

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 8, 2021

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Плодородие почв

Особенности изменения фосфатного режима каштановых почв Забайкалья при длительном применении удобрений

А. С. Билтуев, Л. В. Будажапов, А. К. Уланов

3

Удобрения

Вклад минеральных удобрений в формирование урожайности полевых культур (сообщение 2). Фосфорные и калийные удобрения

С. А. Шафран

9

Изменение реакции среды чернозема обыкновенного под влиянием возрастающих доз минеральных удобрений

Ю. И. Чевердин, И. Ф. Поротиков

17

Регуляторы роста растений

Модели повышения устойчивости к филлоксере и качества винограда методом гормональной регуляции

Р. Э. Казахмедов

27

Экотоксикология

Биоассимиляционный потенциал серо-бурых почв Апшеронского полуострова при загрязнении их сырой нефтью различных месторождений

З. П. Гасанова, Ч. З. Багирова, С. И. Наджафова

43

Анализ внутривидового полиморфизма ячменя по устойчивости к действию кадмия

С. А. Гераськин, А. В. Дикарев, В. Г. Дикарев, Н. С. Дикарева

49

Влияние избытка цинка на качество семян ячменя

Н. М. Казнина, А. К. Задворная, Ю. В. Батова

57

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Разработка новых методов синтеза компонентов феромона золотистой двухпятнистой совки *Chrysodeixis Chalcites* Esper

Е. В. Синицына, В. Э. Глебов, Н. З. Федосеев, Н. И. Кулакова

62

ОБЗОРЫ

Доступный для растений кремний — фактор устойчивого производства картофеля

Е. В. Безручко, Л. С. Федотова

70

Органоглины — новый класс перспективных сорбентов для ремедиации химически загрязненных объектов окружающей среды

Л. В. Переломов, Ю. М. Атрощенко, Т. М. Минкина, И. В. Переломова, Т. В. Бауэр, Д. Л. Пинский

82

Contents

No. 8, 2021

EXPERIMENTAL ARTICLES

Soil Fertility

Peculiarities of Changes in the Phosphate Regime of Chestnut Soils in Transbaikalia during Long-Term Use of Fertilizers

A. S. Biltuev, L. V. Budazhapov, A. K. Ulanov

3

Fertilizers

Contribution of Mineral Fertilizers to the Formation of Field Crop Yields (Report 2). Phosphorus and Potash Fertilizers

S. A. Shafran

9

Changes in the Reaction of the Medium of Ordinary Chernozem under the Influence of Increasing Doses of Mineral Fertilizers

Yu. I. Cheverdin, I. F. Porotikov

17

Plant growth regulators

Models of Increasing Resistance to the Phylloxera and Grape Quality Method of Hormonal Regulation

R. E. Kaziahmedov

27

Ecotoxicology

Bioassimilative potential of Gray-Brown Soil of Absheron Peninsula during Their Contamination with Raw Oil of Various Deposits

Z. P. Hasanova, Ch. Z. Bagirova, S. I. Nadjafova

43

Analysis of Intraspicative Polymorphism in Barley for Resistance to Cadmium

S. A. Geras'kin, A. V. Dikarev, V. G. Dikarev, N. S. Dikareva

49

Effect of Zinc Excess on Seed Quality of Barley

N. M. Kaznina, A. K. Zadvornaya, Yu. V. Batova

57

RESEARCH METHODS

Development of New Synthesis Methods of Pheromone Components for the Golden Twin-Spot Moth *Chrysodeixis chalcites* Esper

E. V. Sinitsyna, V. E. Glebov, N. Z. Fedoseev, N. I. Kulakova

62

REVIEWS

Plant-Friendly Silicon – a Factor in Sustainable Potato Production

E. V. Bezruchko, L. S. Fedotova

70

Organoclins – a New Class of Perspective Sorbents for Chemically Contaminated Environmental Objects Remediation

L. V. Perelomov, Yu. M. Atroshchenko, T. M. Minkina, I. V. Perelomova, T. V. Bauer, D. L. Pinsky

82

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ФОСФАТНОГО РЕЖИМА КАШТАНОВЫХ ПОЧВ ЗАБАЙКАЛЬЯ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ПРИМЕНЕНИИ УДОБРЕНИЙ

© 2021 г. А. С. Билтуев^{1,*}, Л. В. Будажапов¹, А. К. Уланов¹

¹ Бурятский научно-исследовательский институт сельского хозяйства
670045 Улан-Удэ, ул. Третьякова, 25з, Россия

*E-mail: global@burniish.ru

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.

После доработки 18.02.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

В длительном агрохимическом опыте исследовали влияние различных систем удобрения в зернопаровом севообороте на фосфатный режим каштановой почвы Забайкалья. Изменение содержания валового фосфора, состава минеральных фосфатов, количества подвижного фосфора за 46-летний период наблюдений определяли в вариантах: без удобрений, N40P40K40, навоз 40 т/га. В контрольном варианте отмечено уменьшение содержания валового фосфора на 11% от исходного содержания, наименьшее количество минеральных фосфатов и подвижного фосфора. Применение минеральной системы удобрения снизило валовые потери фосфора до 4%, повысило содержание суммы минеральных фосфатов и наиболее легкодоступных растениям их фракций относительно контроля, способствовало сохранению содержания подвижного фосфора на исходном уровне. Органическая система удобрения увеличила содержание валового фосфора на 10% в сравнении с исходной почвой. Сумма минеральных фосфатов относительно контроля и минеральной системы удобрения возросла на 42 и 20%, аналогичное увеличение содержания легкодоступных фракций составило 88 и 19%. Содержание подвижного фосфора в этом варианте было наибольшим в опыте, внесение навоза увеличило его количество на 47 и 30% относительно контроля и применения N40P40K40. Выявлено влияние количества продуктивной влаги в 1-метровом слое почвы на содержание подвижного фосфора в пахотном слое в вариантах минеральной и органической систем удобрения. В контроле без удобрений обнаружена слабая связь между величинами продуктивной влаги в слое 0–20 см почвы и урожайностью культур. Значимых связей урожайности культур с содержанием подвижного фосфора в почве не выявлено.

Ключевые слова: каштановая почва, система удобрения, фосфатный режим, Забайкалье.

DOI: 10.31857/S0002188121080044

ВВЕДЕНИЕ

Почвенный покров сухостепных территорий Республики Бурятия представлен в основном средне- и маломощными каштановыми почвами, которые занимают 1/3 пахотного клина. Между тем, в последние годы эти почвы массово выводят из обработки, что связано с низкой рентабельностью производства продукции растениеводства. Их низкое плодородие обусловлено сочетанием отдельных агрохимических, агрофизических свойств при неблагоприятном режиме увлажнения. Типичная весенне- и раннелетняя засуха и малое количество органического вещества вызывают в первую очередь дефицит азотного питания, во вторую – фосфорного [1–3].

Режим фосфатов каштановых почв Забайкалья изучали фрагментарно, в основном их валовое количество и содержание подвижного фосфора. По результатам ряда исследований, содержание валового фосфора в пахотном слое находится в пределах 1700–1900 мг/кг почвы, при содержании его минеральных форм на уровне 36–44% [4–8]. По данным последнего тура агрохимических обследований, 75% пашни в Республике Бурятия обеспечено содержанием подвижного фосфора от повышенного до очень высокого [9]. Подобная региональная особенность обусловлена высоким содержанием в почвообразующих породах фосфорсодержащих минералов – фторфосфатов кальция [10, 11].

Проблема фосфорного питания растений для степного земледелия Западного Забайкалья ме-

Таблица 1. Показатели плодородия пахотного слоя почвы в различных вариантах применения удобрений

Вариант	рН _{Н₂О}	Гумус, %	N _{общ}	P ₂ O ₅ подв	K ₂ O _{обм}
				(по Чирикову)	
			мг/кг		
Контроль	6.9 ± 0.1	0.87 ± 0.08	720 ± 59	152 ± 5	72.0 ± 4.7
N40P40K40	6.7 ± 0.1	1.05 ± 0.10	810 ± 69	247 ± 7	89.3 ± 4.7
Навоз 40 т/га	6.9 ± 0.1	1.71 ± 0.12	1050 ± 110	269 ± 8	174 ± 6

нее актуальна, нежели азотного. Между тем, при достаточной обеспеченности каштановых почв этим элементом, полевые культуры проявляли отзывчивость на внесение минеральных фосфатов с азотными и калийными удобрениями в составе двух- и трехкомпонентных смесей [12–14].

Антропогенное воздействие изменяет фосфатное состояние почв, условия минерального фосфорного питания. При этом наиболее существенное влияние на фосфатный режим почв оказывает внесение минеральных и органических удобрений. Для изучения различных аспектов применения удобрений на каштановых почвах в центральной сухой степи Бурятии в течение более 50 лет проводится длительный агрохимический опыт Бурятского НИИСХ. Цель работы — определить влияние систематического применения удобрений на фосфатный режим каштановой почвы в условиях длительного стационарного опыта. Изучение фосфатного фонда каштановых почв проводили для определения влияния длительного применения минеральной и органической систем удобрения на валовое содержание, групповой состав минеральных фосфатов почвы и содержание подвижного фосфора в пахотном слое.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение фосфатного фонда каштановых почв проводили в продолжающемся длительном полевом агрохимическом опыте Географической сети, заложенном в 1967 г. в центральной сухостепной зоне Бурятии по инициативе Г.П. Колмакова при методическом руководстве ВИУА им. Д.Н. Прянишникова. В качестве реперных вариантов были выбраны варианты: контроль — без удобрений, N40P40K40, навоз 40 т/га (N200P150K240). Минеральные удобрения (N_{aa} , P_{cd} , K_x) вносили ежегодно под весеннюю вспашку, органические — под перепахку пара. Севооборот зернопаровой: пар—пшеница—овес—овес на зерносеяж. Учетная площадь делянок 100 м², повторность в опыте четырехкратная. Агротехника возделывания куль-

тур — общепринятая для сухостепной зоны Республики Бурятия [15].

Почва опытного участка — каштановая мучнисто-карбонатная среднесиловатая супесчаная. Плодородие почв — низкое, пахотный слой характеризовался близкой к нейтральной реакцией среды, низким содержанием гумуса и общего азота. Содержание подвижного фосфора изменялось в вариантах опыта от высокого в контроле до очень высокого в удобренных вариантах; калия — от среднего в контроле, до повышенного при применении N40P40K40 и высокого — в органическом варианте (табл. 1).

Климат зоны — резко континентальный, дефицит атмосферного и почвенного увлажнения является основным фактором, лимитирующим продуктивность культур. В период проведения опыта (1967–2016 гг.) в среднем за период с мая по сентябрь количество выпавших осадков составило 198.6 ± 9.1 мм. ГТК по Селянинову с мая по август возрастал соответственно от 0.7 в мае до 0.8 — в июне и 1.2 — в июле и августе. Территория характеризуется укороченным периодом биологической активности почв, с максимумом в период 2-я декада июля—2-я декада августа. В среднем, запасы продуктивной влаги в почве оценили как плохие или неудовлетворительные, весной в паровом поле они составляли 19.5 ± 1.8 мм (слой 0–20 см), 54.7 ± 4.5 мм (слой 0–50 см), 134.3 ± 6.8 мм (слой 0–100 см).

Содержание гумуса определяли по Тюрину, общий азот — по Кьельдалю, pH_{H_2O} — потенциометрическим методом [16], валовое содержание фосфора в почве — фотометрическим методом с разложением почвы фтористоводородной кислотой (ГОСТ 26261-84). Актуальные и потенциальные возможности почв в снабжении растений фосфорным питанием определяли методом разделения минеральных фосфатов почвы по Чанг—Джексону в модификации Гинзбург—Лебедевой [17]. Количество остаточных фосфатов от применения удобрений в различных фракциях рассчитывали по разнице содержаний P_2O_5 в удобрен-

Таблица 2. Изменение содержания валового фосфора в слое 0–20 см каштановой почвы при длительном применении удобрений (1967–2016 гг.)

Вариант	Среднегодовая доза P_2O_5 , кг/га севооборотной площади	P_2O_5 валовый, мг/кг	ΔP_2O_5 валовый, мг/кг			
			к исходной		к контролю	
			мг/кг	%	мг/кг	%
Исходная почва	—	1700	—	—	—	—
Контроль	—	1510	–190	–11.1	—	—
N40P40K40	40	1625	–75	–4.4	114	7.5
Навоз 40 т	39	1880	180	10.4	366	24.2
HCP_{05}		42				

Таблица 3. Фракционный состав минеральных фосфатов каштановой почвы при систематическом применении удобрений в 4-польном севообороте (1967–2016 гг.)

Фракция фосфатов		Содержание P_2O_5 в вариантах опыта, мг/100 г почвы					
		контроль		N40P40K40		навоз 40 т/га	
		мг/100 г	%	мг/100 г	%	мг/100 г	%
I	Ca– P_I	2.8	3.6	7.0	7.5	9.0	8.0
II	Ca– P_{II}	4.8	6.1	5.5	5.9	7.9	7.1
III	Al–P	3.7	4.7	5.1	5.5	5.4	4.8
IV	Fe–P	5.6	7.1	9.1	9.8	9.6	8.6
V	Ca– P_{III}	61.5	78.4	66.5	71.4	80.0	71.5
Сумма		78.4	100	93.2	100	112	100

ном варианте и в контроле. Содержание подвижного фосфора определяли в паровом поле до внесения удобрений по методу Чирикова (ГОСТ 26204-91). Статистическую обработку данных провели стандартными методами [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Валовое содержание фосфора в каштановой почве при длительном систематическом применении удобрений (1967–2016 гг.) изменялось в зависимости от вида и доз удобрений. После 46 лет их внесения произошли существенные изменения количества валового фосфора (табл. 2).

В контрольном варианте отмечено значительное снижение содержания валового фосфора относительно исходного уровня, его содержание в слое 0–20 см почвы сократилось на 11.1%. За это время каждый гектар потерял 869 кг P_2O_5 , в основном за счет выноса фосфора растениями и выдувания пылеватых фракций, ила и органического вещества из пахотного горизонта. Внесение минеральных удобрений способствовало повышению содержания фосфора относительно контроля, однако полного его возмещения до исход-

ного состояния при внесении дозы P40 в составе полного минерального удобрения не произошло (–4.4%). Увеличение содержания валового фосфора наблюдали при внесении органических удобрений, внесение в паровое поле навоза 40 т позволило повысить его содержание на 24.2% относительно контроля и на 10.4% от исходного состояния. Применение минеральных и органических удобрений приводило к накоплению остаточных фосфатов удобрений, закрепившихся в различных по подвижности фракциях минерального фосфора почвы (табл. 3).

Первые 3 группы фосфатов наиболее подвижны и образуют запас доступного растениям фосфора [10, 13]. Применение удобрений позволило повысить актуальные запасы фосфора относительно варианта без удобрений в ряду: контроль (11.3 мг/100 г) → N40P40K40 (17.6 мг/100 г) → навоз 40 т (22.3 мг/100 г). Подобный характер вовлечения фосфора удобрений для каштановых почв Бурятии при систематическом применении удобрений отмечен и ранее [7]. Значительная часть фосфора удобрений переходит в менее подвижную, но доступную растениям фракцию железосодержащих фосфатов [19]. В этой фракции аккумулировалось

Таблица 4. Динамика содержания подвижного P_2O_5 в слое 0–20 см при систематическом внесении удобрений в 4-польном севообороте

Вариант	Содержание $P_2O_{5\text{подв}}$ (мг/кг) во времени (год)						$M \pm m$	Прибавка, % к исходному
	1985	1989	1993	1997	2010	2016		
Контроль	211	200	190	182	160	169	185 ± 8	10.3
N40P40K40	219	201	190	195	269	184	210 ± 12	15.0
Навоз 40 т/га	260	263	267	270	352	219	272 ± 18	16.0
HCP_{05}							46	

Примечание. Исходное содержание $P_2O_{5\text{подв}} = 231$ мг/кг (1967 г.).

23.6 и 11.9% остаточных фосфатов минеральных и органических удобрений соответственно. Связывание в наименее доступные аморфные соединения фосфатов происходит тем масштабнее, чем больше остаточных фосфатов и чем дольше они находятся в почве. Ретроградация фосфорных удобрений более выражена для органических удобрений, чем для минеральных, доля связанных с этой фракцией остаточных фосфатов составляла соответственно 55.2 и 33.8%. Количество подвижного фосфора в почве в различных вариантах систематического применения удобрений динамично менялось в зависимости от остаточного количества фосфора удобрений, условий трансформации фосфатов, активности корневой системы растений [20, 21]. Вариабельность показателей была наименьшей в контроле и возрастала к минеральной и органической системам применения удобрений (табл. 4).

Применение удобрений существенно повышало содержание подвижного фосфора в пахотном слое почвы. Ежегодное внесение P40 в составе NPK позволило повысить содержание P_2O_5 на 35 мг/кг (на 14%), а среднегодовое внесение P39 с навозом привело к увеличению подвижного фосфора на 86 мг/кг (на 47%). Подобное явление было связано с большим количеством остаточных фосфатов в варианте применения органических удобрений, как следствие пролонгированного его последствия [7].

Динамика содержания подвижного фосфора зависела не только от его потенциальных запасов, но и ряда факторов биогенного и абиогенного происхождения. В условиях опыта наибольшее значение имели влажность почвы и урожай культур, извлекавший доступный растениям фосфор [7]. В условиях засухи коллоиды почвы адсорбируют фосфаты, что приводит к снижению их подвижности. При определении влияния продуктивной влаги в различных слоях почвы на содержание подвижного фосфора в пахотном слое было выявлено, что эти зависимости отличались

в вариантах применения удобрений. В контрольном варианте была выявлена слабая прямая связь содержания $P_2O_{5\text{подв}}$ с величиной продуктивной влажности в слое 0–20 см ($r = 0.22$), с влажностью почвы в слоях 0–50 и 0–100 см весной перед отбором проб связь не отмечали. Применение минеральных фосфорных удобрений выявило среднюю по величине связь содержания подвижных фосфатов с содержанием продуктивной влаги в слое 0–100 см весной перед отбором проб и осенью предыдущего года ($r = 0.41$ и 0.45) соответственно. Аналогичные зависимости усиливались под влиянием применения органических удобрений ($r = 0.60$ и 0.70). Вероятно, подобное связано с размерами биогенной аккумуляции фосфатов с глубины 1 м к поверхности почвы. Условия увлажнения к моменту уборки культур определяли условия роста корневой системы в целом за вегетативный период. Отметим, что в каштановых почвах содержание водорастворимых и рыхлосвязанных фосфатов от поверхности с глубиной до слоя 70–80 см увеличивается [5, 6], при этом применение удобрений способствует росту этих запасов. Чем выше увлажнение, тем мощнее корневая система и соответственно активнее биологический перенос элементов к поверхности.

Влияние урожая предшествующей культуры на содержание подвижного фосфора перед посевом последующей культуры было очень слабым. Определение прогнозных сценариев содержания подвижного фосфора в слое 0–20 см основывается на выявленных сильных связях содержания $P_2O_{5\text{подв}}$ с количеством продуктивной влаги. Для варианта с применением минеральных удобрений модель имела вид логарифмической регрессии вида: $y = 12.0 \ln(x) - 38.43$ ($R^2 = 0.37$), при внесении в пар навоза 40 т/га: $y = 20.3 \ln(x) - 72.4$ ($R^2 = 0.55$), где y – содержание $P_2O_{5\text{подв}}$ весной перед посевом, мг/кг, x – продуктивная влага (мм) в 1-метровом слое осенью предыдущего года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фосфатный режим каштановых почв агрохимического стационара в Забайкалье характеризовался высоким содержанием валового и подвижного фосфора. Длительное возделывание полевых культур без удобрений сократило запасы общего фосфора на 11%, содержание суммы минеральных фосфатов – на 22% в основном за счет сокращения 5-й – наиболее консервативной фракции. Снижение содержания суммы подвижных I–IV фракций на 16% привело к уменьшению количества подвижного P_2O_5 в среднем на 46 мг/кг. Внесение минерального фосфора в дозе P_{40} в составе полного минерального удобрения не позволило восстановить исходное содержание общего фосфора (–4%) и суммы минеральных фосфатов (–7%), но существенно сократило эти потери относительно контроля. Между тем, увеличивалась подвижность фосфатов почвы, содержание суммы I–IV фракций возросло на 58% относительно контроля, и содержание подвижного фосфора восстановилось до уровня исходной почвы. Органические удобрения в дозе 40 т навоза/га позволили повысить содержание валового фосфора на 10%. Длительное применение навоза 40 т/га привело к увеличению содержания суммы минеральных фосфатов на 42 и 20% относительно контроля и варианта с минеральными удобрениями, аналогичное повышение содержания подвижных фракций составило 88 и 19%. Соответственно этой тенденции повысилось и содержание подвижного фосфора, оно было максимальным в опыте и весной перед посевом пшеницы в среднем составляло 272 мг/кг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамзиков Г.П. Условия и факторы сохранения плодородия почв и получения стабильных урожаев полевых культур в сибирском земледелии. Мат-лы научн.-производ. конф. с международ. участием // Сибир. Пряхинские агрохим. чтения “Плодородие почв и оценка продуктивности земледелия”, Тюмень, 16–20 июля 2018 г. Тюмень: ГАУ Север. Зауралья, 2018. С. 47–57.
2. Будажапов Л.-З.В. Биокинетический цикл азота и оборот азотных пулов. М., 2019. 288 с.
3. Билтуев А.С., Лапухин Т.П., Будажапов Л.-З.В. Климат, плодородие почв и продуктивность зерновых культур в аридных условиях Забайкалья: состояние и прогноз. Улан-Удэ: БГСХА, 2015. 141 с.
4. Запханов Ю.Д. Динамика плодородия пахотных почв Республики Бурятия // Достиж. науки и техн. АПК. 2016. № 10 (30). С. 77–80.
5. Антипина Л.П., Пашикович Н.К. Закономерности распределения фосфора в почвенном покрове Западной Сибири // Фосфатный режим почв Сибири. Новосибирск, 1985. С. 3–9.
6. Осокин П.В., Ишигенов И.А., Лапухин Т.П., Фомин В.А. О некоторых особенностях содержания валового и подвижного фосфора в почвах Бурятии // Почвоведение. 1982. № 12. С. 131–135.
7. Важенин И.Г., Важенина Е.А. Забайкалье (Бурятия и Читинская область) // Агрохимическая характеристика почв СССР. М.: Наука, 1969. С. 5–208.
8. Загузина Н.А. Содержание и формы соединений фосфора и калия в целинных и пахотных почвах Бурятии // Гумус и почвообразование. Л.–Пушкин, 1976. С. 45–53.
9. Абашеева Н.Е. Агрохимия почв Забайкалья. Новосибирск: Наука, 1992. 214 с.
10. Гамзиков Г.П., Лапухин Т.П., Уланов А.К. Эффективность систем удобрения в полевых севооборотах на каштановых почвах Забайкалья // Агрохимия. 2005. № 9. С. 24–30.
11. Убугунов Л.Л., Лаврентьева И.Н., Убугунова В.И. Разнообразие почв Иволгинской котловины: эколого-агрохимические аспекты. Улан-Удэ: БГСХА, 2000. 208 с.
12. Бекетов С.А. Связь между содержанием подвижного фосфора в почве и эффективностью фосфорных удобрений под пшеницу в условиях Бурятской АССР // Научн. тр. КрасноярскНИИСХ. Т. VI. Красноярск, 1970. С. 137–139.
13. Колмаков Г.П. Дозы, соотношения и рядковое удобрение яровой пшеницы на каштановых почвах // Тр. Бурят. сел.-хоз. опытн. станции. Вып. V. Улан-Удэ, 1970. С. 29–46.
14. Коробцев И.И. Применение удобрений в Бурятии // Почвы бассейна оз. Байкал и пути их рационального использования. Докл. к X Международ. конгр. почвоведов. Улан-Удэ, 1974. С. 237–255.
15. Система земледелия Республики Бурятия. Улан-Удэ: БГСХА им. В.Р. Филиппова, 2018. 349 с.
16. Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука, 1975. 656 с.
17. Гинзбург К.Е., Лебедева П.Н. Методика определения минеральных форм фосфатов почвы // Агрохимия. 1971. № 1. С. 125–133.
18. Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. М.: Либроком, 2009. 328 с.
19. Поставская С.М., Гамзиков Г.П. О минеральных фосфатах черноземов Западной Сибири // Почвоведение. 1975. № 1. С. 93–101.
20. Simpson K. Factors influencing uptake of fosforus by crops in southeast Scotland // Soil. Sci. 1961. V. 92. № 4. P. 62–64.
21. Сушеница Б.А. Фосфатный уровень почв и его регулирование. М.: Колос, 2015. 365 с.

Peculiarities of Changes in the Phosphate Regime of Chestnut Soils in Transbaikalia during Long-Term Use of Fertilizers

A. S. Biltuev^{a, #}, L. V. Budazhapov^a, and A. K. Ulanov^a

^a *Buryat Agricultural Research Institute*

ul. Tretyakova 25z, Ulan-Ude 670045, Republic of Buryatia, Russia

[#] *E-mail: global@burniish.ru*

In a long-term agrochemical experiment, the influence of various fertilizer systems in the grain–steam crop rotation on the phosphate regime of chestnut soil in Transbaikalia was studied. Changes in the content of total phosphorus, the composition of mineral phosphates, and the amount of mobile phosphorus over the 46-year observation period were determined in the following variants: without fertilizers, N40P40K40, manure 40 t/ha. In the control version, a decrease in the total phosphorus content by 11% from the initial content, the least amount of mineral phosphates and mobile phosphorus was noted. The use of the mineral fertilizer system reduced the total loss of phosphorus to 4%, increased the content of the sum of mineral phosphates and their fractions that are most easily accessible to plants relative to the control, and helped to maintain the content of mobile phosphorus at the initial level. The organic fertilizer system increased the total phosphorus content by 10% compared to the original soil. The amount of mineral phosphates relative to the control and mineral fertilizer system increased by 42 and 20%, while the same increase in the content of easily accessible fractions was 88 and 19%. The content of mobile phosphorus in this variant was the highest in the experiment, the introduction of manure increased its amount by 47 and 30% relative to the control and application of N40P40K40. The influence of the amount of productive moisture in a 1-meter layer of soil on the content of mobile phosphorus in the arable layer in the variants of mineral and organic fertilizer systems was revealed. In the control without fertilizers, a weak relationship was found between the values of productive moisture in the 0–20 cm layer of soil and crop yield. No significant relationships between crop yield and the content of mobile phosphorus in the soil were found.

Key words: chestnut soil, fertilizer system, phosphate regime, Transbaikalia.

УДК 631.559:631.83:631.85

ВКЛАД МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ В ФОРМИРОВАНИЕ УРОЖАЙНОСТИ ПОЛЕВЫХ КУЛЬТУР (СООБЩЕНИЕ 2). ФОСФОРНЫЕ И КАЛИЙНЫЕ УДОБРЕНИЯ

© 2021 г. С. А. Шафран

*Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии им. Д.Н. Прянишникова
127550 Москва, ул. Прянишникова, 31а, Россия**E-mail: shafran38@mail.ru*

Поступила в редакцию 27.11.2020 г.

После доработки 12.12.2020 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Показаны результаты исследований, отражающих влияние агрохимических свойств почв на вклад фосфорных и калийных удобрений в формирование урожайности сельскохозяйственных культур. Наиболее высокое долевое участие фосфорных удобрений отмечено для почв с низкой степенью обеспеченности почв P_2O_5 , что составляло у зерновых культур и картофеля 17–30%. При высоком содержании подвижного фосфора вклад фосфорных удобрений в урожайность зерновых культур практически прекращался, тогда как в аналогичных условиях доля фосфорных удобрений в урожае картофеля снижалась только на 25–30, льна-долгунца — на 20–30 и сахарной свеклы — на 10–45%. Степень влияния калийных удобрений на формирование урожайности зерновых культур также в значительной мере зависела от содержания подвижного калия в почвах. При очень низкой обеспеченности K_2O серых лесных почв и черноземов выщелоченных вклад калийных удобрений в формировании урожайности яровой пшеницы составлял 32–42%. Долевое участие калийных удобрений в урожае картофеля при низком содержании подвижного калия в дерново-подзолистых и серых лесных почвах составляло 20–31, в черноземах выщелоченных — 17–26%, при высокой обеспеченности — соответственно 5–14 и 3–11%. На вклад калийных удобрений в урожай льна-долгунца большое влияние оказывал также гранулометрический состав почв. Для суглинистых почв он почти в 2 раза превышал показатели суглинков. Для супесчаных почв наиболее заметно проявилось влияние величины pH. В отличие от упомянутых культур сахарная свекла слабо реагировала на действие калийных удобрений в зависимости от содержания подвижного калия в почвах. Наибольшее влияние на вклад калийных удобрений оказывали дозы K_2O .

Ключевые слова: вклад удобрений, фосфорные и калийные удобрения, агрохимические свойства почв, подвижный фосфор, подвижный калий.

DOI: 10.31857/S0002188121080123

ФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Результаты многочисленных исследований показали, что содержание подвижного фосфора в почвах оказывает существенное влияние на урожайность сельскохозяйственных культур. Изменение степени обеспеченности почв P_2O_5 от низкого до высокого уровня способствовало увеличению урожайности зерновых культур в 2 с лишним раза. В то же время, переход почв от низкой группы обеспеченности подвижным фосфором в высокую обеспечивал повышение урожайности картофеля только на 20–60, льна-долгунца — на 11–22 и сахарной свеклы — на 10–47% [1]. Наряду с этим снижалась прибавка урожая от внесения фосфорных удобрений. На почвах с низким содержанием подвижного фосфора отмечали

наибольший прирост урожайности зерновых культур, который резко снижался по мере увеличения фосфатного уровня почвы. При высокой степени обеспеченности почв P_2O_5 фосфорные удобрения практически не влияли на урожайность зерновых культур, тогда как при внесении под картофель они продолжали действовать, хотя и менее заметно [2]. В связи с этим, вклад фосфорных удобрений в формирование урожайности данных культур должен существенно различаться. При этом следует учесть, что на эффективность фосфорных удобрений, кроме содержания подвижного фосфора в почвах Нечерноземной зоны, оказывает влияние также реакция почвенной среды, что вызывает необходимость учета

Таблица 1. Вклад фосфорных удобрений в формирование урожайности озимой пшеницы на почвах Нечерноземной зоны, %

Содержание P_2O_5 в почве, мг/кг	Дозы фосфорных удобрений, кг/га				
	30	45	60	90	120
Дерново-подзолистые почвы					
pH ≤ 5.5					
≤ 50	17	19	20	21	22
51–75	5	6	7	7	7
76–100	3	3	3	3	3
101–150	1	1	2	2	2
> 150	1	1	1	1	1
pH > 5.5					
≤ 50	24	25	27	29	29
51–75	8	8	9	10	10
76–100	4	4	4	5	5
101–150	2	2	2	2	2
> 150	1	1	1	1	1,1
Серые лесные почвы					
pH ≤ 5.5					
≤ 50	18	20	21	23	23
51–75	5	6	7	7	7
76–100	3	3	3	4	4
101–150	1	2	2	2	2
> 150	1	1	1	1	1
pH > 5.5					
≤ 50	24	26	27	29	30
51–75	8	9	9	10	10
76–100	4	4	5	5	5
101–150	1	1	1	1	1
> 150					
Черноземы выщелоченные					
≤ 50	18	19	21	21	21
51–75	6	6	6	7	6
76–100	3	3	3	3	3
101–150	1	1	1	2	1
> 150	0	1	1	1	1

этого фактора при определении величины долевого участия удобрений в урожае.

Исследованиями установлено, что вклад фосфорных удобрений в формирование урожайности озимой пшеницы, возделываемой на дерново-подзолистых и серых лесных почвах, мало различался между ними. В обоих случаях степень участия фосфорных удобрений в урожае резко снижалась по мере увеличения содержания фосфатов

Таблица 2. Вклад фосфорных удобрений в формирование урожайности яровой пшеницы на почвах Нечерноземной зоны, %

Содержание P_2O_5 в почве, мг/кг	Дозы фосфорных удобрений, кг/га				
	30	45	60	90	120
Дерново-подзолистые почвы					
≤ 50	21	24	26	27	28
51–75	7	8	8	9	10
76–100	3	4	4	4	5
101–150	2	2	2	2	2
> 150	1	1	1	1	1
Серые лесные почвы					
≤ 50	25	27	28	30	31
51–75	8	9	10	11	11
76–100	4	4	5	5	5
101–150	2	2	3	3	3
> 150	1	1	1	1	1
Черноземы выщелоченные					
≤ 50	26	29	30	33	33
51–75	9	10	11	11	11
76–100	4	5	5	6	6
101–150	2	2	3	3	3
> 150	1	1	1	1	1

в почвах. При повышенной и высокой обеспеченности вклад фосфорных удобрений был незначительным (табл. 1). Снижение степени кислотности способствовало заметному повышению роли фосфорных удобрений в продукционном процессе. На черноземах выщелоченных зафиксированы те же закономерности, исключая действие величины pH, поскольку влияние этого фактора в данном случае не проявилось.

Вклад фосфорных удобрений в формирование урожайности яровой пшеницы был изучен также на этих почвенных разновидностях. Установлено, что доленое участие фосфорных удобрений в урожайности яровой пшеницы было аналогично озимой, т.е. повышение фосфатного уровня влекло за собой снижение вклада фосфорных удобрений в урожай (табл. 2). Вместе с тем следует отметить, что этот вклад несколько превышал аналогичные показатели для озимой пшеницы. Наиболее заметно это проявилось на черноземах выщелоченных, где при низкой степени обеспеченности почвы подвижным фосфором доленое участие фосфорных удобрений в формировании урожайности озимой пшеницы составило в зависимости от дозы P_2O_5 18–21%, яровой – 26–33%.

Таблица 3. Вклад фосфорных удобрений в формирование урожайности ячменя ярового на почвах Нечерноземной зоны, %

Содержание P_2O_5 в почве, мг/кг	Дозы фосфорных удобрений, кг/га				
	30	45	60	90	120
Дерново-подзолистые почвы					
pH ≤ 5.5					
≤ 50	20	21	23	24	25
51–75	6	7	7	8	8
76–100	3	3	4	4	4
101–150	1	2	2	2	2
> 150	1	1	1	1	1
pH > 5.5					
≤ 50	26	28	29	31	32
51–75	9	9	10	11	11
76–100	4	5	5	5	6
101–150	2	2	3	3	3
> 150	1	1	1	1	1
Серые лесные почвы					
pH ≤ 5.5					
≤ 50	20	22	23	25	25
51–75	7	7	8	9	9
76–100	3	3	4	4	4
101–150	2	2	2	2	2
> 150	1	1	1	1	1
pH > 5.5					
≤ 50	27	29	31	32	33
51–75	9	10	11	12	12
76–100	4	5	5	6	6
101–150	2	2	2	3	3
> 150					
Черноземы выщелоченные					
≤ 50	21	23	25	26	27
51–75	7	7	8	9	9
76–100	3	3	4	4	4
101–150	2	2	2	2	2
> 150	1	1	1	1	1

В опытах с яровым ячменем был получен такой же результат, что и для озимой пшеницы, поскольку в данном случае представилась возможность при обобщении экспериментальных данных учесть влияние не только содержания подвижного фосфора в почве, но и степень ее кислотности.

Наибольший вклад фосфорных удобрений при низкой обеспеченности почв P_2O_5 (табл. 3) отме-

чен на дерново-подзолистых и серых лесных почвах в зависимости от доз — 20–25, на черноземах выщелоченных — 21–27%. Снижение кислотности почв позволило повысить долевое участие фосфорных удобрений на 6–8%.

Влияние содержания подвижного фосфора на урожайность картофеля и на эффективность применения фосфорных удобрений под эту культуру проявлялось несколько иначе по сравнению с зерновыми. Увеличение степени обеспеченности почв P_2O_5 от низкого до высокого уровня вызвало повышение урожайности картофеля на 20–60%, что соответственно повлияло на вклад фосфорных удобрений в формирование его урожайности. Как было отмечено ранее, повышение фосфатного уровня почв способствовало резкому снижению роли фосфорных удобрений в урожае зерновых культур, вклад при высокой степени обеспеченности почв P_2O_5 приближался к нулевой отметке. В аналогичных условиях положительное действие фосфорных удобрений на картофеле продолжалось, хотя и в меньшей степени. На дерново-подзолистых и серых лесных почвах такое снижение составляло ≈ 25–30%. На черноземах выщелоченных вклад фосфорных удобрений в формирование урожайности картофеля был меньше по сравнению с дерново-подзолистыми и серыми лесными почвами, степень его снижения вследствие повышения фосфатного уровня почв достигала 50% (табл. 4).

Лен-долгунец, имея слабо развитую корневую систему, особенно чувствителен к недостатку в почве усвояемых форм фосфора. Обобщение многолетних полевых опытов показало, что наибольшая прибавка урожайности льносоломы получена при содержании подвижного фосфора < 50 мг/кг и слабокислой или близкой к нейтральной реакции почвенной среды. Повышение фосфатного уровня почв способствовало увеличению урожайности льна-долгунца в гораздо меньшей степени по сравнению с зерновыми культурами и картофелем. Прирост в данном случае составлял 11–22%. Одновременно с этим снижалась прибавка урожайности льносоломы от внесения фосфорных удобрений примерно на 20–25%. Однако по мере повышения степени обеспеченности почв P_2O_5 доля участия фосфора удобрений в урожае льносоломы снижалась менее заметно по сравнению с не только зерновыми культурами, но также в отдельных случаях и с картофелем (табл. 5). В целом вклад фосфорных удобрений в формирование урожайности льносоломы оказался значительно меньше, чем зерновых культур и картофеля. Дозы фосфора мало влияли на данный показатель.

Таблица 4. Вклад фосфорных удобрений в формирование урожайности картофеля, %

P ₂ O ₅ , мг/кг почвы	Дозы фосфорных удобрений, кг/га				
	30	45	60	90	120
Дерново-подзолистые супесчаные почвы					
≤50	20	24	25	25	28
51–100	16	20	22	23	25
101–150	15	18	20	22	23
151–250	15	18	20	22	22
>250	14	18	20	21	21
Дерново-подзолистые суглинистые почвы					
≤50	21	24	26	29	30
51–100	16	19	21	24	25
101–150	14	17	18	22	23
151–250	14	16	18	21	22
>250	12	16	17	21	21
Серые лесные почвы					
≤50	17	21	23	24	25
51–100	14	17	18	20	20
101–150	13	17	18	19	20
151–250	12	15	17	18	19
>250	12	14	16	16	18
Черноземы выщелоченные					
≤50	16	20	22	24	25
51–100	10	14	15	17	18
101–150	8	11	13	14	15
151–250	7	10	12	13	15
>250	7	10	11	13	14

Для сахарной свеклы уровень содержания подвижного фосфора в почвах так же, как и для других культур является одним из важных показателей плодородия почв, определяющих величину урожайности и эффективность фосфорных удобрений. Об этом достаточно убедительно свидетельствуют экспериментальные данные, приведенные для различных зон страны. На всех подтипах черноземных почв с увеличением содержания P₂O₅ возрастала урожайность в контрольных вариантах и снижалась прибавка урожая от внесения фосфорных удобрений. Наиболее заметным такое снижение отмечено на черноземах выщелоченных Центрального федерального округа, которое можно объяснить тем, что в данной выборке были почвы с низким и средним содержанием P₂O₅, тогда как в других выборках они отсутствовали. В связи с этим диапазон изменения степени обеспеченности почв P₂O₅ был более высоким, т.к. охватывал 5 классификационных групп, тогда

Таблица 5. Вклад фосфорных удобрений в формирование урожайности льна-долгунца на дерново-подзолистых почвах, %

pH	P ₂ O ₅ , мг/кг	Дозы фосфорных удобрений, кг/га			
		20	40	60	80
≤4.5	26–50	10	11	11	12
	51–100	9	9	10	11
	101–150	8	9	9	10
	151–250	7	8	9	9
4.6–5.0	26–50	10	10	10	12
	51–100	8	9	10	10
	101–150	8	8	9	9
	151–250	7	8	8	9
5.1–5.5	26–50	9	10	10	11
	51–100	8	8	9	11
	101–150	7	8	9	9
	151–250	7	7	8	8
5.6–6.0	26–50	10	10	11	11
	51–100	9	9	10	10
	101–150	7	8	9	9
	151–250	7	8	8	9

как в других выборках — только 2–3 группы. Это отразилось соответственно на результатах исследования, что все-таки позволило оценить влияние содержания подвижных фосфатов на вклад фосфорных удобрений в формирование урожайности сахарной свеклы в основных зонах свекловодства.

Согласно полученным данным, наблюдали отдельное снижение долевого участия фосфорных удобрений в урожае сахарной свеклы при повышении фосфатного уровня почв (табл. 6). Наибольший вклад отмечен на черноземах выщелоченных Приволжского федерального округа, составивший для почв со средним содержанием P₂O₅ (<100 мг/кг) в зависимости от дозы 16–24%. На таком же типе черноземов Центрального и Сибирского федеральных округов подобный показатель составлял 10–14%.

КАЛИЙНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Исследованиями последних лет расширилось представление о роли калия в жизнедеятельности культурных растений и в повышении продуктивности сельскохозяйственных культур. Несмотря на самый высокий вынос калия урожаями возделываемых культур, в настоящее время применение калийных удобрений резко сократилось как в

Таблица 6. Вклад фосфорных удобрений в формирование урожайности сахарной свеклы, %

Содержание P_2O_5 в почве, мг/кг	Дозы фосфорных удобрений, кг/га				
	60	90	120	150	180
Центральный федеральный округ					
Черноземы выщелоченные					
≤50	13	17	18	—	20
51–100	10	13	14	—	16
101–150	8	10	11	—	13
151–200	7	10	11	—	12
>200	7	9	10	—	11
Черноземы типичные					
≤100	10	11	12	—	12
101–150	9	10	10	—	10
>150	8	9	9	—	9
Чернозем обыкновенный					
≤100	12	13	13	—	13
101–150	11	12	12	—	13
>150	11	11	12	—	12
Южный федеральный округ					
Черноземы карбонатные					
10–15	12	12	—	—	—
16–30	12	11	—	—	—
Приволжский федеральный округ					
Черноземы выщелоченные					
≤100	16	20	23	24	—
101–150	14	18	20	21	—
>150	12	16	18	19	—
Сибирский федеральный округ					
Черноземы выщелоченные					
101–150	12	12	13	—	19
151–250	11	11	12	—	18
>250	4	4	5	—	7
Черноземы обыкновенные					
101–150	2	11	12	—	15
151–250	2	8	9	—	11
>250	1	4	5	—	5

нашей стране, так и восточно-европейских государствах [1]. Ежегодный дефицит калия в среднем в РФ варьирует от 16 до 30 кг K_2O /га, что в сумме за 30 лет составило 500 кг K_2O /га [2].

Известно, что систематическое превышение выноса K_2O над его поступлением в почву рано или поздно приведет к деградации почв по степени их обеспеченности данным элементом питания. В первую очередь это касается менее буфер-

ных дерново-подзолистых почв, в которых уже сейчас наметилась устойчивая тенденция к снижению содержания подвижного калия.

По обобщенным данным Географической сети опытов с удобрениями и Агрохимической службы, урожайность основных сельскохозяйственных культур находится в прямой зависимости, а эффективность калийных удобрений — в обратной от уровня обеспеченности почв подвижным калием. Например, на дерново-подзолистых почвах Центрального федерального округа повышение содержания K_2O от низкого до высокого способствовало приросту урожайности озимой пшеницы без внесения удобрений в 2 с лишним раза, тогда как при этом резко снижалась прибавка урожая от внесения калийных удобрений [2]. Аналогичная закономерность отмечена также для других зерновых культур, возделываемых на различных типах почв. Все это нашло свое отражение во влиянии на величину вклада калийных удобрений в формирование урожайности зерновых культур.

Наиболее высокое долевое участие калийных удобрений в урожае озимой пшеницы и ярового ячменя на дерново-подзолистых почвах отмечено при содержании K_2O <80 мг/кг. Переход почв в более высокую квалификационную группу значительно снижал роль калийных удобрений в повышении урожайности этих зерновых культур (табл. 7).

В опытах с яровой пшеницей выявлена та же закономерность, что и с озимой, хотя эксперименты с этими культурами были проведены в различных природно-климатических условиях. Кроме того, в выборке для яровой пшеницы имелись опыты, в которых содержание подвижного калия относили к очень низкой группе обеспеченности. Это позволило выявить высокий эффект от калийных удобрений на серых лесных почвах и черноземах выщелоченных среднего Поволжья. До этого считали, что внесение калийных удобрений под яровую пшеницу малоэффективно. Вклад калийных минеральных удобрений в формирование урожайности яровой пшеницы оказался очень высоким (32–42%) в зависимости от доз.

Из всех изученных зерновых культур ячмень лучше других отзывался на участие калийных удобрений в формировании урожайности. При одинаковой степени обеспеченности K_2O ячмень несколько превышал аналогичные показатели озимой и особенно яровой пшеницы.

