

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



ЧЕРНИКОВА НАТАЛЬЯ ПЕТРОВНА

**ТРАНСФОРМАЦИЯ И МИГРАЦИЯ МИКРО- И НАНОФОРМ ОКСИДОВ
МЕДИ И ЦИНКА В СИСТЕМЕ ПОЧВА-РАСТЕНИЯ**

1.5.19. Почвоведение (биологические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Ростов-на-Дону – 2026

Работа выполнена на кафедре почвоведения и оценки земельных ресурсов
Академии биологии и медицины имени Д.И. Ивановского
Южного федерального университета

Научный руководитель: **Минкина Татьяна Михайловна,**
доктор биологических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», Академия биологии и медицины им. Д.И. Ивановского, кафедра почвоведения и оценки земельных ресурсов, заведующий.

Официальные оппоненты: **Жуйкова Татьяна Валерьевна,**
доктор биологических наук, профессор, Нижнетагильский государственный социально-педагогический институт (филиал) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский государственный педагогический университет», директор;

Анисимов Вячеслав Сергеевич,
доктор биологических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Курчатовский комплекс радиологии и агроэкологии, ведущий научный сотрудник.

Защита диссертации состоится «**29**» **сентября 2026** г. в **16:00** на заседании диссертационного совета ЮФУ801.01.13 по биологическим наукам на базе Академии биологии и медицины им. Д.И. Ивановского Южного федерального университета по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/1, к. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке им. Ю.А. Жданова Южного федерального университета по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Р. Зорге, 21Ж и на сайте Южного федерального университета <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1356722/>

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Отзыв на автореферат в 2-х экз. (с указанием даты, полностью ФИО, учёной степени со специальностью, звания, организации, подразделения, должности, адреса, телефона, e-mail), заверенный печатью организации, просим направлять по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/1, к. 707, ученому секретарю диссертационного совета ЮФУ801.01.13 Бурачевской М.В., а также в формате .pdf на e-mail: mburachevskaya@sfedu.ru.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.б.н.



Бурачевская Марина Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Искусственно синтезированные наночастицы оксидов тяжелых металлов (ТМ) размером до 100 нм относятся к новым техногенным факторам воздействия на почвенный покров и биоту (Osman et al., 2024; Nazir et al., 2024). Рост производства и применения материалов на основе CuO и ZnO, в том числе в сельском хозяйстве, повышает вероятность их поступления в почвы и растения. По сравнению с микродисперсными аналогами наноформы характеризуются большей удельной поверхностью, реакционной способностью и потенциальной скоростью растворения. В Российской Федерации не установлены предельно допустимые концентрации наноформ CuO и ZnO в почвах и растительной продукции. Для черноземов юга России, играющих основную роль в аграрном производстве, закономерности трансформации микро- и наноформ CuO и ZnO и влияния на растения практически не изучены.

Цель исследования: изучение трансформации и миграции микро- и наноформ CuO и ZnO в черноземе обыкновенном карбонатном, их аккумуляции и токсичности на сельскохозяйственные культуры на примере ярового ячменя (*Hordeum vulgare* L.).

Основные задачи исследования:

1. Оценить фитотоксичность чернозема обыкновенного карбонатного при различных уровнях поступления микро- и наноформ CuO и ZnO.
2. Выявить роль почвенных компонентов в трансформации микро- и наноформ CuO и ZnO в почве при разных дозах их внесения.
3. Дать оценку подвижности и биодоступности Cu и Zn в черноземе обыкновенном карбонатном при разных уровнях загрязнения микро- и наноформами CuO и ZnO.
4. Изучить закономерности поступления и распределения Cu и Zn по органам *Hordeum vulgare* L. в зависимости от дозы внесения микро- и наноформ оксидов металлов в почву.
5. Установить действие микро- и наноформ CuO и ZnO на физиолого-биохимические параметры и развитие *Hordeum vulgare* L. на органном, тканевом и клеточном уровнях организации

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Трансформация микро- и нанодисперсных форм CuO и ZnO в черноземе обыкновенном сопровождается перераспределением соединений металлов между фракциями различной прочности связи с почвенными компонентами: уменьшается доля остаточной фракции и возрастает содержание подвижных и потенциально подвижных соединений. Для соединений Cu определяющее значение в процессах закрепления имеет органическое вещество почвы, тогда как для Zn — гидроксиды и оксиды Fe и Mn.

2. Наноформы CuO и ZnO формируют более высокий пул непрочно связанных соединений Cu и Zn в черноземе обыкновенном по сравнению с микроформами. При внесении микро- и наноформ ZnO и микроформ CuO в группе непрочно связанных соединений металлов сохраняется последовательность: специфически сорбированные > комплексные > обменные; при внесении наноформы CuO доля комплексных соединений металла становится преобладающей.

3. Нанодисперсные формы CuO и ZnO характеризуются более высокой биологической доступностью и обеспечивают более интенсивное накопление Cu и Zn в *Hordeum vulgare* L., преимущественно в корневой системе. Повышение

концентрации металлов в почве сопровождается усилением барьерной функции корней и снижением транслокации элементов в надземные органы. Наиболее выраженные структурные повреждения тканей и клеток корней и листьев, а также физиолого-биохимические проявления стресса развиваются при воздействии высоких концентраций наночастиц металлов, особенно ZnO.

Научная новизна. Впервые выявлена роль почвенных компонентов в трансформации наночастиц CuO и ZnO в черноземе обыкновенном карбонатном при разных уровнях загрязнения и проведено сопоставление с их распределением при поступлении в почву в форме микроформ. Внесение наночастиц металлов приводит к увеличению доли их прочно связанных соединений в почве. При этом потенциальная подвижность Zn выше, чем Cu. Отмечена специфичность поведения металлов при формировании пула прочно связанных форм: в случае Cu преимущественно возрастает доля комплексных соединений, тогда как для Zn более характерно накопление специфически сорбированных и обменных форм. Показано, что различия между формами внесения наиболее выражены на границе почва–корень, а усиление корневого барьера при высокой нагрузке ограничивает перенос Cu и Zn в надземные органы. Изучено действие микро- и наночастиц CuO и ZnO на рост *H. vulgare* и ответные морфологические изменения корней и листьев на тканевом и клеточном уровнях.

Теоретическое и практическое значение. Установлена роль алюмосиликатов, карбонатов, органического вещества, а также гидроксидов и оксидов Fe и Mn в перераспределении Cu и Zn, внесенных в чернозем обыкновенный карбонатный в составе CuO и ZnO разной дисперсности. Показано, что нанодисперсные формы формируют более высокий пул прочно связанных соединений и обеспечивают более интенсивное накопление металлов в корнях *H. Vulgare*. Выявлены анатомо-морфологические и физиолого-биохимические изменения корней и листьев при накоплении Cu и Zn, внесенных в форме микро- и наночастиц; охарактеризованы ультраструктурные повреждения клеточных органелл методом просвечивающей электронной микроскопии.

Комплекс показателей, включающий фракционный состав, группу прочно связанных соединений, фактор потенциальной биологической доступности, коэффициенты накопления и транслокации, а также морфометрические, анатомические и антиоксидантные реакции растений, может использоваться как методическая основа оценки экологического риска металлосодержащих наноматериалов. Полученные закономерности могут быть учтены при разработке подходов к контролю состояния загрязненных почв и зерновых культур и при обосновании нормативов безопасного содержания наночастиц Cu и Zn в почве.

Степень достоверности и апробация результатов. Степень достоверности результатов диссертационной работы обусловлена проведением модельных опытов и аналитических исследований согласно стандартизированным международным методикам, использованием научно-технической базы Южного федерального университета и статистической обработкой полученных результатов. Основные результаты диссертационной работы были опубликованы и представлены на международных и российских конференциях, школах, форумах и съездах: XII Международная биогеохимическая школа, посвященная 175-летию со дня рождения В. В. Докучаева, 2021, г. Тула; XVII Ежегодная молодежная научная конференция «Наука и технологии Юга России», 2021 г. Ростов-на-Дону; Международная научная

конференция XXVII Докучаевские чтения «Традиции и инновации в почвоведении», 2024, г. Санкт-Петербург; Ростов-на-Дону; Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2020-2025, г. Москва; III Международная научная конференция «Современное состояние черноземов», 2023, г. Ростов-на-Дону; IX съезд Общества почвоведов им. В.В. Докучаева, 2024, г. Казань; Международная конференция "Водосбор-река-устье: исследования эрозии почв, русловых и устьевых процессов" и XL совещание Межвузовского научно-координационного Совета по проблеме эрозионных, русловых и устьевых процессов при МГУ, 2025, г. Ростов-на-Дону.

Личный вклад автора. Цель и задачи исследования определены соискателем совместно с научным руководителем. Проведены модельные вегетационные опыты, выполнены анализы по содержанию тяжелых металлов в черноземе обыкновенном и яровом ячмене, а также физиолого-биохимические и микроскопические исследования корней и листьев. Экспериментальная работа, обработка, анализ и описание результатов выполнены лично автором в период с 2020 по 2026 год.

Публикации. Общий объем научных публикаций насчитывает 122 работы. Среди них – 29 статей, размещенных в журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science. В рамках тематики диссертации опубликовано 25 научных работ: 6 статей в журналах первого и второго квартилей, индексируемых в Scopus и Web of Science, 2 статьи размещены в российских журналах из перечня ВАК.

Структура и объем работы. Структура диссертации включает введение, три основные главы, заключительные выводы и библиографический список. Объем работы составляет 101 страницу и включает 13 таблиц и 19 иллюстраций, 167 источников литературы.

Соответствие паспорту специальности. Тема диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.5.19. Почвоведение (биологические науки) по п. 6. Теоретические и научно-методические вопросы химии почв. Изучение взаимодействия органических и минеральных компонентов почв. Техногенное и агрогенное химическое загрязнение почв, изменение их естественной кислотности, химического состава и физико-химических свойств; и п. 9. Теоретические и научно-методические вопросы экологического почвоведения. Функции почв в биосфере и жизни человека, в обеспечении экологической безопасности.

Финансовая поддержка работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ FENW-2024-0001, № 075-15-2025-686), гранта Российского научного фонда (проект №21-77-20089-П) и Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета "Приоритет-2030". Аналитические работы выполнены на оборудовании ЦКП «Биоинженерия почв», научно-исследовательской лаборатории «Мониторинга биосферы» и ЦКП «Современная микроскопия» в Южном федеральном университете.

Благодарности. Автор благодарит своего научного руководителя – профессора, доктора биологических наук Татьяну Михайловну Минкину за ценные рекомендации и всестороннюю поддержку при подготовке работы. Особая признательность выражается главному научному сотруднику, кандидату биологических наук Сагларе Сергеевне Манджиевой, а также ведущим научным сотрудникам кандидатам биологических наук Бурачевской Марине Викторовне и Татьяне Владимировне Бауэр.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В обзоре представлена информация о методах синтеза и применении наночастиц CuO и ZnO, дается представление о процессах трансформации ТМ в почве, а также рассматриваются механизмы поступления наночастиц ТМ в корни растений и их фитотоксичность. Рассмотрены факторы и почвенные компоненты, влияющие на трансформацию и биодоступность ТМ. Уделено внимание механизмам поступления наночастиц в корни растений. Приведены примеры фитотоксичности наночастиц ТМ на разные виды растений, рассмотрены изменения в ключевых физиолого-биохимических процессах.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения трансформации и миграции микро- и наночастиц Cu и Zn в системе почва-растения проведен подбор доз загрязнения на основе фитотестирования в чашках Петри. Чернозем обыкновенный карбонатный среднемощный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках (Haplic Chernozem по WRB, 2022; чернозем миграционно-сегрегационный по Классификации почв России, 2004) был отобран с особо охраняемой природной территории «Персиановская заповедная степь». Чернозем обыкновенный (0-20 см) представлен тяжелосуглинистой разновидностью (48% физической глины) и характеризуется среднегумусной степенью гумусированности (гумус 4,5%), невысоким содержанием карбонатов в верхнем горизонте (2,6% CaCO₃ акт.), слабощелочной реакцией почвенной среды (pH_{H2O} - 7,5), ЕКО в основном представлена обменными катионами Ca²⁺ (23,1 см(+)*кг⁻¹) и Mg²⁺ (4,5 см(+)*кг⁻¹). Почва обладает высокой степенью обеспеченности нитратного азота (N-NO₃) – 32,9 мг/кг и подвижного калия (K₂O) – 511 мг/кг, средней степенью обеспеченности аммонийного азота (N-NH₄) – 25,3 мг/кг и низкой степенью обеспеченности фосфора (P₂O₅) – 10,6 мг/кг.

