И.А. Гайсин, Р.Н. Сагитова, Р.Р. Хабибуллин // Агрехимический вестник. – 2010. – №4. – С.13-15.
60. Гайсин, И.А. Оптимальные дозы и способы применения микроудобрений ЖУСС / И.А. Гайсин, Ф.Н. Сафиоллин, К.Х. Галеев // Агрехимический вестник. – 2004. – № 6. – С. 14-15.
61. Галактионова, Л.В. Оценка влияния наночастиц меди и цинка на ферментативную активность почв / Л.В. Галактионова // В сб.: НАНОТЕХНОЛОГИИ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ: ПЕРСПЕКТИВЫ И РИСКИ: материалы междунар. науч.-практ. конф., (г. Оренбург, 26-27 сентября 2018 г.) / под общ. ред. гл.-корр. РАН С.А. Мирошникова – Оренбург: Изд-во ФНЦ БСТ РАН, 2018. – С. 182-185.
62. Гамаюнова, М.С. Особенности распределения железа и меди в различных тканях семени кукурузы / М.С. Гамаюнова, Л.К. Островская // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1966.
63. Гамаюнова, М.С. Обогащенность семян медью и связь ее с динамикой свободного триптофана при их прорастании / М.С. Гамаюнова // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1966.

64. Гамаюнова, М.С. Некоторые особенности содержания железа и меди в листьях и зерне кукурузы в связи с обогащением этими элементами семян и почвы / М.С. Гамаюнова // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : республиканский межведомственный сборник. - Выпуск 4. – Киев, 1962. – С. 72-79.
65. Ганжара, Н.Ф. Почвоведение : учебник / Н.Ф. Ганжара. - М.: Агроконсалт, 2001.- 392 с.
66. Ганюшкина, Л.Г. Эффективность действия микроэлементов на древесно-кустарниковые растения / Л.Г. Ганюшкина // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 130-133.
67. Гармаш, Н.Ю. Микроэлементы в интенсивных технологиях производства зерновых культур / Н.Ю. Гармаш, Г.А. Гармаш, А.В. Берестов, Г.Б. Морозова // Агрехимический вестник. – 2011. – №5. – С. 14-16.
68. Гедзь, С.М. Влияние марганца, бора и меди на некоторые физиолого-биохимические процессы обмена веществ растений картофеля, урожай клубней и его качество / С.М. Гедзь // Применение микроэлементов в сельском хозяйстве : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1965. – С. 73-81.
69. Гилис, М.Б. Влияние микроэлементов на рост, развитие и некоторые биохимические особенности кукурузы и сахарной свеклы в условиях западной лесостепи Украины / М.Б. Гилис, Н.П. Радченко // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : Республиканский межведомственный сборник. – Выпуск 3. – Киев, 1967. – С.27-34.
70. Гирко, П.А. Влияние микроэлементов на некоторые биохимические процессы в картофельном растении / П.А. Гирко, С.И. Репетун // Применение микроэлементов в сельском хозяйстве : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1965. – С. 82-86.

71. Гладкова, М.М. Инженерные наноматериалы в почве: источники поступления и пути миграции / М.М. Гладкова, В.А. Терехова // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. – 2013. – №3. – С.34-39.
72. Глушкова, А.В. Опасность наночастиц и программа превентивных действий / А.В. Глушкова, С.А. Дулов, А.С. Радилов // Токсикологический вестник. - 2010. - №6. - С.15-18.
73. Глущенко, Н.Н. Физико-химические закономерности биологического действия высокодисперсных порошков металлов: автореф. дисс. ... докт. биол. наук. 03.00.02 / Наталья Николаевна Глущенко. – Москва, 1988. – 50 с.
74. Глущенко, Н.Н. Физико-химические закономерности биологического действия высокодисперсных порошков металлов / Н.Н. Глущенко, О.А. Богословская, И.П. Ольховская // Журнал физической химии. - 2002. - № 1. - С. 32.
75. Гнилицкая, А.Б. Эффективность предпосевной обработки семян кукурузы серноокислой медью при различных способах внесения минеральных удобрений / А.Б. Гнилицкая // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : Республиканский межведомственный сборник. – Выпуск 3. – Киев, 1967. – С.81-86.
76. Годнев, Т.Н. Влияние микроэлементов на размеры хлоропластов и накопление пигментов у водных растений / Т.Н. Годнев, А.В. Лешина, Э.А. Рябчевская // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 191-194.
77. Горбачев, А.А. Повышение всхожести семян перца и моркови за счет обработки их ультрадисперсными и сверхтонкими препаратами (УДП) металлов : автореф.канд.с/х.наук 06.01.09, 06.01.06. / А.А. Горбачев. – Москва, 2001. – 25 с.

78. Горбылева, А.И. Почвоведение с основами геологии: учеб. пособие / А.И. Горбылева, Д.М. Андреева, В.Б. Воробьев, Е.И. Петровский // Под ред. А.И. Горбылевой. — Мн.: Новое знание, 2002. - 480 с.
79. Горелкин, П. Синтез наночастиц с использованием растений / П. Горелкин, Н. Калинина, А. Лав и др. // Наноиндустрия. – 2012. –№7 (37). – С.16-22.
80. Городний, Н.М. Влияние микроэлементов на продуктивность гречихи / Н.М. Городний // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : республиканский межведомственный сборник. – Выпуск 4. – Киев, 1962. – С. 152-157.
81. ГОСТ 26483-85 Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее рН по методу ЦИНАО : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлениями Государственного комитета СССР по стандартам от 26 марта 1985 года №820, 821 : актуализирован 01.01.2021. – Москва: Государственный комитет по стандартам СССР, 1985. – 6 с.
82. ГОСТ 26213-91 Методы определения органического вещества : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 29.12.1991 №2389 : дата введения 01.07.1993. – Москва: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1993. – 6 с.
83. ГОСТ Р 54650-2011 ПОЧВЫ. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО : издание официальное : Национальный стандарт РФ : утвержден приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 декабря 2011 г. N 799-ст. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 7 с.
84. ГОСТ 26715-85 Удобрения органические. Методы определения общего азота : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19.12.1985 №4213 – Москва: Государственный комитет по стандартам СССР, 1985. – 20 с.

85. ГОСТ 26951-86 Почвы. Определение нитратов ионометрическим методом : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30.06.1986 №1950 – Москва: Государственный комитет по стандартам СССР, 1987. – 7 с.
86. ГОСТ 26489-85 Почвы. Определение обменного аммония по методу ЦИНАО : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26.03.1985 №821 – Москва: Государственный комитет по стандартам СССР, 1986. – 5 с.
87. ГОСТ 26428-85 Почвы. Методы определения кальция и магния в водной вытяжке : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 08.02.1985 №283 – Москва: Государственный комитет по стандартам СССР, 1986. – 8 с.
88. ГОСТ 26427-85 Почвы. Методы определения натрия и калия в водной вытяжке : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 08.02.1985 №283 – Москва: Государственный комитет по стандартам СССР, 1986. – 4 с.
89. ГОСТ 26425-85 Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 08.02.1985 №283 – Москва: Государственный комитет по стандартам СССР, 1986. – 9 с.
90. ГОСТ 26426-85 Почвы. Методы определения иона сульфата в водной вытяжке : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 08.02.1985 №283 – Москва: Государственный комитет по стандартам СССР, 1986. – 7 с.
91. ГОСТ 51411-99 Зерно и продукты его переработки. Определение зольности (общей золы) : издание официальное : Государственный стандарт Российской

- Федерации : Дата введения 2001-03-01. Москва: Госстандарт России, 2001. – 6 с.
92. ГОСТ Р 51410-99 Семена масличные. Определение кислотности масел : издание официальное : Государственный стандарт РФ : принят и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 29 декабря 1999 года №564-ст. – Москва: Стандартинформ, 2010. – 6 с.
93. ГОСТ 13586.5-93 Зерно. Метод определения влажности : издание официальное : Межгосударственный стандарт : введен в действие Постановлением Комитета РФ по стандартизации, метрологии и сертификации от 02 июня 1994 года №160. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1994. – 6 с.
94. ГОСТ 10846-91 Зерно и продукты его переработки. Метод определения белка : издание официальное : Межгосударственный стандарт : введен в действие Постановлением Комитета РФ по стандартизации, метрологии и сертификации от 01 июня 1993 года. – Москва: Стандартинформ, 2009. – 7 с.
95. ГОСТ Р 51483-99 Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме : издание официальное : Государственный стандарт Российской Федерации. Дата введения 2001-01-01. – Москва: Госстандарт России, 2000. – 8 с.
96. ГОСТ 30627.2-98 Продукты молочные для детского питания. Методы измерений массовой доли витамина С (аскорбиновой кислоты) : издание официальное : Межгосударственный стандарт : введен в действие Постановлением Государственного Комитета РФ по стандартизации и метрологии от 28 апреля 1999 года №143. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1999. – 8 с.
97. ГОСТ 30627.1-98 Продукты молочные для детского питания. Метод измерения массовой доли витамина А (ретинола) : издание официальное : Межгосударственный стандарт. Дата введения 2000-05-01. – Минск:

- Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1999. – 8 с.
98. ГОСТ 30627.3-98 Продукты молочные для детского питания. Метод измерения массовой доли витамина Е (токоферола) : издание официальное : Дата введения 2000-05-01. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2000. – 10 с.
99. ГОСТ 10842-89 Зерно зерновых и бобовых культур и семена масличных культур. Метод определения массы 1000 зерен или 1000 семян : издание официальное : Межгосударственный стандарт. Дата введения 1991-07-01. – Москва: Стандартинформ, 2009. – 3 с.
100. ГОСТ 10846-91 Зерно и продукты его переработки. Метод определения белка : издание официальное : Межгосударственный стандарт. Дата введения 1991-07-01. – Москва: Стандартинформ, 2009. – 7 с.
101. ГОСТ 10847-74 Зерно. Методы определения зольности : издание официальное : Межгосударственный стандарт : введен Постановлением Государственного Комитета стандартов Совета Министров СССР от 10.12.1974 г. №2677. – Москва: Стандартинформ, 2009. – 4 с.
102. ГОСТ 10847-2019 Зерно. Методы определения зольности : издание официальное : Межгосударственный стандарт : Введен Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23.08.2019 г. №523-ст. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 18 с.
103. ГОСТ 13586.1-68. Зерно. Методы определения количества и качества клейковины в пшенице : издание официальное : Межгосударственный стандарт : введен Постановлением Государственного Комитета стандартов Совета Министров СССР от 01.06.1968 г. – Москва: Стандартинформ, 2009. – 6 с.
104. ГОСТ 13586.3-83 Зерно. Правила приемки и методы отбора проб : издание официальное : Межгосударственный стандарт : Введен

- Постановлением Государственного Комитета СССР по стандартам от 18.05.1983 г. №2253. – Москва: Стандартиформ, 2009. – 12 с.
105. ГОСТ 13586.3-2015 Зерно. Правила приемки и методы отбора проб : издание официальное : Межгосударственный стандарт : Введен в действие Приказом Росстандарта от 31.08.2015 N 1236-ст. – М.: Стандартиформ, 2016. – 20 с.
106. ГОСТ 13586.5-93 Зерно. Метод определения влажности : издание официальное : Межгосударственный стандарт : введен в действие Постановлением Комитета РФ по стандартизации, метрологии и сертификации от 02 июня 1994 года №160. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1995. – 8 с.
107. ГОСТ 13586.5-2015 Зерно. Метод определения влажности : издание официальное : Межгосударственный стандарт : Введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31.08.2015 N 1237-ст. – М.: Стандартиформ, 2019. – 10 с.
108. ГОСТ 7194-81 Картофель свежий. Правила приемки и методы определения качества : издание официальное : Межгосударственный стандарт : Введен Постановлением Государственного Комитета СССР по стандартам от 01.06.1982 г. №2253. – Москва: Стандартиформ, 2010. – 11 с.
109. ГОСТ 28736-90 Корнеплоды кормовые. Технические условия : издание официальное : Межгосударственный стандарт : Дата введения 1991-05-01. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1991. – 5 с.
110. ГОСТ 26597-89 Подсолнечник. Метод определения кислотного числа масла с применением рН-метрии : издание официальное : Государственный стандарт Союза ССР : утвержден постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24 мая 1989 г. N 1306. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2013 – 13 с.
111. ГОСТ 12038-84 Семена сельскохозяйственных культур : издание официальное : Межгосударственный стандарт : Утвержден постановлением

- Государственного комитета СССР по стандартам от 19 декабря 1984 г. N 4710. – Москва: Стандартиформ, 2011. – 29 с.
112. ГОСТ 10852-86 Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб : издание официальное : Государственный стандарт Союза ССР : Утвержден и введен в действие постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 18 декабря 1986 г. N 3979. – Москва: Стандартиформ, 2010. – 8 с.
113. ГОСТ 10856-96 Семена масличные. Метод определения влажности : издание официальное : Межгосударственный стандарт : Введен в действие постановлением Комитета РФ по стандартизации, метрологии и сертификации от 22 августа 1996 г. N 525. – Москва: Стандартиформ, 2010. – 6 с.
114. ГОСТ 10857-64 Семена масличные. Методы определения масличности : издание официальное : Межгосударственный стандарт : Утвержден Государственным Комитетом стандартов, мер и измерительных приборов СССР от 01.07.1964 г. – Москва: Стандартиформ, 2010. – 5 с.
115. ГОСТ 10858-77 Семена масличных культур. Промышленное сырье. Методы определения кислотного числа масла : издание официальное : Межгосударственный стандарт : Введен Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 25 июля 1977 г. N 1808. – Москва: Стандартиформ, 2010. – 6 с.
116. Григора, М.Ю. Взаимосвязь железа и белка в тканях листьев здоровых и хлорозных растений / М.Ю. Григора // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : республиканский межведомственный сборник. - Выпуск 4. – Киев, 1962. – С. 18-25.
117. Гродзинская, К.П. Сравнительное изучение локализации молибдена и железа в клеточных фракциях различных видов микроорганизмов, фиксирующих и нефиксирующих атмосферный азот / К.П. Гродзинская, Л.Н. Любушина // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине :

- республиканский межведомственный сборник. – Киев, 1969. – Выпуск 5. – С. 44-51.
118. Гунес, А. Влияние засухи до и после зацветания растений нута на ряд физиологических параметров – возможных критериев засухоустойчивости / А. Гунес, А. Инал, М.С. Адак // Физиология растений. – 2008. – Т.55. – №1. – С. 64-72.
119. Гуреев, И.И. Технологии выращивания ячменя с использованием микроэлементных удобрений и регуляторов роста / И.И. Гуреев, М.Н.Жердев, А.Л. Брежнев // Земледелие. – 2015. – №3. – С. 34-36.
120. Гуреев, И.И. Патент № 2541310 Российская Федерация, МПК А01G 7/00. Способ диагностики потребности растений в минеральных элементах питания / И.И. Гуреев; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт земледелия и защиты почв от эрозии». № 2013118542/13; заявл. 22.04.2013; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4.
121. Гуреева, М.П. Ресурсосберегающая технология производства семян сои в адаптивно-ландшафтном земледелии Рязанской области : методическое пособие. / М.П. Гуреева // ГУ Рязанский НИПТИ АПК. – Рязань, 2005. – 12 с.
122. Гуреева, Е.В. Инновационная технология возделывания сои в хозяйствах Центрального района Нечерноземной зоны: библиотечка «в помощь консультанту» / Е.В. Гуреева, М.П. Гуреева, Т.А. Фомина и [др.] — М.: ФГУ «Российский центр сельскохозяйственного консультирования», 2008. — 34 с.
123. Гусев, А.А. Экотоксикологические характеристики высокодисперсного кристаллического углерода : автореф.... дисс. д-ра биол. наук. / А.А. Гусев. – Иркутск, 2016. – 39 с.
124. Давыдова, Н.В. Показатели яровой пшеницы в ответ на обработку семян наночастицами металлов / Н.В. Давыдова, С.П. Замана, И.И. Крохмаль и др. // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14. – № 11-12. – С. 64-74.