Наиболее высокую прибавку урожайности картофеля от внесения калийных удобрений отмечали при низком содержании подвижного ка-

Таблица 7. Вклад калийных удобрений в формирование урожайности зерновых культур на почвах Нечерноземной зоны, %

Содержание K ₂ O, мг/кг	Дозы калийных удобрений, кг/га			
	30	45	60	90
Озимая пшеница				
Дерново-подзолистые почвы				
<80	16	18	20	22
81–120	4	4	4	5
121–170	1	1	2	2
Черноземы оподзоленные и выщелоченные				
81–120	5	6	6	7
>120	2	2	2	2
Яровая пшеница				
Серые лесные почвы				
≤40	32	34	36	39
41–80	8	9	10	10
81–120	3	3	3	4
>120	1	2	2	2
Черноземы оподзоленные и выщелоченные				
≤40	36	38	40	42
41–80	10	11	11	12
81–120	4	4	4	4
>120	1	1	1	1
Ячмень яровой				
Дерново-подзолистые почвы				
≤80	19	20	22	24
81–120	6	6	7	8
>120	2	3	3	3
Серые лесные почвы				
≤80	14	16	17	18
81–120	4	5	5	6
>120	2	2	2	2
Черноземы оподзоленные и выщелоченные				
≤80	15	16	18	19
81–120	4	5	5	6
>120	2	2	2	2

лия [3]. В соответствии с этим изменилась величина вклада калийных удобрений в формирование его урожайности. Имелись различия также в зависимости от типа и гранулометрического состава почв. На дерново-подзолистых супесчаных почвах доля калийных удобрений при низком содержании K₂O в урожае картофеля составила 23–32, на дерново-подзолистых суглинистых – 21–31, на серых лесных – 20–28, на черноземах выщелоченных – 17–26%, при высоком содержании

Таблица 8. Вклад калийных удобрений в формирование урожайности картофеля, %

Содержание K ₂ O, мг/кг	Дозы калийных удобрений, кг/га				
	30	45	60	90	120
Дерново-подзолистые супесчаные почвы					
41–80	23	25	27	30	31
81–120	9	11	12	14	15
121–170	6	7	9	10	12
171–250	5	6	9	8	10
Дерново-подзолистые суглинистые почвы					
41–80	21	25	27	29	31
81–120	10	12	14	18	17
121–170	6	9	10	14	12
171–250	5	7	8	12	14
Серые лесные почвы					
41–80	20	24	25	28	28
81–120	11	14	16	17	20
121–170	8	11	12	14	16
171–250	6	9	8	11	13
Черноземы выщелоченные					
41–80	17	21	23	24	26
81–120	9	13	14	16	17
121–170	6	9	11	13	14
171–250	3	8	9	10	11

K₂O – соответственно 5–10, 5–14, 6–13 и 3–11%, т.е. в несколько раз меньше (табл. 8). Вместе с тем очевидно, что дозы K₂O в 1.5–2.0 раза увеличивали долю калийных удобрений в формировании урожая картофеля. Наиболее заметно это в условиях уменьшения обеспеченности почв подвижным калием.

Лен-долгунец относится к калиелюбивым культурам, и поэтому применение под него калийных удобрений оказывает большее влияние на урожайность по сравнению с фосфорными. Обобщение и статистическая обработка данных полевых опытов свидетельствовали о том, что эффективность калийных удобрений в значительной мере зависит от величины pH и содержания подвижного калия в почвах. Наиболее четко это проявляется на почвах, более легких по гранулометрическому составу. Вклад калийных удобрений в формирование урожайности льносоломы на дерново-подзолистых супесчаных почвах намного превышал таковой на легких суглинках и особенно на средних, для которых этот вклад возрастал почти в 2 раза (табл. 9). При этом влияние величины pH на долевое участие калийных удоб-

Таблица 9. Вклад калийных удобрений в формирование урожайности льна-долгунца на дерново-подзолистых почвах, %

рН	Содержание K ₂ O, мг/кг почвы	Дозы калийных удобрений, кг/га			
		30	60	90	120
Супесчаные почвы					
4.6–5.0	≤40	22	25	26	24
	41–80	15	18	18	17
	>80	11	13	14	13
5.1–5.5	≤40	24	27	27	26
	41–80	17	19	20	19
	>80	12	14	14	13
5.6–6.0	≤40	29	29	29	29
	41–80	21	21	21	21
	>80	15	16	16	15
Легкосуглинистые почвы					
≤4.5	≤40	15	17	17	17
	41–80	12	14	14	13
	>80	9	11	11	10
4.6–5.0	≤40	16	17	19	17
	41–80	13	14	15	13
	>80	10	10	10	10
5.1–5.5	≤40	15	17	17	15
	41–80	12	14	14	13
	>80	10	11	11	10
5.6–6.0	≤40	15	16	17	16
	41–80	12	13	14	13
	>80	10	10	11	10
Среднесуглинистые почвы					
≤4.5	≤40	12	14	15	15
	41–80	10	11	13	13
	>80	7	9	10	10
4.6–5.0	≤40	14	15	15	16
	41–80	11	12	13	13
	>80	8	10	10	11
5.1–5.5	≤40	14	15	16	16
	41–80	12	12	13	14
	>80	9	10	10	11
5.6–6.0	≤40	14	14	16	16
	41–80	11	11	13	13
	>80	8	10	10	11

рений в урожае наиболее заметно проявилось на супесчаных почвах.

Среди сельскохозяйственных культур сахарная свекла по отзывчивости на калийные удобрения занимает особое место. По этому показателю

Таблица 10. Вклад калийных удобрений в формирование урожайности сахарной свеклы, %

Почвы	Дозы калийных удобрений, кг/га				
	60	90	120	150	180
Центральный федеральный округ					
Черноземы выщелоченные	19	21	22	22	23
Черноземы типичные	15	17	20	21	22
Черноземы обыкновенные	7	8	8	9	9
Приволжский федеральный округ					
Черноземы выщелоченные	16	18	—	18	—
Сибирский федеральный округ					
Черноземы выщелоченные	1	8	14	—	14
Черноземы обыкновенные	—	10	—	—	—

она превосходит не только зерновые культуры, но также картофель и лен-долгунец во всех почвенно-климатических зонах, где возделывают эту культуру. Статистическая обработка экспериментального материала показала, что эффективность калийных удобрений мало изменяется в зависимости от степени обеспеченности почв подвижным калием, а более существенный вклад в формирование урожая сахарной свеклы оказывают дозы калия (табл. 10). Подтип черноземов также влиял на величину данного показателя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показали, что вклад фосфорных и калийных удобрений в формирование урожайности основных сельскохозяйственных культур зависит в основном от их биологических особенностей и агрохимических свойств почв. Для зерновых культур, возделываемых на дерново-подзолистых и серых лесных почвах, основополагающими показателями, влияющими на величину доли фосфорных удобрений в формировании урожая является в первую очередь степень их обеспеченности подвижными фосфатами. Снижение степени кислотности также положительно воздействует на формирование урожайности озимой пшеницы и ярового ячменя.

При увеличении содержания подвижного фосфора вклад фосфорных удобрений в урожай зерновых культур резко снижался и при высокой обеспеченности практически прекращался. В

аналогичных условиях доля фосфорных удобрений в формировании урожайности картофеля, льна-долгунца и сахарной свеклы также снижалась, но в меньшей степени. При высоком содержании подвижного фосфора вклад фосфорных удобрений в урожай картофеля снижался на 25–30, льна-долгунца — на 20–30%, а сахарной свеклы — варьировал в зависимости от почвенной разновидности и уровня обеспеченности почв P_2O_5 от 10 до 45%.

Степень участия калийных удобрений в формировании урожайности зерновых культур отличалась в зависимости от типа почв и содержания в них подвижного калия. Из изученных зерновых культур ячмень лучше других отзывался на внесение калия и поэтому вклад калийных удобрений в формирование его урожайности при одинаковой степени обеспеченности K_2O несколько превышал показатели озимой и, особенно, яровой пшеницы. При очень низком содержании K_2O в серых лесных почвах и черноземах выщелоченных вклад калийных удобрений в формировании урожайности яровой пшеницы составлял 32–42%.

Вклад калийных удобрений в урожайность картофеля при низком содержании K_2O находился в пределах 23–31% на дерново-подзолистых супесчаных почвах, на суглинистых — 21–31 на серых лесных — 20–28, на черноземах выщело-

ченных — 17–26%, при высоком содержании — соответственно 5–10, 5–14, 6–13, 3–11%. Дозы K_2O в 1.5–2.0 раза увеличивали долю участия калийных удобрений в получении урожая картофеля.

Вклад калийных удобрений в формирование урожайности льна-долгунца на супесчаных почвах почти в 2 раза превышал показатели среднесуглинистых почв. На супесчаных почвах также наиболее заметно проявилось влияние величины pH на долевое участие калийных удобрений в урожае.

В отличие от упомянутых культур, сахарная свекла слабо реагировала на действие калийных удобрений в зависимости от содержания K_2O в почвах. Наиболее заметное влияние на вклад калийных удобрений в формирование урожая этой культуры оказали почвенная разновидность и дозы калийных удобрений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Региональные нормативы окупаемости минеральных удобрений прибавкой урожая зерновых. М.: ВНИИА, 2016. 96 с.
2. Как с наибольшей пользой применять удобрения под картофель. М.: ВНИИА, 2015. 40 с.
3. Шафран С.А. Ассортимент минеральных удобрений и экономическая эффективность их применения. М.: Изд-во "Литтерра", 2020. 229 с.

Contribution of Mineral Fertilizers to the Formation of Field Crop Yields (Report 2). Phosphorus and Potash Fertilizers

S. A. Shafran

*D.N. Pryanishnikov All-Russian Research Institute of Agrochemistry
ul. Pryanishnikova 31a, Moscow 127550, Russia
E-mail: shafran38@mail.ru*

The results of studies reflecting the influence of agrochemical properties of soils on the contribution of phosphorus and potash fertilizers to the formation of crop yields are shown. The highest share of phosphorus fertilizers was observed for soils with a low degree of P_2O_5 soil availability, which was 17–30% for cereals and potatoes. With a high content of mobile phosphorus, the contribution of phosphorus fertilizers to the yield of grain crops almost stopped, while under similar conditions, the share of phosphorus fertilizers in the yield of potatoes decreased only by 25–30, flax — by 20–30 and sugar beet — by 10–45%. The degree of influence of potash fertilizers on the formation of grain crop yields also largely depended on the content of mobile potassium in the soils. With a very low K_2O content of gray forest soils and leached chernozems, the contribution of potash fertilizers to the formation of spring wheat yield was 32–42%. The share of potash fertilizers in the potato crop with a low content of mobile potassium in sod-podzolic and gray forest soils was 20–31, in leached chernozems — 17–26%, with high availability — 5–14 and 3–11%, respectively. The contribution of potash fertilizers to the flax crop was also greatly influenced by the granulometric composition of the soil. For loamy soils, it was almost 2 times higher than the indicators of loams. For sandy loam soils, the influence of the pH value was most noticeable. In contrast to the mentioned crops, sugar beet reacted poorly to the action of potash fertilizers, depending on the content of mobile potassium in the soils. The greatest influence on the contribution of potash fertilizers was exerted by the doses of K_2O .

Key words: contribution of fertilizers, phosphoric and potash fertilizers, agrochemical properties of soils, mobile phosphorus, mobile potassium.

УДК 631.415.1:631.445.41:631.8

ИЗМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ СРЕДЫ ЧЕРНОЗЕМА ОБЫКНОВЕННОГО ПОД ВЛИЯНИЕМ ВОЗРАСТАЮЩИХ ДОЗ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

© 2021 г. Ю. И. Чевердин¹, *, И. Ф. Поротиков¹

¹ Воронежский федеральный аграрный научный центр им. В.В. Докучаева
Каменная Степь 397463 Воронежская обл., Таловский р-н, пос. 2-го участка института им. Докучаева,
кварт. 5, 81, Россия

*E-mail: cheverdin62@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2021 г.

После доработки 01.03.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

В микроvegetационном полевом опыте исследовали изменения кислотности чернозема под влиянием возрастающих доз минеральных удобрений. Были использованы азотное удобрение (N) и полная доза NPK. При закладке опытов дозы удобрений варьировали в широком диапазоне — от 30 до 30000 кг д.в./га. При применении полного минерального удобрения, включавшего аммиачную селитру, суперфосфат двойной гранулированный и хлористый калий крупнозернистый, рН_{KCl} наиболее заметно начинал снижаться с дозы N300P300K300 — с 5.19 до 4.99 ед. рН. При максимальной дозе 30000 кг/га рН_{KCl} был равен 4.87. Не установлено связи реакции среды с продуктивностью культур. Отмечено угнетающее действие азотных удобрений с дозы N6000, полный выпад растений при дозе N30000. При применении NPK снижение продуктивности проявлялось при дозе 3000 и больше. Полный выпад растений отмечен при дозе N1200P1200K1200.

Ключевые слова: черноземы, удобрения, дозы удобрений, кислотность почвы, продуктивность, ячмень.

DOI: 10.31857/S0002188121080068

ВВЕДЕНИЕ

Проблема изучения кислотности черноземов и регулирования реакции среды в ЦЧО имеет давнюю историю. Опытные и практические работы по известкованию почв в ЦЧП проводили преимущественно в связи с возделыванием сахарной свеклы [1–3]. В качестве известкового материала чаще всего применяли дефекат, который давал некоторый эффект. Полевые опыты закладывали в большинстве случаев на слабокислых и близких к нейтральным почвам [4, 5].

В большинстве источников эффективность известкования черноземных почв признана доказанной [6]. В связи с этим в конце 1970–начале 1980 гг. в ЦЧП начали проводить полевые опыты с целью разработки нормативов расхода известковых материалов для нейтрализации черноземных почв. В разное время были подготовлены рекомендации по известкованию кислых почв [7, 8].

В научных кругах было довольно широко распространено мнение об увеличении площадей кислых почв в ЦЧП, прежде всего в результате применения минеральных удобрений. Однако фиксируемый прирост площадей кислых почв

нельзя объяснить, опираясь на результаты длительных стационарных опытов. В ряде случаев при применении минеральных удобрений отмечали увеличение показателя рН [9].

В почвах большинства областей Центрального Черноземья, в последние годы наблюдали тренд снижения кислотности и смещения реакции среды в щелочную сторону [10]. В Белгородской обл., по данным агрохимслужбы, характерно снижение доли кислых почв. Причем в зоне распространения черноземов обыкновенных наметилась четкая тенденция к подщелачиванию [11], хотя для степной зоны ЦЧО подкисление почв не характерно [12, 13]. В Воронежской обл. удельный вес кислых почв в настоящее время для пашни составляет 27%. Пахотных черноземов, имеющих рН 5.5 и менее, насчитывается 649.4 тыс. га. Значительная доля (510.6 тыс. га) приходится на слабокислые подтипы [13].

Одним из основных антропогенных факторов, способствующих изменению реакции среды в различных типах почв, являются минеральные удобрения [14–17]. Поэтому их применение в технологиях возделывания культур и сопутствующее этому увеличение кислотности почв имеет отри-

Таблица 1. Физико-химические свойства почвы, использованной в микровегетационных опытах

Обменные				Сумма оснований	H_{Γ}	Сумма катионов	pH	
Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}				KCl	H_2O
мг-экв/100 г почвы % от суммы поглощенных катионов							ед. pH	
24.7 68.6	4.9 13.6	0.5 1.4	—	30.1 83.6	5.9 16.4	36.0 100	5.25	5.80

цательные последствия для продуктивности сельскохозяйственных культур [18–20].

В то же время минеральные удобрения увеличивают урожайность возделываемых культур [21], и не существует однозначного мнения об изменении кислотности черноземов под их влиянием [16, 17, 22, 23]. Смещение кислотности черноземов в ту или иную сторону определяется видом минеральных удобрений [24].

Цель работы — изучение влияния возрастающих доз NPK на сдвиг реакции почвенной среды черноземов и продуктивность растений ячменя.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыт с полным минеральным удобрением, включающим все три элемента (NPK) был заложен в микрососудах. Навеска абсолютно сухой почвы — 200 г/сосуд, повторность пятикратная. Предельная полевая влагемкость (ППВ) почвы — 48.1%. Первоначальное увлажнение — до 0.7 ППВ ($48.1 \times 0.7 = 33.7\%$). Гигровлагу, составлявшую 7%, из норм увлажнения исключали ($33.7 - 7.0 = 26.7\%$). Норма увлажнения для микрососудов — 50 мл ($200 \times 0.267 = 53.4$ г). Полив проводили дистиллированной водой.

В процессе проведения опыта показатель pH_{KCl} определяли потенциометрическим методом. Навеску почвы 20 г заливали 1 н. раствором хлористого калия в объеме 50 мл. На 20 г почвы с раствором вносили 3.75 г хлористого калия, что составляло 18.8% к массе анализируемого образца.

Дозы удобрений условно для наглядности пересчитали на 1 га земельных угодий. Для расчета масса слоя 0–20 см почвы принята равной 2000 т или 2000000 кг/га. Доза действующего вещества (д.в.) удобрения, равная 1 кг/га, соответствовала 0.0005 г/кг абсолютно сухой почвы. Дозы удобрений в пересчете на полевые условия в микровегетационных опытах менялись от 30 до 30000 кг/га. Если дозу 60 кг д.в./га принять за оптимальную, то доза, равная 30000 кг/га, соответствовала затратам удобрений в течение 500 лет.

Для наполнения микрососудов была использована почва, отобранная на микрозападине старопахотного участка. Почва отличалась довольно значительной величиной гидролитической кислотности — 5.88 мг-экв/100 г почвы, pH_{KCl} 5.25, pH_{H_2O} 5.80 ед. Насыщенность основаниями — 83.6. Доля обменного кальция составляла 68.6% от суммы поглощенных катионов, равной 36.0 мг-экв/100 г почвы (табл. 1).

Почва специально была подобрана менее насыщенная основаниями. Исходили из предположения, что если в этой почве большие дозы удобрений не будут вызывать существенного сдвига физико-химических свойств, то тем более нельзя будет ожидать этого в почвах, насыщенных основаниями. По гранулометрическому составу почва представляла собой тяжелый пылеватый суглинок.

Примененные в опыте удобрения существенно отличались реакцией среды их водной суспензии, нейтрализующей способностью, содержанием кальция и магния в пересчете на их карбонатные формы (табл. 2). Наиболее высокая нейтрализующая способность оказалась характерной для углекислого аммония — 59.0%, отличающегося высокой щелочностью. Однако мочевины, отличающаяся также высокой щелочностью, имела незначительную нейтрализующую способность: 4.0% — удобрения и 11.5% — реактив.

Посев растений первоначально не предусматривали. Решение о посеве было принято в процессе работы. Посев проведен 10.09.2019 г. проросшими семенами ячменя. В микрососуде располагали 15 шт. семян. Всходы появились на следующий день. Кушение — 28.09.2019 г., уборка — в фазе трубкования 26.10.2019 г.

В опыте “Влияние возрастающих доз полного минерального удобрения на реакцию почвенной среды и продуктивность растений” изучили влияние возрастающих доз NPK на сдвиг реакции почвенной среды и продуктивность растений. Удобрения вносили в форме N_{aa} (N — 35%, pH 6.6), P_{cd} (P_2O_5 — 43%, pH 2.6), K_x крупнозернистого бурого (K_2O — 57.6% по документам, по на-

Таблица 2. Кислотность и нейтрализующая способность минеральных удобрений

Удобрение	pH_{H_2O} , ед.	Нейтрализующая способность, % $CaCO_3$	Ca, % $CaCO_3$	Mg, % $MgCO_3$
Аммиачная селитра (N_{aa})	6.60	1.52	1.26	—
Мочевина (N_m)	9.10	4.0	1.25	—
Сульфат аммония (N_a)	5.73	1.5	1.25	—
Суперфосфат двойной гранулированный ($P_{сдг}$)	2.60	15.2	20.6	48.9
$NH_3 + H_2O$ ($N_{ва}$)	10.9	3.0	1.25	1.25
Хлористый калий мелко-зернистый розовый (K_x)	7.2	5.0	6.25	—

Таблица 3. Показатели pH_{KCl} в микровегетационном опыте при применении возрастающих доз полных минеральных удобрений

Вариант	pH_{KCl}	Вариант	pH_{KCl}
Без удобрений	5.19 ± 0.04	N1200P1200K1200	4.93 ± 0.02
N30P30K30	5.16 ± 0.02	NP1800P1800K1800	4.87 ± 0.01
N60P60K60	5.18 ± 0.02	N3000P3000K3000	4.96 ± 0.08
N90P90K90	5.17 ± 0.02	N6000P6000K6000	5.08 ± 0.08
N120P120K120	5.21 ± 0.02	N12000P12000K12000	5.08 ± 0.06
N150P150K150	5.20 ± 0.02	N18000P18000K18000	4.94 ± 0.03
N180P180K180	5.18 ± 0.02	N30000P30000K30000	4.86 ± 0.07
N210P210K210	5.15 ± 0.04	N6000P6000K6000 + $CaCO_3$ 8 т/га	5.84 ± 0.20
N240P240K240	5.16 ± 0.01	N6000P6000K6000 + промывка	4.84 ± 0.05
N300P300K300	4.99 ± 0.04	N240P240K240 без растений	4.84 ± 0.03
N600P600K600	4.95 ± 0.02		

шим определениям — 59.0%, pH 7.5). Промывку почвы осуществляли дистиллированной водой в количестве 1 л/200 г абсолютно сухой почвы, порциями по 100 мл воды 10 раз. Варианты опыта, дозы удобрений в действующем веществе представлены в табл. 3.

Опыт “Изменение реакции среды под влиянием промывок на фоне применения минеральных удобрений и извести” был заложен в дополнение к предыдущему с целью расширить представления о влиянии промывки на реакцию среды. В опыт, наряду с применением только минеральных удобрений, были включены варианты, в которых удобрение сочеталось с известью, контроль — почва без удобрений и извести. Уровень удобрённости был равен N6000P6000K6000. Промывку осуществляли 5 раз (по 200 мл дистиллированной воды на 200 г почвы в пересчете на абсолютно сухую).

В опыте “Влияние различных форм и доз азотных удобрений на изменение реакции почвенной

среды и продуктивность растений” было испытано несколько форм и доз азотных удобрений. Наибольшее количество вариантов отвели удобрению в форме N_{aa} , минимальная доза — N30, максимальная — N30 000 в условном пересчете на 1 га.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенное исследование изменения реакции среды показало заметное увеличение кислотности при дозах минеральных удобрений, превышающих N300P300K300 (табл. 4). При небольших дозах, близких к рекомендуемым под основные сельскохозяйственные культуры, величины pH_{KCl} были близки к контролю. Заметный сдвиг pH_{KCl} в кислую сторону наиболее отчетливо отмечен с дозы N300P300K300. При этой дозе NPK pH_{KCl} был равен 4.99 ± 0.04 ед., в контроле — 5.19 ± 0.04 ед. Сдвиг pH_{KCl} с возрастанием дозы NPK больше N300P300K300 был не стабильным и варьировал в

Таблица 4. Изменение величины pH_{H_2O} в микровегетационном опыте при применении возрастающих доз минеральных удобрений

Вариант	pH_{H_2O}	Вариант	pH_{H_2O}
Без удобрений	5.81 ± 0.13	N1200P1200K1200	5.46 ± 0.04
N30P30K30	5.86 ± 0.07	NP1800P1800K1800	5.34 ± 0.01
N60P60K60	5.91 ± 0.08	N3000P3000K3000	5.27 ± 0.10
N90P90K90	5.90 ± 0.06	N6000P6000K6000	5.38 ± 0.04
N120P120K120	5.99 ± 0.06	N12000P12000K12000	5.28 ± 0.08
N150P150K150	5.92 ± 0.08	N18000P18000K18000	5.04 ± 0.03
N180P180K180	5.90 ± 0.04	N30000P30000K30000	4.91 ± 0.06
N210P210K210	5.81 ± 0.11	N6000P6000K6000 + $CaCO_3$ 8 т/га	6.09 ± 0.24
N240P240K240	5.86 ± 0.10	N6000P6000K6000 + промывка	5.61 ± 0.11
N300P300K300	5.61 ± 0.23	N240P240K240 без растений	5.34 ± 0.06
N600P600K600	5.63 ± 0.07		

интервале 4.87–5.08 ед. При максимальной дозе N30000P30000K30000 pH_{KCl} был равен 4.86 ± 0.07 .

Увеличение кислотности почвы было связано с физиологической кислотностью примененных удобрений. Наибольший сдвиг pH в кислую сторону отмечен при применении P_{cd} и существенно меньший — при внесении N_{aa} и K_x .

В варианте с внесением дозы N6000P6000K6000 дополнительно был внесен карбонат кальция для стабилизации катионного состава, а также использован прием промывки почвы дистиллированной водой (табл. 5). Внесение карбоната кальция вызвало увеличение pH_{KCl} до 5.84 ± 0.20 ед. при pH_{KCl} 5.08 ± 0.08 в варианте N6000P6000K6000 без извести. Прирост составил 0.76 ед. Промывка приводила к выщелачиванию двухвалентных катионов, снижению степени насыщенности и в конечном итоге подкислению почвы. Величина pH_{KCl} в этом случае составила 4.84 ± 0.05 , при той же дозе без промывки — 5.08 ± 0.08 . Сдвиг pH_{KCl} при промывке в кислую сторону был равен 0.24 ед. Существенные различия в кислотности были отмечены в зависимости от влияния корневых выделений на почвенную среду. В микрососудах без растений почва была более кислой. При дозе N240P240K240 без растений pH_{KCl} был равен 4.84 ± 0.03 , с растениями — 5.16 ± 0.01 . Существующее мнение о возможности подкисления почв углекислым газом, являющимся одним из продуктов корневого дыхания растений, не нашло подтверждения в нашем исследовании. В варианте без растений почва оказалась более кислой на 0.32 ед.

Характер изменения pH_{H_2O} несколько различался от показателя pH_{KCl} . С увеличением дозы

минеральных удобрений до N120P120K120 он повысился до 5.99 ± 0.06 (контроль — 5.81 ± 0.13), затем по мере увеличения дозы постепенно понижался до 5.81 ± 0.11 (при дозе N120P120K210). Сдвиг в кислую сторону был более заметным, начиная с дозы N300P300K300 (pH_{H_2O} 5.61 ± 0.23). При максимальной дозе удобрений N30000P30000K30000 величина pH_{H_2O} была наиболее низкой — 4.91 ± 0.06 ед. На фоне известкования pH_{H_2O} был равен 6.09 ± 0.24 . При том же уровне удобренности (N6000P6000K6000) без известкования pH_{H_2O} был равен 5.38 ± 0.05 . Сдвиг показателя при применении извести в щелочную сторону был равен 0.71 ед. В почве без растений при дозе N240P240K240 pH_{H_2O} = 5.34 ± 0.06 , в том же варианте с растениями — 5.86 ± 0.10 , сдвиг был равен 0.52 ед.

В варианте N6000P6000K6000 в сочетании с промывкой проведено определение реакции среды в процессе промывки. В реакции почвенной среды отчетливых закономерных изменений в процессе промывки не прослежено. Реакция фильтрата в процессе промывки сдвигалась в кислую сторону с 6.4 до 5.7 ед. В процессе промывки фильтрат мутнел и становился более окрашенным.

Закономерность изменения продуктивности растений ячменя в фазе трубкования показана в табл. 6. Для воздушно-сухого вещества она проявлялась более отчетливо. Продуктивность растений возрастала до уровня удобренности N1800P1800K1800 — до 2.44 г/сосуд, почти до такого же уровня при дозе N3000P3000K3000 — 2.39 г/сосуд. Резкое снижение продуктивности наблюдали при дозе N6000P6000K6000 — до

Таблица 5. Изменение реакции неудобренной и удобренной почвы в процессе ее промывки

Вариант	Дата промывки				
	01–04.10	02–08.10	03–10.10	04–11.10	05–12.10
	pH _{H₂O}				
Контроль без удобрений + + промывка	6.80 ± 0.24	6.76 ± 0.17	6.76 ± 0.17	6.80 ± 0.14	6.84 ± 0.09
N6000P6000K6000 + промывка	6.64 ± 0.09	6.68 ± 0.11	6.68 ± 0.11	6.56 ± 0.17	6.80 ± 0.2
N6000P6000K6000 кг/га + + CaCO ₃ 8 т/га + промывка	6.72 ± 0.11	6.64 ± 0.09	6.64 ± 0.09	6.48 ± 0.11	6.60 ± 0
Вариант	pH _{KCl}				
	01–04.10	02–08.10	03–10.10	04–11.10	05–12.10
	pH _{H₂O}				
Контроль без удобрений + + промывка	6.04 ± 0.38	6.16 ± 0.43	6.04 ± 0.09	5.72 ± 0.27	6.04 ± 0.09
N6000P6000K6000 кг/га + + промывка	6.32 ± 0.3	6.04 ± 0.09	6.04 ± 0.09	5.88 ± 0.11	6.08 ± 0.11
N6000P6000K6000 кг/га + + CaCO ₃ 8 т/га + промывка	6.08 ± 0.11	6.08 ± 0.11	6.00 ± 0	5.84 ± 0.22	6.08 ± 0.11

Таблица 6. Продуктивность ячменя в микровегетационном опыте при применении возрастающих доз минеральных удобрений

Вариант	г/сосуд (200 г абсолютно сухой почвы)	Вариант	г/сосуд (200 г абсолютно сухой почвы)
Сырое вещество			
Без удобрений	2.62 ± 0.57	N600P600K600	4.66 ± 0.83
N30P30K30	2.58 ± 0.22	N1200P1200K1200	6.64 ± 0.18
N60P60K60	2.64 ± 0.44	N1800P1800K1800	7.16 ± 0.72
N90P90K90	4.36 ± 2.07	N3000P3000K3000	8.76 ± 0.72
N120P120K120	3.68 ± 0.54	N6000P6000K6000	2.18 ± 2.09
N150P150K150	2.84 ± 0.42	N12000P12000K12000	0
N180P180K180	3.56 ± 0.71	N18000P18000K18000	0
N210P210K210	5.80 ± 3.22	N30000P30000K30000	0
N240P240K240	3.96 ± 0.43	N6000P6000K6000 + CaCO ₃ 8 т/га	3.06 ± 1.21
N300P300K300	4.00 ± 0.61	N6000P6000K6000 + промывка	5.56 ± 1.28
Сухое вещество			
Без удобрений	1.00 ± 0.07	N600P600K600	1.94 ± 0.13
N30P30K30	1.24 ± 0.13	N1200P1200K1200	2.02 ± 0.23
N60P60K60	1.30 ± 0.1	N1800P1800K1800	2.44 ± 0.13
N90P90K90	1.40 ± 0.12	N3000P3000K3000	2.39 ± 0.16
N120P120K120	1.44 ± 0.09	N6000P6000K6000	0.58 ± 0.55
N150P150K150	1.38 ± 0.11	N12000P12000K12000	0
N180P180K180	1.54 ± 0.09	N18000P18000K18000	0
N210P210K210	1.56 ± 0.26	N30000P30000K30000	0
N240P240K240	1.60 ± 0.21	N6000P6000K6000 + CaCO ₃ 8 т/га	1.16 ± 0.32
N300P300K300	1.62 ± 0.13	N6000P6000K6000 + промывка	1.66 ± 0.09

Таблица 7. Изменение кислотности удобренной и не-удобренной почвы после ее промывания

Вариант	pH _{H₂O}	pH _{KCl}
17.12.2019 г.		
Контроль без удобрений + + промывка	5.91 ± 0.11	5.15 ± 0.09
N6000P6000K6000 + + промывка	5.03 ± 0.13	4.50 ± 0.02
N6000P6000K6000 + + CaCO ₃ 8 т/га + промывка	5.05 ± 0.05	4.50 ± 0.08
05.01.2020 г.		
Контроль без удобрений + + промывка	5.61 ± 0.13	4.92 ± 0.03
N6000P6000K6000 + + промывка	5.06 ± 0.03	4.44 ± 0.06
N6000P6000K6000 + + CaCO ₃ 8 т/га + промывка	5.11 ± 0.06	4.47 ± 0.04

0.58 г/сосуд. При более высоких дозах удобрений (12000, 18000 и 30000 д.в.) растения в сосудах погибли. Внесение извести при дозе N6000P6000K6000 повысило продуктивность растений до 1.16 г/сосуд. При этой же дозе удобрений промывка дала лучшие результаты — 1.66 г/сосуд.

Продуктивность растений ячменя стабилизировалась в интервале удобренности почвы 0.6227–1.0377% (N1800P1800K1800–N3000P3000K3000). Угнетение растений отмечено в интервале удобренности 1.0377–2.0756% (N3000P3000K3000–N6000P6000K6000). При более высоком уровне удобренности растения в сосудах погибли.

По окончании промывок и уборки растений, после того, как почва подсохла, определили реакцию почвенной среды потенциометрическим методом. Первый раз анализ проведен 17.12.2019 г., второй — 05.01.2020 г. (табл. 7). Показано, что под влиянием удобрений произошел существенный сдвиг реакции почвенной среды. Величина pH_{KCl} уменьшилась по отношению к контролю на 0.65 ед.

в первый срок наблюдения и на 0.48 и 0.45 ед. — во второй срок. Почва из слабокислой перешла в средне- и сильнокислую.

Что же касается реакции фильтрата, то в контроле она оставалась практически неизменной, а в вариантах применения удобрений в чистом виде и с известью pH повышался от начала промывки к ее концу с (4.96 ± 0.09)–(4.8 ± 0.04) до (6.24 ± 0.17)–(6.28 ± 0.11) (табл. 8). В предшествующем опыте отмечена закономерность противоположного характера (табл. 7). Отмеченные различия кислотности почвы и фильтрата между данным и предшествующим опытом возможно объясняются тем, что первый опыт имел большую продолжительность по времени.

В фильтрате из удобренной почвы резко (в 7 раз) возрастала концентрация минеральных веществ по сравнению с контролем. Величина сухого остатка при сочетании внесения удобрений и извести была незначительно меньше, чем без извести: соответственно 1200 и 1123 мг/л. Суммарное содержание солей различалось менее существенно, но с противоположной тенденцией: соответственно 1150 и 1170 мг/л. В связи с окраской фильтрата в вариантах применения удобрений не удалось определить общую щелочность и содержание хлора. Концентрация сернокислого остатка на удобренном фоне возросла относительно контроля, но не в такой мере, как это было отмечено для других элементов. Количество нитратов было невысоким: при применении NPK — 10.7, NPK + известь — 11.6, в контроле — 3.55 мг/л. По величине концентрации катионов при применении удобрений они составили следующий ряд: Ca > K > Mg > Na. Количественно этот ряд был выражен следующими величинами (мг-экв/л): вариант N6000P6000K6000 — 30.4, 5.7, 3.6, 2.2, вариант N6000P6000K6000 + известь — 31.0, 5.8, 4.3, 2.1 соответственно. В контроле была выявлена иная последовательность: Ca > Mg > Na > K, или 1.1, 0.4, 0.15, 0.07 мг-экв/л. По отношению к исходной почве (контроль) наиболее резко повыси-

Таблица 8. Реакция фильтрата после промывки почвы

Вариант	Дата промывки				
	01–4.10	02–8.10	03–10.10	04–11.10	05–15.10
Контроль без удобрений + + промывка	6.72 ± 0.11	6.80 ± 0.02	6.64 ± 0.09	6.72 ± 0.11	6.68 ± 0.11
N6000P6000K6000 кг/га + + промывка	4.96 ± 0.09	5.40 ± 0.03	5.84 ± 0.09	6.08 ± 0.11	6.16 ± 0.17
N6000P6000K6000 + + CaCO ₃ 8 т/га + промывка	4.80 ± 0.04	5.56 ± 0.09	5.88 ± 0.11	6.24 ± 0.17	6.28 ± 0.11

Таблица 9. Влияние минеральных удобрений и промывки почвы на продуктивность растений ячменя, г/сосуд (200 г абсолютно-сухой почвы)

Вариант	Сырое вещество
Контроль без удобрений и промывки	2.62 ± 0.57
Без удобрений + промывка	2.26 ± 0.26
N6000P6000K6000 кг/га + промывка	6.20 ± 0.48
N6000P6000K6000 кг/га + CaCO_3 + промывка	5.60 ± 0.91
	Воздушно-сухое вещество
Контроль без удобрений и промывки	1.00 ± 0.07
Без удобрений + промывка	0.58 ± 0.04
N6000P6000K6000 кг/га + промывка	1.10 ± 0.04
N6000P6000K6000 кг/га + CaCO_3 + промывка	1.12 ± 0.22

лась концентрация калия — в 82 раза, затем следовали кальций — в 28, натрий — в 14, магний — в 9 раз.

При применении удобрений отмечен существенный сдвиг реакции фильтрата в кислую сторону: контроль — 6.70, вариант N6000P6000K6000 — 5.75, вариант N6000P6000K6000 + известь — 5.69 ед. рН. При известковании реакция фильтрата была даже более кислой, чем без него. Кислая реакция фильтрата сформировалась преимущественно за счет первых порций фильтрата. Реакция фильтрата в вариантах опыта после первой порции была следующей: контроль — 6.7, удобрение — 5.0, удобрение + известь — 4.8 ед. рН.

Промывка почвы приводила к снижению продуктивности ячменя с 1.0 до 0.6 г воздушно-сухого вещества г/сосуд (табл. 9). После промывки в варианте с ингибирующей дозой минеральных

удобрений N6000P6000K6000 продуктивность ячменя оказалась близкой к контролю — соответственно 1.10 ± 0.04 и 1.00 ± 0.07 г/сосуд. Внесение извести дополнительно к удобрениям не привело к повышению продуктивности растений.

В опыте “Влияние различных форм и доз азотных удобрений на изменение реакции почвенной среды и продуктивность растений” было показано, что величина $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ снижалась нестрого прямолинейно с 6.46 ед. в контроле до минимума 5.68 ед. в варианте N30000 (табл. 10). Показатели pH_{KCl} были в большинстве вариантов применения удобрений выше, чем в контроле. Особенно заметное повышение величины pH_{KCl} отмечено, начиная с варианта N6000, в котором pH_{KCl} был равен 5.48 ед. В вариантах N18000 и N30000 pH_{KCl} был равен соответственно 5.52 и 5.56 ед., в контроле — 5.12 ед. Отмеченный характер изменения $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ был обусловлен, видимо, возрастанием концентрации нитратного иона с повышением дозы удобрений. Ион же аммония оказался в значительной мере обменно-поглощенным. При воздействии хлористого калия на почву аммоний вытеснялся из почвенного поглощающего комплекса и подщелачивал среду. При высоких дозах удобрения различие в величине водного и солевого рН уменьшалось до минимума.

При применении мочевины в целом отмечена та же закономерность, что и для аммиачной селитры, но при высокой дозе мочевины (N30000) $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ был равен 8.77 ед, pH_{KCl} был равен 7.81, что составило разницу 0.96 ед.

Характер изменения рН с увеличением дозы других видов азотных удобрений приближался или к аммиачной селитре, или к мочеvine, в зависимости от гидролитических свойств соли.

Таблица 10. Реакция среды в микровегетационном опыте с различными формами и дозами азотных удобрений

Вариант	Селитра N_{aa}		Мочевина $\text{N}_{\text{м}}$		Сульфат аммония N_{a}		Аммиак $\text{N}_{\text{ва}}$	
	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	pH_{KCl}	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	pH_{KCl}	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	pH_{KCl}	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	pH_{KCl}
Контроль без удобрений	6.46 ± 0.22	5.12 ± 0.04						
N30	6.15 ± 0.09	5.14 ± 0.04	5.82 ± 0.20	5.16 ± 0.05	5.54 ± 0.19	5.11 ± 0.05	6.10 ± 0.07	5.31 ± 0.08
N60	6.11 ± 0.06	5.13 ± 0.03	5.80 ± 0.06	5.12 ± 0.03	5.76 ± 0.06	5.12 ± 0.02	5.94 ± 0.14	5.21 ± 0
N90	6.25 ± 0.10	5.12 ± 0.01	5.83 ± 0.03	5.13 ± 0.02	5.85 ± 0.09	5.10 ± 0.02	6.03 ± 0.20	5.17 ± 0.04
N120	6.15 ± 0.09	5.12 ± 0.02	5.88 ± 0.01	5.14 ± 0.01	5.77 ± 0.08	5.11 ± 0.01	5.98 ± 0.09	5.20 ± 0.06
N240	5.88 ± 0.07	5.27 ± 0.02	5.81 ± 0.06	5.13 ± 0.03	5.62 ± 0.03	5.04 ± 0.02	5.85 ± 0.12	5.19 ± 0.11
N600	5.74 ± 0.02	5.10 ± 0.01	5.65 ± 0.14	5.10 ± 0.05	5.46 ± 0.05	4.95 ± 0.03	5.75 ± 0.03	5.10 ± 0.04
N30000	5.68 ± 0.04	5.56 ± 0.08	8.77 ± 0.07	7.81 ± 0.05	5.55 ± 0.02	5.36 ± 0.02	8.65 ± 0.11	7.64 ± 0.05

Таблица 11. Продуктивность ячменя в микровегетационном опыте с различными формами и дозами азотных удобрений

Вариант	Аммиачная селитра		Мочевина		Сульфат аммония		Аммиак	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Контроль без удобрений	3.33 ± 0.38	0.93 ± 0.06						
N30	3.53 ± 0.12	1.10 ± 0.10	3.27 ± 0.49	1.13 ± 0.06	2.57 ± 0.06	1.10 ± 0.17	3.63 ± 0.90	1.07 ± 0.15
N60	3.83 ± 0.40	1.10 ± 0.05	3.90 ± 0.56	1.20 ± 0.05	2.47 ± 0.47	1.03 ± 0.06	3.63 ± 0.21	1.23 ± 0.15
N90	3.37 ± 0.47	1.13 ± 0.06	4.10 ± 0.36	1.13 ± 0.12	3.00 ± 1.01	1.20 ± 0.10	4.40 ± 0.44	1.43 ± 0.23
N120	3.43 ± 0.29	1.13 ± 0.06	4.13 ± 0.06	1.33 ± 0.06	2.00 ± 0.10	1.20 ± 0	3.40 ± 1.41	1.10 ± 0.26
N240	4.07 ± 1.27	1.17 ± 0.06	4.03 ± 0.29	1.27 ± 0.06	2.60 ± 0.40	1.23 ± 0.06	2.73 ± 1.66	0.93 ± 0.38
N600	3.87 ± 0.32	1.30 ± 0	4.67 ± 0.21	1.20 ± 0	2.87 ± 0.86	1.17 ± 0.35	3.93 ± 0.55	1.10 ± 0.10
N30000	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0

Примечание. В графе 1 — сырое вещество, 2 — воздушно-сухое сечение.

По величине pH_{KCl} при максимальной дозе азота N30000 испытанные удобрения составили ряд: мочевина — pH 7.78, мочевина (реактив) — 7.78, аммиак водный (реактив) — 7.64, углекислый аммоний (реактив) — 5.98, азотнокислый натрий (реактив) — 5.68, NH_4NO_3 (реактив) — 5.66, аммиачная селитра — 5.56, сульфат аммония и азотнокислый калий — 5.36, хлористый аммоний — 5.23, азотнокислый кальций — 5.21 ед. pH . В контроле без удобрений величина pH была равна 5.12 ед.

Влияние этих веществ на величину pH_{H_2O} был несколько иной: мочевина — 8.77, мочевина (реактив) — 8.75, аммиак — 8.65, азотнокислый натрий — 5.92, углекислый аммоний (реактив) — 5.91, NH_4NO_3 (реактив) — 5.82, аммиачная селитра — 5.65, сульфат аммония — 5.55, азотнокислый калий — 5.49, азотнокислый кальций — 5.32, хлористый аммоний — 5.29, в контроле — 6.46 ед. pH .

Таким образом, при максимальной дозе азота (N30000) pH_{KCl} во всех вариантах был выше, чем в контроле. По величине pH_{H_2O} это было отмечено только на фоне применения мочевины и аммиака, при внесении других азотсодержащих веществ показатель pH_{H_2O} был ниже, чем в контроле.

Растения ячменя по-разному реагировали на форму и дозу азотного удобрения (табл. 11).

В вариантах применения различным форм азотного удобрения максимальная продуктивность растений была отмечена при следующих дозах азота: аммиачная селитра ($N_{aa}600$) — 1.3, мочевина (удобрение) (N_m240) — 1.3, сульфат аммония ($N_a120-240-600$) — 1.2, хлористый аммоний (N_x240) — 1.4, аммиак ($N_{ba}90$) — 1.4, азотнокислый кальций ($N_{ckl}600$) — 1.4, азотнокислый калий

($N_{ck}240$) — 1.4, азотнокислый натрий (N_c120) — 1.3, углекислый аммоний ($N_y120-240$) — 1.1 г/сосуд.

В наибольшем количестве вариантов удобрения были испытаны дозы аммиачной селитры. По величине воздушно-сухого вещества варианты с дозами азота не имели существенных различий в широком интервале от N30 до N600 включительно. Заметное снижение продуктивности растений наблюдали, начиная с варианта N6000, более существенное — при дозе N18000. Полная гибель растений ячменя происходила при максимальной дозе N30000.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдения за состоянием кислотности чернозема показали, что реакция среды находилась в динамическом равновесии с изменяющимися природными и технологическими факторами. Отмеченный по результатам агрохимического обследования прирост распространения кислых почв был следствием суммирования выявляемых ежегодно новых площадей и не связан с факторами хозяйственной деятельности.

В качестве основного фактора, обуславливающего подкисление почвы, принято считать применение минеральных удобрений. Однако такое однозначное представление не подтверждено результатами более чем 20-летних наблюдений в стационарных полевых опытах с систематическим внесением минеральных удобрений.

Испытание в микровегетационных опытах возрастающих с 30 до 30000 кг/га доз различных удобрений показало, что реакция среды при этом изменялась в зависимости от свойств примененного вещества.

При максимальной дозе азота величина pH_{KCl} изменялась в зависимости от формы удобрения в интервале от 5.21 (азотнокислый кальций) до 7.78 ед. (мочевина) при pH_{KCl} в контроле без удобрений, равном 5.12 ед. Во всех случаях величина pH_{KCl} была выше, чем в контрольном варианте.

Величина pH_{H_2O} изменялась от 5.29 (хлористый аммоний) до 8.77 (мочевина), в контроле — 6.36 ед., показатель pH_{H_2O} был выше, чем в контроле, только в вариантах применения мочевины и аммиака.