Для определения фитотоксичности чернозема обыкновенного при внесении микро- и наночастиц оксидов меди и цинка проведен модельный опыт с использованием эталонных соединений CuO и ZnO (ЧДА, ГОСТ 16539-79, ГОСТ 10262-73) и коммерческих наночастиц с заявленным размером 30-80 нм (Alfa Aesar, Германия). С помощью трансмиссионного электронного микроскопа Tecnai G2 Spirit BioTweeN (FEI, Нидерланды) исследована форма и размерность частиц оксидов металлов. На ТЭМ-изображениях микроформы оксидов металлов представлены крупными агрегированными конгломератами и массивными кристаллитами субмикронного масштаба до 700 нм с широким распределением, тогда как наночастицы состоят преимущественно из мелких индивидуальных частиц и мелких агрегатов размером до 100 нм с узким распределением (Рисунок 1).

Чернозем обыкновенный был очищен от растительных остатков и просеян через сито с диаметром отверстий 3 мм. В чашки Петри со 100 г почвы вносили оксиды металлов в сухом виде согласно схеме опыта в 3-х кратной повторности: 1) контроль (чистая почва, без внесения); 2) 150 мг/кг; 3) 300 мг/кг; 4) 1000 мг/кг; 5) 2000 мг/кг; 6) 3000 мг/кг. Концентрации приведены в мг Cu или Zn на кг абсолютно сухой почвы. Выбор доз металлов осуществлялся по литературным данным (Shemawar et al., 2021; Joško et al., 2021) и в соответствии с существующим диапазоном варьирования содержания в почвах черноземной зоны на техногенных территориях (Minkina et al., 2018; Linnik et al., 2020). Доза 2000 мг/кг металлов по данным

исследователей является критической для сельскохозяйственных культур (Vishnu et al., 2021; Fedorenko et al., 2021).

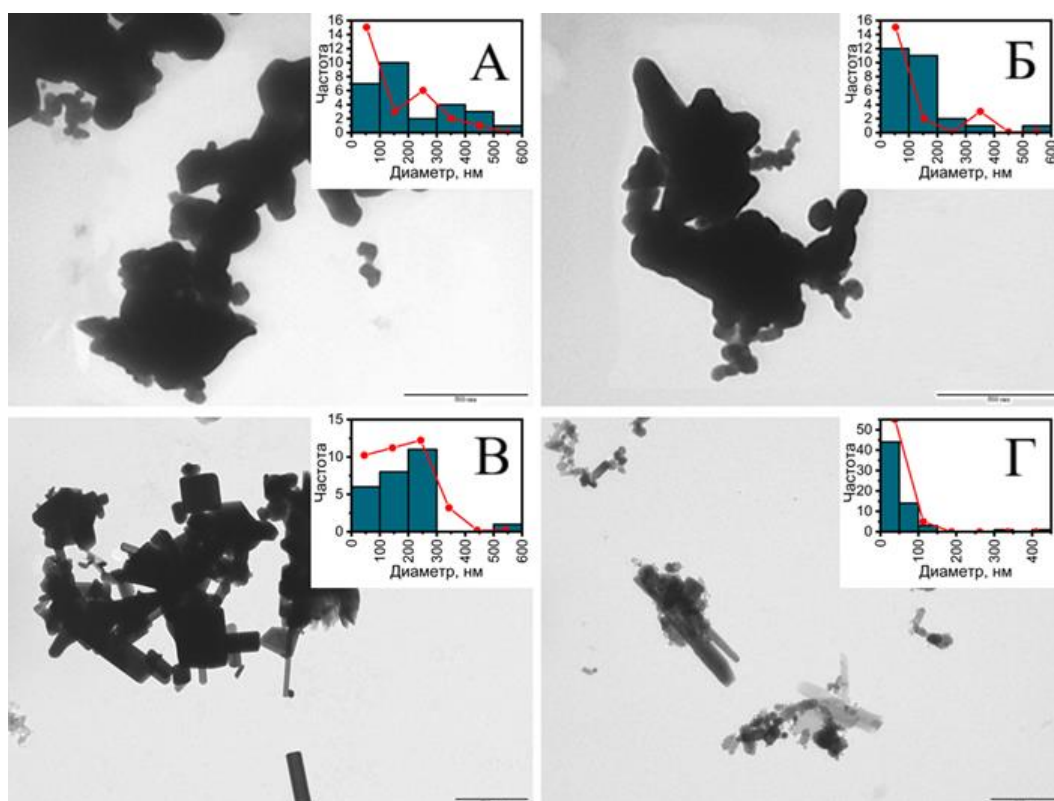


Рисунок 3. ТЭМ-фотографии используемых микро- и наночастиц оксидов металлов: А, В – микроформа CuO и ZnO; Б, Г – наночастица CuO и ZnO

После внесения металлов почву тщательно перемешивали и инкубировали при температуре +23-25°C и поддержании наименьшей полевой влагоемкости (до 60 % от полной полевой влагоемкости) в лабораторных условиях. Спустя 1 месяц высевали тест-культуру яровой ячмень двуриядный (*Hordeum vulgare* L.) сорта Ратник семейства Мятликовые (*Poaceae*) в количестве 10 растений на 1 чашку Петри и выращивали при продолжительности светового дня 16 ч. и влажности почвы 50-65%. Согласно ГОСТ 12038-84 и ГОСТ 10968-88 проводили оценку показателей фитотоксичности чернозема: на 3 сутки измеряли энергию прорастания, а на 7 сутки – всхожесть, длину корней и побегов. Оценка класса токсичности чернозема проводили на основе расчета индекса токсичности фактора (Волкова, 2002).

По результатам фитотестирования для изучения трансформации и миграции микро- и наночастиц CuO и ZnO в системе почва-растения заложен модельный вегетационный опыт в пластиковых контейнерах с 1,5 кг почвы в 3-х кратной повторности. В чернозем вносили сухие порошки оксидов металлов разной дисперсности согласно схеме опыта и тщательно перемешивали с почвой: 1) Контроль (чистая почва); 2) 300 мг/кг микро-CuO; 3) 300 мг/кг нано-CuO; 4) 2000 мг/кг микро-CuO; 5) 2000 мг/кг нано-CuO; 6) 300 мг/кг микро-ZnO; 7) 300 мг/кг нано-ZnO; 8) 2000 мг/кг микро-ZnO; 9) 2000 мг/кг нано-ZnO. Данные дозы позволяют выявить механизмы трансформации и миграции микро- и наночастиц оксидов металлов при проявлении низкой, средней и высокой токсичности чернозема на рост ячменя. Инкубационный период проводили при аналогичных условиях фитотестирования в течение 3-х месяцев. Затем высевали тест-культуру в количестве 40 шт. на горшок. Растения выращивали до фазы выхода в трубку (40 дней).

Валовое содержание Cu и Zn определяли рентген-флуоресцентным методом с использованием спектрометра Спектроскан «МАКС-GV» (Спектрон, Россия) Для выявления роли почвенных компонентов в трансформации микро- и наночастиц ZnO и CuO в черноземе обыкновенном исследован их фракционный состав методом последовательной экстракции BCR (Ure et al., 1993) в модификации (Pueyo et al., 2008). Данный метод позволяет выделить 4 фракции, предположительно связанными с почвенными компонентами, и классифицировать их по биодоступности на 3 категории (Wen et al., 2016): 1 категория самая биодоступная – кислоторастворимая фракция (F1), извлекаемая 0,11 М CH_3COOH ; 2 категория потенциально биодоступная включает восстанавливаемую фракцию (F2), экстрагируемую 0,5 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и окисляемую (F3), выделяемые 8,8 М H_2O_2 и 1 М $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$; 3 категория недоступна и состоит из остаточной фракции (F4), выделяемой 37% HCl и 70% HNO_3 .

Методом параллельного экстрагирования (Минкиной и др., 2008) выделено суммарное содержание подвижных соединений металлов в группу непрочно связанных соединений, удерживаемых на поверхности почвенных частиц органическими и минеральными компонентами почвы в обменном и специфически сорбированном состоянии. Обменные соединения (актуальный запас элементов в почве) экстрагировали 1н $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pH 4,8, комплексные (слабо связанные с органическим веществом) определяли по разнице между 1% $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ в 1н $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 1н $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, а специфически сорбированные (кислоторастворимые формы ТМ, входящих в состав аморфных соединений и карбонатов; потенциальный запас) по разнице между 1н HCl и 1н $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Содержание ТМ в экстрактах образцов почвы определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (ААС) (KVANT 2-AT, Kortec Ltd, Россия) с диапазоном длин волн 324,8 нм при комнатной температуре в научно-исследовательской лаборатории «Мониторинга биосферы» АБиМ ЮФУ.

Для оценки подвижных форм соединений Cu и Zn, потенциально доступных для усвоения растениями, рассчитывали фактор биологической доступности (BF – bioavailability factor), как отношение концентрации непрочно связанных соединений к их валовому содержанию в почве (Burachevskaya et al., 2021).

Методом кислотной экстракции определяли содержание Cu и Zn в корнях и надземных побегах. Предварительно образцы подвергались минерализации методом сухого озоления по ГОСТ 26929-94. Экстракцию ТМ из золы осуществляли 20%-ным раствором HCl с последующим определением методом ААС (Методические указания, 1992-04-10). Для оценки избирательности накопления Cu и Zn ячменем рассчитаны: коэффициент накопления (КН) и акропетальный коэффициент (АК), характеризующие переход элемента из потенциально подвижного почвенного пула в корни и его относительную транслокацию из корней в надземную часть. Величину КН рассчитывали как отношение содержания элемента в корнях к его содержанию непрочно связанных соединений в почве, а АК, как отношение содержания элемента в надземной части растений к его содержанию в корнях (Черникова и др., 2023).

По окончании модельного опыта у ярового ячменя были измерены следующие морфометрические параметры: энергия прорастания, всхожесть, длина корня и высота растений. В качестве биомаркеров окислительного стресса и адаптационного ответа оценивали содержание малонового диальдегида (МДА) по методу Hodges et al., 1999, отражающего повреждение мембран, активность супероксиддисмутазы (СОД) по Flohé and Ötting, 1984, катализирующей дисмутацию супероксидного

анион-радикала ($O_2^{\bullet-}$) до перекиси водорода (H_2O_2) и молекулярного кислорода (O_2), а также активность каталазы (КАТ) по Бах, Опарин, 1947, которая катализирует разложение H_2O_2 на H_2O и O_2 . Для определения активности антиоксидантных ферментов образцы растений гомогенизировали в жидком азоте в экстракционном буфере (0,1 М фосфатного буфера, pH 7,5, содержащий 0,5 мМ ЭДТА и 0,5 мМ фенилметилсульфонилфторид) и центрифугировали при $16000 \times g$ 4 °С. Затем супернатанты переносили в новые пробирки и использовали для анализа ферментативной активности.