125. Дацюк, П.В. Базовая технология производства пивоваренного ячменя в адаптивно-ландшафтном земледелии Рязанской области (ГОСТ 5060-67 «Ячмень для пивоварения») : методическое пособие. / П.В. Дацюк, В.Е. Маркова, А.И. Улина // ГУ Рязанский НИПТИ АПК. – Рязань, 2005. – 12 с.
126. Денисьевский, В.С. Микроэлементы как фактор повышения урожая гороха и улучшения его качества / В.С. Денисьевский, В.Ф. Навроцкая // Применение микроэлементов в сельском хозяйстве : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1965. – С. 129-133.
127. Дерябин, Д.Г. Биологическая активность ионов, нано- и микрочастиц Си и Fe в тесте ингибирования бактериальной биолюминесценции / Д.Г. Дерябин, Е.С. Алешина, Т.Д. Дерябина, Л.В. Ефремова // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. – 2011. - №6. – С.31-36.
128. Дзидзигури, Э.Л. Влияние способа получения на свойства нанопорошков кобальта / Э.Л. Дзидзигури, Г.П. Карпачёва, Н.С. Перов и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 7-15.
129. Дзидзигури, Э.Л. Формирование фазового состава, структуры и дисперсности нанопорошков Fe, Co и композиций на их основе путем изменения условий их металлизации : автореф. канд.техн.наук 05.16.02. / Э.Л. Дзидзигури. - Москва, 1998. – 27 с.
130. Дзидзигури, Э.Л. Научно-методические основы исследования кристаллической структуры и свойств нанопорошков переходных металлов : автореф. докт.техн.наук 05.16.09. / Э.Л. Дзидзигури. – Москва, 2017. – 36 с.
131. Дзидзигури, Э.Л. Свойства ультрадисперсных порошков металлов, полученных химическим диспергированием. / Э.Л. Дзидзигури, Д.В. Кузнецов, В.В. Лёвина, Е.Н. Сидорова // Перспективные материалы. – 2000. – № 6. – С. 87.
132. Добролюбский, О.К. Микроэлементы и жизнь / О.К. Добролюбский // Издательство ЦК ВЛКСМ «Молодая гвардия», 1956. – 124 с.

133. Дурнев, А.Д. Оценка генотоксичности наночастиц при использовании в медицине / А.Д. Дурнев // Гигиена и санитария. – 2014. – №2. – С.76-83.
134. Доспехов, Б.А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований) / Б.А. Доспехов. – Москва: Агропромиздат, 1985. – 351 с.
135. Ершов, Ю.А. Механизмы токсического действия неорганических соединений / Ю.А. Ершов, Т.В. Плетнева — М.: Медицина, 1989 — 272 с.
136. Закиров, Э.Ш. Влияние хелатных микроудобрений на урожайность и качественные характеристики растениеводческой продукции / Э.Ш. Закиров, Р.Н. Сагитова, И.А. Гайсин, М.А. Тихонова // Агрехимический вестник. – 2014. – №4. – С. 9-13.
137. Зейрук, В.Н. Влияние предпосевной обработки клубней наночастицами металлов в составе полимерного покрытия на заболеваемость и урожайность картофеля / В.Н. Зейрук, С.В. Васильева, М.К. Деревягина и др. // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14. – № 5-6. – С. 65-73.
138. Землянова, М.А. Потенциальная опасность для здоровья человека наноразмерного оксида кобальта / М.А. Землянова, А.И. Тиунова, М.С. Степанов, А.С. Иванова // Экология человека. – 2018. – №1. – С.36-40.
139. Зорин, Е.В. Особенности влияния предпосадочной обработки клубней картофеля ультрадисперсными порошками и солями железа и меди на их урожайные свойства : автореф.канд.с/х.наук 06.01.09 / Е.В. Зорин. – Москва, 2004. – 20 с.
140. Зотова, Е.С. Исследование строения и свойств ультрадисперсных (нано-) порошков на основе меди, магния и железа, обладающих биологической активностью : автореф. канд.техн.наук 05.02.01. / Е.С. Зотова. – Москва, 2008. – 23 с.
141. Иваннычева, Ю.Н. Эколого-биологические эффекты кобальта, меди и оксида меди в системе растения-животные : автореф... дисс. канд. биол. наук./ Ю.Н. Иваннычева – Балашиха, 2012. – 21 с.

142. Игнатов, И. Методы получения мелкодисперсных наночастиц коллоидного серебра / И. Игнатов, О.В. Мосин // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». – 2014. – Выпуск 3. – С.1-16.
143. Издрик, В.М. Эффективность предпосевной обработки семян кукурузы микроэлементами / В.М. Издрик // Применение микроэлементов в сельском хозяйстве : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1965. – С. 180-184.
144. Кабанов, Ф.И. Микроэлементы и растения : пособие для учащихся / Ф.И. Кабанов - М., «Просвещение», 1977. – 136 с.
145. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях : перевод с англ. / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас – М.: Мир, 1989. – 439 с.
146. Карвацкий, В.А. Влияние удобрений, содержащих микроэлементы, на урожай и качество сахарной свеклы / В.А. Карвацкий // Удобрения и препараты с микроэлементами. – Киев: Наукова Думка, 1975. – С. 63-64.
147. Каргин, И.Ф. Влияние микроудобрений на продуктивность картофеля / И.Ф. Каргин, А.А. Зубарев, А.Н. Папков // Земледелие. – 2010. – №8. – С.36.
148. Каталымов, М.В. Микроэлементы и их роль в повышении урожайности / М.В. Каталымов. – М: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1957. – 63 с.
149. Каталымов, М.В. Микроэлементы и микроудобрения / М.В. Каталымов. – М: «Химия», 1965. – 323 с.
150. Климов, М.Г. Изучение действия микроэлементов на содержание протеина и триптофана в зерне гороха / М.Г. Климов, Л.И. Климова // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1966.
151. Коваленко, Л.В. Биологически активные нанопорошки железа / Л.В. Коваленко, Г.Э. Фолманис – М.: Наука, 2006. – 124 с.

152. Коваленко, Л.В. Способ получения железного порошка и устройство для его осуществления. Патент РФ №2058223. / Л.В. Коваленко, Н.С. Вавилов, Г.Э. Фолманис // Бюллетень №11, 1996.
153. Коваленко, Л.В. Биологически активные металлизированные материалы / Л.В. Коваленко, Г.Э. Фолманис, Н.С. Вавилов // Материаловедение. – 1998. – № 5. – С. 48 - 50.
154. Коваленко, Л.В. Высокоэффективные биопрепараты нового поколения / Л.В. Коваленко, Г.Э. Фолманис // Сахарная свекла. – 2000. – №4/5. – 20 с.
155. Ковалева, Н.Ю. Проблемы безопасности наноматериалов: нанобезопасность, нанотоксикология, наноинформатика / Н.Ю. Ковалева, Е.Г. Раевская, А.В. Роцин // Химическая безопасность. – 2017. – Том 1. – №2. – С. 44-87.
156. Коконов, С.И. Микроэлементы в технологии возделывания проса на кормовые цели / С.И. Коконов, В.В. Сентемов // Кормопроизводство. – 2010. – №11. – С.10-12.
157. Колесник, Л.В. Влияние кобальта на урожай винограда и физиологические процессы при корневом питании / Л.В. Колесник // Применение микроэлементов в сельском хозяйстве : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1965. – С. 203-210.
158. Колмыкова, О.Ю. Определение оптимальных концентраций наночастиц кобальта и меди на семенах и проростках овощных культур / О.Ю. Колмыкова, В.В. Чурилова, А.А. Назарова, С.Д. Полищук // Плодоводство и ягодоводство России. – Том XXXXVII. – Москва, 2016. – С. 175-179.
159. Корбут, Г.А. Содержание бора, марганца, цинка и меди в черноземах лесостепной зоны Житомирской области / Г.А. Корбут // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1966.

160. Кормилицына, О.В. Почвоведение : учебник / О.В. Кормилицына, О.В. Мартыненко, В.Н. Карминов // Под общей редакцией Рожкова В.Д. - М.: «Лесная промышленность», 2006. - 272 с.
161. Короткова, А.М. Сравнительный анализ жизнеспособности клеток TRITICUM VULGARE после воздействия наночастиц меди / А.М. Короткова, С.В. Лебедев, В.А. Сараева // В сб.: НАНОТЕХНОЛОГИИ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ: ПЕРСПЕКТИВЫ И РИСКИ: материалы междунар. науч.-практ. конф., (г. Оренбург, 26-27 сентября 2018 г.) / под общ. ред. гл.-корр. РАН С.А. Мирошникова – Оренбург: Изд-во ФНЦ БСТ РАН, 2018. – С. 208-211.
162. Корягин, Ю.В. Влияние биопрепаратов и микроэлементов на рост и развитие растений гороха / Ю.В. Корягин // Достижения науки и техники АПК. – 2009. – № 5. – С.26-28.
163. Костин, В.И. Изменения реакций растений под действием регуляторов роста, физических и химических факторов и устойчивость к стрессу в онтогенезе озимых культур / В.И. Костин // Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии. – 2014. – №2 (26). – С. 55-69.
164. Косян, Д.Б. Токсический эффект и механизмы воздействия наночастиц на STYLONYSCHIA MYTILUS / Д.Б. Косян, Е.А. Русакова // В сб.: НАНОТЕХНОЛОГИИ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ: ПЕРСПЕКТИВЫ И РИСКИ: материалы междунар. науч.-практ. конф., (г. Оренбург, 26-27 сентября 2018 г.) / под общ. ред. гл.-корр. РАН С.А. Мирошникова – Оренбург: Изд-во ФНЦ БСТ РАН, 2018. – С. 275-279.
165. Кубеев, Е.И. Технологии и технические средства по предпосевной обработке семян сельскохозяйственных культур: монография / Е.И. Кубеев, В.А. Смелик. – СПб: СПбГАУ, 2011. – 209 с.
166. Кудашкин, М.И. Технологии возделывания озимой пшеницы в агроландшафтах юга Нечерноземья с применением микроэлементов азотного

- обмена / М.И. Кудашкин // Зерновое хозяйство России. – 2010. – №3. – С.40-44.
167. Кузьмин, Н.А. Теоретические и практические основы растениеводства / Н.А. Кузьмин, Т.В. Коренев, В.В. Шевченко // Воронеж, 1998. – С. 12-127.
168. Кузюра, Н.К. Влияние микроэлементов на урожай и качество зерна бобовых культур – люпина и гороха / Н.К. Кузюра // Удобрения и препараты с микроэлементами. – Киев: Наукова Думка, 1975. – С. 143-148.
169. Куркина, Ю.Н. Повышение посевных качеств семян бобовых культур под действием регуляторов роста / Ю.Н. Куркина // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия Естественные науки. – 2009. – № 11 (66). – Выпуск 2. – С.10-13.
170. Куркина, Ю.Н. Влияние препарата НАНО-ГРО на урожайность и качество зерна яровой пшеницы и ячменя / Ю.Н. Куркина, Р.О. Газманов, В.М. Кочетов. // Научные ведомости. Серия Естественные науки. – 2010. – № 9 (80). – Выпуск 11. – С.59-64.
171. Куцкир, М.В. Определение экологической безопасности наноматериалов на основе морфофизиологических и биохимических показателей сельскохозяйственных культур : дис. ... канд. биол. наук / М.В. Куцкир. – Балашиха, 2015. – 133 с.
172. Куцкир М.В. Определение экологической безопасности наноматериалов на основе морфофизиологических и биохимических показателей сельскохозяйственных культур: автореф... дисс. канд. биол. наук. / М.В. Куцкир. – Балашиха, 2015. – 23 с.
173. Кшникаткина, А.Н. Применение комплексных микроэлементных удобрений на посевах озимой тритикале / А.Н. Кшникаткина, С.А. Кшникаткин, П.Г. Аленин, А.Н. Долженко // Агрехимический вестник. – 2020. – №2. – С. 3-6.
174. Лапа, В.Г. О влиянии микроудобрений на урожай и качество картофеля в условиях центрального полесья УССР / В.Г. Лапа, П.С. Романчук //

- Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1966.
175. Липская, Г.А. Влияние различных концентраций меди, бора и марганца на изменение хлоропластов и накопление хлорофилла на хлоропласт в листьях сахарной свеклы / Г.А. Липская, Т.Н. Годнев // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 104-108.
176. Логинов, С.В. Влияние некорневых обработок микроудобрениями и регуляторами роста на химический состав столовых корнеплодов / С.В. Логинов, О.С. Туркина // Агрехимический вестник. – 2011. – №1. – С. 29-31.
177. Лысцов, В.Н. Проблемы безопасности нанотехнологий / В.Н. Лысцов, Н.В. Мурзин // Москва: МИФИ, 2007. – 70 с.
178. Лукомец, В.М. Перспективная ресурсосберегающая технология производства подсолнечника: метод. реком. / В.М. Лукомец, Н.И. Бочкарев, Н.М. Тишков и др. — М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2008. — 56 с.
179. Люкова, Л.А. Влияние микроэлементов на содержание некоторых физиологически активных веществ у кукурузы / Л.А. Люкова // Применение микроэлементов в сельском хозяйстве : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1965. – С. 57-62.
180. Мазуренко, В.В. Наночастицы, наноматериалы, нанотехнологии: учебное пособие / В.В. Мазуренко, А.Н. Руденко, В.Г. Мазуренко. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ. – 2009. – 102 с.
181. Макаров, В.В. «Зеленые» нанотехнологии: синтез металлических наночастиц с использованием растений / В.В. Макаров, А. Лав, О.В. Сеницына // АСТА NATURAE. – 2014. – Том 6. – №1(20). – С.37-47.
182. Мамедов, З.И. Влияние микроэлементов на солеустойчивость хлопчатника / З.И. Мамедов // Микроэлементы в сельском хозяйстве и

- медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 168-172.
183. Медведева, В.Т. Влияние предпосевной обработки семян бобовых культур растворами солей микроэлементов на урожай и накопление макро- и микроэлементов / В.Т. Медведева, С.В. Панова // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : республиканский межведомственный сборник. – Выпуск 4. – Киев, 1962. – С. 146-151.
184. Международный классификатор СЭВ // Ленинград: ВИР, 1990. — 39 с.
185. Методика государственного сортоиспытания сельскохозяйственных культур // М.: Колос, 1989. — 267 с.
186. Методика государственного сортоиспытания сельскохозяйственных культур. Выпуск 2. Зерновые, крупяные, зернобобовые, кукуруза и кормовые культуры. – Москва, 1989. – 194 с.
187. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхоугодий и продукции растениеводства / Издание 2-е, переработанное. – Москва, 1992. – 61 с.
188. Минеев, В.Г. Агротехника: учебник / В.Г. Минеев – М.: Изд-во МГУ, Изд-во «КолосС», 2004. – 720 с.
189. Миронова, М.П. Повышение урожая семян клевера при действии микроэлементов / М.П. Миронова, Л.Д. Музалева // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 233-235.
190. Мирошникова, Е.П. Обмен химических элементов в организме карпа при использовании наночастиц кобальта и железа в корме / Е.П. Мирошникова, А.Е. Аринжанов, Н.Н. Глущенко, С.П. Василевская // Вестник ОГУ. 2012. №6 (142). – С. 170-174.
191. Митрохин, О.В. Проблемы обращения наноматериалов и работы с нанотехнологиями – пути обеспечения медико-санитарной безопасности

- наноиндустрии / О.В. Митрохин // *Здравоохранение населения и среда обитания*. – 2009. – №2. – С. 4–7.
192. Михайлова, Л.А. *Агрохимия: курс лекций*. В 3 ч. Ч 1. Удобрения: виды, свойства, химический состав / Л.А. Михайлова – Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2015. – 426 с.
193. МР 1.2.2522-09 «Методические рекомендации по выявлению наноматериалов, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека». – М., 2009. – 35 с.
194. МР 1.2.2520-09 «Токсиколого-гигиеническая оценка наноматериалов». – М., 2009. – 43 с.
195. МР 280-1 «Оценка безопасности наноматериалов». – М., 2007. – 59 с.
196. Муртазин, М.Г. Стимулирующее и защитное действие препаратов ЖУСС при обработке семян / М.Г. Муртазин, Ф.А. Хисамеева, Р.Н. Сагитова // *Агрохимический вестник*. – 2006. – № 4. – С. 7-8.
197. Мухоморов, В.К. Динамика синергизма и антагонизма химических элементов в растениях в условиях первичного почвообразования / В.К. Мухоморов, Л.М. Аникина // *Агрофизика*. – 2011. – №2. – С. 26-38.
198. Назарова, А.А. Нанобиопрепараты в технологии производства яровой и озимой пшеницы / А.А. Назарова, С.Д. Полищук, Д.Г. Чурилов, Ю.В. Доронкин // *Сахар*. – №12. – 2016. – С. 32-36.
199. Назарова, А.А. Токсический эффект нанопорошка железа и сульфата железа при взаимодействии с семенами и проростками озимой пшеницы / А.А. Назарова // *Теоретические и прикладные проблемы агропромышленного комплекса*. – 2017а. – №4 (33). – С.8-11.
200. Назарова, А.А. Сравнительная оценка различных способов внесения нанопорошков микроэлементов на кукурузе «РОСС-145 МВ» / А.А. Назарова // *Научная жизнь*. – 2017б. – №8. – С. 52-58.