При применении полного минерального удобрения, включавшего аммиачную селитру, суперфосфат двойной гранулированный и хлористый калий крупнозернистый, величина pH_{KCl} снижалась до 5.08–4.87, начиная с дозы, равной в пересчете на полевые условия 300 кг/га каждого элемента. При максимальной дозе удобрений $N30000P30000K30000$ pH_{KCl} был равен 4.86 ед., в контроле — 5.19. Показатель pH_{H_2O} при этих же уровнях удобренности был равен соответственно 5.61, 5.28, 4.91, в контроле — 5.81 ед. Снижение величины pH при применении полного минерального удобрения, видимо, в большей мере было обусловлено использованным в опыте калийным удобрением.

Продуктивность растений в микровегетационных опытах не была связана с реакцией среды. Угнетающее действие возрастающих доз минеральных удобрений зависело от вида и формы вещества. При применении азотных удобрений снижение продуктивности растений ячменя отмечено, начиная с дозы $N6000$, сильное ингибирование — при дозе $N18000$, полная гибель — при дозе $N30000$. При применении NPK продуктивность растений начинала снижаться с дозы $N3000P3000K3000$, сильно уменьшалась с дозы $N6000P6000K6000$, полная гибель растений отмечена при дозе $N12000P12000K12000$ и более.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеева Е.Н., Зеленина М.Ф. Влияние известкования на эффективность доз минеральных удобрений под сахарную свеклу на выщелоченных черноземах // Тр. ВНИИСС. Т. 5. Вып. 2. Воронеж, 1974. С. 54–62.
2. Бровкина Е.А. Известкование почв в районах свеклосеяния. Киев: Урожай, 1976. 89 с.
3. Бесков И.Х. Отходы промышленности на удобрение полей. Воронеж: Центр.-Чернозем. кн. изд-во, 1976. 79 с.
4. Сони́на К.И. Известкование черноземных почв. Обзор. информ. М., 1984. 69 с.
5. Известкование сельскохозяйственных угодий. Указатель литературы за 1974–1977 гг. / Сост. Чернова Л.В. М.: ЦНСХБ, 1978. 114 с.
6. Гасанова Е.С., Кожихина А.Н., Мязин Н.Г., Стекольников К.Е., Мухина С.В. Изменение содержания и строения гуминовых кислот чернозема выщелоченного под влиянием удобрений и дефеката // Вестн. ВоронежГАУ. 2019. № 4(63). С. 113–122.
<https://doi.org/10.17238/issn2071-2243.2019.4.113>
7. Поротиков И.Ф., Бесков И.Х. Известкование кислых почв Центрально-Черноземной полосы. Рекомендации // Зональные рекомендации и технологии механизированных работ по известкованию кислых почв. Ч. 1. Рекомендации по известкованию кислых почв. М., 1974. С. 98–112.
8. Турусов В.И., Новичихин А.М., Чевердин Ю.И., Титова Т.В., Беспалов В.А., Рябцев А.Н. Рекомендации по регулированию реакции среды черноземных почв Воронежской области. Каменная Степь, 2019. 21 с.
9. Чевердин Ю.И., Поротиков И.Ф. Роль антропогенных факторов в регулировании реакции среды черноземов // Агрохимия. 2015. № 8. С. 15–22.
10. Чевердин Ю.И. Изменение свойств почв юго-востока Центрального Черноземья под влиянием антропогенного воздействия. Воронеж: Истоки, 2013. 336 с.
11. Лукин С.В., Празина Е.А. Мониторинг кислотности почв ЦЧО России // Достиж. науки и техн. АПК. 2019. № 4. С. 8–11.
<https://doi.org/10.24411/0235-2451-2019-10402>
12. Чекмарев П.А. Агрохимическое состояние пахотных почв России // Достиж. науки и техн. АПК. 2015. № 9. С. 17–20.
13. Жабин М.А., Мухина С.В., Коновалов Ю.А., Калашников Н.И. Динамика почвенных показателей юго-восточных и южных районов Воронежской области // Достиж. науки и техн. АПК. 2015. № 11. С. 14–16.
14. Барсуков П.А., Макарикова Р.П. Зависимость продуктивности культур от параметров кислотности супесчаной дерново-подзолистой почвы Западной Сибири // Агрохимия. 1999. № 1. С. 28–35.
15. Семендяева Н.В. Влияние длительного применения удобрений на свойства дерново-подзолистой почвы таежной зоны Западной Сибири // Агрохимия. 2010. № 3. С. 3–11.
16. Борисов В.А., Васючков И.Ю., Успенская О.Н., Гренадеров Н.В., Моисеева В.Н., Деревщицков С.Н. Влияние многолетнего применения удобрений в овощном севообороте на плодородие выщелоченного чернозема Воронежской области // Агрохимия. 2017. № 5. С. 31–39.
17. Шеуджен А.Х., Онищенко Л.М., Бондарева Т.Н., Дроздова В.В., Лебедевский И.А., Осипов М.А., Есипенко С.В. Влияние длительного применения минеральных удобрений на плодородие чернозема выщелоченного Западного Предкавказья // Агрохимия. 2017. № 5. С. 3–1.
18. Сычев В.Г. Тенденции изменения агрохимических показателей плодородия почв Европейской части

- России / Под ред. Минеева В.Г. М.: ЦИНАО, 2000. 187 с.
19. Шильников И.А., Сычев В.Г., Зеленов Н.А., Аканова Н.И., Федотова Л.С. Известкование как фактор урожайности и почвенного плодородия. М.: ВНИИА, 2008. 340 с.
 20. Давлятшин И.Д., Лукманов А.А., Гайров Р.Р. Почвенная кислотность, степень удобрённости и урожайность яровой пшеницы в северной полосе лесостепной зоны республики Татарстан // *Агрохимия*. 2019. № 4. С. 54–59.
<https://doi.org/10.1134/S0002188119040033>
 21. Окорков В.В., Фенова О.А., Окоркова Л.А. Удобрение и продуктивность севооборотов на серых лесных почвах Верхневолжья // *Агрохимия*. 2018. № 2. С. 56–70.
<https://doi.org/10.7868/S0002188118020059>
 22. Гасанова Е.С., Стекольников К.Е., Мязин Н.Г., Фоминых Т.О. Изменение агрохимических свойств чернозема выщелоченного в опыте с удобрениями и мелиорантом при выращивании топинамбура // *Плодородие*. 2014. № 5. С. 29–31.
 23. Минакова О.А., Александрова Л.В., Куницын Д.А. Изменение почвенного плодородия и урожайности сахарной свеклы при длительном применении удобрений в зернопаропропашном севообороте лесостепи Центрального черноземного региона // *Агрохимия*. 2018. № 1. С. 52–56.
<https://doi.org/10.7868/S0002188118010052>
 24. Шаповалова Н.Н., Годунова Е.И., Шустикова Е.П. Кислотно-основные свойства чернозема обыкновенного после длительного внесения минеральных удобрений // *Плодородие*. 2016. № 4. С. 15–18.

Changes in the Reaction of the Medium of Ordinary Chernozem under the Influence of Increasing Doses of Mineral Fertilizers

Yu. I. Cheverdin^{a, #} and I. F. Porotikov^a

^a V.V. Dokuchaev Voronezh Federal Agricultural Research Center

Kamennaya Steppe, quar. 5, 81, Dokuchaev Institute, Talovaya district, Voronezh region 397463, Russia

[#] E-mail: cheverdin62@mail.ru

In a micro-vegetation field experiment, changes in the acidity of chernozem under the influence of increasing doses of mineral fertilizers were studied. Nitrogen fertilizer (N) and a full dose of NPK were used. When laying experiments, the fertilizer doses varied in a wide range – from 30 to 30000 kg active ingredient/ha. When using a complete mineral fertilizer, including ammonium nitrate, double granulated superphosphate and coarse-grained potassium chloride, pH_{KCl} most noticeably began to decrease from a dose of N300P300K300 – from 5.19 to 4.99 units pH. At a maximum dose of 30000 kg/ha, the pH_{KCl} was 4.87. There is no connection between the reaction of the environment and the productivity of crops. The depressing effect of nitrogen fertilizers with a dose of N6000, a complete fall of plants at a dose of N30000 was noted. When using NPK, a decrease in productivity was manifested at a dose of 3000 or more. The complete attack of plants was observed at a dose of N1200P1200K1200.

Key words: chernozems, fertilizers, fertilizer doses, soil acidity, productivity, barley.

УДК 634.8:632.93:631.98

МОДЕЛИ ПОВЫШЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ К ФИЛЛОКСЕРЕ И КАЧЕСТВА ВИНОГРАДА МЕТОДОМ ГОРМОНАЛЬНОЙ РЕГУЛЯЦИИ

© 2021 г. Р. Э. Казахмедов

Дагестанская селекционная опытная станция виноградарства и овощеводства –
филиал Северо-Кавказского федерального научного центра садоводства, виноградарства, виноделия
368601 Дербент, ул. Вавилова, 9, Россия

E-mail: kre_05@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2021 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Обобщили результаты исследования 1987–2020 гг. применения регуляторов роста и физиологически активных веществ (ФАС) на винограде. На этой основе разработана комбинированная технология применения ФАС, которая позволяет при минимальных затратах материальных и трудовых ресурсов повысить устойчивость винограда к стрессорам (в первую очередь, к филлоксере), продуктивность и качество урожая корнесобственных насаждений культуры. Объектом исследования были более 60-ти сортов винограда. В разные годы исследования испытывали различные ФАС – регуляторы роста гибберелинового (GK_3 , гибберсиб), ауксинового (калиевая соль α -НУК, ФАС-2), цитокининового (тидазурон, препарат дропп, ФАС-1), трофического (ФАС-3) действия, антибиотик аминогликозидной группы – стрептомицин (Str.), крезацин (3-этил-аминовая соль *o*-крезоуксусной кислоты), а также жасмоновая (ЖАС) и борная (H_3BO_3) кислоты, мочевины, поливинилпирролидон (ПВП) и глифосат (Гл). Изучали влияние регуляторов роста при раздельном и совместном применении на различных этапах развития репродуктивных органов. Раскрыты механизмы формирования устойчивости винограда к филлоксере, формирования бессемянных ягод и ускорения начала созревания винограда. Предложены модели и регламенты практического применения регуляторов роста на корнесобственных растениях винограда семенных сортов для повышения качества урожая и устойчивости к филлоксере.

Ключевые слова: виноград (*Vitis vinifera* L.), филлоксера, корнесобственная культура, гормональная регуляция, физиологически активные соединения, устойчивость, качество, бессемянность.

DOI: 10.31857/S0002188121080093

ВВЕДЕНИЕ

Внедрение прогрессивных ресурсосберегающих, в т.ч. сортоориентированных технологий повышения урожайности, устойчивости к стрессорам и качества продукции винограда является ключевым фактором конкурентоспособности и актуальной задачей современного виноградарства. Известно, что реализация генетического потенциала сортов растений, в частности, винограда, осуществляется путем взаимодействия их генотипов и факторов среды через гормональную систему растений, выступающей в качестве медиатора (рис. 1). Эндогенные фитогормоны представляют промежуточное передаточное звено между экспрессирующими генами и основными метаболическими центрами растений, которые постоянно взаимодействуют [1].

Регуляторы роста растений (**РРР**) – соединения, стимулирующие или ингибирующие про-

цессы роста растений, широко применяются в сельскохозяйственной практике [2–4]. Обладая высокой физиологической активностью, они способны влиять на интенсивность всех процессов, происходящих в растительном организме,



Рис. 1. Схема взаимодействия генотипа и окружающей среды, где гормональная система выступает медиатором и участвует в реализации генетического потенциала растений.

выполняют важную роль в регуляции и саморегуляции физиолого-биохимических, морфофизиологических и продукционных процессов и в этом смысле они являются уникальными средствами воздействия на растения, в отличие от удобрений, орошения, агротехники и т.п. Эффективные технологии использования *PPP* должны базироваться на теории, системно отражающей наиболее глубокие, внутренние связи в растительном организме.

В виноградарстве регуляторы роста используют при производстве посадочного материала для улучшения укореняемости черенков, срастания привитых черенков и дефолиации саженцев в школке; для повышения продуктивности виноградного растения и улучшения товарных качеств продукции, ингибирования роста побегов [5].

С 1987 г. по настоящее время, в том числе в 2002–2020 гг. в условиях Дагестана накоплен обширный экспериментальный материал по влиянию гормональных соединений или физиологически активных веществ (**ФАС**) – аналогов фитогормонов на виноградное растение [6–21].

Разработку сорториентированных моделей производственного применения физиологически активных соединений гормональной природы на корнесобственных насаждениях винограда для повышения рентабельности их возделывания, на наш взгляд, следует признать актуальной. Стратегическая цель наших исследований – научное обеспечение и управление продуктивностью, качеством урожая и устойчивостью к филлоксере корнесобственных насаждений винограда юга России методом гормональной регуляции. Цель данной работы – обобщение результатов исследований 1987–2020 гг. и разработка моделей применения *PPP* на винограде.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили в период с 1987 по 2020 г. на кафедре виноградарства и виноделия, в лаборатории регуляторов роста и развития сельскохозяйственных растений отдела сельскохозяйственной биотехнологии РГАУ им. К.А. Тимирязева, лаборатории ДСОСВиО, в ЦКП “Аналитический” СКФНЦСВВ с использованием лабораторных, вегетационных и полевых опытов и методических указаний [22–25]. Полевые исследования проводили в винсовхозе им. Казимова Самаркандской обл. республики Узбекистан, в НПО “Дагагровинпром” (Дербентский р-н), в совхозе “Магарамкентский” Республики Дагестан, а также на экспериментальной базе и Ампелографической коллекции Дагестанской селек-

ционной опытной станции виноградарства и овощеводства филиала СКФНЦСВВ.

В разные годы исследования испытывали **ФАС** – регуляторы роста гибберелинового (Гк₃, гибберсиб), ауксинового (калиевая соль α -НУК, **ФАС-2**), цитокининового (тидазурон, препарат дропп, **ФАС-1**), трофического (**ФАС-3**) действия, жасмоновую кислоту (**ЖАС**), антибиотик аминокликозидной группы – стрептомицин (**Str.**), крезацин (3-этил-аминовую соль *o*-крезоуксусной кислоты), а также борную кислоту (H_3BO_3) мочевины, поливинилпирролидон (**ПВП**) и глифосат (**Гл**). Количественный состав и способ применения всех **ФАС** – интеллектуальная собственность автора. Изучали влияние **ФАС** при раздельном и совместном применении на различных этапах развития репродуктивной сферы винограда: а) бутонизации (5–3 сут до начала цветения), б) опыления и оплодотворение (массовое цветение), в) постоплодотворения (3–7 сут после окончания цветения), г) начала эмбриогенеза и эмбриогенеза (10–12 и 20–25 сут после окончания цветения), д) начала созревания урожая.

Объектом для проведения исследования служили соцветие (гроздь) и различные его элементы (бутоны, завязи, семяпочки, околоплодники, гребни, ягоды, семена), а также молодые (саженцы, 2–4-летние растения, не вступившие в плодоношение) и плодоносящие растения винограда в отсутствие филлоксеры и угнетенные вредителем.

Для исследований были взяты более 60 сортов винограда в т.ч. семенные – Агадаи, Молдова, Первенец Магарача, Антей магарачский, Баян ширей, Хусайне белый, Тайфи розовый, Каттакурбан, Кардинал, Кульджинский, Ризамат, Паркентский, Ркацител, Саперави, Каберне-Совиньон, Рислинг рейнский, Мускат венгерский, Фетяска белая и др., сорта селекции ДСОСВиО, аборигенные дагестанские сорта, бессемянные сорта – Кишмиш черный, Кишмиш белый, Кишмиш лучистый, Кишмиш дербентский, Кишмиш молдавский, Коринка черная.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было выдвинуто несколько гипотез и реализованы новые подходы в разработке способов повышения устойчивости винограда к корневой филлоксере, продуктивности и качества урожая на основе современных знаний физиологии и гормональной системы винограда, а также многолетних результатов собственных экспериментальных исследований по изучению реакции

виноградного растения на применение ФАС гормонального действия.

Управление устойчивостью винограда к филлоксеру. Известно, что многолетние усилия научно-го мира по решению проблемы филлоксеры не смогли снять ее с повестки дня, и в настоящее время она остается актуальной. Следует выделить несколько путей решения проблемы филлоксеры — ведение привитой культуры, создание и внедрение устойчивых генотипов к вредителю на основе современных достижений генетики и селекции и повышение физиологического иммунитета винограда к вредителю.

Переход на привитую культуру винограда позволил решить проблему спасения виноградарства от филлоксеры, однако, на наш взгляд, недостатки привитой культуры (высокая изреженность насаждений к началу плодоношения, подверженность кустов бактериальному раку и хлорозу, задержка созревания урожая, снижение качества виноматериалов, значительные материальные затраты для восстановления насаждений после экстремально низких температур, повышение пестицидной нагрузки на ампелоценозы при возделывании восприимчивых к болезням и филлоксеру сортов в привитой культуре) свидетельствуют, что проблема полностью не решена.

Кроме перевода винограда на привитую культуру, есть результаты по созданию нового генома принципиально новой виноградной лозы. Созданы синтетические виды носителей нового генома винограда $n = 19$, состоящего из хромосом обоих видов (10 хромосом от вида *Vitis rotundifolia* + 9 хромосом от вида *Vitis vinifera*) с высокой устойчивостью к болезням и филлоксеру [26]. Однако внедрение синтетических видов винограда требует времени и детального их изучения на практике, и пока они не могут отвечать возросшим требованиям современного виноградарства и виноделия в практическом аспекте.

Важно отметить, что в настоящее время в арсенале виноградарства достаточно много высококачественных сортов отечественной селекции (институт “Магарач”, АЗОСВиВ) толерантных к корневой филлоксеру [27–31], пригодных для возделывания в корнесобственной культуре.

Более того, в связи с недостатками привитой культуры возрастает необходимость сохранения и расширения корнесобственной культуры винограда, что послужило основанием для проведения целенаправленных комплексных исследований по разработке способов повышения устойчивости корнесобственных растений винограда к корневой филлоксеру за 2012–2020 гг. Сущность ис-

следований состояла в повышении репаративной и регенеративной способности корневой системы, устойчивости ее к патогенной микрофлоре почвы и гниению, а также снижении потенциала размножения филлоксеры через изменение биохимического состава и гормонального статуса корней путем обработки физиологически активными соединениями листовой поверхности вегетирующих корнесобственных растений винограда.

В результате обобщения литературных и собственных экспериментальных данных на первом этапе исследований (2002–2013 гг.) [6, 18, 21, 32–34] были выделены перспективные ФАС гормональной природы. Впервые на основе анализа теоретического и экспериментального материала, представленного в мировой и отечественной литературе, а также собственных результатов научных исследований в лабораторных и вегетационных опытах были представлены теоретические положения для разработки физиологических основ повышения устойчивости винограда к филлоксеру (2014–2016 гг.).

Выявлена перспективность применения физиологически активных соединений (аналогов фитогормонов) с целью повышения регенерационной способности корневой системы, физиологического и иммунного статуса растений и увеличения срока эксплуатации корнесобственных насаждений винограда (2017–2019 гг.). Состав, концентрации, соотношение и регламенты применения препаратов ФАС можно будет уточнить в полевых исследованиях и производственных испытаниях с выходом на внедрение и реализацию инновационной продукции (2020–2022 гг.).

В результате исследований установлено, что физиологически активные соединения гормональной природы являются средством эффективного воздействия на развитие корневой системы винограда при внекорневой обработке листовой поверхности. Особое значение этот факт имеет в связи с тем, что других средств воздействия на развитие корневой системы, поврежденной или повреждаемой филлоксерой, не существует, или они мало эффективны. Реакция на обработку ФАС зависела от биологических особенностей сортов и физиологических свойств препаратов. Обработка ФАС оказывала положительное действие непосредственно в год обработки, а также последствие на развитие кустов в последующие годы после применения [12]. Совместное применение ФАС цитокининовой и ауксиновой природы, а также трофического характера влияния на определенных этапах вегетации виноградного растения позволило молодым растениям вино-

Таблица 1. Влияние ФАС на биохимический состав корней модельных растений винограда сорта Агадаи (2018 г.)

Вариант			Углеводы, г/кг				Аминокислоты, мг/кг
			фруктоза	глюкоза	сахароза	сумма сахаров	
Контроль			3.9	1.1	1.6	6.6	3240
Удаление корней			—	—	—	—	—
Удаление корней	препарат	мг/л					
	ФАС-1	20	3.3	6.1	15.8	25.2	4110
		40	5.9	0.8	35.4	42.1	9550
	ФАС-2	2.5	2.7	2.1	23.2	28.0	7120
		5	0.15	0.24	39	39.4	5290
	ФАС-3	50	0.3	0.2	22.9	23.4	6700
		100	0.32	0.2	16.3	16.8	12100

града противостоять воздействию корневой филлоксеры.

В лабораторных условиях установлено, что чем хуже развита корневая система к моменту обработки, тем сильнее было положительное влияние ФАС. Препарат цитокининового действия также повышал показатель соотношения длины корень : побег. При совместном его применении с препаратами ауксинового и трофического действия проявлялся синергетический эффект [7], который был выражен значительным усилением развития сети боковых корней, что предполагало адаптивность винограда к стрессовым условиям, в т.ч. при заражении и угнетении корневой филлоксерой. Этот факт, на наш взгляд, имеет важное практическое значение, т.к. свидетельствует о перспективности применения ФАС на растениях с поврежденной филлоксерой корневой системой, а также о возможности профилактических обработок плодоносящих растений винограда на фоне филлоксеры, при первых признаках угнетения вегетативного роста растений.

Анализ развития корневой системы через 30 сут в условиях лабораторных опытов также показал, что обработка препаратом цитокининового действия листовой поверхности модельных растений с удаленной корневой системой способствовала дополнительной закладке и формированию новых корней. При этом их количество превышало число корней модельных растений контрольного варианта (без удаления корней) почти в 2 раза. Влияние препарата цитокининового действия на формирование новых корней и процесс регенерации корневой системы также было выражено сильнее, чем препарата ауксиновой природы.

Таким образом, исследования показали, что изученные препараты цитокининового и ауксинового действия обладали дистанционным эф-

фектом, который был выражен в морфофизиологическом влиянии на развитие корневой системы при обработке листовой поверхности вегетирующих растений. Это согласовалось с данными иностранных авторов, что экзогенные цитокинины могут иметь дистанционные эффекты, а не проявлять действие только в месте нанесения или введения. Более того, установлено, что ФАС как гормонального, так и трофического действия, значительно повышали трофический потенциал корней при внекорневой обработке растений — содержание углеводов возрастало в 10–20 раз, аминокислот — в 1.5–4.0 раза в зависимости от природы препарата и его концентрации (табл. 1). Последствие ФАС на вегетативный рост молодых растений восприимчивого сорта Агадаи проявлялось сильнее по сравнению с толерантным сортом Первенец Магарача, независимо от степени влагообеспеченности почвы, что следует признать особенно важным фактом, т.к. представляет практический интерес именно повышение устойчивости к филлоксере восприимчивых сортов [11].

Многолетнее применение ФАС гормональной и трофической природы при совместном использовании оказывало значительное положительное последствие на угнетенные корневой филлоксерой растения восприимчивых сортов, которое выражалось в значительном повышении плодородности кустов и урожайности. Урожай и общий прирост кустов винограда на фоне заражения филлоксерой в опытных вариантах был больше по сравнению с контролем в 3–10 раз, что свидетельствовало о перспективности применения изученных ФАС для повышения устойчивости винограда к филлоксере и возможности их применения для увеличения срока эксплуатации насаждений восприимчивых сортов винограда в

корнесобственной культуре [12]. Поиск критериев устойчивости к филлоксере показал, что чем больше пасынкообразующая способность побегов гибридных форм, тем выше их толерантность к корневой форме филлоксеры [13]. В этой связи важно отметить, что при использовании ФАС наблюдают усиление пасынкообразующей способности угнетенных филлоксерой кустов, возможно за счет увеличения синтеза цитокининов в корнях, что также косвенно указывает на повышение активности деятельности собственно корневой системы. Соответственно, предлагаем использовать способность к образованию пасынков не только в качестве критерия толерантности сеянцев и сортов винограда к корневой форме филлоксеры, но и повышения жизнеспособности угнетенных филлоксерой растений винограда.

Некоторые авторы выявили связь устойчивости винограда к филлоксере с углеводным, фенольным и ауксиновым обменами и присутствием патогеной микрофлоры в почве [23, 37–39].

В этой связи нами в вегетационном опыте было изучено содержание фитогормонов и биологически активных веществ в элементах корневой системы сортов винограда, различавшихся по устойчивости к корневой филлоксере на фоне искусственного заражения филлоксерой и обработки раствором ФАС. На основании результатов исследования предположили, что биохимическая основа толерантности (сорт Первенец Магарача) и устойчивости (сорт Кобер 5 ББ) винограда к филлоксере имеет различную природу. Заражение филлоксерой модельных растений значительно изменяло биохимический состав корней винограда, а характер изменений зависел от биологических особенностей сортов. Результаты биохимических исследований 2015–2020 гг. подтвердили, что толерантность винограда к корневой филлоксере сопряжена с фенольным, белковым, углеводным обменами и гормональным статусом корней, и полагаем, что ФАС, определяя метаболический и гормональный статусы корневой системы при атаке и повреждении филлоксерой, могут служить фактором повышения специфической/неспецифической устойчивости винограда к корневой форме филлоксеры.

Общим для изученных сортов следует признать значительное снижение содержания аминокислот и повышение содержания углеводов и фенольных соединений на фоне заражения филлоксерой. Особо следует отметить, что обработка ФАС на фоне филлоксеры способствовала повышению содержания аминокислот в корневой системе восприимчивого сорта Агадаи в 3.7 раза, и что нам кажется важным, за счет увеличения со-

держания именно тех аминокислот (пролина, треонина, серина, аланина), которые в большем количестве представлены у толерантного сорта Первенец Магарача. В этой связи считаем важным также отметить, что содержание ФАС в листьях и корнях изученных сортов имеет противоположную тенденцию — чем устойчивее сорт к корневой филлоксере, тем больше содержание ФАС первичного синтеза в листьях и наоборот.

Сорта винограда, толерантные к корневой филлоксере, имеют разный биохимический и гормональный статусы вне заражения вредителем, которые изменяются в различной степени в ответ на заражение и обработку ФАС. Результаты исследований еще раз свидетельствовали о сопряженности и вовлеченности углеводного, аминокислотного и фенольного обменов в процесс ответной реакции и приспособление виноградного растения к вредителю при соответствующем гормональном статусе, но этот процесс не носит однозначный и однонаправленный характер. Эффекты применения жасмоновой кислоты (ЖАС) — повышение содержания АБК, ароматических аминокислот тирозина и фенилаланина, лежащих в основе шикиматного метаболического пути — связующего звена между первичным и вторичным обменом веществ — на фоне снижения содержания фенолкарбоновых кислот, позволяют предположить усиление действия ФАС (1 + 2 + 3) на устойчивость винограда к корневой филлоксере при совместном применении с жасмоновой кислотой [33]. Результаты лабораторных и вегетационных опытов были апробированы на корнесобственных молодых и угнетенных филлоксерой растениях восприимчивых сортов Агадаи и Мускат дербентский.

Исследования показали, что обработка листовой поверхности вегетирующих растений раствором ФАС позволяет молодым корнесобственным растениям достичь начала плодоношения на 4-й год вегетации на фоне филлоксеры, тогда как без применения ФАС растения контрольного варианта не вступали в плодоношение [11]. Влияние ФАС на угнетенные филлоксерой растения в значительной степени определялось их воздействием на плодоносность растений предшествующими обработками, а не только изменением показателей продуктивности в год обработки. У сортов Агадаи и Мускат дербентский после 4-х лет применения ФАС на 5-й год было значительно больше гроздей на кусте, чем в контрольном варианте. Это косвенное доказательство тому, что растения на фоне филлоксеры стали восстанавливать свою жизнеспособность, в первую очередь через восстановление корневой системы. Соответственно,

МОДЕЛЬ УПРАВЛЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТЬЮ АМПЕЛОЦЕНОЗОВ К КОРНЕВОЙ ФИЛЛОКСЕРЕ

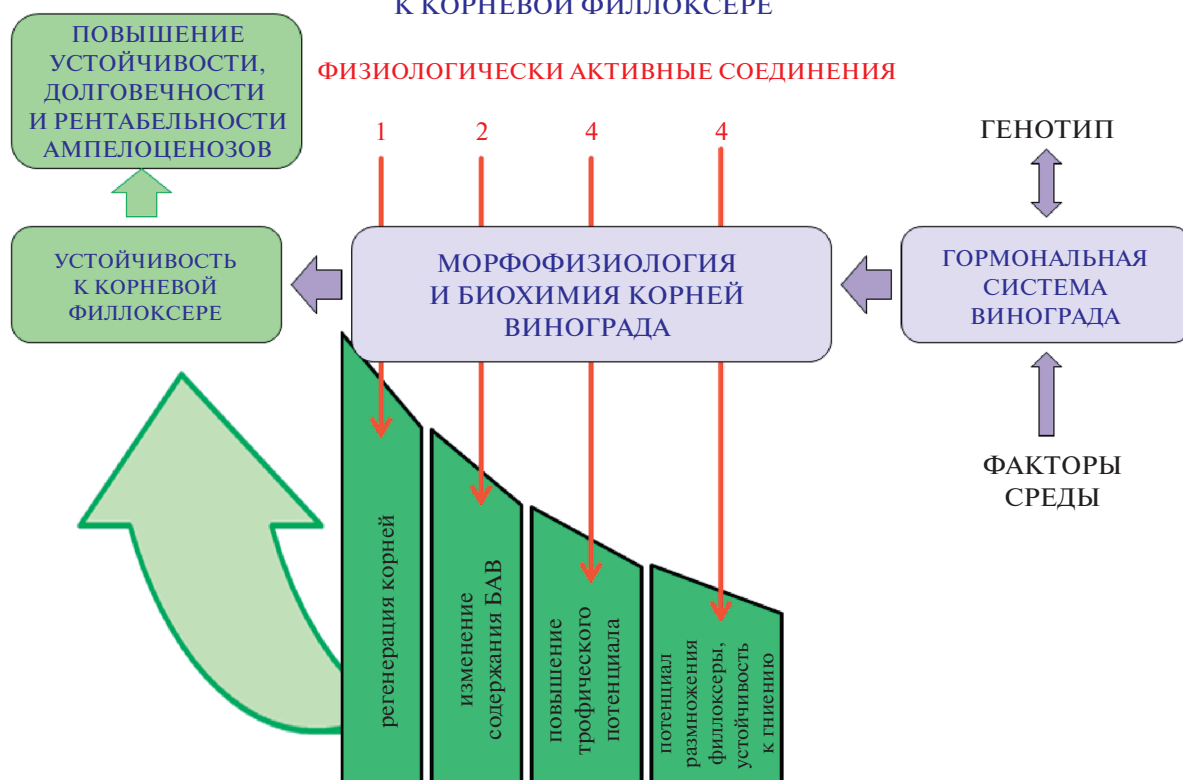


Рис. 2. Модель управления устойчивостью ампелоценозов к корневой филлоксере на основе закономерностей влияния ФАС на морфофизиологию и биохимию корней винограда, в т.ч. на фоне заражения филлоксерой, которые проявляются регенерацией и репарацией корней, изменением содержания физиологически активных веществ, повышением трофического потенциала корней, снижением потенциала размножения вредителя.

улучшались и повышались показатели урожая текущего года, даже без непосредственного воздействия в данный вегетационный период раствором ФАС. Все это повышало урожай с куста и урожайность в целом [12]. На основании лабораторных, вегетационных и полевых исследований 2012–2020 гг. считаем возможным представить модель управления устойчивостью корнесобственных ампелоценозов к корневой форме филлоксеры (рис. 2).

В структуре модели лежат параметры, определяющие устойчивость винограда к стрессорам абиотического и биотического характера, результаты исследований на сортах с различной устойчивостью к филлоксере, биохимические реакции их генотипов на атаку филлоксерой и изменения этой реакции при обработке ФАС.

В основе реализации модели — параметры морфофизиологии и биохимии элементов корневой системы корнесобственного растения винограда, их связь с устойчивостью к корневой филлоксере: 1 — в естественных условиях без зараже-

ния вредителем, 2 — при атаке филлоксеры и 3 — при применении ФАС.

На основе результатов наших исследований, полагаем, что именно морфофизиология и биохимия элементов корневой системы в значительной степени определяют устойчивость и толерантность сортов винограда к корневой форме филлоксеры. В этой связи важную роль в попытках экзогенного контроля обменных процессов в корневой системе и, соответственно, повышения устойчивости генотипов к корневой филлоксере может играть гормональная регуляция морфофизиологических и биохимических процессов в корневой системе растений винограда при повреждении вредителем.

Исследования показали, что воздействие ФАС с определенным морфофизиологическим (ФАС-1), биохимическим (ФАС-2), трофическим (ФАС-3), сигнальным и опосредованно инсектоакарицидным, антистрессовым (жасмоновая кислота) действием позволяет повысить физиологическую устойчивость корнесобственных растений винограда к корневой форме филлоксеры, а следова-

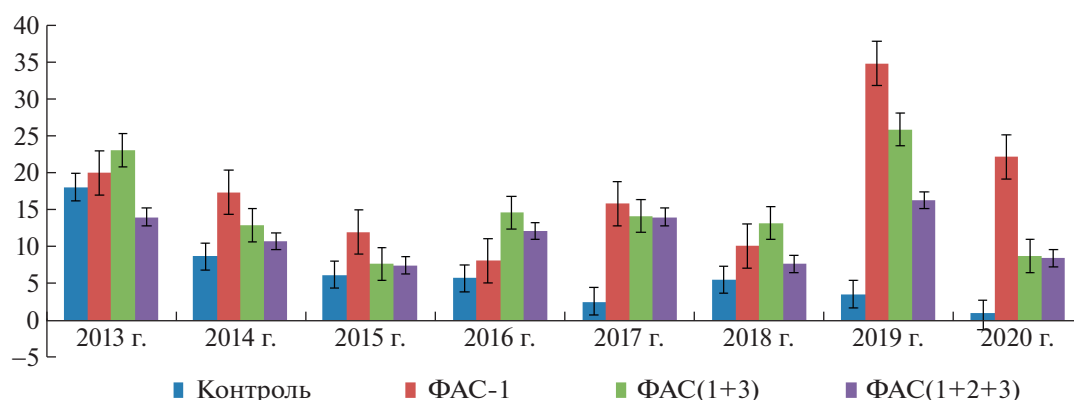


Рис. 3. Динамика урожая сорта Мускат дербентский (2013–2020 гг.), кг/куст.

С 3-го года применения ФАС на угнетенных филлоксерой корнесобственных растениях винограда отмечено повышение урожая в опытных вариантах. Действие ФАС имело пролонгирующий эффект и сохранялось в последующие годы.

тельно долговечность, продуктивность и рентабельность корнесобственных насаждений винограда.

Исследования 2012–2020 гг. показали, что применение ФАС на фоне сплошного заражения филлоксерой также позволяет сохранять продуктивность корнесобственных насаждений винограда сорта Мускат дербентский. Их действие имело пролонгирующий эффект и сохранялось в последующие 5 лет без обработок раствором ФАС. Наибольшую эффективность проявлял препарат ФАС-1, его действие усиливалось при сочетании с препаратом ФАС-3 и сохранялось при включении в их смесь препарата ФАС-2.

Для наглядности представлена динамика урожайности сорта Мускат дербентский по годам с начала исследования (рис. 3). Урожайность в эффективных и практически значимых вариантах была больше, начиная с первых лет применения ФАС, за счет непосредственного влияния ФАС на элементы урожая текущего года (количество ягод в грозди и масса ягод). Однако существенное повышение урожая с куста отмечали с 4-го года применения ФАС, что было связано с повышением плодородности растений и улучшением их физиологического состояния. Следует отметить, что последствие ФАС не только сохранялось, но и усиливалось в течение 4-х лет отсутствия обработок. И только к 2020 г. выявили некоторое уменьшение урожая, что коррелировало со снижением показателей-критериев жизнеспособности и физиологического состояния растений — плодородности и длины побегов перед цветением.

Известно, что существует зависимость между развитием корневой системы и вегетативным ростом винограда, реализуемая через взаимоотношения между органами растения и связи с уча-

стием гормональных факторов, в первую очередь, взаимодействия цитокининов и ауксинов. Установлено, что в опытных вариантах прирост куста был в 1.8–3.1 раза больше, чем в контроле. При этом влияние препарата ФАС-1 проявлялось сильнее, чем препаратов ауксинового (ФАС-2) и трофического (ФАС-3) действия. Надо отметить, что синергетический эффект от их совместного применения на вегетативный рост не был выявлен (табл. 2).

В целом, считаем возможным сделать следующие выводы, используя результаты стационарного многолетнего опыта:

1. Исследование показало, что во всех вариантах опыта с применением ФАС отмечено их положительное воздействие на увологические показатели сорта Мускат дербентский. Применение ФАС различного механизма действия позволило корнесобственным растениям восприимчивого к корневой филлоксере сорта Мускат дербентский противостоять вредителю, восстановить вегетативный рост, повысить продуктивность и реализовать генетический потенциал на фоне заражения филлоксерой;

2. Установлено, что высокую эффективность в повышении толерантности к филлоксере проявил цитокининовый препарат ФАС-1. Вопрос его совместного применения в производстве с препаратами ФАС-2 и ФАС-3 остается открытым. Можно предположить, что их совместное применение рационально в первые 1–2 года “реанимирования” или предупреждения негативного влияния филлоксеры на зараженных участках, с последующими обработками ФАС-1 или смесью ФАС(1 + 3) для достижения необходимых параметров плодородности и урожая.

Таблица 2. Общий прирост побегов сорта винограда Мускат дербентский (2020 г.)

Вариант	Прирост побегов, см		% к контролю	
	всего	вызревшая часть	всего	вызревшая часть
ФАС(1 + 2 + 3)	1790 ± 90	762	212	142
ФАС-1 40 мг/л	2610 ± 130	1410	310	263
ФАС-2 5 мг/л	2220 ± 110	1070	263	200
ФАС-3 50 мг/л	2020 ± 100	925	240	172
ФАС(1+2)	1490 ± 70	631	176	118
ФАС(1+3)	1640 ± 80	866	194	162
Контроль	842 ± 42	537	100	100

Считаем возможным предложить регламенты применения ФАС при необходимости “реанимирования” филлоксерных корнесобственных насаждений. Целесообразно производить ежегодные двукратные обработки растворами ФАС по листовой поверхности в период вегетации (перед цветением и в начале созревания урожая, расход жидкости — 0.5 л/куст) в течение 3–4 лет до достижения необходимых параметров плодоносности и урожая. Далее, при их достижении приостановить применение ФАС до начала снижения показателей — критериев физиологического состояния растений (плодоносности, количества завязавшихся гроздей, длины побега перед цветением).

Управление качеством урожая винограда. Для бессемянных сортов винограда разработана эффективная технология применения регуляторов роста, в частности, гиббереллина для повышения продуктивности насаждений и качества сушеной продукции. Многолетние наши исследования позволили предложить элементы технологии применения ФАС для повышения качества урожая столовых и технических сортов винограда в условиях юга России. Технология направлена на применение ФАС в виноградарстве с целью повышения содержания сахаров в ягодах и ускорения созревания винограда. Она предназначена для специализированных виноградарских, фермерских и личных хозяйств, занимающихся возделыванием столовых и технических сортов винограда. Предлагаются также элементы практического применения ФАС — регуляторов роста для повышения качества продукции с высокой коммерческой ценностью семенных столовых сортов винограда *Vitis vinifera* L. в ранние сроки [21].

Основу технологии составляют систематизированная база данных многолетних исследований по изучению реакции генеративных органов на применение ФАС и их механизм действия на процесс созревания и сахаронакопления в ягодах. Она базируется на базе данных с 1987 по 2020 г.,

сопряженных с изучением реакции генеративных органов виноградного растения на применение ФАС различного регуляторного механизма (гиббереллины, цитокинины, ауксины, стрептомицин), концентраций, соотношения и сроков их применения на развитие элементов ягоды более 60-ти семенных и бессемянных сортов винограда различной генеалогии в разных эколого-климатических условиях (Дагестан, Ростовская обл., Узбекистан).

В основе практической реализации технологии лежит компьютерная программа для подбора целесообразных регламентов применения регуляторов роста, которая реализована в среде разработки Delphi XE8 на языке программирования Delphi [16].

Исходной биологической величиной, характеризующей сорт и лежащей в основе работы цифровой программы, является семенной индекс сорта — отношение массы мякоти к массе семян. Семенной индекс сорта является показателем, характеризующим морфобиологические процессы в ягоде, отражающие генетическую predisposition сорта к преимущественному росту семян или околоплодника.

Реализация элементов технологии достигается путем использования цифровой программы, которая позволяет подобрать регламенты применения регуляторов роста для конкретного семенного сорта по величине его семенного индекса.

Механизм действия на процесс созревания и сахаронакопления в ягодах винограда заключается в следующем. При обработке виноградного растения на определенных стадиях развития семяпочек соцветий винограда, запускается механизм абортации зародыша в семени вследствие нарушения гормонального баланса в семяпочках. При этом развитие интегументов не нарушается, размеры и форма семян соответствуют сортовым особенностям. В то же время масса семян снижа-

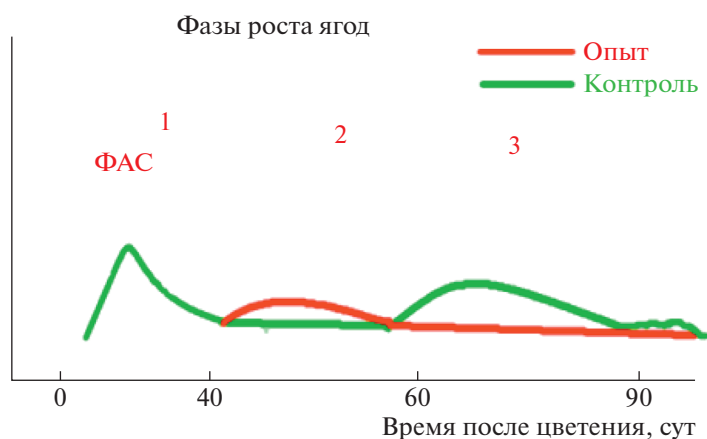


Рис. 4. Механизм ускорения срока созревания ягод винограда. При обработке виноградного растения на определенных стадиях развития семяпочек соцветий винограда запускается механизм абортации зародыша в семени вследствие нарушения гормонального баланса в семяпочках. За счет отсутствия 2-й фазы роста ускоряется начало созревания ягод винограда и отмечается более высокое содержание сахаров в ягодах к моменту сбора урожая.

ется почти в 2–3 раза. Отсутствие нормально развивающегося зародыша запускает механизм старения генеративных органов винограда (ягод), что выражается в переходе ягод винограда после 1-й фазы роста к 3-й, минуя 2-ю. За счет отсутствия 2-й фазы роста ускоряется начало созревания ягод винограда при обработке регуляторами роста и отмечается более высокое содержание сахаров к моменту сбора урожая. Предполагаем, что именно накопление ассимилятов в околоплоднике из-за нарушения развития зародыша и эндосперма может являться причиной более высокого содержания сухих веществ в соке ягод (у винограда они представлены моносахарами) (рис. 4).

Состав, соотношение и сроки применения регуляторов роста зависят от особенностей сортов и от цели их применения — полное отсутствие семян или ускорение созревания урожая, получение столового винограда или на переработку. Элементы технологии применения регуляторов роста на семенных сортах винограда подразумевают получение оптимальных регламентов применения ФАС для повышения содержания сахаров и ускорения начала созревания урожая семенных сортов, таких как вид ФАС, сроки применения, кратность обработки, метод обработки, состав смеси, концентрации регуляторов роста, эффективный календарный интервал обработки, нагрузка кустов урожаем.

Отмечено, что при равных других условиях, в основе эффективного применения регуляторов роста лежит и имеет более важное значение правильный подбор срока их применения [18]. Также нами установлено, что реакция сортов межвидового происхождения отличается от таковой сор-

тов *Vitis vinifera* L. В этой связи следует использовать ФАС на определенных этапах развития генеративной сферы семенных сортов винограда в различных соотношениях в зависимости от происхождения сортов. Для сортов *Vitis vinifera* L. (Агадаи, Мускат гамбургский, Ркацители и др.) их следует применять на этапе органогенеза (срок обработки)—начало эмбриогенеза (10–15 сут после окончания цветения) в концентрациях: гиббереллин A_3 — 10, 25 мг/л, цитокинины — 2.5, 5.0 мг/л, ауксины — 2.5, 5.0 мг/л, стрептомицин — 100, 200, 400 мг/л. Для сортов межвидового происхождения (Молдова, Кодрянка и др.) целесообразны обработки на этапе развития (срок обработки)—эмбриогенез (15–25 сут после окончания цветения) в концентрациях: гиббереллин A_3 — 25, 50 мг/л, цитокинины — 2.5, 5.0 мг/л, ауксины — 2.5, 5.0 мг/л, стрептомицин — 400 мг/л.

Важно отметить, что у обеих групп сортов использование соответствующих сочетаний препаратов в более ранние сроки увеличивает долю бессемянных ягод в грозди. Однако при этом необходимо использовать более низкие концентрации препаратов и ожидать некоторое снижение массы отдельных ягод, которое слабо отражается на массе грозди и качестве урожая.

Подбор регламентов применения (состав, соотношение в смеси, концентрации действующего вещества, срок обработки) регуляторов роста проводятся по величине сортового семенного индекса, в т.ч. с использованием разработанной нами цифровой программы [16].