Для светооптического и электронно-микроскопического исследования корней и листьев ярового ячменя отбирали высечки из центральной части второго или третьего листа (2х2мм) и средней части корня в зоне корневых волосков (2мм). Все этапы подготовки ткани к морфологическому наблюдению проводили согласно Fedorenko et al., 2018: фиксацию (2,5% $C_5H_8O_2$ на 1М фосфатном буфере с pH 7,4), контрастирование (1% OsO_4 ; 70% спиртовой раствор $C_4H_6O_6U$), обезвоживание (50%, 70%, 96% C_2H_5OH и C_2H_3N) и полимеризацию в эпон EMbed 812 (37°C - 1 сутки, 60°C - 2 суток). Исследовали ткани на светооптическом микроскопе LOMO (Россия) и клетки растений с помощью трансмиссионного электронного микроскопа Tecnai G2 Spirit BioTWEEN (FEI, Нидерланды) на базе ЦКП «Современная микроскопия» ЮФУ. Клеточные фрагменты измеряли с помощью автоматизированной системы анализа микроразрешений Olympus Soft Imaging Solution ITEM.

Математическую обработку экспериментальных данных осуществляли с помощью программ STATISTICA 8 и Sigmaplot 12.5. Достоверность различий между вариантами рассчитывали с использованием критерия Краскела-Уолиса. В качестве апостериорного критерия применен Манна-Уитни.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Фитотоксичность чернозема обыкновенного карбонатного при загрязнении микро-и наночастицами оксидов меди и цинка

Фитотоксичность чернозема обыкновенного карбонатного зависит от степени дисперсности, химического соединения и уровня загрязнения (Черникова и др., 2021). Концентрация 150 мг/кг ТМ в наночастицах способствовала увеличению длины корней ячменя на 7-10% и высоты побегов на 12-15%. Микроформы CuO и ZnO в той же концентрации достоверно не повлияли на рассматриваемые морфометрические показатели (Рисунок 2). При концентрации 1000 мг/кг всхожесть семян снизилась на 14-22 % в вариантах с CuO и на 25-27% в вариантах с ZnO , а энергия прорастания – на 22-30 и 46-48%, соответственно. Достоверных различий между вариантами опыта с различной размерностью частиц ZnO не установлено, тогда как посевные качества ячменя при наночастицах CuO на 8-9% меньше по сравнению с микроформой. С увеличением концентрации до 2000 и 3000 мг/кг снижение всхожести и энергии прорастания более выражено в вариантах с наночастицами. В диапазоне концентраций 300–3000 мг/кг длина корней уменьшалась на 11–68% при микроформе ZnO и на 12–64% при микроформе CuO ; для наночастиц соответствующие диапазоны составляли 13-86% и 15–78%. Внесение 1000 – 3000 мг/кг ТМ, особенно Zn , вне зависимости от размера частиц, оказало ингибирующее действие на энергию прорастания, всхожесть и рост *H. vulgare*.

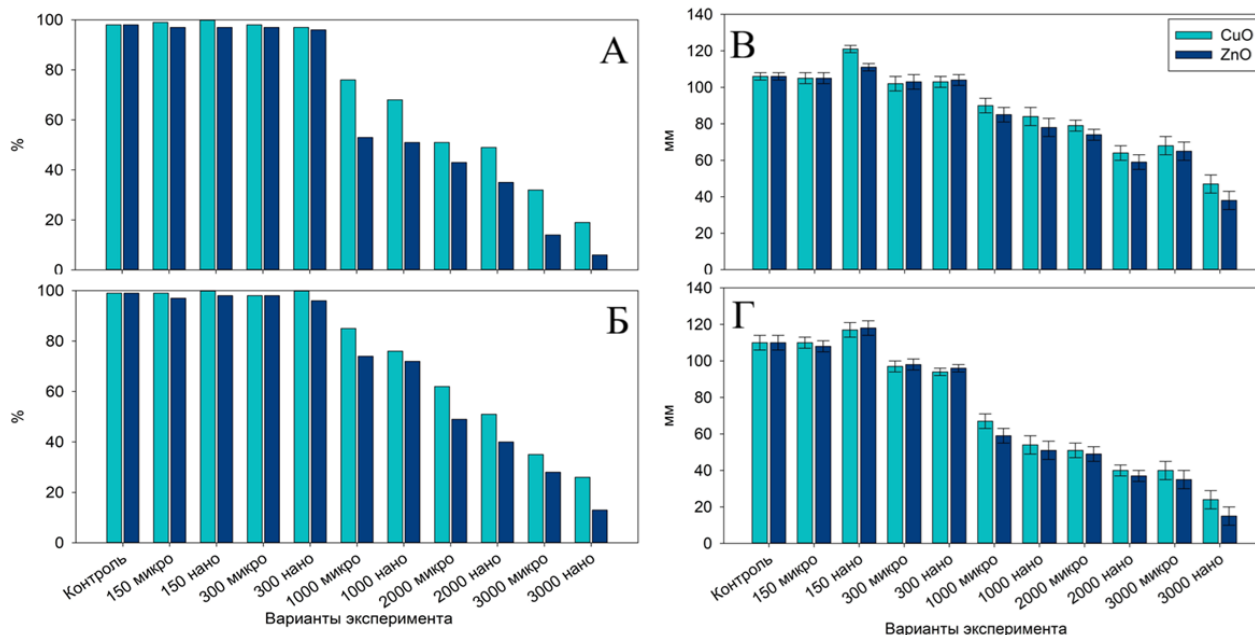


Рисунок 2. Морфометрические параметры *Hordeum vulgare* L. при фитотестировании почвы, загрязненной различными дозами CuO и ZnO в микро- и нанодисперсной формах: А – энергия прорастания, Б – всхожесть, В – высота побегов, Г – длина корней

Чернозем обыкновенный карбонатный при одинаковом уровне загрязнения проявлял большую фитотоксичность на вариантах с наноформами ТМ. Внесение в чернозем обыкновенный 150-300 мг/кг CuO и ZnO в микродисперсной форме не привело к изменению класса токсичности почвы для ярового ячменя и соответствовало V классу (норме) (Рисунок 3). При внесении 150 мг/кг наноформ оксидов металлов наблюдался стимулирующий эффект на рост растений, что соответствует VI классу токсичности (стимуляции), тогда как при концентрации 300 мг/кг CuO и ZnO чернозем обыкновенный проявлял низкую токсичность (IV класс).

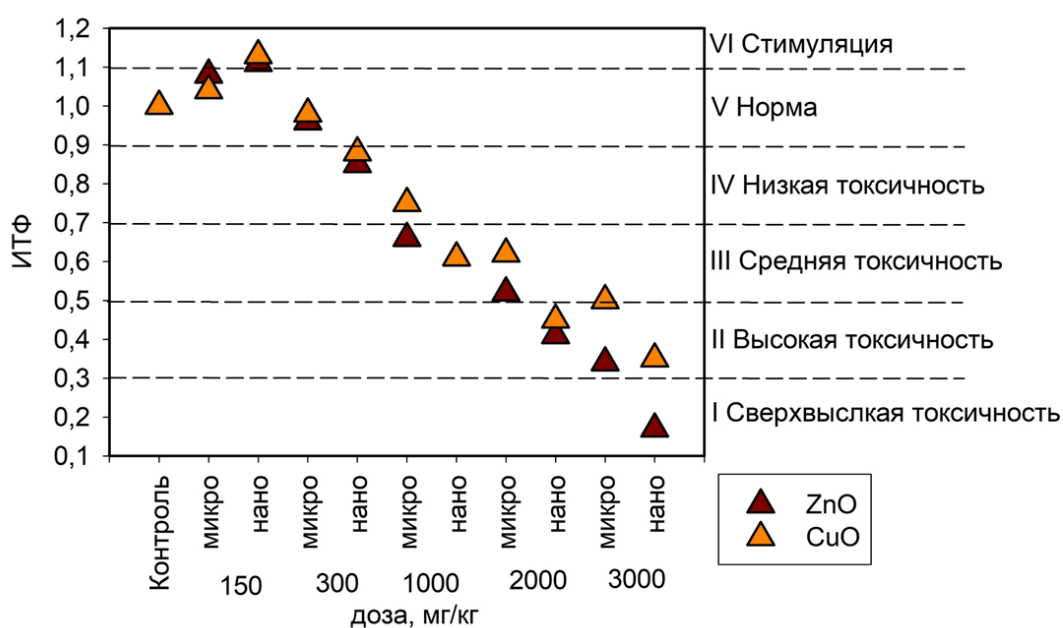


Рисунок 3. Класс токсичности чернозема обыкновенного по результатам расчета индекса токсичности фактора (ИТФ) при разном уровне внесения микро- и наноформ CuO и ZnO

Внесение в почву 1000 – 2000 мг/кг ТМ способствовало ингибированию роста ячменя, тем самым повысив класс токсичности почвы до среднего и высокого, а большие различия между микро- и наночастицами выражены на концентрации 2000 мг/кг металлов. Чернозем обыкновенный при внесении 3000 мг/кг ZnO независимо от размера частиц ZnO обладал более высоким классом токсичности по сравнению с CuO.

Фитотоксичность чернозема обыкновенного определялась прежде всего дозой внесения и дисперсностью частиц; при 3000 мг/кг ZnO проявлял более выраженный токсический эффект, чем CuO. Для проведения вегетационного опыта по изучению трансформации микро- и наночастиц CuO и ZnO в почве были выбраны два уровня (300 мг/кг и 2000 мг/кг) загрязнения чернозема обыкновенного, проявляющего в зависимости от дисперсности частиц низкую, среднюю и высокую фитотоксичность.

3.2 Трансформация микро и наночастиц оксидов меди и цинка в почве

Валовое содержание Cu и Zn в черноземе обыкновенном контрольного варианта составило 39 и 60 мг/кг, что соответствует фоновым значениям и не превышает ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) элементов в близких к нейтральным и нейтральным (суглинистые и глинистые) почвам (132 и 220 мг/кг) (СанПиН 1.2.3685-21). В загрязненных оксидами металлов вариантах опыта (300 и 2000 мг/кг), независимо от степени дисперсности частиц, валовое содержание Cu составило 2,6 и 15,4 ОДК, а Zn – 1,7 и 9,4 ОДК (Таблица 1, 2).

Таблица 1. Валовое содержание и фракционный состав соединений Cu в черноземе обыкновенном при внесении микро- и наночастиц оксида металла, мг/кг (n=3)

Варианты опыта	Валовое содержание	I Фракция	II Фракция	III Фракция	IV Фракция
Контроль	41±2	0,41±0,02	2,05±0,11	2,82±0,15	35,31±2,01
300 микро	340±21	6,8±0,36	23,8±1,33	38,33±1,99	267,66±15,25
300 нано	353±23	24,71±1,31	31,77±1,78	61,71±3,21	234,80±13,38
2000 микро	2031±110	121,86±6,46	182,79±10,24	385,89±20,06	1299,84±74,09
2000 нано	1957±125	313,12±16,60	234,84±13,15	450,11±23,41	958,93±54,66

Таблица 2. Валовое содержание и фракционный состав соединений Zn в черноземе обыкновенном при внесении микро- и наночастиц оксида металла, мг/кг (n=3)

Варианты опыта	Валовое содержание	I Фракция	II Фракция	III Фракция	IV Фракция
Контроль	68±4	2,04±0,11	6,45±0,36	5,40±0,28	54,11±3,08
300 микро	371±24	18,55±0,98	48,23±2,70	37,10±1,93	267,12±15,23
300 нано	365±23	32,85±1,74	62,04±3,47	40,15±2,09	229,95±13,11
2000 микро	2074±117	248,88±13,19	414,8±23,20	248,84±12,94	1161,47±66,20
2000 нано	2110±109	400,91±21,25	464,20±26,03	274,33±14,26	970,60±55,32

Анализ фракционного состава соединений Cu и Zn, а также непрочно связанных форм металлов показал, что внесение микро- и наночастиц оксидов сопровождается изменением механизмов взаимодействия металлов с почвенными компонентами.