201. Назарова, А.А. Нанопрепараты на основе железа и кобальта в технологии производства пивоваренного ячменя / А.А. Назарова // Плодородие. – 2017в. - №6 (99). – С.48-50.
202. Назарова, А.А. Сравнительная оценка токсического действия нанопорошка меди и сульфата меди на семенах и проростках кукурузы / А.А. Назарова, С.Д. Полищук // Сахар. – №7. – 2017а. – С. 50-52.
203. Назарова, А.А. Особенности роста и развития кукурузы гибрида «Обский 140» при обработке семян препаратами на основе наночастиц железа, кобальта и их сочетания / А.А. Назарова, С.Д. Полищук // Плодоводство и ягодоводство России. – Том XXXXVIII. – №1. – Москва, 2017б. – С. 174-177.
204. Назарова, А.А. Нанобиопрепараты в технологии возделывания сои сорта «Светлая» / А.А. Назарова, С.Д. Полищук, Д.Г. Чурилов и др. // Зерновое хозяйство России. – 2017. – №4 (52). – С. 16-24.
205. Назарова, А.А. Физиологические, биохимические и продуктивные показатели пивоваренного ячменя при использовании биологически активных наноматериалов / А.А. Назарова, С.Д. Полищук, В.В. Чурилова // Сахар. – №1. – 2017. – С. 22-25.
206. Назарова, А.А. Токсическое действие кобальта в наноразмерной и ионной форме на семенах и проростках подсолнечника / А.А. Назарова // Аграрный вестник Верхневолжья. – 2018а. – №1 (22). – С.10-13.
207. Назарова, А.А. Особенности влияния нанопорошков железа, кобальта и их смеси на физиологические и биохимические показатели подсолнечника «Донской 22» / А.А. Назарова // Агрофизика. – 2018б. – №1. – С. 18-23.
208. Назарова, А.А. Нанопорошки металлов-микроэлементов для повышения урожайности и качества свеклы кормовой / А.А. Назарова, С.Д. Полищук // Агрохимический вестник. – 2018. - №1. – С. 28-30.
209. Наливайко, Г.С. Влияние микроэлементов на урожай и качество шишек хмеля / Г.С. Наливайко, В.П. Прочаев // Удобрения и препараты с микроэлементами. – Киев: Наукова Думка, 1975. – С. 153-156.

210. Нанотехнологии. Азбука для всех. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 368 с.
211. Нечитайло, Г.С. Влияние наночастиц железа, цинка, меди на некоторые показатели роста растений перца / Г.С. Нечитайло, О.А. Богословская, И.П. Ольховская, Н.Н. Глущенко // Российские нанотехнологии. – 2018. – Т. 13. – № 3-4. – С. 57-63.
212. Обидина, И.В. Экологическая оценка действия наночастиц различной химической природы на растения : автореф... дисс. канд. биол. наук. / И.В. Обидина – Рязань, 2021. – 24 с.
213. Озолия, Г.Р. Поглощительная деятельность корней ячменя в зависимости от уровня меди в семенах / Г.Р. Озолия, В.Э. Заринь, Л.П. Лапина // Сб.: Микроэлементы в комплексе минерального питания растений. – Рига: Издательство «Зинатне», 1975. – С. 103-116.
214. Озолия, Г.Р. Накопление меди, молибдена, кобальта и никеля в семенах фасоли / Г.Р. Озолия, В.Э. Заринь // Сб.: Микроэлементы в комплексе минерального питания растений. – Рига: Издательство «Зинатне», 1975. – С. 117-123.
215. Озолия, Г.Р. Влияние микроэлементов – меди и бора – на нуклеиновый обмен в растениях в связи с усвоением азота / Г.Р. Озолия // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 79-82.
216. Ольховская, И.П. Показатели урожайности ярового ячменя после предпосевной обработки семян наночастицами металлов / И.П. Ольховская, О.А. Богословская, А.Г. Яблоков, Н.Н. Глущенко // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14. – № 1-2. – С. 55-62.
217. Онищенко, Г.Г. Методические подходы к оценке безопасности наноматериалов / Г.Г. Онищенко, А.И. Арчаков, В.В. Бессонов и др. // Гигиена и санитария. – 2007. – №6. – С. 3–10.

218. Островская, Л.К. Карбонатный хлороз и хелатные удобрения / Л.К. Островская, Г.М. Макарова, Г.М. Яковенко // К.: Урожай, 1973. – 104 с.
219. Островская, Л.К. Физиологическая роль меди и основы применения медных удобрений / Л.К. Островская // Киев: Издательство Украинской академии с/х наук, 1961. – 285 с.
220. Островская, Л.К. Влияние железа на азотистый метаболизм растений гороха / Л.К. Островская, М.Ю. Григора // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : республиканский межведомственный сборник. – Киев, 1969. – Выпуск 5. – С. 39-44.
221. Островская, Л.К. Соотношение железа и меди в тканях растений и его значение для активности некоторых окислительных ферментов / Л.К. Островская, М.С. Гамаюнова, Г.А. Овчаренко // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : республиканский межведомственный сборник. – Выпуск 4. – Киев, 1962. – С. 26-32.
222. Островская, Л.К. Изменения состояния железа в различных органах яблони при заболевании хлорозом / Л.К. Островская, С.И. Зайко // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : Республиканский межведомственный сборник. – Выпуск 3. – Киев, 1967. – С.50-53.
223. Охрименко, М.Ф. Влияние микроэлементов на некоторые биохимические показатели кукурузы / М.Ф. Охрименко // Применение микроэлементов в сельском хозяйстве : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1965. – С. 63-68.
224. Панасин, В.И. Изучение новых микроудобрений для подкормки озимой пшеницы / В.И. Панасин, Д.А. Рымаренко // Агрехимический вестник. – 2013. – №2. – С. 4-6.
225. Панасин, В.И. Микроэлементы и урожай / В.И. Панасин // Предисл. Б. А. Ягодина. – Калининград: ОГУП «Калининградское кн. изд-во», 2000. – 276 с.

226. Паничкин, Л.А. Использование нанопорошков металлов для предпосевной обработки семян с.-х. культур / Л.А. Паничкин, А.П. Райкова // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. 2009. № 1. С. 59-65.
227. Панова, Г.Г. Кремнийсодержащие биологически активные композиции с комплексом полезных функций для использования в растениеводстве / Г.Г. Панова, Л.М. Аникина, О.А. Шилова // Сб.: «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» : тезисы докладов Международного симпозиума, Санкт-Петербург, 24-26 ноября 2015 года. – С.18-20.
228. Пачулия, К.Ф. Влияние микроэлементов на синтез витамина С в листьях лимона и их морозоустойчивость / К.Ф. Пачулия // Применение микроэлементов в сельском хозяйстве : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1965. – С. 190-196.
229. Пейве, Я.В. Микроэлементы в сельском хозяйстве Нечерноземной полосы СССР / Я.В. Пейве - Москва: Издательство Академии наук СССР, 1954. – 108 с.
230. Пейве, Я.В. Агрохимия и биохимия микроэлементов. Избранные труды. / Я.В. Пейве. – М.: Наука, 1980. – 430 с.
231. Петриченко, В.Н. Изучение регуляторов роста растений и микроудобрений при выращивании столовых корнеплодов / В.Н. Петриченко, О.С. Туркина // Агрохимический вестник. – 2013. – №3. – С. 28-30.
232. Петриченко, В.Н. Эффективность регуляторов роста в сочетании с микроудобрениями на столовых корнеплодах / В.Н. Петриченко, О.С. Туркина // Агрохимический вестник. – 2011. – №1. – С. 26-29.
233. Побегайло, А.И. Влияние микроэлементов на интенсивность фотосинтеза и на распределение углерода C^{14} по основным группам органических веществ в листьях тополя / А.И. Побегайло // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 118-122.

234. Полищук, С.Д. Влияние наноматериалов на строение и свойства водорастворимых полисахаридов лекарственных растений : монография / С.Д. Полищук, Г.И. Чурилов, Т.В. Жеглова // Рязань, 2010. – 156 с.
235. Полянская, Е.С. Микроэлементы (бор, марганец, медь, кобальт, цинк) в почвах Центральной Нечерноземной зоны и влияние на их содержание длительного применения азотных удобрений : автореф..... канд.с/х наук. / Е.С. Полянская – Москва, 1986. – 18 с.
236. Потапов, А.И. Безопасность наночастиц и наноматериалов для окружающей и производственной среды / А.И. Потапов, В.Н. Ракитский, А.В. Тулакин // Гигиена и санитария. – 2013. – №3. – С. 8-14.
237. Президентская инициатива "Стратегия развития nanoиндустрии" (поручение Президента Российской Федерации) от 24.04.07 № ПР-668.
238. Применение микроудобрений и регуляторов роста в интенсивном земледелии : рекомендации / И.Р. Вильдфлуш [и др.]. – Горки : БГСХА, 2015. – 48 с.
239. Природа Рязанской области : учеб. пособие / С.И. Ананьева, Е.В. Бирюкова, А.В. Водорезов, И.Ю. Давыдова, И.В. Зацаринный, М.В. Казакова, В.А. Кривцов, Е.А. Марочкина, С.А. Тобратов, О.С. Трушицына, Е.А. Фионина, Н.В. Чельцов; под ред. В. А. Кривцова и А. В. Водорезова. — Рязань : РГУ им. С. А. Есенина, 2019. — 268 с.
240. Проданчук, Н.Г. Нанотоксикология: состояние и перспективы исследований / Н.Г. Проданчук, Г.М. Балан // Современные проблемы токсикологии. – 2009. – №.3-4. – С.4-20.
241. Проценко, Д.Ф. Влияние микроэлементов на азотный обмен кукурузы / Д.Ф. Проценко, П.С. Мишустина, Н.В. Шевчук // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : республиканский межведомственный сборник. – Киев, 1969. – Выпуск 5. – С. 57-66.
242. Проценко, Д.Ф. Влияние микроэлементов на содержание сахаров и интенсивность дыхания в листьях и корнях кукурузы, выращенной на

- торфяной почве / Д.Ф. Проценко, П.С. Мишустина, Н.В. Шевчук // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : республиканский межведомственный сборник. – Выпуск 4. – Киев, 1962. – С. 53-70.
243. Райкова, А.П. Использование ультрадисперсных порошков металлов для предпосевной обработки семян / А.П. Райкова, Л.А. Паничкин, Н.Н. Райкова // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. – 2004. – № 276. – С. 44.
244. Ринькис, Г.Я. Значение взаимовлияния элементов в оптимизации минерального питания растений / Г.Я. Ринькис // Сб.: Микроэлементы в комплексе минерального питания растений. – Рига: Издательство «Зинатне», 1975. – С. 16-28.
245. Рыкова, И.Н. Оценка себестоимости и рентабельности производства пшеницы в Российской Федерации / И.Н. Рыкова, А.А. Юрьева, В.А. Морина // Вестник НГИЭИ. – 2022. – №8 (135). – С. 87-103.
246. Савицкая, О.А. Влияние предпосевной обработки семян микроэлементами на урожай и качество овощных культур / О.А. Савицкая // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 248-250.
247. Самохвалова, Н.В. Влияние макро- и микроудобрений на количество урожайности овса / Н.В. Самохвалова, С.Ф. Спицина // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2004. – №4. – С. 89-91.
248. Сапатый, С.Е. Влияние предпосевной обработки семян микроэлементами на урожай и качество томатов и капусты / С.Е. Сапатый, О.А. Савицкая, З.И. Сорочан // Применение микроэлементов в сельском хозяйстве : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1965. – С. 162-167.
249. Сапатый, С.Е. Влияние микроэлементов на величину и качество урожая картофеля и гороха / С.Е. Сапатый // Микроэлементы в сельском хозяйстве и

- медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 257-260.
250. Саяпина, Н.В. Экологическая и токсикологическая опасность углеродных нанотрубок: обзор российских публикаций. / Н.В. Саяпина, А.А. Сергиевич, Т.А. Баталова и др. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2014. – Том 16. – №5 (2). – С.949-953.
251. Сенчук, Е.З. Влияние микроэлементов на холодостойкость некоторых овощных культур / Е.З. Сенчук // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : республиканский межведомственный сборник. – Киев, 1969. – Выпуск 5. – С. 51-56.
252. Сербин, С.С. Роль микроэлементов в повышении продуктивности сахарной свеклы / С.С. Сербин // Применение микроэлементов в сельском хозяйстве : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1965. – С. 82-86.
253. Сергеев, Г.Б. Нанохимия. 2 е изд. / Г.Б. Сергеев // М.: Изд-во МГУ, 2007. – 148 с.
254. Сказкин, Ф.Д. Действие микроэлементов на яровые хлебные злаки при недостатке воды в почве в критический период / Ф.Д. Сказкин // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 164-168.
255. Слюдеев, Ю.А. Продуктивность гибридов кукурузы при различной густоте стояния и дозах удобрений на выщелоченных черноземах Рязанской области / Ю.А. Слюдеев // Кукуруза и сорго. – 2003. – № 4. – С. 6-9.
256. Слюдеев, Ю.А. Совершенствование технологии возделывания гибридов кукурузы на зерно на черноземе выщелоченном в условиях Рязанской области: автореф. дисс. канд. с.-х. наук. / / Ю.А. Слюдеев. – Воронеж, 2005. – 20 с.

257. Смирнов, П.М. Агрохимия / П.М. Смирнов, Э.А. Муравин – М., «Колос», 1977. – 240 с.
258. Сокаев, К.Е. Влияние биопрепаратов и микроудобрений на продуктивность кукурузы в предгорной зоне РСО-Алания / К.Е. Сокаев, В.В. Бестаев // Агрохимический вестник. – 2012. – №2. – С. 20-21.
259. Сорокина, Ю.А. Эффективность микроэлементов и биопрепаратов при выращивании гречихи в центральном Черноземье / Ю.А. Сорокина // Аграрная наука. – 2011. - №1. – С.14-16.
260. Соседова, Л.М. Некоторый опыт оценки воздействия на организм факторов окружающей среды в экспериментальных условиях / Л.М. Соседова // Гигиена и санитария. – 2014. – № 6. – С. 94-98.
261. Суйковский, З. Влияние микроэлементов на пигментную систему и фотосинтез и их топография в растениях / З. Суйковский // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 202-205.
262. Сургучева, М.П. Комплексоны и комплексонаты микроэлементов и их применение в земледелии. Обзорная информация / М.П. Сургучева, Л.Ю. Киреева, З.К. Благовещенская // М.: ВНИИТЕИагропром, 1993. – 44 с.
263. Сутункова, М.П. Экспериментальное изучение токсического действия металлосодержащих наночастиц на предприятиях чёрной и цветной металлургии и оценка риска для здоровья работающих / М.П. Сутункова // Гигиена и санитария. – 2017. – № 96(12). – С. 1182-1187 . DOI: [http://dx .doi .org/10 .18821/0016-9900-2017-96-12-1182-1187](http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2017-96-12-1182-1187)
264. Сухарева, И.Х. Влияние микроэлементов на урожай и качество тепличной культуры томатов / И.Х. Сухарева // Применение микроэлементов в сельском хозяйстве : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1965. – С. 134-138.

265. Сушилаина, М.М. Влияние ультрадисперсных порошков металлов (УДПМ) - новых микроудобрений на урожайность и качество зеленой массы рапса : автореф.канд.биол.наук 06.01.04 / М.М. Сушилаина. – Москва, 2004. – 26 с.
266. Тучин, С.С. Эффективность некорневых подкормок картофеля хелатными микроудобрениями / С.С. Тучин, Н.А. Тимошина // Картофель и овощи. – 2010. – №8. – С. 8-9.
267. Тагиров, М.Ш. Перспективный вид удобрений в картофелеводстве / М.Ш. Тагиров // Достижения науки и техники АПК. – 2009. – №5. – С.33-35.
268. Тагиров, М.Ш. Влияние уровня азотного питания и микроэлементов на продуктивность и качество зерна озимой пшеницы в условиях северных районов Среднего Поволжья / М.Ш. Тагиров, И.Д. Фадеева, И.Н. Газизов // Достижения науки и техники АПК. – 2014. – № 9. – С. 34–36.
269. Титков, В.И. Урожай и качество зерна яровой мягкой пшеницы в зависимости от обработки семян микроэлементами / В.И. Титков, В.В. Безуглов, В.М. Лыскин // Известия ОГАУ. – 2009. – №22-2. – С. 21-23.
270. Торииков, В.Е. Сахарная свекла, кормовые корнеплоды: биология и технологии возделывания. / В.Е. Торииков, О.В. Мельникова // Брянск: издательство ФГОУ ВПО «Брянская ГСХА», 2010. – 68 с.
271. Торииков, В.Е. Накопление сахаров в узлах кущения сортов озимой пшеницы, урожайность и качество зерна / В.Е. Торииков, О.В. Мельникова, Р.А. Богомаз // Нива Поволжья. – 2015. – №2 (35). – С.69-74.
272. Третьяков, Н.Н. Агрономия: учебное пособие / Н.Н. Третьяков, Б.Я. Ягодин, А.М. Тулииков // Под ред. Н.Н. Третьякова. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 480 с.
273. Турусов, В.И. Технология возделывания яровой пшеницы в ЦЧЗ / В.И. Турусов, А.М. Новичихин, Е.И. Малокоостова и др. – Каменная Степь, 2019. – 30 с.