Определение семенного индекса (СИ) проводят путем нахождения массы 100 ягод конкретного столового сорта и массы семян в них. Рассчи-

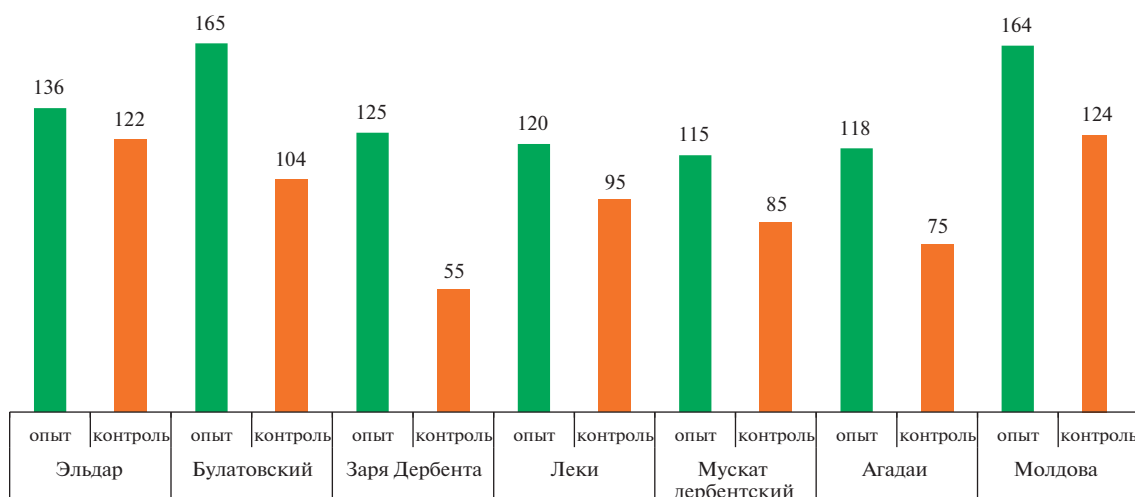


Рис. 5. Содержание сахаров в ягодах семенных сортов винограда при применении регуляторов роста (г/дм³): к началу созревания урожай больше в опытном варианте за счет формирования феноспермических ягод.

тывают индекс как отношение массы мякоти (a) к массе семян (b), он является безразмерным показателем и меняется в пределах 5–45, у крупно-годных сортов нового поколения может достигать более высоких показателей – 50–70:

$$\text{СИ} = \frac{a \text{ (массы мякоти)}}{b \text{ (масса семян)}}$$

Например, для сорта Агадаи при семенном индексе в условиях Дагестана, равном 24.9, и введении его величины в окно цифровой программы и запуске программы выдается оптимальный вариант применения регуляторов роста для данного сорта, а именно, состав смеси, концентрации препаратов и срок обработки: в данном случае гиббереллин – 25 мг/л, цитокинин – 5 мг/л, ауксин – 2.5 мг/л, стрептомицин – 400 мг/л, срок обработки – IV (начало эмбриогенеза), 15 сут после окончания цветения.

Для сорта Молдова в условиях ДСОСВиО при семенном индексе 18.5 оптимальный вариант применения регуляторов роста следующий: гиббереллин – 50 мг/л, цитокинин – 5.0 мг/л, ауксин – 2.5 мг/л, стрептомицин – 400 мг/л, срок обработки – V (эмбриогенез), 25 сут после окончания цветения.

Важно отметить и учитывать тот факт, что регламенты применения ФАС на одном и том же сорте зависят от конкретных условий возделывания данного сорта, от условий года, от культуры ведения насаждений, даже от времени обработки растений в течение суток (эффективнее вечерние обработки, чем утренние) и в этой связи для получения высококачественной рентабельной про-

дукции (с высоким содержанием сахаров в ранние сроки, в т.ч. бессемянной) необходимо корректировать регламенты для каждой микрозоны возделывания конкретного сорта.

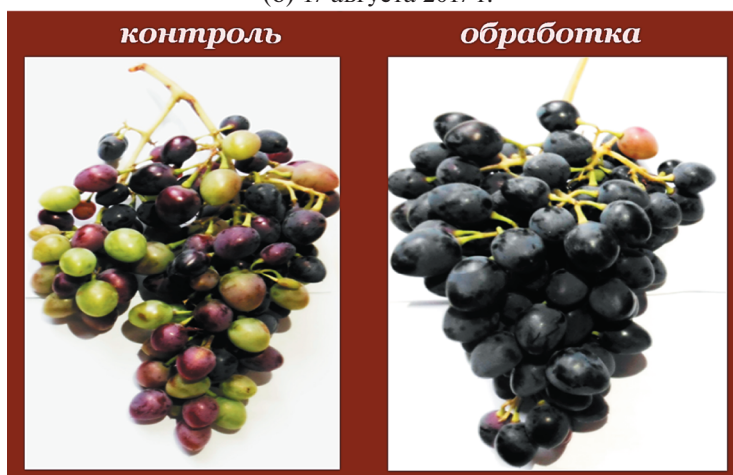
Технология подразумевает обработку как соцветий методом обмакивания, так и кустов методом опрыскивания преимущественно соцветий в зависимости от биологических особенностей сортов. При обработке методом обмакивания соцветия окунают в сосуд с рабочим раствором на 2–3 с. При обработке кустов растения опрыскивают рабочим раствором с помощью ранцевого опрыскивателя, преимущественно попадая на генеративные органы (соцветия). В этом случае рекомендуется удаление бесплодных и слабых побегов для лучшего смачивания соцветий. Эффективность применения элементов технологии к фазе начала созревания урожая семенных сортов селекции ДСОСВиО и поздних сортов Агадаи и Молдова приведена на рис. 5, 6.

Технологический эффект применения ФАС выражается в повышении содержания сахаров в ягодах на 20–50 г/дм³ и ускорении начала созревания урожая на 15–20 сут. Экономическая эффективность внедрения технологии основана на получении конкурентоспособной продукции семенных сортов с высокой коммерческой и потребительской ценностью (содержание сахаров в ягодах больше на 20–50 г/дм³, недоразвитость семян в связи с отсутствием зародыша и эндосперма, ускорение начала созревания на 15–20 сут), в сравнении с урожаем без применения элементов технологии, реализуемой по более высокой рыночной цене с увеличением дохода на 50–70%.

(а) 5 августа 2015 г.



(б) 17 августа 2017 г.



(в) 17 августа 2017 г.



Рис. 6. Примеры ускорения созревания урожая семенных сортов — формирование феноспермических ягод: (а) — сорт Булатовский, (б) — Молдова, (в) — Мускат дербентский. Развитие интегументов не нарушается, размеры и форма семян соответствуют сортовым особенностям. Масса семян снижается в 2–3 раза. Отсутствие нормально развивающегося зародыша запускает процесс созревания ягод (механизм старения генеративных органов винограда) и его ускорение.



Рис. 7. Механизмы формирования и технологическая инструкция получения бессемянных ягод, в основе которых лежит влияние ФАС на элементы ягоды семенных сортов винограда с различной склонностью к преимущественному росту семяпочки или околоплодника. Интегральным показателем для подбора регламентов применения ФАС выступает семенной индекс семенного сорта.

Предложены элементы практического применения регуляторов роста для получения бессемянной продукции с высокой коммерческой ценностью у семенных столовых сортов винограда *Vitis vinifera* L.

В основе технологии лежит систематизированная база данных многолетних исследований (1987–2015 гг.) по изучению формирования генеративных органов и влияния регуляторов роста различного механизма действия (гиббереллины, цитокинины, ауксины, стрептомицин), концентраций, соотношения и сроков их применения на развитие элементов ягоды более 50-ти семенных сортов винограда различной генеалогии в разных эколого-климатических условиях (Дагестан, Ростовская обл., Узбекистан).

База данных содержит информацию о влиянии 3-х групп регуляторов роста стимулирующего действия и антибиотика при раздельном и совместном применении. В основе практической реализации технологии лежит компьютерная программа для подбора целесообразных регламентов применения регуляторов роста, которая реализована в среде разработки Delphi XE8 на языке программирования Delphi.

Исходной биологической величиной, характеризующей сорт и лежащей в основе работы цифровой программы, является семенной индекс

сорта — отношение массы мякоти к массе семян. Семенной индекс сорта является показателем, характеризующим морфофизиологические процессы в ягоде, отражающие генетическую predisposition сорта к преимущественному росту семян или околоплодника. Реализация элементов технологии достигается путем использования цифровой программы, которая позволяет подобрать регламенты применения (состав, соотношение в смеси, концентрации действующего вещества, срок обработки) регуляторов роста для конкретного семенного сорта по величине его семенного индекса.

Программный продукт подразумевает получение оптимальных регламентов (регуляторы роста, сроки применения, кратность обработки, метод обработки, состав смеси, концентрации регуляторов роста, эффективный календарный интервал обработки, нагрузка кустов урожаем) применения регуляторов роста для индукции различной степени бессемянности и ускорения начала созревания урожая семенных сортов (рис. 7, 8).

Например, для сорта Агадаи при семенном индексе в условиях Дагестана, равном 24,9, и введении его величины в окно цифровой программы и запуске программы выдается оптимальный вариант применения регуляторов роста для данного сорта, а именно состав смеси, концентрации пре-

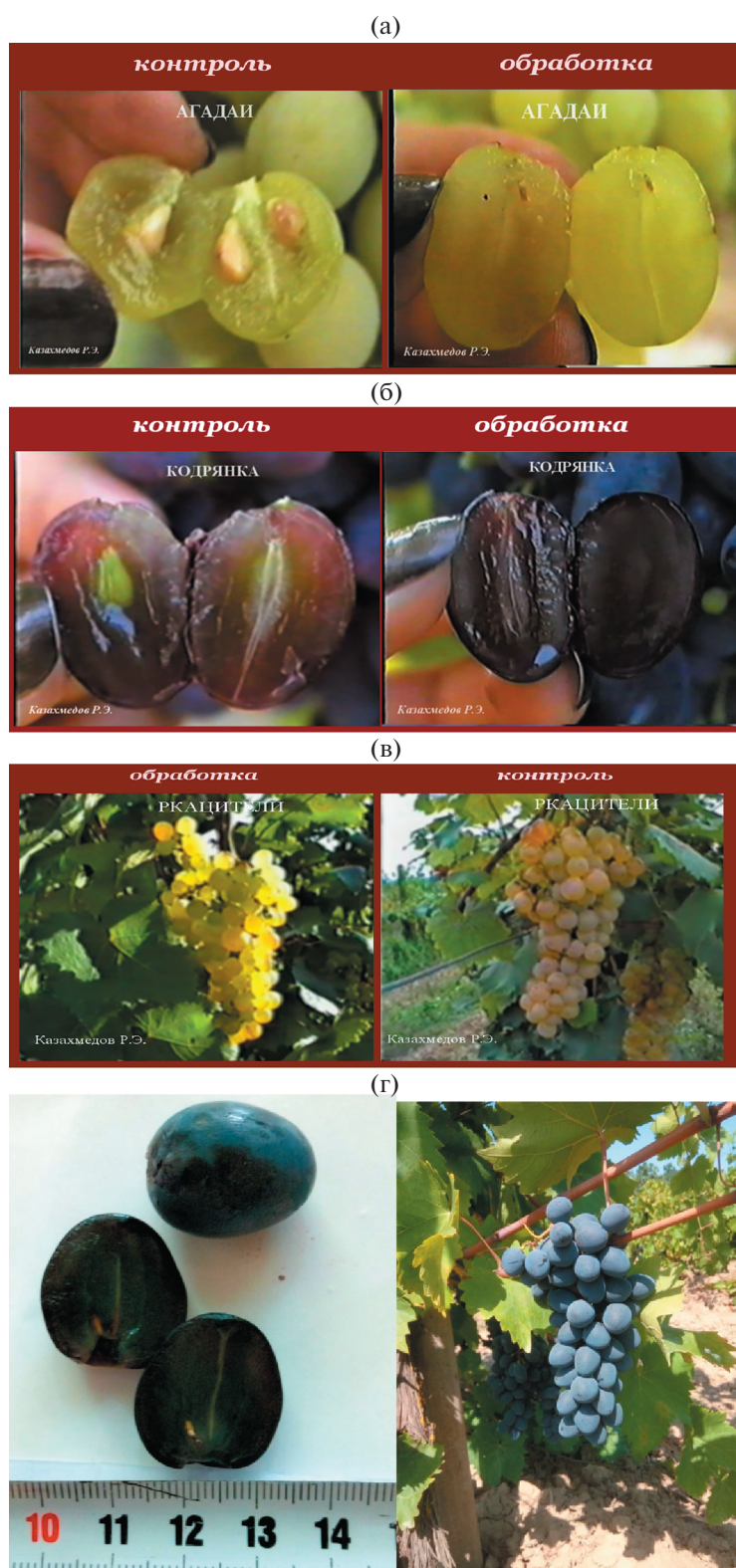


Рис. 8. Примеры получения бессемянной продукции семенных сортов: подбор сроков, концентраций и соотношения ФАС в зависимости от генеалогии семенного сорта позволяет достичь полную бессемянность ягод с высокой коммерческой ценностью урожая и в ранние сроки: (а) – сорт Агадаи, (б) – Кодрянка, (в) – Ркацители, (г) – Молдова.

паратов и срок обработки: гиббереллин — 25 мг/л, цитокинин — 5.0 мг/л, ауксин — 5.0 мг/л, стрептомицин — 400 мг/л, срок обработки — III (постоянное плодотворение).

Для сорта Мускат гамбургский в условиях АО “Геджух” Дербентского р-на РД при семенном индексе 34.5 оптимальный вариант применения регуляторов роста следующий: гиббереллин — 25 г/л, цитокинин — 5.0 мг/л, ауксин — 2.5 мг/л, стрептомицин — 400 мг/л, срок обработки — IV (начало эмбриогенеза).

Технология подразумевает обработку как соцветий методом обмакивания, так и кустов методом опрыскивания преимущественно соцветий в зависимости от биологических особенностей сортов. При обработке методом обмакивания соцветия окунают в сосуд с рабочим раствором на 2–3 с. При обработке кустов растения опрыскивают рабочим раствором с помощью ранцевого опрыскивателя, преимущественно попадая на генеративные органы (соцветия). В этом случае рекомендовано удаление бесплодных и слабых побегов для лучшего смачивания соцветий. Технологический эффект применения ФАС выражается в формировании бессемянных ягод или семенных ягод с рудиментарными или без эндосперма семенами с более высоким содержанием сахаров и в более ранние сроки. Экономическая эффективность внедрения технологии основана на получении конкурентоспособной бессемянной продукции семенных сортов с высокой коммерческой и потребительской ценностью (содержание сахаров в ягодах выше на 20–50 г/дм³, отсутствие или недоразвитость семян, ускорение начала созревания на 15–20 сут), в сравнении с урожаем без применения элементов технологии, реализуемой по более высокой рыночной цене с увеличением дохода на 50–70%.

Использованные ФАС относятся к группе малотоксичных соединений. Соблюдение особых условий и регламентов при их применении не требуется, достаточно выполнения рекомендаций по работе с малотоксичными соединениями. Рекомендовано использовать защитные средства на руках (перчатки) при обработке соцветий методом обмакивания для предотвращения местного воздействия аллергического характера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании лабораторных, вегетационных и полевых исследований 2012–2020 гг. представлена модель управления устойчивостью корнесобственных ампелоценозов к корневой форме филлоксеры.

В структуре модели лежат параметры, определяющие устойчивость винограда к стрессорам абиотического и биотического характера, результаты исследований на сортах с различной устойчивостью к филлоксере, биохимические реакции их генотипов на атаку филлоксерой и изменения этой реакции при обработке физиологически активными веществами (ФАС).

В основе реализации модели — параметры морфофизиологии и биохимии элементов корневой системы корнесобственного растения винограда, их связь с устойчивостью к корневой филлоксере: 1 — в естественных условиях без заражения вредителем, 2 — при атаке филлоксеры и 3 — при применении ФАС. Созданы модели и программные продукты, которые подразумевают получение оптимальных регламентов (регуляторы роста, сроки применения, кратность обработки, метод обработки, состав смеси, концентрации регуляторов роста, эффективный календарный интервал обработки, нагрузка кустов урожаем) применения ФАС для индукции различной степени бессемянности и ускорения начала созревания урожая семенных сортов. Основу технологии составляют систематизированная база данных многолетних исследований по изучению реакции генеративных органов на применение ФАС и их механизм действия на процесс созревания и сахаронакопления в ягодах. Она базируется на базе данных с 1987 по 2020 г., сопряженных с изучением реакции генеративных органов виноградного растения на применение ФАС различного регуляторного механизма (гиббереллины, цитокинины, ауксины, стрептомицин), концентраций, соотношения и сроков их применения на развитие элементов ягод более 60 семенных и бессемянных сортов винограда различной генеалогии в разных эколого-климатических условиях (Дагестан, Ростовская обл., Узбекистан). Экономическая эффективность внедрения технологии основана на получении конкурентоспособной продукции семенных сортов с высокой коммерческой и потребительской ценностью (содержание сахаров в ягодах больше на 20–50 г/дм³, недоразвитость семян в связи с отсутствием зародыша и эндосперма, ускорение начала созревания на 15–20 сут) в сравнении с урожаем без применения элементов технологии, и реализуемой по более высокой рыночной цене с увеличением дохода на 50–70%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полевой В.В. Физиология растений. М.: Высш. Шк., 1989. 464 с.

2. Шаповал О.А., Можарова И.П. Регуляторы роста растений в сельском хозяйстве // Защита и карантин растений. 2019. № 4. С. 9–14.
3. Никольский М.А., Панкин М.И., Султанова З.К., Казыбаева С.Ж., Сычева Е.С. Улучшение качественных показателей саженцев винограда под воздействием регуляторов роста // Виноделие и виноградарство. 2016. № 4. С. 46–50.
4. Сычев В.Г., Шаповал О.А., Можарова И.П., Пономарева А.С., Вережкина Т.М., Коршунов А.А., Вознесенская Т.Ю., Козлов И.Г., Кононова Т.В. Бюллетень регуляторов роста растений и агрохимикатов, прошедших регистрационные испытания в период с 2015–2017 гг. / Под ред. П.А. Чекмарева. Произв.-практ. изд. М.: Плодородие, 2018. 340 с.
5. Смирнов К.В., Малтабар Л.М., Раджабов А.К., Мутузок Н.В. Виноградарство / Под ред. Смирнова К.В. М.: МСХА, 1998. 511 с.
6. Казахмедов Р.Э., Тагирбекова Э.А. Филлоксеры и физиологически активные соединения: от идеи к результатам // Плод-во и виноград-во Юга России. 2013. № 22 (4). С. 122–126.
7. Казахмедов Р.Э., Шихсефиев А.Т. Влияние физиологически активных соединений на развитие элементов корневой системы модельных растений винограда // Пробл. развития АПК региона. 2015. № 3. С. 40–43.
8. Казахмедов Р.Э., Агаханов А.Х., Шихсефиев А.Т. Филлоксеры и физиологически активные соединения: развитие элементов корневой системы растений винограда // Науч. тр. гос. научн. учрежд. Северо-Кавказского зонального НИИ садоводства и виноградарства РАСХН. 2015. Т. 8. С. 222–229.
9. Казахмедов Р.Э. Физиологические методы повышения устойчивости винограда к филлоксеры // Винодел. и виноград-во. 2015. № 2. С. 48–51.
10. Казахмедов Р.Э., Шихсефиев А.Т. Биохимическая основа толерантности винограда и гормональная регуляция физиологической устойчивости к филлоксеры // Пробл. развития АПК региона. 2016. № 4. С. 22–25.
11. Казахмедов Р.Э., Магомедова М.А. Филлоксеры и физиологически активные соединения: развитие молодых растений винограда на фоне заражения филлоксерой // Научн. тр. гос. научн. учрежд. Северо-Кавказского зонального НИИ садоводства и виноградарства РАСХН. 2017. Т. 13. С. 114–117.
12. Казахмедов Р.Э., Магомедова М.А. Филлоксеры и физиологически активные соединения: продуктивность плодоносящих растений винограда, угнетенных филлоксерой // Там же. С. 118–123.
13. Казахмедов Р.Э., Мамедова С.М. Ранняя диагностика устойчивости гибридных форм винограда к филлоксеры // Винодел. и виноград-во. 2016. № 3. С. 36–39.
14. Казахмедов Р.Э., Магомедова М.А., Мамедова С.М. Генотипы винограда дагестанской селекции для получения высококачественной бессемянной продукции // Плод-во и виноград-во Юга России. 2013. № 49 (01). С. 107–125.
15. Казахмедов Р.Э., Магомедова М.А. Филлоксеры и физиологически активные соединения: от идеи к внедрению // Научн. тр. Северо-Кавказ. фед. научн. центра сад-ва, виноград-ва, винодел. 2018. Т. 18. С. 97–100.
16. Казахмедов Р.Э., Казахмедов Т.Р. Перспективы цифровизации технологий применения регуляторов роста в виноградарстве // Научн. тр. Северо-Кавказ. фед. научн. центра сад-ва, виноград-ва, винодел. 2019. Т. 24. С. 87–92.
17. Казахмедов Р.Э. Физиологические аспекты повышения толерантности винограда к корневой филлоксеры // Агрохимия. 2019. № 6. С. 18–26.
18. Казахмедов Р.Э., Агаханов А.Х., Халифатов М.С., Ремиханова Т.Ф. Регуляторы роста на виноградниках Дагестана // Винодел. и виноград-во. 2008. № 3. С. 44–45.
19. Казахмедов Р.Э., Магомедова М.А. Перспективы применения физиологически активных соединений в виноградарстве и овощеводстве республики Дагестан // Пробл. разв. АПК региона. 2018. № 3 (35). С. 30–35.
20. Казахмедов Р.Э. Трофическая регуляция формирования генеративных органов винограда // Винодел. и виноград-во. 2017. № 6. С. 35–38.
21. Казахмедов Р.Э. Физиологические основы применения регуляторов роста на семенных сортах винограда *Vitis vinifera* L. // Винодел. и виноград-во. 2013. № 2. С. 36–37.
22. Лазаревский М.А. Изучение сортов винограда. Ростов н/Д.: Изд-во Ростов ун-та, 1963. 151 с.
23. Недов П.Н. Иммуитет винограда к филлоксеры и возбудителям гниения корней // Кишинев: изд-во “Штиинца”, 1977. 171 с.
24. Агротехнические исследования по созданию интенсивных виноградных насаждений на промышленной основе / Под ред. В.П. Бондарева, Е.И. Захарова. Новочеркасск, 1978. 178 с.
25. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. М.: Агропромиздат, 1985. 351 с.
26. Топалэ Ш.Г., Даду К.Я. Филлоксеры – проблема мирового виноградарства // Винодел. и виноград-во. 2007. № 5. С. 15–18.
27. Никулушкина Г.Е., Хмырова И.Л., Коваленко А.Г. Новые гибридные формы винограда селекции азосвив – потенциал отечественного виноградарства // Плод-во и виноград-во Юга России. 2017. № 47 (5). С. 33–40.
28. Никулушкина Г.Е., Ларькина М.Д. Технические сорта винограда селекции АЗОС, толерантные к филлоксеры, – потенциал отечественного виноградарства // Виноград-во и винодел. 2015. Т. 45. С. 56–58.
29. Ларькина М.Д., Никулушкина Г.Е., Щербаков С.В. Филлоксероустойчивые гибридные формы винограда технического направления для совершенствования сортимента // Плод-во и виноград-во Юга России. 2014. № 29 (5). С. 10–17.
30. Никулушкина Г.Е., Ларькина М.Д. Потенциал сортов анапской зосвив технического направления, толерантных к филлоксеры // Научн. тр. Северо-Кавказ. зонал. НИИ сад-ва и виноград-ва РАСХН. 2014. Т. 6. С. 184–188.

31. *Казахмедов Р.Э.* Адаптивный и генетический потенциал сорта Первенец Магарача и перспективы его использования в селекции и производстве в республике Дагестан // Пробл. разв. АПК региона. 2020. № 4 (44). С. 88–97.
32. *Казахмедов Р.Э., Агаханов А.Х.* Получение бессемянных ягод у семенных сортов винограда // Винодел. и виноград-во. 2004. № 5. С. 34–37.
33. *Казахмедов Р.Э., Агаханов А.Х.* Обработка регуляторами роста перспективных семенных сортов для получения бессемянных ягод винограда // Винодел. и виноград-во. 2007. № 3. С. 35.
34. *Казахмедов Р.Э., Ремиханова Т.Ф., Смирнов К.В.* Прогноз эффективности обработки регуляторами роста семенных сортов винограда // Винодел. и виноград-во. 2009. № 3. С. 46–48.
35. *Казахмедов Р.Э.* Виноград и филлоксеры: влияние физиологически активных соединений на биохимические особенности корневой системы винограда // Плод-во и виноград-во юга России. 2020. № 66 (6). С. 250–269.
36. *Петров В.С., Алейникова Г.Ю., Панкин М.И., Руссо Д.Э., Красильников А.А., Воробьева Т.Н., Лукьянов А.А., Казахмедов Р.Э.* Управление устойчивостью ампелоценозов в условиях антропогенной интенсификации производства и изменений климата юга России // Плод-во и виноград-во Юга России. 2020. № 66 (6). С. 123–148.
37. *Зотов В.В.* Особенности биохимических процессов в корнях винограда, пораженных филлоксерой // Биохимия плодов и овощей. Иммуитет и покой картофеля, плодов и овощей. М.: Наука, 1964. С. 118–129.
38. *Денисова Т.В.* Биохимическая характеристика филлоксероустойчивости винограда: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1965. 25 с.
39. *Недов П.Н.* Иммуитет винограда к филлоксере и возбудителям гниения корней и его практическое использование: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Л., 1978. 40 с.

Models of Increasing Resistance to the Phylloxera and Grape Quality Method of Hormonal Regulation

R. E. Kaziahmedov

*Dagestan Experimental Station of Viticulture and Vegetable Growing – Branch of the North Caucasian Federal Scientific Center of Gardening, Viticulture, Winemaking
ul. Vavilova 9, Derbent 368 601, Russia
E-mail: dsosvio@mail.ru*

The results of the 1987–2020 study of the use of growth regulators and physiologically active substances (PAS) on grapes were summarized. On this basis, a combined technology for the use of PAS has been developed, which allows, with minimal expenditure of material and labor resources, to increase the resistance of grapes to stressors (primarily to phylloxera), the productivity and quality of the crop of root-related plantings of the crop. The object of the study was more than 60 grape varieties. In different years of the study, various PAS – growth regulators of gibberelin (Ga_3 , gibbersib), auxin (potassium salt of α -NUC, PAS-2), cytokinin (tidiazuron, dropp, PAS-1), trophic (PAS-3) action, an antibiotic of the aminoglycoside group – streptomycin (Str.), cresacin (3-ethyl-amine salt of o-cresoacetic acid), and also jasmonic (JAS) and boric (H_3BO_3) acids, urea, polyvinylpyrrolidone (PVP) and glyphosate (Gl). We studied the effect of growth regulators when used separately and jointly at different stages of the development of the reproductive organs. The mechanisms of formation of resistance of grapes to phylloxera, formation of seedless berries and acceleration of the beginning of ripening of grapes are revealed. Models and regulations for the practical application of growth regulators on root-related plants of grape seed varieties to improve the quality of the crop and resistance to phylloxera are proposed.

Key words: grapes (*Vitis vinifera* L.), phylloxera, root culture, hormonal regulation, physiologically active compounds, stability, quality, seedlessness.

УДК 631.46:631.445.55./56:632.122.2(479.24)

БИОАССИМИЛЯЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ СЕРО-БУРЫХ ПОЧВ АПШЕРОНСКОГО ПОЛУОСТРОВА ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ИХ СЫРОЙ НЕФТЬЮ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

© 2021 г. З. П. Гасанова¹, Ч. З. Багирова¹, С. И. Наджафова¹, *

¹ Институт микробиологии НАН Азербайджана
AZ 1004 Баку, ул. М. Мушвига, 103, Республика Азербайджан

*E-mail: nadjafovas@yahoo.com

Поступила в редакцию 11.02.2021 г.

После доработки 23.03.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Приведены результаты исследования ассимиляционного потенциала серо-бурых почв Апшеронского промышленного региона при загрязнении их нефтью различных месторождений Азербайджана. Результаты показали, что нефти различных месторождений подвергаются биоассимиляции и разложению в соответствии с определенной закономерностью: чем меньше плотность и чем меньше смолисто-асфальтеновых фракций, тем более доступны они для аборигенных углеводородокисляющих микроорганизмов, тем выше ассимиляционный потенциал и скорость самоочищения серо-бурой почвы в случае их загрязнения. Ассимиляционный потенциал серо-бурых почв Апшеронского промышленного региона по отношению к нефтяным углеводородам в зависимости от компонентного состава нефти можно расположить в следующий ряд: нефть месторождения Сураханы > нефть месторождения Балаханы > нефть месторождения Нефтяные камни > нефть месторождения Нафталан. Таким образом, установлено, что наиболее высок ассимиляционный потенциал серо-бурых почв в случае загрязнения нефтью месторождения Сураханы, наиболее слаб в почве при загрязнении сырой нефтью месторождения Нафталан.

Ключевые слова: почва, нефть, месторождение, микроорганизмы, самоочищение почв, ассимиляционный потенциал.

DOI: 10.31857/S000218812108007X

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших факторов сохранения биосферы и обеспечения ее устойчивости является ассимиляционный потенциал природных ландшафтов — это их самовосстановительная способность по отношению к поступлению в природную среду вещества и энергии в результате производственной деятельности. Фактически ассимиляционный потенциал является свойством экологических систем “сопротивляться” внешним воздействиям. Ассимиляционный потенциал — это буферность компонентов природных ландшафтов (атмосферы, водных источников, почвы) в отношении различных антропогенных воздействий в определенных масштабах без изменения своих основных свойств длительный период времени [1, 2].

Продолжительность существования большей части токсических веществ в окружающей среде ограничена. За счет происходящих в биосфере физико-химических и биологических процессов

эти вещества разлагаются и могут включаться в естественный биогеохимический цикл [3, 4]. Ассимиляционный потенциал окружающей среды рассматривается как экологический ресурс [5], а также в качестве классификационного признака геоэкологического состояния ландшафтов [6].

Количественная оценка ассимиляционного потенциала почв является наиболее сложной задачей, это связано с тем, что в почву попадает огромное количество различных токсичных веществ, и скорости их ассимиляции разные. Поэтому методы количественной оценки этого вида ассимиляционной емкости в научных исследованиях пока не разработаны. В научной литературе пока лишь предлагают модель по распределению весовых коэффициентов между компонентами ассимиляционного потенциала, разработан метод количественной оценки ассимиляционной емкости почв в отношении тяжелых металлов (ТМ) [7].

Нефть и нефтепродукты признаны основными загрязнителями окружающей среды [8]. Природные ресурсы Azerbaijan, сконцентрированные в основном на Апшеронском п-ве и Каспии, продолжают интенсивно разрабатывать. Скорость и масштабы этого процесса беспрецедентны. В настоящее время в стране используют 37 месторождений на суше и 17 в азербайджанском секторе Каспийского моря, из недр добыто >1.4 млрд т нефти. Техногенное давление нефти и нефтепродуктов на территории Azerbaijan в настоящее время составляют ≈ 40 т/км² [9]. Исследования показали наличие сложного комплекса экологических проблем на территории Апшеронского промышленного региона, в том числе в связи с интенсивным развитием нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности [9]. На всех этапах добычи, транспортировки нефти и нефтепродуктов имеет место загрязнение углеводородами природных ландшафтов, прежде всего почвенного покрова. Достаточно отметить такой факт: за более чем 150-летний период добычи углеводородных ресурсов на Апшеронском п-ве были загрязнены нефтью и нефтепродуктами и вышли из оборота по некоторым данным >25–30 тыс. га некогда плодородных земель. Наряду с загрязнением атмосферы, водных объектов и др. компонентов ландшафтов, загрязнение почвенного покрова определяет то, что Апшеронский п-ов характеризуется “критически экологической напряженностью”, а степень загрязнения атмосферы превышает ИЗА в 14 раз [10].

Принимая во внимание, что рекультивация нефтезагрязненных почв на Апшеронском п-ве, восстановление их биологических свойств и экологических функций является для данного региона одной из важнейших проблем экологии, становится все более актуальной проблема разработки технологий ликвидации последствий загрязнения ландшафтов нефтью и нефтепродуктами и восстановления биопотенциала нарушенных экосистем. В настоящее время биологические методы очистки компонентов ландшафтов, в том числе почвенного покрова, от загрязняющих веществ признаны экологически наиболее привлекательными и эффективными [11, 12]. В этой связи научный интерес представляет оценка ассимиляционного потенциала, самоочищающей способности нефтезагрязненных серо-бурых почв Апшеронского п-ва т.е. их углеродоемкость, способность ассимилировать и обезвреживать загрязнение в зависимости от типа нефти.

Принимая во внимание определяющую роль почвенных микроорганизмов, деструкторов углеводородных загрязнений, цель работы — оценка

интенсивности микробного разложения сырой нефти различных месторождений Azerbaijan, которая отличается по своим физико-химическим свойствам, в серо-бурой почве, характерной для Апшеронского п-ва.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Основным объектом исследования была серо-бурая почва, *Qypisic calcisols soils* — основной тип почв, распространенный на Апшеронском п-ве. Образцы серо-бурой почвы отбирали на территории Центрального ботанического сада Академии наук. В соответствии с ГОСТ 28329-89, ботанический сад — это озелененная территория специального назначения, на которой размещается коллекция древесных, кустарниковых и травянистых растений для научно-исследовательских и просветительных целей (ГОСТ 28329-89) [13]. Основные характеристики серо-бурых почв: разная степень засоленности, высокая карбонатность, реакции почвенного раствора — сильно щелочная (рН 8.7–9.0), содержание гумуса в верхнем горизонте — 0.80–1.14%, плотность — 1.10–1.24 г/см³, удельный вес — 2.54–2.65 г/см³, емкость поглощения — 13.6–21.0 мг-экв/100 г [10].

В лабораторных условиях образцы почвы искусственно загрязняли 4-мя типами сырой нефти разных месторождений: Балаханской масляной, Сураханской, Нефтяных камней, Нафталана.

Основной метод исследования — метод лабораторного моделирования. В стеклянные сосуды объемом 300 мл вносили почву массой 250 г, в них вносили испытуемые нефти разных месторождений из расчета 20 г/кг почвы (степень загрязнения — 2%) и тщательно перемешивали. Данная степень загрязнения считается средним уровнем загрязнения [14]. Сосуды помещали в термостат и выдерживали при постоянной температуре в 26°C в течение 3-х мес. Сосуды периодически увлажняли до 40% ППВ. Через каждые 30 сут после начала эксперимента отбирали пробы почв из каждого экспериментального сосуда и в них определяли 2 показателя: содержание остаточных углеводородов и интенсивность дыхания почвы. Дыхание почвы определяли по интенсивности продуцирования углекислого газа по методу [15]. Анализ остаточного содержания нефти в почве проводили гравиметрическим методом в аппарате Сокслета после экстракции смесью растворителей — гексан : хлороформ = 1 : 1 (об.%) по Лурье [16].

В модельных экспериментах использовали чистые культуры углеводородокисляющих микроорганизмов, выделенных из серо-бурых почв Апшеронского п-ва, относящихся к роду *Pseudomonas* sp.,

Таблица 1. Физико-химические свойства сырой нефти и химический состав нефти разных месторождений [18–20]

Тип нефти	Показатели			
	плотность, P_4^{20}	содержание парафинов	содержание смол и асфальтенов	содержание ароматических углеводородов
Балаханская масляная	0.8760	0.7	16.0	7.8
Сураханская	0.8488	13.2	8.0	5.2
Нефтяные камни	0.8870	1.0	24.1	9.9
Нафталан	0.9395	—	14.2	85.8

Таблица 2. Ассимиляционный потенциал серо-бурой почвы по отношению к нефтяным углеводородам при загрязнении сырой нефтью разных месторождений

Вид нефти	Исходное содержание	Время биodeградации, сут					Разложение, % от исходного за 180 сут
		30	60	90	120	180	
	г/кг почвы						
Балаханская масляная	20	18.7 ± 0.3	17.1 ± 0.4	16.7 ± 0.2	14.0 ± 0.2	12.0 ± 0.1	38.0 ± 0.5
Сураханская	20	18.0 ± 0.4	16.0 ± 0.5	14.0 ± 0.2	12.0 ± 0.2	8.4 ± 0.2	58.0 ± 0.6
Нефтяные камни	20	18.5 ± 0.3	17.0 ± 0.3	16.5 ± 0.2	15.0 ± 0.2	13 ± 0.2	31.5 ± 0.4
Нафталан	20	19.0 ± 0.1	18.0 ± 0.2	17.0 ± 0.1	16.0 ± 0.2	14 ± 0.2	27.5 ± 0.3

хранящихся в коллекции микроорганизмов Института микробиологии — № 8, 11, 14, 16 и 18. Штаммы испытывали на их способность расти в чашках Петри на минеральной среде Раймонда в присутствии различных типов нефти. Состав минеральной среды Раймонда, г/л: Na_2CO_3 — 0.1, CaCl_2 — 0.01, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.02, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.02, NaH_2PO_4 — 1.5, K_2HPO_4 — 1.0, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.2, NH_4NO_3 — 2.0, вода дистиллированная — до 1 л [17]). Разлитую среду предварительно перед посевом подсушивали для предотвращения образования сливающегося роста культур. В качестве посевного материала использовали 3-суточные культуры, выращенных на МПА. Посев осуществляли методом штриха последовательно на 3 чашки Петри, культивирование проводили в термостате при 26°C в течение 5 сут. Интенсивность роста культур на нефти определяли визуально по 5-балльной шкале. За показатель роста микроорганизмов на питательной среде принимали интенсивность сплошного налета и количество изолированных колоний.

Все лабораторные эксперименты проводили в 3-х повторностях. Достоверность полученных результатов определяли с помощью *t*-критерия Стьюдента, статистическую обработку проводили в программе Microsoft Excel 2002.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Групповой состав и физико-химические свойства нефти различных месторождений Азербайджана, которые разрабатывают как на суше, так и на море, сильно отличались (табл. 1).

Результаты показали, что ассимиляционный потенциал серо-бурой почвы при загрязнении ее сырой нефтью различных месторождений различался. Наиболее интенсивно процесс деградации углеводородов проходил в случае загрязнения почвы нефтью месторождения Сураханы, наиболее медленно — в почве при загрязнении сырой нефтью месторождения Нафталан, что могло быть связано с различием компонентного состава исследованных образцов нефти (табл. 2). Эти данные подтверждены результатами определения интенсивности дыхания почв при загрязнении их сырой нефтью разных месторождений (рис. 1).

Нефть месторождения Нафталан разлагалась в почве по сравнению с нефтью других месторождений наиболее медленно, что можно объяснить ее особенностями, отличавшими ее от других образцов нефти: высокая плотность, высокое содержание ароматических и нафтеновых углеводородов делает ее мало доступной для углеводородоокисляющих микроорганизмов; кроме этого, известны бактерицидные свойства этой нефти

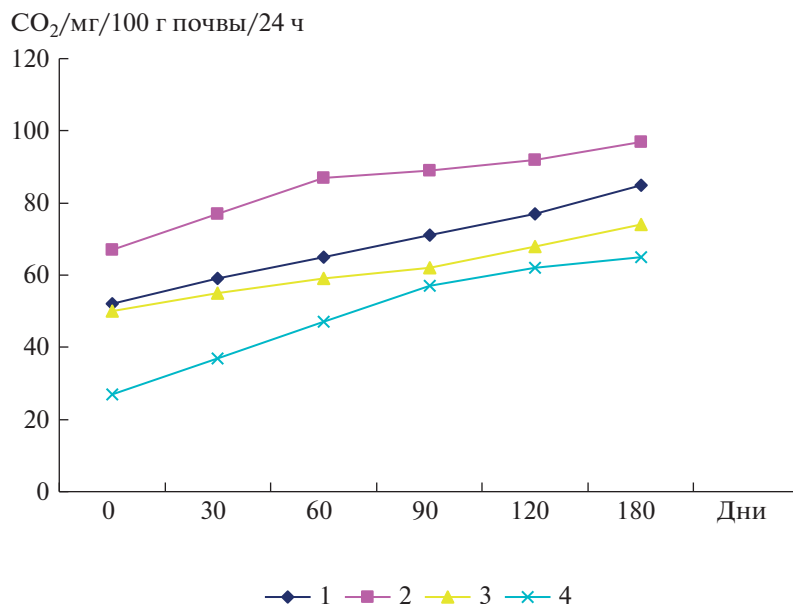


Рис. 1. Интенсивность дыхания почв при загрязнении сырой нефтью разных месторождений: 1 – Балаханы, 2 – Сураханы, 3 – Нефтяные камни, 4 – Нафталан.

[20], что делает эту нефть малодоступной для углеводородокисляющих микроорганизмов.

Результаты модельного исследования показали, что *n*-парафины были наиболее доступными для микробного окисления по сравнению с ароматическими углеводородами. Способность культур углеводородокисляющих микроорганизмов к росту на среде с сырой нефтью различных месторождений представлена в табл. 3. Показано, что для всех испытанных штаммов углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ) был характерен интенсивный рост на средах с сырой нефтью Сураханского месторождения. По сравнению с нефтью Сураханы сырая нефть Балахан-

ского месторождения использовалась несколько слабее. Рост всех испытанных УОМ на сырой нефти других месторождений был относительно слабым (Нефтяные камни) и очень слабым (Нафталан).

Отмечено, что образцы нефти различных месторождений подвергались биоассимиляции и разложению в серо-бурой почве в соответствии с определенной закономерностью: чем меньше была их плотность и чем больше было в их составе парафиновых углеводородов, чем меньше смолисто-асфальтеновых фракций, тем более доступными они были для аборигенных углеводородокисляющих микроорганизмов и тем больше был

Таблица 3. Рост и развитие углеводородокисляющих микроорганизмов на образцах сырой нефти различных месторождений Азербайджана

Культура УОМ, №	Месторождение нефти			
	Балаханская масляная	Сураханская	Нефтяные камни	Нафталан
	Интенсивность роста			
8	+++	++++	++	+
11	+++	++++	++	+
14	+++	++++	++	+
16	+++	++++	++	+
18	+++	++++	++	+

Примечание. (+) – слабый рост, (++) – средний рост, (+++) – хороший рост, (++++) – интенсивный рост, УОМ – углеводородокисляющие микроорганизмы.

ассимиляционный потенциал и скорость самоочищения серо-бурой почвы в случае ее загрязнения.

Таким образом, ассимиляционный потенциал серо-бурых почв Апшеронского промышленного региона в зависимости от компонентного состава нефти можно расположить в следующий ряд: нефть месторождения Сураханы > нефть месторождения Балаханы > нефть месторождения Нефтяные камни > нефть месторождения Нафталан.

В соответствии с классификацией компонентов нефти по их способности к биодegradации [21], нефти Сураханского и Балаханского месторождений можно отнести к “высокочувствительным” к воздействию микроорганизмов, а нефти месторождений Нефтяные камни и Нафталан – к “устойчивым” и “высокоустойчивым” соответственно.

При разработке проектов рекультивации нефтезагрязненных почв необходимо учитывать поправочные коэффициенты их биогенности, а также почвенно-экологические индексы самоочищения [22]. Например, для серо-бурых почв в случае их загрязнения сырой нефтью разного компонентного состава в зависимости от их биодоступности они могут изменяться в пределах 0.078–0.234.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ассимиляционный потенциал серо-бурых почв в первую очередь при прочих равных условиях определяется их биогенностью. Биогенность серо-бурых почв Апшеронского п-ва в связи со слабой степенью гумусированности, неблагоприятным соотношением тепла и влаги и др. показателями, характерными для почвенного покрова аридных зон, невысока. Ассимиляционный потенциал серо-бурых почв Апшеронского промышленного региона в случае их загрязнения сырой нефтью в процессе нефтедобычи, транспортировки и переработки зависит от компонентного состава нефти: наиболее интенсивно процесс самоочищения почв проходит для нефти, содержащей наибольшее количество *n*-парафиновых углеводородов. Серо-бурые почвы Апшеронского п-ва смогут выдержать более высокие нагрузки при загрязнении нефтью Сураханского месторождения, чем нефтью других месторождений. Даже в пределах одного и того же типа почв показатели техногенных нагрузок будут различными в зависимости от компонентного состава загрязняющих нефтей.

Результаты данного исследования будут крайне полезны для установления ПДК для различных типов почв Азербайджана. Несмотря на то,

что страна является многие десятилетия нефтедобывающей и через ее территорию проложены 3 экспортных нефтепровода (БТД, СМЭТ и ЗМЭТ), в Азербайджане величины ПДК нефти до сих пор не установлены, в то время как эти нормативы официально определены в РФ, Татарстане и во многих западно-европейских странах. Вероятно, что при установлении ПДК необходимо будет использовать дифференцированный подход и учитывать как природно-климатические условия региона, определяющие ассимиляционную емкость поглощения углеводородных загрязнителей, так и их компонентный состав.

