

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*

**ТИМОШЕНКО АЛЕНА НИКОЛАЕВНА**

**ОЦЕНКА ЭКОТОКСИЧНОСТИ НАНОЧАСТИЦ  
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (Cu, Zn, Ni, Fe) ПО БИОЛОГИЧЕСКИМ  
ПОКАЗАТЕЛЯМ СОСТОЯНИЯ ПОЧВ**

*03.02.08 – экология (биологические науки)*

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата биологических наук

Ростов-на-Дону – 2019

Работа выполнена на кафедре экологии и природопользования Академии биологии и биотехнологии имени Д.И.Ивановского  
Южного федерального университета

**Научный руководитель:** доктор сельскохозяйственных наук, профессор **Колесников Сергей Ильич**, Южный федеральный университет, кафедра экологии и природопользования, заведующий

**Официальные оппоненты:** доктор биологических наук, профессор, академик РАН **Шеуджен Асхад Хазретович**, Всероссийский научно-исследовательский институт риса, отдел прецизионных технологий, заведующий

кандидат биологических наук  
**Полиенко Елена Александровна**,  
Федеральный Ростовский аграрный научный центр, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится **24 декабря 2019 г. в 15:00** на заседании диссертационного совета ЮФУ03.01 по биологическим наукам на базе Академии биологии и биотехнологии им. Д.И. Ивановского Южного федерального университета по адресу: 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая 105/42, к. 203.

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 <http://hub.sfedu.ru/diss/>.

Объявление о защите и текст автореферата размещен на официальном сайте Южного федерального университета [www.sfedu.ru](http://www.sfedu.ru) и на сайте Высшей аттестационной комиссии при Минобрнауки России <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Автореферат разослан «\_\_\_» ноября 2019 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. 803а, ученому секретарю диссертационного совета ЮФУ03.01 Акименко Ю.В., а также в формате .pdf на e-mail: [jvakimenko@sfedu.ru](mailto:jvakimenko@sfedu.ru).

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Акименко Юлия Викторовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность исследования.** Одним из актуальных вопросов экологии и охраны природы является исследование последствий загрязнения объектов окружающей среды, в том числе почв, различными химическими веществами. В связи с широким развитием и внедрением нанотехнологий особую остроту приобретают проблемы, связанные с возможным воздействием техногенных наночастиц. Отрасль производства и применения нанопорошков получает все большее развитие и распространение. Средние ежегодные темпы роста отрасли составляют 15%. На рынке нанопорошков чистых металлов по 16,5% выпуска приходится на порошки Ni и Cu. Среди лидеров также Fe, Al, Zn и Ti (Маркетинговое исследование ..., 2009; Future Markets, 2015).

Несмотря на острую актуальность проблемы, многие вопросы, связанные с оценкой опасности наночастиц, остаются нерешенными. Литературные данные, касающиеся загрязнения почв наночастицами немногочисленны и противоречивы. Одни авторы свидетельствуют о безопасности загрязнения окружающей среды наночастицами (Чурилов, 2009; Фомина и др., 2012; Маслоброд и др., 2014; Rizwan et al., 2017; Asadishad et al., 2018), другие указывают на существенные риски (Мамонова, 2011; Дерябина, 2011; Cioffi et al., 2005; Verran et al., 2007; Neal, 2008; Kim et al., 2011, 2013; Dimkpa et al., 2012; Shaw and Hossain, 2013; Ben-Moshe et al., 2013; Shankar, Argueta-Figueroa et al., 2014; Rhim, 2014; Zain et al., 2014; Barrios et al., 2016; Costa et al., 2016; Seku et al., 2018).

**Цель работы** — исследовать экотоксичность наночастиц тяжелых металлов (Cu, Zn, Ni, Fe) по биологическим показателям состояния почв.

**Задачи исследования:**

1. Оценить экотоксичность наночастиц Cu, Zn, Ni по отношению к микроорганизмам, растениям и ферментативной активности почв. Установить закономерности изменения биологических свойств почв при загрязнении наночастицами тяжелых металлов в зависимости от природы элемента, размера

частиц, концентрации, формы химического соединения, срока от момента загрязнения.

2. Сравнить устойчивость к загрязнению наночастицами Cu, Zn, Ni разных типов почв: черноземов обыкновенных, бурых лесных почв и серопесков.

3. Сравнить экотоксичность оксидов Ni и Fe в зависимости от размера частиц и природы химического элемента.

**Основные защищаемые положения:**

1. Загрязнение наночастицами тяжелых металлов (Cu, Zn, Ni) оказывает негативное воздействие на биологические свойства почв. С увеличением концентрации наночастиц металлов снижаются численность микроорганизмов, ферментативная активность, ухудшаются рост и развитие растений. По степени токсичности наночастицы тяжелых металлов образуют следующий ряд:  $\text{Cu} \geq \text{Zn} > \text{Ni}$ . Наибольшая токсичность проявляется на 30 сутки от момента загрязнения.

2. По степени устойчивости к загрязнению наночастицами почвы образуют следующий ряд: черноземы обыкновенные > бурые лесные почвы > серопески. Устойчивость почв обусловлена гранулометрическим составом, реакцией среды и содержанием органического вещества.

3. Загрязнение черноземов обыкновенных наночастицами и частицами более крупного размера оксидов Ni и Fe по-разному сказываются на их свойствах. На микробиологические показатели более сильное влияние оказывают наноформы оксидов Ni и Fe. На ферментативную активность сильнее влияют оксиды Ni и Fe, а не их наночастицы. На показатели фитотоксичности оксиды Ni и Fe и их наноформы оказывают примерно одинаковое влияние.

4. Наночастицы оксидов Ni и Fe оказывают примерно равное влияние на состояние почвы, в то время как частицы более крупного размера оксида Ni более токсичны чем, оксида Fe. То есть, токсичность никеля по сравнению с железом в наноформе проявляется в меньшей степени.