274. Уваров, Г.И. Испытание удобрений с добавками микроэлементов на гибридах кукурузы / Г.И. Уваров, Д.Г. Васильев // Кукуруза и сорго. – 2011. – №1. – С. 3-5.
275. Упитис, В.В. Пути рационального использования микроэлементов в комплексе минерального питания растений / В.В. Упитис // Микроэлементы в комплексе минерального питания растений. – Рига: Издательство «Зинатне», 1975. – С. 7-15.
276. Упитис, В.В. Об антагонистическом действии микроэлементов на рост гриба *Aspergillus niger* / В.В. Упитис, Д.С. Пакалн // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 194-196.
277. Усик, Г.Е. Влияние предпосевного намачивания семян в растворах солей микроэлементов на урожай помидоров / Г.Е. Усик, В.Н. Бескровная // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : республиканский межведомственный сборник. – Киев, 1969. – Выпуск 5. – С. 106-112.
278. Фатхутдинова, Л.М. Токсичность искусственных наночастиц / Л.М. Фатхутдинова, Т.А. Халиуллин, Р.З. Залялов // Казанский медицинский журнал. – 2009. – Т. 90. – № 4. – С. 578-584.
279. Федоренко, В.Ф. Нанотехнологии и наноматериалы в агропромышленном комплексе: научное издание. / В.Ф. Федоренко, М.Н. Ерохин, В.И. Балабанов и др. – М.: ФГБНУ «Росинформагротех», 2011. – 312 с.
280. Федоренко, В.Ф. Обзор российских нанопрепаратов для обработки сельскохозяйственных культур / В.Ф. Федоренко, Д.С. Буклагин, И.Г. Голубев, Л.А. Неменуца // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т.10. – №3-4. – С.126-131.

281. Федотова, Л.С. В изменяющихся климатических условиях нужны новые подходы к возделыванию картофеля / Л.С. Федотова, А.В. Кравченко // Картофель и овощи. – 2011. – №2. – С.20-22.
282. Федотова, Л.С. Эффективность применения хелатов микроэлементов / Л.С. Федотова, С.А. Егоренко, Р.В. Гордеев, С.С. Тучин // Картофель и овощи. – 2008. – №3. – С.8-10.
283. Фокин, С.А. Влияние способов применения микроудобрений на продуктивность кукурузы / С.А. Фокин, В.А. Радикорская, И.В. Куркова, Н.П. Калашников // Дальневосточный аграрный вестник. – 2018. – №1 (45). – С. 53-59.
284. Фолманис, Г.Э. Начальная стадия низкотемпературного восстановления ультрадисперсного гидроксида железа / Г.Э. Фолманис. – ДАН, 1993. – Т. 332. – № 3. – С. 336 - 337.
285. Фолманис, Г.Э. Разработка химико-металлургического способа получения ультрадисперсных порошков железа и их применение в отраслях экономики: автореф... дисс. доктора техн. наук 05.16.06. / Г.Э. Фолманис. – Москва, 2000. – 29 с.
286. Фолманис, Г.Э. Ультрадисперсные металлы в сельскохозяйственном производстве / Г.Э. Фолманис, Л.В. Коваленко. – М.: ИМЕТ РАН, 1999. – 80 с.
287. Фостер, Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности / Л. Фостер ; [пер. с англ.] – М : Техносфера, 2008. – 350 с.
288. Хашес, Ц.М. О влиянии микроэлементов на процессы деления и растяжения клеток в связи с прорастанием зародышей ясеня обыкновенного / Ц.М. Хашес, А.С. Долобовская // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : республиканский межведомственный сборник. – Киев, 1969. – Выпуск 5. – С. 67-72.
289. Хисамеева, Ф.А. Анализ развития всходов после обработки семян препаратами ЖУСС / Ф.А. Хисамеева, Р.А. Асрутдинова, Р.Н. Сагитова // Агрохимический вестник. – 2006. – №4. – С.9

290. Чирков, А.А. Применение препаратов на основе наночастиц серебра в агропромышленном комплексе / А.А. Чирков, Н.М. Барбин // Сб.: «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» : тезисы докладов Международного симпозиума, Санкт-Петербург, 24-26 ноября 2015 года. – С.234.
291. Чурбанов, В.М. Микроудобрения / В.М. Чурбанов – М.: Россельхозиздат, 1976. – 25 с.
292. Чурилов, Г.И. Эколого-биологические эффекты нанокристаллических металлов: автореф.... дисс. д-ра биол. наук. / Г.И. Чурилов – Балашиха, 2010. – 42 с.
293. Чурилов, Г.И. Влияние нанопорошков железа, меди, кобальта в системе почва-растение / Г.И. Чурилов // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2009. – № 12. – С. 148.
294. Чурилов, Г.И. Способ получения водорастворимых полисахаридов из растений. Патент на изобретение RU №2378288 С1. Опубликовано 10.01.2010, Бюллетень №1. Чурилов Г.И., Полищук С.Д., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э., Назарова А.А.
295. Шабаев, А.И. Перспективная ресурсосберегающая технология производства яровой пшеницы: Метод. реком. / А.И. Шабаев, Н.В. Михайлин, Ю.Ф. Курдюков и др. — М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2008. — 60 с.
296. Шатрова, Н.В. Влияние условий формирования на физико-химические свойства наноструктурных микросфер Со и Со3О4 : автореф... дисс. канд. техн. наук. / Н.В. Шатрова – Москва, 2018. – 24 с.
297. Шевчук, Н.В. Влияние микроэлементов на физиолого-биохимические процессы в кукурузе / Н.В. Шевчук // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1966.
298. Шеуджен, А.Х. Агрохимия. Ч. 5. Прикладная агрохимия: учеб. пособие / А.Х. Шеуджен. – Краснодар: КубГАУ, 2017а. – 860 с.

299. Шеуджен, А.Х. Агрохимия. Ч. 4. Фундаментальная агрохимия: учеб. пособие / А.Х. Шеуджен. – Краснодар: КубГАУ, 2017б. – 529 с.
300. Шкварчук, Н.М. Влияние микроэлементов на биологически ценные и хозяйственно полезные признаки у растений / Н.М. Шкварчук, С.Е. Сапатый // Применение микроэлементов в сельском хозяйстве : Республиканский межведомственный сборник. – Киев: Наукова Думка, 1965. – С. 115-119.
301. Школьник, М.Я. Об антагонизме железа и меди / М.Я. Школьник, Н.А. Макарова // Доклады АН СССР. – 1950. – 70. – №1. – с. 121-124.
302. Школьник, М.Я. Микроэлементы и изучение сущности жизненных процессов / М.Я. Школьник // Труды Алтайского сельскохозяйственного института. Выпуск 9. Микроэлементы в сельском хозяйстве. – Барнаул, 1966. – С.5-29.
303. Школьник, М.Я. О специфическом и неспецифическом действии микроэлементов / М.Я. Школьник // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1963. – С. 34-44.
304. Щербаков, А.П. Явления физиологического антагонизма и синергизма магния, железа и микроэлементов в растениях гречихи / А.П. Щербаков // Известия АН СССР. – 1957. – №3. – С. 305-316.
305. Шпаар, Д. Кукуруза / Д. Шпаар, В. Шлапунов, А. Постников // Под общ. ред. В. А. Щербакова. – Минск: «ФУАинформ». – 1999. – 192 с.
306. Эффективность микроэлементов и ростовых веществ на сортоучастках / Под ред. Г.В. Плотниковой. – Москва: «Колос», 1967. – 120 с.
307. Юрин, В.М. Наноматериалы и растения: взгляд на проблему / В.М. Юрин, О.В. Молчан // Труды БГУ. – 2015. – Том 10. – Часть 1. – С. 9-21.
308. Юрина, Т.А. Об эффективности предпосевной обработки семян озимой пшеницы наночастицами металлов / Т.А. Юрина, Г.В. Дробин, О.А. Богословская и др. // Сельскохозяйственная биология. – 2021. – Т. 56. – № 1. – С. 135-145.

309. Ягодин, Б.А. Агрохимия / Б.А. Ягодин, Ю.П. Жуков, В.И. Кобзаренко // Под редакцией Б.А. Ягодина – М.: Колос, 2002. – 584 с.
310. Яковлева, В.В. Микроудобрения и их применение / В.В. Яковлева – М.: Сельхозгиз, 1960. – 48 с.
311. Яковлева, В.В. Микроудобрения / В.В. Яковлева, Т.А. Данилова – Москва: Россельхозиздат, 1965. – 46 с.
312. Ярошенко, Т.В. Влияние микроэлементов в последствии на некоторые биохимические процессы у ржи в связи с устойчивостью к стеблевой головне / Т.В. Ярошенко // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : Республиканский межведомственный сборник. – Выпуск 3. – Киев, 1967. – С.57-63.
313. Abid, J.P. Preparation of silver nanoparticles in solution from a silver salt by laser irradiation / J.P. Abid, A.W. Wark, P.F. Brevet and H.H. Girault // Chemical Communications. – 2002. – S. 792-793. DOI <https://doi.org/10.1039/B200272H>
314. Abdel-Azeem, E.A. Phytotoxicity of silver nanoparticles on Vicia faba seedlings. / E.A. Abdel-Azeem, B.A. Elsayed // New York Science Journal. – 2013. – №6. – S. 148-156.
315. Ai, J. Nanotoxicology and nanoparticle safety in biomedical designs / J. Ai, E. Biazar, M. Jafarpour, M. Montazeri et al. // International Journal of Nanomedicine. – 2011. – V. 6. – P. 1117-1127.
316. Aitken, R.J. Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends / R.J. Aitken, M.Q. Chaudhry, A.B.A. Boxall, M. Hull // Occupational Medicine. – 2006. – Vol. 56 – №5 – pp. 300–306. doi: 10.1093/occmed/kql051.
317. Alarifi, S. Oxidative stress contributes to cobalt oxide nanoparticles-induced cytotoxicity and DNA damage in human hepatocarcinoma cells / S. Alarifi, A. Daoud, A.O. Suliman // International Journal of Nanomedicine. – 2013. – Vol. 8 – P. 189–199.

318. Alexis, D.O. Nanotoxicology: characterizing the scientific literature, 2000–2007 / D.O. Alexis, M. Tyronne, C. Joseph et al. // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2009. – Vol. 11 – № 2 – pp. 251–257. DOI:10.1007/s11051-008-9579-5
319. Ali, M.A. Alleviation of nickel-induced stress in mungbean through application of gibberellic acid / M.A. Ali, H.N. Asghar, M.Y. Khan et al. // *International Journal of Agriculture And Biology*. – 2015. – №17 – pp. 990–994. doi: 10.17957/IJAB/15.0001
320. Al-Halafi, A.M. Nanocarriers of nanotechnology in retinal diseases / A.M. Al-Halafi // *Saudi Journal of Ophthalmology*. – 2014. – № 28(4) DOI:10.1016/j.sjopt.2014.02.009
321. Alidoust, D. Effect of gamma Fe₂O₃ nanoparticles on photosynthetic characteristic of soybean (*Glycine max* (L.) Merr.): foliar spray versus soil amendment / D. Alidoust, A. Isoda // *Acta Physiologiae Plantarum*. – 2013. – № 35(12) – pp. 3365–3375. doi:10.1007/s11738-013-1369-8
322. An, Y. Assessment of comparative toxicities of lead and copper using plant assay / Y. An // *Chemosphere*. – 2006. – Vol. 62 – № 8 – pp. 1359–1365. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.07.044.
323. Anna, M. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes – a review / M. Anna, G.N. Albert, I.K. Esko // *Journal of Physics*. - 2003. – Vol. 15 – № 42 – p. 3011 DOI:10.1088/0953-8984/15/42/003
324. Apel, K. Reactive oxygen species: metabolism, oxidative stress, and signal transduction / K. Apel, H. Hirt // *Annual Review of Plant Biology*. – 2004. – №55(1) – pp. 373–399. doi:10.1146/annurev. arplant.55.031903.141701
325. Approaches to safe nanotechnology. Managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials. // DHHS (NIOSH) publication – 2009. – №125. — 104 p.
326. Arambasic, M.B. Acute toxicity of heavy metals (copper, lead, zinc), phenol and sodium on *Allium cepa* L., *Lepidium sativum* L. and *Daphnia magna* St.: comparative investigations and the practical applications / M.B. Arambasic, G.

- Subakov // *Water Research*. – 1995. – Vol. 29 – №2 – pp. 497–503.
DOI:10.1016/0043-1354(94)00178-A
327. Arif, N. Influence of High and Low Levels of Plant-Beneficial Heavy Metal Ions on Plant Growth and Development / N. Arif, V. Yadav, S. Singh et al. // *Frontiers in Environmental Science* – 2016.
<https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00069>
328. Aslani, F. Effects of engineered nanomaterials on plants growth: An overview / F. Aslani, S. Bagheri, N.M. Julkapli et al. // *The Scientific World Journal*. – 2014. – 28 p. doi.org/10.1155/2014/641759
329. 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 Environ.* – 2009. – №32 – pp. 577-584.
330. Astruc, D. Electron-transfer processes in dendrimers and their implication in biology, catalysis, sensing and nanotechnology / D. Astruc // *Nature Chemistry*. – 2012. – Vol. 4 – № 4 – pp. 255-267. doi: 10.1038/nchem.1304.
331. Atha, D.H. Copper oxide nanoparticle mediated DNA damage in terrestrial plant models / D.H. Atha, H. Wang, E.J. Ptersen et al. // *Environmental Science and Technology*. – 2012. – №46. – pp. 1819-1827.
332. Auffan, M. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective / M. Auffan, J. Rose, J.Y. Bottero et al. // *Nature Nanotechnology*. – 2009. – №4(10) – pp. 634–641.
doi:10.1038/nnano.2009.242
333. Bagheri, S. Synthesis and characterization of anatase titanium dioxide nanoparticles using egg white solution via Sol-Gel method. / S. Bagheri, K. Shameli, S.B. Abd Hamid // *Journal of Chemistry*. – 2013. – Vol.6.
DOI:10.1155/2013/848205
334. Barrena, R. Evaluation of the ecotoxicity of modelnanoparticles / R. Barrena, E. Casals, J. Colon et al. // *Chemosphere*. – 2009. – №75(7) – pp. 850–857. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.01.078

335. Baruah, S. Nanotechnology applications in pollution sensing and degradation in agriculture: a review / S. Baruah, J. Dutta // *Environmental Chemistry Letters*. – 2009. – №7(3) – pp. 191-204. doi:10. 1007/s10311-009-0228-8
336. Baughman, R.H. Carbon nanotubes – the route toward applications / R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer // *Science*. – 2002. – Vol. 297 – № 5582 – pp. 787–792. doi: 10.1126/science.1060928.
337. Begum, P. Graphene phytotoxicity in the seedling stage of cabbage, tomato, red spinach, and lettuce / P. Begum, R. Ikhtiari, B. Fugetsu // *Carbon*. – 2011. – №49(12) – pp. 3907-3919. doi:10.1016/j.carbon.2011.05.029
338. Becana, M. Irondependent oxygen free radical generation in plants subjected to environmental stress: toxicity and antioxidant protection / M. Becana, J.F. Moran, I. Iturbe-Ormaetxe // *Plant and Soil*. – 1998. – Vol. 201 – №1 – pp.137–147. DOI:10.1023/A:1004375732137
339. Bergeson, L.L. Nanosilver: US EPA’s pesticide office considers how best to proceed / L.L. Bergeson // *Environmental Quality Management*. – 2010. – №19(3) – pp. 79–85. doi:10.1002/tqem.20255
340. Betzer, O. The effect of nanoparticle size on the ability to cross the blood–brain barrier: an in vivo study / O. Betzer, M. Shilo, R. OPOCHINSKY et al. // *Nanomedicine*. – 2017. – V. 12. – №13. – P. 1533-1546.
341. Birbaum, K. No evidence for cerium dioxide nanoparticle translocation in maize plants / K. Birbaum, R. Brogioli, M. Schellenberg et al. // *Environmental Science and Technology*. – 2010. – Vol.44 – №22 – pp. 8718–8723. doi: 10.1021/es101685f.
342. Blumberg, W.E. The Role of Copper in Galactose Oxidase / W.E. Blumberg, B.L. Horecker, F. Kelly Falkoz // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 1965. – Vol. 96. – p. 336.
343. Borm, P. Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials, Part V: Role of Dissolution in Biological Fate and Effects of Nanoscale Particles / P. Borm,

- F.C. Klaessig, T.D. Landry et al. // *Toxicological Sciences*. – 2006. – Vol. 90(1). – P. 23-32.
344. Bottini, M. Biomedical platforms based on composite nanomaterials and cellular lar toxicity / M. Bottini, A. Magrini // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2007. – №61. – pp. 95-98.
345. Bowen, H.J. *Environmental Chemistry of elements* / H.J. Bowen. - Academic press.: NY, 1979. – p. 333.
346. Bystrzejewska-Piotrowska G. Nanoparticles: their potential toxicity, waste and environmental management / G. Bystrzejewska-Piotrowska, J. Golimowski, P.L. Urban // *Waste Management*. – 2009. – Vol. 29. – № 9. – pp. 2587–2595. DOI: 10.1016/j.wasman.2009.04.001
347. Carpita, N. Determination of the pore-size of cell-walls of living plant-cells / N. Carpita, D. Sabularse, D. Montezinos et al. // *Science*. – 1979. – №205(4411) – pp. 1144–1147. doi:10.1126/science.205.4411.1144
348. Castiglione, M.R. The effects of nano-TiO₂ on seed germination, development and mitosis of root tip cells of *Vicia narbonensis* L. and *Zea mays* L. / M.R. Castiglione, L. Giorgetti, C. Geri, R. Cremonini // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2011. – Vol. 13. – №6. – pp. 2443–2449. DOI:10.1007/s11051-010-0135-8
349. Cedervall, T. Understanding the nanoparticle-protein corona using methods to quantify exchange rates and affinities of proteins for nanoparticles / T. Cedervall, I. Lynch, S. Lindman et al. // *Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.* – 2007. – V. 104. – pp. 2050-2055.
350. Chandra, R. Accumulation and distribution of toxic metals in wheat (*Triticum aestivum* L.) and Indian mustard (*Brassica campestris* L.) irrigated with distillery and tannery effluents / R. Chandra, R.N. Bharagava, S. Yadav, D. Mohan // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol.162. – №2-3 – pp. 1514–1521. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.040.