Принимая во внимание различие в ассимиляционном потенциале почвенного покрова в отношении нефтяного загрязнения для территорий нефте-газодобывающих предприятий (они занимают ≈1.4% от всей территории Апшеронского п-ва, которая составляет 2110 км²) необходим индивидуальный подход при разработке принципов и технологий их очистки с целью ускорения процессов реабилитации почвенного покрова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брезгин В.С.* Оценка динамики ассимиляционного потенциала водосборной территории Ивано-Арахлейских озер // Ивано-Арахлейские озера на рубеже веков (состояние и динамика). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. 320 с.
2. *Астраханцев Г.П., Менишуткин В.В., Минина Т.Р., Полосков В.Н.* Ассимиляционный потенциал природной среды и водные ресурсы // Экономический рост, ресурсозависимость и социально-экономическое неравенство. Мат-лы IV Всерос. конф. СПб., 2014. С. 16–21.
3. *Голуб А.А., Струкова Е.Б.* Экономика природопользования. М.: Аспект Пресс, 2001. С. 163–185.
4. *Гусев А.А.* Современные экономические проблемы природопользования. М.: Международ. отношения, 2004. С. 120–130.
5. *Клименко Т.А.* Ассимиляционный потенциал окружающей среды как экологический ресурс. Механизм распределения прав собственности на ассимиляционный потенциал. Краснодар, 2014. <http://www.allbest.ru> (дата обращения: 19.10.2018).
6. *Романова Э.П., Аляутдинов А.Р., Либерман М.А.* Биологическая емкость как индикатор геоэкологического состояния ландшафтов (на примере Германии) // Пробл. регион. экол. 2012. С. 32–40.
7. *Ярош О.Б.* Механизмы оценки ассимиляционного потенциала почв Украины // Уч. зап. Таврического нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Сер. экономика и управление. 2014. Т. 27 (66). № 4. С. 176–184.
8. *Израэль Ю.А., Ровинский Ф.Я.* Комплексный фоновый мониторинг в СССР // Тр. III Международ. симп. “Комплексный мониторинг состояния в биосфере”. Ташкент, 1986. Т. 1. С. 89.

9. *Исмаилов Н.М., Наджафова С.И., Гасимова А.* Апшеронский промышленный регион – факторы экологической напряженности // *Аридн. экосист.* М., 2015. Т. 21. № 3. С. 92–100.
10. *Экологический атлас Азербайджанской Республики.* Баку, 2009. 112 с.
11. *Исмаилов Н.М.* Научные основы практической экобиотехнологии. М.: ИНФРА-М, 2020. 414 с.
12. *Исмаилов Н.М., Наджафова С.И., Гасимова А.С.* Биоэкокластерные комплексы для решения экологических, производственных и социальных проблем (на примере территории Азербайджана). М.: ИНФРА-М, 2020. 260 с.
13. *ГОСТ 28329–89.* Озеленение городов. Термины и определения. М., 1999.
14. *О порядке определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами.* Письмо Минприроды России № 04-25/61-5678 от 27.12.1993.
15. *Звягинцев Д.Г., Асеева И.Б., Бабьева И.П., Мирчинк Т.Г.* Методы почвенной микробиологии и биохимии. М.: Изд-во МГУ, 1980. 224 с.
16. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
17. *Розанова Е.П., Назина Т.Н.* Углеводородоокисляющие бактерии и их активность в нефтяных пластах // *Микробиология.* 1982. Т. 51. С. 342–348.
18. *Карманный справочник нефтепереработчика.* Л.: Химия, 1989. 463 с.
19. *Самедова Ф.И., Гусейнова Б.А.* Азербайджанские нефти новых месторождений и их гетероатомные соединения. Баку: Элм, 2009. 324 с.
20. *Мурадов А.Н.* Получение биологически активных веществ на основе лечебной нафталанской нефти // *Наука вчера, сегодня, завтра: Мат-лы VII Международ. научн.-практ. конф / Под ред. Гулина А.И.* Новосибирск: СибАК, 2013. № 7 (7). С. 6–10.
21. *Oudot J.* Rates of microbial degradation of petroleum components as determined by computerized capillary gas chromatography and computerized mass-spectrometry // *Mar. Environ. Res.* 1984. V. 13. P. 277–302.
22. *Исмаилов Н.М., Гасимова А.С.* Самоочищающая способность почв от нефти и нефтепродуктов в зависимости от структуры углеводородов // *Аридн. экосист.* 2016. Т. 22. № 4 (69). С. 73–80.

Bioassimilative potential of Gray-Brown Soil of Absheron Peninsula during Their Contamination with Raw Oil of Various Deposits

Z. P. Hasanova^a, Ch. Z. Bagirova^a, and S. I. Nadjafova^{a,*}

^a *Institute of Microbiology of NAS of Azerbaijan M. Mushviga str. 103, Baku AZ 1004, Republic of Azerbaijan*

^{*} *E-mail: nadjafovas@yahoo.com*

The results of the study of the assimilation potential of gray-brown soils of the Absheron industrial region when they are polluted with oil from various fields of Azerbaijan are presented. The results showed that the oils of various fields undergo bioassimilation and decomposition in accordance with a certain pattern: the lower the density and the smaller the resinous-asphaltene fractions, the more accessible they are to native hydrocarbon-oxidizing microorganisms, the higher the assimilation potential and the rate of self-purification of gray-brown soil in the event of their contamination. The assimilation potential of the gray-brown soils of the Absheron industrial region in relation to petroleum hydrocarbons, depending on the component composition of the oil, can be arranged in the following row: oil of the Surakhani field > oil of the Balakhani field > oil of the Oil Stones field > oil of the Naftalan field. Thus, it is established that the assimilation potential of gray-brown soils is the highest in the case of oil pollution of the Surakhany field, and the weakest in the soil in the case of crude oil pollution of the Naftalan field.

Key words: soil, oil, field, microorganisms, soil self-purification, assimilation potential.

УДК 633.16:581.4:581.5:546.815

АНАЛИЗ ВНУТРИВИДОВОГО ПОЛИМОРФИЗМА ЯЧМЕНЯ ПО УСТОЙЧИВОСТИ К ДЕЙСТВИЮ КАДМИЯ

© 2021 г. С. А. Гераськин¹, *, А. В. Дикарев¹, В. Г. Дикарев¹, Н. С. Дикарева¹

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии
249032 Обнинск, Калужская обл., Киевское шоссе, 109 км, Россия

*E-mail: stgeraskin@gmail.com

Поступила в редакцию 05.11.2020 г.

После доработки 12.01.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Фитотоксичность тяжелых металлов является одним из факторов, ограничивающих урожайность и пищевую ценность сельскохозяйственных культур. Оценена фитотоксичность кадмия для 50-ти селекционно отдаленных сортов ярового ячменя разного географического происхождения из коллекции Всероссийского НИИ растениеводства. Показано наличие выраженного внутривидового полиморфизма ярового ячменя по этому показателю. На основе анализа морфологических показателей проростков выделены контрастные по устойчивости к действию кадмия сорта.

Ключевые слова: ячмень, кадмий, фитотоксичность, внутривидовой полиморфизм, контрастные по устойчивости сорта.

DOI: 10.31857/S0002188121080081

ВВЕДЕНИЕ

В условиях роста населения Земли и изменений климата важное значение приобретает продовольственная проблема. В то же время интенсивное развитие промышленного производства, направленное на удовлетворение растущих потребностей населения, приводит к прогрессирующему загрязнению окружающей среды. Наиболее опасно загрязнение агросферы, поскольку через продукцию сельского хозяйства поллютанты попадают в организм сельскохозяйственных животных и человека. Многие техногенные поллютанты способны негативно влиять на рост и развитие выращиваемых на загрязненных территориях сельскохозяйственных культур, что ведет не только к сокращению объема получаемой продукции, но и к ухудшению ее качества.

Важной группой загрязнителей являются тяжелые металлы (ТМ). Некоторые ТМ необходимы растениям как микроэлементы, хотя их избыток ведет к токсическим эффектам и даже гибели. Однако существуют металлы, не принимающие заметного участия в метаболизме растений. Их присутствие в окружающей среде может существенно влиять на состояние растений, поэтому фитотоксичность ТМ является одним из факторов, ограничивающих урожайность и пищевую ценность сельскохозяйственных культур.

Одним из наиболее опасных ТМ является кадмий. Это широко распространенный элемент, не выполняющий биологических функций в клетках растений и животных [1]. Его накопление в окружающей среде связано с промышленным производством, приблизительно 30 тыс. т кадмия попадает в атмосферу каждый год [2]. Его применяют в гальванопластике, как минеральный пигмент в лакокрасочных материалах, в автономных источниках питания. Кадмий – побочный продукт при добыче и выплавке свинца и цинка. Растворимые соединения кадмия (нитраты и хлориды) легко проникают в растения с почвенным раствором, накапливаясь в значительных количествах в вегетативных органах и зерне [3].

Перед современным сельским хозяйством стоит задача создания новых сортов основных сельскохозяйственных культур, обладающих высокой продуктивностью и устойчивостью к загрязнителям. Такие сорта должны меньше накапливать поллютанты в товарной части растения, чтобы не создавать угрозы здоровью человека и животных. Осуществленная в Канаде программа анализа внутривидового полиморфизма по накоплению кадмия в зерне твердой пшеницы, подсолнечника, риса и соевых бобов привела, в частности, к созданию коммерчески успешного сорта твердой пшеницы с пониженным накоплением кадмия и

высокой продуктивностью, который, после выхода на рынок занял значительную долю посевных площадей [4].

Основными методами адаптации растений к избыточной концентрации металлов в среде являются уменьшение поступления, активация выведения, метаболическая изоляция и индукция защитных систем для ослабления их токсичности [2]. По реакции на избыток ТМ в среде растения делят на аккумуляторы, накапливающие их больше, чем в среде, исключители, содержащие их меньше, чем в среде, и индикаторы, содержащие ионы металлов в том же количестве, что и в среде [5]. Большинство растений относятся ко 2-й группе. Гипераккумуляция ТМ растениями также представляет интерес в целях разработки экологических методов очистки загрязненных почв. Результаты изучения популяций растений, в течение десятилетий произраставших на загрязненных территориях (например, в районах добычи полиметаллических руд), указывают на перспективность этого подхода [6]. Существенные внутривидовые различия по устойчивости к кадмию были обнаружены у сортов риса [7], гороха [8] и горчицы [9].

Одним из популярных модельных объектов для исследования токсического действия ТМ является яровая двурядный ячмень (*Hordeum vulgare* L.). Ячмень — 4-я по значимости сельскохозяйственная культура [10], известная с глубокой древности и широко возделываемая по всему миру в разных климатических и почвенных условиях. Ячмень хорошо изучен на разных уровнях организации: биохимическом [11, 12], клеточном [13, 14] и организменном [15, 16].

Цель работы — оценка внутривидового полиморфизма ярового двурядного ячменя по устойчивости к действию кадмия и отбор контрастных по этому показателю сортов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для оценки тестирующей концентрации кадмия, вызывающей существенное угнетение развития ячменя, было проведено 2 предварительных эксперимента. В первом опыте было оценено действие кадмия на проростки ячменя сорта Зазерский 85 (Белоруссия) в широком диапазоне доз. С этой целью были использованы растворы с концентрациями $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$: 0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.16, 0.2, 0.32, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 1.0, 1.5 мг/мл. В этих растворах объемом по 200 мл в течение 5-ти сут выращивали по 100 семян рулонным методом при температуре 20°C [17]. По окон-

чанию этого срока рулоны разворачивали и фиксировали длину проростка и его корня.

На следующем этапе был проведен эксперимент с 4-мя сортами: Зазерский 85, Jelen (Югославия), Челябинский 1 (Челябинская обл.), Заря (Кировская обл.). Были использованы следующие концентрации: 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 1.3 мг $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ /мл. Искользованные в предыдущем эксперименте максимальные и минимальные концентрации были исключены из рассмотрения ввиду их низкой информативности.

Анализ внутривидового полиморфизма ячменя по устойчивости к действию кадмия проводили на семенах 50-ти селекционно отдаленных сортов разного географического происхождения. На основе результатов 2-х предыдущих экспериментов в качестве тестирующей дозы была выбрана концентрация $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, вызывавшая 50%-ное угнетение жизненных процессов. Для каждого сорта брали по 100 семян для контрольного и столько же для экспериментального варианта. Фиксируемые показатели и методика их оценки были те же, что и в предыдущих экспериментах.

Отбор контрастных по устойчивости к кадмию сортов ячменя производили с помощью коэффициента депрессии (DC):

$$DC = \frac{MV_c - MV_d}{MV_c} \times 100\%,$$

где MV_c — величина показателя в контрольном варианте, MV_d — величина показателя при тестирующей концентрации кадмия. Величину DC рассчитывали для длины проростков и их корней. Затем эти величины суммировали. Если сумма оказывалась <60, сорт признавали устойчивым, если >130 — чувствительным.

Для статистического анализа экспериментальных данных использовали программные пакеты MS Excel 2003 и Statistica 10.0. Эмпирические распределения на соответствие нормальному закону проверяли с помощью критерия Колмогорова—Смирнова, значимость различий оценивали по t -критерию Стьюдента. На рисунках приведены среднеарифметические величины в расчете на одно растение и доверительные интервалы определенных показателей (в % к контролю) при 95%-ном уровне значимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка тестирующей концентрации. В рамках первого эксперимента было исследовано влияние широкого диапазона концентраций кадмия (0.005—1.5 мг/мл) на ростовые процессы ячменя сорта Зазерский 85. При низких концентрациях

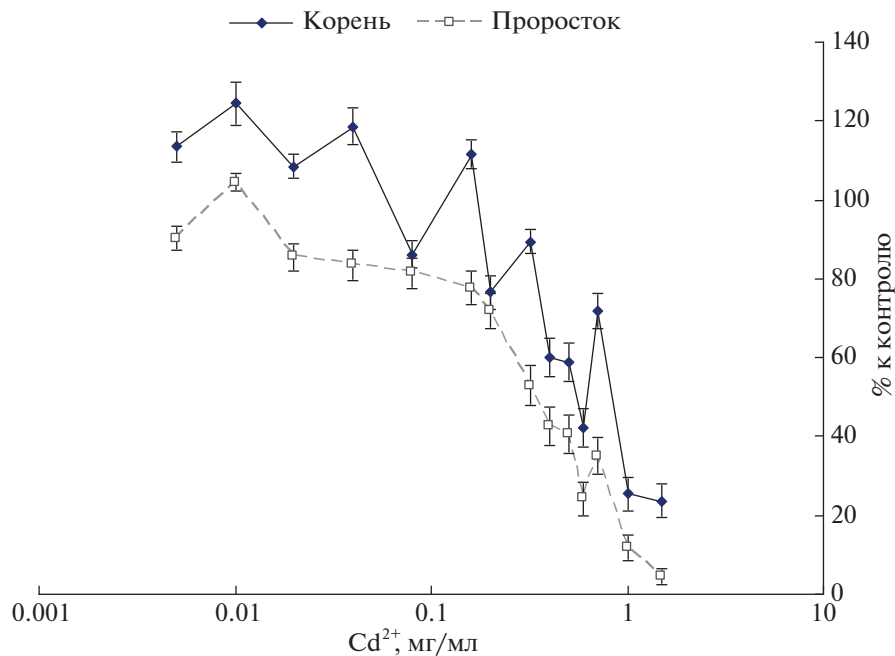


Рис. 1. Влияние кадмия на развитие 5-суточных проростков ячменя сорта Зазерский 85.

(0.01–0.04, 0.16 мг/мл) наблюдали стимуляцию ($p < 0.05$) развития корней (но не проростков). Дальнейшее увеличение концентраций кадмия вело к снижению размера корня (рис. 1). Резкое снижение размеров корня происходит после 0.2 мг/мл. Проросток был менее чувствителен к действию кадмия, хотя, начиная с концентрации 0.2 мг/мл, его длина также снижалась.

Полученные данные подтвердили, что главным барьером на пути поступления в растения кадмия является корень. Пока его барьерные функции препятствуют проникновению кадмия, растение нормально растет и развивается. При концентрациях >0.2 мг/мл кадмий преодолевал защитные барьеры корня, что вело к угнетению ростовых процессов.

На следующем этапе влияние токсических концентраций кадмия (0.1–1.3 мг/мл) на ростовые процессы было исследовано на 4-х сортах ярового ячменя разного географического происхождения. Анализ длины проростков 4-х сортов (рис. 2а) показал, что уже при 0.1 мг Cd/мл этот показатель уменьшался по сравнению с контролем. При больших концентрациях происходило постепенное снижение длины проростков всех 4-х сортов, при 1 мг/мл этот показатель у всех сортов становился статистически значимо меньше контроля. При максимальной концентрации у 2-х сортов Заря и Челябинский 1 развития проростков практически не происходило. Таким образом, наиболее устойчивыми к кадмию в отношении

развития проростков оказались сорта Зазерский 85 и Jelen, наименее — Челябинский 1 и Заря.

Средняя длина корня как и в первом эксперименте, оказалась более надежным показателем для исследования влияния кадмия на проростки ячменя, поскольку этот показатель плавно уменьшался и становился близким к нулю при максимальной концентрации кадмия, а его вариация была меньше, чем длина проростков (рис. 2б). Как и в случае с проростками, наиболее устойчивыми к кадмию оказались сорта Зазерский 85 и Jelen.

Кроме сокращения длины, наблюдали также патологические изменения морфологии корней: уплотнение тканей, изменение цвета, нарушения геотропизма. Аналогичные эффекты были обнаружены в работах [18–20]. Это подтвердило мнение о том, что основные механизмы, обеспечивающие первичную защиту растения от действия ионов металлов, связаны с работой корня. Сокращая число корневых волосков, насыщая клеточные стенки каллозой и суберином [21], растение ограничивает количество ТМ в растворе, поступающем в его надземную часть.

Первыми реакциями растений на поступление ТМ являлись снижение скорости роста корней и уменьшение интенсивности их ветвления (рис. 3). Торможение роста корней регистрировали [22] при концентрациях свинца 10^{-2} – 10^{-6} М в растворе или при содержании свинца в почве >10 мг/кг.

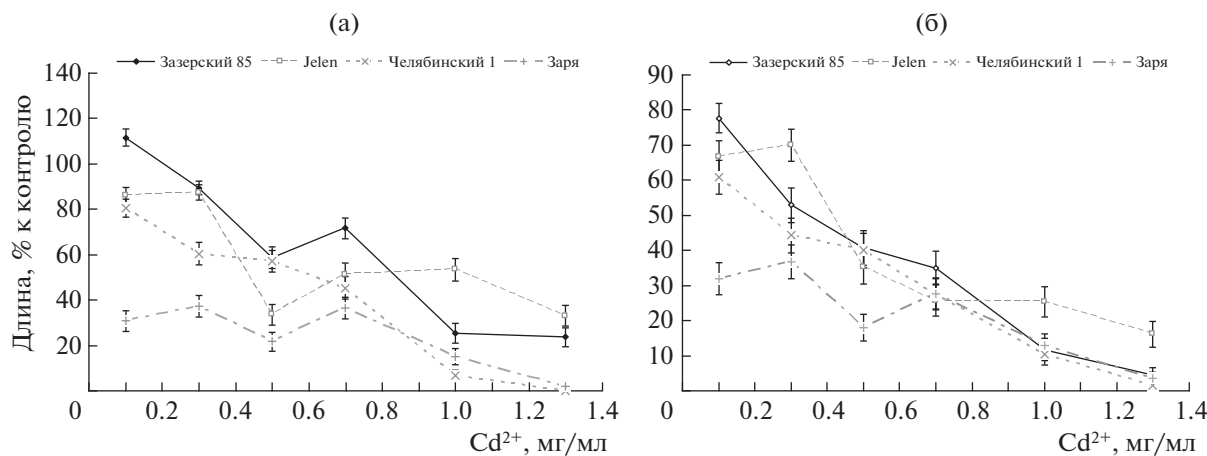


Рис. 2. Влияние кадмия на длину проростков (а) и корней (б) 4-х сортов ярового ячменя.

При низких концентрациях ТМ у проростков *Zea mays* в большей степени был угнетен процесс развития и растяжения главного корня, боковые корни страдали меньше [23]. В нашем эксперименте торможение роста корней фиксировали, начиная с концентраций кадмия 0.2 мг/мл (рис. 1, 2).

По результатам проведенных экспериментов была определена тестирующая концентрация кадмия, вызывающая 50%-ное сокращение длины проростков и корней (EC_{50}). Усреднение полученных в этих экспериментах результатов показало, что 50%-ное угнетение развития корней и проростков растений ячменя вызывала концентрация 0.36 мг/мл. В целях удобства приготовления рабочих растворов было решено использовать концентрацию 0.35 мг/мл, поскольку по данным выполненных экспериментов, изменение концентрации кадмия на 0.1 мг/мл в большинстве случаев не меняло существенно изученные характеристики проростков.

Анализ структуры внутривидового полиморфизма. Оцененную в предварительных экспериментах концентрацию 0.35 мг $Cd(NO_3)_2$ /мл использовали для тестирования 50-ти селекционно отдаленных сортов разного географического происхождения. Длина проростков тестируемых сортов в этом эксперименте менялась в диапазоне 5.2–48.5 мм, корней — 9.5–74.9 мм. Таким образом, по длине проростков тестируемые сорта различались в 9 раз, по длине корней — в 8 раз. В целях графического представления данных диапазон изменчивости этих показателей был поделен на равные интервалы с шагом в 10 мм для проростков и 5 мм — для корней, по оси ординат представлено количество сортов, попавших в каждый интервал (рис. 4). Таким образом, в правой части диаграммы оказались наиболее устойчивые сорта, в левой — самые

чувствительные. С помощью критерия Колмогорова—Смирнова было оценено соответствие эмпирических распределений нормальному закону. Во всех 5-ти случаях эмпирические распределения не обнаружили статистически значимых отклонений от нормального закона ($D_a = 0.1134$, $D_b = 0.0856$, $D_v = 0.1047$, $D_r = 0.0960$, $D_d = 0.0810$, $p > 0.05$), что свидетельствовало об однородности исследованной выборки и наличии в ней небольших групп устойчивых/чувствительных к исследованному фактору сортов.

Обнаруженное у исследованных сортов существенное (почти на порядок) различие линейных параметров проростков позволило выделить сорта, контрастные по реакции на действие кадмия. Отбор контрастных сортов выполняли с использованием процедуры, описанной в разделе “Методика исследования”. Аналогичный подход был использован для выделения контрастных по устойчивости к действию ионизирующего излучения сортов пшеницы [24] и исследования устойчивости сортов льна к действию ТМ [25]. Было выделено 14 сортов (по 7 устойчивых и чувствительных), коэффициенты депрессии для которых представлены в табл. 1. Интересно отметить, что средние размеры проростка и корня устойчивых сортов в контроле были статистически значимыми ($p < 0.05$) менее, чем у чувствительных. При действии тестирующей концентрации кадмия соотношение размеров проростков и корней устойчивых и чувствительных сортов менялось на противоположное и тоже статистически значимое ($p < 0.05$). Аналогичные закономерности были выявлены при исследовании действия кадмия на проростки горчицы [9]. Замедленное развитие устойчивых сортов в контроле было связано с тем, что часть их ресурсов, даже в отсутствие

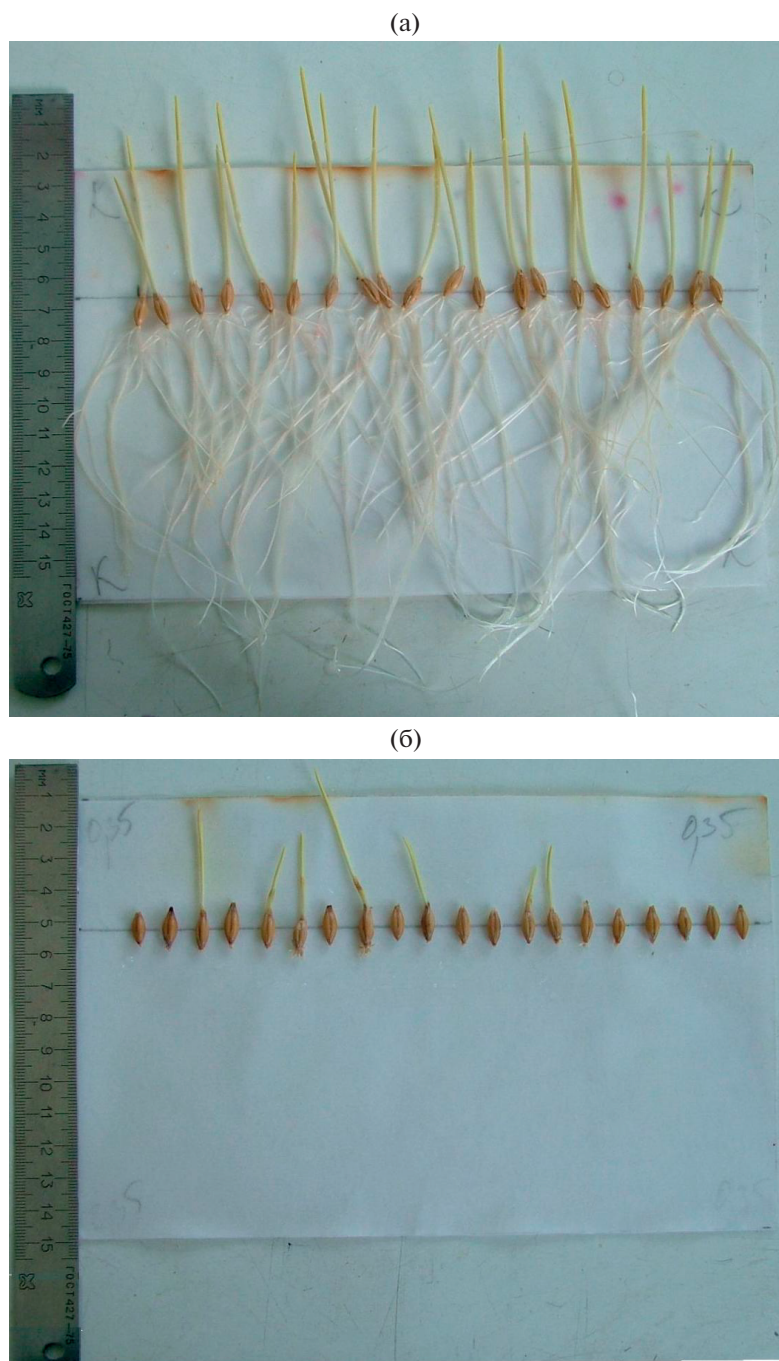


Рис. 3. Изменение морфологии 5-суточных проростков ярового ячменя чувствительного сорта Заря в контроле (а) и при концентрации кадмия 0.35 мг/мл (б).

загрязнения, расходуется на поддержание механизмов, обеспечивающих устойчивость в присутствии повышенных концентраций металлов [26, 27].

Четыре из семи устойчивых сортов (Местный, Линия 15, Русский, Симфония) имели отрицательные величины DC , т.е. тестирующая доза стимулировала развитие проростков этих сортов по сравнению с контролем. Иную закономерность

наблюдали в отношении чувствительных сортов — коэффициент депрессии всех этих сортов превышал 130, т.е. тестирующая доза приводила к существенному угнетению их развития. Сравнение полученных в настоящей работе данных с результатами анализа внутривидового полиморфизма сортов ячменя по устойчивости к действию свинца [28] показало, что только один сорт (Симфо-

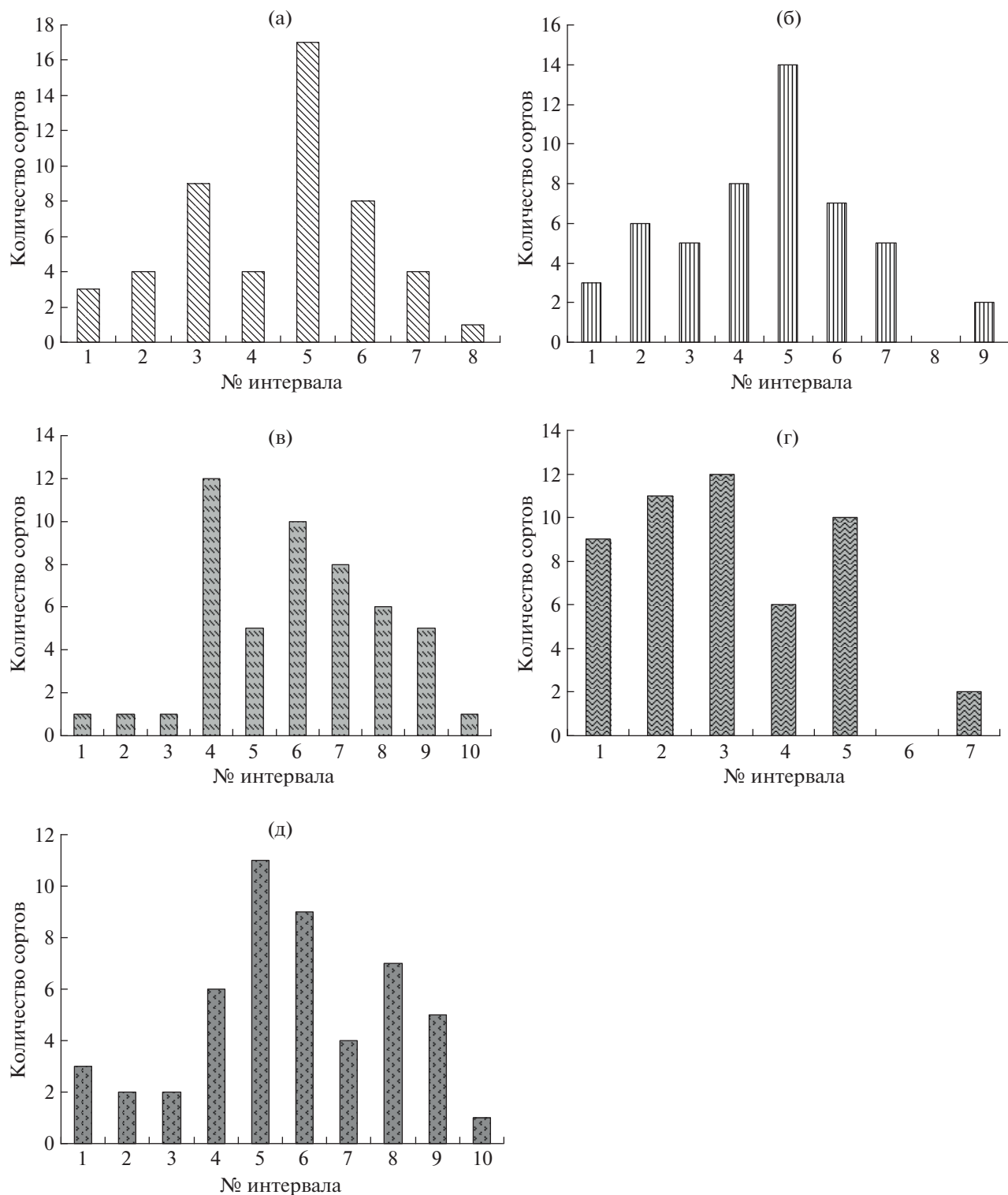


Рис. 4. Распределение сортов ячменя: по длинам проростков — в контроле (а) и при воздействии 0.35 мг Cd(NO₃)₂/мл (б), длинам корней — в контроле (в) и при 0.35 мг Cd(NO₃)₂/мл (г), по коэффициенту депрессии DC (д).

ния) оказался устойчивым к обоим тяжелым металлам и один (Jelen) — чувствительным. При этом устойчивый к свинцу сорт Rongo оказался чувствительным к кадмию (табл. 1). Таким обра-

зом, существенные различия в механизмах поступления и биологического действия свинца и кадмия [29] предопределяли различия в составе контрастных по устойчивости к этим металлам

Таблица 1. Контрастные по устойчивости к действию кадмия сорта ярового ячменя

Устойчивые		Чувствительные	
Название, происхождение	DC	Название, происхождение	DC
Местный (Удмуртия)	–3.89	Blenheim (Великобритания)	136.8
Оренбургский 4 (Оренбургская обл.)	26.24	Ca 220702 (Дания)	180.46
Линия 15 (Московская обл.)	–20.73	Malva (Латвия)	157.74
Икар (Кировская обл.)	34.24	Saloon (Чехия)	165.35
Гетьман (Ставропольский край)	55.36	Pongo (Швеция)	150.92
Русский (Ставропольский край)	–4.74	Jelen (Сербия)	149.94
Симфония (Харьковская обл.)	–10.21	Ansis (Латвия)	155.65

сорт ячменя. Разные сорта [30] и даже линии внутри популяции [31] могут иметь качественно различные стратегии адаптации к повышенным концентрациям ТМ, что служит одной из причин формирования внутривидового полиморфизма по этому признаку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдаемые видовые и сортовые отличия по устойчивости к действию ТМ связаны с генетически детерминированными различиями как в процессах транспорта ионов из корня [2, 32], их детоксикации в клетке [2, 33], так и в эффективности антиоксидантных и репарационных механизмов растений [1, 18, 34]. Сравнение разных видов покрытосеменных растений по реакции на действие ТМ показало, что уровни их накопления в проростках генетически детерминированы и филогенетически обусловлены [35]. В целом, в настоящей работе показано наличие выраженного внутривидового полиморфизма ярового ячменя по устойчивости к токсическому действию кадмия и выделены контрастные по этому показателю сорта. Эти данные подтвердили результаты исследований [7–9, 24, 25], выполненных на разных видах растений с использованием разных факторов воздействия и свидетельствовали о существовании генетически обусловленного [36] полиморфизма по устойчивости к действию стрессора, что позволяет выделить группы контрастных по устойчивости к этому фактору сортов, которые

могут служить донорами полигенных систем устойчивости к действию неблагоприятных факторов окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sanita di Toppi L., Gabbriellini R.* Response to cadmium in higher plant // *Environ. Exp. Bot.* 1999. V. 41. P. 105–130.
2. *Gallego S.M., Pena L.B., Barcia R.A., Azpilicueta C.E., Iannone M.F., Rosales E.P., Zawoznik M.S., Groppa M.D., Benavides M.P.* Unravelling cadmium toxicity and tolerance in plants: Insight into regulatory mechanisms // *Environ. Exp. Bot.* 2012. V. 83. P. 33–46.
3. *Wagner G.J.* Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health // *Adv. Agron.* 1993. V. 51. P. 173–212.
4. *Grant C.A., Clarke J.M., Duguid S., Chaney R.L.* Selection and breeding of plant cultivars to minimize cadmium accumulation // *Sci. Total Environ.* 2008. V. 390. P. 301–310.
5. *Baker A.J.M.* Metal tolerance // *New Phytologist.* 1987. V. 106. P. 93–111.
6. *Smith R.A.H., Bradshaw A.D.* The use of metal tolerant plant populations for the reclamation of the metalliferous wastes // *J. Appl. Ecol.* 1979. V. 16. P. 595–612.
7. *Cardoso P.F., Molina S.M.G., Pereira G.J.G., Vitoria A.P., Azevedo R.A.* Response of rice inbred lines to cadmium exposure // *J. Plant Nutr.* 2002. V. 25. P. 927–944.
8. *Belimov A.A., Safronova V.I., Tsyganov V.E., Borisov A.Y., Kozhemyakov A.P., Stepanok V.V., Martenson A.M., Gianinazzi-Pearson V., Tikhonovich I.A.* Genetic variability in tolerance to cadmium and accumulation of heavy metals in pea (*Pisum sativum* L.) // *Euphytica.* 2003. V. 131. P. 25–35.
9. *Belimov A.A., Safronova V.I., Demchinskaya S.V., Dzyuba O.O.* Intraspecific variability of cadmium tolerance in hydroponically grown Indian mustard (*Brassica juncea* (L.) Czern.) seedlings // *Acta Physiol. Plant.* 2007. V. 29. P. 473–478.
10. *Cai K., Chen X., Han Z., Wu X., Zhang S., Li Q., Nazir M.M., Zhang G., Zeng F.* Screening of worldwide barley collection for drought tolerance: the assessment of various physiological measures as the selection criteria // *Front. Plant Sci.* 2020. V. 11. P. 1159.
11. *Wu F., Zhang G., Dominy P.* Four barley genotypes respond differently to cadmium: lipid peroxidation and activities of antioxidant capacity // *Environ. Exp. Bot.* 2003. V. 50. P. 67–78.
12. *Битаршвили С.В., Волкова П.Ю., Гераськин С.А.* Влияние γ -облучения семян на фитогормональный статус проростков ячменя // *Физиология растений.* 2018. Т. 65. № 3. С. 223–231.
13. *Pan J-W., Zhu M-Y., Chen H.* Aluminum-induced cell death in root-tip cells of barley // *Environ. Exp. Bot.* 2001. V. 46. P. 71–79.
14. *Geras'kin S.A., Kim J.K., Dikarev V.G., Oudalova A.A., Dikareva N.S., Spirin Ye.V.* Cytogenetic effects of combined radioactive (^{137}Cs) and chemical (Cd, Pb and 2,4-D herbicide) contamination on spring barley inter-

- calar meristem cells // *Mutation Res.* 2005. V. 586. P. 147–159.
15. Дикарев А.В., Дикарев В.Г., Дикарева Н.С. Исследование продуктивности, морфометрических и физиолого-биохимических показателей контрастных по устойчивости к свинцу сортов ярового двурядного ячменя // *Агрохимия*. 2019. № 10. С. 72–84.
 16. Гераськин С.А., Дикарев А.В., Лыченкова М.А. Дифференциация сортов ячменя по устойчивости к кадмию сохраняется на протяжении всего жизненного цикла растений // *Агрохимия*. 2021. № 2. С. 78–85.
 17. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Стандартинформ, 2010. 25 с.
 18. Серегин И.В., Иванов В.Б. Физиологические аспекты токсического действия кадмия и свинца на высшие растения // *Физиология растений*. 2001. Т. 48. № 4. С. 606–630.
 19. Таланова В.В., Тутов А.Ф., Боева Н.П. Влияние свинца и кадмия на проростки ячменя // *Физиол. и биохим. культ. раст.* 2001. Т. 33. № 1. С. 33–37.
 20. Kopittke P.M., Asher C.J., Kopittke R.A. Toxic effects of Pb^{2+} on growth of cowpea (*Vigna unguiculata*) // *Environ. Pollut.* 2007. V. 150. P. 280–287.
 21. Гуральчук Ж.З. Механизмы устойчивости растений к действию тяжелых металлов // *Физиол. и биохим. культ. раст.* 1994. Т. 26. № 2. С. 107–117.
 22. Breckle S.W. Growth under stress. Heavy metals // *Plant Roots: The Hidden Half* / Eds. Y. Waisel, A. Eshel, U. Kafkafi. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1991. P. 351–373.
 23. Obroucheva N.V., Bystrova E.I., Ivanov V.B., Anupova O.V., Seregin I.V. Root growth responses to lead in young maize seedlings // *Plant Soil*. 1998. V. 200. P. 55–61.
 24. Корнеев Н.А., Сарапульцев Б.И., Моргунова Е.А. Внутривидовой полиморфизм радиорезистентности семян гексаплоидной пшеницы // *Радиобиология*. 1985. Т. 25. № 6. С. 768–773.
 25. Soudek P., Katrusakova A., Sedlacek L. Effect of heavy metals on inhibition of root elongation in 23 cultivars of flax (*Linum usitatissimum* L.) // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2010. V. 59. P. 194–203.
 26. Hickey D.A., McNeilly T. Competition between metal tolerant and normal plant populations; a field experiment on normal soil // *Evolution*. 1975. V. 29. P. 458–464.
 27. Geras'kin S., Evseeva T., Oudalova A. Effects of long-term chronic exposure to radionuclides in plant populations // *J. Environ. Radioactiv.* 2013. V. 121. P. 22–32.
 28. Дикарев А.В., Дикарев В.Г., Дикарева Н.С., Гераськин С.А. Внутривидовой полиморфизм ярового ячменя (*Hordeum vulgare* L.) по устойчивости к действию свинца // *Сел.-хоз. биол.* 2014. № 5. С. 78–87.
 29. Санжарова Н.И., Цыгвинцев П.Н. Тяжелые металлы в агроценозах: миграция, действие, нормирование. Обнинск: ВНИИРАЭ, 2019. 398 с.
 30. Алексеева-Попова Н.В. Токсическое действие свинца на высшие растения. Л.: Наука, 1991. 241 с.
 31. Жуйкова Т.В., Позолотина В.Н., Безель В.С. Разные стратегии адаптации культурных растений к токсическому загрязнению среды тяжелыми металлами на примере *Taraxacum officinale* // *Экология*. 1999. № 3. С. 189–196.
 32. Harris N.S., Taylor G.J. Cadmium uptake and translocation in seedlings of near isogenic lines of durum wheat that differ in grain cadmium accumulation // *BMC Plant Biol.* 2004. 4:4. <https://doi.org/10.1186/1471-2229-4-4>
 33. Hall J.L. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance // *J. Exp. Bot.* 2002. V. 53. P. 1–11.
 34. Феник С.И., Трофимьяк Т.Б., Блюм Я.Б. Механизмы формирования устойчивости растений к тяжелым металлам // *Усп. совр. биол.* 1995. Т. 115. № 3. С. 261–276.
 35. Broadley M.R., Willey N.J., Wilkins J.C. Phylogenetic variation in heavy metal accumulation in angiosperms // *New Phytol.* 2001. V. 152. P. 1–19.
 36. Lindberg S., Greger M. Plant genotypic differences under metal deficient and enriched conditions // *Physiology and biochemistry of metal toxicity and tolerance in plants* / Eds. Prasad M.N.V., Stralska K. Kluwer, Dordrecht. P. 357–393.

Analysis of Intraspecific Polymorphism in Barley for Resistance to Cadmium

S. A. Geras'kin^{a, #}, A. V. Dikarev^a, V. G. Dikarev^a, and N. S. Dikareva^a

^a Russian Institute of Radiology and Agroecology
Kievskoe Shosse, 109 km, Kaluga Region, Obninsk 249032, Russia

[#]E-mail: stgeraskin@gmail.com

Phytotoxicity of heavy metals is one of the factors limiting the yield and nutritional value of agricultural crops. The phytotoxicity of cadmium was evaluated for 50 selectively remote varieties of spring barley of different geographical origin from the collection of the All-Russian Research Institute of Crop Production. The presence of pronounced intraspecific polymorphism of spring barley in this indicator is shown. On the basis of the analysis of the morphological parameters of the seedlings, the varieties with contrasting resistance to the action of cadmium were identified.

Key words: barley, cadmium, phytotoxicity, intraspecific polymorphism, varieties with contrasting stability.

ВЛИЯНИЕ ИЗБЫТКА ЦИНКА НА КАЧЕСТВО СЕМЯН ЯЧМЕНЯ¹

© 2021 г. Н. М. Казнина^{1,*}, А. К. Задворная², Ю. В. Батова¹

¹ Институт биологии — обособленное подразделение Федерального исследовательского центра
“Карельский научный центр РАН”

195910 Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11, Россия

² Петрозаводский государственный университет
195910 Петрозаводск, просп. Ленина, 33, Россия

*E-mail: kaznina@krc.karelia.ru

Поступила в редакцию 11.11.2020 г.

После доработки 17.12.2020 г.

Принята к публикации 11.03.2021 г.

Изучено влияние цинка в оптимальной (20 мг/кг субстрата) и высокой (160 мг/кг субстрата) концентрации на качество сформированных в этих условиях семян ячменя сорта Нур. Обнаружено, что избыток цинка в субстрате приводил к ухудшению качества семян, о чем свидетельствовала меньшая (по сравнению с семенами, сформированными в оптимальных условиях минерального питания) масса 1000 семян, более низкая энергия прорастания и всхожесть, слабый начальный рост проростков, а также их меньшая устойчивость к высокой (20 мМ) концентрации металла. Предположено, что причинами снижения качества семян в этих условиях являются нарушения в материнских растениях физиологических процессов, влияющих на формирование зерновки и накопление необходимых питательных веществ в семени, и/или прямое воздействие ионов цинка на зародыш семени.

Ключевые слова: *Hordeum vulgare* L., избыток цинка, качество семян, жизнеспособность семян, сила роста семян.

DOI: 10.31857/S0002188121060065

ВВЕДЕНИЕ

Получение высоких урожаев хлебных злаков невозможно без хорошего посевного материала. Однако посевные качества семян могут ухудшаться вследствие нарушения сроков или режима их хранения, а также из-за неблагоприятных условий окружающей среды, действующих при их формировании [1]. Например, известно, что при воздействии на материнские растения засухи, низкой и высокой температуры или при недостатке элементов минерального питания, формируются семена низкого качества, характеризующиеся невысокой всхожестью и замедленным начальным ростом проростков. В конечном итоге это приводит к снижению продуктивности растений и потере урожая [2–4].

Среди факторов внешней среды, влияющих на растения, определяющую роль играет режим минерального питания, предполагающий сбалансированное содержание в почве макро- и микроэлементов. Цинк является одним из наиболее важ-

ных микроэлементов для растений вследствие большого числа разнообразных функций, которые он выполняет в растительной клетке [5]. Поэтому его недостаток в почве отрицательно сказывается на жизнедеятельности растений. Учитывая, что во многих регионах мира почвы, используемые под сельскохозяйственные культуры, имеют дефицит этого микроэлемента или характеризуются его низкой доступностью, цинк регулярно в больших количествах вносят в почву с минеральными удобрениями. Это приводит к значительному повышению содержания металла в почве до уровня, токсичного для растительных организмов. Отрицательное воздействие высоких концентраций цинка на физиологические процессы культурных злаков хорошо известно. При избытке металла тормозится рост растений, замедляется их развитие, снижается интенсивность фотосинтеза и дыхания, нарушается водный обмен и минеральное питание [6–9]. Сведений о влиянии высоких концентраций цинка на формирование семян и их посевные качества крайне мало. Вместе с тем известно, что избыток некоторых химических элементов из группы тяжелых

¹ Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (тема № 0218-2019-0074).

Таблица 1. Влияние содержания цинка в субстрате на количество и биомассу семян на главном побеге растений ячменя сорта Нур

Вариант	Количество семян, шт./побег	Масса семян, г/побег	Масса 1000 семян, г
Zn 20	16.8 ± 0.5	0.76 ± 0.03	47.0 ± 1.1
Zn 160	13.8 ± 0.8	0.49 ± 0.04*	36.5 ± 1.4*

*Различия с контролем достоверны при $p < 0.05$. То же в табл. 2, 3.