**Научная новизна работы.** Впервые проведена комплексная оценка влияния наночастиц на биологическое состояние почв. Установлены закономерности изменения биологических свойств почв в зависимости от природы загрязняющего вещества, его химической формы и концентрации в почве, размера частиц, продолжительности воздействия. Проведено сравнение влияния тяжелых металлов и их наноформ. Проанализирована устойчивость разных типов почв к загрязнению наночастицами тяжелых металлов.

**Практическая значимость.** Полученные результаты можно использовать для оценки экологического состояния почв и наземных экосистем при загрязнении наночастицами тяжелых металлов, снижения негативных последствий загрязнения, разработке методов биодиагностики, нормировании загрязнения наночастицами, прогнозировании последствий загрязнения, выбора путей санации почв. Исследование соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации. Полученные результаты используются в учебном процессе в Южном федеральном университете.

**Личный вклад автора.** Диссертационные исследования проведены в 2015-2019 гг. Программа исследований, формулировка цели и задач, выбор объектов и методов проведены автором совместно с научным руководителем. Лабораторные модельные эксперименты и анализы выполнены лично автором. Анализ и обобщение полученных результатов проведены автором при участии научного руководителя.

**Апробация диссертации.** Результаты исследования были представлены на Международных научных конференциях: «Экология и биология почв» (Ростов-на-Дону, 2015, 2017), «Ломоносов-2017» (Москва, 2017), «Эволюция и деградация почвенного покрова» (Ставрополь 2017), «Современное состояние черноземов» (Ростов-на-Дону, 2018), научных конференциях: «Актуальные проблемы экологии и природопользования» (Ростов-на-Дону, 2015, 2016), «Экология и природопользование» (Ростов-на-Дону, 2016, 2017, 2018), «Неделя науки. Секция экологии и природопользования» (Ростов-на-Дону,

2015–2018), «Биодиагностика и оценка качества природной среды: подходы, методы, критерии и эталоны сравнения в экотоксикологии» (Москва, 2016), «Современные технологии в изучении биоразнообразия и интродукции растений» (Ростов-на-Дону, 2017), «Техногенные системы и экологический риск» (Обнинск, 2018).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 21 научная работа, из них 2 статьи в журналах, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и Web of Science, 2 статьи в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий ЮФУ. Доля участия автора в публикациях составляет 85%.

**Структура и объем диссертации.** Объем диссертационной работы 119 страниц. Диссертация состоит из введения, восьми глав, выводов, списка литературы. Работа содержит 25 таблиц, 68 рисунков. Список литературы включает 176 источника, из них 94 на иностранных языках.

**Финансовая поддержка исследования.** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (6.345.2014/К; 5.5735.2017/8.9) и Президента РФ (НШ-9072.2016.11, НШ-3464.2018.11).

**Благодарности.** Автор благодарит своего научного руководителя, заведующего кафедрой экологии и природопользования, д.с.-х.н., профессора С.И. Колесникова за оказанную помощь и поддержку при написании работы, д.г.н., профессора К.Ш. Казеева за рекомендации по написанию диссертации, д.б.н., профессора Т.В. Денисову за консультации по использованию методов математической статистики, всех сотрудников кафедры экологии и природопользования Южного федерального университета.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### ГЛАВА 1. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НАНОЧАСТИЦАМИ

В главе представлен обзор отечественной и зарубежной литературы по теме исследования: дана общая характеристика наночастиц, описаны возможные источники поступления наночастиц в окружающую среду, рассмотрено возможное экотоксическое воздействие наночастиц на свойства почвы и живые организмы.

### ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись почвы Юга России, значительно различающиеся свойствами, определяющими устойчивость к загрязнению тяжелыми металлами: чернозем обыкновенный (Ботанический сад ЮФУ, г. Ростов-на-Дону,  $47^{\circ}14'17.54''$  с.ш.,  $39^{\circ}38'33.22''$  в.д.), серопески — чернозем обыкновенный супесчаный (Ростовская область, Усть-Донецкий р-н, ст. Верхнекундрюченская,  $47^{\circ}46.015'$  с.ш.,  $40^{\circ}51.700'$  в.д.), бурая лесная кислая почва (Республика Адыгея, Майкопский район, п. Никель,  $44^{\circ}10.649'$  с.ш.,  $40^{\circ}9.469'$  в.д.). Почва была отобрана из верхнего слоя 0-20 см.

Чернозем обыкновенный характеризуется тяжелосуглинистым гранулометрическим составом, средним содержанием органического вещества — 3,7 %, нейтральной реакцией среды  $\text{pH} = 7,8$ . Серопески отличаются легким гранулометрическим составом, низким содержанием органического вещества — 2,3%, нейтральным  $\text{pH}$  — 6,8. Бурые лесные почвы характеризуются тяжелосуглинистым гранулометрическим составом, низким содержанием гумуса — 1,8 % и кислой реакцией среды — 5,8.

Была выполнена серия модельных экспериментов по исследованию влияния наночастиц Cu, Ni и Zn на биологические свойства чернозема обыкновенного, серопесков и бурой лесной почвы, и оксидов Ni и Fe и ихnanoформ на биологические свойства чернозема обыкновенного. Вещества вносили в почву в следующих дозах: 100, 1000, 10000 мг/кг.

Почву инкубировали в вегетационных сосудах в трехкратной повторности при температуре 20–22°C, весовой влажности почвы 25 % и плотности почвы 1,2 г/см<sup>3</sup>.

**Модельный эксперимент № 1.** Загрязнение чернозема обыкновенного наночастицами Cu, Ni и Zn. Срок экспозиции 10, 30 и 90 суток.

