МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Рязанский государственный агротехнологический
университет имени П.А. Костычева»

На правах рукописи

УДК 631.811:635.1

ЧУРИЛОВА ВЕРОНИКА ВЯЧЕСЛАВОВНА

«ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ МЕДИ В КАЧЕСТВЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО УДОБРЕНИЯ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ СВЕКЛЫ И МОРКОВИ»

Специальность 06.01.04 – Агрохимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор,
Полищук Светлана Дмитриевна

Рязань 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……. 4
ГЛАВА 1.ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ……. 12
1.1. Роль микроэлементов для роста и развития сельскохозяйственных культур……. 12
1.1.1. Поглощение микроэлементов растением……. 13
1.1.2. Медь в жизни растений…….……. 14
1.2. Биологическая роль оксидов и наночастиц металлов …… 16
1.3. Характеристика и биологические особенности свеклы…….. 23
1.4. Характеристика и биологические особенности моркови……... 26
1.5. Эколого-биологические аспекты действия наночастиц……. 28
1.6. Нанокомпозиты, как основа создания наноразмерных материалов широкого диапазона воздействия…….. 30
Выводы по первой главе…… 32
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ…….. 33
2.1. Объекты исследований…….. 33
2.1.1. Характеристика сортов семян, используемых в работе……. 33
2.1.1.1. Характеристика сорта свеклы столовой «Детройт»…… 33
2.1.1.2. Характеристика сорта свеклы кормовой «Эккендорфская желтая»…… 34
2.1.1.3. Характеристика моркови сорта «Нантская 4»…… 34
2.1.2. Характеристика используемых наночастиц в работе……. 35
2.1.3. Методика получения нанокомпозита……... 38
2.2. Лабораторные исследования……. 40
2.2.1. Оценка бионакопления наночастиц в проростках с помощью электронной микроскопии…… 43
2.3. Полевые исследования…….. 44
2.3.1. Почвенно-климатические условия проведения полевых опытов……. 44

2.3.2. Схема полевых опытов…….. 48
2.4. Методика обработки экспериментальных данных……. 52
Выводы по второй главе……. 53
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ 54
3.1. Результаты лабораторных исследований……. 54
3.1.1. Биологическая активность наночастиц на основе меди в зависимости от размеров и строения…… 54
3.1.2. Влияние наночастиц на основе меди размером 30-60 нм в зависимости от концентрации на морфофизиологические показатели проростков…….. 58
3.1.3. Элементный анализ проростков исследуемых растений…… 73
3.2. Результаты полевых исследований……... 83
3.2.1. Влияние наночастиц на основе меди на урожайность кормовой, столовой свеклы и моркови……. 83
3.2.2. Химический состав и содержание витаминов в корнеплодах… 87
Выводы по 3 главе…….. 90
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ МЕДИ НА СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ В СЕРОЙ ЛЕСНОЙ ПОЧВЕ И КУЛЬТУРАХ…….. 92
ВЫВОДЫ……. 99
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ…….. 102
ПРИЛОЖЕНИЯ……..... 125

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение продовольствием является одной из главных задач государственного управления на протяжении всей истории человечества. Проблема нехватки продовольственных ресурсов во всем мире в сочетании с ежегодным ростом населения находится в центре внимания мирового сообщества, но пока не нашла своего решения (Голошевская И. С., Агафонова О. В., 2011).

Новые биотехнологии, применяемые в сельском хозяйстве, пока не позволили решить проблему продовольственной безопасности. Кроме того, опыт выращивания и потребления ГМО-продуктов привел многих экспертов и производителей к разочарованию в том, что эти технологии не повышают урожайность и приводят к неконтролируемому потреблению пестицидов (Черников В.А., Алексахин Р.М., Голубев А.В. и др., 2000).

Кроме того, загрязнение почвы тяжелыми металлами, ввиду большой техногенной нагрузки на агроландшафт, способствует падению продуктивности агроценозов, снижению урожайности и качества продукции (Овчаренко М. М., 2000; Черных Н. А., Милащенко Н. З., Ладонин В. Ф., 1999), а увеличение цен на удобрения вызывает потребность в альтернативных агроприемах, которые будут экологически и экономически эффективны. Поэтому современному сельскохозяйственному производству необходимо использовать передовые научные достижения (Роко М.К., Уильямс Р.С. и Аливисотос П., 2002). В последнее время в растениеводстве применяется новая форма микроудобрений и стимуляторов роста в виде наночастиц металлов.

Специалистами Рязанского государственного агротехнологического университета имени П.А. Костычева (ФГБОУ ВО РГАТУ) свыше 10 лет ведется изучение микроэлементов в виде нанодисперсных частиц, проводятся исследования по их влиянию на живые объекты, в том числе растения. Создан большой задел в области технологии повышения урожайности сельскохозяйственных культур путем однократной предпосевной обработки семян наночастицами металлов.

Актуальность темы исследования. В современном сельском хозяйстве элементы питания вносятся в почву в составе солей металлов различной формы и соотношений, при этом в низких концентрациях минеральные удобрения малоэффективны, а в высоких могут быть токсичны для растений и окружающей среды. Применение элементов в наноразмерной форме в микроконцентрациях позволит уменьшить нагрузку на почву и окружающую среду без снижения агрономической эффективности, так как по своему действию они могут выполнять функцию стимуляторов роста (Арсентьева И.П. в соавт., 2007; A.A. Nazarova, S. D. Polischuk et al., 2014; Виноградов Д.В., Потапова Л.В., 2009). В работах отечественных ученых достаточно широко описаны позитивные эффекты предпосевной обработки семян наночастицами металлов на сельскохозяйственные растения (Виноградов Д.В., Потапова Л.В., 2009; Амплеева Л.Е. в соавт., 2001). Показано, что наночастицы металлов своим энергетическим воздействием стимулируют процессы самоорганизации биологических систем, тем самым адаптируя растительные объекты к внешним условиям (А. А. Гусев, О. А. Акимова, Ю. А. Крутяков [и др.], 2013; Полищук С.Д. в соавт., 2017; G.I. Churilov, S. D. Polischuk et al., 2018). Особенность химического взаимодействия ультрадисперсных наночастиц с жидкой средой живых систем является одним из определяющих факторов в стимулировании развития растений, что дает возможность применения нанометаллов в качестве микроудобрений и стимуляторов роста, обладающих пролонгированным действием, выражающемся в продолжительном их влиянии на регуляцию минерального питания, углеводного обмена, реакции фотосинтеза и дыхание клеток (Куцкир М.В., 2014; Павлов Г.В., Фолманис К.Э., 1999).

В работе рассматривается вариант применения наночастиц меди, оксида меди и нанокомпозита меди для однократной предпосевной обработки семян овощных культур в качестве стимуляторов роста. Наночастицы на основе меди выбраны, так как медь и её соединения принимают активное участие в построении необходимых белков и ферментов, а также в процессах роста и

развития клеток, тканей, растений (Богословская О.А., Глущенко Н.Н., 2007; Битюцкий Н.П., 2005; Димитриев А.Д., 2018, Окунцов М.М., 1949).

Цель исследования заключалась в изучении влияния и оценке эффективности использования наночастиц на основе меди разных физико-химических свойств при выращивании свеклы и моркови на серой лесной почве. В качестве тест-объектов использовали кормовую, столовую свеклу и морковь, широко распространенных и имеющих важное хозяйственно-экономическое значение.

Следует отметить, что результаты экологических и биохимических исследований действия наноматериалов на живые системы довольно противоречивы (Годымчук А.Ю., Савельев Г.Г., Зыкова А.П. , 2012; Гмошинский И.В., Смирнова В.В., Хотимченко С.А., 2010; Aruoja V., Sihtmäe M., Kahru A., 2015; ChoW.- S., Cho M., Jeong J. (etal.), 2009). Отмечается различная реакция разных видов растений на действие наночастиц одного и того же металла, но отличающегося по концентрации и физико-химическому строению. Ситуация усложняется наличием обширной, постоянно пополняющейся номенклатурой наноматериалов, а также разнообразием методических подходов, используемых при изучении их биологической активности (Балабанов В.И., 2009; Коваленко Л. В., Яппаров А. Х., Фолманис Г. Э., Федотов М. А., 2014).

Классическим способом оценки степени воздействия наночастиц является изучение витальных и морфометрических параметров растений под воздействием наноматериалов. Подобные исследования во многих случаях позволяют сделать выводы о биологической активности, фитотоксичности тестируемого вещества, не прибегая к более сложным и дорогостоящим методикам (Х. Чжао, М. Лю, Ю. Чень в соавт., 2017). В своей работе мы исходили из того, что если при воздействии наночастиц происходит существенное отклонение показателей биохимического статуса растений от нормы, то это может служить сигналом о негативном воздействии или наличии токсического эффекта со стороны наноматериалов. Совокупность научных данных (Тимошенко А. Н., Колесников С. И., Казеев К. Ш., Акименко Ю. В., 2017; Саяпина Н.В., Сергиевич А.А. в

соавт., 2014; Chen Z., 2006; Анциферова И. В., 2012) о наночастицах указывает на то, что они относятся к новому классу соединений, и характеристика их потенциальной опасности для здоровья человека и состояния среды обитания является обязательной.

В задачи исследования входило:

1. Изучить биологическую активность наночастиц на основе меди в зависимости от строения, размеров и концентрации на кормовой, столовой свекле и моркови в лабораторных условиях.
2. Исследовать наиболее действенные концентрации наночастиц для оценки урожайности и качества корнеплодов в полевых условиях.
3. Определить изменение содержания металлов в почве при выращивании свеклы и моркови с применением исследуемых препаратов.
4. Исследовать содержание меди в культурах в процессе роста после предпосевной обработки семян изучаемыми препаратами.

Решение данных задач позволило сделать вывод о целесообразности использования наночастиц меди разных физико-химических характеристик для повышения продуктивности свеклы и моркови.

Степень разработанности. Теоретическая и методологическая основа диссертации базируется на работах Чурилова Г.И., Полищук С.Д., Гусева А.А., Назаровой А.А., Глущенко Н.Н., Фолманиса Г.Э., Куцкира М.В., Иванычевой Ю.Н.

Однако, область применения наноматериалов в живых системах не до конца изучена, в том числе в растениеводстве, которые связаны с несколькими факторами:

- отсутствием четкого механизма действия наночастиц на живые объекты в сравнении с нанокомпозитом;
- стандартизацией характеристик наночастиц, подтверждающих их биологическую активность;
- рисками, связанными с малой изученностью токсических свойств наноматериалов.

Научная новизна. Впервые изучено действие синтезированного нанокомпозита, состоящего из наночастиц меди и водорастворимых полисахаридов. Показаны различия в биологических эффектах, связанных с особенностями структуры наночастиц на примере металла, оксида и нанокомпозита. Определены условия и экспериментальная модель поступления наночастиц в биообъекты посредством создания водных суспензий. Показана связь «эффекта малых доз» (МД) с биологической активностью наночастиц и отсутствие эффекта МД для нанокомпозита. Разработана и проведена комплексная оценка эколого-биологических эффектов с использованием представителей овощных культур в полевых условиях.

Практическая значимость работы заключается в научном обосновании оценки биологической активности наночастиц меди разных физико-химических свойств, включающей изучение реакций овощных культур на действие наночастиц, где ответные реакции обусловлены наличием эффектов биоаккумуляции, «малых доз», а также изменением активности ферментных систем. Данные результаты исследований использованы для определения оптимальных концентраций наночастиц с целью повышения урожайности, накопления биологически активных соединений, повышения качества корнеплодов.

Результаты исследований использовались при выполнении финансируемых НИР:

- НИР в 2015 году по теме: «Совершенствование технологий производства и повышение эффективности использования средств возделывания, уборки и перевозки корне-клубне-плодов в условиях сельскохозяйственного производства Рязанской области»;

- НИР в 2018 – 2020 гг при поддержке РФФИ по теме: «Теоретические основы биологической активности наночастиц различных физико-химических свойств с учетом биоаккумуляции и эффекта «малых доз».

Методология и методы исследования. Методология исследования базируется на фундаментальных и прикладных работах, посвященных изучению

токсичности НЧ, физико-химических свойств НЧ и их биологической и биохимической активности и соответствовала поставленным задачам.

Проведен обзор литературных источников, комплексный анализ результатов биофизических, морфологических, электронно-спектроскопических и полевых исследований. Проведена оценка основных параметров, полученные результаты аналитически и статистически обработаны, представлены научное обоснование и выводы.

Работа выполнена на основании направления научной деятельности вуза по теме: «Разработка и агроэкологическое обоснование современных наукоемких технологий в производстве, хранении, переработке сельскохозяйственной продукции и лесовосстановлении» раздел 1.4.1 «Биосовместимость наночастиц различной природы и разработка на их основе биологически активных препаратов».

Лабораторные и полевые исследования по воздействию наночастиц на овощные культуры проводили на высокоточном наукоемком оборудовании. В работе были использованы стандартные и разработанные методы лабораторных исследований позволяющих изучить влияние разных типов наночастиц на рост и развитие семян и проростков столовой, кормовой свеклы и моркови. Они позволили установить ответные реакции овощных культур на степень биологической активности наночастиц, обусловленных их размером, структурой, концентрацией и химическим составом.

Основные положения, выносимые на защиту:

- биологическая активность воздействия наночастиц меди, оксида меди и нанокомпозита на рост и развитие семян и проростков свеклы и моркови;
- урожайность и качество корнеплодов после предпосевной обработки семян наночастицами;
- анализ содержания металлов в почвенных образцах опытного поля;
- содержание меди в культурах в процессе роста после обработки семян изучаемыми препаратами;

Достоверность экспериментальных данных и результатов их обобщения подтверждается достаточным объемом экспериментального материала, времени наблюдений, рандомизацией тест-объектов, использованием апробированных методик исследований и ГОСТов, статистическим анализом экспериментальных данных с применением дисперсионного метода по программе Statistica, Microsoft office excel.

А**пробация результатов.** Основные положения диссертационной работы были представлены на следующих научных конференциях: IV Международная научно-практическая конференция «Наноматериалы и живые системы», 2016, Москва; Национальная научно-практическая конференция «Инновационное развитие современного агропромышленного комплекса России», ФГБОУ ВО РГАТУ, 2016, Рязань; 68-ая Международная научно-практическая конференция «Принципы и технологии экологизации производства в сельском, лесном и рыбном хозяйстве», ФГБОУ ВО РГАТУ 2017, Рязань; 69-ая Международная научно-практическая конференция «Инновационное научно-образовательное обеспечение агропромышленного комплекса», ФГБОУ ВО РГАТУ, 2018, Рязань;IX Ежегодная Конференция Нанотехнологического общества России, НИТУ МИСИС, 2018, Москва; Юбилейная национальная научно-практическая конференция «Потенциал науки и современного образования в решении приоритетных задач АПК и лесного хозяйства», ФГБОУ ВО РГАТУ, 2019, Рязань; Научно-практическая конференция «Современные биотехнологии: от теории к коммерческому продукту», 2019, Тамбов и др.

Работа является победителем многих конкурсов: победитель программы «УМНИК-2016»; победитель конкурса «Неорганические удобрения и технологии будущего» Министерства сельского хозяйства РФ в номинации: «Лучший проект в области создания новых видов неорганических удобрений» - 2017; молодежного конкурсного проекта, поддержанного РФФИ №18-33-00510 тема: «Теоретические основы биологической активности наночастиц различных физико-химических свойств с учетом биоаккумуляции и эффекта «малых доз» - 2018; победитель

программы «СТАРТ» - 2019, серебряная медаль «За успешное внедрение инноваций в сельское хозяйство» - 2021.

По теме диссертации опубликовано 12 статей, из них 3 в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 5 опубликованных статей, в зарубежных журналах, входящих в международную базу данных и систему цитирования WoS и Scopus. Имеется патент на изобретение №2735268 «Средство для предпосевной обработки семян сельскохозяйственных растений и способ его применения».

Личный вклад автора. Автор участвовала в разработке программы исследований, постановке цели и задач к работе. Проведение лабораторных и полевых опытов, анализ и статистическая обработка полученных результатов, изложение полученного экспериментального материала в диссертации осуществлялось также непосредственно автором. Соискателем были подготовлены и опубликованы научные статьи, результаты исследований докладывались на конференциях, получен патент на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений на 134 страницах. Она включает 28 таблиц, 38 рисунков, 9 приложений. Список использованной литературы содержит 177 источника, 43 из которых зарубежных авторов.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Роль микроэлементов для роста и развития сельскохозяйственных культур

Для того чтобы получать высокие и устойчивые урожаи сельскохозяйственных культур одним из главных условий является наличие необходимых микроэлементов (Дубиковский Г.Т., Дорошкевич Е.И., 1988; Исмагилов, Р. Р., 2011). Роль их многогранна. Они принимают участие в физиологических и биохимических процессах, активизируют деятельность гормонов, ферментов и витаминов, ускоряют развитие и созревание семян, а также увеличивают устойчивость культур к факторам внешней среды и болезням. К примеру, при таких микроэлементах как Co, Mn, Cu, Mo, Zn растения лучше усваивают макроудобрения и прочие питательные вещества из почвы, соответственно рост и развитие ускоряется и улучшается (Назарюк В.М., 2007).

Ряд ученых называют микроэлементы «элементами жизни» (Битюцкий Н.П. 2005; Анспок П.И., 1990; Димитриев, А.Д., 2018), акцентируя, что без них жизнь растений и животных становится невозможна. При нехватке элементов в почве происходит снижение скорости протекания процессов, которые отвечают за развитие растительного организма. В результате потенциал растения не полностью реализован, сформировывается низкое качество урожая, а зачастую растения и вовсе погибают (Мельничук И.А., 2004).

Качество и урожайность культур главным образом зависят от доступности и взаимосвязи элементов питания растительного организма. Эти условия обеспечивают хорошую поглощаемость микроэлементов растением. Недостаток микроэлементов должен восполняться, так как заменить их другими веществами нельзя (Белоусова Е.Н., 2016; Бобренко И.А., 2009). Ориентированность в необходимости и реакции растений на влияние микроэлементов является предпосылкой для использования микроудобрений с целью увеличения продуктивности и стойкости к заболеваниям (Минеев В. Г., 2006).

1.1.1. Поглощение микроэлементов растением

Обильное содержание в почве питательных веществ не говорит о том, что они попадут в растения. Элементы питания усваиваются за счет внешних и внутренних факторов. В первую очередь культура нуждается в конкретном наборе химических соединений, связанных с ее индивидуальными особенностями, типом культуры и фазой развития (Саскевич П.А., 2009).

При почвенном питании поступление микроэлементов в растения происходит из почвы через корни. Вместе с тем по наличию микроэлементов почвы сильно различаются. Микроэлементы растениями используются в подвижной (водорастворимой) и неподвижной форме (Ториков В.Е., 2010). В последней протекают сложные биохимические процессы с участием гуминовых кислот почвы, до того как микроэлементы попадут в растение. Во многих случаях процессы эти происходят достаточно медленно. При сильном орошении грунта вымывается большая часть подвижных форм микроэлементов (Третьяков Н.Н., Ягодин Б.А., Туликов А.М. и др., 2004).

Растения питаются не только имеющимися в почвенном растворе макро- и микроэлементами, но и ионами, связанными в коллоидах (Белозерова Т.А., 1990).

Коллоиды характеризуются излишней поверхностной энергией, которая может передаваться растению.

По причине электростатического отталкивания клеточных стенок и одноименных зарядов анионов коллоидов с низким содержанием микроэлементов, например, таких как молибден, бор, поглощение анионов этих микроэлементов значительно замедляется. В среде микроэлементов при небольших концентрациях образуются наиболее устойчивые с клеточными оболочками связи.

По всей вероятности в коллоидах при небольших концентрациях ионов первоначально насыщаются сайты, которые образуют наиболее устойчивые связи с катионами микроэлементов, включая координационные. Затем присоединяются функциональные группы, где связи с катионами микроэлементов гораздо слабее.

Возможно соперничество между ионами, которые обладают схожими свойствами и механизмами поглощения. Это обуславливается структурой наночастиц (Ершов Б.Г., 2009). Растения поглощают ионы в зависимости от координационных свойств, их радиуса, величины и заряда, коэффициентов диффузии, а также поляризующей и гидрационной способности. В период поглощения корнем, при перемещении и на этапе включения в метаболизме растения элементы взаимодействуют между собой (Попов В.К., 1982).

К примеру, свинец тормозит впитывание и перемещение в побег растения цинк, железо и марганец, вследствие чего происходит нарушение связывания между комплексообразователями, которые участвуют в переносе ионов, с микроэлементами. Подобный факт применим для магния по отношению к цинку. Металлы могут демонстрировать конкуренцию между собой в ферментных системах за места связывания с апобелком (Таланов В. М., 2014). Это выражается скоростью биокаталитических реакций.

Учитывая вышеизложенное, можно сделать вывод, что для каждого поглощения микроэлемента растением свои особые механизмы.

1.1.2. Медь в жизни растений

Медь. Восприимчивость меди сельскохозяйственными культурами различна. Например: пшеница, ячмень, овес, лен, кукуруза, морковь, свекла обладают высокой восприимчивостью к меди, а такие культуры как картофель, томат, соя – средней. Существенное значение также имеет сорт культуры, от которого зависит степень проявления симптомов медной недостаточности (Окунцов М.М., 1949).

Особенностью меди является то, что этот микроэлемент принимает участие в таких процессах как: фотосинтез, деление клеток, синтез сахаров, транспортировка сахаров из листьев растений. Содержание меди в питании растений в нужной степени в зерновых культурах увеличивает белок, в плодах стимулирует накопление витамина С, в корнеплодах увеличивает сахара, а

также повышает устойчивость растений к бактериальным и грибковым заболеваниям (Костылев Д.А., 2009).

По биохимическим свойствам и функциям медь сходна с железом. Микроэлемент способен менять валентность ($Cu2+ \leftrightarrow Cu+$) и создавать стабильные комплексы. В культурах небольшая концентрация свободных Cu2+ и Cu+ до 99% находится в виде комплексных форм (Голубкина Н.А. в соавт., 2010).

Для меди характерно сродство с аминокислотами. Она участвует в ферментативных окислительно-восстановительных реакциях. В растениях более 60% микроэлемента сосредоточено в листьях, в корнях она неподвижна, за счет связи с клеточными стенками.

Нехватка меди оказывает влияние на рост вегетативной массы меньше, чем на формирование семян и зерен. Это говорит о понижении активности ферментов, которые участвуют в процессах фотосинтеза и дыхания. Эти нарушения сказываются на энергетическом обмене растений (Чурилов Г.И., Иванычева Ю.Н., Полищук С.Д. в соавт., 2013).

При изучении медных удобрений и их эффективности в зависимости от почвенных условий установлено, что на слабокислых и нейтральных почвах урожайность выше, чем на сильнокислых. Здесь медные удобрения малоэффективны (Третьяков Н.Н., Ягодин Б.А., Туликов А.М. и др., 2004).

Медь играет большую роль в жизни растений, поэтому есть значимость поиска и разработки эффективных медьсодержащих удобрений в безопасных формах, не влияющих на накопление ни в почве, ни в растении. Одной из форм являются микроудобрения на основе наночастиц (Чурилов, Г. И., 2009; Чурилов Д.Г., Назарова А.А. в соавт., 2012; Сушилина М.М., 2004; Иванычева Ю.Н., 2012; Зорин Е.В., 2001) проявляющие биологическую активность и оказывающие влияние на иммунитет и устойчивость к неблагоприятным факторам внешней среды.

1.2. Биологическая роль оксидов и наночастиц металлов

В последние годы интенсивно ведутся научные и практические исследования о действии наноматериалов промышленного происхождения на окружающую среду (Сергеева О. В., 2009; Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А., 2009). Это предполагает необходимость исследований для изучения путей поступления частиц наноматериалов в живые организмы, а также их распределения, накопления, включая определение степени их токсичности (Zhu X., Zhu L. et.al, 2009). Важна и возможность включения их в биогенные круговороты (Чурилов Г.И., 2009). Растения, являясь первичными продуцентами биомассы, большинства пищевых пирамид в наземных экосистемах, одни из ключевых объектов подобных исследований (Zhu H., Shipp E., Sanchez R.J., 2000). При этом наблюдается различная реакция разных видов растений на схожие воздействия (Обидина И.В., 2021). В настоящее время возрос интерес к использованию наночастиц металлов в сельском хозяйстве (Яппаров А.Х., Алиев Ш.А., Яппаров И.А. в соавт., 2014; Макаров В.В., 2014). Долгие годы необходимые элементы питания растений вносили в почву в виде солей, которые при растворении, поступают в клетки растений в виде ионов. Использование наночастиц металлов в виде микроэлементов оказывает влияние на живые клетки организмов и предотвращает негативное воздействие анионов солей на их биологическую деятельность (Степанова И.А., Полищук С.Д., Чурилов Д.Г. и др., 2019). В результате длительных испытаний по изучению физико-химических, биологических и токсикологических свойств наночастиц металлов, оксидов и нанотрубок получены некоторые результаты об экологических последствиях их использования в сельскохозяйственном производстве, как стимуляторов роста и развития сельскохозяйственных растений (Обидина И.В., 2021; Косолапова Н.И., Миронов С.Ю. в соавт., 2010).

Уникальность наноматериалов заключается в том, что вещество пребывает в состоянии, где протекают квантово-механические эффекты и отсутствуют структурные дефекты (Иванова В.С., 2004). Они являются анаболическими и

обладают физической активностью, оказывают влияние на систему жизнедеятельности организма во много раз сильнее, чем известные соли минералов (Смирнова Е.А., Гусев А.А., Зайцева О.Н., 2011). Наночастицы железа, кобальта, меди, марганца и селена проявляют большую биологическую активность, так как данные элементы участвуют в окислительно-восстановительных процессах, проявляя переменную валентность (Чурилов Г.И., Назарова А.А., Амплеева Л.Е. и др., 2010).

Экологические и биологические эффекты наночастиц техногенного происхождения к настоящему времени не полностью изучены для исследований, в связи со сложностью их выделения в чистом виде из природных продуктов, и противоречивыми данными в научных исследованиях при оценке их безопасности. Отмечается рост числа публикаций, демонстрирующих токсические эффекты наночастиц (НЧ) с характерным размером менее 100 нм (Гусев А.А., 2016; Chen Z., 2006; Rotini A., Gallo A., Parlapiano I., 2018). Но их свойства зависят от многих факторов: способа получения, размеров, площади поверхности, химического состава. Все эти факторы, включая эффект малых доз были изучены в наших более ранних работах (Churilov G., S. Polishuk, 2015; Churilov G. I., Polishchuk S.D., 2013) и показано, что наночастицы металлов железа, меди, кобальта размером 20-80 нм обладают биологической активностью и могу применяться как стимуляторы роста живых систем. С одной стороны, анализ имеющихся научных данных свидетельствует о высокой степени новизны и актуальности предложенного направления – изучения воздействия высокодисперсных частиц техногенного происхождения с клетками растений с целью разработки технологии их использования в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных культур. С другой стороны, существуют трудности в данном направлении, связанные с возможностью биоаккумуляции тяжелых металлов в виде высокоэффективных частиц и соединений, что требует особого внимания к вопросам экологии и безопасности (Khalaj M., Kamali M., Khodaparast Z., Jahanshahi A., 2017). Проблемой остается оценка экотоксикологического применения наночастиц, разработка алгоритмов их комплексных исследований,

определение основных объектов испытаний и тест-функций, формирование основ разработки нормативов по экологической безопасности (Гусев А.А., 2016). Важное значение имеют исследования по определению границ толерантности и оценке устойчивости организмов к факторам природно-техногенного происхождения.

Специфика токсичности наночастиц заключается в том, что последние, будучи не характерными объектами для живой природы, являются не биодеградируемыми и могут накапливаться в организме. В отсутствие ярко выраженного острого токсического эффекта, это может привести к скрытым нарушениям (Nagajyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T.V., 2010). Доказав наличие проникновения, распределения и накопления наноматериалов в тканях растений, можно предположить возможность передачи их потомству, по трофическим цепям и т.д. Для этой цели наиболее перспективным из имеющихся на сегодняшний день методов является метод электронной микроскопии (Суздалев И.П., 2009).

Следующим шагом, позволяющим выявить скрытые повреждающие воздействия, и определить влияние наночастиц искусственного происхождения на физиологические механизмы, являются исследования биохимического статуса тест-объектов. Известно, что изменение концентрации важнейших биомаркеров растений: антиоксидантных ферментов, таких как пероксидазы, оксидоредуктазы, и фитогормонов, таких как ауксины, гиббереллины, цитокинины, абсцизовая кислота (систематическое наименование [*S*-(*Z*,*E*)]-5-(1-Hydroxy-2,6,6 -trimethyl-4-oxo-2-cyclohexen-1-yl)-3-methyl-2,4-pentanedienoic acid) способны отразить негативный эффект, оказываемый факторами среды на гомеостаз растительного организма (Иванычева Ю.Н., 2012). В работе мы исходим из того, что если при воздействии наночастиц происходит значительное отклонение показателей биохимического статуса растений от нормы, то это может быть признаком негативного или токсического со стороны наноматериалов воздействия (Иванычева Ю.Н., 2012).

Изучено влияние наночастиц на биологическую активность почв и микроорганизмы Pseudomonas fluorescens,Trichoderma koningii, Bacillus cereus , E. ColiM-17 (тест-система «Эколюм»), которые чутко реагирует на изменения окружающей среды. Имеются данные о влиянии металлических и металлокомплексных наночастиц и углеродных нанотрубок на бактериальные популяции (Mykhailiv O., Zubyk H., Plonska-Brzezinska M.E., 2017; Маторин Д.Н., Каратеева А.В., Осипов В.А. в соавт., 2010) однако изучаемые в данной работе наночастицы металлов определенных физико-химических характеристик практически не влияют на бактериальные популяции. Реакция на НЧ оксидов меди, цинка, сильно зависит от их концентрации в почве. Низкие концентрации оксидов могут стимулировать бактерии, которые предположительно используют механизмы резистентности, позволяющие им расти, но при высоких концентрациях выживаемость популяции значительно уменьшается.

Реакционная способность НЧ в диапазоне до ~ 20 НЧ являются гораздо более реактивными и опасными. Наночастицы оксидов более растворимы и взаимодействуют, что особенно характерно для ZnO с мембранными липидами и тиоловыми группами фермента и белков, которые важны для бактериального дыхания, а также трансмембранного и внутриклеточного транспорта. Генерация АФК (активных форм кислорода) играет ключевую роль в этом процессе, поскольку повреждение мембран, ДНК и клеточных белков является результатом действия АФК (Захарова О.В., 2019).

Изучение влияния наночастиц металлов на различных культурах выполняется, в том числе совместно с изготовителями. Их свойства напрямую зависят от размерности, методов изготовления и др. В работе (Гусев А.И., 2007) изучены эффекты нанооксидов и показано, что более фитотоксичны наночастицы ZnO, после них частицы Fe_3O_4, SiO_2 и Al_2O_3. Отмечается, что при меньших размерах ZnO увеличивается их токсичность.

В работе (Гусев А.А., 2016), исследованы эффекты водных суспензий наночастиц: многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), оксида алюминия, оксида цинка и цинка (Zn) на прорастание семени и рост корня плевела, салата,

огурца и кукурузы (S.D. Polishchuk, A.A. Nazarova, N.V. Byshov [et al.], 2017). Нанооксид цинка и алюминия в концентрации 2000 мг/л ингибировали прорастание семян кукурузы и плевела. Многостенные углеродные нанотрубки в той же концентрации наоборот не вызывали негативных эффектов.

Наночастицы меди в питательной среде для проращивания растений, угнетали процессы вегетации фасоли золотистой (*Phaseolusradiatus*) и пшеницы в концентрациях 300 и 570 мг/л соответственно. Методы энергодисперсионной спектроскопии и электронной микроскопии подтвердили содержание наночастиц меди в тканях растений (МУ 1.2. 2742-10, 2010), что и вызвало угнетение.

В научных работах (Lin D. , 2007; Ольховская И.П., Богословская О.А. в соавт., 2019) рассматривается токсичность наножелеза на примере проращивания семян льна, ячменя с предварительной обработкой в дозах от 0 до 5000 мг/л. Начиная с дозы 250 мг/л, происходило угнетение развития растений. В дозе 1000 мг/л наступало полное подавление их роста и развития.

Вместе с тем, есть доказательства положительного эффекта, который наночастицы металлов оказывают на растения. В трудах ученых (Kutskir M.V., Nazarova A.A., Polishchuk S.D., 2012; Чурилов Г.И., Назарова А.А. в соавт., 2010) развернуто рассматривается воздействие наночастиц металлов на биологические объекты: воздействие на метаболические процессы; методы получения этой информации; методы стандартизации наночастиц как биологически активных компонентов; разработаны способы гомогенизации и разделения унификации поверхности наночастиц (дезагрегация, ультразвуковая обработка и центрифугирование).

Информация о свойствах наноматериалов включает данные о физических, физико-химических, молекулярно-биологических, цитологических, физиологических, токсикологических и экологических характеристиках наноматериалов (Oxaha V. Kharissova, H.V. Pasika Dias, 2013; Михайлов М.Д., 2012).

Более того, эти нанометаллы стимулируют процесс адаптации и самоорганизации биологических систем к внешним условиям за счет их

энергетической эффективности, а также снижают влияние негативных побочных эффектов факторов окружающей среды (Гусев А.А., 2016). В 2000 году, в котором преобладали засушливые погодные условия, урожайность зеленой массы в контрольных исследованиях была низкой. Однако, в вариантах с применением наночастиц металлов урожайность увеличилась на 20-30%. В условиях чрезмерной влажности в 2002 году стимулирующее действие наночастиц металлов также повысило урожайность вики.

Предварительная обработка семян вики ультрадисперсными металлическими порошками железа, кобальта и меди в концентрациях 0,01-0,08 г/га не выявила в растениях изменения тех микроэлементов, что применялись для обработки семян (N.I. Golubeva, Y.N. Ivanycheva, 2013). Кроме того, была проведена обработка семян кукурузы и вики наножелезом и наномедью, и это не изменило содержание элементов в почве. Свойства наночастиц зависят от способа их получения, размера частиц, влияющего на эффективность нанометалла (Elzey S., 2010; Савченко С.О., 2016).

Изучен ряд наноформ оксида меди, полученных физико-химическими методами, которые различаются по величине удельной поверхности в 2 раза. Концентрации каждого препарата составляли 0,1 и 0,2 г/на 1 кг семян. Высокие концентрации всех препаратов снижают энергию прорастания семян на 11 и 12%, но не влияют на их всхожесть. Все НЧ оксида меди показали защитные свойства против почвенных патогенов. Кроме того наблюдалась следующая закономерность - чем выше удельная поверхность наночастиц, а следовательно, меньше их размеры, тем они обладают более высокой биологической активностью.

Металлические наночастицы обладают длительным действием, медленно подвергаются окислению в почве, они создают неблагоприятные условия для болезнетворных микроорганизмов. При этом в процессе роста растений и в качестве микроэлементов используются наночастицы и их окисленные формы. Растения расходуют НЧ в течение всей вегетации. Для овощных культур эффективно совместное применение нанометаллов с пестицидами. Опытные

растения, семена которых были обработаны НЧ железа, развивались лучше контрольных и плодоношение наблюдали раньше (Welch R.M., Norvell W.A., 1993).

Углеродные нанотрубки (УНТ) способны проникать через толстую оболочку семян. Это подтвердили исследования с помощью рамановской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 1). Но как они помогают поступлению воды пока не ясно. По другим данным (Колокольцев С.Н., 2012), УНТ как раз мешают этому.

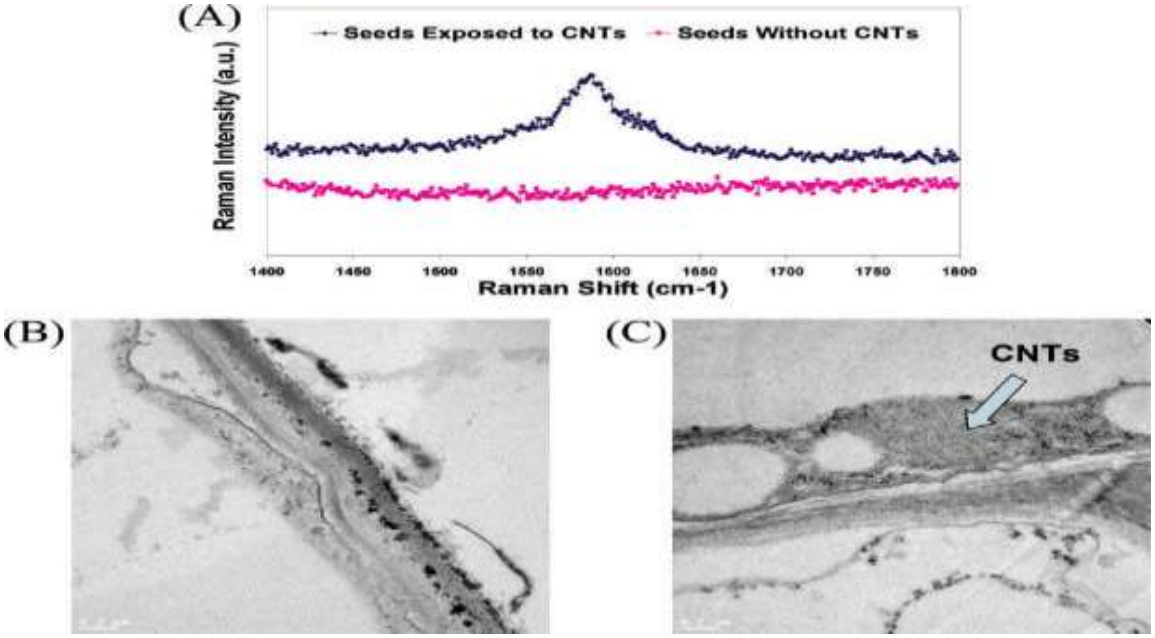


Рисунок 1. Обнаружение УНТ внутри семян с помощью рамановской спектроскопии (А); ТЕМ изображения корней 25-дневной рассады, выращенной на среде без УНТ (В) и с УНТ (С)

Авторами (Косолапова Н.И., Миронов С.Ю. в соавт., 2010; Колокольцев С.Н., 2012) предложено объяснение: возможно, нанотрубки, проникая сквозь оболочку семян, облегчают поступление воды к зародышу.