Повышение уровня загрязнения приводит к перераспределению Cu и Zn между фракциями различной подвижности, снижению доли остаточной фракции и увеличению содержания подвижных и потенциально подвижных соединений. Несмотря на снижение остаточной фракции Cu до 66% (микро-CuO) и 49% (нано-CuO) от суммы фракций, Zn – до 56% (микро-ZnO) и 46% (нано-ZnO) от суммы фракций, данная фракция остается доминирующей, как и в контрольном варианте (Рисунок 4).

Доля Cu, связанной с органическим веществом, занимает второе место после фракции со слоистыми алюмосиликатами, что обусловлено высокими значениями констант устойчивости этого металла в соединениях с органическими лигандами. Относительное содержание Zn в окисляемой фракции контрольного варианта идентично содержанию Cu, тогда как в условиях загрязнения органическое вещество играет меньшую роль в поглощении Zn, чем Cu. Во фракционном составе соединений Zn в черноземе обыкновенном восстанавливаемая фракция превалирует над окисляемой, тогда как для Cu наблюдается обратная закономерность (Рисунок 4). Доля восстанавливаемой фракции соединений Cu и Zn при концентрации 300 мг/кг увеличивается на 2-4% и 4-8%, а при 2000 мг/кг – на 4-7% и 11-13%, соответственно. Содержание данной фракции выше в 1,1-1,3 раза на вариантах с внесением наноформы оксидов металлов по сравнению с микроформами.

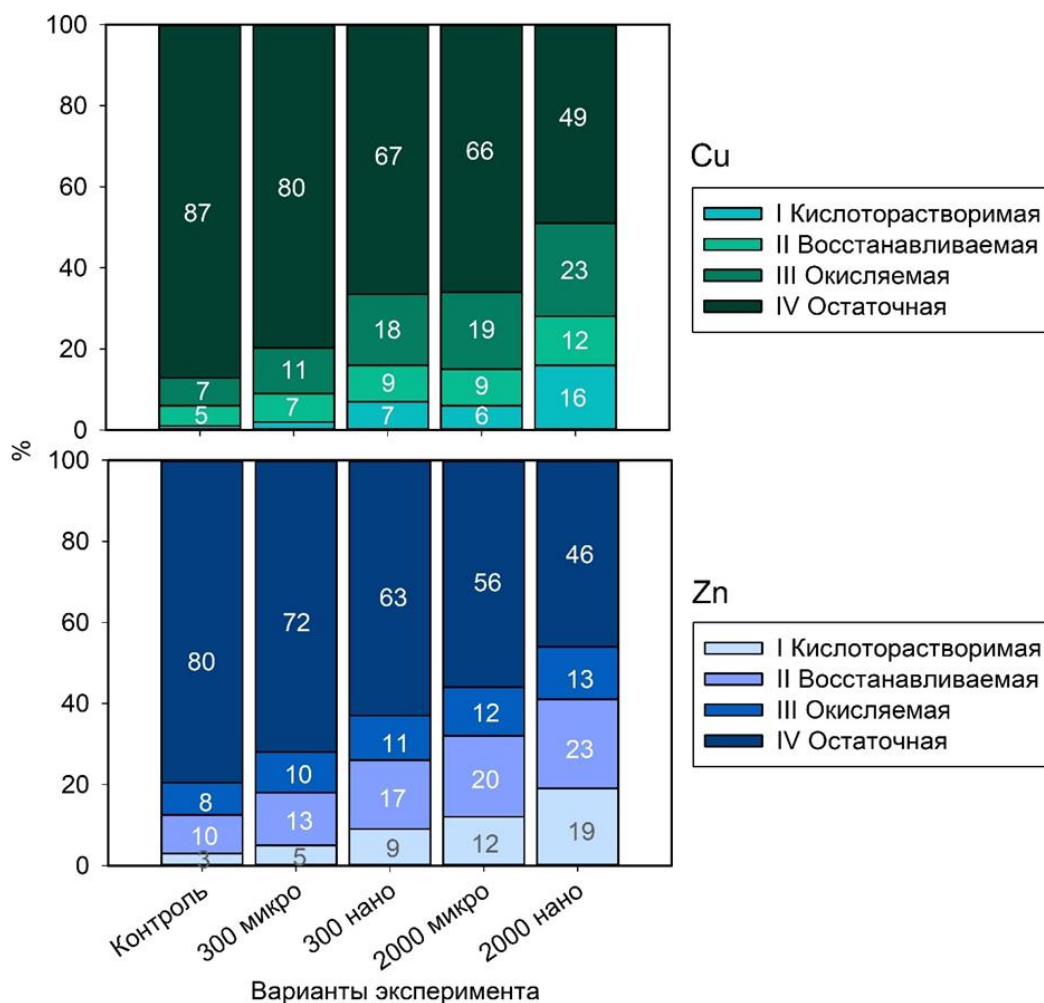


Рисунок 4. Фракционный состав соединений Cu и Zn в черноземе обыкновенном при внесении микро- и наноформ оксидов металлов, % от суммы фракций

С увеличением концентрации Cu и Zn содержание подвижной и потенциально подвижной (обменной и связанной с карбонатами) фракций увеличивается до 7-9% при 300 мг/кг и до 16-19% при 2000 мг/кг. Наиболее заметные различия между микро- и наноформами оксидов металлов, особенно для Cu, проявляются в доли кислоторастворимой фракции (Рисунок 4), что указывает на большую растворимость нанодисперсных форм металлов. Так, содержание подвижной фракции Cu и Zn при внесении наноформ оксидов металлов в концентрации 2000 мг/кг в 1,6 и 1,4 раза выше, чем при внесении микроформ.

Результаты анализа группового состава непрочно связанных соединений свидетельствуют об ослаблении прочности закрепления Cu и Zn почвенными компонентами вследствие перераспределения металлов между фракциями различной подвижности. Полученные значения BF подтверждают увеличение потенциальной биологической доступности Cu и Zn при возрастании уровня загрязнения и уменьшении размера частиц оксидов. Значения BF для Zn во всех вариантах превышают аналогичные показатели для Cu, особенно при внесении наноформ оксидов, что свидетельствует о более высокой потенциальной биологической доступности Zn (Таблица 3, 4).

Таблица 3. Состав и содержание группы непрочно связанных соединений (НС) Cu в почве при внесении металла в микро- и наноформе, мг/кг

Варианты внесения CuO	Обменные	Комплексные	Специфически сорбированные	BF*
Контроль (без внесения)	0,40±0,02	0,32±0,02	1,85±0,08	0,06
300 микро	5,3±0,3	8,7±0,4	21,3±1,0	0,11
2000 микро	90,6±4,4	121,6±5,7	160,7±7,5	0,16
300 нано	11,4±0,6	25,8±1,3	20,1±0,9	0,18
2000 нано	166,4±8,0	246,6±11,6	180,7±8,5	0,30

BF – фактор биологической доступности

Таблица 4. Состав и относительное содержание группы непрочно связанных соединений (НС) Zn в почве при внесении металла в микро- и наноформе, мг/кг

Варианты внесения ZnO	Обменные	Комплексные	Специфически сорбированные	BF*
Контроль (без внесения)	0,76±0,04	1,22 ±0,07	6,4 ±0,4	0,12
300 микро	14,7±1,6	27,8 ±1,6	43,4 ±2,4	0,23
2000 микро	161,8±9,1	222,0±12,9	289,8±15,6	0,32
300 нано	18,3±1,0	43,5±2,5	46,7±2,3	0,30
2000 нано	260,5±14,6	335,7±19,5	362,1±19,9	0,45

BF – фактор биологической доступности

Отмечается очень низкое содержание подвижных форм Cu и Zn на контроле (Таблица 3, 4). Содержание непрочно связанных соединений не превышает 12% от валового содержания металла и представлено в основном специфически сорбированными формами. Как и в случае с Cu, трансформация Zn в загрязненной почве зависит от уровня загрязнения и дисперсности частиц ZnO (Таблица 4). Доля непрочно связанных соединений Cu и Zn от валового содержания металлов в почве на вариантах микроформ оксидов увеличилась на 5–12% и 17–22%, а в вариантах наноформ – на 10–24% и 26–34%, соответственно.

Основную роль в увеличении непрочно связанных соединений Cu сыграли комплексные и обменные соединения металла, особенно при поступлении металла в наноформе (Рисунок 5). При внесении микроформ CuO доля обменных форм в составе непрочно связанных соединений возросла только при концентрации 2000 мг/кг на 8%, доля комплексных форм увеличилась на 12–21%, а доля специфически сорбированных форм снизилась на 13–29%. При внесении наноформ доля комплексных форм металла в группе непрочно связанных соединений становится доминирующей и составляет 42–45%, а на обменные формы приходится 20–28%. В группе непрочно связанных соединений Zn, как и для Cu, изменилось соотношение форм: увеличилась доля обменных на 9–19% и комплексных форм на 17–25%. Несмотря на преимущественное возрастание обменных и комплексных соединений Zn на всех рассматриваемых вариантах доля специфически сорбированных форм преобладает.

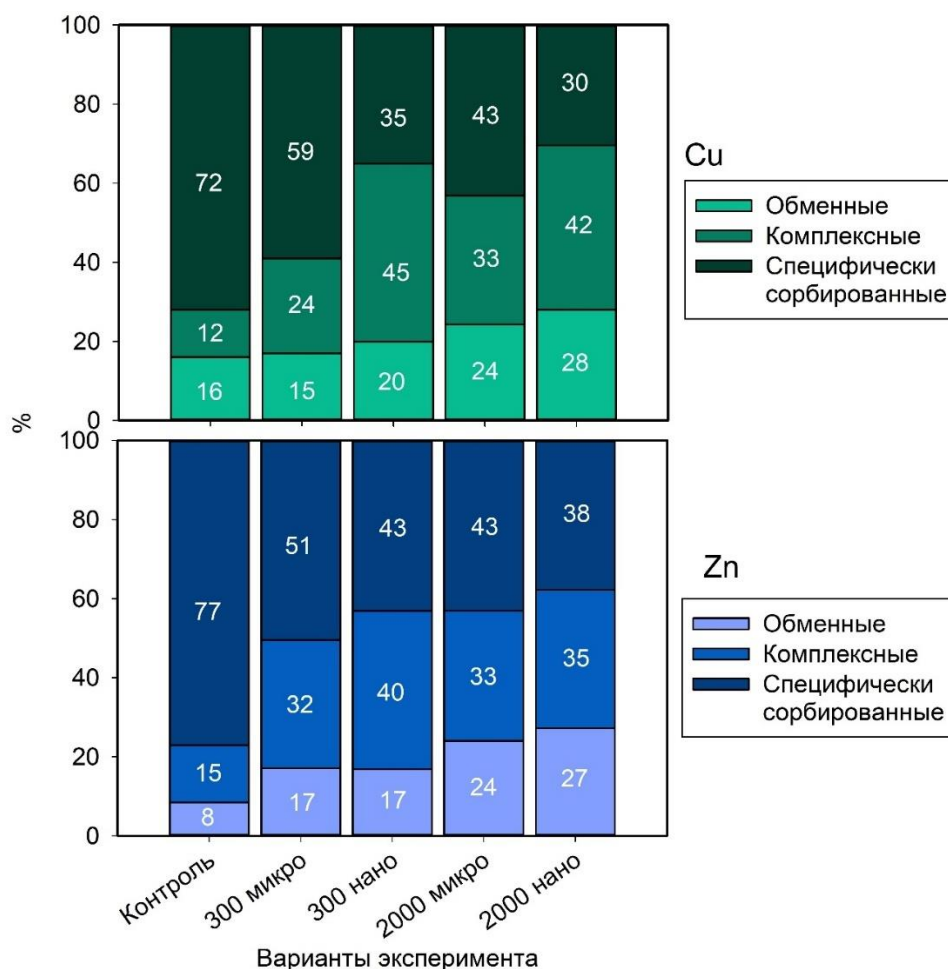


Рисунок 5. Состав и содержание группы непрочно связанных соединений Cu и Zn в черноземе обыкновенном при внесении металла в микро- и наноформе, %

3.3 Миграция меди и цинка в системе почва-растения

Установлено, что внесение оксидов металлов в почву оказывает значительное влияние на накопление Cu и Zn в органах растений (Таблица 5, 6). При повышении дозы внесения поллютантов в почву увеличивается показатель биологической доступности, особенно на вариантах с наночастицами ТМ. При одинаковом уровне загрязнения BF Zn (0,30-0,45) выше, чем Cu (0,18-0,30), что говорит о его большей подвижности.