**Модельный эксперимент № 2.** Загрязнение серопесков наночастицами Cu, Ni и Zn. Срок экспозиции 10 суток.

**Модельный эксперимент № 3.** Загрязнение бурой лесной почвы наночастицами Cu, Ni и Zn. Срок экспозиции 10 суток.

**Модельный эксперимент № 4.** Загрязнение чернозема обыкновенного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO и их наноформами. Срок экспозиции 10 суток.

По истечению указанного срока, весь объем почвы вынимали из сосуда, перемешивали и отбирали пробы для определения биологических свойств почв.

При проведении лабораторно-аналитических исследований руководствовались общепринятыми в экологии и почвоведении методами (Методы почвенной микробиологии и биохимии, 1991; Казеев и др., 2012).

Исследование биологических параметров почв включало определение общей численности бактерий, обилия бактерий рода *Azotobacter*, активности каталазы и дегидрогеназ, всхожести и длины корней редиса.

Численность бактерий определяли методом прямой люминесцентной микроскопии по Звягинцеву и Кожевину (Методы..., 1991). Активность каталазы учитывали по методу А. Ш. Галстяна (1978), дегидрогеназ — по методике Галстяна в модификации Хазиева (1990). Обилие бактерий рода *Azotobacter* измеряли методом комочеков обрастаания на среде Эшби (Методы почвенной микробиологии и биохимии, 1991). О фитотоксичности почв судили по всхожести семян редиса (сорт Жара) и интенсивности начального роста проростков — длине корней (Бабьева, Зенова, 2004).

На основе вышеперечисленных биологических параметров определяли интегральный показатель биологического состояния (ИПБС) почв: среднее

значение шести показателей в каждом варианте опыта по отношению к контролю.

В качестве проверки достоверности полученных данных был выполнен дисперсионный анализ с вычислением наименьшей существенной разности (НСР), а также корреляционный анализ.

### **ГЛАВА 3. ИЗМЕНЕНИЕ ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧЕРНОЗЕМА ОБЫКНОВЕННОГО ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ, ЦИНКА И НИКЕЛЯ**

В главе 3 представлены результаты исследования влияния наночастиц Cu, Ni, Zn на биологические свойства чернозема обыкновенного. В таблицах 1 -3 приведены данные по влиянию наночастиц Cu, Zn и Ni на биологические показатели чернозема обыкновенного через 10, 30 и 90 суток после загрязнения. Результаты исследования показали, что загрязнение чернозема обыкновенного наночастицами Cu, Zn и Ni приводит к уменьшению общей численности бактерий, обилия бактерий рода *Azotobacter*, активности каталазы и дегидрогеназ, всхожести и длины корней семян редиса. Как правило, наблюдалось достоверное снижение всех исследованных биологических показателей. Наночастицы Cu и Zn проявили большую экотоксичность, чем наночастицы Ni.

Динамика изменения биологических показателей была разнонаправлена. Если судить по интегральному показателю биологического состояния почвы, то наибольшая токсичность наночастиц Cu, Zn, Ni наблюдалась на 30 сутки от момента загрязнения.

Влияние загрязнения наночастицами меди на биологические показатели  
чернозема обыкновенного, % от контроля

Срок компостирования	Содержание металла в почве				
	Контроль	100 мг/кг	1000 мг/кг	10000 мг/кг	HCP <sub>0,05</sub>
Общая численность бактерий					
10 дней	100	55	26	21	6
30 дней	100	46	25	13	5
90 дней	100	40	19	13	5
HCP <sub>0,05</sub>		6	4	3	
Обилие бактерий рода <i>Azotobacter</i>					
10 дней	100	95	65	0	7
30 дней	100	90	55	0	7
90 дней	100	70	60	0	6
HCP <sub>0,05</sub>		7	5	0	
Активность каталазы					
10 дней	100	73	66	58	6
30 дней	100	63	59	43	6
90 дней	100	66	64	50	6
HCP <sub>0,05</sub>		4	4	4	
Активность дегидрогеназ					
10 дней	100	38	35	23	4
30 дней	100	66	53	39	6
90 дней	100	102	88	43	7
HCP <sub>0,05</sub>		4	4	2	
Всходесть редиса					
10 дней	100	62	62	51	10
30 дней	100	58	53	45	10
90 дней	100	83	80	63	12
HCP <sub>0,05</sub>		12	12	10	
Длина корней редиса					
10 дней	100	72	58	15	7
30 дней	100	44	41	23	6
90 дней	100	58	56	29	7
HCP <sub>0,05</sub>		8	9	4	
Интегральный показатель биологического состояния (ИПБС) почвы					
10 дней	100	66	53	28	
30 дней	100	61	48	27	
90 дней	100	70	61	32	

Влияние загрязнения наночастицами цинка на биологические показатели  
чернозема обыкновенного, % от контроля

Срок компостирования	Содержание металла в почве				
	Контроль	100 мг/кг	1000 мг/кг	10000 мг/кг	HCP <sub>0,05</sub>
Общая численность бактерий					
10 дней	100	52	23	13	5
30 дней	100	56	18	12	5
90 дней	100	58	26	9	5
HCP <sub>0,05</sub>		7	4	2	
Обилие бактерий рода <i>Azotobacter</i>					
10 дней	100	90	80	0	12
30 дней	100	85	55	0	11
90 дней	100	85	80	0	12
HCP <sub>0,05</sub>		16	13	0	
Активность каталазы					
10 дней	100	79	65	40	6
30 дней	100	77	67	29	6
90 дней	100	72	60	28	6
HCP <sub>0,05</sub>		5	5	2	
Активность дегидрогеназ					
10 дней	100	95	60	57	7
30 дней	100	61	42	44	5
90 дней	100	105	96	78	8
HCP <sub>0,05</sub>		6	4	4	
Всходесть редиса					
10 дней	100	62	44	33	11
30 дней	100	60	43	35	11
90 дней	100	75	68	65	14
HCP <sub>0,05</sub>		12	9	8	
Длина корней редиса					
10 дней	100	53	23	25	6
30 дней	100	62	33	31	6
90 дней	100	80	28	25	7
HCP <sub>0,05</sub>		9	5	5	
Интегральный показатель биологического состояния (ИПБС) почвы					
10 дней	100	72	49	28	
30 дней	100	67	43	25	
90 дней	100	79	60	34	