С целью проверить на практике в действительности, частицы сушили при температуре 250°С на протяжении 120 минут, а затем определяли изменение веса. Оказалось, что содержание влаги в сухом семени перед посевом в среду составляет около 18,4%. Семена, хранившиеся в обычной питательной среде в течение 2 дней, содержали 38,9% влаги. В среду семена, посеянные с нанотрубками, содержали 57,6% жидкости. Из этого следует, что нанотрубки

способны к накоплению воды и прорастанию семян. Результаты могут оказаться полезными для развития сельского хозяйства, садоводства и энергетики (производства биотоплива), и их, безусловно, следует учитывать при разработке фитотоксических протоколов в рамках этой работы. Возможно, что на основе углеродных нанотрубок, можно создать системы доставки питательных веществ к растениям, а именно создать наноудобрения (Tripathi S., 2011; DeRosa, M.C., 2010).

Таким образом, НЧ металлов и их соединений перспективны в качестве стимуляторов роста, но только после экотоксикологической экспертизы наночастиц и комплексного изучения их свойств.

1.3. Характеристика и биологические особенности свеклы

Свекла - это одна из часто встречающихся используемых сельскохозяйственных культур (Леунов В.И., 2011; Буренин В.И.,1998). Ее возделывают как на пищевые, так и на кормовые и технические цели. Она представляет собой травянистое растение, относящееся к семейству Амарантовые (ранее Маревые). Бывает однолетнее, двулетнее или многолетнее. Различают такие виды свеклы как: столовая (обыкновенная), кормовая, сахарная, листовая.

Столовая (обыкновенная) свекла.

Отличие сортов свеклы столовой характеризуются формой корнеплода, его окрасом, вкусом, а также созреванием и урожаем. Наиболее выдающиеся сорта с темно-красной окраской корнеплода, при поперечном срезе отсутствуют белые кольца. Для них характерна удлиненная, овальная либо округлая форма корнеплода, темно-красная мякоть с кольцами темного цвета (флоэма) чередующихся светлыми кольцами (ксилема).

Столовая свекла включает в себя сахара (16%), белки (1,4%), бетаин, фолиевую кислоту, витамин С, витамины групп В, РР, богата минеральными солями.

В свекле преобладает большое содержание сахаров, а именно сахарозы (более 62% сухого вещества), что определяет ее пищевую ценность. Это присуще сельскохозяйственной культуре, так как фермент инвертазы во время созревания и в начальный период хранения проявляет незначительную активность, что влияет на накопление сахарозы в корнеплодах. Для культуры характерно наличие таких минеральных веществ как натрий, марганец, кальций, калий, фосфор, кобальт, железо, сера, а также достаточно высокое содержание пектиновых веществ (до 2,5%). Из-за особых свойств метаболизма и применения в больших количествах азотных удобрений, свекла способна накапливать, зачастую превышающий значения ПДК, нитратный азот. Это ее существенный недостаток.

В процессе развития применяют комплексы витаминов в комбинации с кобальтом, железом и аминокислотами для нормализации обмена веществ культуры.

Свекла характеризуется неравномерным нарастанием массы корнеплодов и листьев (Буренин В.И., 1998). Их наибольший прирост - конец августа, поэтому наличие сахаров и сухого вещества снижается за счет потребления веществ на построение тканей растений (Семенова Л.Г., Плющ О.В., 1998). Через некоторое время, при поздней уборке (конец октября) накопление сухих веществ в корнеплодах увеличивается, таким образом, получают урожай с повышенным содержанием сахаров и сухих веществ.

Большое значение имеет рациональное применение удобрений для роста и развития растений (Гречишкина Ю.И.,2012). Так, при внесении больших доз удобрений корнеплоды получаются крупные, более деревенисты и быстрее загнивают, за счет повышенного содержания азотистых соединений, а неправильное соотношение азота, фосфора, калия может привести к их задержке в развитии. Существенную роль также играют микроэлементы медь, цинк, железо, бор и пр., так как входят в состав ферментов, пигментов, влияющих на развитие культуры.

Кормовая свекла.

Это техническая культура, близкая по морфологическим признакам к сахарной свекле, но более устойчивая к холоду (Юхин Г.П.,. Мартынов В.М, Катков А.А. в соавт., 2009; Коломейченко В.В., 2000). Имеет слаборазвитый корень и, в зависимости от сорта, различную форму (коническая, овальная, округлая), окраску (красная, белая, желтая) корнеплода. Ее возделывают на корм сельскохозяйственным животным, так как содержится большое количество питательных веществ, благоприятно влияющих на их продуктивность, а также легкость переваривания и усвоения. Кормовая свекла насыщена легкоперевариваемыми углеводами, витаминами, аминокислотами, содержанием протеина (наличие протеина в ботве в 2 раза больше, чем в корнеплодах) (Тямин В.В., 1981).В 1 кг корнеплодов кормовой свеклы содержится 80% воды, клетчатки – 1,5%, протеин – 0,9%, сухие вещества – до 15%, сахар – 5%.

При созревании корнеплод углублен в почву на одну четверть своей длины, за счет развитой шейки, что не доставляет трудностей при уборке урожая, культура достаточно неприхотлива в хранении (Филатова В.И., 2003).

Для хороших урожаев свеклу нужно выращивать на супесчаных, суглинистых почвах, с большим содержанием чернозема, а также наличием доступных питательных веществ в почве. На почвах, предрасположенных к заболачиванию, кислых, засоленных почвах кормовая свекла дает небогатые урожаи.

Небольшое количество работ посвящено изучению воздействия микроэлементов на урожайность сельскохозяйственной культуры. В исследованиях (N.I. Golubeva, Y.N. Ivanycheva, 2013) при применении удобрений с кобальтом, либо удобрений с медью путем внесения их под кормовую свеклу, отмечается увеличение урожая корнеплодов на 12-18% и 15% ц/га соответственно. В некоторых работах в качестве микроудобрений используются соли микроэлементов, путем замачивая семян кормовой свеклы перед высевом, и в отдельных случаях обработкой в вегетационный период растений путем опрыскивания. Так, обработка семян перед высевом раствором сульфата марганца

увеличила урожайность корнеплодов на 7 %, а при опрыскивании этим же раствором в вегетационный период урожайность на 4,5-6% был выше. Сульфат цинка в зависимости от типа почвы при замачивании семян перед высевом увеличил урожайность культуры на 6-10% и на 5-7% при опрыскивании в вегетационный период. В исследованиях других авторов отмечается высокая действенность марганцевых и борных удобрений.

1.4. Характеристика и биологические особенности моркови

Морковь принадлежит к семейству сельдерейных. Это двулетняя культура: в первый год жизни образуется розетка листьев и корнеплод, во второй – семенной куст и семена (Исмагилов Р. Р., 2008). Отличается холодостойкостью, ее семена могут прорастать при температуре +4…+5 ^{0}С. Наиболее оптимальная температура для роста и развития культуры +15-25 ^{0}С. Под воздействием низких плюсовых температур окрас корнеплода становится светлее. При повышенных температурах, в сочетании с понижением влажности почвы корнеплоды деформируются и грубеют.

Культура требовательна к свету и не терпит затенение. Для высоких и качественных урожаев должно быть хорошее освещение. При загущении посевов, в особенности в первые фазы развития, происходит нехватка освещенности, которая приводит к вытягиванию растений и в итоге значительно ухудшает витаминную ценность, величину и качество урожая (Тюкавин Г.Б., 2007).

Морковь хорошо переносит засуху, но если продолжительность более 20 дней требует орошения.

Корневая система моркови развивается достаточно быстро. Она стержневая, и достигает глубины до 2 метров. Корень веретеновидный, различной формы и окраски, в верхней части мясисто-утолщённый. Формирование корнеплодов происходит за счет утолщения главного стержневого корня и отложения запасных питательных веществ. Масса зависит от сорта, может достигать более 200 г, длина от 3 до 30 см. Форма корнеплодов достаточно различна: цилиндрические,

овальные, веретеновидные, округлые, конические. При разрезе наблюдаются 2 утолщенных слоя: внешняя кора, покрытая кожицей и внутренний стержень – древесина.

Кожица у корнеплода очень тонкая и вода легко проницает через нее. В периоды засухи без орошения морковь быстро вянет, а также увеличивается восприятие к грибковым заболеваниям. После длительной засухи при обильном выпадении осадков кора растрескивается, а древесина у корнеплодов утолщается.

На первом году жизни листья моркови собраны в розетку и имеют сложноперистый, практически треугольный вид. На втором году жизни они на коротких черешках и расширены у стебля, устойчивы к засушливым периодам.

Соцветия моркови - это сложные зонтики с распростертыми во время цветения лучами разной длины. В центре зонтика находится темно-красный цветок. Цветы с желтоватыми либо красноватыми лепестками. Плоды моркови бывают продолговатые, но чаще овальной формы, двусемянки. Плодовая оболочка содержит много масла, которое препятствует проникновению воды в семена, задерживая набухание и их прорастание. Но повышенные температуры улетучивают эфирные масла, тем самым ускоряя процесс набухания и прорастания.

Таким образом, температурный режим, качество семян, подготовка, способ и глубина их посева влияют на сроки появления всходов. Через 10-15 дней образуется первый настоящий лист. При благоприятных условиях развитие корнеплодов и их утолщение происходит по прошествии 40-60 дней от посева.

Для выращивания моркови необходимы почвы с глубоким пахотным слоем и высоким содержанием гумуса (Манжесов В.И., 2009). Тяжелые суглинистые и глинистые почвы для нормального развития моркови непригодны. На таких почвах появление всходов задерживается, корнеплоды сильно разветвляются и при хранении поражаются серой и белой гнилью. Водородный показатель почвы для нормального развития культуры должен соответствовать pH 5,5 – 7,0, т.е. почва должна быть нейтральной либо слабокислой. На сильнокислых почвах значительно снижается урожайность.

Морковь по выносу питательных элементов занимает одно из лидирующих мест (Коломейченко В.В., 2000). В вегетационный период элементы питания растением потребляются неравномерно. Например, морковь поглощает мало азота. Его нехватка способствует медленному нарастанию листьев, в итоге они желтеют и отмирают. При избытке азота наблюдается сильный рост листьев, корнеплоды формируются медленно, понижается содержание сахара, в итоге лежкость при хранении, товарные и вкусовые качества портятся.

Для нормального развития культуры необходимы определенные микроэлементы - сера, железо, марганец и другие.

При нехватке калия в почве устойчивость растений к заболеваниям снижается. Нарушается режим воздушного питания, листья растения приобретают крапчато-желтый окрас.

Фосфор увеличивает сахаристость корнеплодов. При его нехватке листья становятся красноватого оттенка.

1.5. Эколого - биологические аспекты действия наночастиц

Применение микроэлементов в форме солей влечет за собой опасность негативных последствий, вызванных загрязнением окружающей среды, в частности почвенного покрова (Черных Н.А., 1999; Ганжара Н.Ф., 2001). Альтернативой могут служить разрабатываемые микроудобрения на основе нанодисперсных металлов. Повышенная биологическая активность наблюдается при участии в окислительно-восстановительных процессах наночастиц меди, железа и кобальта, в структуре ферментов и белков. Возможность эффективного использования в растениеводстве нанодисперсных металлов в диапазоне (20-45 нм) показана в работах (Тимошенко А.Н., Колесников С. И. в соавт., 2017; Куцкир М.В., 2014; Цицуашвили В.С., Минкина Т.М. в соавт., 2017)

В рамках этих работ изучено воздействие наноматериалов на растительные организмы, воздействие на метаболические процессы, деградация биологических объектов при взаимодействии с наноматериалами. Полученная информация

содержит сведения о свойствах наноматериалов, физико-химическую, цитологическую, молекулярно-биологическую, токсикологическую и экологическую характеристики.

В результате исследований:

- доказана биологическая и экологическая безопасность нанодисперсных металлов, их токсичность меньше токсичности минеральных солей в 8-12 раз;

- с помощью современных физико-химических методов анализа, зондовой и электронной микроскопии, подтверждено отсутствие их накопления в почве, растениях и продуктах животноводства;

- установлено, что наночастицы железа, кобальта, меди обладают пролонгируемым действием.

Биологическое применение наночастиц основано на способе микроэлементного воздействия на клетки растений катионами металлов, составляющих продукт диссоциации солей металлов. Но в его отличии коллоидные металлы обладают большими ресурсами в азотном и углеводном обмене, дыхании клеток, фотосинтезе, а также питании (S.D. Polishchuk, A.A. Nazarova, 2014).

Доказательством положительных результатов использования нанодисперсных металлов в роли стимуляторов роста и развития являются многочисленные экспериментальные показатели, полученные при исследовании на разнообразных сельскохозяйственных культурах: ячмень, кукуруза, пшеница и пр. (S.D. Polishchuk, A.A. Nazarova, 2015).

Наночастицы металлов благоприятно оказывают воздействие на стойкость капусты к болезням, в частности проведенными исследованиями было выявлено фунгицидное действие НЧМ Co,Zn, Mg против капустной килы. Между тем, действие НЧМ против черной ножки капусты оказалось малоэффективным.

Также было установлено (Samoylova M.V.,.Churilov D.G, Byshov N.V., 2017), что при использовании НЧМ на клубнях картофеля вредоносность резоктониоза снизилась на всех вариантах: НЧ Co 12-15% , НЧ Fe – на 20-25%, НЧ Cu – на 10-15%.

Таким образом, по результатам приведенных исследований можно сделать вывод о целесообразности применения наноматериалов на сельскохозяйственных культурах, позволяющих раскрыть биологический потенциал растения и увеличить качества сырья.

Однако в литературе мало работ о биологической активности и экологической безопасности оксидов. Такие работы актуальны и имеют теоретическое и прикладное значение. Максимальная активность частиц зависит от структуры оболочки семян, концентрации и химического состава. Если мы рассматриваем не концентрацию вещества, а количество атомов, проявляющих биологическую активность, то количество семян в гектарной норме высева каждой культуры имеет значение. Плотность оболочки семян может быть связана с размерами наночастиц, а химическая природа наночастиц с генетическими особенностями сорта или гибрида культуры. В качестве тест-объектов в работе выбраны овощные культуры морковь и свекла.

1.6. Нанокомпозиты, как основа создания наноразмерных материалов широкого диапазона воздействия

Особое место в настоящее время среди множества наночастиц и наноструктур занимают наноструктуры техногенных структур и природных биополимеров. В то же время повышенный интерес вызывают наноструктурированные производные на основе биосовместимых природных полимеров и продукты их модификации. Использование природного полисахарида в сочетании с наночастицами металлов (НЧМ) в качестве стабилизатора и регенератора наночастиц дает возможность стать простым и технологичным способом производства наноразмерных материалов широкого спектра действия. Можно комбинировать природные полисахариды и процессы, происходящие на наноуровне с искусственно изготовленными наночастицами. Эти нанокомпозиты, как средство доставки, готовы видоизменить рецепторы и ориентировать нужную биологическую реакцию в правильном направлении (Чурилов Г.И., Обидина И.В., 2020). Применение полисахаридов

актуально для производства наноструктурированных материалов благодаря их многомерной физиологической активности (модуляция эндокринной системы и др.).

Методы синтеза играют важную роль в результате изучения и применения НЧМ – способствует ли данный метод получить частицы соответствующие требованиям научной и практической задачи. Основной проблемой на данный момент остается получение определенного размера наночастиц, сохраняющих высокую химическую и биологическую активность в течение продолжительного времени.

Металлические наночастицы обладают особыми химическими свойствами - повышенной реактивностью, поскольку они склонны к атомному и ионному обмену, адсорбируются на различных поверхностях. С одной стороны, это позволяет получать новые материалы и вещества, но с другой стороны, НЧ металлов легко вступают в реакцию с другими химическими соединениями и агрегируют, что сказывается на их коротком периоде активности (Чурилов Г.И., Назарова А.А., Амплеева Л.Е., 2010).

Поэтому, при разработке методов синтеза для продления их активности, стоит уделить внимание стабилизации НЧМ.

В качестве восстановителя и стабилизатора могут выступать частицы природного полисахарида.

Следует также отметить, что при использовании полисахаридов, отличающихся величинами молекулярных масс, степенью метилэтерифицирования остатков галактуроновой кислоты, содержанием нейтральных моносахаридных остатков, протяжённостью линейных участков, а также строением разветвлённых областей молекулы, можно существенно изменять характеристики наночастиц и наноструктур, что, в свою очередь, может привести к существенному изменению их функциональных свойств (Андриевский Р.А., Рагуля А.В., 2005).

Выводы по первой главе

Микроэлементы необходимая часть биологически активных соединений. Они входят в состав белков, витаминов, ферментов и играют важную роль в стимуляции роста и развития растений, выполняя различные физиологические и биологические функции. Поиск новых форм их выражения – задача актуальная. Использование классических микроэлементов в виде солей опасно загрязнением окружающей среды. Альтернативой могут быть наночастицы металлов и их соединения в ультрадисперсном состоянии. Наночастицы железа, меди, марганца, кобальта и других металлов способны оказывать воздействие на биологическую активность. Они проявляют переменную валентность, участвуя в окислительно-восстановительных процессах, процессах обмена и дыхания.

В обзоре показана актуальность внедрения новых форм микроудобрений и стимуляторов роста в виде наночастиц металлов, которые способны стимулировать процесс адаптации объектов и самоорганизации биологических систем к внешним условиям с учетом того, насколько они вступают в силу. Но при применении наноматериалов, прежде всего, возникает вопрос их взаимодействия с окружающей средой, влияние на растительный и животный мир и качество продуктов питания. Наряду с этим наблюдается недостаток научных знаний об экологической безопасности наночастиц и механизме их действия на живые системы. Эти вопросы требуют ответа прежде, чем их использовать в качестве стимуляторов роста и развития, в том числе овощных культур. Особый интерес представляют композиты техногенных наночастиц и природных биополимеров. Применение природного полисахарида совместно с наночастицами металлов в качестве стабилизатора и восстановителя предполагает создание наноразмерных материалов широкого диапазона воздействия, усиливающих их биосовместимость с живыми системами. Эти нанокомпозиты готовы видоизменять рецепторы и ориентировать нужную биологическую реакцию в правильном направлении.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Объекты исследований

Для проведения лабораторных и полевых исследований были выбраны овощные культуры столовая, кормовая свекла и морковь следующих сортов: свекла столовая «Детройт», свекла кормовая «Эккендорфская желтая» и морковь «Нантская 4».

2.1.1. Характеристика сортов семян, используемых в работе

2.1.1.1. Характеристика сорта свеклы столовой «Детройт»

Сорт свеклы столовой «Детройт» разработан итальянскими селекционерами и внесен в российский Государственный реестр. Ценится среди огородников и фермерских хозяйств, так как характеризуется высокой всхожестью и урожаем – не менее 95%, легкостью в уборке и хранении, устойчивостью к неблагоприятным факторам окружающей среды, отличными вкусовыми качествами.

Данный сорт среднеспелый в созревании. Норма высева 8 - 10 кг на 1 га. Всходы на 7 - 14 день после посева. Полноценный плод образуется в среднем через 95 дней от всходов. Корнеплоды гладкие, округлые, иногда овальной формы и одинаковые по размеру. Масса корнеплода 100 - 200 грамм. Урожайность 35 - 68 т/га.

Мякоть без кольцеватости и жестких волокон темно-красного цвета, сочная и сладкая на вкус. Имеет повышенное содержание сухого вещества 17-20%, сахаристость до 14%, поэтому может достаточно долго храниться.

Предшественники: томат, огурец, картофель.

Достоинства свеклы сорта «Детройт»: неприхотливость в выращивании, холодоустойчивость, высокая всхожесть и урожайность, хорошая лежкость при хранении.

Недостатки свеклы сорта «Детройт»: небольшой размер плода.

2.1.1.2. Характеристика сорта свеклы кормовой «Эккендорфская желтая»

Свекла «Эккендорфская желтая» кормовая широко используется фермерами, так как является неприхотливой и доступной культурой для кормления большинства животных. Это среднеспелый, высокопродуктивный сорт, отличающийся устойчивостью к холодам и длительным хранением. Норма высева 10-15 кг на 1 га.

Корнеплоды имеют цилиндрическую форму, но реже встречаются и круглые, окрас сверху серо-зеленого цвета и желтый к низу. Мякоть белого цвета, твердая. Масса корнеплодов от 700 до 3000 грамм. Урожайность 80-150 т/га. Характеризуется высоким содержанием йода, железа, цинка, калия, фосфора. Содержание сухого вещества 12-12,5%.

Всхожесть от 80 до 96 %. Оптимальная температура для прорастания семян 20-23^{0}С. Вегетационный период составляет 140-155 суток.

Предшественники: кукуруза на силос, картофель, однолетние кормовые травы.

Достоинства свеклы сорта «Эккендорфская желтая»: сорт не подвержен цветушности, холодоустойчивость, высокое содержание витаминов, минералов и клетчатки, легкая уборка урожая и длительность хранения.

Недостатки свеклы сорта «Эккендорфская желтая»: высокая урожайность достигается при определенном температурном режиме.

2.1.1.3. Характеристика моркови сорта «Нантская 4»

Отличные вкусовые качества, повышенное содержание каротина и неприхотливость в уходе делает морковь сорта «Нантская 4» популярной в использовании среди фермеров и огородников. Это среднеспелая культура, которая достигает созревания на 80 - 100 сутки после всходов. Норма высева 2 - 4 кг/га.

Корнеплоды цилиндрической формы с тупым кончиком имеют оранжевый окрас, сочные и сладкие на вкус. Длина 14 - 17 см, масса корнеплода от 90 до 160 грамм. В промышленных масштабах урожайность при учете состава почвы, посева и агротехники составляет 25 - 60 т/га.

Морковь сорта «Нантская 4» характеризуется холодоустойчивостью до - 4^0С, устойчивостью к цветушности, богатством витаминов С, Е, группы В, К, РР, микроэлементов (калий, железо и др.), пектином и клетчаткой, а также наличием бета-каротина до 19,5 мг по сравнению с другими сортами, который придает данному сорту ярко-оранжевый окрас.

Предшественники: лук, огурец, чеснок, томат.

Достоинства моркови сорта «Нантская 4»: сорт не подвержен цветушности, холодоустойчивость, высокая всхожесть и урожайность, длительная лежкость.

Недостатки моркови сорта «Нантская 4»: требовательность к почве (Манжесов В.И., 2009).

2.1.2. Характеристика используемых наночастиц в работе

Исследуемые частицы были получены в ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет МИСиС химическим методом путем осаждения гидроксидов металлов из растворов солей с последующим их восстановлением в водородном потоке при низких температурах (Тихомиров С.А., Трегубова И.В. в соавт., 2010; Михайлов М.Д., 2010).

Для наночастиц были определены физико-химические характеристики: удельная поверхность ($м^2$/г), фазовый состав (%), распределение размеров наночастиц, форм-фактор. При определении удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота по БЭТ применяли анализатор «Quantachrome NOVA 1200e». Синтез образцов проводился с использованием аппаратно-программного комплекса для получения нанодисперсных систем химическими методами (АПК «Нанохим»). С помощью рентгенофазового анализа

(РФА) на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) был определен фазовый состав (таблица 1).

Таблица 1

Фазовый состав нанометаллов

НЧ	Уд. пов.,$м^2/г$	Фаз.состав, %	Остаточное сод. O_2 800 °С , %
CuO	90,5	Cu (12), CuO (67), Cu_2O (21)	11,6
Cu	6,5	Cu (58), Cu_2O (36), CuO (6)	16,2

Для НЧ Cu величина удельной поверхности 6,5 $м^2/г$ при размере 30 - 60 нм. Форм-фактор для всех <10. Удельная поверхность CuO 90,5 $м^2/г$ при размере НЧ 30-60 нм.

В таблице 2 представлены параметры наночастиц, которые применяли в исследованиях.

Таблица 2

Основные показатели НЧ меди, оксида меди и нанокомпозита

Название	НЧ Cu	НЧ CuO	НК
Размер частицы в одном из измерений, нм	30-60	30-60	30-60
Формфактор (отношение максимального размера к минимальному)	<10	<10	<10
Растворимость в воде мас. %	Нерастворимы	Малорастворимы 3-4 мас.%	Растворимы 20 мас.%
Заряд	Положительный	Положительный	Положительный
Устойчивость к агрегации	Низкая	Высокая	Очень низкая
Адгезия к поверхностям растений	Высокая	Высокая	Высокая

С помощью СЭМ «Tescan» «Vega 3» определена дисперсность и морфология полученных наночастиц металлов, имеющих близкую к сферической форме (рисунок 2, рисунок 3). Химический и гранулометрический состав наночастиц был исследован с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6010PLLIS/LA (JEOL, Япония) и просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 tools (JEOL, Япония).

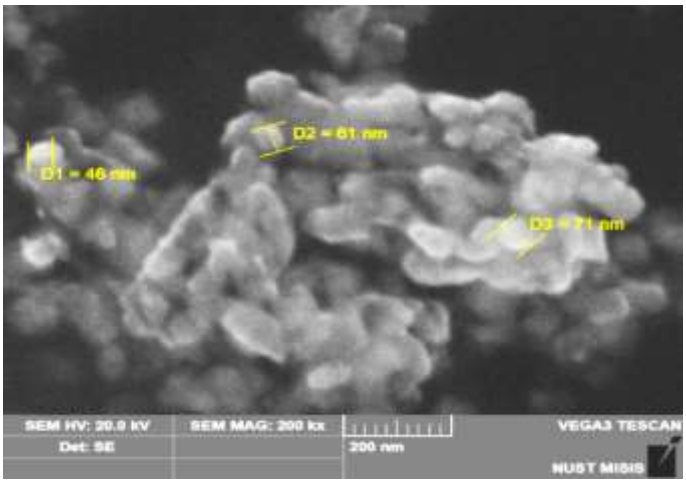


Рисунок 2. СЭМ - изображение наночастиц Cu

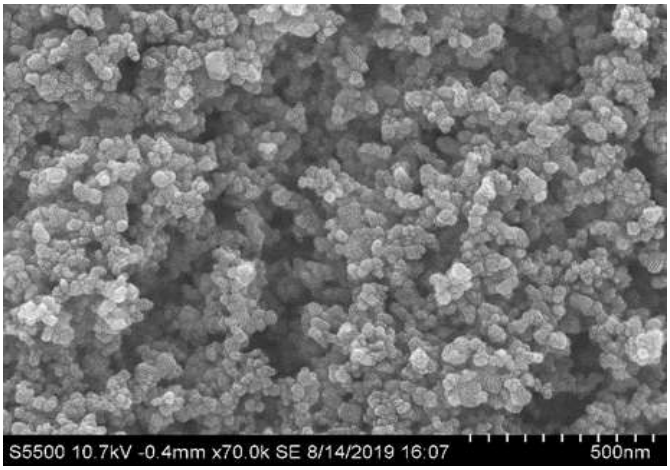


Рисунок 3. СЭМ - изображение наночастиц CuO

Суспензии наночастиц различных концентраций готовили на основе дистиллированной воды, затем обрабатывали в ультразвуковой ванне ПСБ 5735-05 М15 мин при максимальной мощности для повышения дисперсности пробы. Если наночастицы быстро агрегируют, то они менее опасны для организмов, чем одиночные наночастицы, поскольку крупный агрегат наночастиц не может попасть внутрь клетки. Скорость и динамика осаждения в воде наночастиц

металлов и оксидов металлов отличаются, НЧ металлов осаждаются гораздо медленнее.

Определены наиболее важные характеристики, влияющие на биологическую активность наночастиц.

А) способность к агрегации в суспензиях: если наночастицы быстро агрегируют, то они менее опасны для организмов, чем одиночные наночастицы, поскольку крупный агрегат наночастиц не может попасть внутрь клетки. Скорость и динамика осаждения в воде наночастиц металлов и оксидов металлов отличаются, НЧ металлов осаждаются гораздо медленнее. Нанокомпозиты в растворе не обладают способностью к агрегации.

Б) выявлена гидрофобность наночастиц металлов и оксидов, это фактор, который влияет на взаимодействие с клеточными мембранами, и облегчает проникновение частиц в клетки.

В) для характеристики наночастиц, особенно при прогнозировании возможности аккумуляции, необходимо знать степень растворения твердых наночастиц в воде и биологических жидкостях, что влияет на их миграцию в тканях и органах. Выявлено, что среда влияет на растворимость наночастиц. Растворимость НЧ оксида меди выше, чем НЧ меди.

В качестве жидкости был выбран физиологический раствор. Суспензии нанопорошка помещали в термостат (37 ± 0,5 ^{0}C). Через определенное время отбирали аликвоту, центрифугировали (5000 об/мин) в течение 30 мин с отделением твердой фазы. В растворе определяли концентрацию ионов железа, кобальта на спектрофотометре (PD - 303 Apel, Япония). Согласно полученным данным, проводили расчет степени растворения наночастиц, мас.%.

2.1.3. Методика получения нанокомпозита

Для создания нанокомпозита использовали наночастицы меди, и, в качестве природного полимера полисахарид горца птичьего.

При приготовлении к выделенным порошкам полисахаридов 1 - 10% по

массе добавляли наночастицы меди с характеристиками: APS 25 nm, purity 99,8%, SSA 30 - 50 m^2/g растворяли в воде и обрабатывали в ультразвуковой ванне ПСБ 5735-05 М 10 мин. Полученные нанокомпозиты осаждали этанолом, промывали ацетоном и выделяли в сухом виде (рисунок 4). Нанокомпозиты хорошо растворимы в воде и 5-20% растворы содержат 0,000165 - 0,000017 мг/дм^3 нанометалла.

Рисунок 4. Приготовление нанокомпозита

Для нанокомпозитов НЧ и водорастворимых полисахаридов получены спектры с помощью ИК - Фурье, спектрометр Nicolet 380. На рисунке 5 приведен спектр нанокомпозита на основе НЧ меди, размером 30 - 60 нм и полисахарида, выделенного из горца птичьего. В 100 г воды растворяли 1 г полисахарида. В гомогенный раствор добавляли 0,02 г НЧ меди. После обработки ультразвуком и осаждения получили 0,5 г нанокомпозита.

Анализ нанокомпозита показал падение общей интенсивности спектра образцов от 1 к 2, что, скорее всего коррелирует с количеством органической составляющей в пробе (рисунок 5). Также заметно образование слабой линии в области 1200 см-1 в совокупности с ростом максимума в области ~ 1250 см - 1, что может быть связано с формированием в пробе эфирных связей типа С - О.

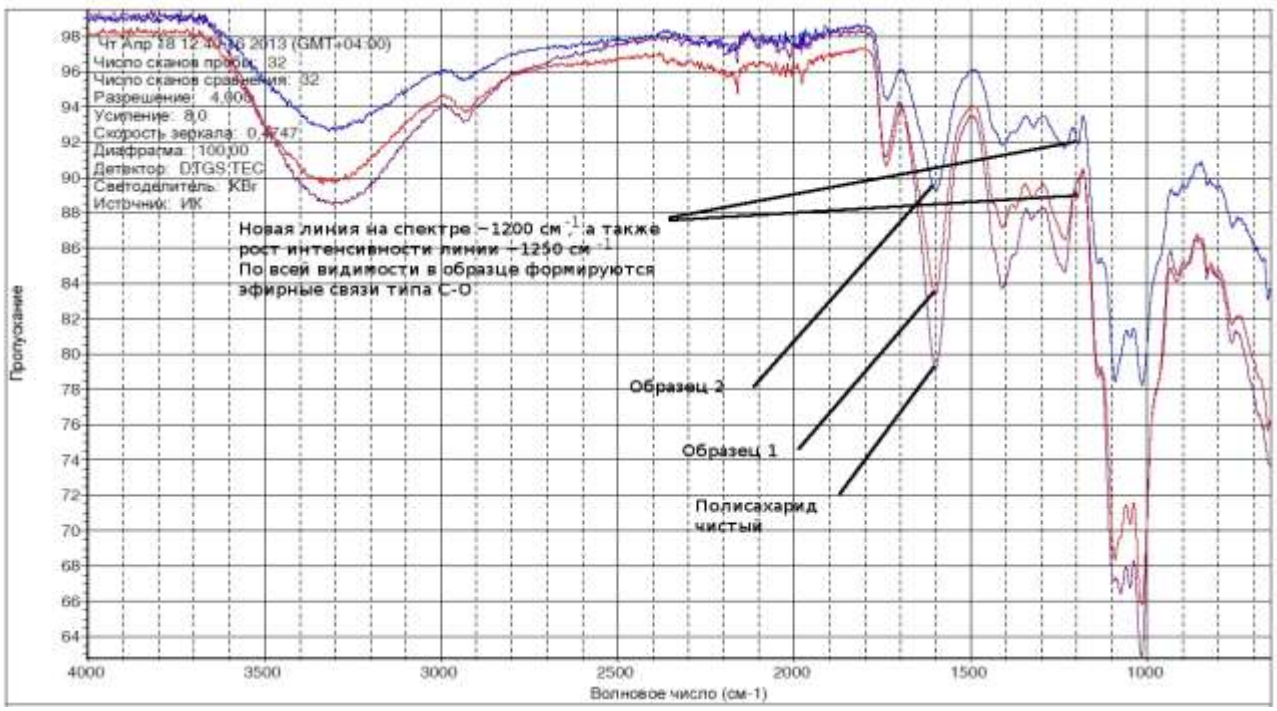


Рисунок 5. Спектр нанокомпозита на основе НЧ меди, размером 30-60 нм и полисахарида, выделенного из горца птичьего

Заметен рост линии ~ 1000 см - 1, что как правило, связывают с наличием связей углерод-кислород-металл, что характерно для структуры композита.

2.2. Лабораторные исследования

Лабораторные исследования проходили в лаборатории научно-исследовательского центра при ФГБОУ ВО РГАТУ «Наноцентр для АПК». Исследования проводили на семенах кормовой свеклы «Эккендорфская желтая», столовой свеклы «Дейтройт» и моркови «Нантская 4».

Схема опыта. В качестве контроля использовали дистиллированную воду. В качестве исследуемых образцов использовали суспензии НЧ меди с концентрацией вещества 0,01 – 50 г/кг семян; суспензии НЧ оксида меди с концентрацией вещества 0,01 - 50 г/кг; растворы НЧ нанокомпозита с концентрацией вещества 0,01 - 50 г/кг.

Методика проведения исследований. В чашках Петри раскладывали на двухслойную фильтровальную бумагу, увлажненную водой семена исследуемых

культур, которые в течение 30 минут были замочены в различных концентрациях исследуемых препаратов. Чашки Петри предварительно простерилизованы в сушильном шкафу в течение часа при температуре 130^0С. В одной чашке Петри размещалась 1 проба семян в количестве 50 шт. Повторность четырехкратная.

Проращивание проводили в термостате 10 суток при температуре $+22^0$С в темноте.

Отбор образцов семян осуществляли по ГОСТ 12037 - 81 «Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения чистоты и отхода семян».

В соответствии с ГОСТ 12038-84 «Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести и энергии прорастания» и ГОСТ 22617.2 – 94 «Семена сахарной свеклы. Методы определения всхожести, одноростковости и доброкачественности» проводили оценку всхожести и энергию прорастания семян свеклы и моркови.

Энергию прорастания определяли на 4 сутки, а на 10-е сутки определяли всхожесть в % соотношении.

При учете энергии прорастания подсчитывали нормально проросшие и загнившие семена, а при учете всхожести помимо учитывали твердые, набухшие и плохо проросшие семена.

К нормально проросшим семенам относятся семена с хорошо развитым корешком, с незначительным поверхностным повреждением основных органов проростка, не затрагивающим проводящие ткани.

К непроросшим и невсхожим семенам относятся твердые семена; набухшие семена, которые не проросли, но имеют здоровый вид; загнившие семена с мягким разложившимся эндоспермом; ненормально проросшие семена (ГОСТ Р Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести, 1986).

Также учитывали поражение плесневыми грибами визуально по всем 4 повторностям в варианте. Степень поражения устанавливается в соответствии с ГОСТом (таблица 3). Обработку данных проводили путем анализа лабораторной энергии прорастания и всхожести семян свеклы и моркови.