Большие различия в накоплении металлов в зависимости от формы внесения наблюдались в корнях *H. vulgare*, которые характеризовались большей аккумулярующей способностью по сравнению с надземной частью. При увеличении содержания биодоступных соединений Cu и Zn в черноземе обыкновенном усиливается их относительное удерживание в корнях и ограничение его транслокации в надземную часть. Несмотря на большее накопление металлов в корнях при внесении наночастиц по сравнению с микроформами, в надземной части данная закономерность менее выражена, что подтверждает высокую эффективность барьерной функции корневой системы ярового ячменя.

Таблица 5. Содержание Cu в *Hordeum vulgare* L., коэффициент накопления (КН) и акропетальный коэффициент (АК)

Варианты эксперимента	Содержание Cu, мг/кг		КН	АК
	Подземная часть	Надземная часть		
Контроль	11,8±0,6 ^a	10,1±0,6 ^a	4,72	0,86
300 микро	28,4±1,5 ^b	22,3±1,6 ^b	0,79	0,79
2000 микро	199,5±11,0 ^b	45,2±2,8 ^b	0,54	0,23
300 нано	124,0±16,1 ^г	62,7±2,5 ^г	2,16	0,51
2000 нано	425,2±44,0 ^д	102,9±8,4 ^д	0,72	0,16

Примечание: буквы указывают на значительные различия в накоплении Cu подземной и надземной частей растений, произрастающих при разном уровне и типе загрязнения почвы по результатам критерия Краскела-Уолиса при n=3 и p<0.05

Таблица 6. Содержание Zn в *Hordeum vulgare* L., коэффициент накопления (КН) и акропетальный коэффициент (АК)

Zn	Содержание Zn, мг/кг		КН	АК
	Подземная часть	Надземная часть		
Контроль	19,9±2,3 ^a	17,5±1,6 ^a	2,40	0,88
300 микро	104,5±18,5 ^b	89,4±8,0 ^b	1,22	0,86
2000 микро	550,7±37,6 ^b	186,9±7,9 ^b	0,82	0,34
300 нано	289,2±23,4 ^г	105,8±6,5 ^г	2,67	0,37
2000 нано	934,0±54 ^д	261,3±24,7 ^д	0,97	0,28

Примечание: буквы указывают на значительные различия в накоплении Zn подземной и надземной частей растений, произрастающих при разном уровне и типе загрязнения почвы по результатам критерия Краскела-Уолиса при n=3 и p<0.05

Относительно контроля при концентрации 300 мг/кг содержание Cu увеличилось в корнях и побегах в 2,5 и 2,2 раза для микро-CuO и в 11,3 и 6,2 раза для

нано-CuO; при 2000 мг/кг - в 18,1 и 4,5 раза и в 56,8 и 10,2 раза, соответственно. Содержание Zn в корнях и побегах увеличилось в 5,3 и 5,1 раза для микро-ZnO и в 14,5 и 6,0 раза для нано-ZnO при концентрации 300 мг/кг; а при 2000 мг/кг - в 27,7 и 10,7 раза и в 46,9 и 9,2 раза соответственно. В условиях загрязнения почвы 2000 мг/кг CuO и ZnO значение КН и АК меньше единицы, что отражает проявление барьерных функций корневой частью *H. vulgare* в условиях загрязнения.

3.4 Рост и развитие ярового ячменя при загрязнении почвы микро- и наночастицами оксидов меди и цинка

Степень ингибирования роста *H. vulgare* зависит от концентрации, формы ТМ и органа растений (Рисунок 6). Максимальная токсичность зафиксирована при внесении в почву наночастиц CuO и ZnO в концентрации 2000 мг/кг: относительно контрольных значений отмечено снижение энергии прорастания на 34–39 % и всхожести на 28–33 %, уменьшение длины корней составило 43–46 %, высоты растений – 31–37 %.

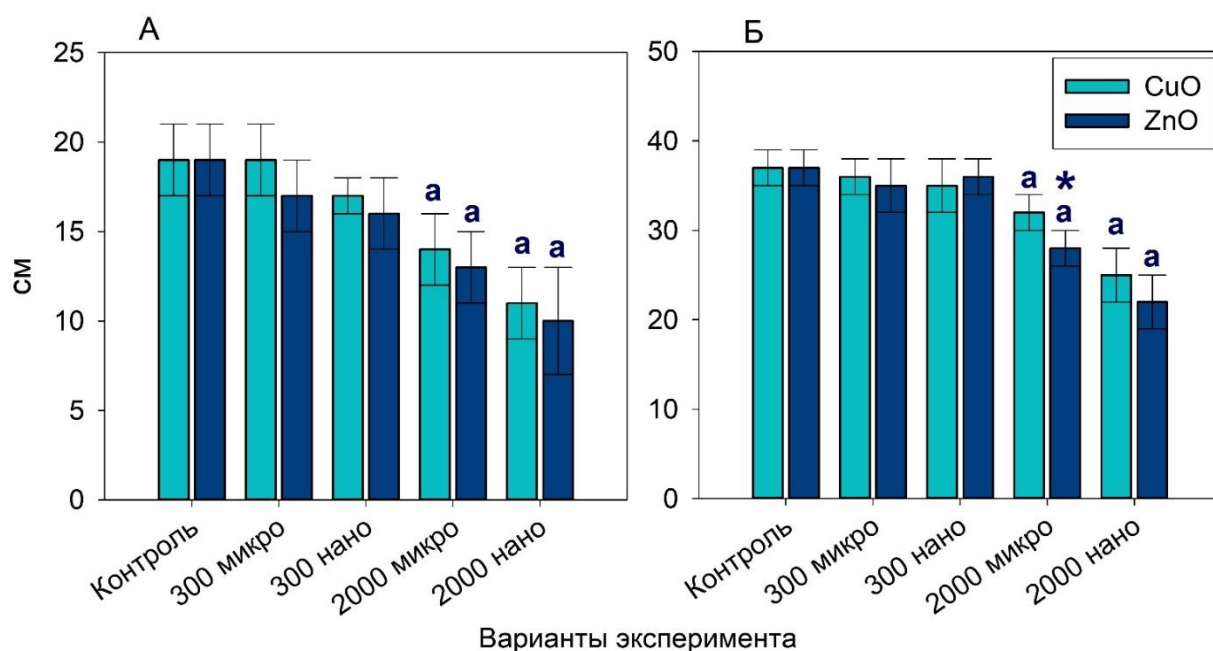


Рисунок 6. Длина корня (А) и высота побега (Б) *Hordeum vulgare* L. при различном уровне и типе загрязнения в условиях модельного вегетационного эксперимента

Примечание: буква «а» указывает на значительные различия между морфометрическими параметрами контроля и загрязненного варианта, «*» – указывает на значительные различия между вариантами с внесением разных металлов в микро- или наночастицах при одинаковом уровне загрязнения по результатам критерия Краскела-Уолиса при $n=3$ и $p<0.05$

Содержание МДА – одного из маркеров перекисного окисления липидов и окислительного стресса, в корнях и побегах ячменя при внесении 300 мг/кг оксидов ТМ разной дисперсности в почву находилось в пределах физиологической нормы и соответствовало контрольному варианту (Рисунок 7). Уровень МДА сильнее увеличивался в корнях, чем в побегах, при этом в корнях в большей степени выражена разница в дисперсности частиц и виде металла. Содержание МДА в корнях ячменя увеличилось в 1,9 и 2,3 раза на вариантах 2000 мг/кг микроформы CuO и ZnO, а в наночастицах – в 2,8 и 2,9 раза.

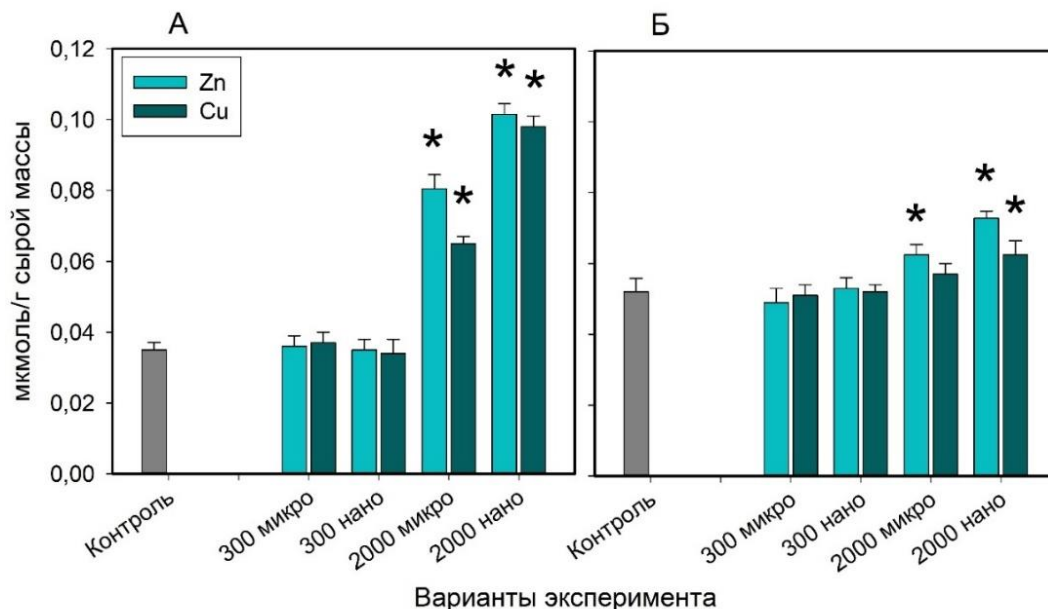


Рисунок 7. Содержание малонового диальдегида (МДА) в корнях и побегах *Hordeum vulgare* L. в условиях загрязнения микро- и наночастицами CuO и ZnO чернозема обыкновенного: А – корень, Б – побег

Примечание: «*» – указывает на значительные различия между контрольным вариантом и вариантами загрязнения по результатам критерия Краскела-Уолиса при $p=3$ и $p<0.05$

Активность антиоксидантных ферментов в корнях и побегах изменялась разнонаправленно. Активность супероксиддисмутазы (СОД) при концентрации 300 мг/кг микро- и наночастиц CuO и ZnO увеличивалась в корнях в 1,3-1,8 раза, а в побегах только при внесении наночастиц металлов в 1,2-1,5 раза (Рисунок 8). Повышение активности СОД в корнях ячменя в 2,3-2,6 раза и побегах в 1,1-1,2 раза на вариантах 2000 мг/кг микроформ ТМ свидетельствует о проявлении адаптивных механизмов к окислительному стрессу. На вариантах наночастиц наблюдалась обратная тенденция: активность СОД снизилась в корнях в 1,4-1,6 раза, а в побегах – в 1,1-1,2 раза, что указывает на нарушение механизмов защиты в результате окислительного стресса.