351. Chekin, F. Synthesis of Pt doped TiO₂ nanoparticles: characterization and application for electrocatalytic oxidation of l-methionine / F. Chekin, S. Bagheri, S.B. Abd Hamid // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – Vol. 177 – pp. 898–903. DOI:10.1016/j.snb.2012.12.002
352. Chekin, F. Electrochemistry and electrocatalysis of cobalt(II) immobilized onto gelassisted synthesized zinc oxide nanoparticle-multi wall carbon nanotube-polycaprolactone composite film: application to determination of glucose / F. Chekin, S. Bagheri, S.B. Abd Hamid // *Analytical Methods*. – 2012. – Vol. 4 – № 8 – pp. 2423-2428. DOI:10.1039/C2AY25251A
353. Chengcai, L. The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles / L. Chengcai, Z. Yuhong, Z. Xiaowei et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 288 – Issue 2. – pp. 444-448 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.005>
354. Chen, X. Clathrin-mediated endocytosis: The gateway into plant cells / X. Chen, N.G. Irani, J. Friml // *Current Opinion in Plant Biology*. – 2011. – №14 – pp. 674–682.
355. Cho, W.S. Zeta potential and solubility to toxic ions as mechanisms of lung inflammation caused by metal/metal oxide nanoparticles / W.S. Cho, R. Duffin, F. Thielbeer et al. // *Toxicological Sciences*. – 2012. – V. 126(2). – pp. 469-477.
356. Chung, Young-Min. Dendrimer-templated Ag-Pd bimetallic nanoparticles / Chung Young-Min, Rhee Hyun Ku. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – Volume 271. – Issue 1. – pp. 131-135.
357. Cifuentes, Z. Absorption 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 et al. // *Journal of Nanobiotechnology* – 2010. – №8(26) – pp. 1–8. doi:10.1186/1477-3155-8-26
358. Colvin, V. The Potential Environmental Impact of Engineered Nanoparticles / V. Colvin // *Nature Biotechnology*. – 2003. – Vol. 21(10). – pp. 1166-1170.

359. Dutschk, V. Smart and green interfaces: from single bubbles/drops to industrial environmental and biomedical applications / V. Dutschk, T. Karapantsios, L. Liggieri et al. // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2014. – Vol. 209. – pp. 109–126. doi: 10.1016/j.cis.2014.02.020.
360. Dekock P.C. Heavy Metal Toxicity and Iron Chlorosis / Dekock P.C. // *Annals of Botany*. – 1956. – Volume 20. – Issue 1 – P. 133–141, <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.aob.a083508>
361. De la Rosa, G. Toxicity and biotransformation of ZnO nanoparticles in the desert plants *Prosopis juliflora-velutina*, *Salsola tragus* and *Parkinsonia florida* / G. De la Rosa, M.L. Lopez-Moreno, J. Hernandez-Viescaz // *International Journal of Nanotechnology*. – 2011. – №8. – pp. 492–506.
362. Deng, Y-q. Interaction between engineered nanomaterials and agricultural crops: implications for food safety / Y-q. Deng, J.C. White, B-Sh. Xing // *Applied Physics & Engineering*. – 2014. – №15 (8) – pp. 552-572 doi:10.1631/jzus.A1400165
363. Diao, M. Use of zero-valent iron nanoparticles in inactivating microbes / M. Diao, M. Yao // *Water Research*. – 2009. – Vol. 43. – № 20 – pp. 5243–5251. doi: 10.1016/j.watres.2009.08.051.
364. Dietz, K.J. Plant nanotoxicology / K.J. Dietz, S. Herth // *Trends Plant Science*. – 2011. – №16. – pp. 582–589.
365. Dimkpa, C.O. Fate of CuO and ZnO nano- and microparticles in the plant environment / C.O. Dimkpa, D.E. Latta, J.E. McLean et al. // *Environmental Science & Technology*. – 2013. – 47(9) – pp. 4734–4742. doi:10.1021/es304736y
366. 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 et al. // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2012. – №14(9). – pp. 1125. doi:10.1007/s11051-012-1125-9

367. Dockery, D.W. An Association between Air Pollution and United States Cities / D.W. Dockery, X.P. Xu, J.D. Spengler // *New England Journal of Medicine*. – 1993. – T. 329 – pp. 1753-1759.
368. Donaldson, K. Current hypotheses on the mechanisms of toxicity of ultrafine particles / K. Donaldson, V. Stone // *Annali dell'Istituto Superiore di Sanita* – 2003. – № 39 (3). – pp. 405-410.
369. Du, W. TiO₂ and ZnO nanoparticles negatively affect wheat growth and soil enzyme activities in agricultural soil / W. Du, Y. Sun, R. Ji et al. // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2011. – №13. – pp. 822–828.
370. Dutschk, V. Smart and green interfaces: from single bubbles/drops to industrial environmental and biomedical applications / V. Dutschk, T. Karapantsios, L. Liggieri et al. // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2014. – Vol. 209. – pp. 109–126. doi: 10.1016/j.cis.2014.02.020.
371. Dutta, D. Adsorbed proteins influence biological activity and molecular targets getting of nanomaterials / D. Dutta, S.K. Sundaram, J.G. Teeguarden, B.J. Riley // *Toxicological Sciences*. – 2007. – №100 (1). – pp. 303-315.
372. Eichert, T. Size exclusion limits and lateral heterogeneity of the stomatal foliar uptake pathway for aqueous solutes and water-suspended nanoparticles / T. Eichert, A. Kurtz, U. Steiner, H.E. Goldbach // *Physiologia Plantarum*. – 2008. – №134. – pp. 151-160. doi:10.1111/j.1399-3054.2008.01135.x
373. Eichert, T. Equivalent pore radii of hydrophilic foliar uptake routes in stomatous and astomatous leaf surface—Further evidence for a stomatal pathway / T. Eichert, H.E. Goldbach // *Physiologia Plantarum*. – 2008. – №132. – pp. 491–502.
374. El-Ansary, A. On the Toxicity of Therapeutically Used Nanoparticles: An Overview / A. El-Ansary, S. Al-Daihan // *Journal of Toxicology*. – 2009. – Volume 5. – 9 p. doi:10.1155/2009/754810
375. 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-Temseh, E.J. Joneer // *Environmental Toxicology*. – 2012. – №27(1). – pp. 42–49. doi:10.1002/tox.20610
376. Elder, A.C.P. *The Toxicology of Nanomaterials* / A.C.P. Elder // Univ. of Rochester, 2007. – 37 p.
377. Elder, A. Translocation of inhaled ultrafine manganese oxide particles to the central nervous system / A. Elder, R. Gelein, V. Silva et al. // *Environ. Health Perspect.* – 2006. – V. 114(8). – pp. 1172-1178.
378. Evans, H.J. *Studies on Cytochrome Reductase in Higher Plants* / H.J. Evans // *Plant Physiology*. – 1955. – №30(5). – S. 437-444. doi: 10.1104/pp.30.5.437
379. Fabrega, J. Interactions of Silver Nanoparticles with *Pseudomonas putida* Biofilms / J. Fabrega, J.C. Renshaw, J.R. Lead // *Environmental Science and Technology*. – 2009. – V. 43. – P. 9004-9009.
380. Fadeel, B. There's plenty of room at the forum: potential risks and safety assessment of engineered nanomaterials / B. Fadeel, V. Kagan, H. Krug et al. // *Nanotoxicology*. – 2007. – №1(2). – pp. 73–84. doi:10.1080/17435390701565578
381. Fard, J.K. A Review of Molecular Mechanisms Involved in Toxicity of Nanoparticles / J.K. Fard, S. Jafari, M.A. Eghbal // *Advanced Pharmaceutical Bulletin*. – 2015. – V. 5(4). – P. 447-454.
382. Feizi, H. Impact of bulk and nanosized titaniumdioxide (TiO₂) on wheat seed germination and seedling growth / H. Feizi, P. Rezvani Moghaddam, N. Shahtahmassebi, A. Fotovat // *Biological Trace Element Research*. – 2012. – Vol. 146. – №1. – pp. 101–106, DOI:10.1007/s12011-011-9222-7
383. Feizi, H. Phytotoxicity and stimulatory impacts of nanosized and bulk titanium dioxide on fennel (*Foeniculum vulgare* Mill) / H. Feizi, M. Kamali, L. Jafari, P. Rezvani Moghaddam // *Chemosphere*. – 2013. – Vol. 91, – №4. – pp. 506–511. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.12.012

384. Feng, X. Central nervous system toxicity of metallic nanoparticles / X. Feng, A. Chen, Y. Zhang et al. // *International Journal of Nanomedicine*. – 2015. – V. 10. – № 1. – P. 4321-4340.
385. Feizi, H. Impact of bulk and nanosized titanium dioxide (TiO₂) on wheat seed germination and seedling growth / H. Feizi, P.R. Moghaddam, N. Shahtahmassebi et al. // *Biological Trace Element Research*. – 2012. – №146(1) – pp. 101–106. doi:10.1007/s12011-011-9222-7
386. Fischer, H.C. Nanotoxicity: the growing need for in vivo study / H.C. Fischer, W.C. Chan // *Current opinion in biotechnology*. – 2007. – №18 (6). – P. 565-571
387. Fiskesjo, G. Allium Test I: A 2-3 day plant test for toxicity assessment by measuring the mean root growth of onions (*Allium cepa* L.) / G. Fiskesjo // *Environmental Toxicology and Water Quality*. – 1993. – Vol. 8 – №4 – pp. 461–470. DOI:10.1111/J.1601-5223.1985.TB00471.X
388. Fleischer, A. The pore size of non-Graminaceous plant cell walls is rapidly decreased by borate ester cross-linking of the pectic polysaccharide rhamnogalacturonan II / A. Fleischer, M.A. O'Neill, R. Ehwald // *Plant Physiology*. – 1999. – №121. – P.829-838.
389. Fleischer, C.C. Nanoparticle-Cell Interactions: Molecular Structure of the Protein Corona and Cellular Outcomes / C.C. Fleischer, C.K. Payne // *Accounts of Chemical Research*/ – 2014. – V. 47. – P. 2651-2659.
390. Foltete, A.S. Environmental impact of sunscreen nanomaterials: ecotoxicity and genotoxicity of altered TiO₂ nanocomposites on *Vicia faba* / A.S. Foltete, J.F. Masfaraud, E. Bigorgne et al. // *Environmental Pollution*. – 2011. – №159(10). – P. 2515-2522. doi:10.1016/j.envpol.2011.06.020
391. Foy, C.D. The physiology and metal toxicity in plants / C.D. Foy, R.L. Chaney, M.C. White. - *Annu. Rev.: Physiology*, 1978. - p. 154.
392. Franke, M.E. Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: Does the nanoscale matter? / M.E. Franke, T.J. Koplín, U. Simon // *Small*. – 2006. – Vol. 2 – № 1 – pp. 36–50. DOI: 10.1002/small.200500261

393. Fröhlich, E.E. Cytotoxicity of Nanoparticles Contained in Food on Intestinal Cells and the Gut Microbiota / E.E. Fröhlich, E. Fröhlich // International Journal of Molecular Sciences. – 2016. – V. 17(4). – P. 509.
394. Gajewska, E. Differential effect of equal copper, cadmium and nickel concentration on biochemical reactions in wheat seedlings / E. Gajewska, M. Sklodowska // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2010. – №73(5). – P. 996-1003. doi:10.1016/j.ecoenv.2010.02.013
395. Gao, Y. Cerium oxide nanoparticles in cancer / Y. Gao, K. Chen, J. Ma, F. Gao // OncoTargets Ther. – 2014. – №7. – P. 835-840.
396. Gardea-Torresdey, J.L. Reduction and accumulation of gold (III) by *Medicago sativa* alfalfa biomass: X-ray absorption spectroscopy, pH, and temperature dependence / J.L. Gardea-Torresdey, K.J. Tiemann, G. Gamez et al. // Environmental Science & Technology. – 2000. – №34(20). – P.4392–4396. doi:10.1021/es991325m
397. Gardea-Torresdey, J.L. Alfalfa sprouts: a natural source for the synthesis of silver nanoparticles / J.L. Gardea-Torresdey, E. Gomez, J.R. Peralta-Videa et al. // Langmuir. – 2003. – №19(4) – P.1357-1361. doi:10.1021/la020835i
398. Geremias, R. Bioaccumulation and toxic effects of copper in common onion *Allium cepa* L. / R. Geremias, D. Fattorini, V.T.D. Favere, R.C. Pedrosa // Chemistry and Ecology. – 2010. – Vol.26. – №1. – pp. 19–26. DOI:10.1080/02757540903468144
399. Ghafariyan, M.H. Effects of magnetite nanoparticles on soybean chlorophyll / M.H. Ghafariyan, M.J. Malakouti, M.R. Dadpour et al. // Environmental Science & Technology – 2013. – №47(18). – P.10645-10652. doi:10.1021/es402249b
400. Gheibi, M.N. Effect of various nickel levels on growth and chlorophyll content of corn plants supplied with urea and ammonium nitrate / M.N. Gheibi, B. Kholdebarin, M.J. Malakouti et al. // Journal of Food Agriculture and Environment – 2011. – №9(1). – P.583-587

401. 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. – №186(1). – P. 952–955. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.018
402. Ghormade, V. Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants / V. Ghormade, M.V. Deshpande, K.M. Paknikar // *Biotechnology Advances*. – 2011. – Vol. 29. – №6. – pp. 792–803. doi: 10.1016/j.biotechadv.2011.06.007.
403. Ghosh, M. Genotoxicity of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles at two trophic levels: Plant and human lymphocytes / M. Ghosh, M. Bandyopadhyay, A. Mukherjee // *Chemosphere*. – 2010. – №81. – P. 1253–1262.
404. 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. – №48(12). – P. 909-930. doi:10.1016/j.plaphy.2010.08.016
405. Gillham, R.W. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron / R.W. Gillham, S.F. O'Hannesin // *Ground Water*. – 1994. – №32. – P. 958-967. DOI:10.1111/J.1745-6584.1994.TB00935.X
406. Global nanomaterials market research report 2022(status and outlook). SKU ID : BOS-21187298. Publishing Date : 29-Jun-2022. No. of pages : 134.
407. Gonzalez-Melendi, P. Nanoparticles as smart treatment-delivery systems in plants: assessment of different techniques of microscopy for their visualization in plant tissues / P. Gonzalez-Melendi, R. Fernandez-Pacheco, M.J. Coronado et al. // *Annals of Botany*. – 2008. – №101(1). – P.187–195. doi:10.1093/aob/mcm283
408. Greipsson, A.S. Amelioration of copper and nickel toxicity by iron plaque on roots of rice (*Oryza sativa*) / A.S. Greipsson, A. Crowder // *Canadian Journal of Botany*. – 1992. – Vol. 70 – №4. – pp. 1-10.
409. Grieger, K.D. The known unknowns of nanomaterials: describing and characterizing uncertainty within environmental, health and safety risks / K.D.