Таблица 3

Определение степени поражения семян плесневыми грибами

Семена, покрытые плесневыми грибами, %	Степень поражения семян
До 5	Слабая
До 25	Средняя
Более 25	Сильная

За результат принимали среднее арифметическое по всем 4 пробам в варианте, если отклонения результатов отдельных проб от среднеарифметического показателя не превышал показатели, указанные в таблице 4.

Таблица 4

Показатели среднеарифметического показателя всхожести и допустимого отклонения результатов, %

Среднеарифметическое значение всхожести, %	Допустимое отклонение результатов анализа отдельных проб от среднего для анализа 4х50 семян, %
99 или 1	-2
98 " 2	±4
97 " 3	±5
От 95 до 96 " от 4 до 5	±6
От 93 до 94 " от 6 до 7	±7
От 90 до 92 " от 8 до 10	±8
От 88 до 89 " от 11 до 12	±9
От 84 до 87 " от 13 до 16	±10
От 79 до 83 " от 17 до 21	±11
От 74 до 78 " от 22 до 26	±12
От 65 до 73 " от 27 до 35	±13
от 36 до 64	±14

Морфофизиологические признаки определяли путем измерения длины ростка и корешка проростков, а также определения массы. У проростков на 4 и 10-е сутки замеряли длину корешка и ростка в мм.

Массу определяли путем отделения корешка и ростка, затем взвешивали на электронных аналитических весах Ohaus Pioneer PA 214 и рассчитывали среднее арифметическое в каждом варианте.

Анализы растений и почвы проводили в соответствии с действующими ГОСТами. Содержание гумуса в почве определяли по ГОСТ 26213-91«Почвы. Методы определения органического вещества по методу Тюрина в модификации ЦИНАО», pH_{KCl} потенциометрически ГОСТ 26483-85 «Приготовление солевой вытяжки и определение ее pH по методу ЦИНАО», гидролитическую кислотность по ГОСТ 26212-91«Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО», сумма поглощенных оснований ГОСТ 27821-88 «Почвы. Определение суммы поглощенных оснований по методу Каппена». Определение подвижных форм микроэлементов определяли по ГОСТ Р 50684-94 «Определение подвижных соединений меди по методу Пейве и Ринькиса в модификации ЦИНАО» , ГОСТ Р 54650-2011 «Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО», химический состав ГОСТ 33850-2016 «Почвы. Определение химического состава методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии». В растительных образцах наличие меди определяли ГОСТ 33824-2016 «Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)».

2.2.1. Оценка бионакопления наночастиц в проростках с помощью электронной микроскопии

Для оценки возможности накопления наночастиц в структуре растений применялся метод электронной микроскопии. Исследования проводили на электронных микроскопах (СЭМ) Neon 40 и Merlin, CarlZeiss, Германия. Был

также использован просвечивающий электронный микроскоп с ускоряющим напряжением 80-120 кВт «JEOL» «JEM-1400» (МУ 1.2. 2742-10, 2010; МУ 1.2.2520-09, 2009).

Подготовку контрольных и опытных проростков свеклы и моркови с добавлением наночастиц меди, оксида меди и нанокомпозита для электронно-микроскопических исследований проводили на 5-й и 10-й день после начала опыта (Липская А.А., Левитина Т.П., 1978). Проростки растений промывали в деионизированной воде, замораживали с помощью жидкого азота, затем измельчали пестиком в ступке. Материал ступки и пестика не должен иметь дефектов поверхности. Такое состояние поверхности способствует минимальной контаминации образцов. Полное измельчение образцов достигали с помощью обработки ультразвуковым гомогенизатором в течение 5 минут при мощности 400 Вт. Шприцом отбирали полученную суспензию и наносили на сетку. Материал сетки: медь с углеродной электропроводящей плёнкой, она используется для проведения электронно-микроскопических исследований стандартными методами.

2.3. Полевые исследования

2.3.1. Почвенно-климатические условия проведения полевых опытов

Полевые исследования (Доспехов Б.А., 2011; Едранова Е.А, 2002) проводились в 2016-2018 гг. в УНИЦ «Агротехнопарк» при ФГБОУ ВО РГАТУ. Учебно-научный центр располагается на территории Рязанской области.

Климат в Рязанской области находится в умеренно-континентальной зоне, где умеренно-холодная зима и довольно теплое лето. Среднемноголетние показатели климата области приведены в таблице 5. Среднегодовая температура воздуха положительная. Продолжительность безморозного периода составляет 135-155 дней в зависимости от расположения части региона, местных условий (Адерихин П.Г., Костин С.И. в соавт., 1969). В среднем среднемесячная температура января составляет -9,5^{0}С - -12^{0}С, в июле +18,0^{0}С - +19,5^{0}С.

Абсолютный максимум температуры установлен в 2010 году в августе месяце +39,5^{0}С, абсолютный минимум отмечается в 1940 году в январе -40,9 ^{0}С. Годовая сумма осадков в пределах 600-700 мм.

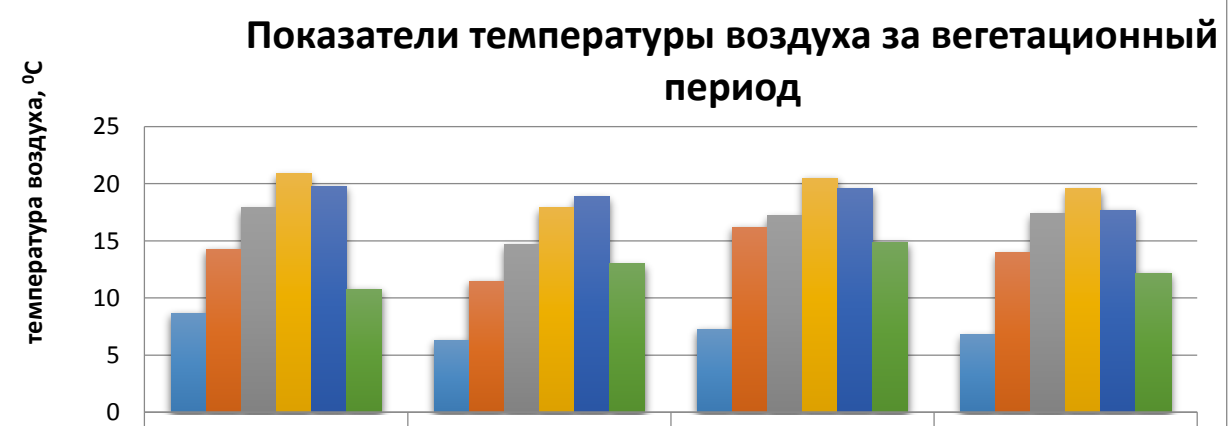
Таблица 5

Климатические среднемноголетние данные Рязанской области

Климатические данные	**Показатели**
Среднегодовая температура воздуха, ^{0}С	5,4
Годовое количество осадков, мм	560
Средний из абсолютных максимумов температуры, ^{0}С	38-40
Средний из абсолютных минимумов температуры, ^{0}С	-40-42
Сумма активных (выше 10^0 С) температур	2200-2300
Сумма осадков за период активной вегетации (со среднесуточными температурами выше 10^0 С), мм	366
Гидротермический коэффициент	1,1-1,2
Продолжительность безморозного периода в воздухе, дни	110
Продолжительность безморозного периода на поверхности почвы, дни (с 20 мая по 15 сентября)	130
Дата образования устойчивого снежного покрова	28 ноября-2 декабря
Дата разрушения снежного покрова	15-18 марта
Число дней в году с устойчивым снежным покровом	135-137
Высота снежного покрова в конце зимы, см	23-27
Преобладающие ветры, направление	Юго-западные, западные

Годовой минимум осадков отмечается в 1943 году 280 мм, а годовой максимум в 1990 году 1008 мм (на основе данных статистики Рязанской метеостанции). Более 60% осадков выпадает в теплый период. Сумма активных

температур составляет 2200-2300 ^{0}С. Климатические показатели Рязанской области за 2016-2018 годы представлены на рисунках 6, 7 и в приложении 2. Показатели, сформированные на основе данных статистики Рязанской метеорологической станции.



	2016 год	2017 год	2018 год	среднемноголетние показатели
апрель	8,7	6,3	7,3	6,8
май	14,3	11,5	16,2	14
июнь	17,9	14,7	17,2	17,4
июль	20,9	17,9	20,5	19,6
август	19,8	18,9	19,6	17,7
сентябрь	10,8	13	14,9	12,2

Рисунок 6. Показатели температуры воздуха за вегетационный период по месяцам

	2016 год	2017 год	2018 год	норма
апрель	40	36	51	41
май	71	52	24	40
июнь	41	54	17	64
июль	86	110	85	78
август	134	75	24	55
сентябрь	39	41	36	51

Рисунок 7. Сумма выпавших осадков за вегетационный период по месяцам

Во все годы проведения полевого опыта погодные условия соответствовали климатической норме, а отдельные колебания среднесуточной температуры воздуха и количества атмосферных осадков не оказали существенного воздействия на растения. В целом в вегетационные периоды с 2016 по 2018 гг преобладали погодные условия, которые сопоставимы со средне многолетними данными. За исключением суммы выпавших осадков по отдельным месяцам в отдельные годы. Однако, следует отметить, что 2018 год в сравнении с предыдущими годами характеризуется меньшим количеством осадков.

Почвы учебно-научного инновационного центра «Агротехнопарк» серые лесные (Майданов Р.В., 2005; Ушаков Р.Н., Костин Я.В., 2011).

Таблица 6

Описание почвенного разреза серой лесной почвы

Горизонт	Мощность, см	Описание
$A_пA_1$	15-30, иногда 40	Гумусово-аккумулятивный горизонт во влажном состоянии темно-серый, в сухом – серый, структура комковато-ореховатая, комковато-порошистая, либо комковато-пылеватая, сложение рыхлое, обильно пронизанный корнями, постепенный переход в следующий горизонт
A_2B	20	Оподзоленный, переходный горизонт коричнево-серой, либо буровато-серой, либо темно-серой неравномерной окраски, структура ореховатая, сложение рыхлое, поверхности структурных отдельностей содержат белесую присыпку, наличие перехода в следующий горизонт заметно по структуре и окраске
B	90-120	Иллювиальный горизонт различной мощности коричнево-бурой либо бурой окраски, структура ореховатая, сложение плотное, в верхней части преобладают белесые пятна кремнеземистой присыпки и распространяются на всю мощность горизонта, образуя глубокие языки
C		Почвообразующая порода светло-бурых оттенков, могут присутствовать карбонатные новообразования

Тип почвы: серая лесная; подтип почвы: серая лесная; род почвы: обычная; разновидность почвы: тяжелосуглинистая; разряд почвы: лессовидный суглинок.

В таблице 7 представлена агрохимическая характеристика серой лесой почвы в слое 0-20 см в 2016 -2018 гг.

Таблица 7

Агрохимическая характеристика серой лесной почвы 2016-2018 гг

Год	Глубина	Гумус ,%	pH_{KCl}	P_2O_5 мг/кг почвы	K_2O мг/кг почвы	$H_г$	S
						мг-экв на 100 г почвы	
2016	0-20 см	3,21	5,2	195	113	5,4	20,8
2017	0-20 см	3,20	5,0	180	128	5,6	21,0
2018	0-20 см	3,19	5,1	186	126	5,7	20,8

В среднем агрохимические показатели почвы за 3 года исследований имели следующие показатели: плотность 1,1-1,2 г/см, реакция почвенного раствора слабокислая pH - 5,0 - 5,2, наличие гумуса в пахотном слое 3,2 %, содержание фосфора подвижного 180-195 мг/кг почвы и калия 113 – 128 мг/кг.

2.3.2. Схема полевых опытов

Полевые опыты проводились со следующими культурами: свекла кормовая сорт «Эккендорфская желтая» (Опыт 1), свекла столовая сорт «Детройт» (Опыт 2) и морковь сорт «Нантская 4» (Опыт 3).

Опыт 1. Исследуемая культура - кормовая свекла. Годы проведения опыта 2016-2018. Общая площадь опыта составила 280 м^2. Площадь одной делянки 10 м^2, учетная площадь одной делянки - 5 м^2. Повторность четырехкратная. Опыт однофакторный, расположение рендомизированное. Предшественник – сидеральный пар (рапс).

Схема опыта:

Вариант 1 (контроль) – семена перед посевом опрыскивались дистиллированной водой.

Вариант 2 - семена опрыскивались перед посевом суспензией с наночастицами меди (расход действующего вещества 0,05 г /кг);

Вариант 3 - семена опрыскивались перед посевом суспензией с наночастицами меди (расход действующего вещества 0,1 г/кг);

Вариант 4 - семена опрыскивались перед посевом суспензией с наночастицами оксида меди (расход действующего вещества 0,05 г /кг);

Вариант 5 - семена опрыскивались перед посевом суспензией с наночастицами оксида меди (расход действующего вещества 0,1 г/кг);

Вариант 6 - семена опрыскивались перед посевом суспензией нанокомпозита меди (расход действующего вещества 0,05 г /кг).

Вариант 7 - семена опрыскивались перед посевом суспензией нанокомпозита меди (расход действующего вещества 0,1 г/кг).

Схема расположения делянок представлена в таблице 8. Агротехника выращивания кормовой свеклы общепринятая для данной культуры (Амиров М.Ф., Валеев И.Р. в соавт., 2014) и региона.

Таблица 8

Наглядная схема опыта (4-кратная повторность)

Повторность опыта	**Варианты расположения**						
I	В1	В2	В3	В4	В5	В6	В7
II	В6	В7	В1	В2	В3	В4	В5
III	В4	В5	В6	В7	В1	В2	В3
IV	В2	В3	В4	В5	В6	В7	В1

Посев проводился в 2-й декаде апреля, сбор урожая в середине сентября. Посев и сбор осуществлялись вручную. Подготовка семян к посеву включала в себя опрыскивание семян исследуемыми препаратами согласно схеме опыта. После опрыскивания семена выдерживались в течение 60 минут, затем проводился посев на глубину 3-4 см с шириной междурядий 50 см.

Опыт 2. Исследуемая культура – столовая свекла. Годы проведения опыта 2016-2018. Общая площадь опыта составила 280 м^2. Площадь одной делянки 10

м^2,учетная площадь одной делянки – 4,8 м^2. Повторность четырехкратная. Опыт однофакторный, расположение рендомизированное. Предшественник – сидеральный пар (рапс).

Схема опыта:

Вариант 1 (контроль) – семена перед посевом опрыскивались дистиллированной водой.

Вариант 2 - семена опрыскивались перед посевом суспензией с наночастицами меди (расход действующего вещества 0,05 г /кг);

Вариант 3 - семена опрыскивались перед посевом суспензией с наночастицами меди (расход действующего вещества 0,1 г/кг);

Вариант 4 - семена опрыскивались перед посевом суспензией с наночастицами оксида меди (расход действующего вещества 0,05 г /кг);

Вариант 5 - семена опрыскивались перед посевом суспензией с наночастицами оксида меди (расход действующего вещества 0,1 г/кг);

Вариант 6 - семена опрыскивались перед посевом суспензией нанокомпозита меди (расход действующего вещества 0,05 г /кг).

Вариант 7 - семена опрыскивались перед посевом суспензией нанокомпозита меди (расход действующего вещества 0,1 г/кг).

Схема расположения делянок представлена в таблице 9. Агротехника выращивания столовой свеклы общепринятая для данной культуры и региона. Посев проводился в 1-й декаде мая, сбор урожая в середине сентября. Посев и сбор осуществлялись вручную.

Таблица 9

Наглядная схема опыта (4-кратная повторность)

Повторность опыта	**Варианты расположения**						
I	В1	В2	В3	В4	В5	В6	В7
II	В6	В7	В1	В2	В3	В4	В5
III	В4	В5	В6	В7	В1	В2	В3
IV	В2	В3	В4	В5	В6	В7	В1

Подготовка семян к посеву включала в себя опрыскивание семян исследуемыми препаратами согласно схеме опыта. После опрыскивания семена выдерживались в течение 60 минут, затем проводился посев на глубину 2 см с шириной междурядий 45 см.

Опыт 3. Исследуемая культура – морковь. Годы проведения опыта 2016-2018. Общая площадь опыта составила 280 м^2. Площадь одной делянки 10 м^2, учетная площадь одной делянки – 4 м^2. Повторность четырехкратная. Опыт однофакторный, расположение рендомизированное. Предшественник – сидеральный пар (рапс).

Схема опыта:

Вариант 1 (контроль) – семена перед посевом опрыскивались дистиллированной водой.

Вариант 2 - семена опрыскивались перед посевом суспензией с наночастицами меди (расход действующего вещества 0,05 г /кг);

Вариант 3 - семена опрыскивались перед посевом суспензией с наночастицами меди (расход действующего вещества 0,1 г/кг);

Вариант 4 - семена опрыскивались перед посевом суспензией с наночастицами оксида меди (расход действующего вещества 0,05 г /кг);

Вариант 5 - семена опрыскивались перед посевом суспензией с наночастицами оксида меди (расход действующего вещества 0,1 г/кг);

Вариант 6 - семена опрыскивались перед посевом суспензией нанокомпозита меди (расход действующего вещества 0,05 г /кг).

Вариант 7 - семена опрыскивались перед посевом суспензией нанокомпозита меди (расход действующего вещества 0,1 г/кг).

Схема расположения делянок представлена в таблице 10. Агротехника выращивания моркови общепринятая для данной культуры и региона. Посев проводился в 3-й декаде апреля, сбор урожая в середине сентября. Посев и сбор осуществлялись вручную.

Таблица 10

Наглядная схема опыта (4-кратная повторность)

Повторность опыта	**Варианты расположения**						
I	В1	В2	В3	В4	В5	В6	В7
II	В6	В7	В1	В2	В3	В4	В5
III	В4	В5	В6	В7	В1	В2	В3
IV	В2	В3	В4	В5	В6	В7	В1

Подготовка семян к посеву включала в себя опрыскивание семян исследуемыми препаратами согласно схеме опыта. После опрыскивания семена выдерживались в течение 60 минут, затем проводился посев на глубину 2 - 3 см с шириной междурядий 25 см.

2.4. Методика статистической обработки экспериментальных данных

Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась с помощью программ Statistica 12.0 и Microsoft Office Excel. Для формирования выборки экспериментального материала по морфологическим параметрам брали не менее чем 25 наблюдений. В рисунках и таблицах, содержащих выборки, имеющие нормальное распределение, данные представлены в виде среднего арифметического ± стандартное отклонение. В случаях, где исследуемые совокупности имели распределение, отличное от нормального данные сформированы в виде медиан, нижнего и верхнего квартилей. Различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$, а также использовали показатель наименьшей существенной разницы при 5% уровне значимости ($НСР_{05}$).

Выводы по второй главе

Для решения поставленных задач исследования - изучить биологическую активность наночастиц разных физико-химических свойств меди, оксида меди и нанокомпозита меди, их влияние на урожайность и накопление биологически активных соединений в овощных культурах было необходимо:

- разработать программу и подобрать методики, связанные с возможностью подбора тест-объектов и наночастиц, обладающих биологической активностью;
- определить методы определения биологической активности наночастиц и элементы механизма взаимодействия высокоэнергетических структур (наночастицы) с живыми системами, используя лабораторные условия, и современное оборудование (методы электронной микроскопии);
- оценить связь биологической активности наночастиц металлов с такими характеристиками наночастиц, как размер, концентрация, химический состав, и на основании этих данных, определить безопасные концентрации, порог активности и степень фитотоксического действия наноматериалов и подтвердить данные выводы в полевых испытаниях;
- описать почвенно-климатические условия участков для проведения полевых опытов;
- разработать схему и условия для проведения полевых исследований.

В качестве действующих веществ были выбраны наночастицы Cu, CuO, нанокомпозит водорастворимых полисахаридов с наночастицами меди.

В качестве тестовых объектов определены кормовая свекла «Эккендорфская желтая», столовая свекла «Детройт», морковь «Нантская 4». Проведение лабораторных испытаний осуществляли в научно-исследовательском центре при ФГБОУ ВО РГАТУ «Наноцентр для АПК». Полевые исследования проводили в учебно-научном центре при ФГБОУ ВО РГАТУ «Агротехнопарк» в п. Стенькино Рязанской области на серой лесной почве.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1. Результаты лабораторных исследований

3.1.1. Биологическая активность наночастиц на основе меди в зависимости от размеров и строения

Возможность применения наночастиц в качестве микроудобрений и стимуляторов роста, обладающих пролонгированным действием, обусловлено их взаимодействием с жидкой средой на клеточном уровне. Наночастицы проявляют активность в коллоидном состоянии при обработке ультразвуком. На поверхности наноструктур образуются нано слои с определенным запасом энергии. Это предполагает обмен поверхностной энергией и реакционной активностью наночастиц с контактируемыми биообъектами. Обладая большими возможностями в минеральном питании (Гусев А.А., 2016) и энергетической деятельности, для некомпенсированных взаимоотношений на поверхности, они образуют комплексные соединения с органическими веществами, которые имеют размер, пропорциональный наночастицам. Такие взаимодействия приводят к активации синтеза различных ферментов и фитогормонов, которые усиливают реакции фотосинтеза и клеточного дыхания, углеводного и азотистого обмена, синтеза аминокислот (Гусев А.А., Акимова О.А., Крутяков Ю.А. и др., 2013).

Одним из подтверждений биологической активности НЧ является эффект «малых доз» - немонотонная, «скачкообразная» зависимость свойств от концентрации наночастиц. Максимумы активности наблюдаются в определенных интервалах доз. На кривые зависимости доза-эффект после максимумов наблюдаются участки снижения показателя, так называемые «мертвые» зоны.

В лабораторных условиях были изучены наночастицы меди разных размеров и их биологическая активность.

Для изучаемых наночастиц, кроме нанокомпозита, наблюдается колебательный характер величин морфофизиологических показателей проростков культур. Такая зависимость определена волновым характером распространения пространственных перестроек. Надмолекулярные структуры

под энергетическим воздействием наночастиц чрезвычайно важны для протекания многих биологических процессов и участия в генетической экспрессии.

Высокая биологическая активность зафиксирована при низких концентрациях для наночастиц размером 20 нм. Повышение энергии прорастания вызывали концентрации 0,01 г/кг, а лабораторная всхожесть максимально превышала контроль при 0,025 г/кг. Положительное изменение основных витальных и морфометрических показателей под действием наночастиц 20 нм оказалось намного выше, чем у частиц с большим размером (30-60 нм). Первые, в концентрации 0,01 г/кг повысили относительно контроля энергию прорастания на 16 − 20%; всхожесть − на 4 − 6%, а длина ростков и корешков возросла на 41% – 68%. Однако, при дальнейшем увеличении концентрации зависимость «доза-эффект» перестала проявляться, а концентрация 1 г/кг вызвала угнетение развития растений, все показатели были ниже контроля. Следовательно, наночастицы, имеющие размер 20 нм применять в качестве стимуляторов небезопасно в связи со сложностью контроля их оптимальных концентраций.

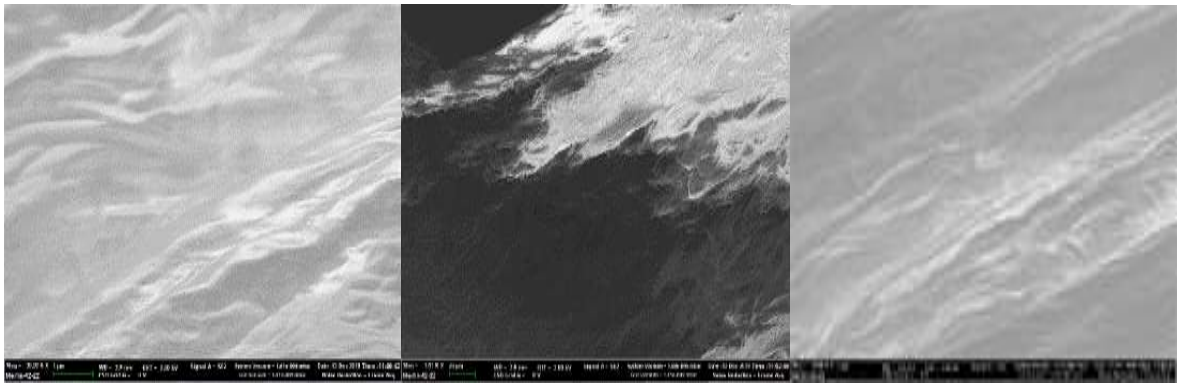
Для НЧ меди при размере частиц 30-60 нм наиболее ярко проявлялся эффект «малых доз». Энергия прорастания увеличилась на 8 − 14%, длина ростков на 37% − 40%, корешков на 18 − 25%. Активными концентрациями стали для энергии прорастания 0,05 и 0,1 г/кг; для длины корешка - 0,1 г/кг; для массы ростка - 0,05 г/кг.

Для частиц размером 200 нм биологическая активность не изменялась в зависимости от концентрации.

Были проведены исследования по обнаружению частиц разных размеров и свойств в тканях растений. Многие частицы, попадая внутрь растений, не являются цитотоксичными, то есть не приводят к гибели или мутациям живых клеток. Одновременно с этим, эти наночастицы не участвуют в химических реакциях в клетках, что приводит к появлению эффекта накопления наночастиц в неизменном виде. Однако, накапливаясь таким образом, и, попадая со временем

вместе с растениями в организм человека, наночастицы могут приводить к нарушениям в иммунной системе (Чурилов Г.И., Назарова А.А., Полищук С.Д., 2010).

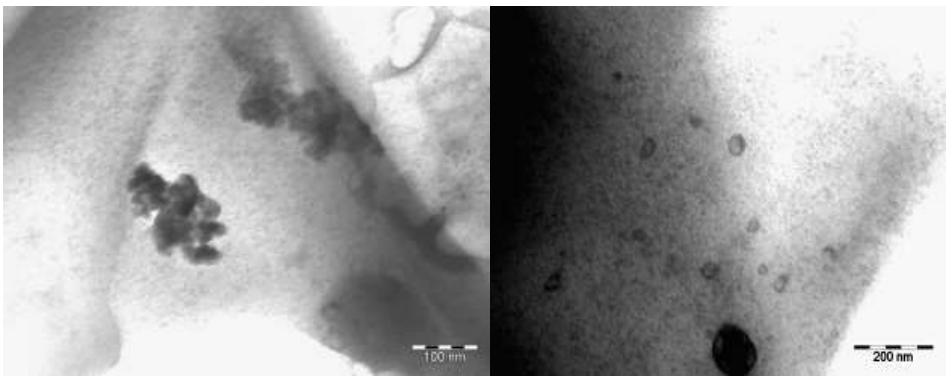
В силу малых размеров наночастиц единственным методом, с помощью которого возможно однозначно зафиксировать наличие наночастиц в живых тканях и идентифицировать их, является просвечивающая электронная микроскопия (Иванычева Ю.Н., 2012) (разрешение оптического микроскопа ~150 - 200 нм). Нанокомпозит - высокоэнергетические частицы, стимулируя процессы развития проростков культур, не задерживаются и не накапливаются в нативном виде. Наночастицы меди также не накапливаются в структуре растений (рисунок 8).



а) б) в)

Рисунок 8. Фотографии поверхности клеток со сканирующего микроскопа: а - контрольных образцов; б – корней; в - ростков через 10 дней контакта семян столовой свеклы с суспензиями наночастиц меди

Наночастицы оксида меди, по сравнению с наночастицами меди, тормозят развитие семян свеклы и моркови и способны проникать как в ростки, так и корешки растений (рисунок 9). Эти выводы указывают на крайнюю серьезность проблемы при их использовании в качестве микроудобрений и стимуляторов роста из-за возможной передачи по трофическим цепям растения - животные (Metcalfee et al., 2009; Zhu et al., 2009).



а) б)

Рисунок 9. Фотографии корешков (а) и ростков (б) пророщенной столовой свеклы с видимыми включениями наночастиц оксида меди 10 г/кг

Также неэффективно применение наночастиц меди размером 100 нм и выше. Биологическая активность таких наночастиц низкая и практически не зависит от концентрации. Размер частиц 200 нм ограничивает их доступ к органеллам клетки, но длительное взаимодействие с семенами растений и увеличение их количества видимо способствует биоаккумуляции, и они получают возможность воздействовать на структуру клетки. Электронно-микроскопический анализ, осуществленный с помощью просвечивающего электронного микроскопа «JEOL» «JEM-1400», показал наличие частиц размером больше 100 нм, сконцентрированных за счет своих выраженных адгезионных свойств на поверхности растений, обработанных коллоидным раствором наночастиц (рисунок 10). Обработка растений коллоидными растворами наночастиц металлов разных размером в небольшом количестве концентрируются на поверхности растений, но тольков случае размеров наночастиц 200 нм адсорбция затрудняет их проход через мембраны клетки. Следовательно, для таких размеров стимуляция развития при биоаккумуляции имеет не только концентрационную, но и временную зависимость.

Рисунок 10. Электронно-микроскопическое изображение наночастиц на поверхности столовой свеклы через 10 дней после обработки НЧ меди размером 200 нм

Поверхность клетки покрыта множеством рецепторов, через которые наночастицы в зависимости от размеров, при прочих близких характеристиках могут передавать одинаковый по природе сигнал внутри клеточного пространства, запуская биохимические реакции, а величина этого сигнала зависит от их концентрации.

Таким образом, более высокой биологической активностью и возможностью практического использования в качестве стимуляторов роста обладают наночастицы размером 30-60 нм. Диаметр пор в стенках клетки составляет 5-20 нм, что и определяет их способность к фракционированию частиц. Наночастицы и их агломераты, размер которых меньше крупных пор, предположительно, могут проникать внутрь клеток и достигать плазматической мембраны (клеточной оболочки). Но пропускная способность клеток может меняться (Jia G., Wang H.F., Yan L., 2005), т.к. могут образовываться новые поры (Гусев А.А., 2016), поэтому наночастицы размером 30-60 нм биологически активные и подчиняются эффекту «малых доз».

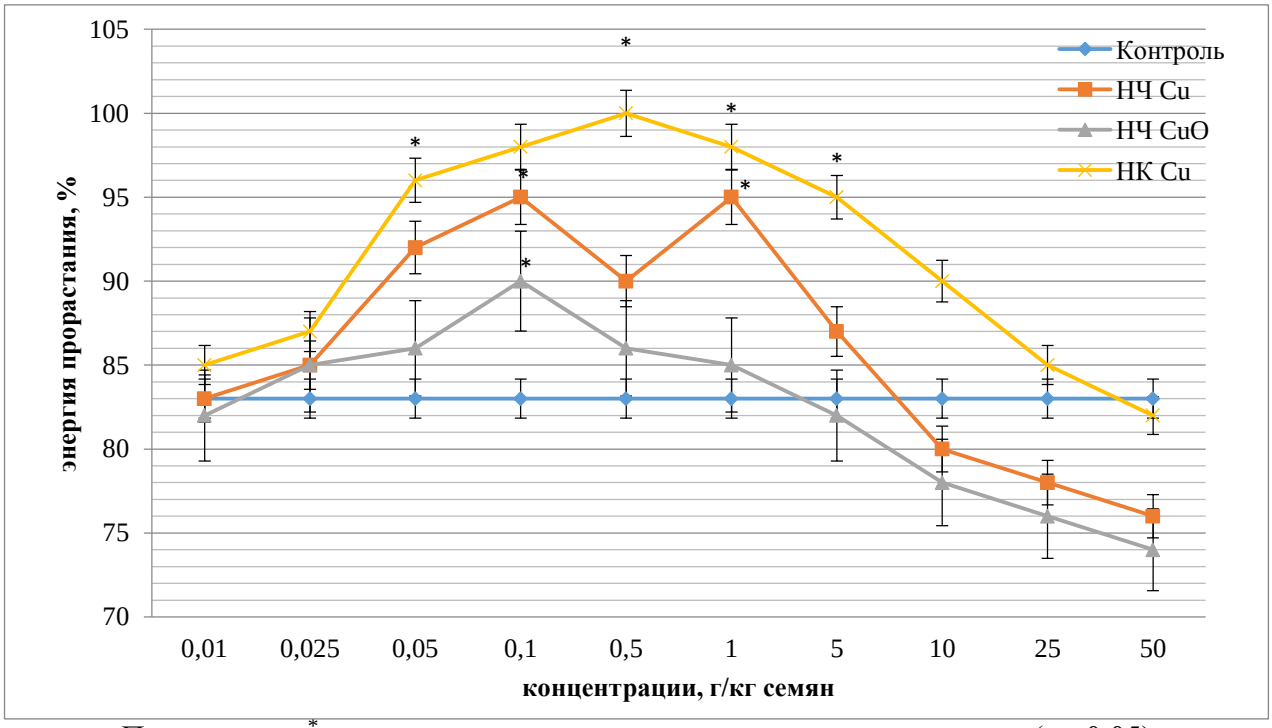
3.1.2. Влияние наночастиц на основе меди размером 30-60 нм в зависимости от концентрации на морфофизиологические показатели проростков

Для исследований был взят широкий диапазон концентраций в интервале от 0,01 г/кг до 50 г/кг из которого были определены действенные концентрации для

проведения повторных лабораторных исследований по определению концентраций, для дальнейшего использования в полевых опытах.

На рисунке 11 показано влияние концентраций на энергию прорастания. Для изучаемых наночастиц наблюдается колебательный характер величины энергии прорастания в зависимости от их концентраций.

Для нанокомпозита энергия прорастания при всех концентрациях выше, чем для НЧ меди и оксида меди и практически одинаковая до концентрации 5 г/кг. Это обуславливается тем, что композиты растворимы и энергия их воздействия определяется двумя составляющими: высоко активными наночастицами меди и высвобождаемой энергий полисахарида, на синтез которого затрачена, в том числе солнечная (природная) энергия.



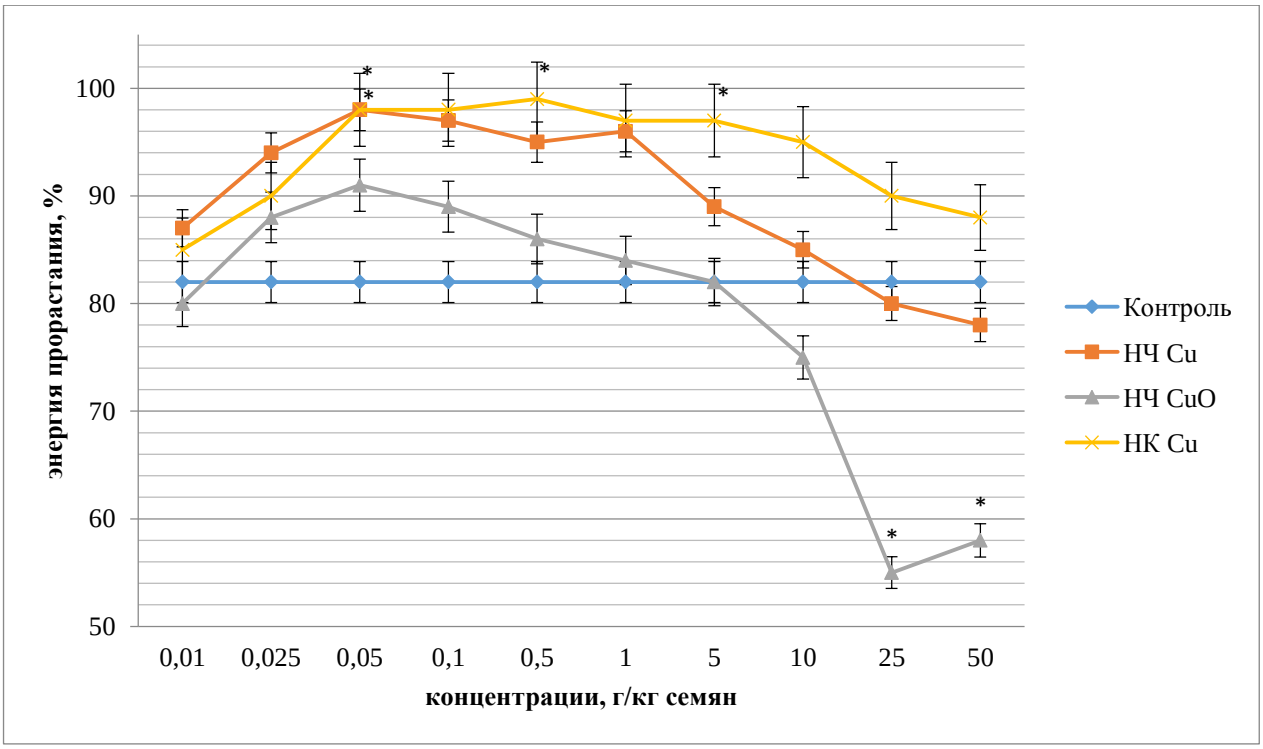
Примечание: * – достоверные различия по сравнению с контролем (p< 0,05)

Рисунок 11. Энергия прорастания семян кормовой свеклы под действием НЧ меди, оксида меди и НК размером 30-60 нм, %

Наиболее активными концентрациями стали для энергии прорастания 0,05 - 0,1 г/кг (первая волна роста активности) и 0,5 – 1 г/кг (вторая волна). Однако для наночастиц меди и оксида меди более эффективны концентрации, соответствующие первой волне – эффект действия выше при более низкой

концентрации наночастиц. НЧ оксида меди менее эффективны, они тормозят прорастание семян в отличие от НЧ меди.