металлов (ТМ), к которым относится и цинк, оказывает негативное воздействие на элементы семенной продуктивности и урожай семян [10–12]. Исходя из вышеизложенного, цель работы — изучение качества семян ячменя, формирование которых проходило в условиях оптимального или высокого содержания цинка в субстрате.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В опыте использовали семена ярового ячменя сорта Нур, сформированные при оптимальном (20 мг/кг субстрата) содержании цинка в субстрате или при его избытке (160 мг Zn/кг субстрата). Материнские растения выращивали в вегетационных сосудах с песком объемом 10 л при плотности посева 10 растений/сосуд. Уборку урожая проводили в фазе восковой спелости семян. При этом считали количество семян, сформированных на колосе главного побега, и определяли их массу. По завершении периода покоя в лабораторных условиях проводили оценку качества семян. Для этого определяли массу 1000 семян, а также изучали жизнеспособность и силу роста семян. Жизнеспособность семян оценивали на основании энергии прорастания и лабораторной всхожести. Силу роста семян определяли по ряду показателей начального роста проростков (длина корня и побега, площадь листовой пластинки 1-го листа, сырая и сухая биомасса проростков) и их устойчивости к высокой (провокационной) концентрации цинка (20 мМ). Данная концентрация, ингибирующая рост проростков ячменя более чем на 50%, была выбрана на основании предварительных опытов.

Проращивание семян проводили в четырехкратной повторности по 25 семян в каждой в чашке Петри при температуре 22°C на воде или на растворе сернокислого цинка с концентрацией 20 мМ. Энергию прорастания и всхожесть определяли по доле проросших семян (% проросших семян на 3-и и 7-е сут соответственно по ГОСТу № 12038-84). При изучении морфометрических показателей биологическая повторность составляла 20 проростков. Площадь листа вычисляли по фор-

муле: $S = 2/3ld$, где l — длина листа, d — ширина листа [13]. Сухую биомассу определяли весовым методом, высушивая образцы в термостате при 105°C.

В таблицах представлены средние и их стандартные ошибки. Анализ данных проводили с использованием пакета анализа данных Microsoft Excel. О достоверности различий судили по t -критерию Стьюдента при $p < 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Показано, что избыток цинка в субстрате не оказывал влияния на количество семян, сформированных на колосе главного побега ячменя, однако заметно снижал их посевные качества. В частности, масса семян с одного колоса, а также масса 1000 семян у растений, выращенных при избытке цинка, оказались заметно меньше (на 36 и 23% соответственно), чем у растений, выращенных при оптимальной концентрации металла (табл. 1).

Показатель “масса 1000 семян”, как известно, является одним из основных параметров при оценке качества семян [14, 15]. Несмотря на то что масса зерновки у злаков относится к признакам, имеющих высокий коэффициент наследуемости, доказано, что неблагоприятные факторы окружающей среды могут оказывать негативное влияние на этот показатель [16–18]. В частности, обнаружено снижение массы 1000 семян при выращивании материнских растений в условиях недостаточной влагообеспеченности субстрата [15], при высоких дневных температурах [19] и низких среднесуточных температурах [18]. Поскольку показатель “масса 1000 семян” характеризует запас питательных веществ в семенах, его уменьшение при формировании семян в стрессовых условиях, в том числе и при избытке цинка, свидетельствует об уменьшении количества необходимых для формирования зародыша веществ.

К важным критериям качества семян относится и их жизнеспособность, основными показателями которой являются энергия прорастания и всхожесть семян [20]. В нашем опыте энергия прорастания и всхожесть семян, сформированных при избытке цинка в субстрате, составили 68 и 76% соответственно, что было значительно меньше, чем у семян, которые сформировались в оптимальных условиях минерального питания (91 и 100% соответственно). Снижение жизнеспособности семян при их формировании в неблагоприятных условиях минерального питания материнских растений также отмечено в работах других авторов [21, 22]. Среди возможных причин этого указывали снижение в эндосперме содержания некоторых питательных веществ, например, сахаров и вто-

ричных метаболитов, изменения в химическом составе оболочки семян и нарушение ее проницаемости, а также увеличение в клетках зародыша количества активных форм кислорода (АФК) и развитие окислительного стресса [23, 24].

Помимо жизнеспособности семян, для оценки их качества используют критерий “сила роста семян”. Определение силы роста семян включает в себя изучение развития морфологических органов проростков на начальных этапах их роста, а также определение устойчивости проростков к неблагоприятным условиям внешней среды [25].

Нами проведено изучение начального роста проростков, полученных из семян, сформированных при оптимальной концентрации цинка (вариант Zn 20) и при его избытке (вариант Zn 160). Результаты наших экспериментов при проращивании семян на воде показали, что проростки варианта Zn 160 имели меньшие по сравнению с проростками варианта Zn 20 длину корня и побега (на 27 и 20% соответственно), а также сырую и сухую биомассу (на 35 и 30% соответственно) (табл. 2). Помимо этого, у них оказалась и меньшая (почти на 30%) по площади листовая пластинка 1-го листа. Поскольку на начальных этапах роста и развития злаков, когда проросток переходит к автотрофному питанию, формирование нормальной листовой пластинки 1-го листа чрезвычайно важно, т.к. именно первый лист является основным донором ассимилятов, уменьшение его размеров в дальнейшем может отрицательно сказаться на формировании последующих листьев и в целом на габитусе растения.

Исследование прорастания семян и роста проростков в неблагоприятных условиях среды, а именно при высокой (провокационной) концентрации цинка, выявило, что при 20 мМ металла энергия прорастания и всхожесть семян, сформированных в оптимальных условиях минерального питания, были больше (97 и 99% соответственно), чем семян, которые сформировались в условиях избытка цинка (79 и 85% соответственно). При этом отметим, что всхожесть семян в условиях действия высокой концентрации цинка оказалась практически такой же, как и при их проращивании на воде. Полученные результаты подтвердили мнение ряда авторов о том, что процесс прорастания семян является довольно устойчивым к действию высоких концентраций ТМ, в том числе цинка, что связано с неспособностью их ионов проникать через семенную оболочку. Лишь на заключительной стадии набухания, когда нарушается целостность семенных покровов, ионы металлов могут воздействовать на рост будущего проростка [26–28].

Таблица 2. Показатели роста проростков ячменя сорта Нур, полученных из семян, сформированных при оптимальной (20 мг/кг субстрата) и высокой (160 мг/кг субстрата) концентрациях цинка

Показатель	Варианты	
	Zn 20	Zn 160
Длина корня, см	10.8 ± 0.5	7.91 ± 0.57*
Длина побега, см	12.2 ± 0.3	9.87 ± 0.36*
Сырая биомасса проростка, мг	0.282 ± 0.009	0.196 ± 0.006*
Сухая биомасса проростка, мг	0.027 ± 0.001	0.013 ± 0.001*
Площадь 1-го листа, см ²	4.21 ± 0.10	2.97 ± 0.13*

Таблица 3. Влияние цинка в концентрации 20 мМ на показатели роста проростков ячменя сорта Нур, полученных из семян, сформированных при разных концентрациях цинка

Показатель	Варианты	
	Zn 20	Zn 160
Длина корня, см	0.71 ± 0.06	0.47 ± 0.01*
Длина побега, см	4.85 ± 0.15	4.06 ± 0.24*
Сырая биомасса проростка, мг	0.072 ± 0.003	0.053 ± 0.004*
Сухая биомасса проростка, мг	0.012 ± 0.0004	0.009 ± 0.001*

В литературе крайне мало сведений относительно сохранения устойчивости растений к ТМ в последующих поколениях. В нашем опыте цинк в концентрации 20 мМ оказал ярко выраженный негативный эффект на рост проростков ячменя, причем независимо от условий формирования семян. В частности, у проростков обоих вариантов опыта (Zn 20 и Zn 160) полностью останавливался рост корня, замедлялись рост побега и накопление биомассы растениями (табл. 3). Однако более сильное негативное воздействие изученная концентрация цинка оказала на проростки варианта Zn 160 по сравнению с вариантом Zn 20, что свидетельствовало о меньшей их металлоустойчивости.

Торможение роста корня растений в присутствии высоких концентраций цинка было обнаружено и другими авторами [27, 29, 30]. Это связано с тем, что у большинства видов растений, в том числе у ячменя, именно в корне задерживается основное количество поступившего в растение металла. В том случае, когда действующие в кор-

не механизмы детоксикации уже не справляются с потоком ионов, цинк поступает в надземные органы, оказывая ингибирующее действие и на рост побега [27]. При этом, как правило, у более металлоустойчивых растений отрицательное воздействие металла на ростовые показатели выражено в меньшей степени, чем у менее устойчивых.

Таким образом, показано, что выращивание растений ячменя на субстрате с высокой (160 мг/кг субстрата) концентрацией цинка не приводило к уменьшению количества формирующихся семян, но при этом снижалось их качество. Во многом это могло быть связано с различными нарушениями физиологических процессов материнских растений, выращенных в стрессовых условиях. В частности, известно, что избыток цинка вызывает в растениях уменьшение содержания фотосинтетических пигментов, замедление скорости фотосинтеза, снижение оводненности тканей, нарушение поступления макро- и микроэлементов [6, 8, 10]. Указанные нарушения приводят к уменьшению количества необходимых для формирования полноценного зародыша органических и неорганических веществ. Кроме того, на формирование семян в условиях высоких концентраций цинка может негативно отразиться изменение гормонального баланса материнских растений, а также нарушение гормонального сигналинга [2, 3], однако такие данные единичны.

Помимо этого, нельзя не учитывать и непосредственное воздействие избытка цинка на формирование семян. Поскольку этот металл способен накапливаться в довольно больших количествах в репродуктивных органах и созревающих семенах [31], можно предположить возможность его прямого действия на развивающийся зародыш семени. Это подтверждают и данные цитогенетических исследований, показавшие, что в период от образования гамет до созревания семян высокие концентрации цинка оказывали мутагенное действие, вызывая у семенного потомства ячменя снижение митотической активности меристематических клеток зародыша [32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выращивание растений ячменя на субстрате с избытком (160 мг/кг субстрата) цинка приводило к значительному снижению качества сформированных семян. Об этом свидетельствовала меньшая (по сравнению с семенами, сформированными в оптимальных условиях минерального питания) масса 1000 семян, более низкая энергия прорастания и всхожесть, слабый начальный рост проростков. Более того, потом-

ство таких растений оказалось менее устойчивым к высокой (20 мМ) концентрации цинка в среде роста. Основными причинами снижения в этих условиях качества семян были, вероятно, нарушения физиологических процессов в материнских растениях, влиявших на накопление необходимого для формирования полноценного зародыша количества питательных веществ и/или прямое воздействие ионов цинка на зародыш.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физиология и биохимия покоя и прорастания семян. Пер. с англ. Н.А. Аскоческой, Н.А. Гумилевской, Е.П. Заверткиной, Э.Е. Хавкина / Под ред. М.Г. Николаевой, Н.В. Обручевой. М.: Колос, 1982. С. 254–272.
2. Fenner M. The effects of the parent environment on seed germ inability // *Seed Sci. Res.* 1991. V. 1. I. 2. P. 75–84.
3. Penfield S., MacGregor D.R. Effects of environmental variation during seed production on seed dormancy and germination // *J. Exp. Bot.* 2017. V. 68. № 4. P. 819–825.
4. Van der Walt K., Witkowski E.T.F. Seed viability, germination and seedling emergence of the critically endangered stem succulent, *Adenium swazicum*, in South Africa // *South Afric. J. Bot.* 2017. V. 109. P. 237–245.
5. Казнина Н.М., Тумов А.Ф. Влияние дефицита цинка на физиологические процессы и продуктивность злаков // *Усп. совр. биол.* 2019. Т. 139. № 3. С. 280–291.
6. Bonnet M., Camares O., Veisseire P. Effects of zinc and influence of *Acremonium lolii* on growth parameters, chlorophyll a fluorescence and antioxidant enzyme activities of ryegrass (*Lolium perenne* L. cv. Apollo) // *J. Exp. Bot.* 2000. V. 51. № 346. P. 945–953.
7. Broadley M.R., White P.J., Hammond J.P., Zelko I., Lux A. Zinc in plants // *New Phytol.* 2007. V. 173. P. 677–702.
8. Казнина Н.М., Тумов А.Ф., Лайдинен Г.Ф., Батова Ю.В. Влияние цинка на продуктивность ярового ячменя в вегетационном опыте // *Агрохимия.* 2010. № 8. С. 72–76.
9. Серегин И.В., Кожевникова А.Д., Грачева В.В., Быстрова Е.И., Иванов В.Б. Распределение цинка по тканям корня проростков кукурузы и его действие на рост // *Физиология растений.* 2011. Т. 58. № 1. С. 85–94.
10. Ильин В.Б., Гармаш Г.А., Гармаш Н.Ю. Влияние тяжелых металлов на рост, развитие и урожайность сельскохозяйственных культур // *Агрохимия.* 1985. № 6. С. 90–100.
11. Vassilev A., Kerin V., Atanassov P. Effect of cadmium pollution of soil upon productivity and seedling qualities of two winter barley (*H. vulgare* L.) cultivars // *Bulg. J. Agric. Sci.* 1996. V. 2. P. 333–340.
12. Батова Ю.В., Лайдинен Г.Ф., Казнина Н.М., Тумов А.Ф. Влияние загрязнения кадмием на рост и семенную продуктивность однолетних злаков // *Агрохимия.* 2012. № 6. С. 79–83.

13. Аникиев В.В., Кутузов Ф.Ф. Новый способ определения площади листовой поверхности у злаков // Физиология растений. 1961. Т. 8. № 3. С. 375–377.
14. Иванов В.М., Филин В.И. Исследование приемов возделывания озимых и яровых зерновых культур в Нижнем Поволжье. Волгоград: ВолгоградГСХА, 2004. 296 с.
15. Скворцова Ю.Г., Филенко Г.А., Фирсова Т.И., Анисимова Н.Н., Газе В.Л. Влияние водного стресса на посевные качества семян озимой пшеницы // Зерн. хоз-во России. 2017 № 6. С. 52–55.
16. Иванов М.В. Формирование хозяйственно-биологических признаков ярового ячменя в процессе селекции с использованием приемов биотехнологии: Автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук. СПб.—Пушкин, 1998. 72 с.
17. Донцова А.А., Филиппов Е.Г. Наследование массы 1000 семян у гибридов F1 озимого ячменя в диалельных скрещиваниях // КубГАУ. 2010. № 63. С. 271–280.
18. Сумина А.В. Влияние факторов среды на массу 1000 зерен сортов ячменя, выращенные в котловинных условиях Сибири // Juvenis scientia. Сел.-хоз. науки. 2017. № 10. С. 4–6.
19. Шишлова Н.П. Влияние абиотических факторов на физико-химические характеристики семян озимого тритикале // Физиол. и биохим. культ. раст. 2013. Т. 45. № 3. С. 267–274.
20. Николаева М.Г., Лянгузова И.В., Поздова Л.М. Биология семян. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1999. 232 с.
21. Nagel M., Kranner I., Neumann K., Rolletschek H., Seal C.E., Colville L. Genome-wide association mapping and biochemical markers reveal that seed ageing and longevity are intricately affected by genetic background and developmental and environmental conditions in barley // Plant Cell Environ. 2015. V. 38. P. 1011–1022.
22. Zinsmeister J., Leprince O., Buitink J. Molecular and environmental factors regulating seed longevity // Biochem. J. 2020. V. 477. P. 305–323.
23. Sacandé M., Hoekstra F.A., van Aelst A.C., De Vos C.H.R. Is oxidative stress involved in the loss of neem (*Azadirachta indica*) seed viability? // Seed Sci. Res. 2000. V. 10. I. 3. P. 381–392.
24. Salem M.A., Li Y., Wiszniewski A., Giavalisco P. Regulatory-associated protein of TOR (RAPTOR) alters the hormonal and metabolic composition of *Arabidopsis* seeds, controlling seed morphology, viability and germination potential // Plant J. 2017. V. 92. P. 525–545.
25. Алексейчук Г.Н., Ламан Н.А. Физиологическое качество семян сельскохозяйственных культур и методы его оценки. Минск: Право и экономика, 2005. 48 с.
26. Лянгузова И.В. Влияние никеля и меди на прорастание семян и формирование проростков черники // Физиология растений. 1999. Т. 46. № 3. С. 500–502.
27. Холодова В.П., Волков К.С., Кузнецов В.В. Адаптация к высоким концентрациям солей меди и цинка растений хрустальной травки и возможность их использования в целях фиторемедиации // Физиология растений. 2005. Т. 52. № 6. С. 848–858.
28. Титов А.Ф., Таланова В.В., Казнина Н.М., Лайдинен Г.Ф. Устойчивость растений к тяжелым металлам. Петрозаводск: КарелНЦ РАН, 2007. 170 с.
29. Rengel Z. Ecotypes of *Holcus lanatus* tolerant to zinc toxicity also tolerate zinc deficiency // Ann. Bot. 2000. V. 86. P. 1119–1126.
30. Jain R., Srivastava S., Solomon S., Shrivastava A.K., Chandra A. Impact of excess zinc on the growth parameters, cell division, nutrient accumulation, photosynthetic pigments and antioxidative stress of sugarcane (*Saccharum* spp.) // Acta Physiol Plant. 2010. V. 32. P. 979–986.
31. Минкина Т.М., Манджиева С.С., Богданова А. М., Чаплыгин В.А., Бауэр Т.В., Бурачевская М.В., Маштыкова Л.Ю., Громакова Н.В., Сушкова С.Н. Поступление цинка и свинца в ячмень из загрязненной почвы // Научн. электр. период. изд-е ЮФУ “Живые и биокосные системы”. 2016. № 17. URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-17/article-3>
32. Васильев Д.В. Влияние загрязнения почв цинком на качество семенного потомства ячменя сорта Зазерский 85 // Инновационные подходы в решении проблем современного общества / Под ред. Гуляева Г.Ю. Пенза, 2018. С. 204–218.

Effect of Zinc Excess on Seed Quality of Barley

N. M. Kaznina^{a, #}, A. K. Zadvornaya^b, and Yu. V. Batova^a

^a Institute of Biology of Karelian Research Center, RAS,
ul. Pushkinskaya 11, Petrozavodsk 185910, Karelia, Russia

^b Petrozavodsk State University, ul. Lenina 33, Petrozavodsk 185910, Karelia, Russia

[#]E-mail: kaznina@krc.karelia.ru

The influence of zinc in the optimal (20 mg/kg of substrate) and high (160 mg/kg of substrate) concentrations on the quality of Nur barley seeds formed under these conditions was studied. It was found that the excess of zinc in the substrate led to a deterioration in the quality of seeds, as evidenced by the lower (compared to seeds formed under optimal conditions of mineral nutrition) weight of 1000 seeds, lower germination energy and germination, weak initial growth of seedlings, as well as their lower resistance to high (20 mM) metal concentration. It is assumed that the reasons for the decline in seed quality under these conditions are violations in the mother plants of physiological processes that affect the formation of the grain and the accumulation of necessary nutrients in the seed, and/or the direct effect of zinc ions on the seed embryo.

Key words: *Hordeum vulgare* L., excess zinc, seed quality, seed viability, seed growth power.

УДК 542.95:632.936.2:632.78

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА КОМПОНЕНТОВ ФЕРОМОНА ЗОЛОТИСТОЙ ДВУХПЯТНИСТОЙ СОВКИ *Chrysodeixis Chalcites* Esper¹

© 2021 г. Е. В. Синецкая^{1,*}, В. Э. Глебов¹, Н. З. Федосеев¹, Н. И. Кулакова¹¹ Всероссийский центр карантина растений – ВНИИКР
140150 п. Быково, Московская обл., ул. Пограничная, 32, Россия

*E-mail: katesinityna@gmail.com

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 24.03.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Разработан феромонный препарат для выявления и мониторинга золотистой двухпятнистой совки *Chrysodeixis chalcites* – ограниченно распространенного на территории Российской Федерации карантинного вредителя ряда экономически важных сельскохозяйственных культур. В ходе первого этапа исследования в 2020 г. была разработана новая методика синтеза ряда компонентов феромона золотистой двухпятнистой совки. Новые схемы синтеза предусматривали использование для получения ацетатов моноеновых спиртов в качестве ключевых стадий реакции алкилирования α -бром- Ω -хлоралканами соответствующих литиевых производных в жидком аммиаке, что позволило сократить количество стадий синтеза и избежать необходимости хроматографической очистки полученных промежуточных соединений. Таким способом, был осуществлен синтез ацетата Z7-додецен-1-ола (Z7–12Ac) и ацетата Z9-тетрадецен-1-ола (Z9–14Ac). Разработанная схема синтеза ацетата Z11-гексадецен-1-ола (Z11–16Ac) методом алкилирования тетрагидропиранового эфира 10-бромдекан-1-ола литиевым производным 1-гексина в жидком аммиаке позволила достичь высокой 99%-ной стереоизомерной чистоты продукта. Метод получения ацетата Z-9-додецен-1-ола (Z9–12Ac), при котором в качестве ключевой стадии использовали алкилирование литиевого производного тетрагидропиранилового эфира 9-децин-1-ола бромэтаном в жидком аммиаке, позволил избежать работы с опасным газообразным бутином-1. В ходе первичных биотестов была подтверждена аттрактивность 4-х вариантов синтетической феромонной смеси. Роль каждого из компонентов предстоит выяснить в ходе дальнейших экспериментов.

Ключевые слова: органический синтез, феромоны насекомых, золотистая двухпятнистая совка *Chrysodeixis chalcites*, мониторинг, карантин растений.

DOI: 10.31857/S0002188121080135

ВВЕДЕНИЕ

Совки рода *Chrysodeixis* (Lepidoptera: Noctuidae) широко известны как опасные карантинные вредители многих полевых и овощных культур, а также декоративных растений [1, 2]. Несмотря на то, что виды данного рода обитают преимущественно в странах тропического и субтропического пояса, вредоносные временные популяции часто образуются в летний период в гораздо более северных регионах [3–8]. В странах умеренного климата совки рода *Chrysodeixis* наиболее опасны в теплицах, где они могут развиваться без диапаузы, т.е. непрерывно в течение сезона [9–12]. В частности, от гусениц золотистой двухпятнистой

совки *Chrysodeixis chalcites* (Esper, 1789) часто страдают растения томата, перца, огурца, гороха, салата, укропа, гвоздики, хризантемы, герберы, амариллиса [12–18]. Многие из перечисленных культур являются экономически важными и их традиционно выращивают в южных регионах европейской части России в открытом и закрытом грунте. Повреждения, наносимые гусеницами в процессе питания, приводят к уменьшению урожая, снижению его качества и росту производственной стоимости растительной продукции [19]. Золотистая двухпятнистая совка *Chrysodeixis chalcites* представляет серьезную экономическую опасность для агропромышленного комплекса РФ и входит в Перечень ограниченно распространенных карантинных объектов ЕАЭС [20].

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания (регистрационный номер НИОКТР: АААА-А20-120071490011-8).

Одной из основных задач национальных организаций по карантину и защите растений является установление фитосанитарного состояния территории страны. Фитосанитарный мониторинг территории Российской Федерации по выявлению золотистой двухпятнистой совки ни разу не проводили. Создание синтетического феромонного препарата для проведения такого мониторинга является актуальной задачей.

Основными преимуществами феромонных ловушек является их строгая видоспецифичность, высокая чувствительность, длительность работы и дальность действия. Синтетический половой феромон насекомого, нанесенный на специфический диспенсер, может обеспечить эффективную работу ловушки на протяжении от 1-го до 3-х мес. При этом имаго вредителя могут быть выявлены на подконтрольной территории, начиная с самых ранних стадий внедрения, при столь низкой численности, при которой выявление визуальным методом практически невозможно.

В литературе самыми распространенными методами синтеза известных компонентов феромона *Chrysodeixis chalcites* — ацетатов Z7-додецен-1-ола (Z7–12Ac) (I), Z9-тетрадецен-1-ола (Z9–14Ac) (II), Z11-гексадецен-1-ола (Z11–16Ac) (III) и Z9-додецен-1-ола (Z9–12Ac) (IV) — являются синтезы на основе ацетиленовых соединений, в которых используются реакции алкилирования терминальных ацетиленовых групп функционально замещенными галогенидами [21–27]. Стереоселективное превращение тройной связи в Z-двойную связь достигается либо гидроборированием алкинов стерически затрудненными боранами [28], либо каталитическим гидрированием над палладиевыми катализаторами [25, 29] или над коллоидальным никелевым катализатором [21–27, 30]. Кроме этих методов существуют способы синтеза соединений I–IV с использованием реакции Виттига, в которых Z-двойная связь образуется в результате реакции алкилидентрифенилфосфоранов с карбонильными соединениями [30, 31]. При использовании уже известных способов синтеза ацетиленовых соединений возникает необходимость защиты гидроксильной группы, чаще всего для этого используют тетрагидропиранильную защиту, которая очень неустойчива при высоких температурах и в кислых условиях. При этом в схеме синтеза добавляются 2 дополнительные стадии (постановки и снятия защиты). В случае замены гидроксильной группы на хлор таких неудобств не возникает. При использовании реакции Виттига продукт получается с примесью транс-изомера, избавиться от которого весьма затруднительно, также при этом прихо-

дится работать с неустойчивыми альдегидами. По нашему мнению, описанные схемы синтеза могут быть усовершенствованы. Данная работа посвящена поиску новых методов синтеза, позволяющих получать компоненты феромона золотистой двухпятнистой совки из недорогих и более доступных реагентов с хорошим качеством и выходом веществ.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Все стадии синтеза выполняли в химической лаборатории, оборудованной в соответствии с действующими требованиями техники безопасности, предъявляемыми к работе с пожаро- и взрывоопасными, ядовитыми и сильнодействующими веществами. Работы проводили в вытяжном шкафу, с применением средств индивидуальной защиты. Для регистрации ИК-спектров использовали спектрометр Nicolet IR 200 (в пленке). Газохроматографический анализ проводили на хроматографе Agilent 7890A с пламенно-ионизационным детектором. Использовали колонку HP-5, L = 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, газ-носитель — азот. Масс-спектры были записаны на хроматографе 7890A с масс-спектрометрической приставкой Agilent 5975C при ионизирующем напряжении 70 eV. Использовали колонку DB-17MS, L = 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, газ-носитель — гелий.

Все синтезы с участием веществ, чувствительных к влаге и кислороду воздуха, проводили в атмосфере аргона. Растворители (эфир, ацетонитрил, бензол, тетрагидрофуран, пиридин, пентан, дихлорметан, толуол, диметилсульфоксид) перед использованием перегоняли; эфир, бензол и тетрагидрофуран были дополнительно перегнаны над натрием металлическим, а дихлорметан абсолютирован над окисью фосфора (V). Сульфат магния и сульфат натрия были прокалены в муфельной печи при 500°C.

ХОД ВЫПОЛНЕНИЯ СИНТЕЗА

Синтез ацетата Z7-додецен-1-ола (I) (Z7–12Ac). Синтез ацетата (I) осуществлен по схеме, изображенной на рис. 1, где в качестве ключевой стадии было использовано алкилирование литиевого производного гексина-1 1-бром-6-хлоргексаном в жидком аммиаке.

Раствор 1,6-гександиола в бензоле интенсивно перемешивали при кипячении с разбавленной (3 : 2) соляной кислотой и получали 6-хлоргексан-1-ол (V), который обрабатывали трибромидом фосфора при температуре –25°C, затем на-

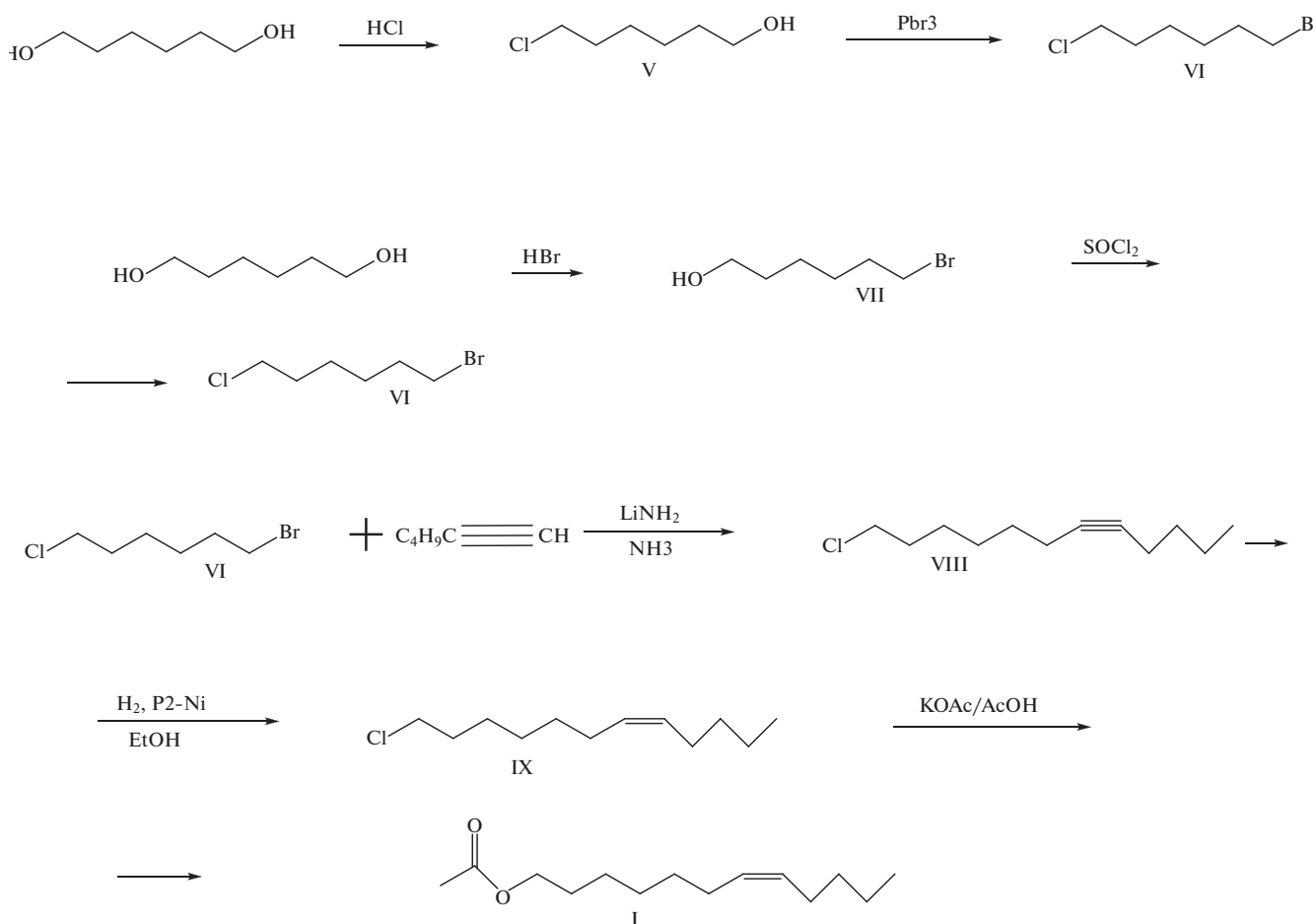


Рис. 1. Схема синтеза ацетата Z7-додецен-1-ола (I).

гревали при 35°C 2 ч и после обработки получали 1-бром-6-хлоргексан (VI).

Альтернативный путь получения 1-бром-6-хлоргексана (VI) заключался в обработке 1,6-гександиола бромистоводородной кислотой, с получением 6-бромгексан-1-ола (VII), хлорируя который тионилхлоридом, получали 1-бром-6-хлоргексан (VI). В жидком аммиаке получали литиевое производное 1-гексина, которое алкилировали 1-бром-6-хлоргексаном (VI) в тетрагидрофуране и после обработки выделяли 1-хлордодец-7-ин (VIII). Раствор 1-хлордодец-7-ина (VIII) в этаноле гидрировали над никель-боридным катализатором в присутствии этилендиамина и получали (Z7)-1-хлордодец-7-ен (IX), нагревание которого в ледяной уксусной кислоте с ацетатом калия приводило к ацетату Z7-додецен-1-ола (I). Общий выход продукта по схеме составил 57%, чистота продукта по ГЖХ – 98.6%.

Синтез ацетата Z9-тетрадецен-1-ола (II) (Z9-14Ac). Синтез ацетата (II) осуществлен по схеме, представленной на рис. 2. В качестве ключевой

стадии было использовано алкилирование литиевого производного гексина-1 8-хлороктан-1-бромидом в жидком аммиаке.

Раствор 1,8-октандиол в толуоле обрабатывали при кипячении и интенсивном перемешивании 48%-ной бромистоводородной кислотой и получали 8-бромоктан-1-ол (X), который обрабатывали тионилхлоридом при температуре –25°C, затем нагревали при 75°C 2 ч и после обработки получали 8-бромоктан-1-хлорид (XI). В жидком аммиаке получали литиевое производное 1-гексина, которое алкилировали 8-бромоктан-1-хлоридом (XI) в тетрагидрофуране и после обработки выделяли 9-тетрадецин-1-хлорид (XII). Раствор 9-тетрадецин-1-хлорида (XII) в этаноле гидрировали над никель-боридным катализатором в присутствии этилендиамина и получали Z9-тетрадецен-1-хлорид (XIII), нагревание которого в ледяной уксусной кислоте с ацетатом калия приводило к ацетату Z9-тетрадецен-1-ола (II). Общий выход продукта по схеме составил 48%, чистота продукта по ГЖХ – 99.7%.

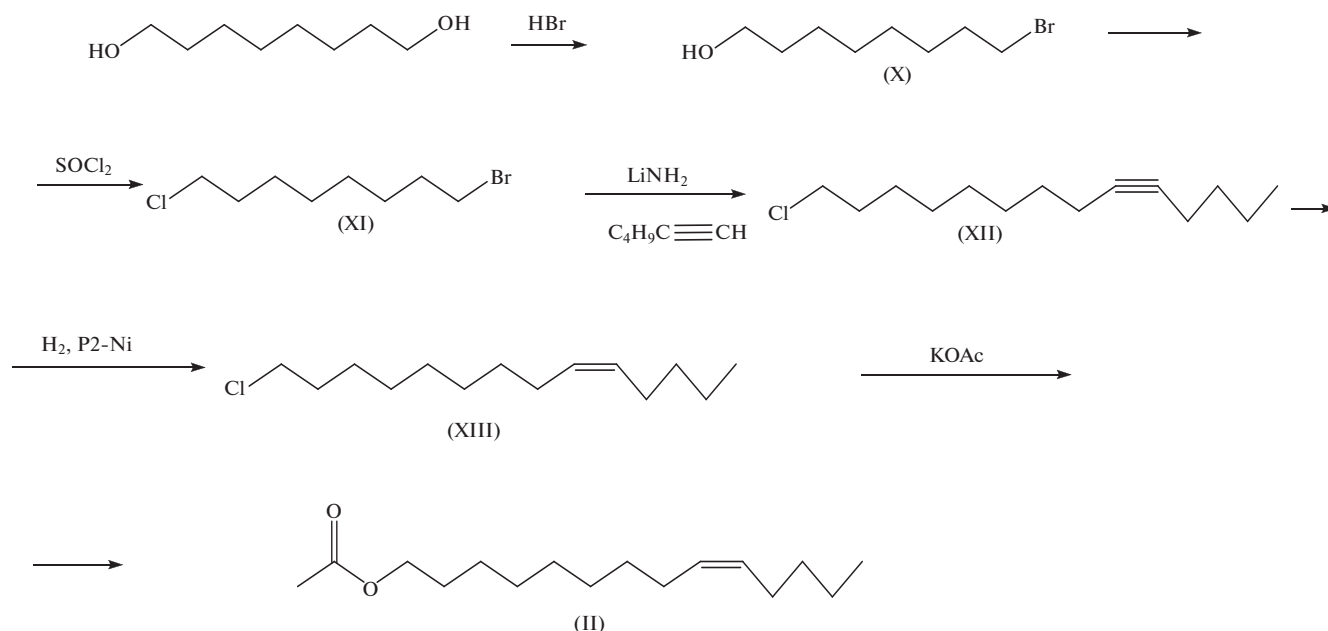


Рис. 2. Схема синтеза ацетата Z9-тетрадец-1-ола (II).

Синтез ацетата Z11-гексадец-1-ола (III) (Z11-16Ac). Синтез ацетата (III) осуществлен по схеме, представленной на рис. 3, где ключевой стадией являлось алкилирование тетрагидропиранилового эфира 10-бромдекан-1-ола литиевым производным 1-гексина в жидком аммиаке. Раствор 1,10-декандиола в толуоле обрабатывали при кипячении 48%-ным раствором HBr и после обработки получали 10-бромдекан-1-ол (XIV). 10-Бромдекан-1-ол (XIV) обрабатывали 3,4-дигидро-2Н-пираном в кислой среде и получали после обработки и выделения тетрагидропирановый эфир (XV), алкилированием которого литиевым производным 1-гексина в жидком аммиаке получали тетрагидропирановый эфир 11-гексадец-1-ола (XVI), раствор которого в метаноле обрабатывали *n*-толуолсульфокислотой и получали 11-гексадец-1-ол (XVII). Раствор 11-гексадец-1-ола (XVII) в этаноле гидрировали над никель-боридным катализатором в присутствии этилендиамина и после обработки получали Z11-гексадец-1-ол (XVIII), обработка раствора которого в бензоле ацетил хлоридом в присутствии пиридина приводила к ацетату Z11-гексадец-1-ола (III). Общий выход продукта по схеме составил 39%, чистота продукта по ГЖХ – 97.4%, изомерная чистота – 98.8%.

Синтез ацетата Z9-додец-1-ола (IV) (Z9-12Ac). Синтез ацетата (IV) осуществлен по схеме, представленной на рис. 4, где ключевой стадией являлось алкилирование литиевого производно-

го тетрагидропиранилового эфира 9-дец-1-ола бромэтаном в жидком аммиаке. Пропаргиловый спирт алкилировали в жидком аммиаке 1-бром-гептаном до 2-дец-1-ола (XIX), который действием амида натрия в этилендиамина изомеризовался в 9-дец-1-ол (XX). Алкилирование тетрагидропиранильного эфира (XXI) в жидком аммиаке бромэтаном приводило к получению защищенного 9-додец-1-ола (XXII), последующий гидролиз которого дал 9-додец-1-ол (XXIII). Гидрированием над никель-боридным катализатором этот ацетиленовый спирт превращали в Z9-додец-1-ол (XXIV). Ацетилированием раствора спирта (XXI) в бензоле ацетилхлоридом в присутствии пиридина получали ацетат Z9-додец-1-ола (IV). Общий выход продукта по схеме составил 25%, чистота продукта по ГЖХ – 99%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве альтернативы описанным в литературе методам синтеза моноеновых спиртов и ацетатов проведен синтез ацетата Z-7-додец-1-ола (I) (Z7-12Ac) с использованием в качестве ключевой стадии алкилирования литиевого производного гексина-1 1-бром-6-хлоргексаном в жидком аммиаке. По аналогичной схеме проведен синтез ацетата Z-9-тетрадец-1-ола (II) (Z9-14Ac) с использованием в качестве ключевой стадии алкилирования литиевого производного гексина-1 8-хлороктан-1-бромидом в жидком ам-

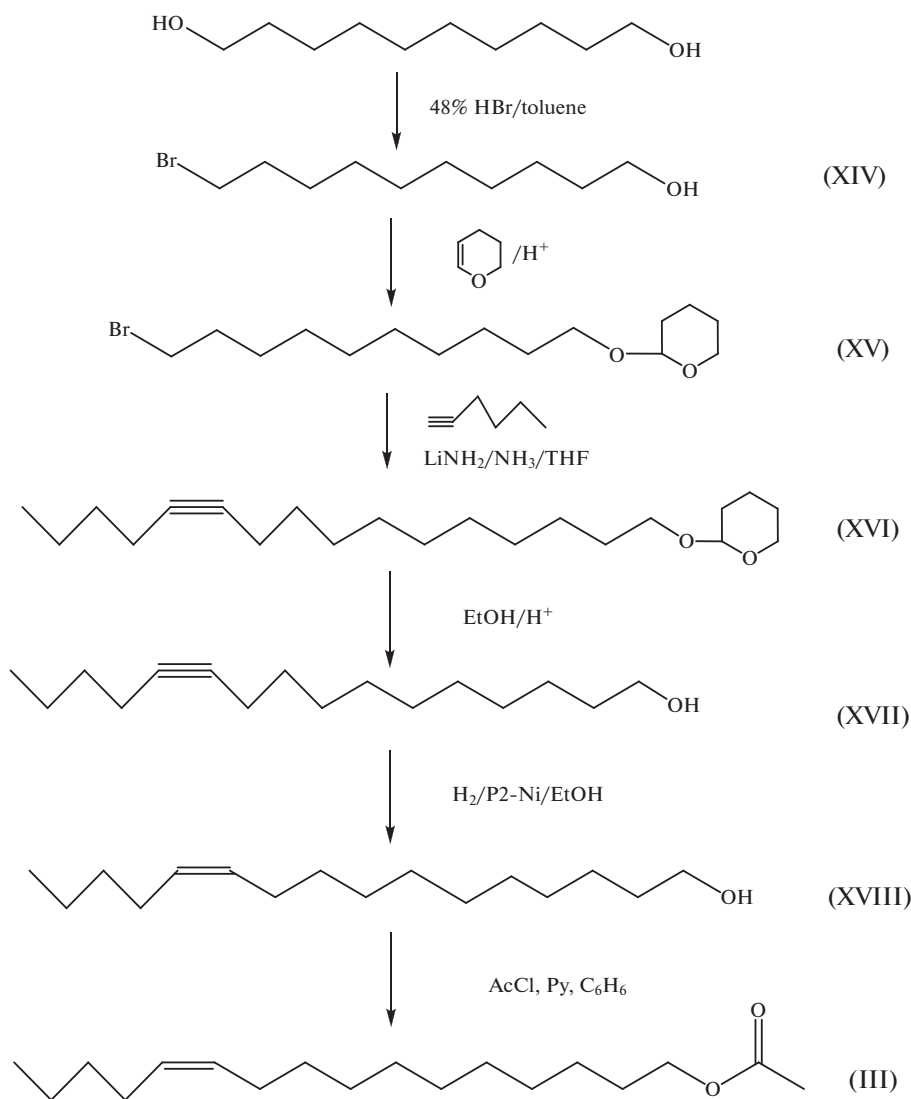


Рис. 3. Схема синтеза ацетата Z11-гексадецен-1-ола (III).

миаке. Новый подход в методике синтеза 2-х вышеописанных компонентов феромона золотистой двухпятнистой совки — с заменой тетрагидропиранильной группы, которая очень неустойчива при высоких температурах и в кислых условиях, позволил сократить количество стадий синтеза (постановки и снятия защиты) и избежать необходимости в трудоемкой хроматографической очистке промежуточных соединений. Метод получения ацетата Z-9-додецен-1-ола (Z9-12Ac), при котором в качестве ключевой стадии использовали алкилирование литиевого производного тетрагидропиранилового эфира 9-децин-1-ола бромэтаном в жидком аммиаке, позволил избежать работы с опасным газообразным бутином-1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа и оценки имеющихся данных о методах получения синтетического полового феромона золотистой двухпятнистой совки *Chrysodeixis chalcites* были разработаны и осуществлены новые схемы синтеза его известных компонентов. Разработанный метод предусматривает использование для получения ацетатов моноеновых спиртов в качестве ключевой стадии реакции алкилирования α -бром- Ω -хлоралканами соответствующих литиевых производных в жидком аммиаке.

Замена тетрагидропиранильной группы на хлор-соединение при синтезе ацетата Z7-додецен-1-ола (Z7-12Ac), а также ацетата Z9-тетраде-

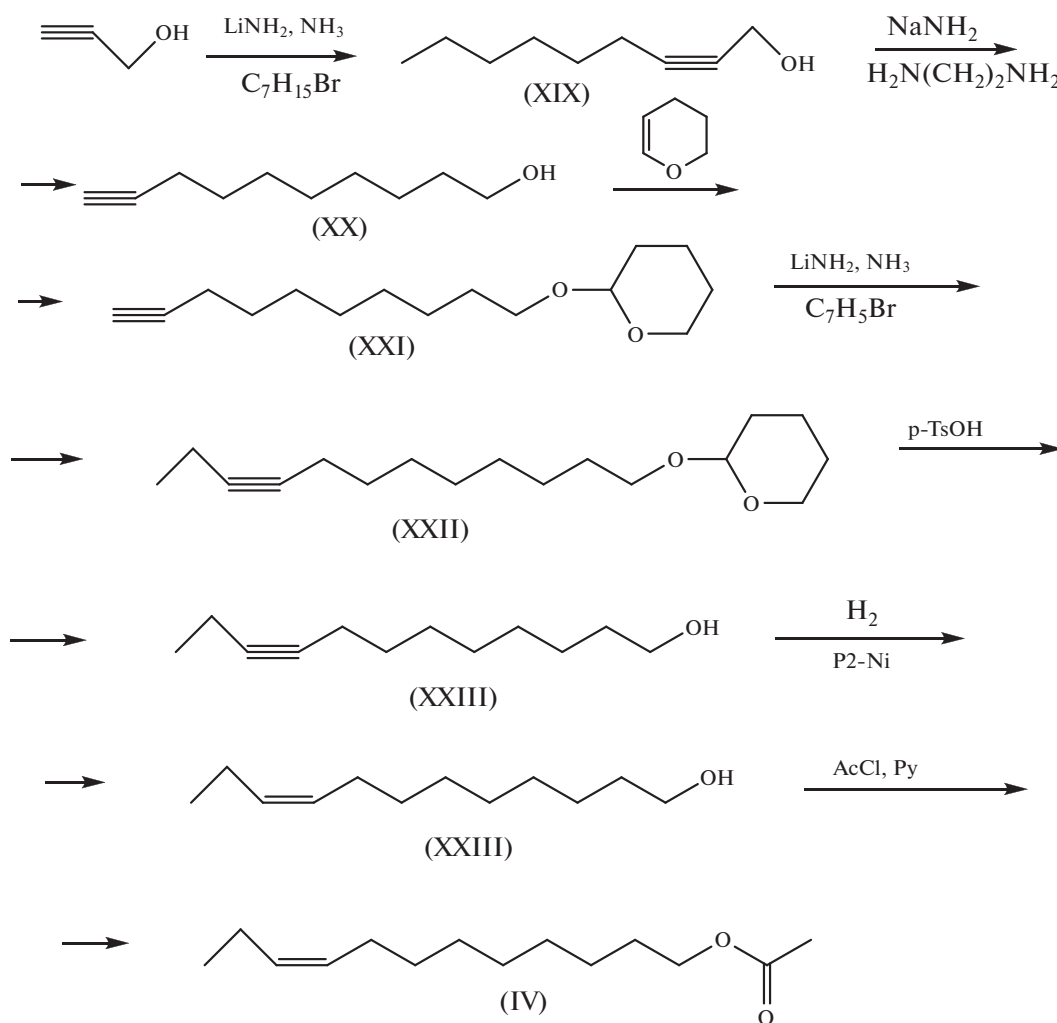


Рис. 4. Схема синтеза ацетата Z9-додецен-1-ола (IV).