- Grieger, S.F. Hansen, A. Baun // *Nanotoxicology*. – 2009. – Vol. 3. – № 3. – pp. 222–233. doi.org/10.1080/17435390902944069
410. Gu, N. A New Transcriptional Effect Level Index (TELI) for Toxicogenomicsbased Toxicity Assessment / N. Gu, A.Z. Gu // *Environmental Science and Technology*. – 2011. – V. 45. – P. 5410-5417.
411. Handy, R.D. Ecotoxicity test methods for engineered nanomaterials: Practical experiences and recommendations from the bench / R.D. Handy, G. Cornelis, T.F. Fernandes et al. // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2012. DOI:10.1002/etc.706
412. Hassan, F. Comparative effects of nanosized and bulk titanium dioxide concentrations on medicinal plant salvia officinalis L. / F. Hassan, A. Shahram, A. Farzin, J.P. Saeed // *Annual Review & Research in Biology*. – 2013. – Vol. 3 – № 4. – pp. 814–824. <https://journalarrb.com/index.php/ARRB/article/view/24904>
413. Hasselov, M. Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles / M. Hasselov, J.W. Readman, J.F. Ranville, K. Tiede // *Ecotoxicology*. – 2008. – №17(5). – P. 344-361. doi:10.1007/s10646-008-0225-x
414. Hauck, T.S. Assessing the effect of surface chemistry on gold nanorod uptake, toxicity, and gene expression in mammalian cells / T.S. Hauck, A.A. Ghazani, W.C.W. Chan // *Small*. – 2008. – Vol.4. – №1. – pp. 153-159. doi: 10.1002/small.200700217.
415. Herlekar, M. Plant-mediated green synthesis of iron nanoparticles / M. Herlekar, S. Barve, R. Kumar // *Journal of Nanoparticles*. – Volume 2014. – Article ID 140614. – 9 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/140614>
416. Hernandez-Viezcas, J.A. In situsynchrotron 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 et al. // *ACS Nano*. – 2013. – №7(2). – pp. 1415–1423. doi:10.1021/nn305196q

417. Hartley, W. Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake / W. Hartley, N.W. Lepp // *Science of the Total Environment*. – 2008. – Vol. 390. – №1. – pp. 35-44. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.09.021.
418. Hewitt, E.J. The role of the mineral elements in plant nutrition / E.J. Hewitt // *Annual Review of Plant Physiology*. – 1951. – Vol.2. – S. 25-52. Doi.org/10.1146/annurev.pp.02.060151.000325
419. Nitani, H. Sonochemically synthesized core-shell structured Au–Pd nanoparticles supported on α -Fe₂O₃ particles / H. Nitani, M. Yuya, T. Ono et al. // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2006. – №8. – pp. 951-958. DOI 10.1007/s11051-005-9048-3
420. Hjorth, R. What can nanosafety learn from drug development? The feasibility of “safety by design” / R. Hjorth, L. van Hove, F. Wickson // *Nanotoxicology*. – 2017. – V. 11 – №3 – P. 305-312.
421. Hoet, P.M. Nanoparticles – known and unknown health risks / P.M. Hoet, I. Bruske Hohlfeld, O.V. Salata // *Journal of Nanobiotechnology*. – 2004. – №2. – pp. 12 -18.
422. Holsapple, M.P. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, part II: toxicological and safety evaluation of nanomaterials, current challenges and data needs / M.P. Holsapple, W.H. Farland, T.D. Landry et al. // *Toxicological Sciences*. – 2005. – Vol. 88. – №1. – pp. 12-17. DOI: 10.1093/toxsci/kfi293
423. Hong, J. Evidence of translocation and physiological impacts of foliar applied CeO₂ nanoparticles on Cucumber (*Cucumis sativus*) plants / J. Hong, J.R. Peralta-Videa, C. Rico // *Environmental Science and Technology*. – 2014. – №48. – pp.4376–4385.
424. Hong, F. Effect of nano-TiO₂ on photochemical reaction of chloroplast of spinach / F. Hong, J. Zhou, C. Liu et al. // *Biological Trace Element Research*. – 2005. – №105. – pp.1-3.

425. Hu, C. Ecotoxicity of silver nanoparticles on earthworm *Eisenia fetida*: responses of the antioxidant system, acid phosphatase and ATPase / C. Hu, M. Li, W. Wang, Y. Cui et al. // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2012. – V. 94. – pp. 732-741.
426. Hunter, J.G. Trace element toxicities in oat plants / J.G. Hunter, O. Vergnano. // *Annals of Applied Biology*. – 1953. – Vol. 40. - №4. – pp. 761-777. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.1953.tb01113.x>
427. Husen, A. Phytosynthesis of nanoparticles: Concept, controversy and application / A. Husen, K.S. Siddiqi // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – №9. – pp. 229–252.
428. Igor, L. A decision-directed approach for prioritizing research into the impact of nanomaterials on the environment and human health / L. Igor, E.B. Matthew, J.C. Laure et al. // *Nature Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 6. – №12. – pp. 784–787. DOI: 10.1038/nnano.2011.163
429. Ioannis, A.K. Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials / A.K. Ioannis, I.Z. Anastasios // *Water Research*. – 2002. – Vol. 36. – № 20. – pp. 5141– 5155. doi: 10.1016/s0043-1354(02)00236-1.M
430. John, A.R. The iron and molybdenum use efficiencies of plant growth with different energy, carbon and nitrogen sources / A.R. John // *New Phytologist*. – 1988. – Vol. 109. – № 3. – pp. 279–287. DOI:10.1111/J.1469-8137.1988.TB04196.X
431. Jones, C.F. In vitro assessments of nanomaterial toxicity / C.F. Jones, D.W. Grainger // *Advanced Drug Delivery Reviews* – 2009. – V. 61. – pp. 438-456. doi: 10.1016/j.addr.2009.03.005.
432. Juganson, K. NanoE-Tox: new and in-depth database concerning ecotoxicity of nanomaterials / K. Juganson, A. Ivask, I. Blinova et al. // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2015. – V. 6. – P. 1788-1804. doi: 10.3762/bjnano.6.183.

433. Judy, J.D. Evidence for biomagnification of gold nanoparticles within a terrestrial food chain / J.D. Judy, J.M. Unrine, P.M. Bertsch // *Environmental Science & Technology*. – 2011. – №45(2) – pp. 776–781. doi:10.1021/es103031a
434. Kabanov, A.V. Polymer genomics: an insight into pharmacology and toxicology of nanomedicines / A.V. Kabanov // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2006. – №58(15). – pp. 1597-1621.
435. Kagan, V.E. Nanomedicine and nanotoxicology: two sides of the same coin / V.E. Kagan, H. Bayir, A.A. Shvedova // *Nanomedicine: nanotechnology, biology and medicine*. – 2005. – №1. – pp. 313-316.
436. Kah, M. Nanopesticides: state of knowledge, environmental fate, and exposure modeling / M. Kah, S. Beulke, K. Tiede, T. Hofmann // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2013. – №43(16) – pp.1823-1867. doi:10. 1080/10643389.2012.671750
437. Kazemzadeh, S.M. The effect of microwave irradiation time on appearance properties of silver nanoparticles / S.M. Kazemzadeh, A. Hassanjani-Roshan, M.R. Vaezi, A. Shokuhfar // *Transactions of The Indian Institute of Metals*. – 2011. – Vol. 64. – Issue 3. – pp. 261-264.
438. Keltjens, W.G. Phytochelatins as biomarkers for heavy metal stress in maize (*Zea mays* L.) and wheat (*Triticum aestivum* L.): combined effects of copper and cadmium / W.G. Keltjens, M.L. Van Beusichem // *Plant and Soil*. – 1998. – Vol. 203. – №1. – pp. 119–126. DOI:10.1023/A:1004373700581
439. Kerstiens, G. Water transport in plant cuticles / G. Kerstiens // *Journal of Experimental Botany*. – 2006. – №57. – pp. 2493–2499. doi: 10.1093/jxb/erl017
440. Khan, M.R. Effect of varying concentration of nickel and cobalt on the plant growth and yield of chickpea / M.R. Khan, M.M. Khan // *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. – 2010. – №4. – pp. 1036–1046.
441. Klancnik, K. Use of a modified *Allium* test with nanoTiO₂ / K. Klancnik, D. Drobne, J. Valant, J.D. Koce // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2011. – №74(1). – pp.85-92. doi:10.1016/j.ecoenv.2010.09.001

442. Kolmakov, A. Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures / A. Kolmakov, M. Moskovits // *Annual Review of Materials Research*. – 2004. – Vol. 34. – pp. 151–180. DOI:10.1146/annurev.matsci.34.040203.112141
443. Kong, X. Selective removal of heavy metal ions from aqueous solutions with surface functionalized silica nanoparticles by different functional groups / X. Kong, B. Yang, H. Xiong et al. // *Journal of Central South University*. – 2014. – №21. – P. 3575–3579.
444. Kunhikrishnan, A. Sources, distribution, environmental fate, and ecological effects of nanomaterials in wastewater streams / A. Kunhikrishnan, H.K. Shon, N.S. Bolan et al. // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2015. – V. 45. – P. 277-318
445. Kouhi, S.M. Comparative phytotoxicity of ZnO nanoparticles, ZnO microparticles, and Zn²⁺ on rapeseed (*Brassica napus* L.): Investigating a wide range of concentrations / S.M. Kouhi, M. Lahouti, A. Ganjeali, M.H. Entezari // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2014. – №96. – P. 861–868.
446. Kumar, D. Qualitative toxicity assessment of silver nanoparticles on the fresh water bacterial isolates and consortium at low level of exposure concentration / D. Kumar, J. Kumar, S. Pakrashi et al. // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2014. – V. 108. – P. 152-160. doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.05.033
447. Kumari, M. Genotoxicity of silver nanoparticles in *Allium cepa* / M. Kumari, A. Mukherjee, N. Chandrasekaran // *Science of the Total Environment*. – 2009. – №407. – pp. 5243–5246.
448. Kumari, A. Nanotechnology in agri-food sector / Kumari A., Yadav S.K. // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. – 2014. – №54(8). – pp. 975-984. doi:10.1080/10408398.2011.621095
449. Kuppusamy, P. Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications – An updated

- report / P. Kuppusamy, M.M. Yusoff, N. Govindan // Saudi Pharmaceutical Journal. – 2015. – №1(4). DOI:10.1016/j.jsps.2014.11.013.
450. Laanbroek, H.J. Bacterial cycling of minerals that affect plant growth in waterlogged soils: a review / H.J. Laanbroek // Aquatic Botany. – 1990. – Vol. 38. – №1. – pp. 109–125, DOI: 10.1016/0304-3770(90)90101-P.
451. Lang, X. Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors / X. Lang, A. Hirata, T. Fujita, M. Chen // Nature Nanotechnology. – 2011. – Vol. 6. – № 4. – pp. 232–236, doi: 10.1038/nnano.2011.13.
452. 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 et al. // Journal of Hazardous Materials. – 2014. – №261. – pp. 98–106. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.10.053
453. Larue, C. Comparative uptake and impact of TiO₂ nanoparticles in wheat and rapeseed / C. Larue, G. Veronesi, A.M. Flank et al. // Journal of Toxicology and Environmental Health A – 2012. – №75. – pp. 722–734.
454. 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 et al. // Science of The Total Environment. – 2012. – №431. – pp. 197–208. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.04.073.
455. Lee, D. Contrasting effects of chloride on the toxicity of silver to two green algae, *Pseudokirchneriella subcapitata* and *Chlamydomonas reinhardtii* / D. Lee, C. Fortin, P.G.C. Campbell // Aquatic Toxicology. – 2005. – Vol. 75. – № 2. – pp. 127–135, doi: 10.1016/j.aquatox.2005.06.011.
456. Lee, W. 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. Lee, Y. An, H. Yoon, H. Kweon // Environmental Toxicology and Chemistry. – 2008. – Vol. 27. – №9. – pp. 1915–1921. doi: 10.1897/07-481.1.

457. Leiter, P.E.C. Hazard effects of nanoparticles in central nervous system: Searching for biocompatible nanomaterials for drug delivery / P.E.C. Leiter, M.R. Pereira, J.M. Granjeiro // *Toxicology In Vitro*. – 2015. – Vol. 29. – No. 7. – P. 1653-1660.
458. Li, N. Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage / N. Li, C. Sioutas, A. Cho et al. // *Environmental Health Perspectives*. – 2003. – Vol.111. – pp. 455-460.
459. Li, Y. Surface-coating-dependent dissolution, aggregation, and reactive oxygen species (ros) generation of silver nanoparticles under different irradiation conditions / Y. Li, W. Zhang, J. Niu, Y. Chen // *Environmental Science and Technology*. – 2013. – V. 47(18). – pp. 10293-10301.
460. Li, Y. Computational investigation of interaction between nanoparticles and membranes: hydrophobic/hydrophilic effect / Y. Li, X. Chen, N. Gu // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2008. – №112(51). – pp. 16647-16653. doi:10.1021/jp8051906
461. Lin, D.H. Root uptake and phytotoxicity of ZnO nanoparticles / D.H. Lin, B.S. Xing // *Environmental Science & Technology*. – 2008. – №42(15). – pp.5580-5585. doi:10.1021/es800422x
462. Lin, D.H. Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth / D.H. Lin, B.S. Xing // *Environmental Pollution*. – 2007. – №150(2). – pp. 243-250. doi:10.1016/j.envpol.2007.01.016
463. Lin, S.J. Uptake, translocation, and transmission of carbon nanomaterials in rice plants / S.J. Lin, J. Reppert, Q. Hu et al. // *Small*. – 2009. – №5(10). – pp. 1128–1132. doi:10.1002/smll.200801556
464. Liu, W.J. Arsenic sequestration in iron plaque, its accumulation and speciation in mature rice plants (*Oryza Sativa L.*) / W.J. Liu, Y.G. Zhu, Y. Hu et al. // *Environmental Science and Technology*, – 2006. – Vol. 40. – №18. – pp. 5730-5736, doi: 10.1021/es060800v

465. Ljubimova, J.Y. Biocompatible nanoparticles: the next generation of breast cancer treatment? / J.Y. Ljubimova, E. Holler // *Nanomedicine*. – 2012. – Vol. 7. – № 10. – pp. 1467–1470, doi: 10.2217/nmm.12.115.
466. Lombardi, L. Copper toxicity in *Prunus cerasifera*: growth and antioxidant enzymes responses of in vitro grown plants / L. Lombardi, L. Sebastiani // *Plant Science*. – 2005. – Vol. 168. – № 3. – pp. 797-802. DOI:10.1016/J.PLANTSCI.2004.10.012
467. Lombi, E. Evidence for effects of manufactured nanomaterials on crops is inconclusive / E. Lombi, B. Nowack, A. Baun, S.P. McGrath // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2012. – Vol. 109. – № 49. – doi: 10.1073/pnas.1214934109.
468. Loneragan, J.F. Distribution and movement of copper in plants / J. F. Loneragan, A.D. Robson, R. D. Graham // *Copper in soils and Plants*. – NY.: eds. Academic Press, 1981. – p. 165.
469. Long, S.P. Can improvement in photosynthesis increase crop yields? / S.P. Long, X.G. Zhu, S.L. Naidu et al. // *Plant, Cell & Environment*. – 2006. – 29(3). – pp.315–330. doi:10.1111/j.1365-3040.2005.01493.x
470. Lopez-Moreno, M.L. Evidence of the differential biotransformation and genotoxicity of ZnO and CeO₂ nanoparticles on soybean (*Glycine max*) plants / M.L. Lopez-Moreno, G. De La Rosa, J.A. Hernandez-Viezcas et al. // *Environmental Science & Technology*. – 2010. – 44(19). – pp.7315-7320. doi:10.1021/es903891g
471. Lopez-Moreno, M.L. X-ray absorption spectroscopy (XAS) corroboration of the uptake and storage of CeO₂ nanoparticles and assessment of their differential toxicity in four edible plant species / M.L. Lopez-Moreno, G. De La Rosa, J.A. Hernandez-Viezcas et al. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2010. – №58(6). – pp. 3689-3693. doi:10.1021/jf904472e
472. Luna-Velasco, A. Inorganic nanoparticles enhance the production of reactive oxygen species (ros) during the autoxidation of L-3,4-dihydroxyphenylalanine (L-

- dopa) / A. Luna-Velasco, J.A. Field, A. Cobo-Curiel, R. Sierra-Alvarez // *Chemosphere*. – 2011. – V. 85(1). – pp. 19-25.
473. Lynch, I. The nanoparticle protein complex as a biological entity; a complex fluids surface science challenge for the 21 st century / I. Lynch, T.Cedervall, M. // *Lundqvist Colloid Interface Sci.* – 2007. – №31. – pp. 167-174.
474. Ma, Y. Roles of plant soluble sugars and their responses to plant cold stress / Y. Ma, Y. Zhang, J. Lu, H. Shao // *African Journal of Biotechnology*. – 2009. – Vol. 8 (10). – pp. 2004-2010.
475. Ma, Y. Effects of rare earth oxide nanoparticles on root elongation of plants / Y. Ma, L. Kuang, X. He et al. // *Chemosphere*. – 2010. – Vol. 78. – № 3. – pp. 273-279, doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.10.050.
476. Macken, A. Effects of salinity on the toxicity of ionic silver and Ag-PVP nanoparticles to *Tisbe battagliai* and *Ceramecium tenuicorne* / A. Macken, H.J. Byrne, K.V. Thomas // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2012. – V. 86. – pp. 101-110.
477. Mahmoudi, M. Protein-Nanoparticle Interactions: Opportunities and Challenges / M. Mahmoudi, I. Lynch, M.R. Ejtehadi // *Chemical Reviews*. – 2011. – V. 111. – pp. 5610-5637.
478. Mao, B.-H. Mechanisms of silver nanoparticle-induced toxicity and important role of autophagy / B.-H. Mao, J.-C. Tsai, C.-W. Chen et al. // *Nanotoxicology*. – 2017. – V. 10. – № 8. – pp. 1021-1040.
479. Maynard, A.D. Assessing exposure to airborne nanomaterials: Current abilities and future requirements / A.D. Maynard, R.J. Aitken // *Nanotoxicology*. – 2007. – V.1. – №1. – pp.26-41. DOI: 10.1080/17435390701314720.
480. Miralles, P. Toxicity, uptake, and translocation of engineered nanomaterials in vascular plants / P. Miralles, T.L. Church, A.T. Harris // *Environmental Science and Technology*. – 2012. – №46. – pp. 9224-9239.