Волновой характер изменения показателей «доза-эффект» наблюдается при действии НЧ меди, оксида меди и НК, размером 30-60 нм и на столовую свеклу, морковь (рисунок 12). При обработке семян моркови, как и кормовой свеклы, нанокомпозитом высокая его активность сохраняется во всем интервале концентраций.



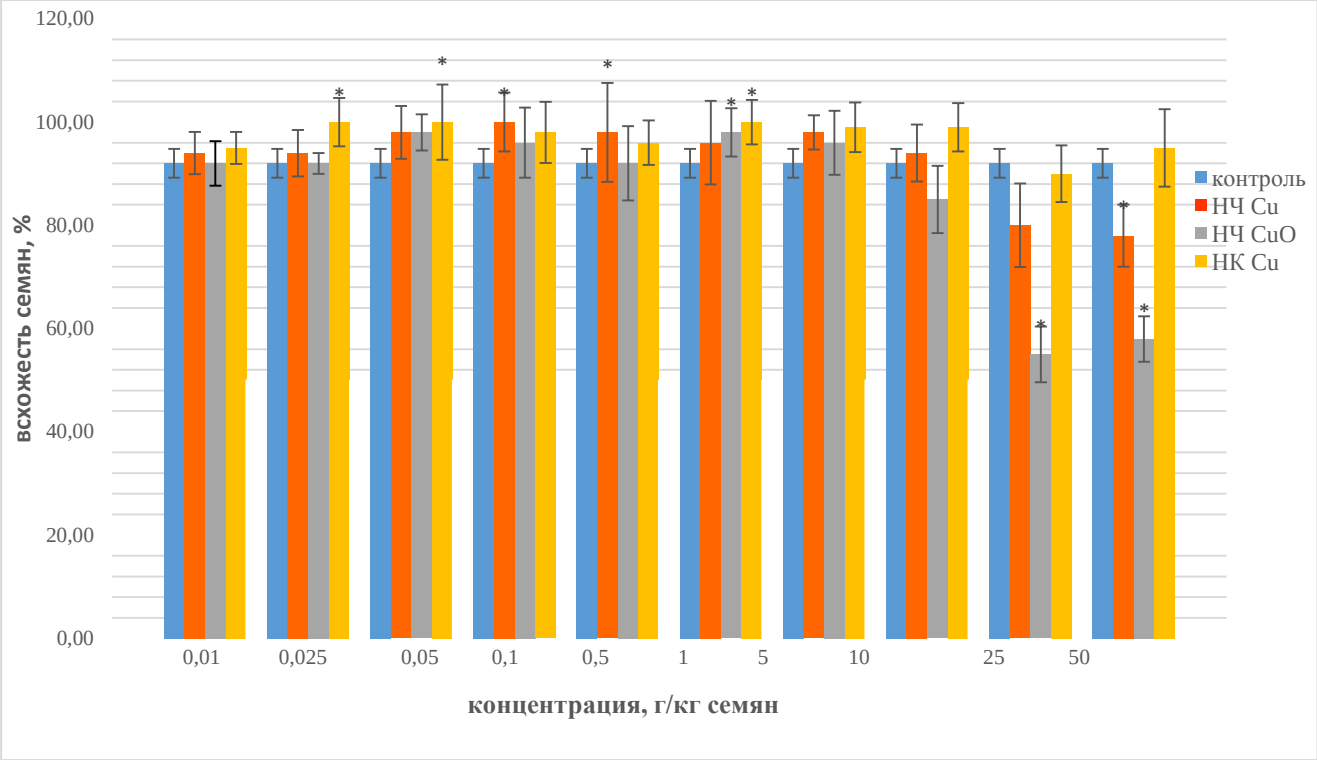
Примечание: * - достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$)

Рисунок 12. Энергия прорастания семян моркови под действием НЧ меди, оксда меди и нанокомпозита размером 30-60 нм, %

Наиболее активными концентрациями наночастиц меди при определении энергии прорастания стали 0,05 - 0,1 г/кг (первая волна роста активности) и 0,5 - 1,0 г/кг (вторая волна). Для обработки семян моркови наночастицами меди более эффективны концентрации, как и для свеклы соответствующие первой волне.

Таким образом, в качестве стимуляторов роста и развития овощных культур возможно применение наночастиц меди размером 30 - 60 нм и концентрацией 0,05 - 0,1 г/кг; нанокомпозиты положительно влияют в более широком интервале концентраций 0,01 – 25 г/кг.

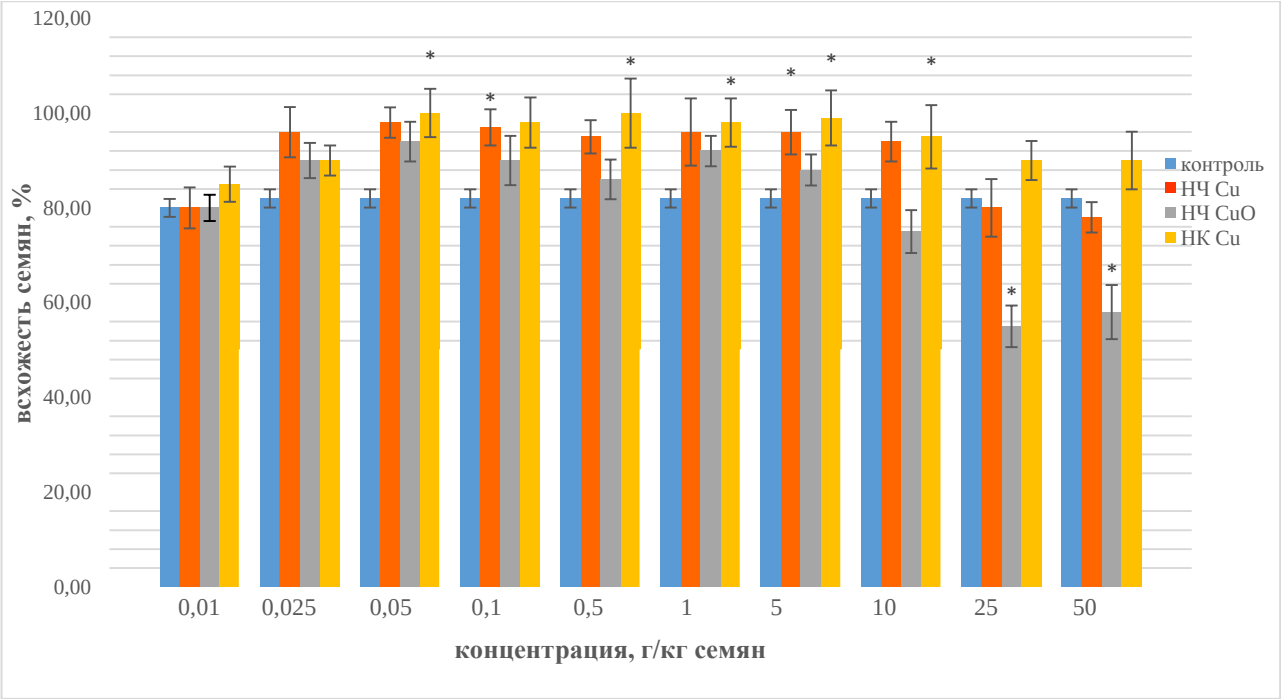
Волновой характер зависимости «доза-эффект» сохраняется и для других показателей. При определении всхожести и длины проростков столовой свеклы «Детройт» были получены аналогичные зависимости показателей от концентрации, но разные по величине от состава наночастиц (рисунок 13, рисунок 14).



Примечание: * – достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$)

Рисунок 13. Всхожесть семян столовой свеклы «Детройт», обработанных наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом размером частиц 30-60 нм, %

Наиболее активными концентрациями при определении всхожести семян свеклы и моркови являлись 0,05 - 0,1 г/кг (первая волна роста активности) и 1- 5 г/кг (вторая волна).



Примечание: *– достоверные различия по сравнению с контролем (p< 0,05)

Рисунок 14. Всхожесть семян моркови, обработанных наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом размером частиц 30-60 нм, %

При контакте с нанокомпозитом длина ростков и корешков была выше контроля на 24-30% в интервале концентраций 0,01 – 5 г/кг. При концентрациях выше 10 г/кг угнетения не наблюдалось.

Длина ростков и корешков при концентрациях НЧ меди 0,01 - 1,0 г/кг была выше контроля для всех изучаемых культур, причем корешки развивались более активно, чем ростки. При более высоких концентрация (10 г/кг) процесс роста тормозился (приложение 3).

При контакте НЧ оксида меди с семенами свёклы кормовой, столовой и моркови длина ростков и корешков до 1,0 г/кг была выше контроля, но на 6 - 8 % ниже чем для НЧ меди. Наночастицы оксида меди, по сравнению с наночастицами меди, в меньшей степени оказывают влияние на рост и развитие семян свеклы и моркови, а при концентрации выше 10,0 г/кг угнетают (приложение 3).

Повышение концентрации наночастиц меди от 0,05 г/кг до 0,1 г/кг способствовало повышению массы как ростков (+28,2%), так и корешков (+41,0%) 10-дневных проростков свеклы кормовой по сравнению с контролем (приложение

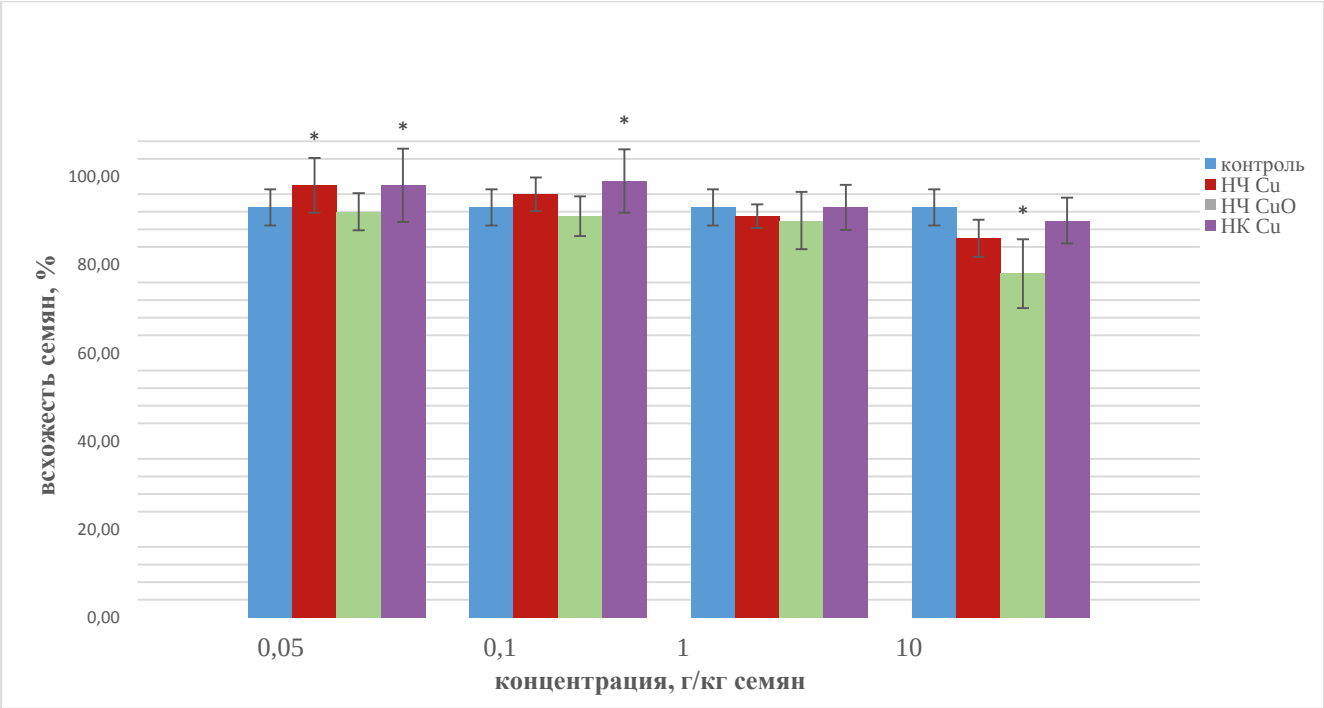
4). При обработке семян столовой свеклы НЧ меди масса ростков была максимальной относительно контроля при 0,05 г/кг (53,8%) и корешков при 0,1 г/кг (33,3%). С увеличением концентраций НЧ меди масса ростков и корешков уменьшались, особенно интенсивно под действием НЧ оксида меди (приложение 4).

Масса ростков и корешков семян 10-дневных проростков свеклы столовой и моркови по сравнению с контролем возрастали в интервале от 0,01 г/кг до 0,1 г/кг, в меньшей степени под действием НЧ оксида меди. Массы 10-дневных ростков столовой свеклы и моркови были ниже по сравнению с корешками на 6 - 10% при одинаковой концентрации НЧ меди и оксида меди (приложение 4). Угнетение роста начиналось для корешков при концентрации выше 10 г/кг сравнению с контролем для НЧ меди - 13 % и оксида меди - 33%. Для нанокомпозита угнетения проростков не наблюдалось, следовательно, они биосовместимы и, обладая высокой энергией, благодаря своему строению, активизируют процессы синтеза биологически активных соединений, влияющим на метаболические процессы.

Для детализации эффекта биологической активности и выбора концентраций наночастиц размером 30 - 60 нм значительно влияющих на рост и развитие растений были поставлены повторные лабораторные опыты на семенах кормовой, столовой свеклы и моркови в действенном интервале концентраций НЧ меди, оксида меди и нанокомпозита 0,05 - 10 г/кг.

По результатам проведенных лабораторных исследований на семенах свеклы кормовой в диапазоне концентраций наночастиц меди (Cu) 0,05 - 10,0 г/кг, начиная с концентрации 1,0 г/кг показатели энергии прорастания и всхожести значительно снизились (рисунок 15), и при более высоких концентрациях 10 г/кг развитие семян свеклы кормовой стало ниже контроля. Наиболее активно наблюдается торможение для оксида меди при концентрациях выше 1,0 г/кг.

Более высокой биологической активностью обладал нанокомпозит до 1 г/кг, всхожесть семян оставалась высокой не зависимо от концентрации НК, а при 10 г/кг соответствовала контролю (рисунок 15).



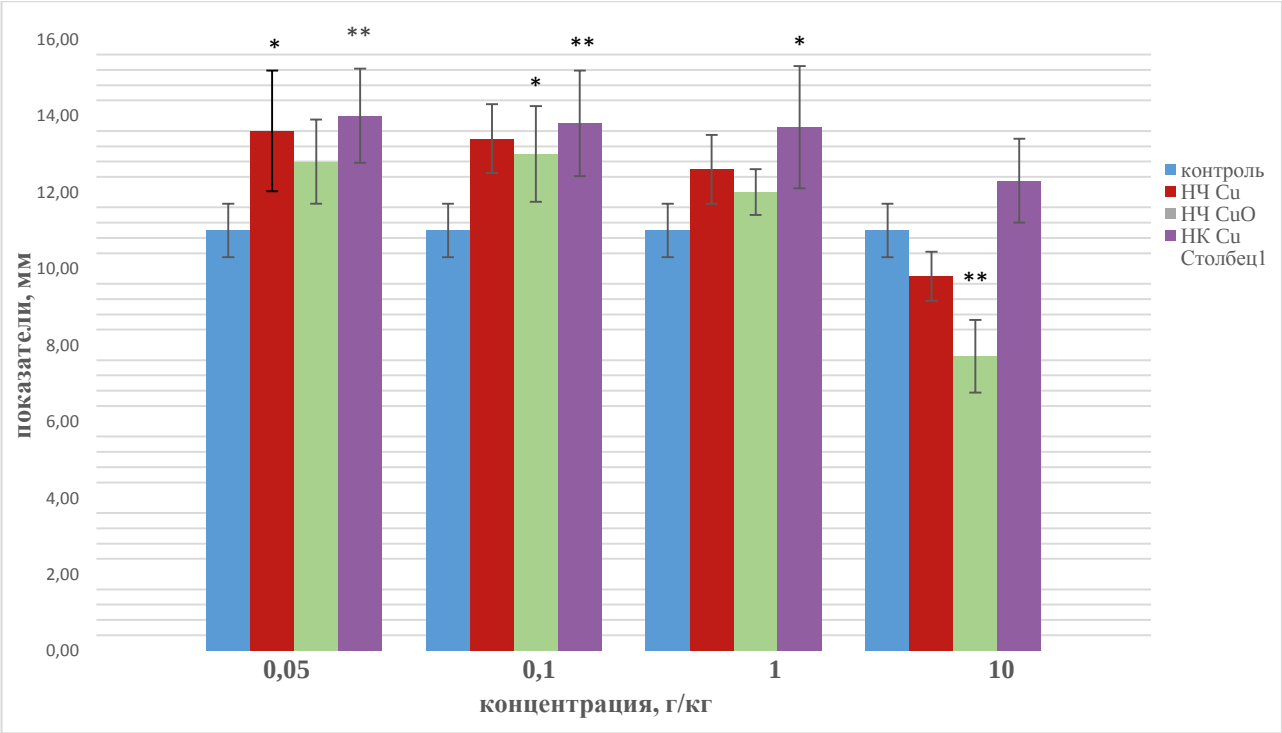
Примечание: *– достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$)

Рисунок 15. Всхожесть семян кормовой свеклы «Эккендорфская желтая», обработанных наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом, %

Таким образом, концентрации НЧ безопасны до концентрации 10 г/кг. Более высокие концентрации, особенно при применении НЧ оксида меди неэффективны.

Анализ длины ростков показал, что изменения происходят волнообразно: первый скачок длины ростка для наночастицы меди наблюдается при 0,05 г/кг +23,6%), второй при 0,1 г/кг (+21,8 %), то есть максимум показателя зафиксирован в интервале 0,05 г/кг - 0,1 г/кг (рисунок 16).

Результаты определения длины ростков кормовой свеклы показал также пики максимума при концентрациях нанокомпозита 0,05 г/кг, 0,1 г/кг (27,2% - +25,4%). В вариантах с оксидом меди длина ростков и корешков была меньше при всех концентрациях до 1 г/кг, но не ниже контроля, кроме концентрации 10 г/кг, здесь показатели были ниже контрольных на 30,0% (рисунок 16).

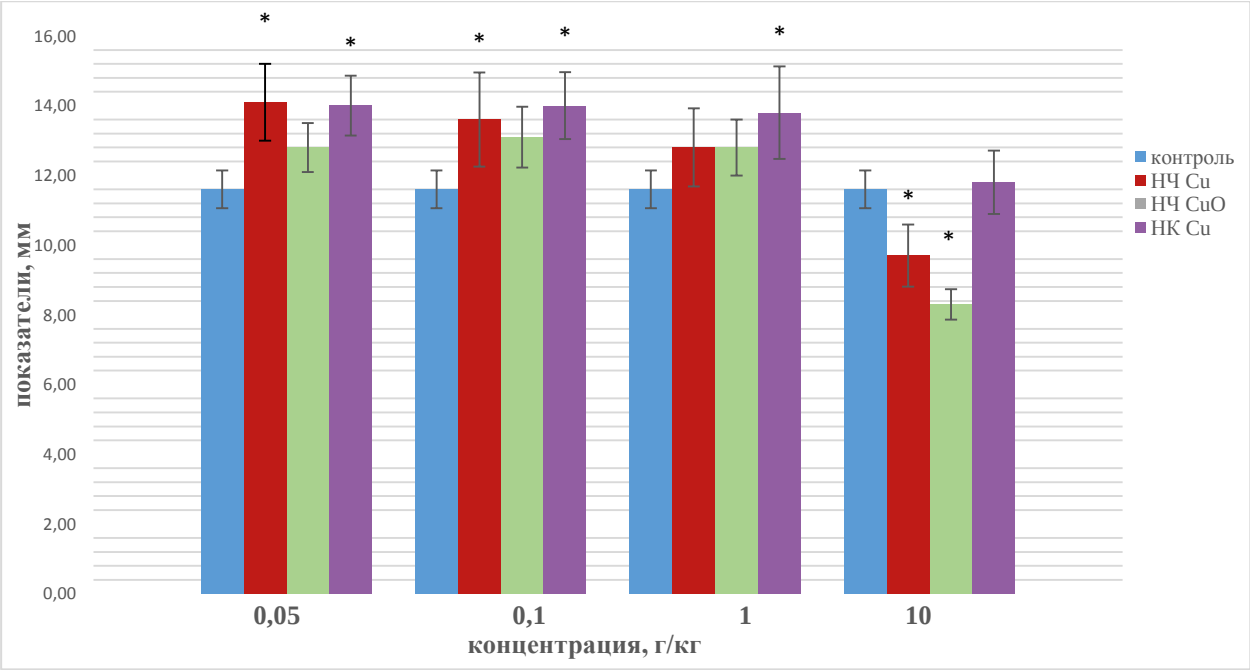


Примечание: *− достоверные различия по сравнению с контролем (p< 0,05); **− достоверные различия по сравнению с контролем (p ≤ 0,01)

Рисунок 16. Длина ростков кормовой свеклы «Эккендорфская желтая», семена которой обработаны наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом, мм

Начиная с концентрации наночастиц меди 1,0 г/кг, происходит сокращение длины и далее с повышением концентрации наночастиц в питательной среде длина ростков (рисунок 16) и корешков (рисунок 17) значительно понижается по отношению к контролю, особенно для НЧ оксида меди. При 10 г/кг наблюдается угнетение роста ростков и корешков при использовании наночастиц оксида меди (-28,4%) (рисунок 17).

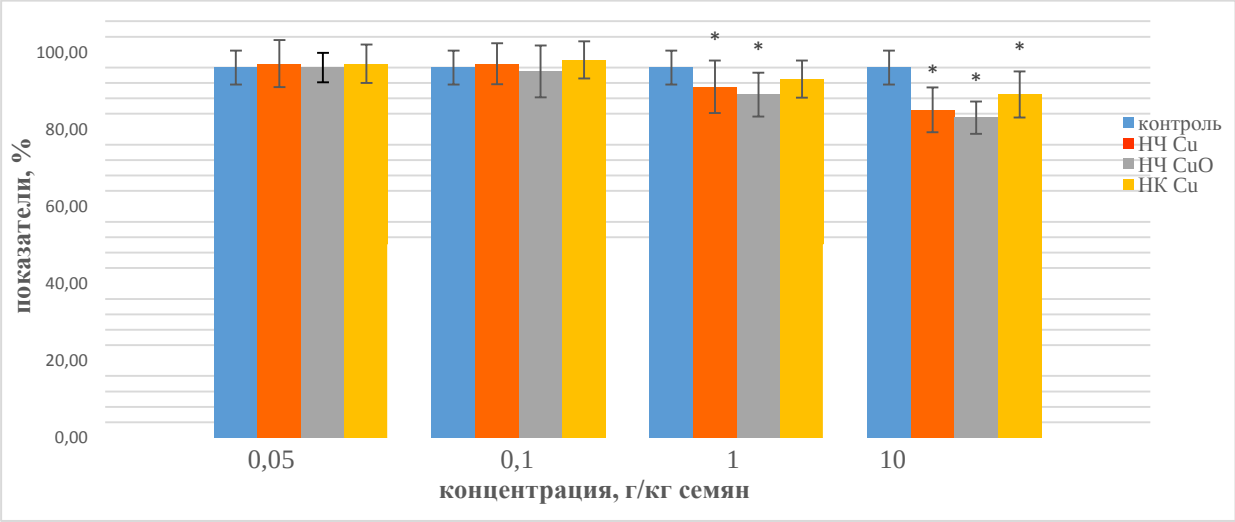
Наилучшие результаты отмечались при обработке нанокомпозитом (НК). Показатели длин ростков и корешков практически не зависели от концентрации и были достоверно высокими (рисунок 16, рисунок 17).



Примечание: * – достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$)

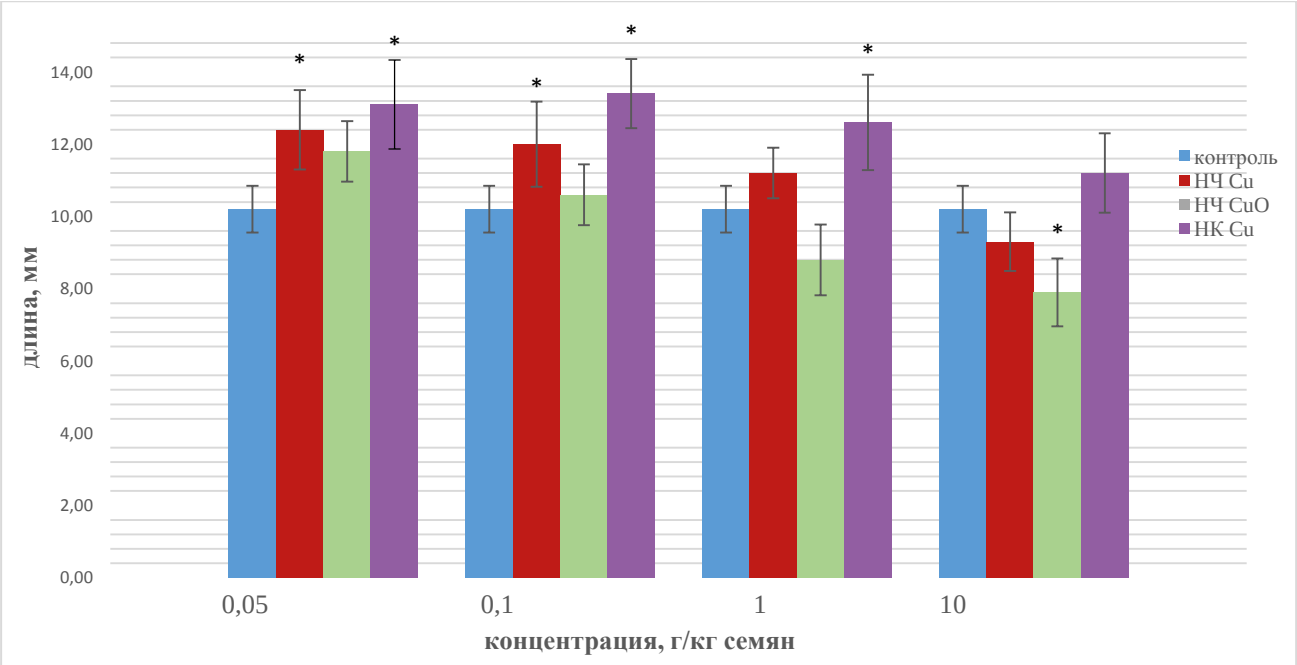
Рисунок 17. Длина корешков кормовой свеклы «Эккендорфская желтая», семена которой обработаны наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом, мм

При определении всхожести и длины проростков столовой свеклы «Детройт» была доказана аналогичная зависимость от концентрации и состава наночастиц (рисунок 18,19,20).



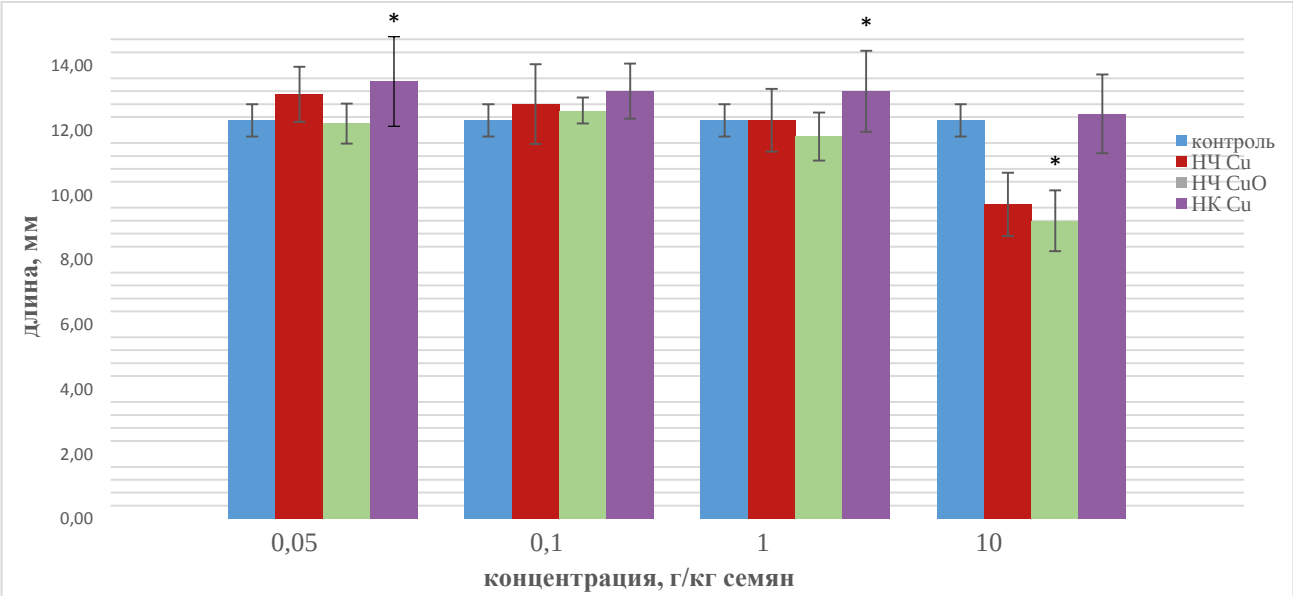
Примечание: * – достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$)

Рисунок 18. Всхожесть семян столовой свеклы «Детройт», обработанной наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом меди, %



Примечание: * – достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$)

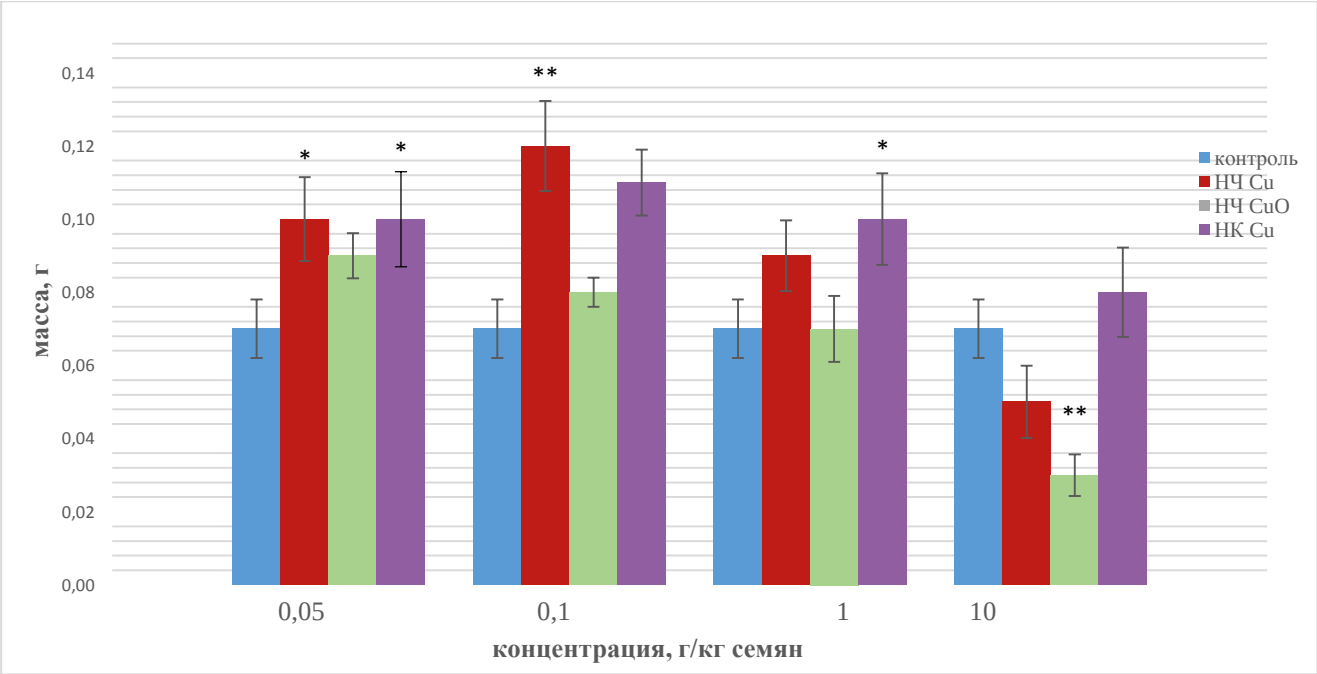
Рисунок 19. Длина ростков столовой свеклы «Детройт», семена которой обработаны наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом, мм



Примечание: * – достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$)

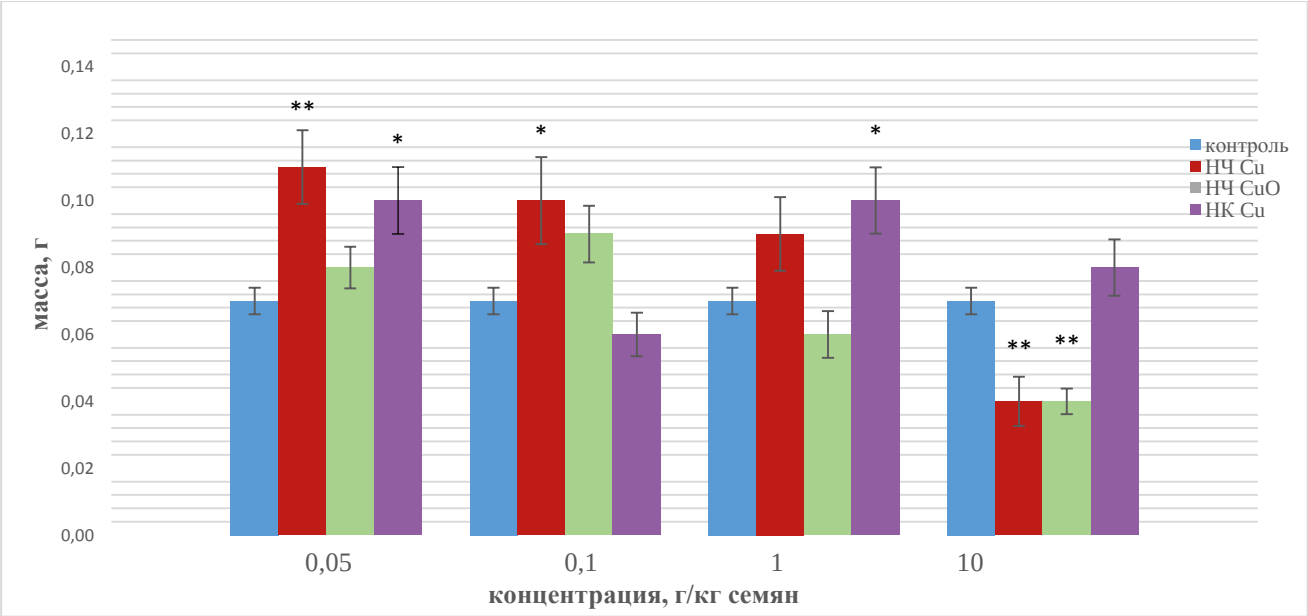
Рисунок 20. Длина корешков столовой свеклы «Детройт», семена которой обработаны наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом, мм

Зависимость массы ростков от повышения дозы НЧ меди «куполообразная», причем пик массы (+63%) приходится на концентрацию 0,05 г/кг и 0,1 г/кг (+65%) (рисунок 21). Для корешков при концентрации 0,05 г/кг масса повысилась на 43%, при концентрации 0,1 г/кг на 50%.