Влияние загрязнения наночастицами никеля на биологические показатели  
чернозема обыкновенного, % от контроля

Срок компостирования	Содержание металла в почве				
	Контроль	100 мг/кг	1000 мг/кг	10000 мг/кг	HCP <sub>0,05</sub>
Общая численность бактерий					
10 дней	100	81	62	58	9
30 дней	100	50	44	39	7
90 дней	100	53	42	29	6
HCP <sub>0,05</sub>		8	8	8	
Обилие бактерий рода <i>Azotobacter</i>					
10 дней	100	95	85	60	15
30 дней	100	95	95	55	16
90 дней	100	95	90	80	17
HCP <sub>0,05</sub>		18	17	12	
Активность каталазы					
10 дней	100	84	75	60	100
30 дней	100	78	71	65	100
90 дней	100	79	67	42	100
HCP <sub>0,05</sub>		5	5	4	
Активность дегидрогеназ					
10 дней	100	95	83	74	8
30 дней	100	80	56	33	6
90 дней	100	88	77	43	7
HCP <sub>0,05</sub>		6	5	3	
Всхожесть редиса					
10 дней	100	72	59	62	13
30 дней	100	65	48	33	11
90 дней	100	88	78	68	15
HCP <sub>0,05</sub>		14	11	10	
Длина корней редиса					
10 дней	100	64	34	32	7
30 дней	100	61	31	13	6
90 дней	100	49	40	22	6
HCP <sub>0,05</sub>		8	6	4	
Интегральный показатель биологического состояния (ИПБС) почвы					
10 дней	100	82	66	58	
30 дней	100	72	57	39	
90 дней	100	75	66	47	

## ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ, ЦИНКА И МЕДИ НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧЕРНОЗЕМА СУПЕСЧАНОГО (СЕРОПЕСКОВ)

В данной главе представлены результаты исследования влияния наночастиц Ni, Zn и Cu на биологические свойства серопесков. Полученные данные представлены в таблице 4.

Таблица 4

Влияние загрязнения наночастицами никеля, цинка и меди на биологические показатели серопесков, % от контроля

Элемент	Содержание металла в почве				
	Контроль	100 мг/кг	1000 мг/кг	10000 мг/кг	HCP <sub>0,05</sub>
Общая численность бактерий					
Ni	100	48	20	28	6
Zn	100	39	27	15	5
Cu	100	49	10	25	5
Обилие бактерий рода <i>Azotobacter</i>					
Ni	100	82	77	54	14
Zn	100	87	67	0	11
Cu	100	77	51	0	10
Активность каталазы					
Ni	100	93	90	83	8
Zn	100	88	75	63	7
Cu	100	85	73	70	7
Активность дегидрогеназ					
Ni	100	91	70	56	7
Zn	100	74	72	46	6
Cu	100	56	46	41	5
Всходжестъ редиса					
Ni	100	55	45	45	11
Zn	100	40	35	20	9
Cu	100	30	25	15	8
Длина корней редиса					
Ni	100	54	29	15	8
Zn	100	24	34	20	8
Cu	100	15	24	15	7
Интегральный показатель биологического состояния (ИПБС) почвы					
Ni	100	66	51	48	
Zn	100	57	49	27	
Cu	100	48	38	28	

В результате загрязнения серопесков наночастицами меди, цинка и никеля происходит ухудшение их биологических свойств: снижаются общая

численность бактерий, обилие бактерий рода *Azotobacter*, активность каталазы, активность дегидрогеназ, всхожесть семян и длина корней редиса. Наночастицы Cu и Zn проявили большую экотоксичность, чем наночастицы Ni.

В наибольшей степени ухудшаются микробиологические и фитотоксические свойства серопесков, а ферментативная активность менее чувствительна к загрязнению наночастицами меди, цинка и никеля.

## ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ, НИКЕЛЯ И ЦИНКА НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУРОЙ ЛЕСНОЙ ПОЧВЫ

В ходе исследования было установлено, что загрязнение бурой лесной почвы наночастицами Cu, Zn и Ni приводит к ухудшению ее биологического состояния (табл. 5).

Таблица 5

Влияние загрязнения наночастицами никеля, цинка и меди на биологические показатели бурой лесной почвы, % от контроля

Элемент	Содержание металла в почве				
	Контроль	100 мг/кг	1000 мг/кг	10000 мг/кг	HCP <sub>0,05</sub>
Общая численность бактерий					
Ni	100	61	53	43	7
Zn	100	44	23	11	5
Cu	100	52	26	19	6
Обилие бактерий рода <i>Azotobacter</i>					
Ni	100	82	77	54	14
Zn	100	87	67	0	11
Cu	100	77	51	0	10
Активность каталазы					
Ni	100	79	70	52	6
Zn	100	76	61	36	6
Cu	100	67	58	48	6
Активность дегидрогеназ					
Ni	100	94	77	72	7
Zn	100	92	55	51	6
Cu	100	35	33	20	4
Всхожесть редиса					
Ni	100	63	53	47	12
Zn	100	53	37	26	10
Cu	100	58	47	37	11

Длина корней редиса					
Ni	100	60	34	25	6
Zn	100	38	26	23	5
Cu	100	45	38	15	6
Интегральный показатель биологического состояния (ИПБС) почвы					
Ni	100	74	61	49	
Zn	100	65	45	25	
Cu	100	56	42	23	

По степени негативного влияния нанопорошков на биологические свойства бурой лесной кислой почвы исследованные металлы образовали следующую последовательность: Cu  $\geq$  Zn  $>$  Ni. Наблюдалась прямая зависимость ухудшения биологических свойств почвы от концентрации наночастиц тяжелых металлов. Стимулирующего влияния наночастиц меди, цинка и никеля не выявлено, что не редко наблюдается при загрязнении почв тяжелыми металлами. В наибольшей степени ухудшаются микробиологические и фитотоксические свойства бурой лесной кислой почвы, а ферментативная активность менее чувствительна к загрязнению наночастицами меди, цинка и никеля.