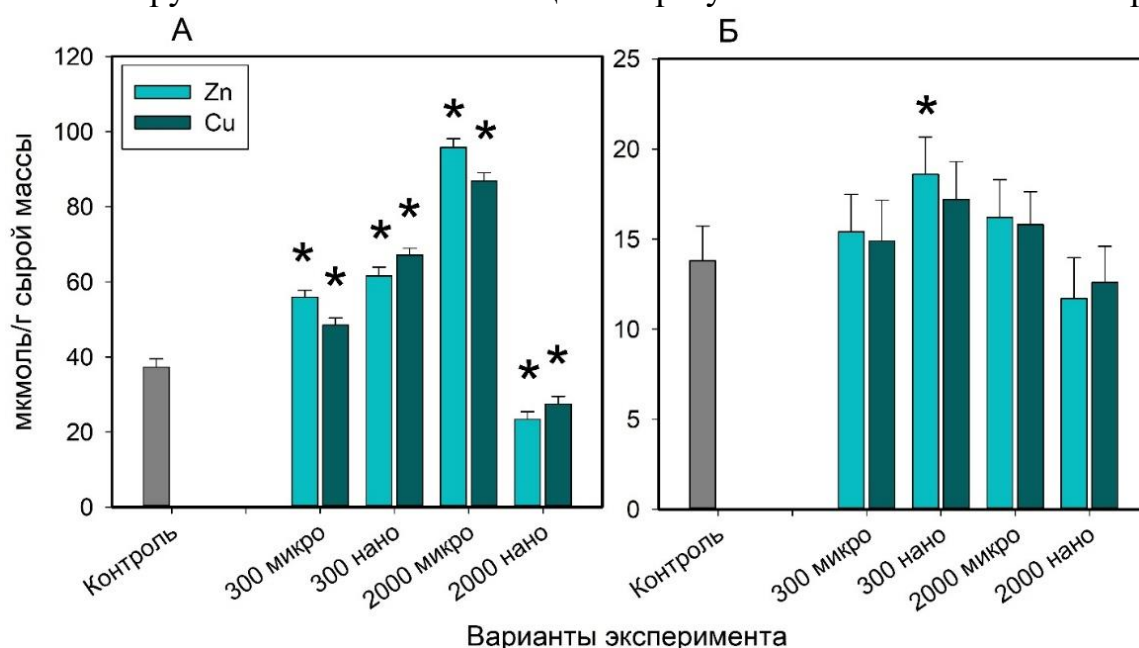


Рисунок 8. Активность супероксиддисмутазы (СОД) в корнях и побегах *Hordeum vulgare* L. в условиях загрязнения микро- и наночастицами CuO и ZnO чернозема обыкновенного: А – корень, Б – побег

Примечание: «*» – указывает на значительные различия между контрольным вариантом и вариантами загрязнения по результатам критерия Краскела-Уолиса при $n=3$ и $p<0.05$

Активность каталазы (КАТ) увеличилась в корнях ячменя в 1,7 раза при 300 мг/кг наноформ ТМ и в 1,9-2,7 раза при 2000 мг/кг микро- и наноформ, а в побегах только на вариантах с большей концентрацией ТМ – в 1,5-2,2 раза (Рисунок 9). Активность КАТ возрастала с ростом концентрации ТМ в почве и степенью дисперсности частиц, тогда как вид металла не оказывал существенного влияния.

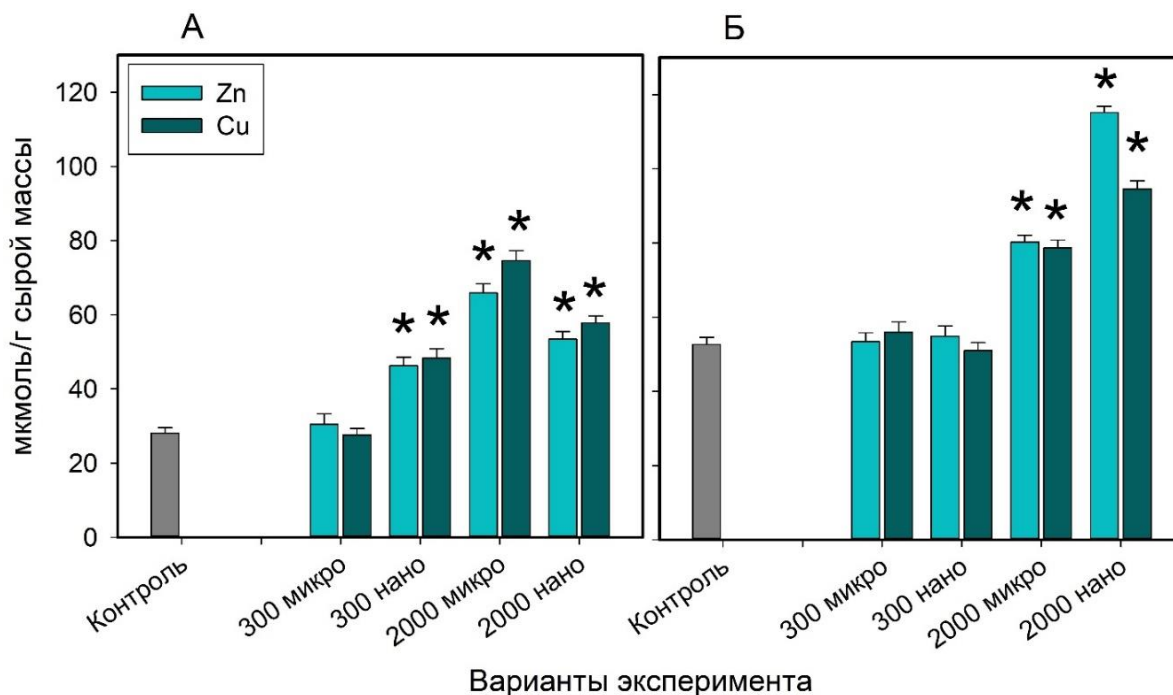


Рисунок 9. Активность каталазы (КАТ) в корнях и побегах *Hordeum vulgare* L. в условиях загрязнения микро- и наноформами CuO и ZnO чернозема обыкновенного: А – корень, Б – побег

Примечание: «*» – указывает на значительные различия между контрольным вариантом и вариантами загрязнения по результатам критерия Краскела-Уолиса при $n=3$ и $p<0.05$

Структурные изменения в тканях корней *H. vulgare* заключались в редуцировании корневых волосков, эпиблемы и корового слоя, уменьшении размера клеток (Рисунок 10). Такие изменения уменьшают поглощение и транспорт воды с питательными элементами из почвы в центральный цилиндр, что косвенно оказывает влияние на рост растений. Zn оказал больший токсический эффект на структуру корней по сравнению с Cu (Таблица 7).

При внесении 2000 мг/кг микро- и наноформ CuO и ZnO в клетках центрального цилиндра наблюдались сходные ультраструктурные изменения независимо от дисперсности частиц и вида металла: клеточные стенки имели нарушения и перфорации в своей ламеллярной структуре, а в некоторых местах и разрушения; основные органеллы были отечными и набухшими; электронноплотное ядро с ядерным хроматином, сконденсированным в плотные глыбки; митохондрии округлой формы с электронноплотным матриксом и набухшими кристами (Рисунок 11). Помимо центральной вакуоли в цитоплазме наблюдались множественные вторичные вакуоли на вариантах с наноформами, а на клеточных стенках и плазмолеммах выявлено образование электронно-плотного осадка.

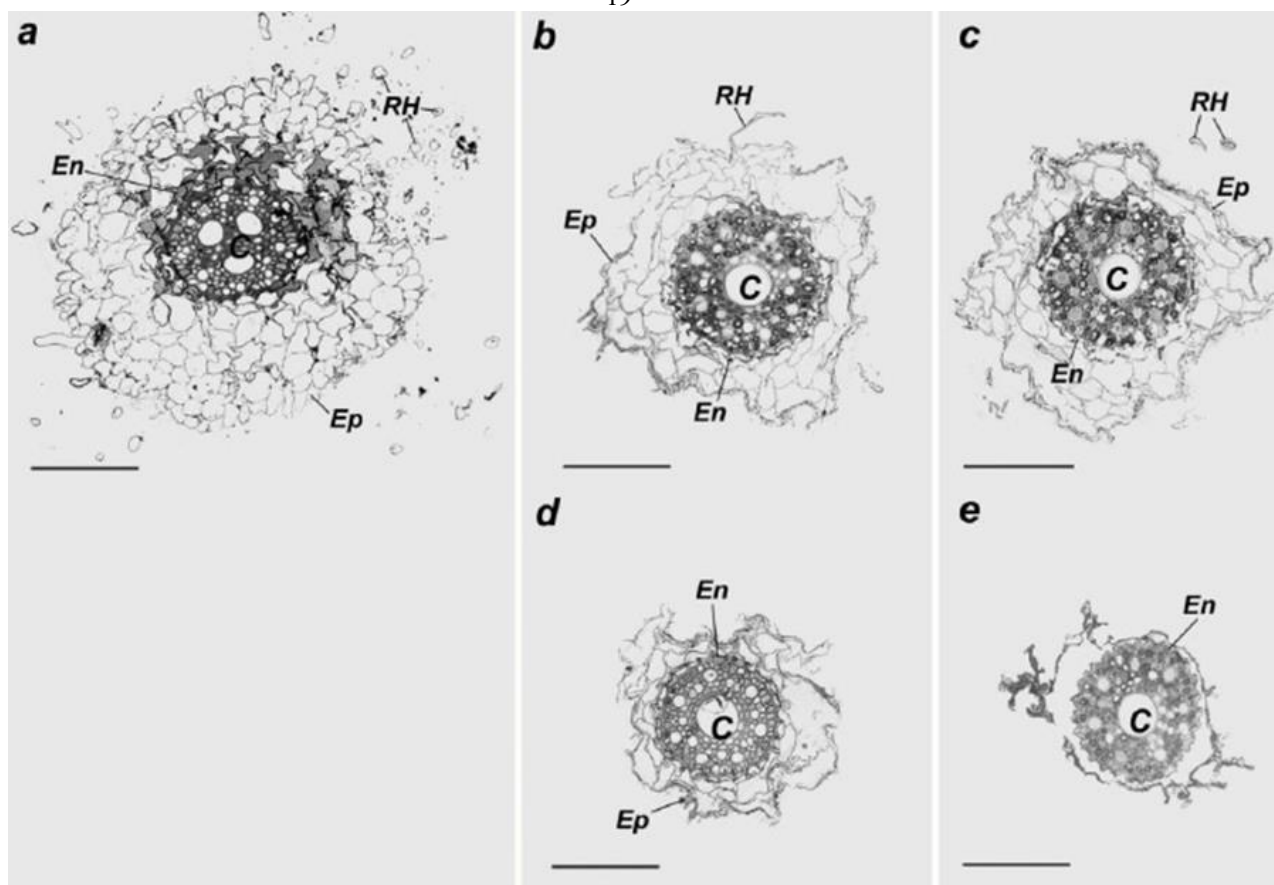


Рисунок 10. Поперечные срезы корней *Hordeum vulgare* L. : а – контроль, б – 2000 мг/кг микро CuO, с – 2000 мг/кг микро ZnO, д – 2000 мг/кг нано CuO, е – 2000 мг/кг нано ZnO. RH – корневые волоски, Ep – эпидермис, En – эндодерма, C – центральный цилиндр. Масштабный отрезок – 100 мкм.