Примечание: *– достоверные различия по сравнению с контролем (p< 0,05); **– достоверные различия по сравнению с контролем (p ≤ 0,01)

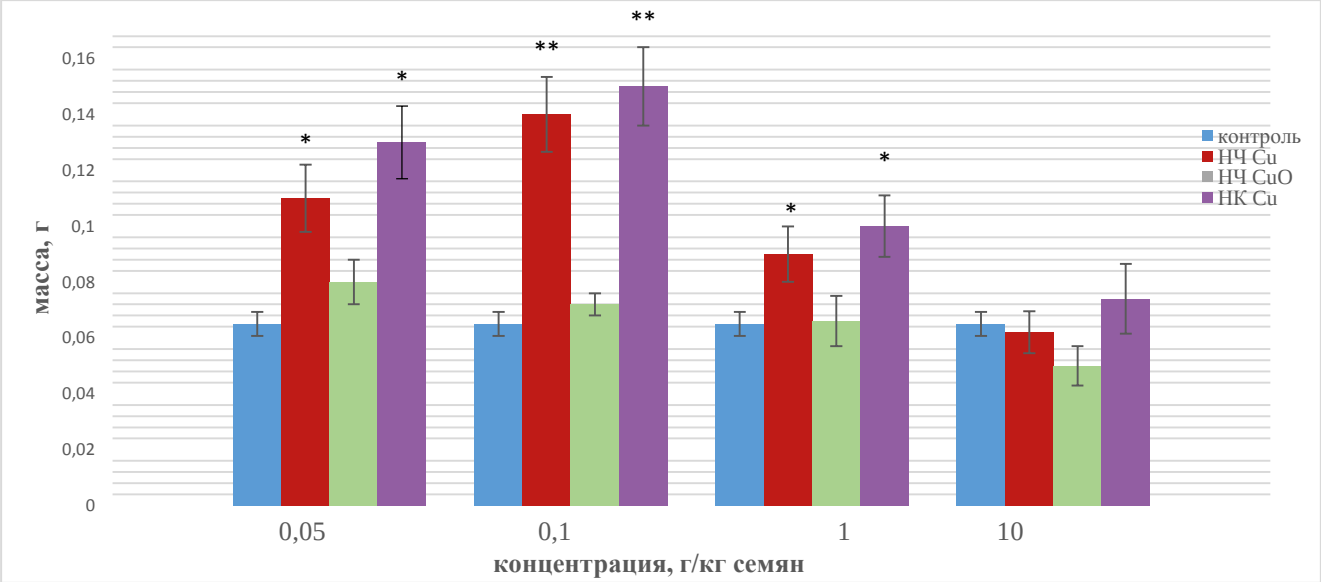
Рисунок 21. Масса ростков кормовой свеклы «Эккендорфская желтая», семена которой обработаны наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом, г



Примечание: *– достоверные различия по сравнению с контролем (p < 0,05); **– достоверные различия по сравнению с контролем (p ≤ 0,01)

Рисунок 22. Масса корешков кормовой свеклы «Эккендорфская желтая», семена которой обработаны наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом, г

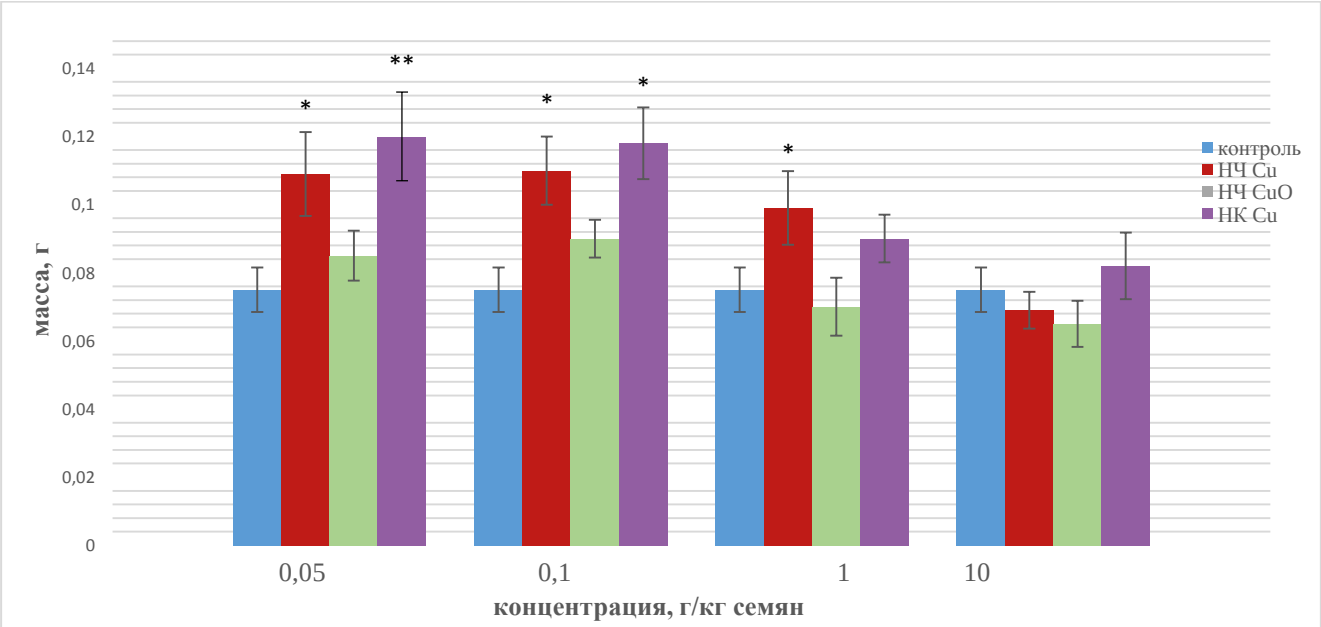
Эти закономерности прослеживаются и для массы ростков столовой свеклы «Детройт» (рисунок 23 , рисунок 24)



Примечание: *– достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$);

**– достоверные различия по сравнению с контролем ($p \leq 0,01$)

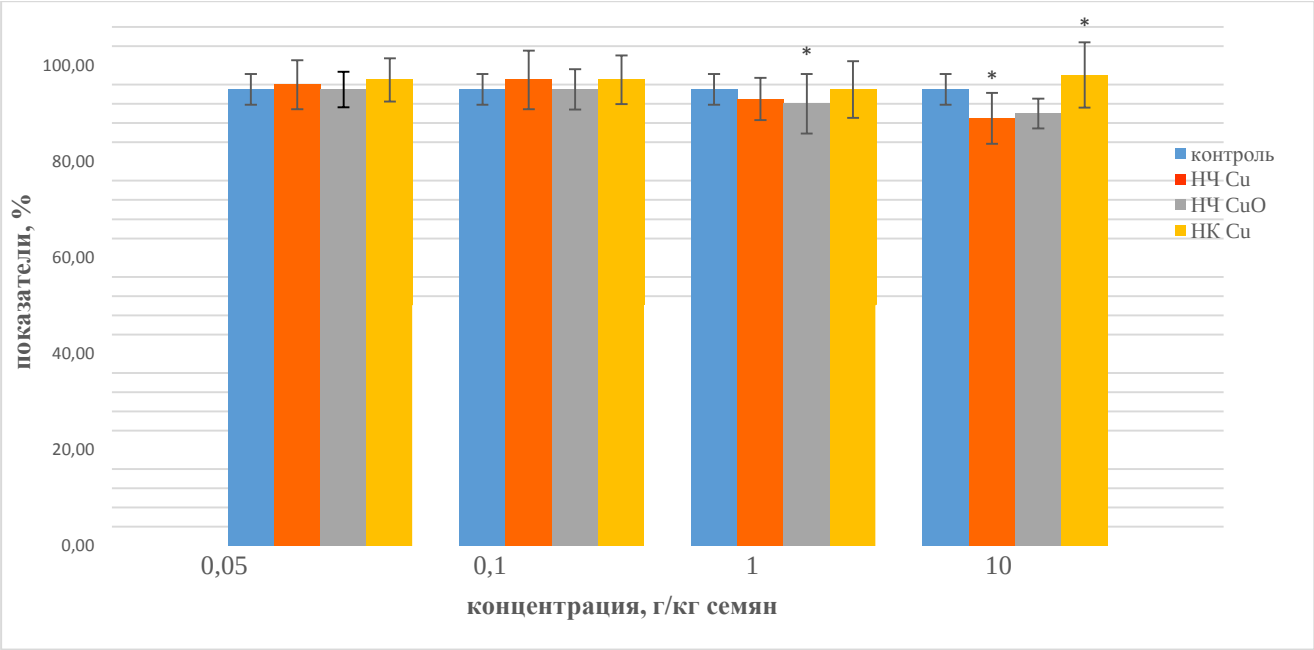
Рисунок 23. Масса ростков столовой свеклы «Детройт», семена которой обработаны наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом, г



Примечание: *– достоверные различия по сравнению с контролем ($p< 0,05$); **– достоверные различия по сравнению с контролем ($p \leq 0,01$)

Рисунок 24. Масса корешков столовой свеклы «Детройт», семена которой обработаны наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом, г

Результаты проведенных исследований на моркови показывают, что эффект повышения всхожести семян моркови находится в порядке повышения в ряду оксид меди, НЧ меди, НК (рисунок 25).

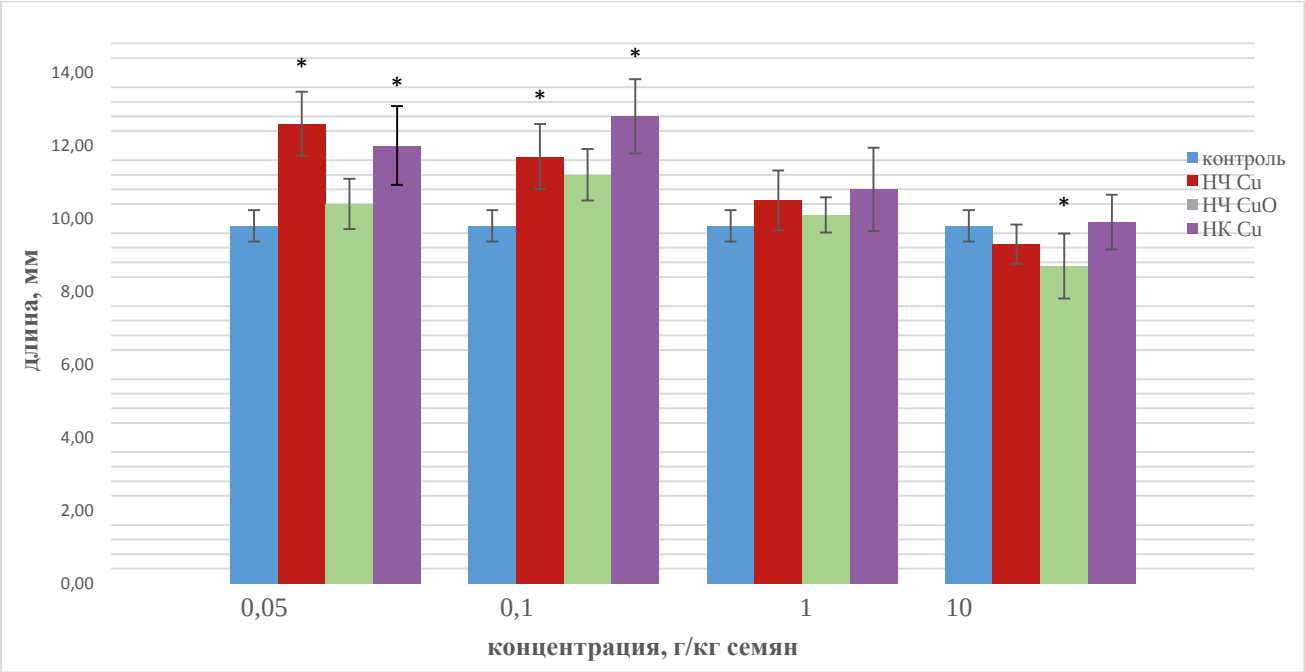


Примечание: * – достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$)

Рисунок 25. Всхожесть семян моркови «Нантская 4», обработанной наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом, %

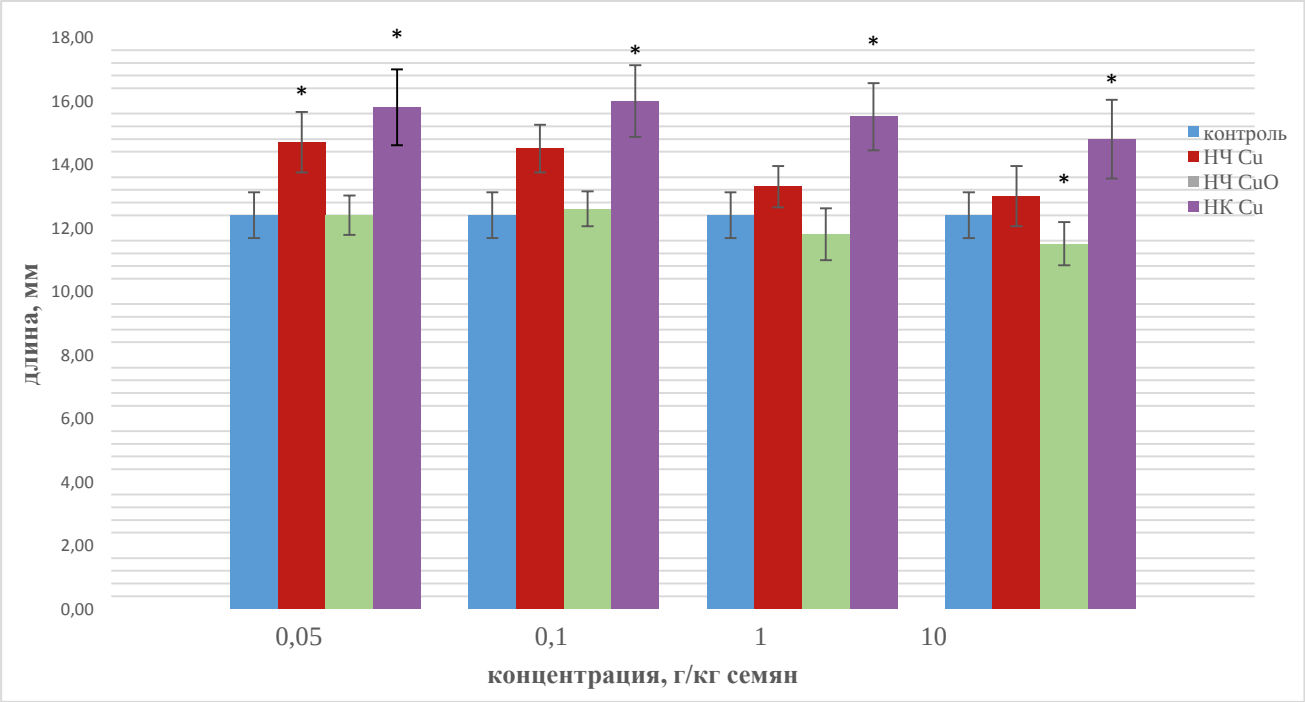
График роста длины и массы ростков моркови (рисунок 26, рисунок 27) наиболее демонстративен при начальных концентрациях от 0,05 до 0,1 г/кг, а при 1,0 г/кг эта зависимость резко пропадает, и при повышении дозы этот показатель если и изменяется, то незначительно.

Биологическая активность наночастиц меди наиболее ярко проявляется в интервале концентраций 0,05 – 1,0 г/кг, что можно считать наиболее оптимальными для практического применения.



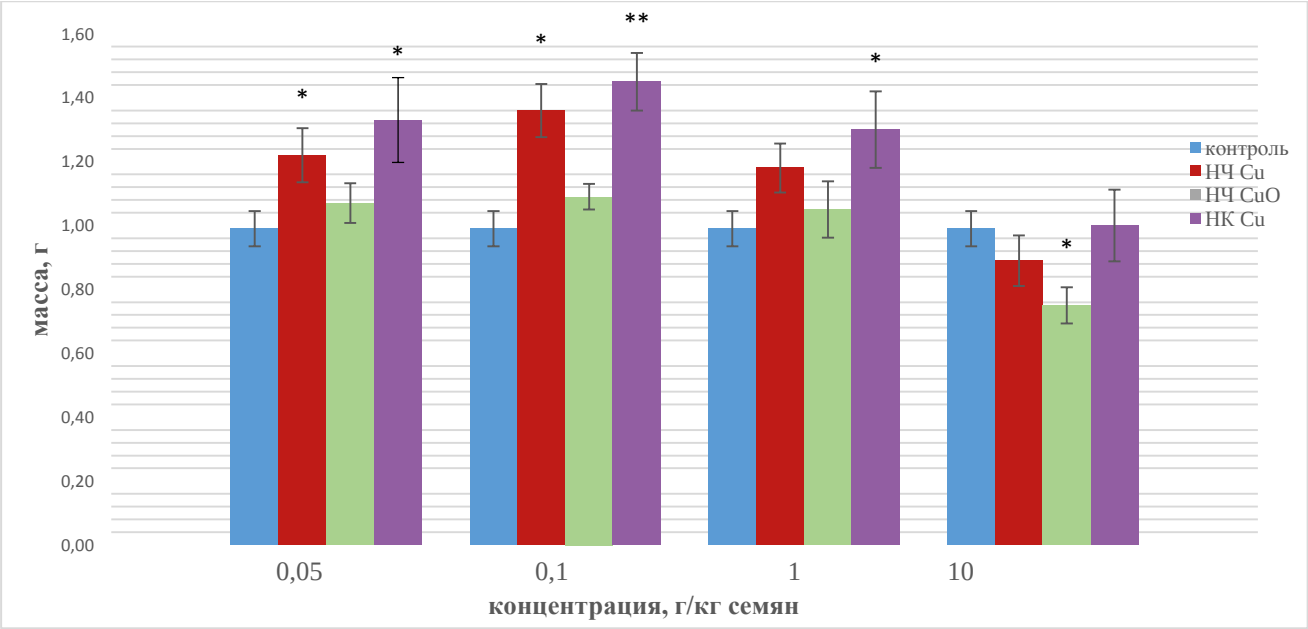
Примечание: * – достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$)

Рисунок 26. Длина ростков моркови «Нантская 4», семена которой обработаны наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом, мм



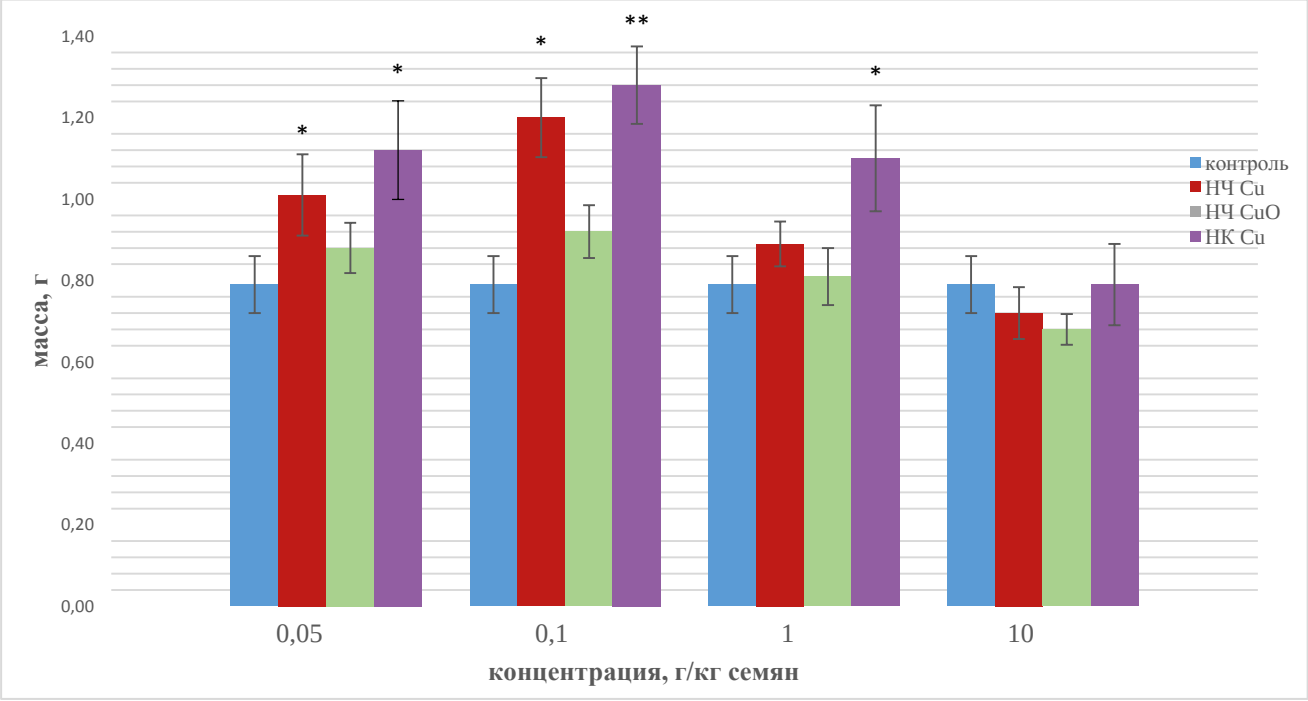
Примечание: * – достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$)

Рисунок 27. Длина корешков моркови «Нантская 4», семена которой обработаны наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом, мм



Примечание: *– достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$); **– достоверные различия по сравнению с контролем ($p \leq 0,01$)

Рисунок 28. Масса ростков моркови «Нантская 4», семена которой обработаны наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом, г



Примечание: *– достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$); **– достоверные различия по сравнению с контролем ($p \leq 0,01$)

Рисунок 29. Масса корешков моркови «Нантская 4», семена которой обработаны наночастицами меди, оксидом меди, нанокомпозитом, г

Более высокую активность на ранних стадиях прорастания семян проявляют нанокомпозит меди, затем наночастицы меди и оксид меди. Они проникают в клеточные структуры корней и ростков с потоком воды на ранних стадиях прорастания семян предположительно из-за их высокой диффузионной способности. В процессе гетеротрофного питания осуществляется диссоциация запасных питательных веществ за счет гидролитических ферментов и осуществляются окислительно-восстановительные процессы, экзогенные металлы включаются в состав медьсодержащих и железосодержащих ферментов (полифенолоксидаз, цитохром, пероксидаз).

Таким образом, картина изменения морфофизиологических характеристик для НЧ Cu и НК Cu одинакова. Они повышают энергетическое состояние семян растений, при этом данные показателей возрастают, однако величина эффекта зависит от химического состава и концентраций для НЧ Cu и не зависит для нанокомпозита. Обладая высокой биосовместимостью, за счет присутствия водорастворимого полисахарида, нанокомпозиты активны при любой концентрации. НЧ CuO до концентрации 10 г/кг не угнетают развитие и рост семян, но тормозят данные показателей за счет растворимости и способности накапливаться в структуре растений.

3.1.3. Элементный анализ проростков исследуемых растений

Был поставлен опыт по влиянию НЧ меди и НЧ оксида меди в концентрации 0,1 г/кг при более длительном их действии на проростках кормовой, столовой свеклы и моркови.

Элементный анализ образца гомогената проростков растений, выполненный на сканирующем электронном микроскопе, в контрольной группе (рисунок 30,31,32 и таблица 11,12,13) и в группе экспонированной наночастицами меди размером 30-60 нм, не определяет в тканях накопление меди (рисунок 33, 34, 35 и таблица 14, 15, 16). В соотношении содержания остальных элементов отклонений от контрольных значений также не зафиксировано. Наличие небольшого числа Al

вероятно связано с использованием в качестве подложки алюминиевого предметного столика. Также результаты исследования продемонстрировали изменение количественного соотношения макро- и микроэлементов в проростках, которое способствовало повышению биометрических показателей растений, обработанных НЧ меди.

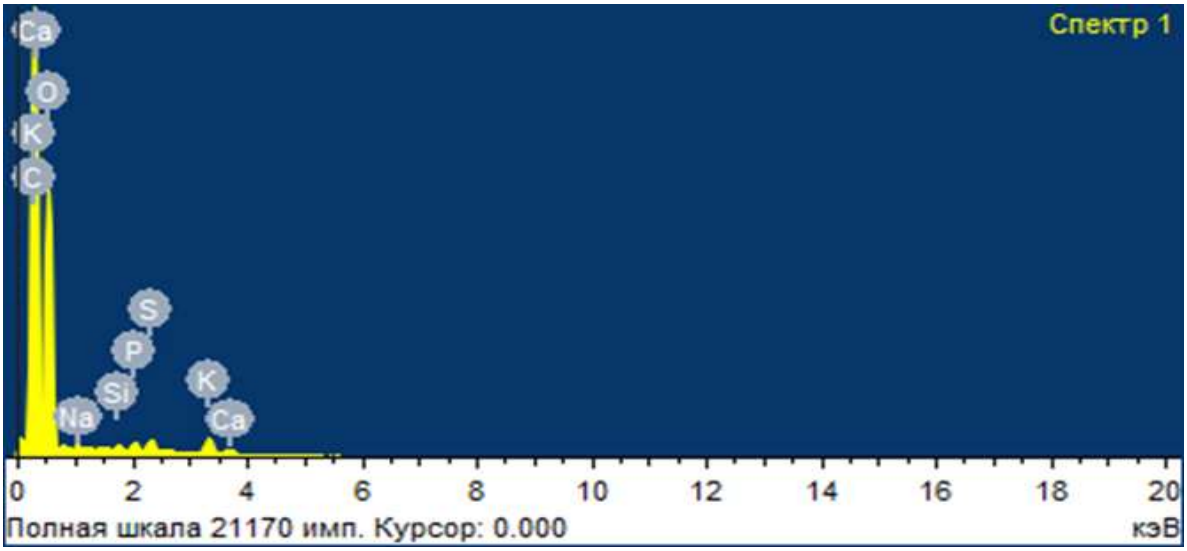


Рисунок 30. Анализ распределения элементов в тканях проростков кормовой свеклы (контроль)

Таблица 11

Элементный состав проростков кормовой свеклы (контроль)

Элемент	Весовой %	Атомный %
C	53.78	61.15
O	44.83	38.27
Na	0.21	0.13
Si	0.10	0.05
P	0.17	0.08
S	0.27	0.12
K	0.47	0.16
Ca	0.16	0.05

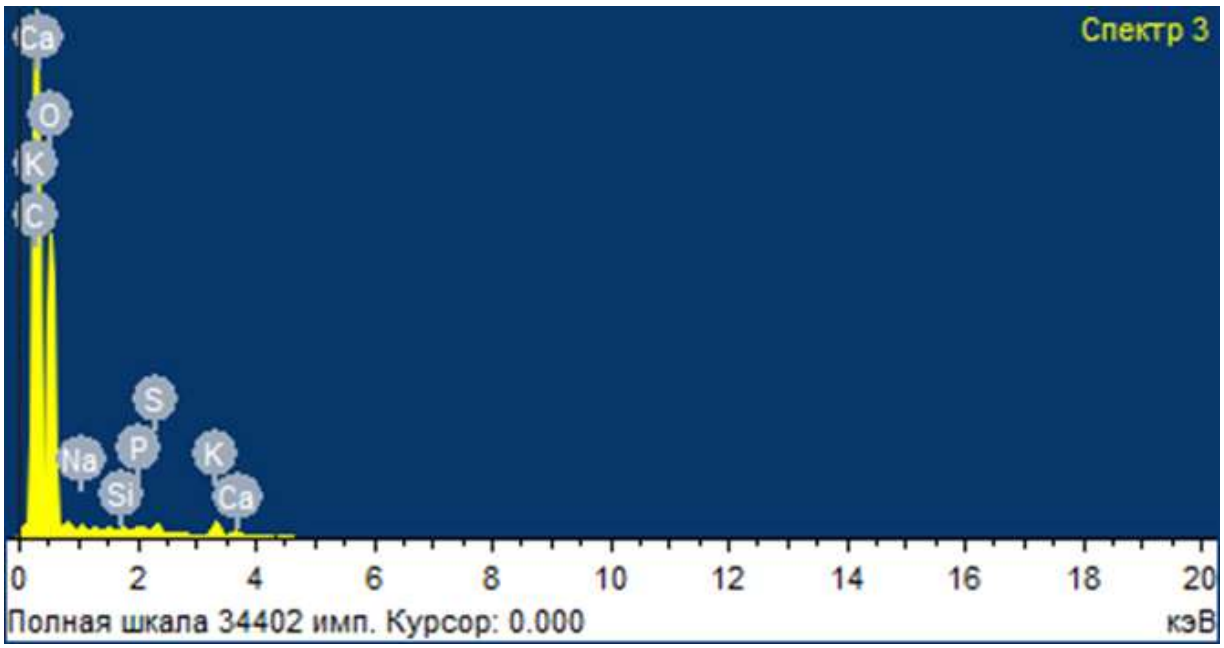


Рисунок 31. Анализ распределения элементов в тканях проростков столовой свеклы (контроль)

Таблица 12

Элементный состав проростков столовой свеклы (контроль)

Элемент	Весовой %	Атомный %
C	54.57	61.84
O	44.27	37.67
Na	0.19	0.11
Si	0.09	0.05
P	0.13	0.06
S	0.21	0.09
K	0.39	0.14
Ca	0.14	0.05

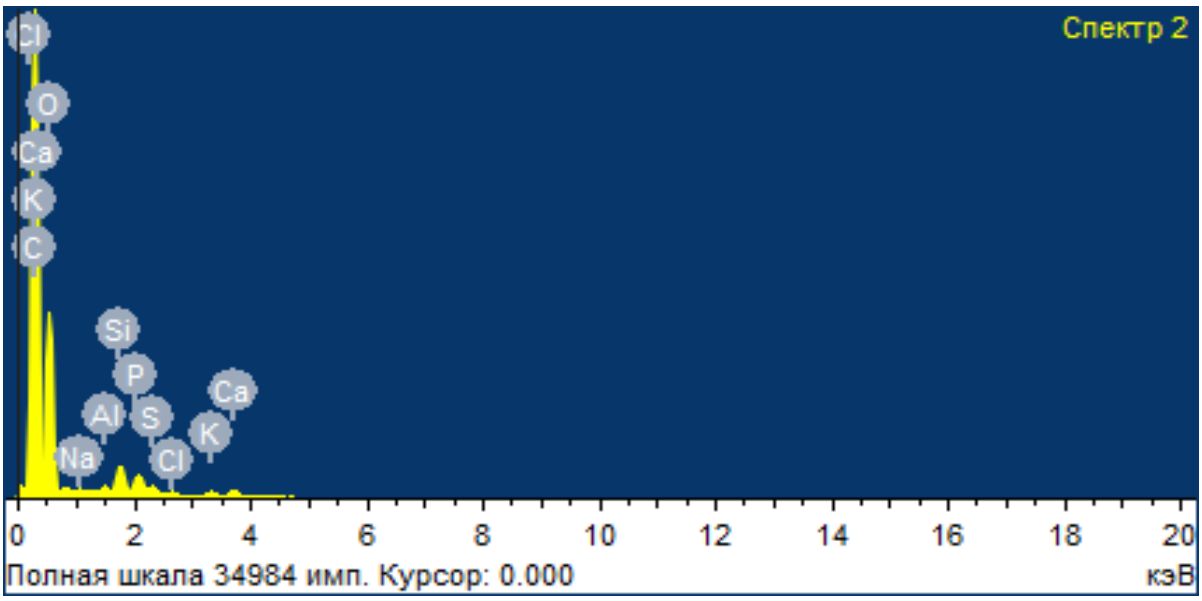


Рисунок 32. Анализ распределения элементов в тканях проростков моркови (контроль)

Таблица 13

Элементный состав проростков моркови (контроль)

Элемент	Весовой %	Атомный %
C	62.94	69.81
O	35.39	29.46
Na	0.12	0.07
Al	0.12	0.06
Si	0.57	0.27
P	0.29	0.12
S	0.14	0.06
Cl	0.08	0.03
K	0.13	0.04
Ca	0.23	0.08

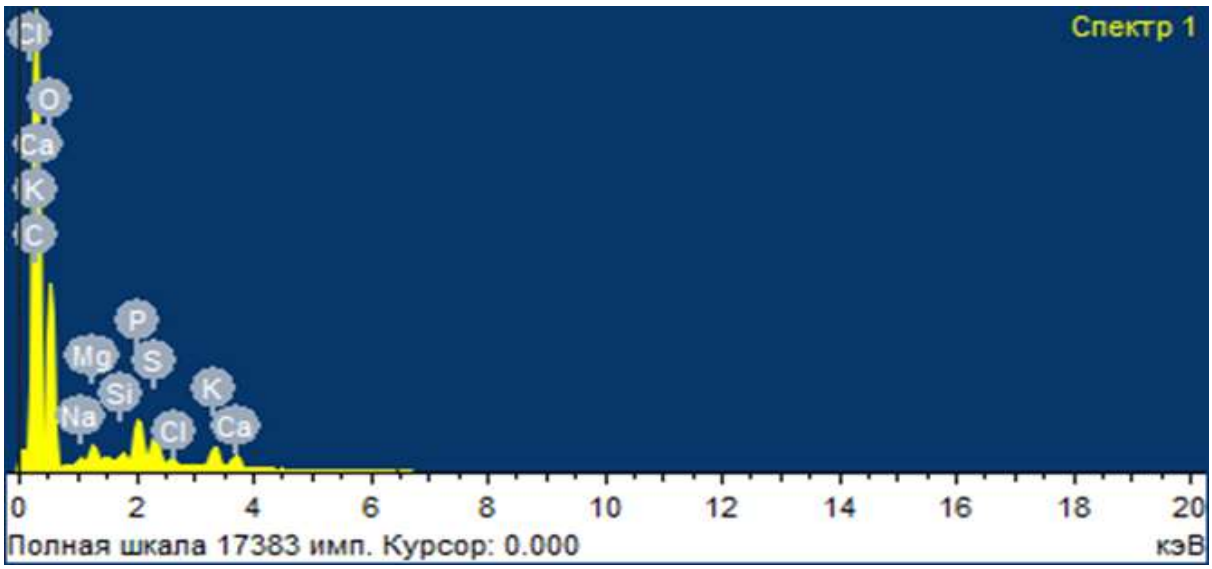


Рисунок 33. Анализ распределения элементов в тканях проростков кормовой свеклы, обработанной НЧ меди

Таблица 14

Элементный состав проростков кормовой свеклы, обработанной НЧ меди

Элемент	Весовой %	Атомный %
C	62.12	69.55
O	34.54	29.03
Na	0.17	0.10
Mg	0.38	0.21
Si	0.14	0.07
P	0.96	0.42
S	0.63	0.27
Cl	0.11	0.04
K	0.59	0.20
Ca	0.35	0.12

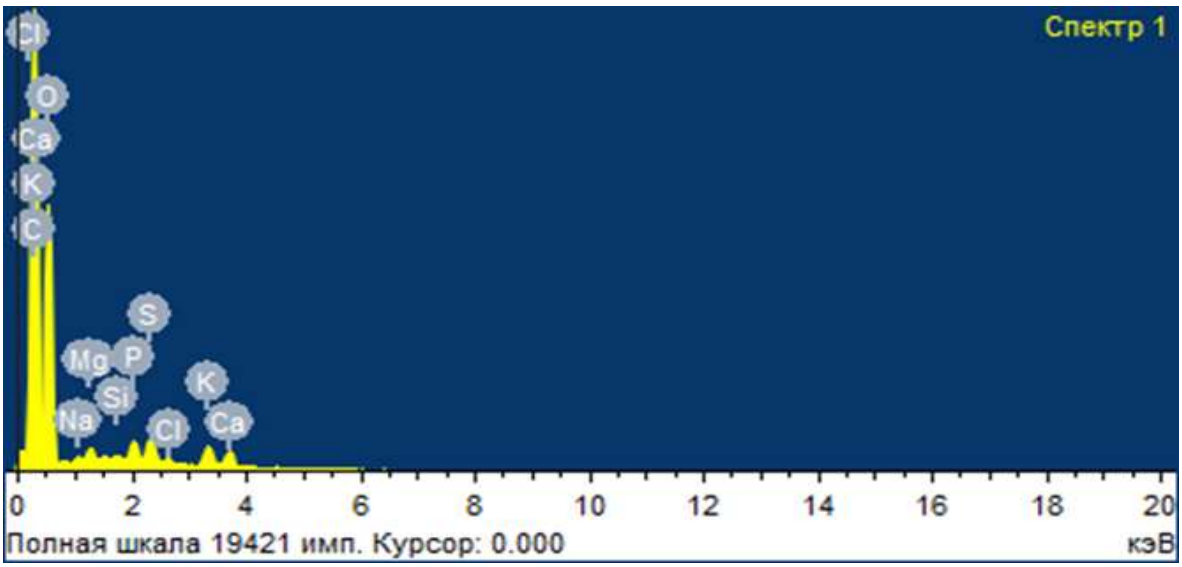


Рисунок 34. Анализ распределения элементов в тканях проростков столовой свеклы, обработанной НЧ меди

Таблица15

Элементный состав проростков столовой свеклы, обработанной НЧ меди

Элемент	Весовой %	Атомный %
C	67.15	74.27
O	29.24	24.27
Na	0.23	0.14
Mg	0.29	0.16
P	0.54	0.23
S	0.83	0.34
Cl	0.34	0.13
K	1.03	0.35
Ca	0.35	0.12

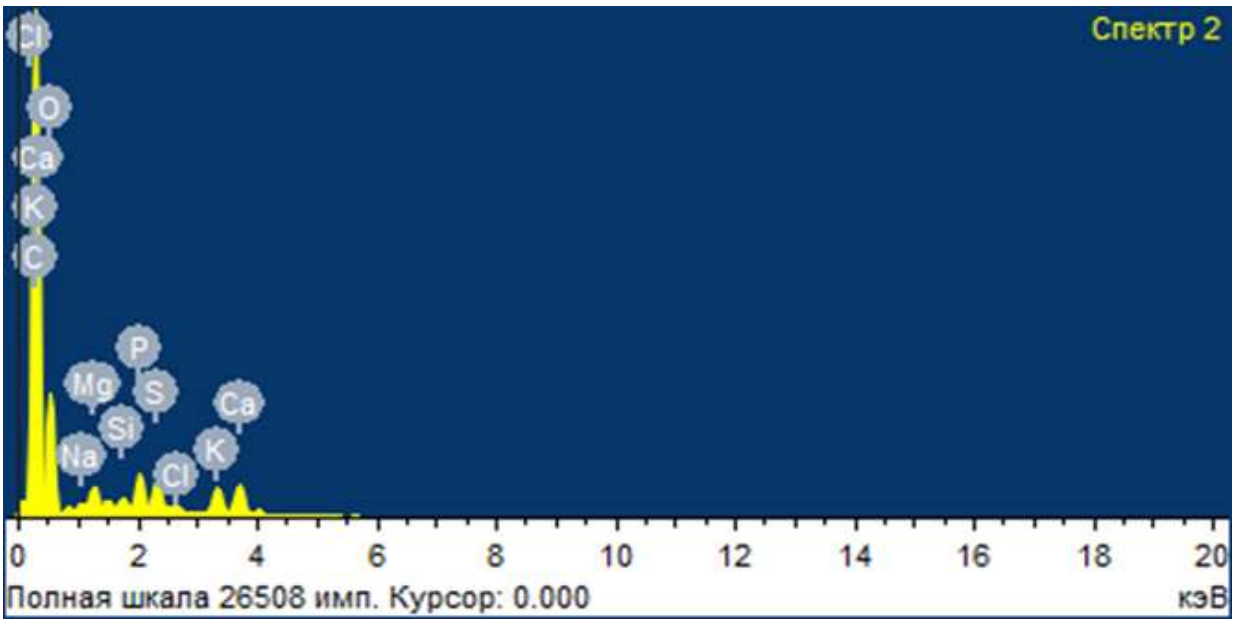


Рисунок 35. Анализ распределения элементов в тканях проростков моркови, обработанной НЧ меди

Таблица 16

Элементный состав проростков моркови, обработанной НЧ меди

Элемент	Весовой %	Атомный %
C	68.83	76.03
O	26.72	22.16
Na	0.20	0.12
Mg	0.52	0.29
Si	0.22	0.10
P	0.81	0.35
S	0.72	0.30
Cl	0.13	0.05
K	0.85	0.29
Ca	0.99	0.33

Наличие синергических эффектов к макроэлементам Mg, Na, P, Cl под действием малых доз наночастиц усиливает чувствительность биообъектов к действию других агентов, но накопления тяжелых металлов не обнаружено. Важно подчеркнуть увеличение накопления кальция, который увеличивает

активность метаболических ферментов, способствуя активному развитию растений.