## **ГЛАВА 6. СРАВНЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ЧЕРНОЗЕМА ОБЫКНОВЕННОГО, СЕРОПЕСКОВ И БУРОЙ ЛЕСНОЙ ПОЧВЫ К ЗАГРЯЗНЕНИЮ НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ, ЦИНКА И МЕДИ**

Для сравнения степени устойчивости чернозема обыкновенного, серопесков и бурой лесной почвы к загрязнению наночастицами никеля, цинка и меди было проанализировано изменения биологических показателей почв (обилие бактерий рода *Azotobacter*, активность каталазы и дегидрогеназ, всхожесть и длина корней редиса) через 10 суток после загрязнения. Устойчивость почв к загрязнению исследуемыми веществами определяли по расчету ИПБС (рис. 1-3).

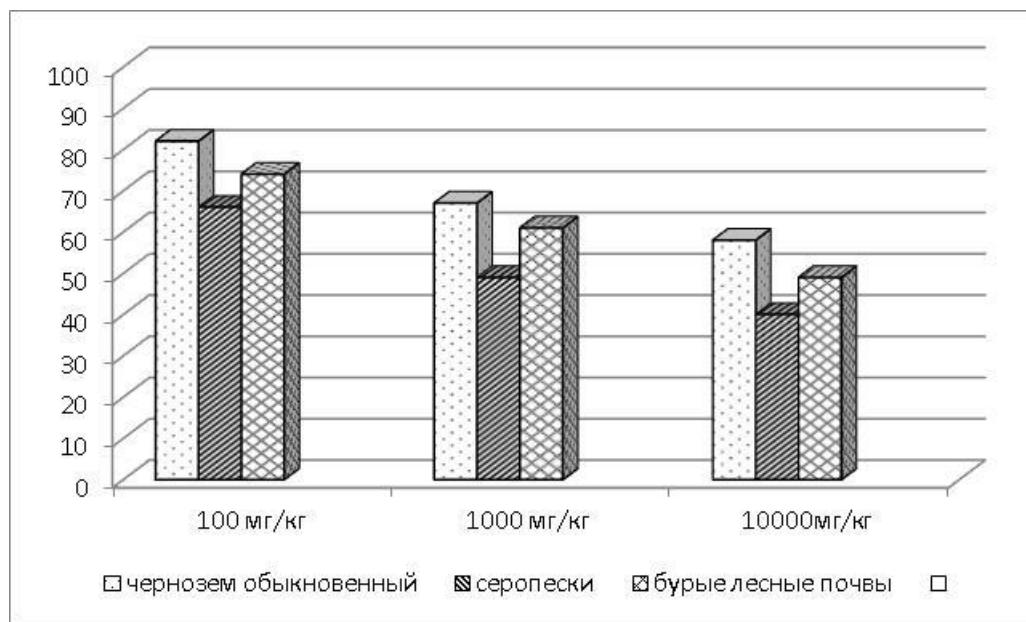


Рис. 1. Изменение ИПБС чернозема обыкновенного, серопесков и бурых лесных почв при загрязнении наночастицами Ni, % от контроля

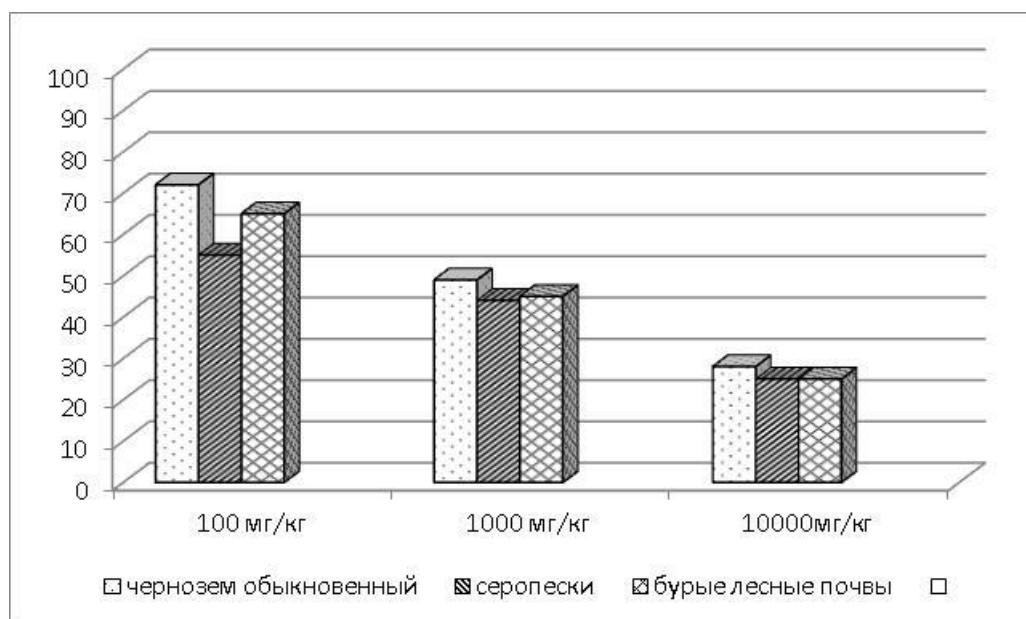


Рис. 2. Изменение ИПБС чернозема обыкновенного, серопесков и бурых лесных почв при загрязнении наночастицами Zn, % от контроля