Таблица 7. Цитоморфометрические параметры корня *Hordeum vulgare* L. при внесении в почву CuO и ZnO в микро- и наноформе

Варианты внесения CuO и ZnO, мг/кг	Площадь сечения корня, мкм ²	Площадь сечения ЦЦ, мкм ²	Отношение площади коры к площади ЦЦ	Средний размер клетки коры, мкм ²
Контроль (без внесения)	82472±2154	12900±617	5,1	439±32
2000 микро CuO	49211±1931	15178±552	2,2	337±39
2000 нано CuO	29131±976	10744±527	1,7	207±46
2000 микро ZnO	41832±801	14361±610	1,9	219±53
2000 нано ZnO	21986±804	12583±721	0,8	-

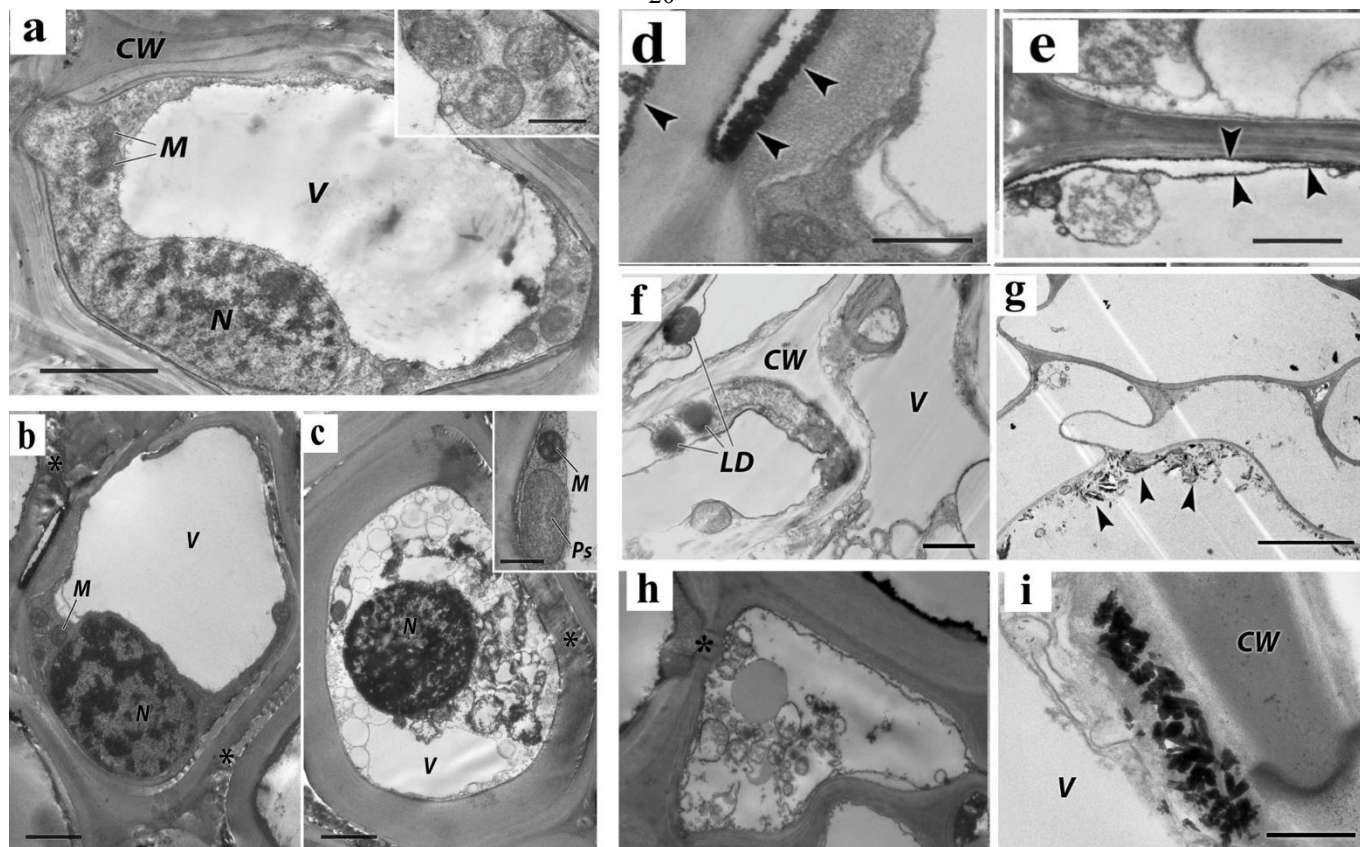


Рисунок 11. Ультраструктура клеток центрального цилиндра корня *Hordeum vulgare* L.: а – контроль; b, f – микроформа CuO и ZnO; c, e, d – наноформа CuO; g, h, i – наноформа ZnO. CW – клеточная стенка; V – вакуоль; М – митохондрия; N – ядро; Ps – пластида; стрелки – электронно-плотный материал; * – участки повреждения клеточной стенки

Структурные изменения в листовых пластинках заключались в преобразовании форм клеток паренхимы (Рисунок 12), увеличении межклеточного пространства, при этом статистически значимых различий цитоморфометрических показателей не установлено. Микро- и наноформы CuO и ZnO вызывали схожие ультраструктурные изменения в клетках хлоренхимы: снижение числа хлоропластов и пластид, уменьшение количества гран и тилакоидов, нарушение организации мембранной системы (Рисунок 13). При этом воздействие наноформ приводит к более выраженной дезорганизации – граны располагаются хаотично, теряется упорядоченность внутренней структуры хлоропластов, в отличие от относительно сохраненной параллельной ориентации тилакоидов при воздействии микроформ. Характерным воздействием наноформ CuO и ZnO стало увеличение числа пластоглобул на фоне сокращения размеров и количества крахмальных зерен, что обусловлено развитием окислительного стресса и нарушением липидного обмена. Также зафиксированы существенные изменения в митохондриальном аппарате (особенно при действии наноформ): снижение количества митохондрий, их набухание, разрушение крист и дезорганизация внутренней мембранной системы, свидетельствующие о глубоких нарушениях клеточного метаболизма.

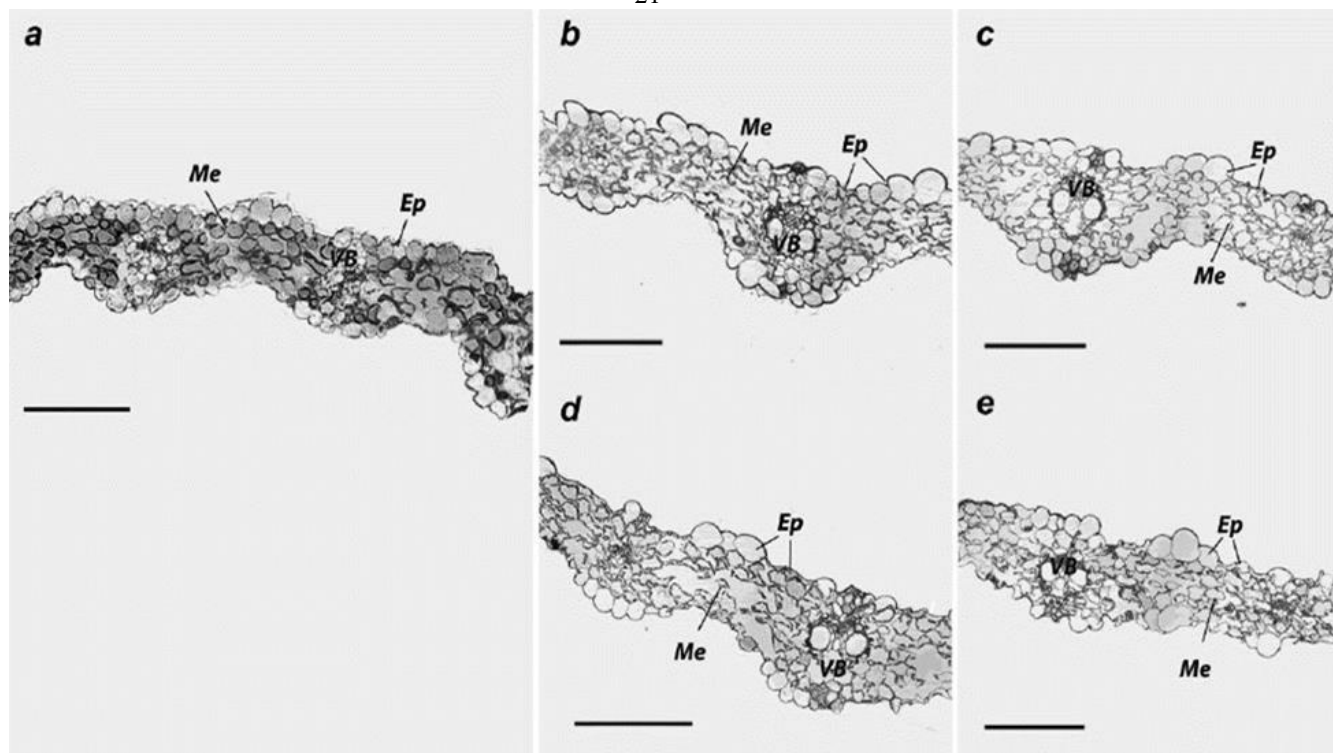


Рисунок 12. Поперечные срезы листовых пластин *Hordeum vulgare* L.: а – контроль, б – 2000 мг/кг микро CuO, с – 2000 мг/кг микро ZnO, д – 2000 мг/кг нано CuO, е – 2000 мг/кг нано ZnO. Ep – эпидермис, Me – мезофилл, VB – проводящий пучок. Масштабный отрезок – 100 мкм