По-другому представлены спектры распределения элементов в тканях проростков кормовой, столовой свеклы и моркови после 10-и дневного их контакта с суспензиями НЧ оксида меди. При концентрации наночастиц оксида меди 0,1 г/кг фиксируется появление пика, характерного для меди.

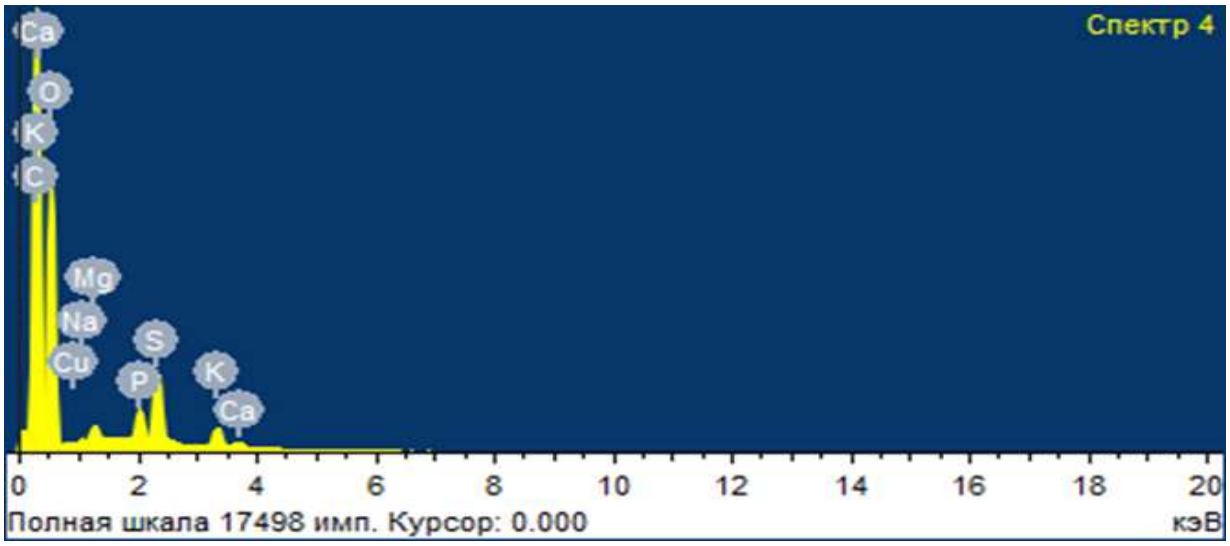


Рисунок 36. Анализ распределения элементов в тканях проростков кормовой свеклы после контакта с НЧ оксида меди

Таблица17

Элементный состав проростков кормовой свеклы после контакта с НЧ оксида меди

Элемент	Весовой %	Атомный %
C	55.08	62.94
O	41.50	35.60
Na	0.07	0.04
Mg	0.33	0.19
P	0.72	0.32
S	1.53	0.65
K	0.54	0.19
Ca	0.14	0.05
Cu	0.09	0.02

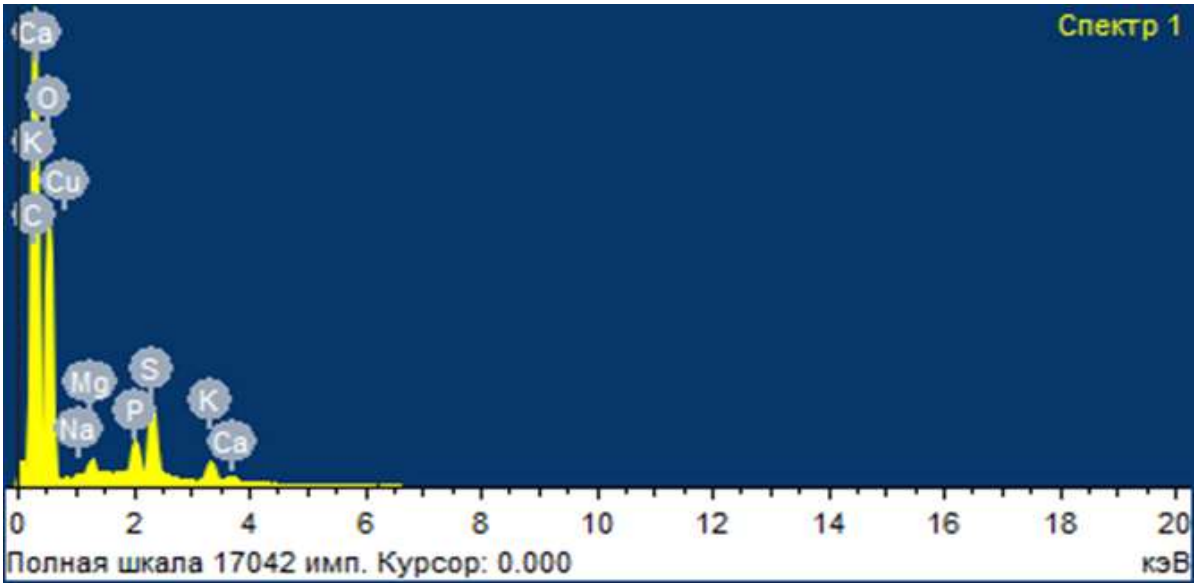


Рисунок 37. Анализ распределения элементов в тканях проростков столовой свеклы после контакта с НЧ оксида меди

Таблица18

Элементный состав проростков столовой свеклы после контакта с НЧ оксида меди

Элемент	Весовой %	Атомный %
C	56.53	64.29
O	40.20	34.32
Na	0.05	0.03
Mg	0.32	0.18
P	0.74	0.33
S	1.39	0.59
K	0.53	0.19
Ca	0.14	0.05
Cu	0.11	0.03

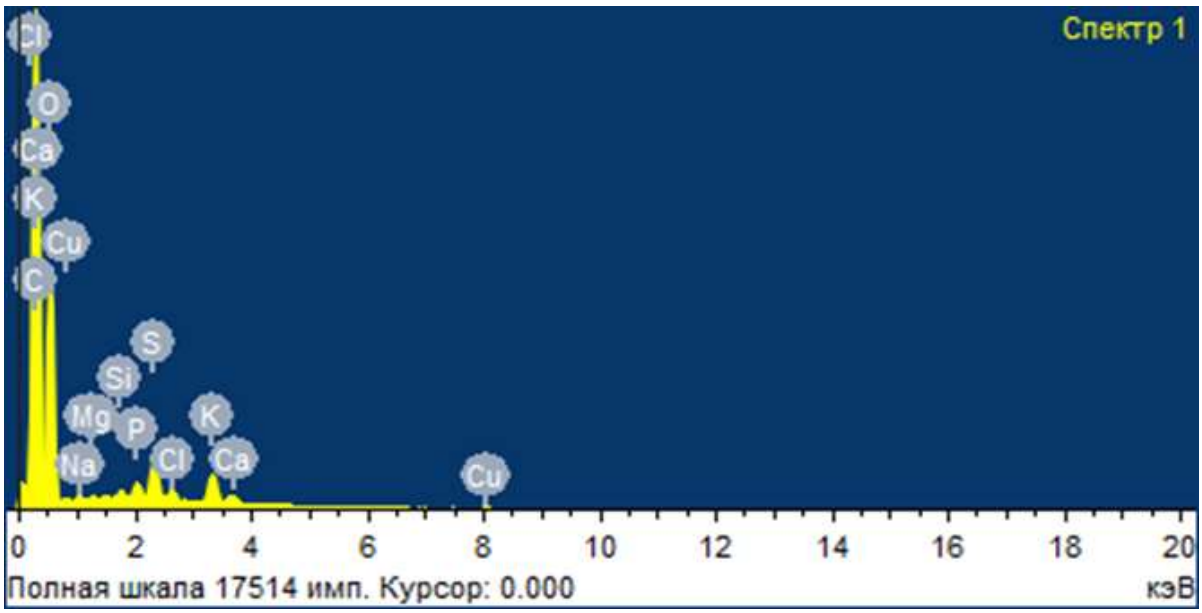


Рисунок 38. Анализ распределения элементов в тканях проростков моркови после контакта с НЧ оксида меди

Таблица 19

Элементный состав проростков моркови после контакта с НЧ оксида меди

Элемент	Весовой %	Атомный %
C	58.95	66.50
O	38.24	32.39
Na	0.10	0.06
Mg	0.08	0.04
Si	0.14	0.07
P	0.31	0.14
S	0.82	0.34
Cl	0.23	0.09
K	0.83	0.29
Ca	0.19	0.06
Cu	0.11	0.02

Таким образом, элементный анализ образца гомогената растений группы, экспонированной наночастицами оксида меди, определяет в тканях накопление меди в небольших количествах. На диаграммах имеются характерные для Cu

пики. В соотношении содержания остальных элементов отклонений от контрольных значений не зафиксировано. Анализ распределения элементов в тканях проростков кормовой, столовой свеклы и моркови, обработанных НЧ меди доказывают, что НЧ меди не накапливаются в тканях проростков исследуемых культур. Наличие синергических эффектов к макроэлементам (углерод, фосфор, калий) под действием малых доз наночастиц определенных физических и химических характеристик усиливают чувствительность биообъектов к действию других агентов в высоких дозах. Накопления тяжелых металлов не обнаружено.

3.2. Результаты полевых исследований

3.2.1. Влияние наночастиц на основе меди на урожайность кормовой, столовой свеклы и моркови

Предпосевная обработка семян свеклы кормовой суспензиями НЧ Cu, НЧ CuO, НК концентрациями 0,05 г/кг и 0,1 г/кг оказала влияние на повышение урожайности корнеплодов. Обработка семян кормовой свеклы суспензией наночастиц оксидов меди концентрациями 0,05 г/кг и 0,1 г/кг оказала более низкое по величине влияние на повышение урожайности кормовой свеклы «Эккендорфская желтая» (таблица 20). Это подтверждает вывод о низкой эффективности использования оксида меди, как стимулятора роста. При этом все исследованные наночастицы проявляли определенную биологическую активность.

Наибольшее увеличение урожайности при использовании НК меди в концентрации 0,05 и 0,1г/кг в 2018 г (+ 16,4 % и +16,1% соответственно). При обработке суспензией наночастиц оксида меди урожайность была выше контроля максимально на 7,8% при 0,1 г/кг в 2017 году. НЧ меди также оказали положительное влияние - прибавка составила от 11,3% в 2016 году при концентрации 0,05 г/кг до 16,1% в 2018 году при концентрации 0,1 г/кг.

Таблица 20

Урожайность корнеплодов кормовой свеклы «Эккендорфская желтая» с применением НЧ Cu, НЧ CuO, НК Cu, т/га

№	Варианты	Урожайность, т/га									среднее за 2016-2018 гг
		2016 год	Прибавка к контролю		2017 год	Прибавка к контролю		2018 год	Прибавка к контролю		т/га
			т/га	%		т/га	%		т/га	%	
1.	Контроль	95,8	-	-	96,1	-	-	95,2	-	-	95,7
2.	НЧ Cu 0,05 г/кг	106,7	10,9	11,3	110,0	13,9	14,4	109,1	13,9	14,6	108,6
3.	НЧ Cu 0,1 г/кг	109,3	13,5	14,0	109,8	13,7	14,2	110,6	15,4	16,1	109,9
4.	НЧ CuO 0,05 г/кг	101,4	5,6	5,8	100,4	4,3	4,4	102,1	6,9	7,2	101,3
5.	НЧ CuO 0,1 г/кг	102,3	6,5	6,7	103,6	7,5	7,8	102,2	7,0	7,3	102,7
6.	НК Cu 0,05 г/кг	109,5	13,7	14,3	107,2	11,1	12,1	110,9	15,7	16,4	109,2
7.	НК Cu 0,1 г/кг	110,7	14,9	15,5	110,2	14,1	14,6	110,6	15,4	16,1	110,5
$НСР_{05}$		1,05	-	-	1,46	-	-	2,35	-	-	-

Активизация процессов биохимического синтеза при использовании НЧ привела к увеличению урожайности корнеплодов столовой свеклы «Детройт» (таблица 21). Выход корнеплодов при применении наночастиц оксида меди максимально составил на 4,5 % больше относительно контроля в 2017 году при концентрации 0,05 г/кг. При использовании НЧ меди увеличение урожайности корнеплодов было достоверно выше контроля на 14,3% в 2017 году при концентрации 0,05 г/кг.

При применении НК урожай корнеплодов столовой свеклы максимально превышал контроль на 28,4% в 2018 году в концентрации 0,1 г/кг (таблица 21).

Таблица 21

Урожайность корнеплодов свеклы столовой «Детройт» с применением НЧ Cu, НЧ CuO, НК Cu, т/га

№	Варианты	Урожайность, т/га									среднее за 2016-2018 гг
		2016 год	Прибавка к контролю		2017 год	Прибавка к контролю		2018 год	Прибавка к контролю		т/га
			т/га	%		т/га	%		т/га	%	
1.	Контроль	35,3	-	-	34,9	-	-	35,8	-	-	35,3
2.	НЧ Cu 0,05 г/кг	39,7	4,4	12,4	39,9	5,0	14,3	40,4	4,6	12,8	40,0
3.	НЧ Cu 0,1 г/кг	40,2	4,9	13,8	39,5	4,6	13,1	39,9	4,1	11,4	39,8
4.	НЧ CuO 0,05 г/кг	36,1	0,8	2,2	36,5	1,6	4,5	36,8	1,0	2,8	36,4
5.	НЧ CuO 0,1 г/кг	36,7	1,4	3,9	35,9	1,0	2,8	36,1	0,3	0,8	36,2
6.	НК Cu 0,05 г/кг	41,5	6,2	17,5	42,2	7,3	20,9	44,3	8,5	23,7	42,6
7.	НК Cu 0,1 г/кг	42,3	7,0	19,8	44,8	9,9	28,4	46,0	10,2	28,4	44,3
$НСР_{05}$		2,36	-	-	3,40	-	-	3,22	-	-	-

В 2018 году подсчитали количество корнеплодов с 10 $м^2$ и среднюю массу корнеплода. Оно находилось в пределах 130 – 135 шт. При использовании наночастиц оксида меди средняя масса корнеплодов была меньше контрольного значения, но количество корнеплодов с 10 $м^2$превышало контроль на 3,6%. В варианте с НЧ меди наблюдалась обратная ситуация - общее количество корнеплодов было меньше на единицу площади (в среднем на 9,1%), а значительный прирост урожайности обеспечивался большей средней массой корнеплодов по сравнению с контролем. Обработка семян НК меди увеличила и количество и среднюю массу корнеплодов с 10 $м^2$.

При определении влияния наночастиц на семена моркови наблюдали увеличение урожайности во всех вариантах. Как и в случаях с кормовой и столовой свеклой при применении НК урожайность была выше (таблица 22).

Таблица 22

Урожайность корнеплодов моркови столовой «Нантская 4» с применением НЧ Cu, НЧ CuO, НК Cu, т/га

№	Варианты	Урожайность, т/га									среднее за 2016-2018 гг
		2016 год	Прибавка к контролю		2017 год	Прибавка к контролю		2018 год	Прибавка к контролю		т/га
			т/га	%		т/га	%		т/га	%	
1.	Контроль	36,4	-	-	36,2	-	-	36,7	-	-	36,4
2.	НЧ Cu 0,05 г/кг	42,5	6,1	16,7	41,3	5,1	14,0	42,5	5,8	15,8	42,1
3.	НЧ Cu 0,1 г/кг	42,0	5,6	15,3	41,9	5,7	15,7	41,4	4,7	12,8	41,7
4.	НЧ CuO 0,05 г/кг	40,9	4,5	12,3	38,8	2,6	7,1	38,3	1,6	4,3	39,3
5.	НЧ CuO 0,1 г/кг	39,0	2,6	7,1	40,5	4,3	11,8	38,9	2,2	5,9	39,5
6.	НК Cu 0,05 г/кг	43,7	7,3	20,0	42,6	6,4	17,6	45,1	8,4	22,8	43,8
7.	НК Cu 0,1 г/кг	44,0	7,6	20,8	43,2	7,0	19,3	45,3	8,6	23,4	44,1
$НСР_{05}$		2,51	-	-	2,20	-	-	2,58	-	-	-

В вариантах с НЧ меди выход корнеплодов максимально составил на 16,7 % больше относительно контроля в 2016 году при концентрации 0,05 г/кг, при концентрации 0,1 г/кг на 15,7 % в 2017 году. Наночастицы оксида меди были менее эффективны, прибавка составила максимально на 12,3% в 2016 году при концентрации 0,05 г/кг.

Наиболее высокие показатели отмечались после обработки семян раствором нанокомпозита меди - на 23,4 % выше контроля, при этом средняя масса корнеплода моркови была выше контроля на 16,4% в 2018 году при концентрации 0,1 г/кг (таблица 22).

Таким образом, малые дозы наночастиц меди и нанокомпозита на единицу массы семян оказывают значительный стимулирующий эффект. Для нанокомпозита показатели урожайности выше, чем для наночастиц меди, так как нанокомпозиты, обладая биосовместимостью, за счет присутствия природного компонента – полисахарида, проявляют высокую биологическую активность. Наночастицы оксида меди менее активны за счетих способности накапливаться в структуре растений.

3.2.2. Химический состав и содержание витаминов в корнеплодах

Биологические особенности растений, а также воздействие окружающей среды на уровень минерального питания определяют их химический состав. Элементное количество и соотношение минерального питания обуславливается генетической информацией, заложенной в организме и химическим составом почвы (Тарасенко С.А., Смольский В.Г., Тарасенко В.С., 2009). Питательные элементы, поступающие в растения, могут усиливаться за счет применения разного рода стимуляторов, в том числе и наночастиц металлов. Учитывая, что элементы минерального питания являются активаторами многих ферментных систем и определяют качество продукта, их наличие в растительном организме можно расценить как положительный случай.

Свекла кормовая «Эккендорфская желтая».

После уборки урожая в 2017-2018 гг был определен химический состав корнеплодов кормовой свеклы (приложение 5), который в значительной степени определяет пищевую ценность растений. В растительных пробах с использованием соответствующих методик определяли следующие показатели: сухое вещество – высушиванием в сушильном шкафу; азот общий – после мокрого озоления на фотоэлектроколориметре; сахара – по методу Бертрана.

Количество сухого вещества в корнеплодах кормовой свеклы увеличилось максимально на 32,5 % в 2018 году при использовании НК в концентрации 0,1 г/кг. Сумма сахаров также во всех вариантах была выше контроля для НЧ меди

0,05 г/кг и 0,1 г/кг +20,5% +22,8% соответственно. НЧ оксида меди в меньшей степени увеличили содержание сахаров в корнеплодах кормовой свеклы максимально при 0,1 г/кг +9,8%. НК увеличил накопление сахаров при 0,05 г/кг +27,2% при 0,1 г/кг +28,9%. Отмечается снижение общего азота от -0,4 до -4,5% в зависимости от концентрации и препарата (приложение 5).

Свекла столовая «Детройт».

Использование НЧ способствовало изменению химического состава корнеплодов столовой свеклы «Детройт» (приложение 6).

Наблюдали сокращение общего азота в корнеплодах опытных растений от 0,7% до 1,1% для НЧ CuO (0,1 г/кг); для НЧ Cu в концентрации 0,05 г/кг и 0,1 к/кг -1,9 и -2,3% соответственно; для НК -3,1 при 0,05 г/кг и 0,1 г/кг (приложение 6). В тканях растений белки находятся в динамичном равновесии с небелковыми азотистыми соединениями. Одновременно с синтезом белков и аминокислот протекает процесс их распада. Содержание белка четко коррелирует с количеством азота в растениях. В вегетативных органах содержание азота ниже, еще меньше азота накапливается в корнеклубнеплодах и овощных культурах. При этом под действием наночастиц оксида меди в интервале концентраций 0,05-0,1 г/кг увеличилось количество сухого вещества до 8% и 9,9%; для НЧ меди + 19,4% и для НК до 20,3%, что свидетельствует об активно идущих процессах синтеза.

Микроэлементы оказывают положительное влияние на накопление витамина С в растениях. Это свидетельствует ряд работ (В.И. Левин, О.П. Полякова, 1995; П.И. Анспок, 1990 и др.). В литературе имеются фрагментарные сведения и о влиянии НЧ металлов, обладающих сильными восстановительными свойствами, на содержание витамина С в растениях (О.П. Полякова, В.Н. Селиванов, Е.В. Зорин и др., 2000). Все наночастицы, содержащие медь, увеличивают содержание витаминов в изучаемом интервале концентраций, максимальное действие показала обработка семян НК меди + 15,2% (0,01 г/кг) и +14,1 (0,05 г/кг) (приложение 7).

Витамин Е или токоферол — это жирорастворимый витамин, обладающий антиоксидантным действием, защищающий клеточную мембрану, он образуется исключительно в растениях в результате фотосинтеза, и поэтому должен потребляться человеком из внешних источников в небольших количествах. Обладает чрезвычайно сильными антиоксидантными свойствами, которые и обеспечивают его положительное воздействие на живые системы (Schubert M., Kluge S., и др., 2018; Kim HK, Han SN., 2019). При всех концентрациях НЧ меди и НК содержание витамина Е выше контроля на 2,1% - 17,0%, что возможно усиливает защиту растений от неблагоприятных внешних условий. Витамин Е снижает восприимчивость растения к холодным температурам (Ga Young Lee, Sung Nim Han, 2018). Результатом может стать развитие холодостойких видов растений, которые принесут пользу в прохладном климате, производя отличный урожай. НЧ оксида меди практически не повлияли на содержание витамина Е.

Увеличивается и содержание каротина. Это важно для роста и развития, в том числе овощных культур, так как каротиноиды переносчики активного кислорода у растений играют важную роль в процессах фотосинтеза, дыхания, роста. Их определение необходимо для оценки качества растительной продукции в зависимости от ряда агротехнических факторов и приемов (Сушилина М.М., 2004). Все НЧ на основе меди усиливают накопление каротина от 2% до 26% в зависимости от состава наночастиц при концентрациях 0,05-0,1 г/кг. Максимальное повышение витамина С и каротина обусловлено действием высоко энергетических частиц НК.

Морковь «Нантская 4».

Применение НЧ меди и НК в целом улучшает качество возделываемой моркови (приложение 8).

При применении НЧ меди увеличилось содержание сухого вещества в моркови на 17-21%, а при контакте с НК на 15-24%. Сухое вещество корнеплодов наиболее богато углеводами. Сумма сахаров, накопленных корнеплодами, менялась в зависимости от дозы применяемых наночастиц и увеличилась на 7%

при использовании НЧ CuO, для НЧ Cu на 20,6% и под действием НК выше 27,3%.

Из жирорастворимых витаминов в сырой моркови присутствуют каротин, витамин Е и витамин К, из водорастворимых — витамины С и группы В. Содержание аскорбиновой кислоты увеличилось в среднем во всех случаях в зависимости от концентрации и строения наночастиц: НЧ CuO, НЧ Cu и НК соответственно на 6,6%, 13,3%, 15,3 при 0,05 г/кг, при 0,1 г/кг 11,3%, 19,6%, 18,1% (приложение 9). Под действием НЧ и НК значительно увеличилось и содержание каротина от 8,9% до 12,6% и витамина Е от 2,2% - НЧ CuO до 16,6% для НЧ меди.

Полученные результаты позволяют оценить действие НЧ оксида меди, НЧ меди, нанокомпозита и сделать вывод, что повышая не только урожайность культур, а также качество наночастицы на основе меди имеют преимущество перед классическими удобрениями.

Выводы по третьей главе

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что для практического внедрения необходимо использовать НЧ размером 30-60 нм.

Размер частиц является активной переменной, определяющей состояние системы. Наночастицы меньших размеров проявляют высокую физико-химическую активность при низких концентрациях, контролировать их оптимальное содержание проблематично в связи с малыми размерами и точностью применения концентраций. Однако, усиление эффекта влияния наночастиц с повышением концентрации идет до определенного предела.

Наночастицы оксидов меди повышают морфофизиологические показатели в меньшей степени, чем наночастицы меди - происходит угнетение роста и развития проростков, поэтому высокие концентрации оксидов опасны. Отрицательное действие наноматериалов может быть связано с их накоплением во внутриклеточных органеллах. С помощью методов электронной микроскопии

показано, что НЧ оксидов накапливаются в структуре растений, образуя большие агломераты. Хотя оксиды не являются цитотоксичными, но тормозят развитие растений. Наночастицы металлов не образуют крупных агрегатов, не накапливаются в структуре растений, преобразуя свою и дополнительную энергию при увеличении количества протонов за счет их высокой восстановительной способности. Полевые испытания по влиянию наночастиц оксида меди, меди и нанокомпозита меди на возможность применения их в качестве стимуляторов роста овощных культур и повышение продуктивности корнеплодов на примере свеклы и моркови показали, что наиболее оптимальные концентрации для использования 0,05 – 0,1 г/кг, при размерах НЧ 30-60 нм. Следовательно, для применения наночастиц в качестве стимуляторов роста необходимо учитывать их физико-химические характеристики и строго контролировать концентрации.

Большей биологической активностью обладают нанокомпозиты. Для систематических исследований и, особенно, для практического применения ультрадисперсных наночастиц металлов, особой проблемой является увеличение их срока действия в растворе. Поэтому при разработке методов синтеза наночастиц большое внимание уделяется повышению их стабильности. Использование природных полисахаридных частиц в качестве восстановителей и стабилизаторов обеспечивает простой и технологически продвинутый способ создания уникальных наноразмерных композитов с широким спектром действия.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ МЕДИ НА СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ В СЕРОЙ ЛЕСНОЙ ПОЧВЕ И КУЛЬТУРАХ

Известно, что некоторые металлы, такие как Zn, Cu, Mn, Co в небольших концентрациях способны обеспечивать высокие урожаи (Алексеев Ю.В., 2008; Nagajyoti P.C., Lee K.D., et. al., 2001; Villiers F., Ducruix C., 2011). Тем не менее, для живых организмов при повышенных концентрациях они могут быть опасными.

Удобрения являются одной из главных причин загрязнения сельскохозяйственных почв ТМ (Водяницкий Ю.Н., 2013; Wang Q., Dong Y., et al., 2001). Поступающие вместе с семенами наночастицы металлов потенциально в той или иной степени могут фиксироваться почвой, накапливаться в ней и оказывать токсическое воздействие.

Валовые формы ТМ представляются как потенциальный резерв подвижных элементов, которые активно участвуют в биологическом круговороте.

Подвижные формы металлов-наиболее агрессивная часть общего состава тяжелых металлов, которая может попадать непосредственно в корневую систему. Эти подвижные формы участвуют в миграционных потоках, в том числе внутренних. Поэтому жидкая фаза почв является прямым источником тяжелых металлов для культур и почвенной биоты (Черникова О.В., 2010).

В 2017, 2018 году было проведено исследование почвенных образцов на предмет степени загрязненности серой лесной почвы ТМ, в том числе и после выращивания культур, семена которых были обработаны перед посевом наночастицами меди и наночастицами оксида меди в максимальной концентрации 0,1 г/кг семян (таблица 23,24,25).

Как видно из таблиц все значения вышеперечисленных элементов не превышали предельно допустимых концентраций.

Таблица 23

Валовое содержание тяжелых металлов в серой лесной почве при выращивании кормовой свеклы «Эккендорфская желтая», мг/кг

Количество элемента, мг/кг *Числитель – перед посевом, знаменатель – после уборки						
Элемент	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni
ПДК, ОДК*	66 -	110 -	32 -	- 2	100 -	85 -
Контроль	19,6 19,4	54,2 54,9	19,8 19,3	1,21 1,17	98,1 96,7	51,7 51,2
НЧ Cu 0,1 г/кг	19,4 19,1	55,6 56,0	19,8 19,6	1,22 1,23	98,6 96,8	53,8 52,2
НЧ CuO 0,1 г/кг	20,1 19,9	55,1 54,8	21,3 21,1	1,52 1,52	98,4 97,4	53,5 52,7

Примечание: *- ПДК, ОДК в соответствии с ГН 2.1.7.2511-09; ГН 2.1.7.2041-06

Таблица 24

Валовое содержание тяжелых металлов в серой лесной почве выращивании столовой свеклы «Детройт», мг/кг

Количество элемента, мг/кг *Числитель – перед посевом, знаменатель – после уборки						
Элемент	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni
ПДК, ОДК*	66 -	110 -	32 -	- 2	100 -	85 -
Контроль	19,5 19,2	55,4 55,1	18,5 18,4	1,64 1,68	96,7 96,9	52,3 51,8
НЧ Cu 0,1 г/кг	19,5 19,5	56,4 56,6	18,2 18,4	1,58 1,64	95,7 96,1	51,9 51,4
НЧ CuO 0,1 г/кг	19,3 18,9	55,8 54,9	19,1 18,9	1,62 1,53	97,2 96,8	53,8 53,1

Примечание: *- ПДК, ОДК в соответствии с ГН 2.1.7.2511-09; ГН 2.1.7.2041-06

Таблица 25

Валовое содержание тяжелых металлов в серой лесной почве при выращивании моркови «Нантская 4», мг/кг

Количество элемента, мг/кг *Числитель – перед посевом, знаменатель – после уборки						
Элемент	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni
ПДК, ОДК*	66 -	110 -	32 -	- 2	100 -	85 -
Контроль	20,0 19,5	55,7 55,9	18,6 18,4	1,63 1,69	96,7 96,9	52,3 51,8
НЧ Cu 0,1 г/кг	21,0 20,7	55,7 53,9	18,6 18,0	1,63 1,71	95,7 96,1	51,9 51,4
НЧ CuO 0,1 г/кг	20,3 19,9	54,4 54,1	17,9 17,5	1,72 1,65	95,9 96,4	52,6 52,1

Примечание: *- ПДК, ОДК в соответствии с ГН 2.1.7.2511-09; ГН 2.1.7.2041-06

Наибольший интерес, с точки зрения участия в важнейших почвенных процессах, образовании органоминеральных комплексов, а также доступности для растений, представляют подвижные формы ТМ (Дубенок Н.Н., Мажайский Ю.А. и др., 2011; Орлов Д.С., 1998). Их содержание в почве определяется наряду с прочими факторами, валовым запасом ТМ и типом почвы.

Содержание подвижных форм ТМ в почве, помимо природных факторов, может изменяться ввиду обработки почвы, внесения удобрений и выноса элементов питания с урожаем.

Наличие для растений подвижной формы тяжелых металлов во многом зависит от свойств почвы и специфики растений. При этом поведение в основе каждого элемента имеет особые закономерности, присущие только ему.

Для извлечения тяжелых металлов из подвижных форм используют различные химические соединения, они обладают неодинаковой экстрагирующей способностью. Ряд авторов (Овчаренко М.М., 1997; Водяницкий Ю.Н., 2013; Черникова О.В., 2010) предложили схему различных фракций подвижных металлов в почве:

1) общий запас подвижных форм (извлекаемые кислотами);

2) мобильная подвижная форма (извлекаемые буферными растворами);

3) обменная (извлекаемая нейтральными солями);

4) водорастворимая.

Имеются данные (Овчаренко М.М., 1997) по установлению тесной связи между валовым содержанием Zn, Pb, Cd и их подвижными формами, извлекаемыми ацетатно-аммонийным буфером (ААБ) pH 4,8. В 2017, 2018 гг было проведено исследование по определению подвижных форм металлов на образцах почвы, отобранных после учета урожая. Для извлечения подвижных форм тяжелых металлов использовали ААБ pH 4,8 (таблица 26).

Таблица 26

Содержание подвижных форм тяжелых металлов в серой лесной почве, мг/кг

Вариант	Количество элемента, извлекаемого из почвы ААБ $_{pH=4,8}$, мг/кг					
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni
ОДК, ПДК*	3,0	23,0	6,0	-	6,0	4,0
Возделываемая культура: кормовая свекла «Эккендорфская желтая»						
Контроль	2,15	1,43	2,34	0,18	5,12	1,17
НЧ Cu 0,1 г/кг	2,20	1,71	2,18	0,20	4,95	1,08
НЧ CuO 0,1 г/кг	2,19	1,55	2,41	0,22	5,03	1,10
Возделываемая культура: столовая свекла «Детройт»						
Контроль	1,18	1,47	2,06	0,12	5,09	1,15
НЧ Cu 0,1 г/кг	1,20	1,58	1,90	0,11	5,12	1,12
НЧ CuO 0,1 г/кг	1,18	1,71	2,23	0,10	4,86	1,09
Возделываемая культура: Морковь «Нантская 4»						
Контроль	1,22	1,52	1,82	0,11	5,15	1,10
НЧ Cu 0,1 г/кг	1,19	1,46	1,91	0,12	4,98	1,12
НЧ CuO 0,1 г/кг	1,20	1,61	1,88	0,12	5,17	1,15

Примечание: *- ПДК, ОДК в соответствии с ГН 2.1.7.2511-09; ГН 2.1.7.2041-06

Проведенные исследования показали, что предпосевная обработка семян наночастицами меди, а также его оксида не оказала существенного влияния на подвижность тяжелых металлов в почве, в том числе и меди.

Таким образом, валовое содержание, а также содержание подвижных форм тяжелых металлов в почве не зависели от предпосевной обработки семян исследуемыми препаратами, а обусловливались их исходным содержанием.

В 2017, 2018 году была изучена аккумуляция меди в процессе онтогенеза в зелёной массе и корнеплодах столовой свеклы и моркови, обработанных наночастицами меди и оксида меди (таблица 27,28).

Таблица 27

Содержание меди в растениях столовой свеклы, мг/кг воздушно - сухой массы, (среднее за 2017-2018 гг)

Фаза роста и развития	Название объекта	Части растений	Cu, мг/кг
	Исходные семена	семена	3,42±0,26
всходы	Контроль	ростки	3,14±0,18
	Столовая свекла обработана НЧCu 0,1 г/кг	ростки	3,49±1,12
	Столовая свекла обработана НЧ CuO 0,1 г/кг	ростки	3,62±1,25
образование 4-5 листьев	Контроль	листья стебель	5,41±0,76
	Столовая свекла обработана НЧ Cu 0,1 г/кг	листья стебель	5,47±0,53
	Столовая свекла обработана НЧ CuO 0,1 г/кг	листья стебель	6,14±1,27
формирование корнеплодов	Контроль	листья стебель	3,89±1,14
		корнеплод	4,11±0,95
	Столовая свекла обработана НЧ Cu 0,1 г/кг	листья стебель	3,96±1,03
		корнеплод	4,58±1,32
	Столовая свекла обработана НЧ CuO 0,1 г/кг	листья стебель	4,07±0,86
		корнеплод	4,98±1,94

Таблица 28

Содержание меди в растениях моркови, мг/кг воздушно-сухой массы (среднее за 2017-2018 гг)

Фаза роста и развития	Название объекта	Части растений	Cu, мг/кг
	Исходные семена	семена	2,39±0,65
всходы	Контроль	ростки	2,07±0,02
	Морковь обработана НЧCu 0,1 г/кг	ростки	2,23±1,71
	Морковь обработана НЧ CuO 0,1 г/кг	ростки	2,00±0,40
образование 3-4 листьев	Контроль	листья стебель	4,70±0,26
	Морковь обработана НЧ Cu 0,1 г/кг	листья стебель	4,77±1,24
	Морковь обработана НЧ CuO 0,1 г/кг	листья стебель	4,69±1,05
формирование корнеплодов	Контроль	листья стебель	2,21±0,45
		корнеплод	3,46±0,62
	Морковь обработана НЧ Cu 0,1 г/кг	листья стебель	2,40±0,27
		корнеплод	3,93±0,92
	Морковь обработана НЧ CuO 0,1 г/кг	листья стебель	2,40±0,12
		корнеплод	3,26±1,19

При анализе ростков содержание меди в растениях столовой свеклы и моркови в контрольном варианте составило 3,14 ± 0,18 мг/кг и 2,07 ± 0,02 мг/кг соответственно. Применение исследуемых препаратов не повлияло на содержание меди в растении. В фазу образования 4 - 5 листьев содержание меди в надземной массе (листья, стебель) в контрольном варианте составило для столовой свеклы 5,41 ± 0,76 мг/кг, для моркови 4,70 ± 0,26 мг/кг. Содержание меди в надземной

части растений столовой свеклы и моркови, семена которых были обработаны перед посевом наночастицами меди и НЧ оксида меди, укладывалось в диапазон погрешности. В фазу образования корнеплодов содержание меди в надземной части уменьшилось по сравнению с фазой 4 - 5 листьев. Это объясняется оттоком части меди из надземной части в корнеплоды. Содержание меди в листьях заметно превышало контроль в фазу 4 - 5 листьев, что объясняется применением медьсодержащего препарата. Показатели содержания меди ниже контрольных указывают на нестабильность потребления меди растением моркови даже при использовании медьсодержащего препарата.