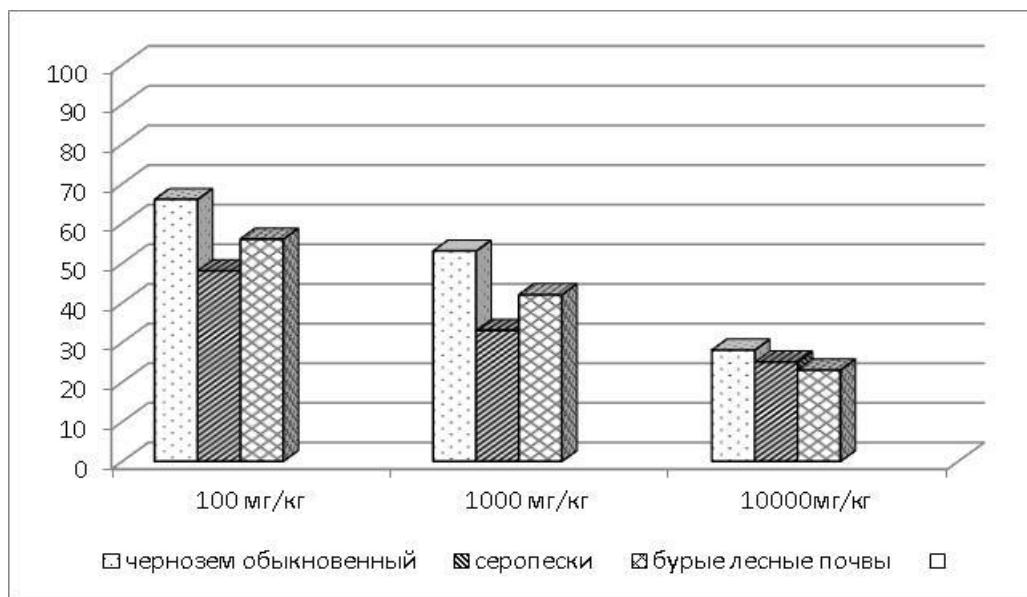


Рис.3. Изменение ИПБС чернозема обыкновенного, серопесков и бурых лесных почв при загрязнении наночастицами Cu, % от контроля

Таким образом, к загрязнению наночастицами Ni наиболее устойчивым оказался чернозем обыкновенный, а наименее устойчивыми — серопески. Чувствительность почв к загрязнению наночастицами Zn и Cu зависела от концентрации вносимого вещества. Так при внесении наночастиц Zn в дозе 100 мг/кг и наночастиц Cu в концентрации 100 мг/кг и 1000 мг/кг ухудшение биологических свойств наблюдалось больше всего в серопесках, меньше всего в черноземе обыкновенном. В остальных случаях чернозем по-прежнему менее всего реагировал на загрязнение, но биологические свойства серопесков и бурых лесных почв снижались примерно в равной степени. Ряды устойчивости к загрязнению наночастицами: чернозем обыкновенный > бурые лесные почвы > серопески.

## **ГЛАВА 7. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА (III) И НИКЕЛЯ (II) И ИХ НАНОЧАСТИЦ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧЕРНОЗЕМА ОБЫКНОВЕННОГО**

В ходе исследования было установлено, что загрязнение чернозема обыкновенного оксидами железа (III), никеля (II) и их нанопорошками, ухудшает его биологическое состояние (табл. 6).

Таблица 6

Устойчивость биологических свойств чернозема обыкновенного к загрязнению

 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO и ихnanoформ, % от контроля

Элемент	Доза загрязняющего вещества				
	Контроль	100 мг/кг	1000 мг/кг	10000 мг/кг	$HCP_{0,05}$
Общая численность бактерий					
Fe	100	92	69	57	9
Ni	100	80	59	50	8
Fe (nano)	100	76	60	51	8
Ni (nano)	100	63	54	44	7
$HCP_{0,05}$		7	8	9	
Обилие бактерий рода <i>Azotobacter</i>					
Fe	100	98	91	81	11
Ni	100	89	86	78	10
Fe (nano)	100	99	88	66	11
Ni (nano)	100	91	79	75	12
$HCP_{0,05}$		9	11	10	
Активность каталазы					
Fe	100	73	71	62	7
Ni	100	72	64	57	6
Fe (nano)	100	90	89	86	8
Ni (nano)	100	83	78	72	7
$HCP_{0,05}$		5	5	5	
Активность дегидрогеназы					
Fe	100	81	80	74	7
Ni	100	82	78	48	7
Fe (nano)	100	85	76	75	7
Ni (nano)	100	86	83	63	9
$HCP_{0,05}$		5	6	6	
Длина корней редиса					
Fe	100	77	75	46	8
Ni	100	79	74	49	9
Fe (nano)	100	67	66	55	8
Ni (nano)	100	71	62	61	8
$HCP_{0,05}$		10	9	7	
Всхожесть редиса					
Fe	100	83	72	65	12
Ni	100	98	67	62	15
Fe (nano)	100	87	71	74	15
Ni (nano)	100	77	83	63	12
$HCP_{0,05}$		9	10	8	

Результаты исследования загрязнения оксидами Ni и Fe, а также их nanoформами показали, что на общую численность бактерий и обилие бактерий рода *Azotobacter* более сильное влияние оказали nanoформы оксидов Ni и Fe.

На ферментативную активность каталазы и дегидрогеназ сильнее повлияли оксиды Ni и Fe, а не их наночастицы. На всхожесть и длину корней редиса оксиды Ni и Fe и их наноформы оказали примерно одинаковое влияние. По результатам ИПБС наночастицы оксидов Ni и Fe оказались примерно в равной степени токсичны для чернозема обыкновенного, в то время как частицы более крупного размера оксида Ni оказались более токсичны чем, оксида Fe. Оксиды Ni и Fe оказали большее влияние на эколого-биологическое состояние почвы, чем их наноформы.