481. Mittler, R. Oxidative stress, antioxidants and stress tolerance / R. Mittler // Trends in Plant Science. – 2002. – №7(9). – pp.405-410. doi:10.1016/S1360-1385(02)02312-9
482. Mocquot, B. Copper toxicity in young maize (*Zea mays* L.) plants: effects on growth, mineral and chlorophyll contents, and enzyme activities / B. Mocquot, J. Vangronsveld, H. Clijsters, M. Mench // Plant and Soil. – 1996. – Vol. 182. – № 2. – pp. 287-300. DOI:10.1007/BF00029060
483. Monopoli, M.P. Physical-chemical aspects of protein corona: relevance to in vitro and in vivo biological impacts of nanoparticles / M.P. Monopoli, D. Walczyk, A. Campbell et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – V. 133. – P. 2525-2534.
484. Monteiro-Riviere, N.A. Nanotoxicology: Characterization, Dosing and Health Effects / N.A. Monteiro-Riviere, C.L. Tran – Informa Healthcare, 2007. – 392p. DOI:10.3109/9781420045154
485. Morgan, D.L. NTP Toxicity Study Report on the atmospheric characterization, particle size, chemical composition, and workplace exposure assessment of cellulose insulation ((CELLULOSE INS) / D.L. Morgan // Toxic Rep Ser. – 2006. – №74. – pp.1-62. PMID: 16686422
486. Morozov, V.N. Ballistic Penetration of Highly Charged Nanoaerosol Particles through a Lipid Monolayer / V.N. Morozov, Y.M. Shlyapnikov, I.L. Kanev, E.A. Shlyapnikova // Langmuir. – 2017. – V.33 (32). – pp. 7829-7837.
487. Hassan, M.A. Cold Stress in Wheat: Plant Acclimation Responses and Management Strategies / M.A. Hassan, C. Xiang, M. Farooq et al. // Frontiers in Plant Science. – 2021. – №12. – pp. 676-884. doi: 10.3389/fpls.2021.676884
488. Munzuroglu, O. Effects of metals on seed germination, root elongation, and coleoptile and hypocotyl growth in *Triticum aestivum* and *Cucumis sativus* / O. Munzuroglu, H. Geckil // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. – 2002. – Vol. 43. – № 2. – pp. 203-213, doi: 10.1007/s00244-002-1116-4.

489. Nadiminti, P.P. Nanostructured liquid crystalline particles as an alternative delivery vehicle for plant agrochemicals / P.P. Nadiminti, Y.D. Dong, C. Sayer et al. // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2013. – Vol. 5. – № 5. – pp. 1818–1826. DOI: 10.1021/am303208t
490. Nair, R. Effect of carbon nanomaterials on the germination and growth of rice plants / R. Nair, M.S. Mohamed, W. Gao et al. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2012. – Vol. 12. – №3. – pp. 2212-2220. doi: 10.1166/jnn.2012.5775.
491. Nazarova, A.A. Morpho-physiological and productive indicators of oat under the influence of nanopowders of cobalt and copper trace elements / A.A. Nazarova // E3S Web of Conferences 222. – 02016 (2020). – DAIC 2020. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202022202016>.
492. Nazarova, A.A. Effect of iron nanopowder on the physiological resistance of winter wheat to low temperatures / A.A. Nazarova // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 1010. – (2022) 012037 – AEES-2021. doi:10.1088/1755-1315/1010/1/012037
493. Nazeruddin, G.M. Synthesis of Cobalt Nanoparticles by Chemical Routes and its Antimicrobial Activity / G.M. Nazeruddin, Y.I. Shaikh // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2014. – Vol. 5(4). – pp. 225-232.
494. Nel, A.E. Understanding biophysicochemical interactions at the nano-bio interface / A.E. Nel, L. Mädler, D. Valegol et al. // Nature Reviews Materials. – 2009. – №8. – pp. 543-557.
495. Nel, A. Toxic potential of materials at the nanolevel / A. Nel, T. Xia, L. Madler, N. Li // Science. – 2006. – № 311(5761) – pp. 622-627. doi:10.1126/science.1114397
496. Nevius, B.A. Surfacefunctionalization effects on uptake of fluorescent polystyrene nanoparticles by model biofilms / B.A. Nevius, Y.P. Chen, J.L. Ferry, A.W. Decho // Ecotoxicology. – 2012. – Vol. 21. – № 8. – pp. 2205-2213.

497. Niederberger, M. Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles / M. Niederberger // *Accounts of Chemical Research*. – 2007. – Vol. 40. – № 9. – pp. 793-800, DOI: 10.1021/ar600035e
498. Niederberger, M. Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: review and indium oxide as case study for the dependence of particle morphology on precursors and solvents / M. Niederberger, G. Garnweitner, J. Buha et al. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2006. – Vol. 40. – № 2-3. – pp. 259-266. DOI:10.1002/CHIN.200702217
499. Niyigaba, E. Winter Wheat Grain Quality, Zinc and Iron Concentration Affected by a Combined Foliar Spray of Zinc and Iron Fertilizers / E. Niyigaba, A. Twizerimana, I. Mugenzi et al. // *Agronomy*. – 2019. – №9(5). – P. 250. <https://doi.org/10.3390/agronomy9050250>
500. Oberdorster, G. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles / G. Oberdorster, E. Oberdorster, J. Oberdorster // *Environmental Health Perspectives*. – 2005. – №7(13). – pp. 823-839.
501. Oberdorster, G. Toxicology of nanoparticles: A historical perspective / G. Oberdorster, V. Stone, K. Donaldson // *Nanotoxicology*. – 2007. – V.1. – №16 – pp. 2-25. DOI: 10.1080/17435390701314761
502. O'Hannesin, S.F. Long-term performance of an in situ "iron wall" for remediation of VOCs / S.F. O'Hannesin, R.W. Gillnam // *Ground Water*. – 1998. – Vol. 36. – Pp.164-170.
503. Oksel, C. Evaluation of existing control measures in reducing health and safety risks of engineered nanomaterials / C. Oksel, V. Subramanian, E. Semenzin et al. // *Environmental Science: Nano journal*. – 2016. – Issue 4. – pp. 869-882.
504. Onelli, E. Clathrin-dependent and independent endocytic pathways in tobacco protoplasts revealed by labelling with charged nanogold / E. Onelli, C. Prescianotto-Baschong, M. Caccianiga, A. Moscatelli // *Journal of Experimental Botany*. – 2008. – №59. – pp. 3051-3068.

505. Orth, W.S. Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using Fe⁰ / W.S. Orth, R.W. Gillham // *Environmental Science & Technology*. – 1996. – Vol.30. DOI:10.1021/ES950053U
506. Pan, B. Applications and implications of manufactured nanoparticles in soils: a review / B. Pan, B.S. Xing // *European Journal of Soil Science*. – 2012. – №63(4) – pp. 437-456. doi:10.1111/j.1365-2389.2012.01475.x
507. Panneerselvam, S. Nanoinformatics: Emerging Databases and Available Tools / S. Panneerselvam, S. Choi // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2014. – B.15. – pp. 7158-7182.
508. Papis, E. Engineered cobalt oxide nanoparticles readily enter cells / E. Papis, F. Rossi, M. Raspanti et al. // *Toxicology Letters*. – 2009 – Vol. 189 – pp. 253-259.
509. Parsons, J.G. Toxicity and biotransformation of uncoated and coated nickel hydroxide nanoparticles on mesquite plants / J.G. Parsons, M.L. Lòpez, C.M. Gonzales et al. // *Environmental Toxicology and Chemistry. Chem.* – 2010. – №29. – pp. 1146–1154.
510. Patent № 92556 Method of obtaining nanoparticles systems metal oxygen from a given composition of electron beam evaporation and condensation in vacuum / B. E. Paton, B. O. Movchan, Yu. A. Kurapov, K. Y. Yakovchuk. - Publ. 10.11.2010, Bul. №21.
511. Petersen, E.J. Identification and avoidance of potential artifacts and misinterpretations in nanomaterial ecotoxicity measurements / E.J. Petersen, T.B. Henry, J. Zhao et al. // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2014. – №48. – pp. 4226–4246.
512. Pittermann, J. The Relationships between xylem safety and hydraulic efficiency in the Cupressaceae: The evolution of pit membraneorm and function / J. Pittermann, B. Choat, S. Jansen et al. // *Plant Physiology*. – 2010. – №15. – pp. 1919-1931.

513. 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. – V. 452-453 – pp. 321–332.
514. Pol, V.G. Sonochemical Deposition of Silver Nanoparticles on Silica Spheres / V.G. Pol, D.N. Srivastava, O. Palchik et al. // *Langmuir*. – 2002. – V.18. – №8. – pp. 3352–3357. <https://doi.org/10.1021/la0155552>
515. Pola, M. Toxicity, uptake, and translocation of engineered nanomaterials in vascular plants / M. Pola, L.C. Tamara, T.H. Andrew // *Environmental Science and Technology*. – 2012. – Vol. 46. – № 17. – pp. 9224-9239. doi: 10.1021/es202995d.
516. Polevoy, A.N. Modeling of Winter Hardiness Formation in Winter Wheat Plants / A.N. Polevoy, D.V. Blyshchyk, P.A. Feoktistov // *Ukrainian Journal of Ecology*. – 2019. – №3. – pp.60-70.
517. Poma, A. Transgenerational Effects of NMs / A. Poma, S. Colafarina, G. Fontecchio, G. Chichiricco // *In Nanomaterials, Impacts on Cell Biology and Medicine*; – Springer Science and Business Media: Dordrecht, Germany, 2014. – Vol. 811. – pp. 235-254.
518. Popp, C. Characterization of hydrophilic and lipophilic pathways of *Hedera helix* L. cuticular membrane: Permeation of water and uncharged organic compounds / C. Popp, M. Burghardt, A. Friedman, M. Riederer // *Journal of Experimental Botany*. – 2005. – №56. – pp. 2797-2806.
519. Powers, K.W. Characterization of nanoscale particles for toxicological evaluation / K.W. Powers, S.C. Brown // *Toxicology Science*. – 2006. – V.90. – № 2 – pp. 296-303.
520. Powers, K.W. Characterization of the size, shape, and state of dispersion of nanoparticles for toxicological studies / K.W. Powers, M. Palazuelos, B.M. Moudgil, S.M. Roberts // *Nanotoxicology*. – 2007. – Vol. 1. – №1. – pp. 42-51. DOI: 10.1080/17435390701314902
521. Qiu, Z. Photocatalytic degradation of phytotoxic substances in waste nutrient solution by various immobilized levels of nano-TiO₂ / Z. Qiu, Q. Yang, W. Liu //

- Water, Air & Soil Pollution. – 2013. – Vol. 224. – №3. – pp. 1–10. DOI <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1461-0>
522. Rafsanjani, K. Effect of iron on yield of corn (zea mays l.) In drought stress / K. Rafsanjani, A. Madani, F. Vazin // Cercetări agronomice în Moldova – 2019. – № 1 (177). – pp.34-43 doi: 10.2478/cerce-2019-0004
523. Răcuciu, M. TMA-OH coated magnetic nanoparticles internalized in vegetal tissue / M. Răcuciu, D.E. Creangă // Romanian Journal of Physics. – 2007, – 52, – P. 395-402.
524. Răcuciu, M. Cytogenetical changes induced by β -cyclodextrin coated nanoparticles in plant seeds / M. Răcuciu, D.E. Creangă // Romanian Journal of Physics. – 2009. – №54. – pp.125–131.
525. Reddy, K.M. Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic systems / K.M. Reddy, K. Feris, J. Bell et al. // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 90. – № 21. doi: 10.1063/1.2742324.
526. Ribeiro, F. Silver nanoparticles and silver nitrate induce high toxicity to *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* and *Danio rerio* / F. Ribeiro, J. A. Gallego-Urrea, K. Jurkschat et al. // Science of The Total Environment. – 2014. – V. 466. – P. 232-241.
527. 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 et al. // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2011. – №59(8). – pp. 3485-3498. doi:10.1021/jf104517j
528. 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 et al. // Environmental Science & Technology. – 2013. – №47(11). – pp. 5635-5642. doi:10.1021/es401032m
529. Rizzello, L. Nanosilver-based antibacterial drugs and devices: mechanisms, methodological drawbacks, and guidelines / L. Rizzello, P.P. Pompa // Chemical

- Society Reviews. – 2014. – Vol. 43. – № 5. – pp. 1501–1518, doi: 10.1039/c3cs60218d.
530. Rozen, J.A. Zinc, Iron, and Chlorophyll Metabolism in Zinc-toxic Corn / J.A. Rozen, C.S. Pike, M.L. Golden // *Plant Physiology*. – 1977. - №59(6) – pp. 1085-1087. doi: 10.1104/pp.59.6.1085
531. Ruffini, C.M. The effects of nano-TiO₂ on seed germination, development and mitosis of root tip cells of *Vicia narbodensis* L. and *Zea mays* L. / C.M. Ruffini, L. Giorgetti, C. Geri, R. Cremonini // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2011. – №13. – pp. 2443-2449.
532. Ruza, A. The impact of sowing time on sugar content and snow mould development in winter wheat / A. Ruza, B. Bankina, S. Strikauska // *Acta Biologica Universitatis Daugavpiliensis*. – 2011. – №11(1) – pp. 88-95.
533. Sairam, R.K. Oxidative Stress and Antioxidants in Wheat Cultivars: Possible Mechanism of Water Stress Tolerance / R.K. Sairam, D.C. Saxena // *Journal of Agronomy and Crop Science*. – 2000. – V. 184. – pp. 55-61.
534. Sairam, R.K. Role of Antioxidant Systems in Wheat Cultivars Tolerance to Water Stress / R.K. Sairam, P.S. Deshmukh, D.C. Saxena // *Plant Biology*. – 1998. – V. 41. – pp. 387-394.
535. Salvati, A. Transferrin-functionalized nanoparticles lose their targeting capabilities when a biomolecule corona adsorbs on the surface / A. Salvati, A. Spite, M.P. Monopoli et al. // *Nature Nanotechnology*. – 2013. – V.8. – pp. 137-143.
536. Samoylova, M.V. Biologically Active Nanomaterials in Potato Growing / M.V. Samoylova, D.G. Churilov, A.A. Nazarova et al. // *Nano Hybrids and Composites*. – 2017. – Vol. 13 – pp. 91-95. DOI 10.4028/www.scientific.net /NHC.13.91
537. Sanchris, J. Analysis and fate of organic nanomaterials in environmental samples / J. Sanchris, M. Farre, D. Barcelro // *Analysis and Risk of Nanomaterials in Environmental and Food Samples*. – 2012. – pp. 131–168. DOI:10.1016/c2010-0-68900-0

538. Savage, N. Nanotechnology applications and implications research supported by the US Environmental Protection Agency STAR grants program / N. Savage, T.A. Thomas, J.S. Duncan // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2007. – Vol. 9. – № 10. – pp. 104-1054. DOI: 10.1039/b704002d
539. Serag, M.F. Nanobiotechnology meets plant cell biology: carbon nanotubes as organelle targeting nanocarriers / M.F. Serag, N. Kaji, S. Habuchi et al. // *RSC Advances*. – 2013. – №3(15). – pp. 4856-4862. doi:10.1039/c2ra22766e
540. Sharif, F. Sorption of trace organics and engineered nanomaterials onto wetland plant material / F. Sharif, P. Westerhoff, P. Herckes // *Environmental Sciences: Processes and Impacts*. – 2013. – Vol. 15. – № 1. – pp. 267-274, doi: 10.1039/c2em30613a.
541. Sharma, H.S. Influence of Nanoparticles on Blood–Brain Barrier Permeability and Brain Edema Formation in Rats / H.S. Sharma, S. Hussain, J. Schlager et al. // *Brain Edema XIV. Acta Neurochirurgica Supplementum*. – 2010. – V. 106. – P. 359-364. DOI: 10.1007/978-3-211-98811-4_65
542. Sharma, V. DNA damaging potential of zinc oxide nanoparticles in human epidermal cells / V. Sharma, R.K. Shukla, N. Saxena et al. // *Toxicology Letters*. – 2009. – Vol.185. – №3. – pp. 211–218. doi: 10.1016/j.toxlet.2009.01.008.
543. Shatrova, N. Characteristics of Co_3O_4 and cobalt nanostructured microspheres: morphology, structure, reduction process, and magnetic properties / N. Shatrova, A. Yudin, V. Levina et al. // *P. Materials Research Bulletin*. – 2018. – Vol. 99. – pp. 189-195.
544. Sirhindi, G. Modulatory role of jasmonic acid on photosynthetic pigments, antioxidants and stress markers of *Glycine max* L. under nickel stress / G. Sirhindi, M.A. Mir, P. Sharma et al. // *Physiology and Molecular Biology of Plants*. – 2015. – №21. – pp. 559–565. doi: 10.1007/s12298-015-0320-4
545. Siddiqui, M.H. Mitigation of nickel stress by the exogenous application of salicylic acid and nitric oxide in wheat / M.H. Siddiqui, M.H. Al-Whaibi, H.M. Ali et al. // *Australian Journal of Crop Science*. – 2013. – №7. – pp. 1780.