Таким образом, на примере столовой свеклы и моркови, можно сделать вывод о том, что микродозы наночастиц на основе меди существенно не влияют на динамику этого химического элемента, не накапливаются во время вегетации растений и в почве.

ВЫВОДЫ

1. Лабораторными исследованиями установлено, что биологическая эффективность действия наночастиц существенно зависит от их размера и концентрации. Наночастицы, имеющие размер 20 нм проявляли биологическую активность при концентрациях 0,01 и 0,02 г/кг. Незначительное увеличение концентрации приводило к угнетению роста и развития проростков семян кормовой, столовой свеклы и моркови. Наночастицы размером 30-60 нм обладали высокой биологической активностью в широком диапазоне концентраций 0,01 – 10 г/кг, не вызывая угнетения роста и развития проростков. Биологическая активность наночастиц меди размером 100 нм и выше, независимо от их концентрации была менее выражена, не оказывая существенного влияния на рост и развитие проростков.
2. В опытах при изучении действия концентраций наночастиц в диапазоне 0,01 – 50 г/кг наблюдался колебательный характер проявления величин морфофизиологических показателей проростков семян (эффект «малых доз») для наночастиц меди и оксида меди. Биологическая активность наиболее заметно проявлялась в интервале концентраций 0,05 – 0,1 г/кг и 0,5 – 1 г/кг, при этом более выраженный эффект стимуляции у проростков отмечался в концентрациях 0,05 – 0,1 г/кг.
3. Более высокую активность на начальных стадиях прорастания семян кормовой, столовой свеклы и моркови проявлял нанокомпозит меди, способствуя увеличению энергии прорастания и лабораторной всхожести, в зависимости от культуры соответственно на 21,2 – 28,2%. Максимальное увеличение энергии проростания семян обеспечивали наночастицы меди 14,1 – 22,5%, наночастицы оксида меди 10,2 – 17,5%,.
4. Электронно-микроскопический анализ распределения элементов в тканях проростков кормовой, столовой свеклы и моркови, экспонированной наночастицами меди размером 30-60 нм в концентрации 0,1 г/кг, не выявил в них содержания меди. Исследования продемонстрировали изменение

количественного соотношения макро- и микроэлементов в проростках, семена которых были обработаны наночастицами меди, в результате чего произошло повышение биометрических показателей. Наличие синергетических эффектов у малых доз наночастиц меди к макроэлементам Mg,Na, P, Cl, способствовало увеличению содержания кальция в тканях проростков. Однако, в проростках семян, обработанных наночастицами оксида меди в концентрации 0,1 г/кг, наблюдалось присутствие меди в небольших количествах, что свидетельствует об их накоплении в тканях проростков.

5. Предпосевная обработка семян кормовой свеклы «Эккендорфская желтая» суспензией наночастиц оксида меди в концентрациях 0,05 г/кг и 0,1 г/кг оказала менее выраженное влияние на урожайность, где рост соответственно составил 5,8 - 7,2% и 6,7 – 7,8%, по отношению к контролю. Прибавка урожайности в варианте с наночастицами меди в концентрации 0,05 г/кг и 0,1 г/кг составила соответственно 11,3 - 14,6% и 14,0 – 16,1%. В опытном варианте с нанокомпозитом меди урожайность корнеплодов была на 12,1 - 16,4% выше контроля.
6. В варианте с нанокомпозитом меди 0,1 г/кг в кормовой свекле максимально увеличилось количество сухого вещества на 32,5% и сахаров на 28,9%.
7. Активизация биохимических процессов в семенах столовой свеклы сорта «Детройт» под влиянием наночастиц меди в концентрациях 0,05 г/кг и 0,1 г/кг способствовала увеличению урожайности корнеплодов соответственно на 12,4 – 14,3% и 11,4 - 13,8%. Применение нанокомпозита, в тех же концентрациях, вызывало повышение урожайности на 17,5 - 23,7% и 19,8 – 28,4%. В опытном варианте с наночастицами оксида меди рост урожайности составил в зависимости от концентрации 2,2 – 4,5% при 0,05 г/кг и 0,8 – 3,9% при 0,1 г/кг. Изменения структуры урожая для оксида меди сопровождалось снижением средней массы корнеплодов, однако количество корнеплодов было больше контроля на 3,6%. Тогда как, в варианте с НК меди, отмечалось увеличение средней массы и количества корнеплодов.

8. Предпосевная обработка семян моркови изучаемыми препаратами вызывала увеличение урожайности во всех опытных вариантах. Наиболее высокие прибавки были получены в опытных вариантах с нанокомпозитом меди, которые составили 17,6 – 23,4 %, наночастицами меди – 12,8-15,7% и наночастицами оксида меди – 4,3-12,3%.
9. При применении наночастиц меди увеличилось содержание сухого вещества в моркови на 17-21%, а при контакте с нанокомпозитом на 15-24%, содержание каротина на 8,9% и 12,6% соответственно, витамин Е увеличился на 16,6% в варианте с наночастицами меди.
10. Проведенными исследования установлено, что предпосевная обработка семян наночастицами меди, а также наночастицами оксида в максимальной концентрации 0,1 г/кг, не оказали существенного влияния на изменение подвижности тяжелых металлов в почве.
11. Исследованиями содержания меди в вегетирующих растениях столовой свеклы и моркови, сформированными из семян, обработанными наночастицами меди и оксида меди, не выявлено существенного изменения этих химических элементов в процессе онтогенеза по сравнению с контролем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 12037-81«Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения чистоты и отхода семян» [Текст]: государственный стандарт союза ССР: взамен ГОСТ 12037-66: введен 01.07.82. – Переизд. (май 1983 г.) с Изм. № 1, утв. в июле 1982 г. (ИУС 10-82). – Москва: Изд-во стандартов, 1984. – 26 с.
2. ГОСТ 22617.2 – 94 «Семена сахарной свеклы. Методы определения всхожести, одноростковости и доброкачественности» [Текст]: межгосударственный стандарт ГОСТ 22617.2-94: взамен ГОСТ 22617.2-77: введен 1997-01-01 / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. - Минск: ИПК Изд-во стандартов, 1996. - III, 11 с.
3. ГОСТ 26213-91. Почвы. Методы определения органического вещества по методу Тюрина в модификации ЦИНАО. Переиздано взамен ГОСТ 26213-84. М.: Изд-во стандартов, 1992. - 6 с.
4. ГОСТ 26483-85 «Приготовление солевой вытяжки и определение ее pH по методу ЦИНАО» [Текст]: государственный стандарт союза ССР: издание официальное: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26 марта 1985 г. N 820 Срок действия с 01.07.86 до 01.07.96 Ограничение срока действия снято по протоколу N 5-94 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации. - М.: Издательство стандартов, 1985. – 6 с.
5. ГОСТ 26212-91 «Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО» [Текст]: государственный стандарт союза ССР: издание официальное: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29.12.91 № 2389: взамен ГОСТ 26212-84: введен 01.07.93 / разраб. "Всесоюзное производственно-научное об-ние «Союзсельхозхимия». - Москва: Изд-во стандартов, 1992. - 5 с. : табл.; 22 см.
6. ГОСТ 27821-88 «Почвы. Определение суммы поглощенных оснований по методу Каппена» [Текст]: государственный стандарт союза ССР: издание

официальное: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.09.88 № 3188: введен впервые: введен 01.01.90 / разработан «Государственный агропромышленный комитет СССР». - Москва: Изд-во стандартов, 1988. - 5 с.

7. ГОСТ 33824-2016 «Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)» [Текст]: межгосударственный стандарт: издание официальное: введен приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 16 сентября 2016 г. № 1146-ст в качестве национального стандарта Российской Федерации: введен впервые: дата введения 2017-07-01 / разраб. «Национальный исследовательский Томский политехнический ун-т» [и др.], [принят] Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации. - Москва: Стандартинформ, 2016. - III, 22 с.: табл.
8. ГОСТ 33850-2016 «Почвы. Определение химического состава методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии» [Текст]: межгосударственный стандарт: издание официальное: введен приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19 октября 2016 г. № 1433-ст в качестве национального стандарта Российской Федерации: введен впервые: дата введения 2017-07-01 / разраб. ... - Москва: Стандартинформ, 2016. - II, 9, [1] с.: табл.
9. ГОСТ Р 50684-94 «Определение подвижных соединений меди по методу Пейве и Ринькиса в модификации ЦИНАО» [Текст]: государственный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 23 июня 1994 г. № 179 : введен впервые : введен 1995-07-01 / разработан «Центральный научно-исследовательский институт агрохимического обслуживания сельского хозяйства», «Главное управление химизации, защиты растений с Госхимкомиссией Министерства сельского хозяйства Российской Федерации». - Москва : Изд-во стандартов, 1994. - II, 10 с.: табл.

10. ГОСТ Р 52325-2005. Семена сельскохозяйственных растений. Сортовые и посевные качества. Общие технические условия. [Текст]. – Введ. 2006-01-01. – М: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2006. – IV, 2 с.: ил.
11. ГОСТ Р 53434-2009 Принципы надлежащей лабораторной практики [Текст]: введен впервые : введен 2010-03-01 : издание официальное / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. - Москва: Стандартинформ, 2010. - III, 11 с.
12. ГОСТ Р 54650-2011 «Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО» [Текст]: национальный стандарт Российской Федерации ГОСТ Р 54650-2011 : введен впервые : введен 2013-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. - Москва: Стандартинформ, 2013. - III, 7 с.
13. ГОСТ Р Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. [Текст]. – Введ. 1986-07-01. – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1986. – IV, 2 с.: ил.
14. Агробиологические основы производства, хранения и переработки продукции растениеводства: Учебное пособие/под ред. В.И. Филатова. -М.: Колос, 2003. - 724 с.
15. Агротехнологии полевых кормовых культур / М.Ф. Амиров, И.Р. Валеев, А.Р. Валиев [и др.] // Система земледелия Республики Татарстан: В 3-х частях. – Казань: Казанский государственный аграрный университет, 2014. – С. 251-280.
16. Агрохимический анализ почв: Методические указания по дисциплине «Агрохимия», направление: 110100.62 - «Агрохимия и агропочвоведение» / С. Х. Хуаз, М.А. Ефремова, М.В. Киселев, В.П. Царенко; Министерство сельского хозяйства РФ, Кафедра агрохимии и агроэкологии имени академика В.Н. Ефимова. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный аграрный университет, 2012. – 32 с.
17. Агроэкология / В.А. Черников, Р.М. Алексахин, А.В. Голубев и др. М.: Колос. 2000. -536 с.

18. Адерихин П.Г., Костин С.И., Тихова Е.П., Скачков И.А., Винокурова И.К. 1969. Характеристика погодных условий // Система ведения сельского хозяйства в Центрально - Черноземной полосе. Часть 1.
19. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в агроландшафте. СПб.: ПИЯФ РАН, 2008 216 с.
20. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Учеб. пособие для высш. учеб. заведений - М.: Издательский центр «Академия», 2005. - 192 с.
21. Анищик В.М., Борисенко В.Е., Жданок С.А., Толочко Н.К., Федосюк В.М. Наноматериалы и нанотехнологии. - Минск: Издательский центр БГУ, 2008. - 372 с.
22. Анспок, П.И. Микроудобрения / П.И. Анспок. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Агропромиздат. Ленингр. отд-ние. – 1990. – 272 с.
23. Анциферова И.В. Источники поступления наночастиц в окружающую среду//Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2012. № 2. С. 54-66.
24. Арсентьева, И.П. Аттестация и применение наночастиц металлов в качестве биологически активных препаратов [Текст] / И.П. Арсентьева, Е.С. Зотова, Г.Э. Фолманис // Нанотехника. Спец. выпуск «Нанотехнологии в медицине». – 2007. – № 2 (10). – С. 72 - 77.
25. Балабанов В.И. Нанотехнологии. Наука будущего. - М.: Эксмо, 2009. -247 с.
26. Белозерова, Т.А. Влияние макро- и микроэлементов на элементный химический состав и качество овощных культур: специальность 06.01.04 «Агрохимия»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук / Белозерова Татьяна Алексеевна. – Москва, 1990. – 26 с.
27. Белоусова, Е.Н. Агропочвоведение / Е.Н. Белоусова, А.А. Белоусов. – Красноярск: Красноярский государственный аграрный университет, 2016. – 325 с.

28. Биологическая активность наночастиц кобальта и оксида цинка и их биоаккумуляция на примере вики / И.А. Степанова, С.Д. Полищук, Д.Г. Чурилов [и др.] // Вестник Рязанского государственного агротехнологического университета им. П.А. Костычева. – 2019. – № 1(41). – С. 62-68. – EDN EQVUFC.
29. Биологически активные соединения овощей / Голубкина Н.А. [и др.] ; [отв. ред.: М.М. Тареева] ; ГНУ Всероссийский науч.-исслед. ин-т селекции и семеноводства овощных культур Российской акад. с.-х. наук. – Москва : Изд-во ВНИИССОК, 2010. – ISBN 978-5-901695-44-9.
30. Биологические основы повышения урожайности сельскохозяйственных культур [Текст]: Сб. науч. статей / Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, Моск. обл. правл. НТО сел.хоз-ва. - Москва : [б. и.], 1974. - 21 см. Вып. 2 / Редкол.: Б. А. Доспехов (отв. ред.). - 1974, (вып. дан. 1975). - 232 с.
31. Битюцкий, Н.П. Необходимые микроэлементы растений : учеб. для студентов биол. специальностей / Н.П. Битюцкий ; Н.П. Битюцкий. – СПб.: ДЕАN, 2005. – 255 с. – ISBN 5-93630-470-1.
32. Бобренко, И.А. Агрохимия: Учебно-методический комплекс / И.А. Бобренко, Л.М. Лихоманова, Н.В. Гоман. – Омск: Омский государственный аграрный университет имени П.А. Столыпина, 2009. – 148 с.
33. Богословская О.А., Глущенко Н.Н., Лейпунский И.О., Ольховская И.П., Овсянникова И.П. Биологические свойства и методы стандартизации наночастиц меди. // Научно-практическая конференция с международным участием «Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины»: Тез.докл. Ч. 1. Новосибирск, 2007. С. 177-181.
34. Ботаническая характеристика моркови [Электронный ресурс] – Режим доступа:http://www.floraprice.ru/articles/ogorod/krasna-devica-sidit-v-temnice-a-kosa-na-ulice-chast-1.html
35. Буренин, В.И. Свекла / В.И. Буренин, В.Ф. Пивоваров; Всероссийский научно-исследовательский институт растениеводства им. Н.И. Вавилова (ВИР), Всероссийский научно-исследовательский институт селекции и семеноводства

овощных культур. – Санкт-Петербург: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр Всероссийский институт генетических ресурсов растений имени Н.И. Вавилова», 1998. – 212 с.

36. Виноградов, Д.В. Использование ультрадисперсных металлов в сельскохозяйственном производстве / Д.В. Виноградов, Л.В. Потапова // Международный технико-экономический журнал, 2009.- №3.- С.40-43
37. Влияние высокодисперсных частиц различной природы на ранние стадии онтогенеза растений рапса (Brassica napus) / А.А. Гусев, О.А. Акимова, Ю.А. Крутяков [и др.] // Интернет-журнал Науковедение. – 2013. – № 5(18). – С. 11. – EDN RXOWMV.
38. Влияние микроудобрений на урожай [Электронный ресурс] – Режим доступа:http://www.activestudy.info/vliyanie-mikroudobrenij-na-urozhaj-selskoxozyajstvennyx-kultur/
39. Влияние нанокристаллических металлов на состав и свойства полисахаридов растений / С.Д. Полищук, Г.И. Чурилов, Д.Г. Чурилов, М.Н. Горохова // Сельскохозяйственная техника: обслуживание и ремонт. – 2017. – № 8. – С. 43-47.
40. Влияние ультрадисперсных порошков (УДП) меди, железа и кобальта на урожайность и накопление биологически активных веществ сельскохозяйственных культур / Л.Е. Амплеева, М.М. Сушилина, В.Ю. Шапкин, В.Ю. Полищук // Сборник научных трудов аспирантов, соискателей и сотрудников Рязанской государственной сельскохозяйственной академии имени профессора П.А. Костычева. – Рязань: Рязанский государственный агротехнологический университет им. П.А. Костычева, 2001. – С. 98-100.
41. Водяницкий Ю.Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами и их экологическая опасность (аналитический обзор) // Почвоведение. 2013 № 7 С. 872-881.

42. Воздействие наночастиц меди на растения и почвенные микроорганизмы (обзор литературы) / В.С. Цицуашвили, Т.М. Минкина, Д.Г. Невидомская [и др.] // Вестник аграрной науки Дона. – 2017. – № 3(39). – С. 93-100.
43. Ганжара, Н.Ф. Почвоведение/Н.Ф. Ганжара. -М.: Агроконсалт, 2001. – 392 с.
44. Гмошинский И.В., Смирнова В.В., Хотимченко С.А. Современное состояние проблемы оценки безопасности наноматериалов // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – № 9-10. – С. 6-10.
45. Годымчук А.Ю., Савельев Г.Г., Зыкова А.П. Экология наноматериалов: учебное пособие. - М., БИНОМ. - 2012. - 272 с.
46. Голошевская И.С., Агафонова О.В. Производство экологически чистой продукции: сегодня и завтра // Молодой ученый. — 2011. — №4. Т.1. — С. 145-148.
47. Гречишкина, Ю.И. Влияние макро и микроудобрений на урожайность семян столовой свеклы / Ю.И. Гречишкина, В.А. Подорогин // Современные ресурсосберегающие инновационные технологии возделывания сельскохозяйственных культур в Северо-Кавказском федеральном округе, Ставрополь, 10–20 апреля 2012 года. – Ставрополь, 2012. – С. 50-53.
48. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Изд. 2-е, исправленное и дополненное. – Москва: Наука-Физматлит. - 2007. - 416 с.
49. Гусев, А.А.Экотоксикологические характеристики высокодисперсного кристал лического углерода: диссертация ... доктора биологических наук : 03.02.08 / Гусев Александр Анатольевич; [Место защиты: Иркут.гос. ун-т]. - Иркутск, 2016. - 239 с.: ил.
50. Димитриев, А.Д. Основы физиологии питания: Учебное пособие / А. Д. Димитриев. – Саратов: Вузовское образование, 2018. – 230 с. – ISBN 978-5-4487-0167-2.
51. Дисперсные наноматериалы для сельского хозяйства / Л.В. Коваленко, А.Х. Яппаров, Г.Э. Фолманис, М.А. Федотов // Научное обоснование получения наноструктурных и нанокомпозитных материалов и технологии их

использования в сельском хозяйстве. – Казань: ООО «Центр инновационных технологий», 2014. – С. 247-277.

52. Доспехов, Б.А. Методика полевого опыта [Текст]: (с основами статистической обработки результатов исследований): учебник для студентов высших сельскохозяйственных учебных заведений по агрономическим специальностям / Б.А. Доспехов. - Изд. 6-е, стер., перепеч. с 5-го изд. 1985 г. - Москва: Альянс, 2011. - 350, [1] с. : ил., табл.; 22 см.; ISBN 978-5-903034-96-3 (в пер.)
53. Дубенок Н.Н., Мажайский Ю.А., Евтюхин В.Ф., Тобратов С.А. Закономерности распределения тяжелых металлов в почвах лесных экосистем (на примере центральной части Рязанского региона) // Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук. 2011 № 3 С. 26-30.
54. Дубиковский Г.Т., Дорошкевич Е.И. Влияние микроудобрений на урожайность и качество кормовых культур. Городнев: Из-во ГСХИ. 1988. С.17-19.
55. Едранова, Е.А. Методические указания, по энергетической оценке, технологии возделывания сельскохозяйственных культур. - 2002. – С. 30.
56. Ершов, Б.Г. Коллоидная медь и особенности ее реакции с ионами серебра в водном растворе / Б.Г. Ершов, Е.В. Абхалимов // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71. – № 4. – С. 486-491.
57. Захарова, О. В. Фотокаталитически активные наночастицы оксида цинка и диоксида титана в клональном микроразмножении растений: перспективы / О.В. Захарова, А.А. Гусев // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14. – № 9-10. – С. 3-17. – DOI 10.21517/1992-7223-2019-9-10-3-17. – EDN ITSBSQ.
58. Зорин, Е.В. Ультрадисперсные порошки железа для столовой свеклы/Е.В. Зорин, Г.Э. Фолманис//Сахарная свекла. -2001. -№5. -С. 16-17.
59. Иванова, В.С. Самоуправляемый синтез наночастиц в неравновесных физико-химических процессах/В.С. Иванова, Г.Э. Фолманис // Нелинейный мир. - 2004. - №2. - С. 81-85.
60. Иванычева, Ю.Н. Эколого-биологические эффекты нанопорошков кобальта, меди и оксида меди в системе растения-животные: диссертация ...

кандидата биологических наук: 03.02.08 / Иванычева Юлия Николаевна; [Место защиты: Рос.гос. аграр. заоч. ун-т]. - Рязань, 2012. - 155 с.: ил.

61. Исмагилов, Р.Р. Качество и технология производства продукции растениеводства: сборник избранных трудов / Р.Р. Исмагилов; Министерство сельского хозяйства Российской Федерации, Башкирский государственный аграрный университет. – Уфа: Башкирский государственный аграрный университет, 2011. – 333 с. – ISBN 978-5-7456-0278-8.
62. Исмагилов, Р.Р. Морковь / Р.Р. Исмагилов // Башкирская энциклопедия: В 7 томах / главный редактор: М.А. Ильгамов. – Уфа: Башкирская энциклопедия, 2008. – С. 258.
63. Коваленко, Л.В. Синтез наноразмерных биологически активных материалов / Л.В. Коваленко, Г.Э. Фолманис // Нанотехника. Спецвыпуск «Использование нанотехнологий в агропромышленном комплексе». – 2009. – №2 (18). − С. 38−42
64. Колокольцев, С.Н. Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения: Учебное пособие / С.Н. Колокольцев. – Москва : Интеллект, 2012. – 296 с. – ISBN 978-5-91559-113-3.
65. Коломейченко, В. В. Кормовая свекла / В.В. Коломейченко // Биологизация и адаптивная интенсификация земледелия в Центральном Черноземье. – Воронеж: Воронежский государственный аграрный университет им. Императора Петра I, 2000. – С. 215-216.
66. Коломейченко, В.В. Морковь / В.В. Коломейченко // Биологизация и адаптивная интенсификация земледелия в Центральном Черноземье. – Воронеж: Воронежский государственный аграрный университет им. Императора Петра I, 2000. – С. 216-217.
67. Кормовая свекла - источник сочных кормов и витаминов для коров / Г.П. Юхин, В.М. Мартынов, А.А. Катков [и др.] // Актуальные проблемы и пути развития животноводства: материалы Всероссийской научно-практической конференции в честь 75 летия основания кафедры физиологии и биохимии

животных, памяти профессора П.Я. Гущина, Уфа, 01 января – 01 2009 года. – Уфа: Башкирский государственный аграрный университет, 2009. – С. 259-260.

68. Косолапова Н.И., Миронов С.Ю., Лепина А.Ю., Кобыльской С.Г. Исследование влияния многослойных углеродных нанотрубок на ферментативную активность чернозема типичного // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2010. – № 1–8. – том 12. – С. 2133-2136.
69. Костылев, Д.А. Практикум по овощеводству / Д.А. Костылев, Р.Р. Исмагилов. – Уфа: Башкирский государственный аграрный университет, 2009. – 127 с. – ISBN 978-5-7456-0203-0.
70. Куцкир, М.В. Определение экологической безопасности наноматериалов на основе морфофизиологических и биохимических показателей сельскохозяйственных культур: диссертация ... кандидата биологических наук : 03.02.08 / Куцкир Максим Валериевич; [Место защиты: Рос.гос. аграр. заоч. ун-т]. - Рязань, 2014. - 133 с.: ил.
71. Леунов, В.И. Столовые корнеплоды в России / В.И. Леунов; Всероссийский научно-исследовательский институт овощеводства. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью Товарищество научных изданий КМК, 2011. – 258 с. – ISBN 978-5-87317-744-8.
72. Литвинов, С.С. Научные основы современного овощеводства / С.С. Литвинов. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт овощеводства, 2008. – 776 с.
73. Майданов, Р.В. Влияние различных систем обработки светло-серых лесных почв на их плодородие и урожайность безрассадной капусты и столовой свеклы в Волго-Вятском регионе: специальность 06.01.01 «Общее земледелие, растениеводство»: диссертация на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук / Майданов Роман Вячеславович. – Нижний Новгород, 2005. – 225 с.

74. Макаров В.В. «Зеленые» нанотехнологии синтеза металлических наночастиц с использованием растений // Молекулярная биология. - 2014. - №1 [электронный ресурс] - Режим доступа. - URL: http://actanaturae.ru
75. Манжесов, В.И. Морковь: выращивание, хранение, переработка: монография / В.И. Манжесов, И.В. Максимов, Е.В. Курчаева ; Воронежский гос. аграрный ун-т им. К. Д. Глинки, 2009. – 139 с. – ISBN 978-5-7267-0526-2.
76. Маторин Д.Н., Каратеева А.В., Осипов В.А., Лукашев Е.П., Сейфуллина Н.Х., Рубин А.Б. Влияние углеродных нанотрубок на параметры флуоресценции хлорофилла зеленой водоросли *Chlamydomonas reinhardtii* // Российские нанотехнологии, 2010. №5-6. С. 71-76.
77. Мельничук, И.А. Агрохимия с основами земледелия : учеб. пособие для студентов направления 554200 «Лесное дело» / И.А. Мельничук, С.Н. Савицкая, А.И. Тимофеев ; М-во образования и науки Рос. Федерации, С.-Петерб. гос. лесотехн. акад.. – СПб. : С.-Петерб. гос. лесотехн. акад., 2004. – 71 с.
78. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. Утв. Минсельхозом РФ 10.03.1992. 35 с.
79. Методические указания. Порядок отбора проб для выявления и идентификации наноматериалов в растениях. МУ 1.2. 2742-10. – М.: Федеральный Центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010 – 50 с.
80. Методические указания. Токсиколого-гигиеническая оценка безопасности наноматериалов. МУ 1.2.2520-09. – М.: Федеральный Центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. – 2009. – 43 с.
81. Методы агрохимического анализа: определение подвижных форм микроэлементов в почвах, отраслевые стандарты, ОСТ 10 144-88-ОСТ 10 150-88. - М. - 1988. - С. 45-60
82. Методы биохимического анализа растений [Текст] / [А.А. Липская, Т.П. Левитина, Е.Ю. Дмитриева и др.] ; Под ред. проф. В.В. Полевого и доц. Г.Б. Максимова. - Ленинград : Изд-во ЛГУ, 1978. - 192 с.

83. Механизм биологического действия физико-химических факторов в сверхмалых дозах / Ямскова В.П., Ямсков И.А. // Российский химический журнал ЖРХО им. Д.И. Менделеева. – 1999. − Т. 43, №2. − С. 74−79.
84. Минеев, В.Г. Агрохимия : учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению 510700 «Почвоведение» и специальности 013000 «Почвоведение» / В.Г. Минеев ; В.Г. Минеев. – 3-е изд.. – Москва : Изд-во Московского ун-та, 2006. – ISBN 5-211-05218-8.
85. Михайлов, М.Д. Современные проблемы материаловедения. Нанокомпозитные материалы: Учебное пособие для магистров по направлению «Материаловедение и технологии материалов» / М. Д. Михайлов. – Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2010. – 207 с. – ISBN 978-5-7422-3024-3.
86. Михайлов, М.Д. Физико-химические основы получения наночастиц и наноматериалов. Химические методы получения: Учебное пособие / М.Д. Михайлов. – Санкт-Петербург: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», 2012. – 259 с.
87. Морковь «Нантская 4»: описание, сорта [Электронный ресурс] – Режим доступа:https://ogorodum.ru/morkov-nantskaja-4-opisanie-sorta-foto-i-otzyvy.html
88. Назарюк, В.М. Почвенно-экологические основы оптимизации питания растений / В.М. Назарюк; Институт почвоведения и агрохимии СО РАН. – Новосибирск: Издательство Сибирского отделения РАН, 2007. – 364 с. – ISBN 978-5-7692-0872-0.
89. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований./Под ред. Роко М.К., Уильямса Р.С. и Аливисотоса П. -М.: Мир. -2002. -292с.
90. Научное обоснование получения наноструктурных и нанокомпозитных материалов и технологии их использования в сельском хозяйстве / А.Х. Яппаров, Ш.А. Алиев, И.А. Яппаров [и др.]. – Казань: ООО «Центр инновационных технологий», 2014. – 304 с. – ISBN 978-5-93962-675-0.

91. Низкотемпературное водородное восстановление порошков / С.А. Тихомиров, И.В. Трегубова, М.И. Алымов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 6. – С. 73–76.
92. Обидина, И.В. Экологическая оценка действия наночастиц различной химической природы на растения: диссертация... кандидата биологических наук - Рязань, 2021. - 150 с.: ил.
93. Овчаренко, М.М. Тяжелые металлы в системе почва - растение - удобрение: специальность 06.01.04 «Агрохимия»: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора сельскохозяйственных наук / Овчаренко Михаил Михайлович. – Москва, 2000. – 60 с.
94. Окунцов М.М. Физиологическое значение меди для растений и применение медных удобрений в практике сельского хозяйства. - М.- 1949.- С. 246
95. Орлов Д.С. Микроэлементы в почвах и живых организмах // Соровский образовательный журнал. 1998 № 1 С. 61-68.
96. Оценка экотоксичности наночастиц тяжелых металлов по биологическим показателям чернозема / А. Н. Тимошенко, С. И. Колесников, К. Ш. Казеев, Ю. В. Акименко. – Ростов-на-Дону - Таганрог: Южный федеральный университет, 2017. – 106 с. – ISBN 978-5-9275-2685-7.
97. Павлов, Г.В. Биологическая активность ультрадисперсных порошков: Монография / Г.В. Павлов, Г.Э. Фолманис / Под общ.ред. академика, вице — президента РАСХН Эрнста Л.К. и академика МАЭН Артюшина А.М. — М.: Исследовательский центр проблем качества подготовки специалистов, 1999. — 78 с.
98. Патент № 2612319 C1 Российская Федерация, МПК A01G 31/00, A01G 1/00, A01N 59/16. Способ выращивания растений с использованием наночастиц металлов и питательная среда для его осуществления: № 2015154325 : заявл. 17.12.2015 : опубл. 06.03.2017 / Х. Чжао, М. Лю, Ю. Чень [и др.]
99. Пивоваров, В.Ф. История овощеводства Российского / В.Ф. Пивоваров. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт селекции и семеноводства овощных культур, 2017. – 336 с. – ISBN 978-5-901695-68-5.

100. 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. – DOI 10.21517/1992-7223-2019-1-2-55-62. – EDN XDLLMG.

101. Полякова О.П., Левин В.И. Приемы предпосадочной подготовки клубней картофеля.// Всерос. НИИ картоф. хоз-ва. - М. - 1995. - С. 9

102. Полякова О.П., Селиванов В.Н., Зорин Е.В. и др. Предпосадочная обработка клубней картофеля нанокристаллическими микроэлементами/ Полякова О.П., Селиванов В.Н., Зорин Е.В. и др. // Достижения науки и техники АПК. – 2000. - № 8. – С. 18-20

103. Попов, В.К. Адаптация растений к биологически активным соединениям / В.К. Попов // Аллелопатия в естественных и искусственных фитоценозах. – Киев: Наукова думка, 1982. – С. 63-65.

104. Почвы в биосфере и жизни человека / Г.В. Добровольский, Г.С. Куст, И.Ю. Чернов [и др.]. – Москва: Московский государственный университет леса, 2012. – 584 с. – ISBN 978-5-8135-0575-1.

105. Практические рекомендации по использованию нанометаллов различного происхождения и различных концентраций на урожайность и качество семян масличных культур / Виноградов Д.В., Потапова Л.В. – Рязань: РГАТУ, 2009. – 10 с.

106. Регулирование химии серых лесных почв / Р. Н. Ушаков, Я.В. Костин, Н.Н. Асеева, Ю.В. Федоров // Сборник научных трудов аспирантов, соискателей и сотрудников Рязанской государственной сельскохозяйственной академии имени профессора П.А. Костычева. – Рязань: Рязанский государственный агротехнологический университет им. П.А. Костычева, 2001. – С. 26-28.

107. Рекомендации по использованию ультрадисперсных порошков металлов (УДПМ) в сельскохозяйственном производстве. // Чурилов Г.И., Назарова А.А, Полищук С.Д., Сушилина М.М. Рязань, 2010. 51 с.

108. Савченко, С.О. «Зеленый синтез» наночастиц металлов / С.О. Савченко, О.А. Федорова, А.И. Сидоров // Новейшие достижения в науке и образовании:

сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции, Смоленск, 31 августа 2016 года. – Смоленск: Общество с ограниченной ответственностью «НОВАЛЕНСО», 2016. – С. 172-174.

109. Саскевич, П.А. Применение регуляторов роста при возделывании сельскохозяйственных культур / П.А. Саскевич, В.Р. Кажарский, С.Н. Козлов. – Горки: Белорусская государственная сельскохозяйственная академия, 2009. – 296 с.

110. Саяпина Н.В., Сергиевич А.А., Баталова Т.А., Новиков М.А., Асадчева А., Чайка В.В., Голохваст К.С. Экологическая и токсикологическая опасность углеродных нанотрубок: обзор российских публикаций // Известия Самарского научного центра РАН. – 2014. – №5-2. – С. 949-953.

111. Свекла столовая, морковь, сельдерей, репа, редька, редис // Руководство по проведению регистрационных испытаний агрохимикатов в сельском хозяйстве: Производственно-практическое издание. – Москва: ООО «Плодородие», 2018. – С. 137-145.

112. Семенова, Л.Г. Изучение водного режима свеклы в связи с жаро- и засухоустойчивостью / Л.Г. Семенова, О.В. Плющ // Социально-экологические проблемы юга России / Министерство общего и профессионального образования РФ, Майкопская опытная станция Всероссийского научно-исследовательского института растениеводства им. М.И. Вавилова, Федеральная служба лесного хозяйства России. – Майкоп: Майкопский государственный технологический университет, 1998. – С. 170-175.

113. Сергеева О.В. Введение в нанотехнологию: пособие для студентов хим. фак. / О.В. Сергеева, С.К. Рахманов. - Минск: БГУ, 2009. - 176с.

114. Смирнова, Е.А. Углеродные нанотрубки проникают в ткани и клетки и оказывают стимулирующее воздействие на проростки эспарцета Onobrychis arenaria (Kit.) Ser. [Текст] / Е.А. Смирнова, А.А. Гусев, О.Н. Зайцева // Actanaturae. – 2011.– Т. 3. – № 1 (8) – С. 106-113.

115. Степанова, И.А. Показатели минерального и липидного обмена сельскохозяйственных животных при введении в рацион

нанопорошков металлов : диссертация ... кандидата биологических наук : 03.03.01 / Степанова Ирина Анатольевна; [Место защиты: Рос. гос. аграр. ун-т]. - Рязань, 2018. - 158 с.: ил.

116. Суздалев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Изд. 2-е, испр. -М.: Книжный дом «Либроком». 2009. -592 с.

117. Сушилина М.М. Влияние ультрадисперсных порошков металлов (УДПМ) – новых микроудобрений на урожайность и качество зеленой массы рапса: Автореф. дис. канд. биол. наук. М., 2004. 26 с.