## **ГЛАВА 8. СРАВНЕНИЕ ЭКОТОКСИЧНОСТИ НАНОФОРМ НИКЕЛЯ И ОКСИДА НИКЕЛЯ НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЧЕРНОЗЕМА ОБЫКНОВЕННОГО**

По результатам двух модельных опытов была проанализирована зависимость степени влияния нанопорошков от их химической формы. Для этого сравнили экотоксичность наноформ никеля и оксида никеля на биологические показатели чернозема обыкновенного. По результатам исследования влияния загрязнения чернозема обыкновенного наночастицами Ni и наночастицами NiO можно сказать, что на обилие бактерий рода *Azotobacter*, активность каталазы, всхожесть и длину корней редиса сильнее влияют наночастицы Ni, на общую численность бактерий и активность дегидрогеназ - наночастицы NiO. Если судить по ИПБС почвы, то более токсичны наночастицы «чистого» никеля (табл. 7).

Таблица 7

Изменение ИПБС чернозема обыкновенного при загрязнении  
наночастицами Ni и наночастицами NiO, % от контроля

Вещество	Контроль	100мг/кг	1000мг/кг	10000мг/кг
Ni <sup>2+</sup>	100	82	67	57
NiO	100	79	72	63

## ВЫВОДЫ

1. Загрязнение чернозема обыкновенного, серопесков и бурой лесной почвы наночастицами Cu, Ni и Zn привело к уменьшению общей численности бактерий, обилия бактерий рода *Azotobacter*, активности каталазы и дегидрогеназ, всхожести и длины корней семян редиса. Как правило, наблюдалось достоверное снижение всех исследованных биологических показателей.

2. Наночастицы Cu и Zn проявили большую экотоксичность, чем наночастицы Ni. Во-первых, это не подтверждает существующую гипотезу, что токсичность наночастиц зависит только от их размера и не зависит от химической природы элемента. Во-вторых, для оксидов и водорастворимых солей этих металлов (по данным С.И. Колесникова (2010)) характерна несколько иная закономерность: Cu и Ni более токсичны, чем Zn.

3. По степени устойчивости к загрязнению наночастицами Cu, Ni, Zn почвы образуют следующий ряд: чернозем обыкновенный > бурые лесные почвы > серопески. Легкий гранулометрический состав серопесков и кислая реакция среды бурых лесных почв, а также низкое содержание в этих почвах органического вещества, способствуют высокой подвижности, а, следовательно, и высокой экотоксичности, металлов в этих почвах. Такая же последовательность почв образуется и при загрязнении почв тяжелыми металлами более крупного размера (по данным С.И. Колесникова (2010)).

4. Динамика изменения разных биологических показателей была неоднозначна. Если судить по ИПБС почвы, то наибольшая токсичность наночастиц Cu, Ni, Zn наблюдалась на 30 сутки от момента загрязнения.

5. Загрязнение чернозема обыкновенного оксидами Ni, Fe и их наночастицами вызвало ухудшение его биологического состояния. На микробиологические показатели (общую численность бактерий и обилие бактерий рода *Azotobacter*) более сильное влияние оказали наноформы оксидов Ni и Fe. На ферментативную активность почвы (активность каталазы и дегидрогеназ) сильнее повлияли оксиды Ni и Fe, а не их наночастицы. На

показатели фитотоксичности (всхожесть и длину корней редиса) оксиды Ni и Fe и их наноформы оказали примерно одинаковое влияние.

6. Не было установлено, что наночастицы оксидов Ni и Fe (10-20 нм) обладают большей экотоксичностью, чем частицы оксидов Ni и Fe более крупных размеров (100 нм и более).

7. Более высокие равные дозы оксидов Ni и Fe (100-10000 мг/кг) оказывают приблизительно схожее, сопоставимое негативное воздействие, при том, что никель считается значительно более токсичным тяжелым металлом, чем железо.

## **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Всего по теме диссертации опубликована 21 научная работа.

### **Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и/или Web of Science**

1. Kolesnikov S. I., Timoshenko A. N., Kazeev K. Sh., Akimenko Yu. V., Myasnikova M. A. Ecotoxicity of Copper, Nickel, and Zinc Nanoparticles Assessment on the Basis of Biological Indicators of Chernozems // Eurasian Soil Science. - 2019. - Vol. 52. - No. 8. - Pp. 982-987.
2. Kolesnikov S. I. Comparison of ecotoxicity of nickel and iron oxides and their nanoforms / Kolesnikov S. I., Timoshenko A. N., Kazeev K. S., Akimenko Y. V., Soldatov A. V. // Rasayan Journal of Chemistry. 2019. - Vol. 12. - No. 2. - Pp. 549-553.

### **Статьи, опубликованные в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий ЮФУ**

3. Колесников С. И. Влияние загрязнения наночастицами оксидов никеля и железа на биологические свойства чернозема обыкновенного североприазовского / Колесников С. И., Тимошенко А. Н., Казеев К. Ш., Акименко Ю. В. // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. - 2016. - № 1 (189). - С. 71-75.
4. Тимошенко А. Н. Изменение биологических показателей серопесков после загрязнения наночастицами Cu, Zn и Ni / Тимошенко А. Н., Колесников С. И., Казеев К. Ш., Акименко Ю. В. // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. - 2019. - № 2. - С. 106-110.

### **Монографии**

5. Оценка экотоксичности наночастиц тяжелых металлов по биологическим показателям чернозема / [А. Н. Тимошенко, С. И. Колесников, К. Ш. Казеев, Ю. В. Акименко]; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет", Академия биологии и биотехнологии им. Д. И. Ивановского. - Ростов-на-Дону ; Таганрог : Южный федеральный университет, 2017 . - 106 с.