цен-1-ола (Z9–14Ac), позволила сократить количество стадий синтеза (постановки и снятия защиты) и избежать необходимости трудоемкой хроматографической очистки промежуточных соединений.

Разработанный метод синтеза ацетата Z11–гексадецен-1-ола (Z11–16Ac) методом алкилирования тетрагидропиранового эфира 10-бромдекан-1-ола литиевым производным 1-гексина в жидком аммиаке, с получением после снятия защитной группы 16%-ным раствором H_2SO_4 в этаноле 11-гексадецен-1-ола, позволил достичь высокой 99%-ной стереоизомерной чистоты продукта, что, безусловно, влияло на эффективность феромонного препарата.

При получении ацетата Z–9–додецен-1-ола (Z9–12Ac) в качестве ключевой стадии использовали алкилирование литиевого производного тетрагидропиранилового эфира 9-децин-1-ола бром-

этаном в жидком аммиаке, что позволило избежать работы с опасным газообразным бутином-1.

Разработанные схемы позволили упростить и удешевить производство компонентов синтетического феромона для выявления и мониторинга золотистой двухпятнистой совки *Chrysodeixis chalcites*, сделать феромонный препарат более доступным для широкого применения в практике службами карантина и защиты растений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. CABI. Crop Protection Compendium. Wallingford, UK: CAB International. 2007. www.cabicompendium.org/cpc
2. Анализ фитосанитарного риска совки *Chrysodeixis chalcites* (Esper, 1789) и *Chrysodeixis eriosoma* (Doublday, 1843) для территории Российской Федера-

- ции. Всероссийский центр карантина растений (ВНИИКР), 2007. 27 с.
3. Jor J. *Plusia chalcites* Esp., found on Funen (Lep., Noctuidae) // Entomol. Meddelels. 1973. V. 41. P. 187–188.
 4. Bretherton R.F. Noctuidae and Agaristidae // The moths and butterflies of Great Britain and Ireland / Eds. Heath J., Maitland E.A. V. 10. Noctuidae (Part 11) and Agaristidae. Colchester, UK: Harley Books, 1983.
 5. Hachler M., Jermini M., Brunetti R. Two new harmful noctuids on tomatoes in glasshouse in South and Western Switzerland // Revue Suisse de Viticulture, d'Arboriculture et d'Horticulture. 1998. V. 30. P. 281–285 (in French).
 6. Palmqvist G. Remarkable records of Macrolepidoptera in Sweden 1997 // Entomol. Tidskrift. 1998. V. 119. P. 13–27.
 7. Palmqvist G. Remarkable records of Macrolepidoptera in Sweden 2001 // Entomol. Tidskrift. 2002. V. 123. P. 53–63.
 8. Murillo H., Hunt D.W.A., Van Laerhoven S.L. First records of *Chrysodeixis chalcites* (Lepidoptera: Noctuidae: Plusiinae) for east-central Canada // Canad. Entomol. 2013. V. 145. P. 1–5.
 9. Lempke B.J. Interesting observations and catches of Lepidoptera in 1980 // Entomol. Berichten (Amsterdam). 1982. V. 42. P. 116–119.
 10. Vos R. de, Rutten A.L.M. Migrating Lepidoptera in 1992 // Entomol. Berichten. 1995. V. 55. P. 37–46.
 11. van de Veire M. First observations in glasshouse sweet peppers in Belgium and laboratory rearing of the parasitic wasp *Eulophus pennicornis* (Hym.: Eulophidae) // Entomophaga. 1993. V. 38. P. 61–62.
 12. Van Oers M.M., Herniou E.A., Usmany M., Meselink G.J., Vlask J.M. Identification and characterization of a DNA photolyase-containing baculovirus from *Chrysodeixis chalcites* // Virology. 2004. V. 330. P. 460–470.
 13. Loginova E. Some new pests of glasshouse crops in Bulgaria and their control by an IPM programme // Bul. OEPP/EPPO Bul. 1992. V. 22. P. 357–361.
 14. Uygun N., Ozgur F. Identification of pests of greenhouse vegetables in the Icel and Adana regions, and the effects of endosulfan smoke tablets and pirimicarb on *Myzus persicae* (Sulz.) // Turkiye Bitki Koruma Dergisi. 1980. V. 4. P. 185–192.
 15. Harakly F.A., Farag S.S. Biological studies on the tomato looper *Chrysodeixis chalcites* (Esper) in Egypt // Bul. Societe Entomol. d'Egypte. 1975. V. 59. P. 295–299.
 16. EPPO. Good plant protection practice, solanaceous crops under protected cultivation // EPPO Bul. 2004. V. 34. P. 65–77.
 17. Avidov Z., Harpaz I. Plant pests of Israel. Jerusalem, Israel: Israel Universities Press, 1969.
 18. Inserra S., Calabretta C. Attack by noctuids: a recurring problem in greenhouse crops of the Ragusa coast // Tecnica Agricola. 1985. V. 37. P. 283–297.
 19. Taylor D.E., Kunjeku E. Development of an economic threshold for semi-loopers (Lepidoptera: Noctuidae) on soya-beans in Zimbabwe // Zimbabwe J. Agric. Res. 1983. V. 21. P. 89–100.
 20. Единый перечень Европейского экономического союза [Электр. ресурс]. Режим доступа: <http://www.eurasiancommission.org/ru/act/txhreg/depsanmer/regulation/Documents/Для%20Сайта%20ЕП-КО%20из.%20№%2025,%20№%2074.pdf>, свободный.
 21. Holan G., O'Keefe D.F. An improved synthesis of insect sex attractant: cis-8-dodecen-1-ol acetate // Tetrahedron Let. 1973. № 9. P. 673–674.
 22. Schwarz M., Waters R.M. Insect sex attractant; XII. An Efficient procedure for the preparation of unsaturated alcohols and acetates // Synthesis. 1972. P. 567–568.
 23. Одинокое В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Балежина Г.Г., Толстиков Г.А. Феромоны насекомых и их аналоги. XIII. Синтез додец-8Е-енил- и додец-8Z-енилацетатов — компонентов половых феромонов *Grapholitha funebrana* и *Grapholitha molesta* // Химия природ. соед. 1985. № 3. С. 398–400.
 24. Henrick C.A. The synthesis of insect sex pheromones // Tetrahedron. 1977. V. 33. № 15. P. 1845–1889.
 25. Ковалев Б.Г., Матвеева Е.Д., Стан В.В., Вовк Г.А., Юдин Л.Г., Кост А.Н. О синтезе высших ацетиленовых спиртов // ЖОХ. 1980. Т. 16. № 10. С. 2032–2037.
 26. Buchina I.K., Kholbekov O.K., Abduvakhabov A.A. Detection and synthesis of a synergist of the sex pheromone of the cotton bollworm // Chem. Nat. Comp. 1994. № 1. P. 121–123.
 27. Brown H.C., Zweifel G. Hydroboration. XI. The hydroboration of acetylenes — a convenient conversion of internal acetylenes into cis-olefins and of terminal acetylenes into aldehydes // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 20. P. 3834–3840.
 28. Lindlar H., Dubuis R. Palladium catalyst for partial reduction of acetylenes // Org. Synth. 1966. V. 46. № 1. P. 89–92.
 29. Rossi R. Insect pheromones. 1. Synthesis of achiral components of insect pheromones // Synthesis. 1977. № 12. P. 817–836.
 30. Bestmann H.J., Vostrowsky O. Synthesis of pheromones by stereoselective carbonyl olefination: a unitized construction principle // Chem. Phys. Lipids. 1979. V. 24. № 4. P. 335–389.
 31. Brown C.A., Ahuja V.K. “P-2 Nickel” catalyst with ethylenediamine, a novel system for highly stereospecific reduction of alkynes to cis-olefin // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973. № 16. P. 553–554.

Development of New Synthesis Methods of Pheromone Components for the Golden Twin-Spot Moth *Chrysodeixis chalcites* Esper

E. V. Sinitsyna^{a, #}, V. E. Glebov^a, N. Z. Fedoseev^a, and N. I. Kulakova^a

^a All-Russian Center for Plant Quarantine – VNIIPK
ul. Pogranichnaia 32, Moscow district, p. Bykovo 140150, Russia

[#]E-mail: katesinitsyna@gmail.com

A pheromone preparation has been developed for the detection and monitoring of the golden double – spotted scooper *Chrysodeixis chalcites*, a quarantine pest of a number of economically important agricultural crops that is limited in the territory of the Russian Federation. The species is a regulated quarantine pest in the territory of the Russian Federation that has economic importance for some crops. During the first stage of research in 2020, a new synthesis method of the golden twin-spot moth pheromone components was developed. The new synthesis schemes provide the use of monoene alcohols for acetate production as key stages of the alkylation reaction with α -bromo- Ω -chloralkanes of the corresponding lithium derivatives in liquid ammonia, which reduces the number of synthesis stages and avoids the need for chromatographic purification of the resulting intermediates. This method was used to synthesize Z7-dodecene-1-ol acetate (Z7–12Ac) and Z9-tetradecene-1-ol acetate (Z9–14Ac). The developed scheme for the synthesis of Z11-hexadecene-1-ol acetate (Z11–16Ac) by the alkylation of 10-bromodecane-1-ol tetrahydropyran ether with a lithium derivative of 1-hexene in liquid ammonia allowed achieving a high – 99% stereoisomeric purity of the product. The acquiring method of Z–9-dodecene-1-ol acetate (Z9–12Ac), in which the key step was the alkylation of the lithium derivative of tetrahydropyranyl ether 9-decine-1-ol with brom-ethane in liquid ammonia, avoided working with dangerous butene-1 gas. During the initial bioassays, the attractiveness of four variants of the synthetic pheromone mixture was confirmed. The role of each of the components will be determined in the course of further experiments.

Key words: organic synthesis, insect pheromones, golden twin-spot moth *Chrysodeixis chalcites*, monitoring, plant quarantine.

УДК 631.811.93:635.21

ДОСТУПНЫЙ ДЛЯ РАСТЕНИЙ КРЕМНИЙ – ФАКТОР УСТОЙЧИВОГО ПРОИЗВОДСТВА КАРТОФЕЛЯ

© 2021 г. Е. В. Безручко^{1,2,*}, Л. С. Федотова¹

¹ Федеральный исследовательский центр картофеля им. А.Г. Лорха
140051 Московская обл., Люберецкий р-н, п. Красково, ул. Лорха, 23 лит. В, Россия

² ООО “АГРОГАЛАКТИКА”
107078 Москва, п. Орликов, 5, Россия

*E-mail: ae-agro@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.2021 г.

После доработки 31.03.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Проанализированы результаты исследований, проведенных с целью изучения влияния кремния на продуктивность, устойчивость к болезням и вредителям, изменение метаболизма картофеля. Представленный материал базируется на данных 41 научной публикации, охватывающих период с 2006 до 2020 г. и широкую географию (13 стран). Рассмотрены преимущества и недостатки различных источников кремния: отходов промышленности (шлаков), цеолита, диатомита, силикатов, стабилизированной кремниевой кислоты, нанокремния. Сделан вывод, что можно однозначно характеризовать кремний как элемент, способствующий росту урожайности и повышению качества картофеля, прежде всего за счет обеспечения большей стрессоустойчивости этой культуры. Это позволяет рекомендовать кремнийсодержащие удобрения в качестве элемента интегрированной системы питания и защиты картофеля с целью повышения уровня экологической стабильности его возделывания.

Ключевые слова: картофель, кремний, цеолит, диатомит, силикаты, кремниевая кислота, нанокремний, кремнийсодержащие удобрения, урожайность, качество, устойчивость к неблагоприятным факторам.

DOI: 10.31857/S0002188121080032

ВВЕДЕНИЕ

Признание кремния как необходимого и существенного элемента для сельскохозяйственных культур произошло относительно недавно. Статус кремния как “функционального” питательного вещества для растений позволяет рассматривать его применение с точки зрения повышения устойчивости растений к биотическим и абиотическим факторам с последующим увеличением урожайности, особенно восприимчивых сортов.

Опосредованная кремнием устойчивость растений к стрессам обеспечивается несколькими путями. Благотворное действие Si, во-первых, связано с его высоким отложением в тканях растений, что повышает их жесткость. Механическая прочность уменьшает полегание и вероятность инвазии со стороны насекомых и патогенов, улучшает ориентацию растения относительно света (архитектонику), и, следовательно, эффективность использования солнечной энергии. Высказываются также предположения, что осаждение

Si в тканях растения уменьшает кутикулярную транспирацию, тем самым повышая устойчивость к низким и высоким температурам, радиации, ультрафиолетовому излучению и стрессу от засухи. Во-вторых, защитой от неблагоприятных факторов является активация кремнием внутриклеточного синтеза специфических органических соединений, определяющих эндогенный защитный ответ самого растения [1–5].

Годичное потребление кремния растениями на Земле, по расчетам российских ученых, составляет 210–224 млн т, что в 1.5 раза больше потребления растениями фосфора [6]. Недооценка кремния как элемента питания основана на наличии большого количества SiO₂ и силикатов в большинстве почв и, соответственно, на уверенности в его достатке для культур. Между тем у большинства видов растений отмечен дефицит этого элемента. Причины этой проблемы заключаются в следующем: 1 – растениям нужна кремниевая кислота, а не сам “кремний”, 2 – концентрация монокремниевой кислоты в почве очень

низкая, 3 — превращение силикатов и SiO_2 в кремниевую кислоту является очень ограниченным процессом, 4 — кремниевая кислота является нестабильной молекулой с высокой склонностью к агрегации/полимеризации, 5 — из-за существенного выноса кремния сельскохозяйственными культурами ежегодно отчуждается значительное количество доступного кремния из пахотных земель [7–10].

Урожайность многих сельскохозяйственных культур часто является недостаточной и неустойчивой из-за различных негативных факторов. Отсутствие севооборота, нерациональное питание растений, неэффективные меры контроля болезней и вредителей, ограниченность ресурсов усугубляют проблемы растениеводства в целом и картофелеводства в частности.

Картофель, как продовольственная культура, занимает 4-е место в мире, по данным продовольственной и сельскохозяйственной службы ООН [11]. Картофель выращивают более чем в 125 странах, и более 1 млрд человек во всем мире потребляют его ежедневно [12]. На его долю приходится $\approx 20\%$ посевных площадей в мире и $\approx 15\%$ мировой продукции [13].

Картофель накапливает достаточно большое количество кремния в тканях: в клубнях содержится в среднем $2.0\% \text{ SiO}_2$, в ботве — 4.3% на сухое вещество. Урожай картофеля в 200 ц/га выносит из почвы >250 кг кремния [14]. В связи с этим кремниевые удобрения на сегодняшний день позиционируются как дополнительный элемент технологии возделывания этой культуры. Цель работы — анализ литературных данных о влиянии доступных форм кремния для растений картофеля на урожайность, качество продукции и устойчивость культуры к неблагоприятным факторам среды.

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ РАСТЕНИЙ КАРТОФЕЛЯ

Анализ научной литературы демонстрирует противоречивые данные относительно влияния кремния на рост и развитие картофеля и на его устойчивость к неблагоприятным факторам. Например, в эксперименте, проведенном в Бразилии, не было подтверждено влияние силиката калия на снижение поражаемости картофеля фитофторой [15]. Аналогично не было выявлено достоверных различий в интенсивности инвазии тлей и жуками (*D. speciosa* и *M. persicae*) между необработанными и обработанными кремнием растениями картофеля [16].

Однако большинство источников информирует о достоверном положительном влиянии кремниевых удобрений на различные показатели: рост, развитие, урожайность, качество, поражение болезнями и вредителями, засухо- и солеустойчивость картофеля.

Значительное внимание в работе различных авторов уделено роли кремния в смягчении разного вида стресса растений, поскольку это — одно из наиболее серьезных экологических ограничений для роста и продуктивности растений, зачастую вызывающее серьезные изменения в морфологии, физиологии и биохимии растений, например, снижение скорости фотосинтеза, разрушение пигментов, дисбаланс поглощения воды и питательных веществ, окислительное повреждение клеточных компонентов.

Существует много источников кремния, пригодных для использования в растениеводстве. Однако целесообразность их применения зависит от многих факторов: их реакционной способности, общего и биодоступного содержания Si, содержания потенциально опасных примесей, стоимости и технологичности [2, 17].

Изначально исследованиям подвергали кремнийсодержащие природные породы и отходы промышленности (цеолиты, силикаты, диатомовую землю, шлаки) как наиболее доступные в период отсутствия коммерческих кремниевых продуктов.

В большинстве исследований фигурирует внутрипочвенное применение этих агровуд. При внесении в почву кремний связывает почвенные частицы, что повышает их агрегацию, влагоемкость и буферность. Коагуляция почвенных коллоидов увеличивает водопроницаемость почв, а сорбирующие свойства позволяют уменьшать вымывание основных элементов питания и пролонгировать их действие.

Например, в ЮАР была проверена реакция растений картофеля, выращиваемых в теплице в контейнерах, на применение в качестве почвенной добавки извести и кремнийсодержащего шлака. Растения, обогащенные шлаком, демонстрировали увеличение массы клубней в сравнении с известкованным вариантом [18].

Другой тепличный эксперимент, также проведенный в ЮАР, показал, что почвенное внесение кремнийсодержащих мелиорантов (пыли, шлака, золы) привело к снижению количества микросклеротий возбудителя вертициллеза в стеблевом материале на 50, 96 и 100% соответственно вариантам. В то же время параллельная обработка известью привела к увеличению этого показателя на

91%. Клубни, полученные в варианте с внесением кремниевой пыли, при дальнейшем выращивании имели на 57% меньше симптомов пожелтения и увядания по сравнению с необработанным контролем [19].

Еще одно исследование в ЮАР было проведено с целью изучения влияния кремния на фенолообразование в клеточных стенках картофельной кожуры и связанную с этим устойчивость клубней к бактериальной инфекции мокрой гнили (возбудитель *Pectobacterium carotovorum* subsp. *Brasiliensis*). Были протестированы следующие варианты: 1 — контроль с патогеном и без него, 2 — добавление шлака (30% Si) в почву с патогеном и без него, 3 — добавление извести в почву (в качестве контроля pH) с патогеном и без него. При уборке урожая клубни картофеля очищали от кожуры и извлекали из нее общий фенол. Было обнаружено, что растения, получившие Si, имели значительно более высокие уровни содержания общих фенольных соединений, чем контрольные растения. Результаты показали, что величина pH не играла никакой роли в производстве фенола, однако содержание кальция в почве, по-видимому, влияло на концентрацию фенолов в клубнях [20].

ПРИМЕНЕНИЕ ФОРМ ДОСТУПНОГО КРЕМНИЯ КАК УДОБРЕНИЙ ДЛЯ КАРТОФЕЛЯ

Однако, несмотря на техническую необходимость утилизации шлаков и высокое содержание в них кремния, важным ограничением их применения является возможный высокий уровень содержания в них тяжелых металлов (ТМ), связанный с происхождением или переработкой [21]. ТМ не только токсичны для растений, но и несут в себе риск загрязнения почв и природных вод. Точно также отходы цементного производства могут содержать ТМ [22, 23].

Поэтому более перспективными источниками кремния являются природные мелиоранты — цеолит и диатомовая земля (диатомит), а также силикаты калия, кальция и магния. Именно их изучению посвящено большое количество исследований.

В Бразилии была проверена эффективность 2-х вариантов — силиката кальция и магния и доломитового известняка на фоне дефицита воды. Кремнийсодержащий мелиорант проявил большую эффективность в увеличении доступного фосфора. Влияние на остальные элементы питания было незначительным. Также было обнаружено, что применение силиката уменьшало полегание

картофеля на 72% в сравнении с применением известняка при полноценном водообеспечении и на 31% — в условиях нехватки воды. Растения варианта с силикатами отличались большей высотой. Это совместно с лучшей архитектурой растений, по мнению авторов, привело к большей продуктивности, поскольку значительно крупные и вертикальные растения обеспечивали большую площадь листьев и были более эффективными в улавливании света. Эта гипотеза подкреплена тем фактом, что увеличение урожайности в основном было связано с большей средней массой клубней в результате большей продукции фотоассимилятов, а не с увеличением их количества. Применение силиката дало преимущество в урожайности в 17% в отсутствии стресса и 11.4% — при моделировании засухи. Количество сухого вещества в вариантах оставалось неизменным. Концентрация пролина в листьях повышалась как при засухе, так и при высоком уровне содержания кремния, что свидетельствовало о влиянии кремния на процесс осмотической регуляции растений [24].

В России и Белоруссии накоплен опыт применения цеолитов. Самым обширным месторождением цеолитов является Хотынецкое (г. Орел). Изучение действия цеолитов на картофель было проведено в нескольких регионах. Были получены положительные отзывы.

В Белоруссии внесение вразброс под зябь хотынецкого цеолита в дозах 300 и 600 кг/га повышало урожайность 3-х сортов картофеля в среднем на 19 и 27% соответственно. При локальном внесении цеолитов в дозах 300 и 330 кг/га урожайность 5-ти сортов повысилась в среднем на 12.5%. Также было отмечено действие цеолита на улучшение товарных и биохимических показателей качества продукции [25].

В республике Татарстан внесение дополнительно к минеральным удобрениям цеолита в дозе 900 кг/га снизило плотность почвы по сравнению с контролем. В этом же варианте площадь листьев увеличилась в 1.28 раза, а содержание ТМ в клубнях снизилось: свинца — на 28.0, цинка — на 33.9, меди — на 9.1, мышьяка — на 30.5 и кадмия — на 50%. Наибольшая урожайность продовольственного картофеля также была зафиксирована в варианте с внесением минеральных удобрений и цеолита в дозе 900 кг/га, прибавка урожая к контролю составила 12.6 т/га. Использование цеолита в дозах 600–900 кг/га на фоне минеральных удобрений повысило содержание крахмала на 0.43%, сухого вещества — на 0.77–0.93%, количество нитратов снизилось на 5.6–8.3 мг/кг [26].

Работа, проведенная в Московском регионе, выявила, что добавка этого же цеолита в состав удобрения марки NPK 6.5 : 9.5 : 9.5 (соотношение 1 : 1.5 : 1.5) обеспечивала повышение продуктивности картофеля на 17.5%, относительно минерального удобрения марки NPK 10 : 20 : 20 (соотношение 1 : 2 : 2) несмотря на существенное снижение нормы расхода основных питательных элементов с 200 до 160 кг д.в./га [27].

Внесение порошка аморфного кремнезема в работе бразильских ученых также выявило кремний-опосредованное повышение эффективности использования фосфора за счет увеличения доступности этого элемента в почве и изменения его метаболизма в растении [28].

Этот эксперимент подтвердил данные, полученные индийскими учеными. Они продемонстрировали, что применение диатомита (150 кг/га) на фоне 50%-ного снижения рекомендованной дозы NPK дало прибавку урожая картофеля в 38.7%, а на фоне полной рекомендованной дозы NPK — 12.9%. Снижение эффективности во втором случае ученые связали с более высокой заболеваемостью фитофторозом, вызванной внесением высокой дозы азотных удобрений. Применение диатомита значительно снизило заболеваемость фитофторозом картофеля: от 37.7 до 9.4% в различных вариантах [29].

Диатомит (диатомовая земля) является хорошим источником кремния для растений и тоже находит достаточно широкое применение. Его преимуществом по сравнению с силикатами и цеолитом является большая биодоступность, поскольку он представляет из себя аморфный кремнезем, который растворяется легче, чем кристаллический. Кроме этого, диатомит проявляет свойства адсорбента и влагоудерживающего агента без вероятности заболачивания в условиях избыточного увлажнения [8].

В Египте изучение влияния внекорневой обработки картофеля силикатом калия (2, 4 и 6 г/л), диатомитом (10, 15 и 20 г/л) и экстрактом морских водорослей (3, 4 и 5 мл/л) показало, что наибольшие показатели роста и развития растений (длина стебля, количество стеблей и листьев, сырая и сухая масса листьев) были получены при применении диатомита в дозе 20 г/л и силиката калия в дозе 6 г/л. Эти же дозы диатомита и силиката калия обеспечили самый высокий общий и товарный выход клубней. Средняя масса клубней, удельный вес, содержание хлорофилла, азота, фосфора и калия в листьях и крахмала в клубнях были максимальными при использовании диатомита в дозе 20 г/л [30].

В Бразилии применение диатомовой земли (DE) при поливе и опрыскивании картофеля в лабораторных условиях выявило ее инсектицидную активность в отношении тыквенного жука (*Diabrotica speciosa*). Было протестировано 3 варианта: 1 — контроль, 2 — внесение сухой диатомовой земли (0.5 г/сосуд) и 3 — фолиарная обработка 1%-ным раствором DE. Картофель обрабатывали через 30 сут после посадки. В результате было отмечено снижение количества повреждений листьев через 24 и 48 ч после обработки независимо от способа применения DE. Через 72 ч снижение наблюдали только при применении порошкообразной DE [31].

При составлении рекомендаций почвенного применения кремнийсодержащих удобрений или мелиорантов следует принимать во внимание известковую способность этих источников Si. Ценность повышения содержания Si в почве может быть перевешена негативным воздействием увеличения pH почвы до уровня, который может поставить под угрозу доступность и растворимость других питательных веществ (в том числе микроэлементов), необходимых для растений. Это особенно важно для почв с нейтральным или щелочным показателем pH. Однако там, где необходимо известкование, источники Si можно использовать в качестве альтернативного метода повышения pH почвы и в то же время увеличения содержания Si.

Кроме этого, несмотря на значительную эффективность описанных кремнийсодержащих добавок их высокая стоимость в совокупности с высокой дозой применения и дорогой логистикой являются ограничением к масштабному использованию.

В связи с установленными преимуществами кремниевых удобрений в растениеводстве и ограничениями, касающимися почвенного применения кремнийсодержащих удобрений или мелиорантов, растет интерес к использованию альтернативных жидких кремниевых составов, поскольку они более технологичны и их можно применять в крупномасштабных системах растениеводства. В качестве источника доступного кремния все более часто рассматривают водные растворы силиката калия и натрия, а также стабилизированную кремниевую кислоту.

ВКЛАД КРЕМНИЯ В УСТОЙЧИВОСТЬ КАРТОФЕЛЯ К НЕБЛАГОПРИЯТНЫМ ФАКТОРАМ СРЕДЫ

Знания о том, что кремний укрепляет клеточные стенки за счет усиления синтеза лигнина и суберина, легли в основу предположения, что по-

скольку кожура картофеля состоит из этих компонентов, то возможен вклад кремния в улучшение качества кожуры, а значит и в улучшение товарности и лежкости клубней. Это было экспериментально проверено в Израиле. Растения картофеля выращивали в теплице в сосудах. В опытные варианты помимо общего питательного раствора вносили раствор силиката натрия 100 мг/л. Через определенный период после появления всходов собирали образцы тканей (листья, стебли, корни, столоны, кожуру и мякоть клубней). Имитацию засухи проводили отключением полива до увядания листьев. Образцы отбирали через 2 сут после повторного подключения системы орошения. Были получены следующие результаты. В геноме картофеля был идентифицирован ген, кодирующий белок-переносчик Si (StSi). Экспрессия этого гена, т.е. непосредственная выработка закодированного в нем функционального белка, была обнаружена только в тканях корней и листьев, причем ее уровень увеличивался в 2 раза относительно контроля у растений, удобренных силикатом натрия в варианте с поливом, и в 5 раз — у растений, которые были удобрены Si на фоне имитации засухи. Кожура клубней картофеля, удобренного силикатом натрия, отличалась морфологическими изменениями (площадь клеток кожуры была больше), а также высоким содержанием кремния и сухого вещества. В образцах, обработанных Si, наблюдали активацию генов биосинтеза суберина: стенки клеток кожи были обогащены окисленными ароматическими фрагментами, что свидетельствовало об усилении лигнификации и суберизации. В мякоти клубней обработанных растений не было обнаружено кремния, равно как и изменений состава сухого вещества [32, 33].

Египетские специалисты показали, что опрыскивание растений картофеля, возделываемых при орошении и находящихся в умеренном стрессе от засухи, силикатом калия в дозировке 2 г/л давало самые высокие показатели площади листьев и флуоресценции хлорофилла, сырой и сухой массы ботвы, общего количества растворимых углеводов и белков, а также свободных аминокислот в листьях растений [34].

Влияние фолиарного применения силиката калия на архитектуру растений картофеля, накопление хлорофилла и урожайность, оценили в опыте, проведенном в Бразилии с применением 5-ти доз K_2SiO_3 : 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 и 1,0%. Показано, что содержание хлорофилла *a*, *b* и их суммы уменьшалось, начиная с дозы 0,4%, затем увеличивалось и при дозе 1% K_2SiO_3 было больше, чем в контроле без опрыскивания. Соотношение хлорофиллов *a* : *b* не обнаруживало значительных ва-

риаций. Увеличение дозы препарата коррелировало с уменьшением угла отхождения листьев картофеля, что улучшало их светоулавливающую способность. Эти параметры имели достоверные отличия от контроля только в период вегетативного роста (оценку проводили на 49-е и 64-е сут после посадки), но не в период клубнеобразования (оценка на 78-е сут). Также было зафиксировано увеличение урожайности картофеля экстра- и товарного классов на 22,4% при применении 1%-ного K_2SiO_3 по сравнению с контролем без опрыскивания. Значительных отклонений в накоплении сухой массы, а также в выходе остальных фракций картофеля в вариантах отмечено не было [35, 36].

Работы, проведенные в Китае, показали, что обработка клубней картофеля силикатом натрия в концентрации 100 мМ усиливала защитные реакции клубней картофеля от сухой гнили, вызванной *Fusarium* spp. Активность пероксидазы, полифенолоксидазы, фенилаланинаммониазы и β -1,3-глюканазы, выработка общего фенола и флаваноидов в тканях клубней после заражения *F. sulphureum* резко возросла именно в обработанных клубнях. Увеличение содержания ферментов указанной группы является важнейшим элементом антиоксидантной защиты организма в ответ на повреждающее воздействие стресса и вызываемой им выработку активных форм кислорода (АФК) [37].

Есть данные по изучению совместного применения кремнийсодержащих соединений со средствами защиты растений с целью снижения доз последних. Опыт российских ученых продемонстрировал, что обработка клубней осенью перед закладкой на хранение 0,3%-ным раствором кремнийсодержащего препарата тетраэтоксисилана (ТЭС) снизила количество больных клубней до 7,9% (против 11,4% в контроле), а смесью фунгицида метаксила с ТЭС — до 2,5%, т.е. до уровня, который всего на 0,9% превысил количество больных клубней при их закладке на хранение осенью. Эффективность одного фунгицида была больше, чем ТЭС (4,9% больных клубней), но меньше его смеси с ТЭС. Следовательно, обработка клубней данной смесью была наиболее результативной. Весенняя обработка клубней показала схожие результаты. Объединение обработки клубней с листовой подкормкой кремнийсодержащим препаратом на основе силиката калия в дальнейшем позволило получить прибавки урожая 31,7 и 34,2% соответственно при осенней и весенней обработке клубней. В этом же опыте оценили эффективность кремнийсодержащего удобрения при его применении по листьям сов-

местно с фунгицидом. Обработка клубней кремнием увеличила урожайность картофеля на 21.2% на фоне опрыскивания вегетирующих растений рекомендованной нормой фунгицида. Использование баковой смеси фунгицид (двукратное снижение дозы) + Si было более результативным, чем применение одного фунгицида в рекомендованной норме. В этом варианте сбор клубней был значительно больше, прибавка составила 37.9%. Однако максимальная урожайность (+65.8%) была получена в варианте с 3-мя обработками: 2 обработки баковой смесью фунгицид + Si и 3-я обработка одним Si. Хорошие результаты получены и в варианте с однократным опрыскиванием баковой смесью и двукратном — Si. В этом варианте урожайность картофеля превысила контроль на 54.8%. Использование кремнийсодержащего препарата и для обработки клубней, и в период вегетации положительно отразилось на товарности (увеличение с 70 до 83%) и на качестве клубней (снижение количество больных клубней в 1.7–2.0 раза) [38].

Препараты на основе силикатов имеют свои недостатки. Они обладают высоким pH, что является ограничивающим фактором, поскольку провоцирует щелочной гидролиз средств защиты растений, совместно применяемых с ними. В настоящее время эту проблему решают с помощью препаратов, получаемых из стабилизированной концентрированной кремниевой кислоты и обладающих нейтральным или кислым pH. Использование этих продуктов позволяет исследовать прямое действие самой кремниевой кислоты [39].

В работе ученых из Бразилии было отмечено, что четырехкратное применение концентрированной стабилизированной кремниевой кислоты (0.8% растворимого Si) снижало распространенность фитофтороза на картофеле на 24.7–44.2% (в зависимости от сорта, ярусности листьев и сопутствующего минерального фона) и черной ножки — на 47–51%, а также повышало урожайность клубней и содержание сухого вещества в них [40].

Опыт, проведенный в Индии на 3-х сортах, состоял в обработке клубней ортокремниевой кислотой и ее применении в качестве foliarной подкормки. Анализ полученных данных показал, что погружение клубней в раствор препарата перед посадкой (концентрация препарата 1 мл/л) увеличило урожайность на 15%, а внекорневое применение — максимально на 50% в зависимости от дозы. Увеличение урожайности было связано с улучшением физиологических параметров (увеличением содержания хлорофилла, размера листьев, повышением поглощения питательных веществ). Интересно, что доля прироста урожай-

ности (в %) после внекорневого внесения кремнийсодержащего препарата оказалась больше в отсутствие фоновых удобрений, что подтверждало определенную роль кремния в улучшении использования питательных веществ. В дополнение оценили косвенные выгоды, связанные с улучшением качества клубней (уменьшение количества ростовых трещин и внутренних полостей в клубнях), а также снижение заболеваемости болезнями и повреждения вредителями. Расчет показал, что соотношение затрат и выгод при применении препарата в дозе 4 мл/л составило примерно 1 : 6 [41].

Внекорневое применение олигомерной кремниевой кислоты при возделывании картофеля в Нидерландах увеличило урожай клубней на 6.2% и снизило заболеваемость растений фитофторой [42].

Опыт в Бразилии показал, что внесение стабилизированной кремниевой кислоты независимо от способа применения (foliarное и почвенное), увеличивало площадь листьев и концентрацию пигментов (хлорофилла *a* и каротиноидов), скорость фотосинтеза и транспирацию хорошо увлажненных растений картофеля. При высокой интенсивности света, которая часто встречается в природе, растения могут поглощать больше световой энергии, чем необходимо для фотосинтеза. Перевозбуждение хлорофилла может привести к излишнему образованию синглетного кислорода, который, имея высокую реакционную способность, вызывает повреждения, снижающие эффективность фотосинтеза за счет фотоингибирования. Каротиноиды способны получать энергию возбуждения хлорофилла и тем самым предотвращать образование синглетного кислорода. Следовательно, внесение кремния благодаря увеличению концентрации каротиноидов в листьях картофеля улучшало состояние растений при избыточной инсоляции [43].

Этой же группой ученых был поставлен тепловой эксперимент с целью оценки влияния почвенного и foliarного внесения стабилизированной кремниевой кислоты на накопление Si, концентрацию питательных веществ и пигментов, а также на газообмен и рост растений картофеля. Опыт состоял из нескольких вариантов: 1 — контроль, 2 — стресс (дефицит воды без внесения Si), 3 — стресс (дефицит воды с внесением в почву растворимого Si), 4 — стресс от дефицита воды с нанесением на листья растворимого Si. Результаты показали, что внесение Si привело к более высокому его накоплению во всем растении, причем некорневая подкормка Si привела к концентрации Si в листьях, а обработка почвы увеличила концентрацию Si во всех частях растения. Кремний независимо от способа применения снижал

содержание пероксида водорода. При этом площадь листьев, содержание пролина, активность каталазы, сухая масса клубней, концентрации хлорофилла *a* и каротиноидов, соотношение хлорофиллов *a* : *b* и урожайность клубней, наоборот, увеличивались до показателей контрольных растений, не испытывавших дефицит воды. Сухая масса листьев и стеблей, концентрация фосфора в листьях, активность супероксиддисмутазы повышались только при некорневой подкормке Si [44].

Группа бразильских ученых в ряде опытов доказала инсектицидный эффект применения кремниевой кислоты на картофеле. Первый опыт был проведен в отношении персиковой тли (*Myzus persicae*). Были опробованы 4 варианта обработки: 1 — некорневые опрыскивания кремниевой кислотой, 2 — удобрение почвы раствором кремниевой кислоты, 3 — некорневая подкормка кремниевой кислотой + удобрение почвы раствором кремниевой кислоты, 4 — контроль без обработки. Через 15 сут после обработок оценили кормовое предпочтение тлей в зависимости от способов применения кремниевой кислоты. Кремниевая подкормка не повлияла на предпочтения тли, однако снизила плодовитость и скорость роста популяции насекомых. Дополнительно было отмечено, что в листьях увеличилось содержание лигнина под действием как корневой, так и некорневой обработки, а содержание дубильных веществ — только под действием комбинированного применения [45].

В следующем опыте этими же учеными была исследована эффективность кремниевой кислоты, примененной совместно с половиной рекомендуемой нормы имидаклоприда. В этом варианте предотвращение колонизации картофеля персиковой тлей было на уровне полной дозировки имидаклоприда без добавления кремния [46].

Несколько позже эта же группа исследователей изучила инсектицидное действие кремниевой кислоты в отношении тыквенного жука (*Diabrotica speciosa*) и листовой минирующей мухи (*Liriomyza* spp.). Были протестированы 5 вариантов: 1 — контроль, 2 — почвенное внесение кремниевой кислоты, 3 — foliarное внесение кремниевой кислоты, 4 — почвенное внесение кремниевых порошков, 5 — опудривание растений кремневым порошком. Обработки применяли через 20 сут после посадки картофеля. Растения, удобренные кремнием, независимо от способа его применения и источника, имели меньшее количество листьев, поврежденных вредителями, по сравнению с контрольными [47].

Также в Бразилии было проведено сравнение 2-х источников кремния (кремниевой кислоты и диатомовой земли) с необработанным контролем и обработкой пестицидом (ацибензолар—S—метил) с позиции их влияния на поражаемость растений картофеля тыквенными жуками (*Diabrotica speciosa*). Существенных различий в присутствии хищных жуков в наземной растительной массе и окружающей почве в вариантах выявлено не было. Однако растения, обработанные кремнеземом, были менее предпочтительными для листогрызущих вредителей. Опрыскивание всеми препаратами приводило к значительному увеличению диаметра и высоты растений, не влияя на продуктивность. Авторами был сделан вывод, что применение кремниевой кислоты, инсектицида или диатомита равнозначно повышало защиту от насекомых и уменьшало повреждение клубней [48].

В Польше сравнивали влияние на картофель некорневой подкормки комплексным минеральным удобрением с микроэлементами и препаратом на основе кремниевой кислоты. Были исследованы контроль (без обработок) и 3 варианта некорневой подкормки: 1 — комплексное жидкое удобрение, 2 — препарат на основе кремниевой кислоты, 3 — комплексное удобрение + Si. Некорневая подкормка не оказала существенного влияния на урожайность клубней, однако значительно уменьшила долю мелких клубней (диаметром <30 мм) и увеличила долю крупных клубней (диаметром >60 мм), особенно в варианте с использованием только кремниевого удобрения (+23%) или в варианте с сочетанием его с комплексным удобрением (+10%). Использование исследованных удобрений не затронуло качественные показатели клубней (потемнение сырой мякоти, содержание фосфора, калия, магния и кальция), но значительно ограничивало накопление нитратов в клубнях, особенно в случае объединения комплексного удобрения с кремневым: содержание нитратов при этой обработке было меньше почти на 60% [49].

Также в Польше двухлетнее некорневое применение ортокремниевой кислоты показало его большую эффективность в менее благоприятный по погодным условиям год. Общий урожай клубней в этот год увеличился в среднем на 14,8, товарный — на 16,4% по сравнению с контролем, тогда как в более благоприятный год прирост составил 5,5 и 7,7% соответственно. Было показано также, что некорневая подкормка испытываемым удобрением позволила ограничить внесение в почву минерального азота: сочетание внесения N75 с некорневой подкормкой Si дало такой же урожай клубней, как и при дозе N100 без некор-

невой подкормки Si. Некорневая подкормка положительно повлияла на размер клубней: доля клубней диаметром 50–60 мм увеличилась на 2, доля клубней диаметром >60 мм – на 4% по сравнению с контролем. На содержание крахмала, нитратов и сухого вещества в клубнях некорневая подкормка Si существенно не влияла [50].

Интересен опыт, проведенный в Кении. В нем в качестве источника кремния использовали гранулированный водорастворимый кремний в форме ортокремниевой кислоты (0.4% Si) с добавлением фульвокислоты (5%). У растений картофеля на фоне внесения Si наблюдали значительно более высокую плотность корней как на глубине 0–0.3, так и на глубине 0.3–0.9 м. Вне зависимости от системы возделывания (3 варианта) при добавлении кремния в значительной степени увеличились следующие показатели: площадь листовой поверхности (на 18–33%), удельное содержания азота в листьях (на 51%), содержание общих растворимых углеводов (на 110%) и пролина (на 104–194%), электролитная проводимость листа (на 36–111%), содержание хлорофилла и воды в листьях. Применение Si значительно повысило эффективность использования растением воды и радиации, перехват света, накопление биомассы и, как результат, индекс продуктивности земель (на 5–21%) [51].

Исследования по изучению влияния кремния на картофель изучали не только в полевых, но и в лабораторных условиях. В Китае саженцы картофеля, выращенные в культуре тканей в питательной среде с добавлением кремниевой кислоты, имели более высокие побеги с большей массой и более длинными корнями. Оптимальные результаты были достигнуты при расходе кремниевой кислоты 5 мл/л. Воздействие кремния привело к повышению соотношения связанной и свободной воды в тканях, увеличению содержания хлорофилла и целлюлозы при одновременном снижении интенсивности дыхания и содержания пектина [52].

В ЮАР был исследован *in vitro* эффект силиката калия на развитие патогена, вызывающего фузариозное увядание. В картофельный декстрозный агар вносили различные концентрации силиката калия (0, 5, 10, 20, 40 и 80 мл/л агара). Это увеличивало pH растворов с 5.2 до 8.8, 9.6, 10.2, 10.6 и 10.8 соответственно. Чтобы определить влияние фактора pH на рост *F. oxysporum*, в исследование были включены варианты сравнения с этими же показателями pH, но достигнутыми с помощью гидроксида калия. Расчет величины ингибирования *F. oxysporum* (в %) проводили через 7 сут после инокуляции. В варианте с внесе-

нием силиката калия 80 мл/л рост *F. oxysporum* был ингибирован на 92%, в то время как доза 40 мл/л показала только 5%-ное ингибирование роста. Интересно, что при концентрациях 5, 10 и 20 мл/л рост патогена усиливался на 44.5, 44.5 и 30.9% соответственно. Поскольку в контрольных вариантах с тем же pH ингибирование роста не наблюдали, был сделан вывод, что именно кремний полностью отвечал за ингибирование роста патогена [53].

Работы, проведенные в Китае, показали, что обработка клубней картофеля силикатом натрия в концентрации 100 мМ может усиливать защитные реакции клубней картофеля от сухой гнили, вызванной *Fusarium* spp. Активность пероксидазы (POD), полифенолоксидазы (PPO), фенилаланинаммониалиазы (PAL) и β -1,3-глюканазы (GLU), выработка общего фенола и флаваноидов в тканях клубней после заражения *F. sulphureum* резко возросла именно в обработанных клубнях [38].

Тестирование в условиях *in vitro* по влиянию кремния на развитие *Fusarium sulphureum*, главного возбудителя сухой гнили картофеля, было проведено в Китае. Для этого конидиальную суспензию высевали на питательную среду, содержащую различные концентрации (0, 25, 50, 100, 200 мМ) силиката натрия. Силикат натрия заметно ингибировал рост мицелия *F. sulphureum* с большим эффектом при более высоких концентрациях (до 90% при 200 мМ на 7-е сут после инокуляции). Отметили нарушение морфологии гиф в вариантах с применением кремния: наблюдали разреженность и искажение мицелия, его асимметрию, скручивание, новые гифы имели шероховатую поверхность, были набухшими и раздутыми по краям, мицелий выглядел взорванным, сморщенным и купированным.