118. Таланов, В. М. Основы нанохимии и нанотехнологий / В. М. Таланов, Г. П. Ерейская; Южно-Российский государственный политехнический (Новочеркасский политехнический институт) им. М.И. Платова. – Новочеркасск: Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 2014. – 524 с. – ISBN 978-5-9997-0422-1.

119. Тарасенко, С.А. Эффективность жидких комплексных удобрений на основе нитрата калия и Белвито на овощных культурах открытого грунта / С. А. Тарасенко, В. Г. Смольский, В. С. Тарасенко // Почвоведение и агрохимия. – 2009. – № 1(42). – С. 174-183. – EDN UWNYUG.

120. Ториков, В.Е. Практикум по растениеводству: Учебное пособие для студентов обучающихся по специальностям: 100102-Агрономия, 110201-Агроэкология, 110305 – Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции / В.Е. Ториков. – Брянск: Брянский государственный аграрный университет, 2010. – 416 с. – ISBN 978-5-88517-181-6.

121. Третьяков Н.Н., Ягодин Б.А., Туликов А.М. и др. Агрономия: учебное пособие. М.: Издательский центр «Академия». 2004. 480 с.

122. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. - 2009. -Т.78, № 9. -С. 867 -888.

123. Тюкавин, Г.Б. Основы биотехнологии моркови : монография / Г.Б. Тюкавин; под общ.ред. и с предисл. В.Ф. Пивоварова ; Российская акад. с.-х. наук, Всероссийский науч.-исслед. ин-т селекции и семеноводства овощных культур. – Москва: Всероссийский НИИ селекции и семеноводства овощных культур, 2007. – 479 с. – ISBN 978-5-901695-19-7.
124. Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение / Под общ. ред. М. М. Овчаренко. – М.: 1997. – 289 с.
125. Тямин В.В. Влияние минеральных удобрений на содержание макро- и микроэлементов в кормовой свекле.// Агрохимия.- 1981.- № 2. - С. 66-71
126. Черникова, О.В. Влияние агрохимических приемов санации загрязненного тяжелыми металлами оподзоленного чернозема на формирование урожая кормовой свеклы / О.В. Черникова, Ю.А. Мажайский // Эффективное использование мелиорированных земель: проблемы и решения: Материалы Международной научно-практической конференции ФГБНУ ВНИИМЗ, Тверь, 28 сентября 2018 года. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – С. 199-201.
127. Черникова, О.В. Экологическое обоснование комплексных приемов реабилитации черноземов, загрязненных тяжелыми металлами: на примере Рязанской области: диссертация ... кандидата биологических наук : 03.02.08 / Черникова Ольга Владимировна; [Место защиты: Рос. гос. аграр. ун-т]. - Рязань, 2010. - 178 с.: ил.
128. Черных, Н.А. Экотоксикологические аспекты загрязнения почв тяжелыми металлами / Н.А. Черных, Н.З. Милащенко, В.Ф. Ладонин. - М.: Агроконсалт, 1999. - 176 с.
129. Чурилов, Д.Г. Новое микроудобрение на основе нанопорошка меди / Д.Г. Чурилов, А.А. Назарова, С.Д. Полищук // Научно-техническое творчество молодежи - путь к обществу, основанному на знаниях: Сборник докладов Четвертой Международной научно-практической конференции, Москва, 26–29 июня 2012 года. – Москва: Московский государственный строительный университет, 2012. – С. 371-374.

130. Чурилов Г.И., Назарова А.А., Амплеева Л.Е., Полищук С.Д. Черкасов О.В. Биологическое действие наноразмерных металлов на различные группы растений. Монография. – Рязань, 2010. – 148 с.

131. Чурилов Г.И., Обидина И.В., Чурилов Д.Г., Полищук С.Д. Влияние размера и концентрации наночастиц металлов на их биологическую активность // Современная наука: актуальные вопросы теории и практики. Серия «Естественные и технические науки». – 2020 − № 3 – С. 62-69

132. Чурилов, Г.И. Экологические аспекты действия нанокристаллической меди на систему почва-растения-животные / Г.И. Чурилов // Вестник Самарского государственного университета. Естественнонаучная серия. – 2009. – № 6(72). – С. 206-212.

133. Эколого-биологическое влияние нанопорошков меди и оксида меди на фитогормоны вики и пшеницы яровой / Г.И. Чурилов, Ю.Н. Иванычева, С.Д. Полищук [и др.] // Нанотехника. – 2013. – № 4(36). – С. 43-46.

134. Agro ecological grounding for the application of metal nanopowders in agriculture / G.I. Churilov, S.D. Polischuk, D.G. Churilov [et al.] // International Journal of Nanotechnology. – 2018. – Vol. 15. – No 4-5. – P. 258-279. – DOI 10.1504/IJNT.2018.094786.

135. Arlt C.-R., Tschöpe A., Franzreb M. Size fractionation of magnetic nanoparticles by magnetic chromatography // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. Vol. 497. P. 59-67.

136. Aruoja V., Sihtmäe M., Kahru A. Toxicity of metallic nanoparticles to algae is mediated by agglomeration and reactive oxygen species formation // Toxicology letters. 2015. Vol. 238(2) P. 51-58.

137. Biologically Active Nanomaterials in Potato Growing / M.V. Samoylova, D.G.Churilov, N.V. Byshov // Nano Hybrids and Composites. - 2017.- Vol. 13.- P. 91-95, DOI 10.4028/www.scientific.net/NHC.13.91

138. Biosafety of the application of biogenic nanometal powders in husbandry / A.A. Nazarova, S.D. Polischuk, I.A. Stepanova [et al.] // Advances in Natural Sciences:

Nanoscience and Nanotechnology. – 2014. – Vol. 5. – No 1. – P. 15-13. – DOI 10.1088/2043-6262/5/1/015013.

139. Chen Z. Acute toxicological effects of copper nanoparticles in vivo // Toxicology Letters 2006. Vol. 163. Iss. 2. PP. 109-120

140. Cho W.-S., Cho M., Jeong J., Choi M., Cho H.-Y., Han B. S., Kim S. H., Kim H. O., Lim Y. T., Chung B. H., Jeong J. Acute toxicity and pharmacokinetics of 13 nm-sized PEG-coated gold nanoparticles // Toxicology and Applied Pharmacology. 2009. Vol. 236. P. 16-24.

141. Churilov, G. Activators of Biochemical and Physiological Processes in Plants Based on Fine Humic Acids / G. Churilov, S. Polishuk, D Churilov and Borychev S // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 98 012040 -2015

142. Churilov, G.I. Cuprum and Cobalt Nano-Particles Influence on Bull-Calves, Growth and Development / G.I. Churilov, S.D. Polishchuk, A.A. Nazarova // Journal of Materials Science and Engineering B. – 2013. – Vol. 3. – No 6. – P. 379-385. – DOI 10.17265/2161-6221/2013.06.008.

143. Cimen I.C.C., Danabas D., Ates M. Comparative effects of Cu (60–80 nm) and CuO (40 nm) nanoparticles in Artemia salina: Accumulation, elimination and oxidative stress // Science of the Total Environment. 2020. Vol. 717. P. 137-145.

144. Complex-shaped metal nanoparticles : bottom-up syntheses and applications / ed. by Tapan K. Sau a. Andrey L. Rogach ; with a forew. by Catherine J. Murphy. – Weinheim : Wiley-VCH, 2012. – ISBN 978-3-527-33077-5.

145. Copper-based nanomaterials for environmental decontamination – An overview on technical and toxicological aspects / M. Khalaj, M. Kamali, Z. Khodaparast, A. Jahanshahi // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2018. – Vol. 148. – P. 813-824. – DOI 10.1016/j.ecoenv.2017.11.060.

146. DeRosa, M.C. Nanotechnology in fertilizers / M.C., DeRosa, M.Schnitzer, R.Walsh // Nature nanotechnology. – 2010. – 5(2).- P. 91.

147. Ecologic-biological effects of cobalt, cuprum, copper oxide nano-powders and humic acids on wheat seeds / S.D. Polishchuk, A.A. Nazarova, M.V. Kutskir [et al.]

// Modern Applied Science. – 2015. – Vol. 9. – No 6. – P. 354-364. – DOI 10.5539/mas.v9n6p354.

148. Elzey, S. Agglomeration, isolation and dissolution of commercially manufactured silver nanoparticles in aqueous environments / S. Elzey // Journal of Nanoparticle Research.- 2010.- vol. 12.-№. 5. -P. 1945-1958.

149. Godymchuk, A. Aggregation of manufactured nanoparticles in aqueous solutions of mono- and bivalent electrolytes./ A. Godymchuk, E. Karepina, E. Yunda, I. Bozhko // Journal of Nanoparticle Research. – 2015. – V. 17:211. – № 5., doi:10.1007/s11051-015-3012-7.

150. Grens, K. Nanotechnology report urges better safety standards. Mostly positive findings on the National Nanotechnology Institute suggest safety and measuring economic returns as areas for improvement. – Published 26th September 2006.

151. Jia G., Wang H.F., Yan L., Wang X., Pei R.J., Yan T., Zhao Y.L., Guo X.B. Cytotoxicity of carbon nanomaterials: single-wall nanotube, multi-wall nanotube, and fullerene // Enviromental Science and Technology. – 2005. – V.39. – P.1378-1383.

152. Kim HK, Han SN. Vitamin E: Regulatory role on gene and protein expression and metabolomics profiles. //IUBMB Life.- 2019 Apr-71(4). - 442-455.

153. Ga Young Lee, Sung Nim Han. The Role of Vitamin E in Immunity. //Nutrients.- 2018 Nov.- 10(11).- 1614.

154. Kobayashi, N. Biological response and morphological assessment of individually dispersed multiwall carbon nanotubes in the lung after intratracheal instillation in rats / N.Kobayashi, M. Naya, M.Ema // Toxicology. – 2010. – 276(3). –P. 143-153.

155. Lin D. Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth // Environmental Pollutants 2007. Vol. 150. Iss. 2. PP. 243-250.

156. Metcalfee C., Bennettm E., Chappell M., Steevens J., Depledge M., Goss G., Goudey S., Kaczmar S., O'Brien N., Picado A. Strategic Management and Assessment of Risks and Toxicity of Engineered Nanomaterials (SMARTEN)

in Nanomaterials: Risks and Benefits. Ed. by I. Linkov and J. Steevens. //Springer, Dordrecht. – 2009. - pp. 95–102

157. M.V. Kutskir, A.A. Nazarova, S.D. Polishchuk, Different cuprum fertilizers influence on physiologic, bio-chemical and productive indexes of spring wheat, Ecology and Ecosystem Exploitation: Selectas of International Symposium on Fundamental and Applied Problems of Science RAS 5 (2012) 135-152.

158. Mykhailiv O., Zubyk H., Plonska-Brzezinska M. E. Carbon nano-onions: Unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potential applications // Inorganica Chimica Acta. 2017. Vol. 468. P. 49–66.

159. Nagajyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T.V.M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review // Environ Chem Lett. 2010 V. 8 P. 199-216. DOI 10.1007/s10311-010-0297-8.

160. N.I. Golubeva, Y.N. Ivanycheva, A.A. Nazarova, S.D. Polishchuk, G.I. Churilov, Determining Nano-Materials Influence on Food and Fodder Plants According to Vital and Morpho-Physiologic Indexes, Guideline for Students, Aspirants and Researchers. Ryazan: RSATU Publishing House, 2013, p. 54.

161. Nano-Materials and Composition on the Basis of Cobalt Nano-Particles and Fine Humic Acids as Stimulators of New Generation Growth / S. D. Polishchuk, A. A. Nazarova, M. V. Kutskir, G. I. Churilov // Journal of Materials Science and Engineering B. – 2014. – Vol. 4. – No 2. – P. 46-54.

162. Natasha Shahid M., Farooq A.B.U., Rabbani F., Khalid S., Dumat C. Risk assessment and biophysiochemical responses of spinach to foliar application of lead oxide nanoparticles: A multivariate analysis // Chemosphere. 2020. Vol. 245. P. 597-605.

163. Nazarova A.A., Polishuk S.D., Zheglova T.V. Extraction and study of biological properties of polysaccharides Potentilla Argentea. // The main International conference «Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine». – Saint-Petersburg, 2011. – P. 291.

164. Ovid'ko, I. A. Review on superior strength and enhanced ductility of metallic nanomaterials / I. A. Ovid'ko, R. Z. Valiev, Y. T. Zhu // Progress in Materials Science. – 2018. – Vol. 94. – P. 462-540. – DOI 10.1016/j.pmatsci.2018.02.002.

165. Physiological and Biochemical Grounding of Different Nanomaterials Use When Growing Corn Seeds / S. D. Polishchuk, A. A. Nazarova, N. V. Byshov [et al.] // Modern Applied Science. – 2017. – Vol. 11. – No 1. – P. 195-203. – DOI 10.5539/mas.v11n1p195.

166. Rotini A., Gallo A., Parlapiano I., Berducci M. T., Boni R., Tosti E., Prato E., Maggi C., Cicero A. M., Migliore L., Manfra L. Insights into the CuO nanoparticle ecotoxicity with suitable marine model species // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2018. Vol. 147. P. 852-860.

167. Schubert M., Kluge S., Schmölz L., Wallert M., Galli F., Birringer M., Lorkowski S. Long-chain metabolites of vitamin E: Metabolic activation as a general concept for lipid-soluble vitamins? Antioxidants. // -2018;7:10. doi: 10.3390/antiox7010010.

168. The greener synthesis of nanoparticles / Oxaha V. Kharissova, H. V. Pasika Dias, Boris I. Kharisov, Betsabee Olvera Peres. - 2013. - C. 240-248.

169. Tripathi, S. Growth stimulation of gram (Cicer arietinum) plant by water soluble carbon nanotubes / T S.ripathi, S. K. Sonkar, S. Sarkar // Nanoscale. – 2011. – 3, 1176.

170. Ueda J., Shimazu Y., Ozawa T. Oxidative damage induccd by Cu(II)oligopeptlde complexes and hydrogen peroxide// Biochem. mol. Biol. int. 34, 1994. P.- 801-808

171. Villafranca J.J. The mechanism of aconitase action. // J.Biol.Chem. 1974. P. 6149-6155.

172. Villiers F., Ducruix C., Hugouvieux V., Bourguignon J. Investigating the plant response to cadmium exposure by proteomic and metabolomic approaches // Proteomics. 2011 V. 11 P.1650–1663. DOI: 10.1002/pmic.201000645.

173. Vitkina T.I., Yankova V.I., Gvozdenko T.A., Kuznetsov V.L., Krasnikov D.V., Nazarenko A.V., Chaika V.V., Smagin S.V., Tsatsakis A., Engin A.B., Karakitsios S.P., Sarigiannis D.A., Golokhvast K.S. The impact of multi-walled carbon nanotubes with

different amount of metallic impurities on immunometabolic parameters in healthy volunteers // Food and Chemical Toxicology. 2016. Vol. 87. P. 138–147.

174. Welch R.M., Norvell W.A., Schaefer S.C., Shaff J.E., Kochian L.V. Induction of iron (III) and copper (II) reduction in pea (Pisum sativum L.) roots by Fe and Cu status: Does the root-cell plasmalemma Fe(Ill)-chelate reductase perform a general role in regulating cation uptake? // Planta 190,- 1993.- P.- 555-561

175. Werner D. Caleium iron and cobalt accumulation in root of soybean (Glucine max). / D. Werner, K. Kublmann. // Z. Naturtorsch. 1985. T. 400- № 11/12. P.25-26.

176. Zhu H., Shipp E., Sanchez R.J., Liba A., Stine J.E., Hart P.J., Gralla E.B., Nersissian A.M., Valentine J.S. Cobalt (2+) binding to tomato copper chaperone for superoxide dismutase: implications for the metal ion transfer mechanism// Biochemistry 39.-, 2000. - P.- 5413-5421.

177. Zhu X., Zhu L., Chen Y., Tian S. Acute toxicities of six manufactured nanomaterial suspensions to Daphnia magna // Journal of Nanoparticles Research. – 2009. – V.11. – P.67–75.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2735268

СРЕДСТВО ДЛЯ ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКИ СЕМЯН СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ И СПОСОБ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Патентообладатель: ***Общество с ограниченной ответственностью "БИНАТЕГ" (RU)***

Авторы: ***Чурилова Вероника Вячеславовна (RU), Чурилов Геннадий Иванович (RU), Полищук Светлана Дмитриевна (RU)***

Заявка № **2020106854**
Приоритет изобретения **13 февраля 2020 г.**
Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **29 октября 2020 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **13 февраля 2040 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Климатические показатели Рязанской области в 2016 году

Средние значения температуры воздуха в Рязанской области по месяцам в 2016 году, ^{0}C												Среднее значение за год, ^{0}C
Янв.	**Февр.**	**Март**	**Апр.**	**Май**	**Июнь**	**Июль**	**Авг.**	**Сент.**	**Окт.**	**Нояб.**	**Дек.**	6,3
-10,4	-1,4	0,0	8,7	14,3	17,9	20,9	19,8	10,8	4,6	-2,8	-6,6	

Количество дней осадков по месяцам в Рязанской области в 2016 году, дн.												Среднее значение за год, дн.
Янв.	**Февр.**	**Март**	**Апр.**	**Май**	**Июнь**	**Июль**	**Авг.**	**Сент.**	**Окт.**	**Нояб.**	**Дек.**	7
10	7	8	7	12	6	11	5	6	2	5	8	

Месячные суммы выпавших осадков в Рязанской области в 2016 году, мм												Годовая сумма, мм
Янв.	**Февр.**	**Март**	**Апр.**	**Май**	**Июнь**	**Июль**	**Авг.**	**Сент.**	**Окт.**	**Нояб.**	**Дек.**	697
88	52	43	40	71	41	86	134	39	13	50	41	

Климатические показатели Рязанской области в 2017 году

Средние значения температуры воздуха в Рязанской области по месяцам в 2017 году, ^{0}C												Среднее значение за год, ^{0}C
Янв.	**Февр.**	**Март**	**Апр.**	**Май**	**Июнь**	**Июль**	**Авг.**	**Сент.**	**Окт.**	**Нояб.**	**Дек.**	6,2
-8,4	-5,4	1,9	6,3	11,5	14,7	17,9	18,9	13,0	4,8	-0,9	-0,4	

Количество дней осадков по месяцам в Рязанской области в 2017 году, дн.												Среднее значение за год, дн.
Янв.	**Февр.**	**Март**	**Апр.**	**Май**	**Июнь**	**Июль**	**Авг.**	**Сент.**	**Окт.**	**Нояб.**	**Дек.**	7
4	9	5	6	5	7	11	3	1	10	5	16	

Месячные суммы выпавших осадков в Рязанской области в 2017 году, мм												Годовая сумма, мм
Янв.	**Февр.**	**Март**	**Апр.**	**Май**	**Июнь**	**Июль**	**Авг.**	**Сент.**	**Окт.**	**Нояб.**	**Дек.**	720
36	33	32	36	52	54	110	75	41	65	66	122	

Климатические показатели Рязанской области в 2018 году

Средние значения температуры воздуха в Рязанской области по месяцам в 2018 году, ^{0}C												Среднее значение за год, ^{0}C
Янв.	**Февр.**	**Март**	**Апр.**	**Май**	**Июнь**	**Июль**	**Авг.**	**Сент.**	**Окт.**	**Нояб.**	**Дек.**	6,0
-5,8	-9,0	-7,0	7,3	16,2	17,2	20,5	19,6	14,9	6,9	-1,9	-7,1	

Количество дней осадков по месяцам в Рязанской области в 2018 году, дн.												Среднее значение за год, дн.
Янв.	**Февр.**	**Март**	**Апр.**	**Май**	**Июнь**	**Июль**	**Авг.**	**Сент.**	**Окт.**	**Нояб.**	**Дек.**	5
8	5	4	4	4	2	14	3	2	4	1	10	

Месячные суммы выпавших осадков в Рязанской области в 2018 году, мм												Годовая сумма, мм
Янв.	**Февр.**	**Март**	**Апр.**	**Май**	**Июнь**	**Июль**	**Авг.**	**Сент.**	**Окт.**	**Нояб.**	**Дек.**	463
38	29	28	51	24	17	85	24	36	47	30	54	

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Метрические показатели 10-и дневных проростков семян при взаимодействии с наночастицами меди и оксида меди, размером 30-60 нм

Варианты, г/кг	Свекла кормовая		Свекла столовая		Морковь	
	Длина ростков,	Длина корешков,	Длина ростков,	Длина корешков,	Длина ростков,	Длина корешков,
Контроль	11,6±0,849	11,0±0,866	10,2±0,775	12,3±0,732	9,8±0,540	12,4±0,632
Cu 0,01	11,8±0,849	12,4±0,590*	11,2±0,587	12,5±0,549	10,5±0,835	11,2±0,901
Cu 0,025	12,7±0,849	14,0±0,413**	12,0±0,589	12,7±0,568	10,8±0,728*	11,8±0,762
Cu 0,05	13,6±0,849	14,5±0,638	12,6±0,689	13,1±0,593	12,6±0,981	14,7±0,878
Cu 0,1	13,8±0,849	14,6±0,590	13,0±0,751	12,8±0,550	11,7±1,229	14,5±0,563*
Cu 0,5	12,5±0,849	13,5±0,522	12,0±0,551*	11,8±0,449	12,1±0,961	12,5±1,124
Cu 1,0	13±1,324	13,0±0,663**	11,2±0,567	12,3±0,548	12,3±0,875	11,8±0,800
Cu 10	9,8±0,789*	11,2±0,725	9,6±0,884	9,7±0,887	10,5±1,173	9,4±0,762
Cu 25	9,2±0,715	10,2±0,763	9,0±0,725	9,5±0,467	10,2±0,626	9,0±0,852
Cu 50	7,5±0,644	8,7±0,487	8,8±0,645	8,8±0,859	6,2±0,478	7,5±0,578
CuO 0,01	12,1±0,651	11,8±0,832	11,1±0,738	11,6±0,576	10,2±0,898*	11,5±0,668
CuO 0,025	12,5±0,855	12,3±0,637	12,0±0,872*	12,2±1,274	10,6±0,982	11,8±0,652
CuO 0,05	12,7±1,030	13,2±1,054	11,8±0,757	12,2±0,996	11,4±0,689	12,4±0,818
CuO 0,1	13,0±0,636	13,0±1,239	11,6±0,929	12,6±0,573	11,2±0,674	12,6±0,689
CuO 0,5	13,5±0,473	12,0±0,814*	10,4±1,476	11,7±0,899	9,8±0,581	10,1±0,832*
CuO 1,0	11,4±0,479	12,0±0,975	8,8±0,545	11,8±0,685	10,1±0,913	11,8±0,733
CuO 10	11,0±0,849	10,6±0,812	7,9±0,833	9,2±0,937*	8,7±0,813	8,0±0,625
CuO 25	7,6±0,748	8,3±0,991*	7,1±0,731	7,2±0,385	6,6±0,535	6,0±1,009
CuO 50	6,8±0,524	7,0±0,669	3,5±0,441	3,8±0,412*	2,0±0,288	-

Примечание: *− достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$); **− достоверные различия по сравнению с контролем ($p \leq 0,01$)

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Весовые показатели 10-и дневных проростков семян при взаимодействии с наночастицами меди и оксида меди размером 30-60 нм

Варианты, г/кг	Свекла кормовая		Свекла столовая		Морковь	
	Масса ростков, г	Масса корешков, г	Масса ростков, г	Масса корешков, г	Масса ростков, г	Масса корешков, г
Контроль	0,78±0,110	0,85±0,046	0,075±0,009	0,080±0,013	0,81±0,081	0,92±0,068
Cu 0,01	0,87±0,135	0,85±0,067	0,092±0,018	0,090±0,012	0,90±0,073	1,12±0,113
Cu 0,025	0,93±0,143	0,90±0,105	0,10±0,011*	0,108±0,007*	0,95±0,087	1,11±0,052
Cu 0,05	1,0±0,259*	1,20±0,059*	0,11±0,021*	0,12±0,010*	1,12±0,081	1,20±0,078*
Cu 0,1	1,2±0,246*	1,11±0, 234*	0,12±0,012*	0,11±0,012*	1,19±0,037	1,28±0,088*
Cu 0,5	0,86±0,115	0,8±0,067	0,08±0,008	0,092±0,009*	0,9±0,124	1,19±0,084*
Cu 1,0	0,9±0,268	0,9±0,245	0,102±0,012*	0,09±0,007	1,20±0,116	1,17±0,058*
Cu 10	0,05±0,026**	0,04±0,009**	0,065±0,006	0,07±0,009	0,90±0,124	1,10±0,105
Cu 25	0,035±0,007**	0,050±0,007**	0,06±0,009*	0 038±0,006**	0,79±0,108	0,88±0,107
Cu 50	-	-	0,04±0,006**	-	0,75±0,114	0,75±0,106*
CuO 0,01	0,82±0,071	0,80±0,073	0,08±0,008	0,090±0,009	0,87±0,094	0,90±0,108
CuO 0,025	0,90±0,081	0,85±0,090	0,095±0,011*	0,085±0,006	0,91±0,132	0,98±0,121
CuO 0,05	0,97±0,212*	0,90±0,191	0,08±0,009	0,095±0,010*	0,92±0,114	1,08±0,073*
CuO 0,1	1,01±0,242*	0,95±0,196*	0,079±0,010	0,09±0,015	0,92±0,038	1,10±0,063*
CuO 0,5	0,95±0,087*	0,92±0,072	0,066±0,008	0,065±0,006*	0,85±0,110	0,99±0,103
CuO 1,0	0,076±0,029**	0,083±0,011**	0,07±0,006	0,075±0,016	0,88±0,090	1,05±0,052
CuO 10	0,06±0,012**	0,03±0,006**	0,05±0,014*	0,068±0,009	0,70±0,073	0,85±0,090
CuO 25	0,025±0,005**	-	0,034±0,010**	0,030±0,007**	0,68±0,089	0,75±0,095
CuO 50	-	-	0,034±0,006**	-	0,54±0,079**	0,52±0,095**

Примечание: *− достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$); **− достоверные различия по сравнению с контролем ($p \leq 0,01$)

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Химический состав корнеплодов кормовой свеклы «Эккендорфская желтая»

№	Вариант	Сухое вещество, %	% к контролю	Сумма сахаров от сырого вещества, %	% к контролю	Азот общий, мг/100 г	% к контролю
2017 год							
1.	Контроль	11,87±0,04	-	5,92±0,02	-	0,227±0,01	-
2.	НЧ CuO 0,05 г/кг	12,94±0,01	+9,0	6,03±0,03	+1,8	0,227±0,05	-
3.	НЧ CuO 0,1 г/кг	12,87±0,04	+8,4	5,97±001	+0,8	0,227±0,02	-
4.	НЧ Cu 0,05 г/кг	13,59±0,01	+14,4	6,82±0,02	+15,2	0,219±0,06	-3,5
5.	НЧ Cu 0,1 г/кг	13,34±0,06 *	+12,3	6,71±0,05	+13,3	0,220±0,03	-3,0
6.	НК Cu 0,05 г/кг	14,25±0,02 *	+20,0	7,09±0,06*	+19,7	0,218±0,05	-3,9
7.	НК Cu 0,1 г/кг	14,51±0,03 *	+22,2	7,14±0,04*	+20,6	0,218 ±0,02	- 3,9
2018 год							
1.	Контроль	11,35±0,04	-	5,46±0,04	-	0,221±0,03	-
2.	НЧ CuO 0,05 г/кг	12,42±0,01	+9,4	5,93±0,03	+8,6	0,220±0,02	-0,4
3.	НЧ CuO 0,1 г/кг	12,58±0,04 *	+10,8	6,00±001	+9,8	0,220±0,02	-0,4
4.	НЧ Cu 0,05 г/кг	13,95±0,01	+22,9	6,58±0,02	+20,5	0,213±0,04	-3,6
5.	НЧ Cu 0,1 г/кг	13,92±0,06 *	+22,6	6,71±0,05	+22,8	0,213±0,03	-3,6
6.	НК Cu 0,05 г/кг	14,16±0,02 *	+24,7	6,95±0,06*	+27,2	0,211±0,02	-4,5
7.	НК Cu 0,1 г/кг	15,05±0,03	+32,5	7,04±0,04*	+28,9	0,211 ±0,05	-4,5

Примечание: * – достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$)

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Химический состав корнеплодов столовой свеклы «Детройт»

№	Вариант	Сухое вещество, %	% к контролю	Сумма сахаров от сырого вещества, %	% к контролю	Азот общий, мг/100 г	% к контролю
2017 год							
1.	Контроль	15,85±0,02	-	6,27±0,01	-	0,256±0,02	-
2.	НЧ CuO 0,05 г/кг	17,25±0,03	+8,8	6,56±0,03	+4,6	0,256±0,01	-
3.	НЧ CuO 0,1 г/кг	17,42±0,04	+9,9	6,71±002	+7,0	0,253±0,03	-1,1
4.	НЧ Cu 0,05 г/кг	18,58±0,01 *	+17,2	6,98±0,04	+11,3	0,253±0,04	-1,1
5.	НЧ Cu 0,1 г/кг	18,91±0,04 *	+19,3	7,16±0,05	+14,1	0,252±0,03	-1,5
6.	НК Cu 0,05 г/кг	17,36±0,02	+9,5	7,29±0,02*	+16,2	0,253±0,02	-1,1
7.	НК Cu 0,1 г/кг	17,95±0,03 *	+13,2	7,53±0,05*	+20,0	0,251±0,01	-1,9
2018 год							
1.	Контроль	14,58±0,06	-	6,19±0,03	-	0,253±0,04	-
2.	НЧ CuO 0,05 г/кг	15,33±0,02	+5,1	6,32±0,05	+2,1	0,253±0,03	-
3.	НЧ CuO 0,1 г/кг	15,56±0,08	+6,7	6,55±0,07	+5,8	0,251±0,02	-0,7
4.	НЧ Cu 0,05 г/кг	16,82±0,06 *	+15,3	7,18±0,03	+15,9	0,248±0,03	-1,9
5.	НЧ Cu 0,1 г/кг	17,41±0,04 *	+19,4	7,47±0,02	+20,6	0,247±0,05	-2,3
6.	НК Cu 0,05 г/кг	16,79±0,02	+15,1	7,86±0,04*	+26,9	0,245±0,04	-3,1
7.	НК Cu 0,1 г/кг	17,54±0,05 *	+20,3	7,88±0,07*	+27,3	0,245±0,02 *	-3,1

Примечание: *– достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$)

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Содержание витаминов в корнеплодах столовой свеклы «Детройт»

№	Вариант	Содержание витамина С, мг/100 г	% к контролю	Содержание каротина, мг/100 г	% к контролю	Содержание витамина Е, мг/100 г	% к контролю
2017 год							
1.	Контроль	9,22±0,06	-	0,0076 ±0,002	-	0,094 ± 0,003	-
2.	НЧ CuO 0,05 г/кг	9,24±0,04	-	0,0074±0,0003	-2,6	0,094±0,002	-
3.	НЧ CuO 0,1 г/кг	9,81±0,01	+6,5	0,0087±0,0004*	+14,4	0,092 ± 0,004	-2,1
4.	НЧ Cu 0,05 г/кг	9,57±0,02	+3,3	0,0082±0,0005*	+7,8	0,096±0,003	+2,1
5.	НЧ Cu 0,1 г/кг	9,93±0,03	+7,6	0,0091±0,0007*	+19,7	0,102 ±0,007	+8,5
6.	НК Cu 0,05 г/кг	10,54±0,05*	+14,1	0,0092±0,0001*	+21,0	0,099 ± 0,005	+5,3
7.	НК Cu 0,1 г/кг	10,62±0,04*	+15,2	0,0096±0,0003*	+26,3	0,104±0,005*	+10,6
2018 год							
1.	Контроль	9,78±0,03	-	0,0084±0,0005	-	0,088 ± 0,001	-
2.	НЧ CuO 0,05 г/кг	9,82±0,02	+1,0	0,0086±0,0003	+2,3	0,089±0,004	+1,1
3.	НЧ CuO 0,1 г/кг	9,96±0,04	+2,0	0,0091±0,0002*	+8,3	0,090 ± 0,002	+2,2
4.	НЧ Cu 0,05 г/кг	10,35±0,06	+6,1	0,0095±0,0005*	+13,0	0,093±0,002	+5,6
5.	НЧ Cu 0,1 г/кг	10,51±0,03*	+8,2	0,0102±0,0006	+21,4	0,095 ±0,005	+7,9
6.	НК Cu 0,05 г/кг	10,94±0,04	+12,3	0,0101±0,0002*	+20,2	0,101 ± 0,007*	+14,7
7.	НК Cu 0,1 г/кг	10,72±0,02*	+10,3	0,0101±0,0005*	+20,2	0,103±0,006*	+17,0

Примечание: *– достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$)

ПРИЛОЖЕНИЕ 8

Химический состав корнеплодов моркови «Нантская 4»

№	Вариант	Сухое вещество, %	% к контролю	Сумма сахаров от сырого вещества, %	% к контролю	Азот общий, мг/100 г	% к контролю
2017 год							
1.	Контроль	11,13±0,02	-	7,02±0,04	-	0,215±0,02	-
2.	НЧ CuO 0,05 г/кг	11,06±0,04	-0,6	6,98±0,06	-0,5	0,215±0,03	-
3.	НЧ CuO 0,1 г/кг	11,19±0,03	+0,5	7,14±003	+1,7	0,215±0,02*	-
4.	НЧ Cu 0,05 г/кг	12,74±0,02*	+14,4	7,89±0,05	+12,3	0,209±0,04	-2,3
5.	НЧ Cu 0,1 г/кг	12,65±0,06	+13,6	7,73±0,06	+10,1	0,210±0,02	-2,3
6.	НК Cu 0,05 г/кг	12,91±0,03*	+15,9	7,91±0,02*	+12,6	0,209±0,05	-2,7
7.	НК Cu 0,1 г/кг	13,07±0,06*	+17,4	7,99±0,04*	+13,8	0,206 ±0,03	-4,1
2018 год							
1.	Контроль	10,67±0,05	-	6,34±0,04	-	0,212±0,03	-
2.	НЧ CuO 0,05 г/кг	11,41±0,01	+6,9	6,58±0,06	+3,7	0,210±0,02	-0,9
3.	НЧ CuO 0,1 г/кг	11,83±0,02	+10,3	6,82±003	+7,5	0,208±0,05	-1,8
4.	НЧ Cu 0,05 г/кг	12,95±0,04*	+21,3	7,64±0,05	+20,5	0,201±0,06	-5,1
5.	НЧ Cu 0,1 г/кг	12,57±0,03*	+17,8	7,29±0,06*	+14,9	0,206±0,04	-2,8
6.	НК Cu 0,05 г/кг	12,23±0,05	+14,6	7,18±0,02	+13,2	0,206±0,05	-2,8
7.	НК Cu 0,1 г/кг	13,25±0,03*	+24,1	7,95±0,04*	+25,3	0,198 ±0,02	-6,6

Примечание: *– достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$)

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

Содержание витаминов в моркови «Нантская 4»

№	Вариант	Содержание витамина С, мг/100 г	% к контролю	Содержание каротина, мг/100 г	% к контролю	Содержание витамина Е, мг/100 г	% к контролю
2017 год							
1.	Контроль	5,21±0,01	-	6,17±0,03	-	0,44 ± 0,03	-
2.	НЧ CuO 0,05 г/кг	5,53±0,03	+6,1	6,46±0,02	+4,7	0,44±0,02	-
3.	НЧ CuO 0,1 г/кг	5,92±0,05	+13,6	6,54±0,04	+5,9	0,45 ± 0,02	+2,2
4.	НЧ Cu 0,05 г/кг	5,94±0,02*	+14,0	6,81±0,05*	+10,3	0,48±0,01	+9,0
5.	НЧ Cu 0,1 г/кг	6,12±0,03	+17,4	6,83±0,07	+10,6	0,49 ±0,07*	+11,3
6.	НК Cu 0,05 г/кг	5,87±0,05	+12,6	6,72±0,01	+8,9	0,47 ± 0,05	+6,8
7.	НК Cu 0,1 г/кг	6,06±0,04*	+16,3	6,95±0,03*	+12,6	0,48±0,05*	+9,0
2018 год							
1.	Контроль	5,53±0,01	-	5,94±0,01	-	0,42 ± 0,04	
2.	НЧ CuO 0,05 г/кг	5,90±0,03	+7,2	5,99±0,04	+0,8	0,41±0,03	-2,3
3.	НЧ CuO 0,1 г/кг	6,08±0,05	+9,0	6,01±0,02	+1,1	0,43 ± 0,02	+7,1
4.	НЧ Cu 0,05 г/кг	6,21±0,02	+12,7	6,12±0,04	+3,0	0,47±0,05	+11,9
5.	НЧ Cu 0,1 г/кг	6,74±0,3*	+21,8	6,46±0,03*	+8,7	0,48 ±0,03*	+14,2
6.	НК Cu 0,05 г/кг	6,55±0,05	+18,1	6,23±0,06	+4,8	0,47 ± 0,05*	+11,9
7.	НК Cu 0,1 г/кг	6,61±0,04*	+20,0	6,58±0,07*	+10,7	0,48±0,04*	+14,2

Примечание: *– достоверные различия по сравнению с контролем ($p < 0,05$)