### **Статьи и тезисы, опубликованные в других изданиях**

6. Тимошенко А. Н. Влияние загрязнения чернозема обыкновенного наночастицами оксидов никеля и железа на активность каталазы / Тимошенко А. Н., Колесников С. И., Солдатов А. В., Подковырина Ю. С. // Экология и биология почв : материалы научной конференции. - Ростов-на-Дону : Южный Федеральный университет, 2015. - С. 106-107.

7. Тимошенко А. Н. Изменение обилия бактерий рода Azotobacter при загрязнении чернозема обыкновенного наночастицами оксидов никеля и железа / Тимошенко А. Н., Евстегнеева Н. А., Колесников С. И. // Актуальные проблемы экологии и природопользования : материалы научной конференции. - Ростов-на-Дону, 2015. - С. 113-115.
8. Тимошенко А. Н. Влияние загрязнения наночастицами оксидов никеля и железа на фитотоксичность чернозема обыкновенного / Тимошенко А. Н., Колесников С. И. // Экология и природопользование : ежегодный тематический сборник по материалам научной конференции "Неделя науки". - Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2016. - С. 76-78.
9. Тимошенко А. Н. Оценка влияния загрязнения чернозема обыкновенного наночастицами никеля, цинка и меди на активность каталазы / Тимошенко А. Н., Колесников С. И. // Биодиагностика и оценка качества природной среды: подходы, методы, критерии и эталоны сравнения в экотоксикологии : материалы международного симпозиума и школы. - М.: ГЕОС, 2016. - С. 396.
10. Тимошенко А. Н. Влияние загрязнения чернозема обыкновенного наночастицами никеля, цинка и меди на всхожесть редиса / Тимошенко А. Н., Колесников С. И. // Актуальные проблемы экологии и природопользования : материалы научной конференции. - Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2016. - С. 169-172
11. Тимошенко А. Н. Оценка влияния загрязнения чернозема обыкновенного наночастицами никеля, цинка и меди на обилие бактерий рода Azotobacter / Тимошенко А. Н. // Экология и природопользование : ежегодный тематический сборник. - Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2017. - Вып. 14. – С. 120-124.
12. Тимошенко А. Н. Влияние загрязнения чернозема обыкновенного наночастицами никеля, цинка и меди на общую численность бактерий / Тимошенко А. Н. // Ломоносов-2017 : тезисы докладов XXIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. - 2017. - С. 120-124.
13. Тимошенко А. Н. Сравнение экотоксичности наноформ никеля и оксида никеля по активности каталазы в черноземе обыкновенном / Тимошенко А. Н., Колесников С. И. // Эволюция и деградация почвенного покрова : сборник научных статей по материалам V Международной научной конференции. – Ставрополь : СЕКВОЙЯ, 2017. - С. 185-186.
14. Тимошенко А. Н. Сравнение экотоксичности наноформ никеля и оксида никеля на активность дегидрогеназы в черноземе обыкновенном / Тимошенко А. Н., Колесников С. И. // Экология и биология почв : материалы молодежной научной конференции с международным участием. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2017. - С. 152-154.
15. Тимошенко А. Н. Сравнение влияния наноформ никеля и оксида никеля на длину корней редиса в черноземе обыкновенном / Тимошенко А. Н.,

- Колесников С. И. // Современные технологии в изучении биоразнообразия и интродукции растений : сборник материалов Международной научной конференции, посвящённой 90-летию Ботанического сада Южного федерального университета. - Ростов-на-Дону, 2017. - С. 186-187.
16. Тимошенко А. Н. Оценка влияния загрязнения чернозема обыкновенного наночастицами никеля, цинка и меди на активность дегидрогеназы / Тимошенко А. Н., Колесников С. И. // Проблемы природоохранной организации ландшафтов : материалы международной научно-практической конференции. – Новочеркасск : Новочеркасский инженерно-мелиоративный институт «Донской государственный аграрный университет», 2017. - С. 385-389
17. Тимошенко А. Н. Изменение активности дегидрогеназы в черноземе обыкновенном после загрязнения наночастицами оксида железа / Тимошенко А. Н., Колесников С. И. // Матеріали міжнародної науково-практичної Інтернет-конференції «Сучасні проблеми агроекології». - Миколаїв, 2017. - С. 28.
18. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2018622039. Российская Федерация. Изменение интенсивности начального роста редиса на черноземе обыкновенном при загрязнении наночастицами Ni, Zn и Cu / Тимошенко А. Н., Колесников С. И., Казеев К. Ш., Дмитриев П. А. ; правообладатель Южный федеральный университет. – Заявка № 2018621693 ; заявлено 22.11.2018 ; дата регистрации 13.12.2018 ; опубликовано 13.12.2018, Бюл. № 12. – 1 с.
19. Тимошенко А. Н. Изменение обилия бактерий рода Azotobacter в черноземе обыкновенном при загрязнении наночастицами никеля и оксида никеля / Тимошенко А. Н., Колесников С. И. // Экология и природопользование : тематический сборник.. - Ростов-на-Дону ; Таганрог : Южный федеральный университет, 2018. - С. 99-101.
20. Тимошенко А. Н. Оценка влияния наноформ никеля и оксида никеля на всхожесть редиса на черноземе обыкновенном / Тимошенко А. Н., Колесников С. И. // Техногенные системы и экологический риск: тезисы докладов II Международной (XV региональной) научной конференции. – Обнинск, 2018. - С. 252-253.
21. Тимошенко А. Н. Влияние загрязнения песчаных черноземных почв наночастицами никеля, цинка и меди на активность каталазы / Тимошенко А. Н., Колесников С. И. // Современное состояние чернозёмов: материалы II Международной научной конференции : в 2 томах. – Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2018. - Т. 2. - С. 184-185.