546. Smith, P.F. Heavy-Metal Nutrition and Iron Chlorosis of Citrus Seedlings / P.F. Smith, A.W. Specht // *Plant Physiology*. – 1953. – №28(3). – pp. 371. DOI: <https://doi.org/10.1104/pp.28.3.371>
547. Smolders, A.J.P. The roles of internal iron hydroxide precipitation, sulphide toxicity and oxidizing ability in the survival of *Stratiotes aloides* roots at different iron concentrations in sediment pore water / A.J.P. Smolders, J.G.M. Roelofs // *New Phytologist*. – 1996. – Vol. 133. – № 2. – pp. 253-260. doi: 10.1111/j.1469-8137.1996.tb01892.x.
548. Song, U. Functional analysis of TiO₂ nanoparticle toxicity in three plant species / U. Song, M. Shin, G. Lee et al. // *Biological Trace Element Research*. – 2013. – Vol. 155. – № 1. – pp. 93-103. doi: 10.1007/s12011-013-9765-x.
549. Speranza, A. Pd-Nanoparticles cause increased toxicity to kiwifruit pollen compared to soluble Pd (II) / A. Speranza, K. Leopold, M. Maier et al. // *Environmental Pollution*. – 2010. – №158. – P. 873-882.
550. Speranza, A. In vitro toxicity of silver nanoparticles to kiwifruit pollen exhibits peculiar traits beyond the cause of silver ion release / A. Speranza, R. Crinelli, V. Scoccianti et al. // *Environmental Pollution*. – 2013. – №179. – pp. 258-267.
551. Sperry, J.S. Analysis of circular bordered pit function I. Angiosperm vessels with homogeneous pit membranes / J.S. Sperry, U.G. Hacke // *American Journal of Botany*. – 2004. – №91. – pp. 369-385.
552. Stampoulis, D. White assay-dependent phytotoxicity of nanoparticles to plants / D. Stampoulis, S.K. Sinha, J.C. White // *Environmental Science and Technology*. – 2009. – №43. – pp. 9473-9479.
553. Stark, W.J. Nanoparticles in biological systems / W.J. Stark // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2011. – №50(6). – pp. 1242-1258. doi:10.1002/anie.200906684

554. Stephan, M.K. Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores / M.K. Stephan // *Aquatic Sciences*. – 2004. – Vol. 66. – № 1. – pp. 3–18. DOI:10.1007/s00027-003-0690-5
555. Stern, S.T. Autophagy and lysosomal dysfunction as emerging mechanisms of nanomaterial toxicity / S.T. Stern, P.P. Adisheshaiah, R.M. Crist // *Particle and Fibre Toxicology*. – 2012. – V.9(1). – P. 20.
556. Stoimenov, P.K. Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents / P.K. Stoimenov, R.L. Klinger, G.L. Marchin, K.J. Klabunde // *Langmuir*. – 2002. – Vol. 18. – № 17. – pp. 6679-6686. DOI:10.1021/LA0202374
557. Su, M.Y. Promotion of energy transfer and oxygen evolution in spinach photosystem II by nano-anatase TiO₂ / M.Y. Su, X. Wu, C. Liu et al. // *Biological Trace Element Research*. – 2007. – №119(2). – pp.183-192. doi:10.1007/s12011-007-0065-1
558. Sun, S. Polymer Mediated Self-Assembly of Magnetic Nanoparticles / S. Sun, S. Anders, H.F. Hamann et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – V.124. – №12. – pp. 2884-2885. <https://doi.org/10.1021/ja0176503>
559. Tagami, T. Nanoparticulate Drug Delivery Systems to Overcome the BloodBrain Barrier / T. Tagami, M. Taki, T. Ozeki // In: Lu ZR., Sakuma S. (eds) *Nanomaterials in Pharmacology. Methods in Pharmacology and Toxicology*. – New York: Humana Press. – 2016. – pp. 333-347.
560. Talankova-Sereda, T.E. The Influence of Cu и Co Nanoparticles on Growth Characteristics and Biochemical Structure of Mentha Longifolia In Vitro / T.E. Talankova-Sereda, K.V. Lyapina, E.A. Shkopinskij et al. // Springer International Publishing Switzerland. – 2016. – C.427-436. DOI 10.1007/978-3-319-30737-4_36
561. Tani, F.H. Zinc and copper uptake by plants under two transpiration rates. Part I.Wheat (*Triticumaestivum* L.) / F.H. Tani, S. Barrington // *Environmental Pollution*. – 2005. – Vol. 138. – № 3. – pp. 538-547. doi: 10.1016/j.envpol.2004.06.005.

562. Taran, N. Redistribution of elements of metals in plant tissues under treatment by non-ionic colloidal solution of biogenic metal nanoparticles / N. Taran, L. Batsmanova, Y. Konotop, A. Okanenko // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – V.9. – pp. 354–357.
563. Taylor, G.J. Differential uptake and toxicity of ionic and chelated copper in *Triticum aestivum* / G.J. Taylor, C.D. Foy // *Canadian Journal of Botany*. – 1985. – Vol. 63. – № 7. – pp. 1271-1275. DOI: 10.1139/b85-176
564. Tenzer, S. Rapid formation of plasma protein corona critically affects nanoparticle pathophysiology / S. Tanzer, D. Docter, J. Kuharev et al. // *Nature Nanotechnology*. – 2013. – V. 8. – P. 772-781.
565. Tepfer, M. The permeability of plant-cell walls as measured by gel-filtration chromatography / M. Tepfer, I.E.P. Taylor // *Science*. – 1981. – №213(4509). – pp. 761-763. doi:10.1126/science.213.4509.761
566. Thomas, K. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, part VIII: international efforts to develop risk-based safety evaluations for nanomaterials / K. Thomas, P. Aguar, H. Kawasaki et al. // *Toxicological Sciences*. – 2006. – Vol. 92. – № 1. – pp. 23-32. DOI: 10.1093/toxsci/kfj211
567. Torbati, S. Comparative phytotoxicity of undoped and Er-doped ZnO nanoparticles on *Lemna minor* L.: changes in plant physiological responses / S. Torbati, A. Khataee, S. Saadi // *Turkish Journal of Biology*. – 2017. – №41(4). – pp. 575-586. DOI:10.3906/biy-1611-27
568. Treuel, L. Physicochemical characterization of nanoparticles and their behavior in the biological environment / L. Treuel, K.A. Eslahian, D. Docter et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – №16. – pp. 15053-15067.
569. Walker, N.J. A 21st century paradigm for evaluating the health hazards of nanoscale materials? / N.J. Walker, J.R. Bucher // *Toxicological Sciences*. – 2009. – Vol. 110. – № 2. – pp. 251-254. DOI: 10.1093/toxsci/kfp106
570. Wang, T.C. Polyelectrolyte Multilayer Nanoreactors for Preparing Silver Nanoparticle Composites: Controlling Metal Concentration and Nanoparticle Size /

- T.C. Wang, M.F. Rubner, R.E. Cohen // *Langmuir*. – 2002. – V.18. – №8. – pp. 3370-3375. <https://doi.org/10.1021/la015725a>
571. Wang, W.-N. Nanoparticle synthesis and delivery by an aerosol route for watermelon plant foliar uptake / W.-N. Wang, J.C. Tarafdar, P. Biswas // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2013. – №15(1). DOI:10.1007/s11051-013-1417-8
572. Wang, H. Physiological effects of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles on perennial ryegrass (*Lolium perenne*) and pumpkin (*Cucurbita mixta*) plants / H. Wang, X. Kou, Z. Pei et al. // *Nanotoxicology*. – 2011. – №5. – P. 30-42. doi:10.3109/17435390.2010.489206
573. Wang, S. Ultra-small TiO₂ nanoparticles disrupt microtubular networks in *Arabidopsis thaliana* / S. Wang, J. Kurepa, J.A. Smalle // *Plant, Cell and Environment*. – 2011. – №34(5). – pp. 811-820. doi:10.1111/j.1365-3040.2011.02284.x
574. Wang, J. Potential neurological lesion after nasal instillation of TiO₂ nanoparticles in the anatase and rutile crystal phases / J. Wang, C. Chen, Y. Liu et al. // *Toxicology Letters*. – 2008. – V. 183(1-3). – pp. 72-80.
575. Wang, Z.Y. Xylem- and phloem-based transport of CuO nanoparticles in maize (*Zea mays L.*) / Z.Y. Wang, X.Y. Xie, J. Zhao et al. // *Environmental Science & Technology*. – 2012. – №46(8). – pp. 4434-4441. doi:10.1021/es204212z
576. Wang, M. Single and joint toxicity of chlorimuron-ethyl, cadmium, and copper acting on wheat *Triticum aestivum* / M. Wang, Q. Zhou // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2005. – Vol. 60. – № 2. – pp. 169-175. doi: 10.1016/j.ecoenv.2003.12.012.
577. Warheit, D.B. Pulmonary Instillation Studies with Nanoscale TiO₂ Rods and Dots: Toxicity Is Not Dependent Upon Particle Size and Surface Area / D.B. Warheit, T.R. Webb, C.M. Sayes et al. // *Toxicology Science*. – 2006. – №91(1) – pp. 227-236.

578. Weckx, J.E.J. Oxidative damage and defense mechanisms in primary leaves of *Phaseolus vulgaris* as a result of root assimilation of toxic amounts of copper / J.E.J. Weckx, H.M.M. Clijsters // *Physiologia Plantarum*. – 1996. – Vol. 96. – № 3. – pp. 506-512. DOI:10.1111/J.1399-3054.1996.TB00465.X
579. Welch, R.M. Geographic Distribution of Trace Element Problems / R.M. Welch, W.H. Allaway, W.A. House, J. Kubota // *Micronutrients in Agriculture: Second Edition*. – 1991. – V. 4. – pp. 31-57.
580. Welch, R.M. Micronutrients, agriculture and nutrition; linkages for improved health and well being // In: *Perspectives on the Micronutrient Nutrition of Crops*. (Singh, K., Mori, S., & Welch, R. M., eds.). – Scientific Publishers. (India), Jodhpur, India. 2001. – pp. 247-289.
581. Wild, E. Novel method for the direct visualization of *in vivo* nanomaterials and chemical interactions in plants / E. Wild, K.C. Jones // *Environmental Science & Technology*. – 2009. – V.43(14) – pp. 5290-5294. doi:10.1021/es900065h
582. Wittmaack, K. In search of the most relevant parameter for quantifying lung inflammatory response to nanoparticle exposure: particle number, surface area, or what? / K. Wittmaack // *Environ Health Perspect*. – 2007. – №115(2) – pp. 187-94. DOI: 10.1289/ehp.9254.
583. Xia, X. An index for characterization of nanomaterials in biological systems / X. Xia, N.A. Monteiro-Riviere, J.E. Riviere // *Nature Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 5. – № 9. – pp. 671-675. DOI: 10.1038/nnano.2010.164
584. Yuliang Zhao. *Nanotoxicology – Interactions of Nanomaterials with Biological Systems* / Yuliang Zhao, Nalwa H.S. – 2006. – 500 p. ISBN: 1-58883-088-8.
585. Yang, L. Particle surface characteristics may play an important role in phytotoxicity of alumina nanoparticles / L. Yang, D.J. Watts // *Toxicology Letters*. – 2005. – №158. – pp. 122–132.
586. Yang, F. The improvement of spinach growth by nano-anatase TiO₂ treatment is related to nitrogen photoreduction / F. Yang, C. Liu, F. Gao et al.

- // *Biological Trace Element Research*. – 2007. – №119(1). – pp.77-88.
doi:10.1007/s12011-007-0046-4
587. Yang, K. Computer simulation of the translocation of nanoparticles with different shapes across a lipid bilayer / K. Yang, Y. Ma // *Nature Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 5. – № 8. – pp. 579-583. doi: 10.1038/nnano.2010.141.
588. Ye, L. A pilot study in non-human primates shows no adverse response to intravenous injection of quantum dots / L. Ye, K. Yong, L. Liu et al. // *Nature Nanotechnology*. – 2012. – Vol.7. – №7. – pp. 453-458. doi: 10.1038/nnano.2012.74.
589. Zhang, W.X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview / W.X. Zhang // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2003. – №5(3–4). – pp. 323-332. doi:10.1023/A:1025520116015
590. Zhang, C. Induction of size-dependent breakdown of blood-milk barrier in lactating mice by TiO₂ nanoparticles / C. Zhang, S. Zhao, L. Wu et al. // *PLoS ONE*. – 2015. – V.10(4). – P. e0122591. DOI: 10.1371/journal.pone.0122591
591. Zhang, D. Uptake and accumulation of CuO nanoparticles and CdS/ZnS quantum dot nanoparticles by *Schoenoplectus tabernaemontanii* hydroponic mesocosms / D. Zhang, T. Hua, F. Xiao, C. Chen // *Ecological Engineering*. – 2014. – V. 70. – P. 114-123. DOI:10.1016/j.ecoleng.2014.04.018
592. Zhang, L. Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement / L. Zhang, M. Fang // *Nano Today*. – 2010. – Vol. 5. – № 2. – pp. 128–142, DOI:10.1016/j.nantod.2010.03.002
593. Zhang, L. Superaligned carbon nanotube grid for high resolution transmission electron microscopy of nanomaterials / L. Zhang, C. Feng, Z. Chen et al. // *Nano Letters*. – 2008. – Vol. 8. – № 8. – pp. 2564-2569. doi: 10.1021/nl8012727.
594. Zhang, H.F. Nano-CeO₂ exhibits adverse effects at environmental relevant concentrations / H.F. Zhang, X.A. He, Z.Y. Zhang et al. // *Environmental Science & Technology*. – 2011. – №45(8). – pp. 3725-3730. doi:10.1021/es103309n

595. Zhao, L. Alginate modifies the physiological impact of CeO₂ nanoparticles in corn seedlings cultivated in soil / L. Zhao, J.R. Peralta-Videa, B. Peng et al. // *Journal of Environmental Sciences*. – 2014. – №26. – pp. 382-389.
596. Zhao, L.J. Transport of Zn in a sandy loam soil treated with ZnO NPs and uptake by corn plants: electron microprobe and confocal microscopy studies / L.J. Zhao, J.R. Peralta-Videa, M.H. Ren et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – №184. – pp.1-8. doi:10.1016/j.cej.2012.01.041
597. Zheng, L. Effect of nano-TiO₂ on strength of naturally aged seeds and growth of spinach / L. Zheng, F. Hong, S. Lu, C. Liu // *Biological Trace Element Research*. – 2005. – №104. – pp. 83-91. doi:10.1385/BTER:104:1:083
598. Zhu, H. Uptake, translocation, and accumulation of manufactured iron oxide by pumpkin plants / H. Zhu, J. Han, J.Q. Xiao, Y. Jin // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2008. – №10. – pp. 713-717. doi:10.1039/b805998e
599. Zhu, M.-T. Particokinetics and extrapulmonary translocation of intratracheally instilled ferric oxide nanoparticles in rats and the potential health risk assessment / M.-T. Zhu, W.-Y. Feng, Y. Wang et al. // *Toxicological Sciences*. – 2009. – V. 107(2). – P. 342-351. DOI: 10.1093/toxsci/kfn245.
600. Zwieniecki, M.A. Bordered pit structure and vessel wall surface properties / M.A. Zwieniecki, N.M. Holbrook // *Implications for embolism repair. Plant Physiology*. – 2000. – №123. – pp. 1015-1020.