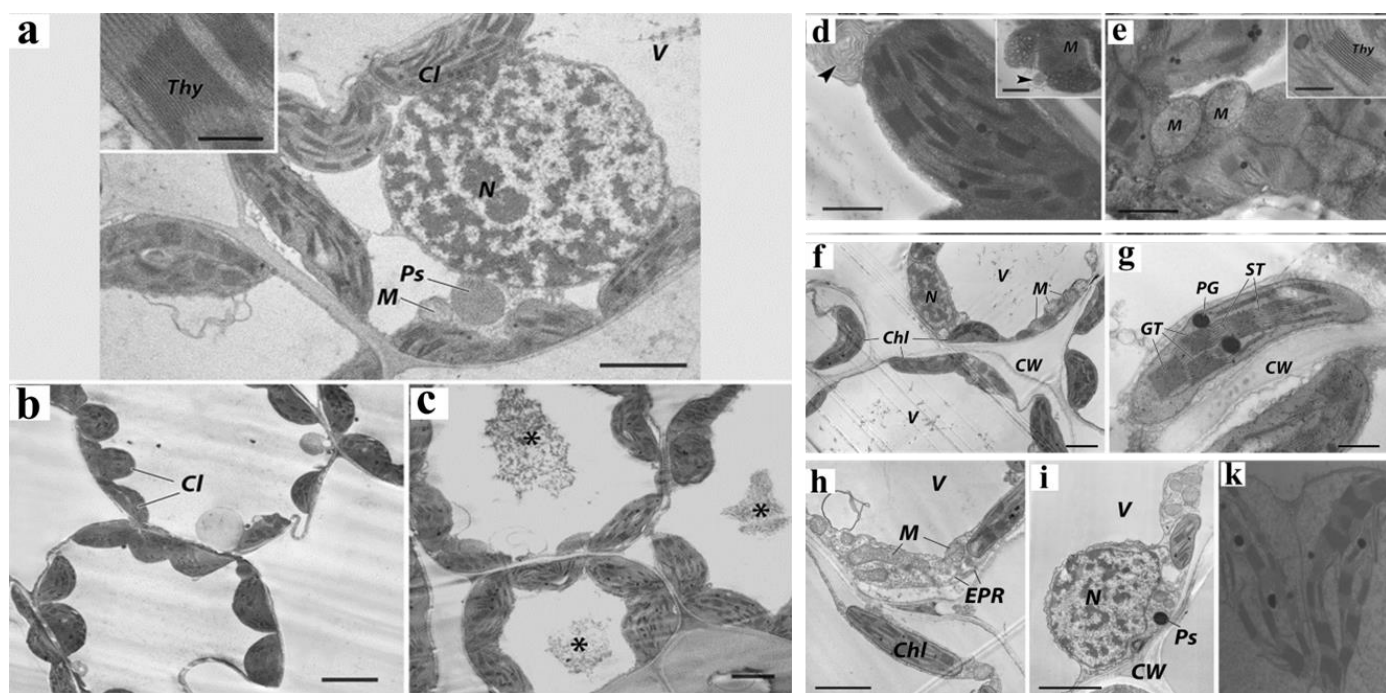


Рисунок 13. Ультраструктура клеток паренхимы листа *Hordeum vulgare* L.: а – контроль; б, д – микроформа CuO; с, е – наноформа CuO.; ф, г – микроформа ZnO; h, i, к – наноформа ZnO. Chl – хлоропласт; V – вакуоль; М – митохондрия; N – ядро; CW – клеточная стенка; Pr – пероксисома; TG – тилакоиды гран; TS – тилакоиды стромы; * – спиралевидные мембранные образования.

ВЫВОДЫ

1. Фитотоксичность чернозема обыкновенного карбонатного при загрязнении микро- и нанодисперсными формами оксидов Cu и Zn определяется химической природой металла, степенью дисперсности частиц и уровнем загрязнения почвы. При внесении 150 мг/кг CuO и ZnO в микроформе достоверного ингибирующего действия на рост *Hordeum vulgare* L. не выявлено, тогда как наноформа ТМ в данной концентрации оказывала стимулирующий эффект. При увеличении внесения металлов до 300 мг/кг почва характеризовалась слабой фитотоксичностью, а при 1000–3000 мг/кг происходило достоверное снижение энергии прорастания, всхожести и роста растений с повышением класса токсичности почвы до среднего и высокого. Наиболее выраженное токсическое действие установлено для нанодисперсной формы ZnO.

2. Выявлены закономерности трансформации микро- и нанодисперсных форм CuO и ZnO в черноземе обыкновенном, заключающиеся в образовании менее прочных соединений ТМ с почвенными компонентами при увеличении дозы внесения и степени дисперсности их соединений. Поступление наноформ оксидов ТМ в почву сопровождалось снижением доли остаточной фракции и увеличением содержания обменных, кислоторастворимых и восстанавливаемых соединений. При концентрации 300 мг/кг металлов доля восстанавливаемой фракции возрастала на 2–4% для Cu и 4–8% для Zn, при концентрации 2000 мг/кг — на 4–7% и 11–13%, соответственно. При этом содержание данной фракции при внесении наноформ ТМ было в 1,3–1,5 раза выше по сравнению с микроформами. Доля кислоторастворимой фракции Zn во всех вариантах опыта превышала на 3–5 % аналогичный показатель для Cu, что свидетельствует о большей потенциальной подвижности соединений Zn.

3. Поступление CuO и ZnO в нанодисперсной форме в черноземе обыкновенный увеличивало содержание группы непрочно связанных соединений Cu в 1,6 раза, а Zn — в 1,4 раза по сравнению с их микродисперсными формами. Для Cu повышение подвижности при внесении наноформы металла связано преимущественно с увеличением доли комплексных соединений в группе непрочно связанных соединений на 30–33%, тогда как при внесении металла в микроформе большую роль сохраняют специфически сорбированные формы (43–59%). Подвижность Zn в основном определяется содержанием специфически сорбированных соединений, несмотря на наибольшее увеличение обменных форм металла с ростом загрязнения.

4. При загрязнении чернозема обыкновенного наноформами CuO и ZnO содержание металлов *H. vulgare* в 1,5–2 раза выше, чем при внесении микродисперсных форм. При этом основная часть Cu и Zn аккумулируется в корнях. При одинаковом уровне загрязнения биодоступность Zn ($BF = 0,12-0,45$) выше, чем Cu ($BF = 0,06-0,30$). При высокой дозе внесения металлов снижение коэффициента накопления и акропетального коэффициента отражает усиление защитных механизмов растений, направленных на ограничение транслокации металлов.

5. Наиболее чувствительным морфофизиологическим уровнем токсического действия микро- и наноформ CuO и ZnO является корневая система ярового ячменя. При дозе 2000 мг/кг наноформы металлов вызывали наибольшее снижение энергии прорастания, всхожести, длины корней и высоты растений; анатомически это проявлялось в редуцировании корневых волосков, эпibleмы и корового слоя, уменьшении размеров клеток и площади паренхимы. Наиболее

выраженные повреждения корневых тканей установлены при внесении наноформы ZnO. Структурные изменения в листовых пластинах *H. vulgare* заключались, главным образом, в преобразовании форм клеток паренхимы, при этом наблюдались тенденции к снижению количества клеток и пластид на вариантах с наноформами CuO и ZnO. Механизм ультраструктурных изменений в клетках корней и листьев был сходным в зависимости от металла и дисперсности частиц, однако различия между микро- и наноформами CuO и ZnO заключались в степени выраженности повреждений.

6. Физиолого-биохимический ответ *H. vulgare* на внесение в чернозем обыкновенный микро- и наноформ CuO и ZnO имел нелинейную зависимость от концентрации, дисперсности частиц и вегетативного органа. Наиболее выраженные изменения отмечены в корневой системе, где содержание МДА при внесении 2000 мг/кг микроформ CuO и ZnO возрастало в 1,9 и 2,3 раза, а при внесении наноформ — соответственно в 2,8 и 2,9 раза относительно контроля. При высокой дозе наноформ рост МДА сочетался со снижением активности СОД, что указывало на развитие окислительного стресса и ограничение компенсаторных возможностей антиоксидантной системы.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных изданиях, входящих в Перечень ВАК

1. Адаптационный потенциал гидрофильных видов растительности к химическому загрязнению почв Таганрогского залива / Н. П. Черникова, Т. М. Минкина, Т. Н. Польшина [и др.] // Живые и биокосные системы. – 2023. – № 44. – DOI 10.18522/2308-9709-2023-44-9. К3.
2. Поступление Zn и Cd из почвы в травянистые растения семейств Астровые (*Asteraceae*) и Мятликовые (*Poaceae*) / В. А. Чаплыгин, Т. В. Бауэр, А. В. Барахов, Н. П. Черникова, С. С. Манджиева, Т. М. Минкина // Живые и биокосные системы. – 2019. – № 29. – DOI 10.18522/2308-9709-2019-29-4. К3.

Статьи в научных изданиях, входящих в Scopus, Web of Science, RSCI

3. Biochar and metal-tolerant bacteria in alleviating ZnO nanoparticles toxicity in barley / V. D. Rajput, N. Chernikova, T. Minkina [et al.] // Environmental Research. – 2023. – Vol. 220. – P. 115243. – DOI 10.1016/j.envres.2023.115243. K1.
4. Effects of bulk forms and nanoparticles of zinc and copper oxides on the abundance, nitrogen cycling and enzymatic activities of microbial communities, morphometric parameters and antioxidant status of *Hordeum vulgare* L / E. P. Pulikova, F. D. Ivanov, I. A. Alliluev, N. P. Chernikova, M. R. Krepakova, A. V. Gorovtsov, T. M. Minkina, T. V. Bauer, V. S. Tsitsuashvili, M. C. Garg, S. Kumar, V. D. Rajput // Environmental Geochemistry and Health. – 2024. – Vol. 46, № 12. – P. 494. – DOI 10.1007/s10653-024-02258-y. K1.
5. Exploring size effects of PbO in soil and plants: from synthesis to ecotoxicity / V. Shuvaeva, M. Kirichkov, D. Nevidomskaya, V. Vlasenko, N. Chernikova, T. Minkina, E. Kravchenko, A. Fedorenko, A. Veligzhanin, R. Svetogorov, E. Khramov // Applied Soil Ecology. – 2026. – Vol. 218. – P. 106676. – DOI 10.1016/j.apsoil.2025.106676. K1.
6. Phytotoxic effects of nano- and bulk-form of CdO on photosynthetic apparatus of *Hordeum vulgare* / K. Azarin, A. Usatov, T. Minkina, N. Duplii, I. Alliluev, A. Fedorenko,

N. Chernikova, R. Rani, S. Mandzhieva, V. D. Rajput // *Flora*. – 2025. – Vol. 332. – P. 152838. – DOI 10.1016/j.flora.2025.152838. K1.

7. Influence of soil pollution on the morphology of roots and leaves of *Verbascum thapsus* L. / V. Chaplygin, N. Chernikova, G. Fedorenko, A. Fedorenko, T. Minkina, D. Nevidomskaya, S. Mandzhieva, K. Ghazaryan, H. Movsesyan, V. Beschtnikov // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2022. – Vol. 44, № 1. – P. 83-98. – DOI: 10.1007/s10653-021-00975-2. K1.

8. The toxic effect of CuO of different dispersion degrees on the structure and ultrastructure of spring barley cells (*Hordeum sativum distichum*) / A. G. Fedorenko, T. M. Minkina, N. P. Chernikova [et al.] // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2021. – Vol. 43, № 4. – P. 1673-1687. – DOI 10.1007/s10653-020-00530-5. K1.

Иные публикации

9. Полиэлементное загрязнение почв в зоне аэротехногенного воздействия Новочеркасской ГРЭС / Е. Ю. Константинова, В. А. Чаплыгин, С. С. Манджиева, Н. П. Черникова, Т. М. Минкина // *Региональные геосистемы*. – 2025. – Т. 49, № 3. – С. 420-433. – DOI 10.52575/2712-7443-2025-49-3-420-433. K2.

10. Integrated Biochemical and Ultrastructural Responses of *Tanacetum vulgare* L. to Multi-Metal Stress / I. Alliluev, N. Chernikova, V. Kazachkova [et al.] // *Plants*. – 2026. – Vol. 15, № 7. – P. 1112. – DOI 10.3390/plants15071112. K1.

11. Effects of zinc oxide nanoparticles on physiological and anatomical indices in spring barley tissues / V. D. Rajput, T. Minkina, A. Fedorenko, N. Chernikova, T. Hassan, S. Mandzhieva, S. Sushkova, V. Lysenko, M. A. Soldatov, M. Burachevskaya // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11, № 7. – P. 1722. – DOI 10.3390/nano11071722. K1.

12. Responses of Spring Barley to Zn- and Cd-Induced Stress: Morphometric Analysis and Cytotoxicity Assay / V. Chaplygin, N. Chernikova, G. Fedorenko [et al.] // *Plants*. – 2022. – Vol. 11, № 23. – P. 3332. – DOI 10.3390/plants11233332. K1.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ААС – атомно-абсорбционная спектрофотометрия

АК – акропетальный коэффициент

КАТ – каталаза

КН – коэффициент накопления

МДА – малоновый диальдегид

НС – непрочно связанные соединения

СОД – супероксиддисмутаза

ТМ – тяжелые металлы

ТЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

BF – фактор биологической доступности