Эксперимент был продублирован *in vivo*. Травмированные клубни были инокулированы суспензией *F. sulphureum*, после чего через 2 ч клубни погружали в раствор с силикатом натрия в различных концентрациях (0, 25, 50, 100 и 200 мМ). Обработанные клубни помещали в пластиковые ящики и хранили при комнатной температуре. Анализ, проведенный через 30 сут после лечения, показал прямую корреляцию между концентрацией силиката натрия и усилением его способности контролировать сухую гниль. Однако между дозировками в 100 и 200 мМ существенной разницы не было выявлено (ингибирование 44 и 45% соответственно) [54].

В исследовании в ЮАР *in vitro* дозозависимость ингибирования от растворенного силиката калия (0, 5, 10, 20, 40, 80 мл/л агара) была опреде-

лена для *Phytophthora cinnamomi*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Pythium F*-группы, *Mucor pusillus*, *Drechslera* sp., *Fusarium oxysporum*, *F. solani*, *Alternaria solana*, *Colletotrich. coccodes*, *Verticillium theobromae*, *Curvularia lunata* и *Stemphylium herbarum*. Величина угнетения положительно коррелировала с дозой силиката калия. Доза 80 мг/л вызывала 100%-ную блокировку роста всех протестированных патогенов. Развитие *Sclerotinia sclerotiorum* и *Phytophthora cinnamomi* полностью приостанавливалось при всех концентрациях силиката калия, в то время как всех других грибов только частично подавлялся рост мицелия при концентрациях в 5, 10 и 20 мг/л. Растворимый силикат калия ожидаемо повышал pH использованного агара. Исследование влияния величины pH в отсутствие силиката калия показало, что рост грибов только частично подавлялся при аналогичных величинах pH. Из этого был сделан вывод, что силикат калия оказывал ингибирующее действие на рост грибов *in vitro* в большей степени за счет прямого фунгицидного действия, нежели за счет эффекта pH [55].

К противоположному выводу пришли китайские специалисты. В их исследовании тоже изучали влияние силиката калия на рост 5-ти почвенных фитопатогенных грибов *in vitro*. Результаты показали, что рост 4-х изолятов грибов (*Rhizoctonia solani*, *Pestalotiopsis clavispora*, *Fusarium oxysporum* и *Fusarium oxysporum* f. sp. *fragariae*) был значительно подавлен в вариантах с добавкой силиката калия. Однако при снижении величины pH среды, модифицированной силикатом калия, до уровня не модифицированной разницы в росте грибов между 2-мя вариантами зафиксировано не было. Из этого авторы сделали вывод, что ингибирование роста грибов было вызвано эффектом pH [56].

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОКРЕМНИЯ

В последние годы активно изучают возможности нанокремния, поскольку его особая форма позволяет применять его в более низких, даже по сравнению с жидкими удобрениями, дозах. Нанокремний — это микронизированный (размер частиц от 6 до 40 мк) порошок аморфного (не кристаллического) диоксида кремния с нанопористой структурой частиц.

В России эксперимент по предпосадочному опудриванию клубней картофеля аморфным диоксидом кремния в дозе 3 г/кг продемонстрировал увеличение урожайности на 13.8% без выраженного роста содержания крахмала в клубнях. Было зафиксировано превышение показателя

чистой продуктивности фотосинтеза в опытном варианте по сравнению с контролем в 1.4 раза в фазе цветения и в 1.2 раза — в фазе всходов [57].

В России был проведен и другой опыт с нанокремнием. Наночастицы SiO_2 в количестве 30, 90, 180, 210 и 360 мг растворяли в 500 мл дистиллированной воды с последующим ультразвуковым диспергированием. В качестве контроля использовали необработанные клубни. Результаты вегетационных и полевых экспериментов показали, что предпосадочная обработка клубней кремнеземом в наноформе на начальных этапах способствовала торможению роста растений, но к концу экспозиции и в вегетационном, и в полевом опыте оказывала стимулирующее действие на рост как надземных, так и подземных органов растений при дозе 180 мг. Доза 360 мг оказалась ингибирующей. Рассчитанный на основе ростовых характеристик индекс толерантности в целом был больше для корневой системы, чем для побегов. Авторы объясняют это тем, что у клубней картофеля процесс прорастания начинается с глазков — будущих побегов, являвшихся первичной “мишенью” [58].

В исследовании в Саудовской Аравии в условиях *in vitro* и теплицы 2 сорта картофеля подвергали обработкам NaCl в дозах 50 и 100 мМ и наночастицами SiO_2 —NPs в дозах 50 и 100 мг/л с целью оценить влияние кремния на солеустойчивость. Добавление NaCl в среду индуцировало значительное снижение большинства показателей роста по сравнению с контролем: наблюдали ухудшение поглощения воды, противодействие поглощению основных элементов питания, разрушение мембранных структур. Включение в среду SiO_2 —NPs в более низкой концентрации снижало отрицательный эффект засоления. При этом SiO_2 —NPs в дозе 100 мг/л в сочетании с каждой из доз NaCl оказывал токсическое действие на растения картофеля [59]. Эти 2 опыта наглядно демонстрировали, что низкая доза применения нанокремния влечет за собой необходимость четкого соблюдения рекомендованной дозы во избежание токсического действия препарата.

Изучение влияния кремния на солеустойчивость проводили и в Египте. Результаты проведенного исследования показали благоприятное влияние применения наночастиц Si (на основе SiCl_4), Zn, В и цеолита (отдельного и комбинированного) на смягчение негативного влияния засоления почвы на рост растений картофеля, физиологию и урожайность клубней. Действуя как самостоятельно, так и совместно, эти компоненты значительно усиливали удержание воды и пи-

тательных веществ, увеличивали фотосинтетические параметры, индуцировали ферментативную антиоксидантную активность в растениях картофеля, подвергшихся воздействию соли. Эти эффекты способствовали более высокой толерантности к засолению, что закономерно способствовало росту урожайности. Самые высокие показатели были получены при комбинированном применении активных компонентов. Из вариантов с одиночным применением изученных компонентов лучше остальных проявил себя вариант с использованием цеолита [60].

В исследовании, проведенном в Иране, было изучено влияние 4-х различных соединений кремния (нанокремния, силиката натрия, наноглины и бентонита) в двух концентрациях (1 и 2 г/л) на рост растений картофеля. Все соединения, за исключением силиката натрия, увеличивали сухую массу листьев (до 18% при применении бентонита (1 г/л)) и увеличивали диаметр стебля (до 17% в варианте с наноглиной и бентонитом (1 г/л)). Площадь корней увеличивалась во всех вариантах с кремниевым удобрением (до 54% при применении силиката натрия 1 г/л). Хотя обработка кремнием не повлияла на урожай клубней, их качественные характеристики лучше в сравнении с контролем [61].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог, можно сказать, что результаты значительного количества экспериментов, проведенных в разных странах мира с использованием кремниевых удобрений, продемонстрировали роль кремния в улучшении урожайности картофеля и качества его клубней. При этом способность кремния подавлять поглощение тяжелых металлов, улучшать метаболизм культур, повышать устойчивость к избыточному засолению, засухе, атакам патогенов представляет значительные возможности для совершенствования производства культуры картофеля, повышения экономики и экологии возделывания, в том числе за счет снижения доз основных удобрений и норм расхода средств защиты растений.

Знания о пользе кремниевых подкормок должны быть доступны не только научным специалистам, но и должны быть переведены в практическую плоскость и получить широкое распространение. Кремниевые удобрения должны занять достойное место в интегрированной системе питания и защиты картофеля. При выборе способов применения и доз кремниевых удобрений наряду с их технологичностью и эффективностью, необходимо учитывать отсутствие в них загрязняю-

щих веществ. Будущая цель будет заключаться в генетическом манипулировании процессом поглощения кремния для улучшения качества клубней и способности картофеля преодолевать стрессы. Это многообещающее направление позволит выйти на новый уровень устойчивого и адаптивного земледелия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bent E.* Silicon solutions. Helping plants to help themselves. Italy: Sestante Edizioni, 2014. 184 p.
2. *Dantoff L.E., Snyder G.H., Korndorfer G.H.* Silicon in Agriculture. Studies in Plant Science. V. 8. The Netherlands, Amsterdam: Elsevier, 2001. 403 p.
3. *Epstein E.* Silicon // Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 1999. V. 50. P. 641–664. doi.org/https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.50.1.641
4. *Wang M., Gao L., Dong S.* Role of silicon on plant–pathogen interactions // Front Plant Sci. 2017. V. 8. № 701. https://doi.org/10.3389/fpls.2017.00701
5. *Fawe A., Abou-Zaid M., Menzies J.G., Bélanger R.R.* Silicon-mediated accumulation of flavenoid phytoalexins in cucumber // Phytopathology. 1998. V. 88. P. 396–401. https://doi.org/10.1094/PHYTO.1998.88.5.396
6. *Матыченков В.В.* Роль подвижных соединений кремния в растениях и системе почва–растение: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Пушкино, 2008. 34 с.
7. *Artyszak A.* Effect of silicon fertilization on crop yield quantity and quality—A literature review in Europe // Plants. 2018. V. 7. № 3. Iss. 54. https://doi.org/10.3390/plants7030054
8. *Prentice P., Crooks R.* The benefits of silicon fertilizer for sustainably increasing crop productivity // 5th Inter. Conf. on Silicon in Agriculture Conference. 2011. P. 152.
9. *Базилевич Н.И., Родин Л.Е., Розов Н.Н.* Биологическая продуктивность и круговорот химических элементов в растительных сообществах // Ресурсы биосферы. 1975. № 1. С. 5–33.
10. *Бочарникова Е.А., Матыченков В.В., Матыченков И.В.* Кремниевые удобрения и мелиоранты: история изучения, теория и практика применения // Агрохимия. 2011. № 7. С. 84–96.
11. *ФАО Всемирный сельскохозяйственный центр, данные сельскохозяйственной статистики. World Agricultural Centre, FAOSTAT agricultural statistic data—base gateway.* http://faostat3.fao.org
12. *Mullins E., Milbourne D., Petti C.* Potato in the age of biotechnology // Trends Plant Sci. 2006. V. 11. № 5. P. 254–260. https://doi.org/10.1016/j.tplants.2006.03.002
13. *Шнаар Д., Быкин А., Дрегер Д.* Картофель (возделывание, уборка, хранение). изд. 3-е, дораб. и дополн. Минск: ЧУП “Орех”, 2004. 465 с.
14. *Лобода Б.П., Попов К.Л.* Инновационные технологии применения природных кремнийсодержащих удобрений при производстве картофеля // Актуальные проблемы современной индустрии произ-

- водства картофеля. Конф. "Картофель — 2010". Чебоксары, 2010. С. 138–140.
15. *Silva H.S.D., Zambolim L., Rodrigues F.A., Rios J.A.* Effect of potassium silicate alone or mixed with fungicides on the control of late blight on potato // *Summa Phytopathol.* 2008. V. 34. № 1. P. 68–70.
 16. *Silva V.F., Moraes J.C., Melo B.A.* Influence of silicon on the development, productivity and infestation by insect pests in potato crops // *Ciênc. Agrotec.* 2010. V. 34. № 6. P. 1465–1469.
 17. *Gascho G.J.* Silicon sources for Agriculture // *Silicon in Agriculture* / Eds. Datnoff L.E., Snyder G.H., Korn-dorfer G.H. Elsevier Science, 2001. P. 225–232.
 18. *Seome D.G., Waals J.H., Marais D.* Potato production as influenced by soil applications of silicon // 4th Inter. Conf. on Silicon in Agriculture Conference. 2008. P. 92.
 19. *Millard C.P., Waals J.H., Waals J.E.* Greenhouse evolution of effect of silicon soil applications for control of verticillium wilt of potatoes // Там же. P. 73.
 20. *Merwe J.J., Waals J.H., Waals J.E.* The effects of effect of silicon-amended soil on the phenolic content of potato tubers infected with *Pectobacterium carotovorum* subsp. *Brasiliensis* // Там же. P.103.
 21. *Berthelsen S., Noble A.D., Garside A.L.* Improving yield and ccs in sugarcane through the application of silicon based amendments // SRDC Project CLW009. 2003. P. 7–51.
 22. *Berthelsen S., Noble A.D., Garside A.L.* Silicon research down under: past, present and future // *Silicon deposition in higher plants. Silicon in Agriculture* / Eds. Datnoff L.E., Snyder G.H., Korn-dorfer G.H. Elsevier Science, 2001. P. 241–255.
 23. *Muir S.* Plant available Silicon as a protectant against fungal diseases in soil-less Potting Media // *Horticult. Res. Develop. Corporat.* № NY97046. 2001. 60 p.
 24. *Crusciol C.A.C., Pulz A.L., Lemos L.B.* Effects of silicon and drought stress on tuber yield and leaf biochemical characteristics in potato // *Crop Sci.* 2009. V. 49. P. 949–954.
 25. *Лобода Б.П., Багдасаров В.Р., Фицура Д.Д.* Влияние удобрения на основе цеолитсодержащих трепелов хотынецкого месторождения на урожайность и качество картофеля // *Агрохимия.* 2014. № 3. С. 28–35.
 26. *Гайнутдинов М.Т., Чекмарев П.А., Владимиров В.П.* Продуктивность раннеспелого картофеля сорта Удача при внесении различных доз цеолита на фоне минеральных удобрений // *Достиж. науки и техники АПК.* 2014. Т. 28. № 11. С. 40–43.
 27. *Жевора С.В., Федотова Л.С., Тимошина Н.А.* Возделывание картофеля с использованием минеральных удобрений на основе цеолита // *Inter. Agricult. J.* 2018. № 4 (364). С. 44–47.
<https://doi.org/10.24411/2587-6740-2018-14061>
 28. *Soratto R.P., Fernandes A.M., Pilon C., Souza M.R.* Phosphorus and silicon effects on growth, yield, and phosphorus forms in potato plants // *J. Plant Nutr.* 2018. V. 42. № 3. P. 218–233.
<https://doi.org/10.1080/01904167.2018.1554072>
 29. *Gundappa K.G., Rudresha R.B., Prakash B.N.* Effect of diatomite as a silicon source on growth, yield and quality of potato // 7th Inter. Conf. on Silicon in Agriculture. 2017. P. 136.
 30. *Ibrahim N.M., Ashour H.M.* Effect of spraying some organic and inorganic components on improving yield and tuber quality of potato plants during late winter season // *Nat. Sci.* 2017. V. 15. № 10. P. 27–33.
<https://doi.org/10.7537/marsnsj151017.04>
 31. *Assis F.A., Moraes J.C., Nascimento A.M.* Effects of diatomaceous earth on *Diabrotica speciosa* (Germar, 1824) (Coleoptera: Chrysomelidae) in potato // *Ciência e Agrotecnologia.* 2011. V. 35. № 3. P. 482–486.
<https://doi.org/10.1590/S1413-70542011000300007>
 32. *Ginzberg I., Reddy V., Elbaum R.* Silica fertilization of potato to improve tuber quality under changing climate // *EAPR 2014 Brussels 19th Triennial Conf. of the Europ. Association for Potato.* 2014. V. S16. P. 90.
 33. *Vulavala V.K.R., Elbaum R., Yermiyahu U., Fogelman E.* Silicon fertilization of potato: Expression of putative transporters and tuber skin quality // *Planta.* 2016. V. 243. № 1. P. 217–229.
<https://doi.org/10.1007/s00425-015-2401-6>
 34. *Abd El-Gawad H.G., Abu El-Azm Nashwa A.I., Hikal M.S.* Effect of potassium silicate on tuber yield and biochemical constituents of potato plants grown under drought stress conditions // *Middle East J. Agricult. Res.* 2017. V. 6. № 3. P. 718–731.
 35. *Gonçalves M.V.* Arquitetura de planta, teores de clorofila e produtividade de batata, cv. Atlantic, sob doses de silicato de potássio via foliar. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009. 51 p.
 36. *Luz J.M.Q., Rodrigues C.R., Goncalves M.V., Coelho L.* The effect of silicate on potatoes in minas gerais // 4th Inter. Conf. on Silicon in Agriculture. 2008. P. 68.
 37. *Li Y., Bi Y.* Postharvest sodium silicate treatment induces resistance in potato against *Fusarium sulphureum* // *Acta Horticult.* 2010. V. 877. P. 1675–1681.
<https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2010.877.230>
 38. *Пузырьков П.Е., Дорожкина Л.А., Сальников Н.А.* Силиплант в технологии выращивания картофеля // *Объедин. сб. мат-лов научн.—практ. конф. "Современные тенденции и перспективы инновационного развития картофелеводства"*. Чебоксары: КУП Чувашской республики "Агро-Инновации". 2011. С. 151–153.
 39. *Laane H.M.* The effects of the application of foliar sprays with stabilized silicic acid: An overview of the results from 2003–2014 // *Silicon.* 2017. V. 9. P. 803–807.
 40. *Surratt R.P., Fernandes A.N., Crusciol C.A.C., Souza-Schlick G.D.* Yield, tuber quality, and disease incidence on potato crop as affected by silicon leaf application // *Pesq. Agropec. Brasil.* 2012. V. 47. № 7. P. 1000–1006.
<https://doi.org/10.1590/S0100-204X2012000700017>
 41. *Khan M.A., Goya V., Jain N.* Impact of ortho silicic acid formulation on yield and disease incidence of potatoes // 7th Inter. Conf. on Silicon in Agriculture. 2017. P. 137.
 42. *Kamp L.* Gebruik van siliciumzuur in de akkerbouw // *Silicon Solutions—Helping Plants to Help Themselves* / Ed. Bent E. 2014. P. 37.
 43. *Pilon C., Soratto R.P., Moreno L.A.* Effects of soil and foliar application of soluble silicon on mineral nutrition, gas exchange, and growth of potato plants // *Crop*

- Sci. 2013. V. 53. P. 1605–1614.
<https://doi.org/10.2135/cropsci2012.10.0580>
44. Pilon C., Soratto R.P., Broetto F., Fernandes A.M. Foliar or soil applications of silicon alleviate water-deficit stress of potato plants // Crop Ecol. Physiol. 2014. V. 106. № 6. P. 2325–2334. doi.org/
<https://doi.org/10.2134/agronj14.0176>
 45. Gomes F.B., Moraes J.C., Santos C.D. Use of silicon the inductor of the resistance in potato to *Myzus persicae* (Sulzer) (Hemiptera: Aphididae) // Neotrop. Entomol. 2008. V. 37. № 2. P. 185–190.
 46. Gomes F.B., Moraes J.C., Assis G.A. Silicon and imidacloprid on plants colonized by *Myzus persicae* and on vegetative development of potato // Ciência Rural, Santa Maria. 2008. V. 38. № 5. P. 1209–1213.
 47. Gomes F.B., Moraes J.C., Neri D.K.P. Fertilization with silicon as resistance factor to pest insects and promoter of productivity in the potato crop in an organic system // Ciênc. Agrotec. 2009. V. 33. № 1. P. 18–23.
 48. Assis F.A., Moraes J.C., Silveira L.C.P. Inducers of resistance in potato and its effects on defoliators and predatory insects // Revista Colombiana de Entomología. 2012. V. 38. № 1. P. 30–34.
 49. Wróbel S. Effects of fertilization of potato cultivar Jelly with foliar fertilizers YaraVita // Biul. IHAR. 2012. V. 266. P. 295–305.
 50. Trawczyński C. The effect of foliar fertilization with herbagreen on potato yielding // Ziemn. Polski. 2013. V. 2. P. 29–33.
 51. Nyawade S., Gitari H.I., Karanja N.N. Enhancing climate resilience of rain-fed potato through legume intercropping and silicon application // Food Syst. 2020. V. 6. doi.org/
<https://doi.org/10.3389/fsufs.2020.566345>
 52. Fang J.Y., Ma X.L. Effect of silicon on the growth of test-tube potato plantlets and the cell wall formation // Acta Agron. Sinica. 2006. V. 32. № 1. P. 152–154.
 53. Nxumalo N.N., Wairuri C.K., Waals J.E. The *in vitro* and *in vivo* effects of silicon on fusarium wilt on potatoes // 4th Inter. Conf. on Silicon in Agriculture. 2008. P. 82.
 54. Li Y., Bi Y., Ge Y.H. Antifungal activity of sodium silicate on *Fusarium sulphureum* and its effect on dry rot of potato tubers // J. Food Sci. 2009. — V. 74. № 5. P. 213–218.
<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01154.x>
 55. Bekker T., Kaiser C., Merwe R., Labuschagne N. *In vitro* inhibition of mycelial growth of several phytopathogenic fungi by soluble potassium silicate // South Afric. J. Plant Soil. 2006. V. 23. № 3. P. 169–172.
<https://doi.org/10.1080/02571862.2006.10634750>
 56. Shen G.-H., Xue Q.-H., Tang M. Inhibitory effects of potassium silicate on five soil-borne phytopathogenic fungi *in vitro* // J. Plant Diseases. Protect. — 010. V. 11. № 4. P. 180–184.
 57. Немцова Е.В., Харин А.В., Разлуга И.А., Выхорь Т.П. Влияние аморфного диоксида кремния “КОВЕЛОС” на урожайность, морфометрические и физиологические показатели овощных культур // Изв. Самар. НЦ РАН. 2019. Т. 21. № 2. С. 95–100.
 58. Аминова Е.В., Мушинский А.А. Оптимизация применения нанокремния на *Solanum tuberosum* L. // Изв. ОренбургГАУ. 2019. № 5 (79). Ч. 1. С. 116–118.
 59. Gawayed S.M.H., Al-Zahrani H.S., Metwali E.M.R. Improving the salinity tolerance in potato (*Solanum tuberosum*) by exogenous application of silicon dioxide nanoparticles // Inter. J. Agricult. Biol. 2017 V. 19. P. 183–194.
<https://doi.org/10.17957/IJAB/15.0262>
 60. Mahmoud A.W.M., Abdeldaym E.A., Abdelaziz S.M. Tolerance in potato plants subjected to salinity // Agronomy. 2020. V. 10. № 19.
<https://doi.org/10.3390/agronomy10010019>
 61. Soltani M., Kafi M., Nezami A., Taghiyari H.R. Effects of silicon application at nano and micro scales on the growth and nutrient uptake of potato minitubers (*Solanum tuberosum* var. Agria) in greenhouse conditions // BioNanoScience. 2018. V. 8. P. 218–228.
<https://doi.org/10.1007/s12668-017-0467-2>

Plant-Friendly Silicon — a Factor in Sustainable Potato Production

E. V. Bezruchko^{a, b, #} and L. S. Fedotova^a

^a A. G. Lorkh Federal Research Center of Potatoes
 ul. Lorkha 5, Moscow region, Lyuberetsky district, p. Kraskovo 140051, Russia

^b LLC “AGROGALAKTIKA”, per. Orlikov 5, Moscow 107078, Russia

[#]E-mail: ae-agro@mail.ru

The review analyzes the results of studies conducted to study the effect of silicon on productivity, resistance to diseases and pests, and changes in the metabolism of potatoes. The presented material is based on data from 41 scientific publications covering the period from 2006 to 2020 and a wide geography (13 countries). The pros and cons of various sources of silicon are considered: industrial waste (slags), zeolite, diatomite, silicates, stabilized silicic acid, nanosilicon. The stated conclusions allow us to unambiguously characterize silicon as an element that contributes to the growth of yield and improvement of the quality of potatoes, primarily by providing greater stress resistance of this crop. This allows us to recommend silicon-containing fertilizers as an element of an integrated system of nutrition and protection of potatoes in order to increase the level of environmental stability of their cultivation.

Key words: potato, silicon, zeolite, diatomite, silicates, silicic acid, nanosilicon, silicon-containing fertilizers, yield, quality, resistance to adverse factors.

УДК 631.87:632.12

ОРГАНОГЛИНЫ – НОВЫЙ КЛАСС ПЕРСПЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ РЕМЕДИАЦИИ ХИМИЧЕСКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ¹

© 2021 г. Л. В. Переломов^{1,*}, Ю. М. Агрошенко¹, Т. М. Минкина²,
И. В. Переломова³, Т. В. Бауэр⁴, Д. Л. Пинский⁵

¹ Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого
300026 Тула, просп. Ленина, 125, Россия

² Академия биологии и биотехнологии им. Д. И. Ивановского Южного федерального университета
344090 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/1, Россия

³ Тульский государственный университет
300026 Тула, просп. Ленина, 92, Россия

⁴ Южный научный центр РАН
344006 Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41, Россия

⁵ Пушинский научный центр биологических исследований –
Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН
142290 Пушкино, Московская обл., ул. Институтская, 2, Россия

*E-mail: perelomov@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.03.2021 г.

После доработки 28.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Важнейшей областью экологических исследований в промышленных условиях является поиск и создание эффективных сорбентов химических загрязнителей, доступных и недорогих, не наносящих вред окружающей среде, обладающих требуемой селективностью поглощения. Модифицированные органическими веществами глинистые минералы в полной мере отвечают данным требованиям. В обзоре описаны свойства глинистых минералов и органических веществ, определяющие особенности их взаимодействий при получении органоглин. Приведены данные об эффективном использовании органоглин на основе различных глинистых минералов по отношению к широкому спектру химических загрязнителей.

Ключевые слова: органоглины, класс перспективных сорбентов, ремедиация, химически загрязненные объекты, окружающая среда.

DOI: 10.31857/S0002188121080111

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ФИЛЛОСИЛИКАТОВ

Глинистые минералы – одни из важнейших компонентов почв, контролирующих подвижность и биологическую доступность химических соединений в наземных экосистемах. Слоистая структура, большая удельная поверхность, химическая и механическая стабильность, способность многих минералов к набуханию, наличие реактивных функциональных групп, заряд поверхностей делают глинистые

минералы отличными адсорбирующими материалами [1–3]. Глины являются хорошими адсорбентами из-за существования разнообразных типов активных центров на их поверхности, среди которых Ван Ольфен [4] различал следующие:

1 – кислотные центры Бренстеда или доноры протонов, созданные взаимодействием адсорбированных или межслоевых молекул воды;

2 – кислотные центры Льюиса или акцепторы электронов, возникающие из-за дегидроксилирования;

3 – окислительные центры, образующиеся из-за присутствия некоторых катионов в октаэдри-

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0029 и гранта РФФИ № 19-34-60041.

ческих позициях или из-за адсорбированного кислорода на поверхности;

4 – восстановительные центры, образующиеся из-за присутствия некоторых катионов;

5 – поверхностные гидроксильные группы, в основном находящиеся на краях, связанные с Si, Al или другими октаэдрическими катионами. Краевые гидроксильные группы активны для различных типов взаимодействий.

Преимущества глин как адсорбентов также обусловлены тем, что это материалы естественно-го происхождения, широко распространенные, обычно нетоксичные, их легко добывать, и они относительно недороги. Например, в настоящее время ежегодно добывают >16 млн т бентонитовых глин и 44 млн т каолиновых [5]. Цена глин составляет 0.005–0.46 \$/кг, при этом цена монтмориллонита – ≈0.04–0.12 \$/кг, что в 20 раз дешевле активированного угля [6, 7].

Сорбционные свойства глин на протяжении длительного времени активно используют для иммобилизации различных загрязнителей в почвах, очистки природных и сточных вод, в промышленности. Природный монтмориллонит используют для поглощения различных загрязняющих веществ катионной природы, особенно тяжелых металлов и красителей [8]. Адсорбционная способность зависит от типа минерала и различается от металла к металлу [9]. Для смектитов ряд поглощения одновалентных катионов выглядит следующим образом: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$, для двухвалентных: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ [10]. Глины оказались эффективными материалами для дезактивации одежды, техники, строительных материалов при ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС [11]. Для этих целей применяли бентонит и палыгорскит в виде водных паст (12–15%) и суспензий (2–7%). Природные глины и цеолиты обладают высокой эффективностью в поглощении Cs^+ из радиоактивных отходов [12].

Поскольку глинистые минералы в целом заряжены отрицательно, способность поглощать анионные вещества у них невелика и составляет <5 смоль/кг для смектитов [13] и ≤2 смоль/кг для каолинов [14]. Анионный обмен обычно происходит на краях алюмосиликатных слоев и зависит от pH среды [14].

Отрицательный заряд поверхности глин обуславливает их высокое химическое сродство также к органическим катионам. Бентонит использовали для предотвращения загрязнения речных вод пестицидами паракватом и дикватом [15]. Churchman [8] показал, что некоторые бентониты

могут удалять разнообразные белки из отходов скотобоен, которые в противном случае могли бы вызвать эвтрофикацию природных водных экосистем. Широко используют бентонитовые глины для удаления белков из вина во время его производства [16]. В работе [17] выяснили, что мелкозернистые морские отложения, содержащие каолинит и монтмориллонит, способны адсорбировать сильнодействующий токсин микроцистин–LR, вырабатываемый пресноводными синезелеными водорослями.

Несмотря на то, что поверхность глинистых минералов гидрофильна, ее значительная площадь и объем мелких пор позволяют глинам адсорбировать неионогенные вещества, например, масла и жиры [18]. Было показано, что вирусы [19], простейшие [20] и бактерии [21] удаляются из воды путем добавления глины, которая действует как адсорбент и флокулянт для микроорганизмов.

МОДИФИКАЦИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

В индустриальных условиях важнейшей задачей экологических исследований является поиск и создание новых сорбционных материалов с высокой эффективностью, обладающих требуемой селективностью поглощения, доступных и недорогих. Глинистые минералы обладают уникальными свойствами, позволяющими отнести их к группе наиболее перспективных материалов для производства таких сорбентов. В качестве модификаторов глинистых минералов могут быть использованы разнообразные неорганические и органические вещества.

Модифицирование природных глин различными способами позволяет улучшить пористую структуру глины, а также изменить ее состав и свойства. Идея модификации глинистых минералов неорганическими веществами заключается во введении в структуру набухшей глины полиоксо-катионов различных металлов, которые представляют собой большие комплексы (≈1 нМ), состоящие из кластеров атомов кислорода и металлов. Соответствующий заряд способствует катионному обмену и последующему взаимодействию с отрицательно заряженным алюмосиликатным слоем. В результате возникают трехмерные галереи, способные предотвратить коллапс межслойного пространства при дегидратации. После прокаливании образуют прочные столбы (колонны, пиллары) оксидов, разделяющие плоскости силикатов. Колонны препятствуют сближению слоев, образуя устойчивую двухмерную микропористую

структуру, где межслоевое расстояние увеличено по сравнению с исходным материалом (от 0.3 до 2.0 нм). Таким образом, величину пор между слоями можно изменять путем варьирования размера катиона, его формы и концентрации [22]. Используя данный подход, получают полусинтетические микропористые сорбенты на основе слоистых силикатов с расширяющейся структурной ячейкой и основных солей алюминия, титана, хрома, ванадия и других металлов — так называемые пиллар-глины. Среди большого количества глин для интеркалирования наиболее часто используют минералы группы смектита, тем не менее, другие слоистые силикаты могут быть использованы для получения пиллар-глин [3].

Впервые пиллар-глины были получены Д. Бриндли и Р. Семпельс в 1977 г. частичным замещением катионов обменного Na^+ катионами гидроксиалюминия в межслоевом пространстве минерала группы смектита бейделлита. Прокаливание образцов привело к образованию интеркалированной глины с удельной площадью поверхности до $500 \text{ м}^2/\text{г}$ и увеличенным межpacketным расстоянием [4].

Способность глинистых минералов к модификации органическими веществами обусловлена тем, что их внешняя и внутренняя поверхность гидрофильная и полярная. Это облегчает смачивание и проникновение в межплоскостное пространство как низко-, так и высокомолекулярных органических веществ, главным образом, катионной природы, но также и других молекул, содержащих разнообразные полярные группы. Среди таких соединений — ацетон и его производные, метилметакрилат, аминокислоты, белки и другие соединения с гидроксильными и аминогруппами. Так же эффективно осуществляется интеркаляция минералов веществами, в состав которых входят сложноэфирные группы за счет их специфического взаимодействия с катионами и гидроксильными группами на поверхности силикатных пластин [22].

Идея использования интеркаляции для преобразования глинистого минерала в пористый аналог возникла в середине 1950-х гг. Barrer and MacLeod изучали адсорбцию монтмориллонитом и интеркалирование минерала различными газами и парами [24], а в статье 1955 г. описали, что замена обменных неорганических катионов в монтмориллоните катионами $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ и $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ увеличивает межслоевое расстояние и вызывает глубокие изменения в сорбции органических молекул. В работе была также продемонстрирована сорбционная селективность на основе молекулярных

диаметров поперечного сечения адсорбатов [25]. Несмотря на перспективность использования молекулярных просеивающих свойств алкиламмонийных форм смектитовых глин, в связи с практически одновременным открытием синтетических цеолитов, интерес к модифицированным смектитам был вновь проявлен только через 20 лет. Синтетические цеолиты как неорганические молекулярные сита имели площадь поверхности и объем пор, сравнимые с интеркалированными глинами, но были гораздо более термически стабильными по сравнению с алкиламмониевыми формами смектитовых глин.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНОГЛИН И ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ИХ СВОЙСТВА

Модификация глинистых минералов неорганическими и органическими веществами, при которой упорядоченные слои алюмосиликатов продолжают располагаться параллельно друг другу, разделенные колоннами из оксидов переходных металлов или органическими молекулами определенного типа, ведет к образованию интеркалированных нанокомпозитов [26]. При интеркалировании слоистых силикатов органическими веществами, которое не приводит к их эксфолированию, речь идет о получении органоглин. Органоглины — это модифицированные адсорбцией молекул органического поверхностно-активного вещества и/или иного органического вещества глинистые минералы (филлосиликаты, реже — ленточные минералы), сохраняющие структуру исходного минерала [27, 28]. Ряд исследователей называет адсорбирующими органоглинами органически-модифицированные смектиты, синтезированные путем замены неорганических противоионов короткоцепочечными компактными катионными соединениями, такими как тетраметиламмоний, тетраэтиламмоний и триметилфениламмоний [27, 29]. Органически модифицированные минералы, полученные интеркалированием длинноцепочечных ионов алкиламмония ($[\text{H}_3\text{N}]\text{R}^+$) или четвертичного аммония ($[\text{CH}_3]_3\text{NR}^+$), где R представляет собой алкильную цепь (например, гексадецил) относят к органофильным органоглинам [29]. При замене исходных межслоевых катионов на органические катионы образуется поверхность, состоящая из химически связанных органических фрагментов. При этом может сохраняться как гидрофильный характер поверхности, так и формироваться гидрофобная или амфифильная поверхность, что значительно расширяет спектр потенциальных сорбатов. В последние годы использованию орга-

ноглин для иммобилизации различных загрязнителей в почвах и грунтах, очистке природных и сточных вод уделяется большое внимание [3, 27, 30].

В данной статье обобщены известные литературные данные по использованию органоглин на основе различных филлосиликатов для актуализации интереса к ним среди исследователей и возможного более интенсивного применения этих экологических и эффективных сорбентов в практике сельского хозяйства и охраны природы.

Основными свойствами, определяющими адсорбционную эффективность органоглин, являются: наличие или отсутствие дефектов кристаллической решетки, катионный состав межпакетных плоскостей и емкость катионного обмена минерала, на основе которого она была синтезирована, а также свойства интеркалируемого органического вещества (молекулярная масса, длина и разветвленность углеродной цепи и наличие функциональных групп в молекуле) и его количество.

Если в исходном минерале имеются дефекты кристаллической решетки, такие как изгибы и разрывы октаэдрических и тетраэдрических слоев, микросбросы, образование выпуклых и вогнутых поверхностей, то нарушается плотная упаковка и соответственно, с одной стороны, это может отрицательно влиять на качество органоглин, изменяя однородность распределения слоев органического вещества [31]. С другой стороны, плоские дефекты кристаллических структур, точечные и линейные дефекты кристаллов (дислокации) во многом определяют способность исходных глинистых минералов к адсорбции ионов. Lagaly [32] указывает, что неоднородность заряда является характерным свойством 2 : 1 глинистых минералов, в частности, смектита. Он отмечает, что плотность заряда может изменяться от слоя к слою или внутри отдельных слоев, и заряды, по-видимому, более равномерно распределены в центре глинистых частиц по сравнению с краевыми участками [33]. Дефекты структуры минералов и, соответственно, неоднородность распределения зарядов ведут к локальной агрегации органических веществ на этих участках и способствуют набуханию и эксфолиированию минералов при нагрузке большими количествами интеркалируемого вещества.

Величина и распределение заряда являются характеристикой природного минерала. Например, среди трехслойных слоистых силикатов вермикулит имеет более высокий заряд на своей поверхности по сравнению со смектитом и показы-

вает более однородное и регулярное расширение при обработке органическими катионами [33].

Различные замещения катионов в слоях пакета трехслойных филлосиликатов вызывают постоянный структурный заряд около базальной плоскости. Даже идеальная структура пиррофиллита без какого-либо постоянного структурного заряда сохраняет электрическое поле вблизи базальной плоскости [34].

Наиболее заметными ионами, обнаруженными на поверхности глины, являются Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} и NO_3^- . Эти ионы могут относительно легко обмениваться с другими ионами, не влияя на структуру глинистого минерала [2]. Присутствие катионов в межпакетном пространстве не компенсирует отрицательный заряд кристаллической решетки минерала полностью, поскольку отрицательный потенциал октаэдрических слоев в значительной степени экранируется наружными тетраэдрическими слоями. Таким образом, базальные поверхности смектитов заряжены отрицательно. Помимо обменных ионов, в межслоевом пространстве всегда присутствуют молекулы связанной воды [31].

Катионный состав смектитов различен в зависимости от месторождения минерала. Образование Na- и Ca-монтмориллонитов определяется палеогеографическими условиями седиментации. В талассогенных бассейнах с солеными и рассольными водами Na–Cl состава на глинистых частицах закрепляются натрий и калий, а в континентальных пресноводных водах на них осаждаются щелочноземельные элементы – кальций и магний [35]. Двухвалентные катионы обеспечивают более сильное притяжение между пакетами по сравнению с одновалентными, в связи с чем бентонит с преобладанием в составе обменных катионов кальция (кальциевый бентонит) хуже диспергируется и обладает низкой степенью набухания (увеличивает объем в 8 раз) в отличие от натриевого бентонита (набухает в 15 раз). При этом межпакетное расстояние составляет от 1–5 нм (для Ca-монтмориллонита) до 15–20 нм (для Na-монтмориллонита) [35]. Заряд иона также влияет на кинетику ионного обмена. Как правило, скорость обмена снижается с увеличением заряда обменивающихся катионов [36].

При образовании органоглин в зависимости от свойств минерала и интеркалируемого вещества могут быть задействованы электростатические и ион-дипольные взаимодействия, водородные связи и силы Ван-дер-Ваальса [27]. Заряд базальной поверхности пакета отвечает за набухание и

сорбцию ионов по катионообменному механизму. Напротив, рН-зависимое поглощение катионов контролируется реакциями протонирования/депротонирования на краевых участках слоев.

Ориентация интеркалированных органических молекул с короткими алкильными цепями в основном определяется электростатическими взаимодействиями их полярных групп со слоями силиката, тогда как соединения с более длинной цепью взаимодействуют с поверхностью минерала при помощи Ван-дер-Ваальсовых сил. Удержание адсорбированных молекул зависит от поляризующей способности межслоевых катионов. Многовалентные катионы с их сильным электростатическим полем удерживают большее количество органических соединений, чем ионы щелочных металлов и аммония [37]. Мягкость или жесткость обменных катионов, расположенных в межпакетном пространстве, определяет тип координационного связывания алифатических и ароматических аминов. Мягкие катионы, такие как Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} и Ag^{+} и другие напрямую связывают амины, в то время как между аминами и жесткими катионами (ионами щелочных и щелочноземельных металлов) образуются водные мостики [38]. Например, пиридин напрямую координируется с ионами меди, но связан водными мостиками с межслоевыми катионами магния и кальция [39].

На эффективность адсорбции органоглинами влияет и наличие сопутствующих ионов. Например, в присутствии электролита (NaCl) как неионные (суммарно нейтральные), так и катионные органоглины демонстрируют снижение своей эффективности в поглощении ряда фармпрепаратов (за исключением катионных), в то время как в водной среде поглощение идет успешно [40].

Химическое сродство между органическим соединением и минеральной поверхностью зависит от структуры (молекулярной массы, длины цепи и т.п.) органической молекулы, функциональных групп и фрагментов, присутствующих в органической молекуле, таких как гидрофобные группы ($-C-C-C-C-$), положительно заряженные группы ($-NH_3^+$), отрицательно заряженные группы ($-COO^-$, фенолят, $-SO_3^-$), электроотрицательные группы, ($-C=O$, $-C-O-C-$, $-OH$), π -связи ($-C-C-$, ароматические кольца), конфигурации присутствующей органической молекулы, наличия и свойств водной фазы [41].

Органические вещества, имеющие одну алифатическую цепь или плоское строение молекулы, формируют в межпакетном пространстве один или два слоя, параллельные поверхности

минерала [22]. Примером могут служить плоско лежащие интеркалированные жирные кислоты [42]. Стабильная монослойная структура получается при концентрации катиона алкиламмония, близкой к емкости катионного обмена минерала, когда площадь катиона меньше площади, приходящейся на один обменный сайт [43]. При увеличении концентрации органического вещества [30] или в случае, когда площадь, занимаемая органическим катионом, превышает площадь обменного сайта [43], возможно двухслойное и трехслойное расположение алифатических цепей. На длину алифатической цепи, при которой происходит переход от монослоя к бислою, влияет также величина и равномерность распределения заряда силикатной поверхности. Если филлосиликат имеет однородный заряд, то переход происходит резко и характеризуется одинаковой длиной цепи. Однако обычно заряд между слоями изменяется, так что переходы происходят при разном количестве атомов углерода в цепи — от 6 до 13 [30, 33, 43].

Длинноцепочечные ионы алкиламмония и четвертичного аммония могут иметь псевдотрехслойное расположение, где положительные поверхностно-активные группы присоединены к силикатным слоям, в то время как алкильные цепи принимают тримолекулярное расположение с перегибами. В случае смектитов и вермикулитов с высоким зарядом межслоевые органические катионы могут принимать расположение парафинового типа под определенным углом к поверхности минерала [30, 44]. Также этому способствует наличие нескольких длинных алифатических цепей в молекуле [43]. Интеркаляция длинноцепочечных катионов алкиламмония облегчает проникновение других мономеров (и полимеров) в межслоевое пространство [43].

Ряд линейных неионных полимеров может проникать в межслоевое пространство только когда глинистый минерал диспергирован в водных или органических растворителях полимеров. Некоторые типы макромолекул, имеющих техническое значение, интеркалируются из водных растворов. Многие полимеры интеркалируются в более вытянутой и плоской конформациях и находятся в прочном контакте с одним или двумя слоями силиката. Разворачивание полилизина и полиглутаминовой кислоты во время интеркаляции в монтмориллонит описано Gougeon et al. [45]. Причиной предпочтения цепочек перед петлями является Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между сегментами полимера и поверхностными атомами кислорода. В отличие от адсорбции полимера на внешней поверхности, в

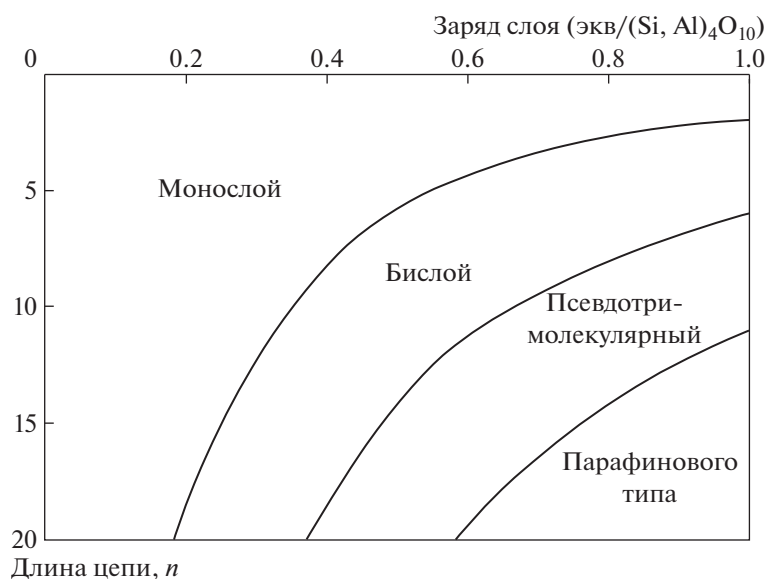


Рис 1. Влияние заряда слоя и длины алкильной цепи на расположение алкиламмониевых ионов в межпакетном пространстве [46].

межслойной адсорбции активнее участвуют молекулы с меньшей молекулярной массой [43]. Общая зависимость пространственного расположения органических молекул в ходе интеркаляции от заряда минерала и длины углеродной цепи показаны на рис. 1 [46].

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНОГЛИН НА ОСНОВЕ СПОСОБНОСТИ К РАСШИРЕНИЮ СТРУКТУРЫ ИСПОЛЬЗОВАННОГО МИНЕРАЛА И ЕГО ЗАРЯДА

Поскольку сорбционные свойства органоглин в значительной степени определяются видом и свойствами филлосиликатов, использованных для их синтеза, то классификация органоглин может строиться на глинистом минерале, лежащем в ее основе.

Основная классификация глинистых филлосиликатов построена на соотношении кремнекислородных тетраэдров и алюмогидроксильных октаэдров в их пакетах и силе связи между ними, определяемой слоевым зарядом. Две эти структурные особенности филлосиликатов в значительной степени определяют удельную площадь поверхности минералов и емкость катионного обмена. Кроме того, интерес представляет заряд структурных ячеек минералов. По данным признакам различают следующие группы слоистых силикатов (табл. 1) [47].

Следует отметить, что 70% всех глин месторождений имеют сложный состав, состоящий од-

новременно из нескольких филлосиликатов с преобладанием одного или нескольких минералов [48].

Органоглины на основе двухслойных минералов. Из-за неспособности к набуханию минералов группы каолинита их использование в качестве матрицы для синтеза органоглин ограничено. Диапазон катионообменной способности каолинита составляет от 1 до 10 мг-экв/100 г при небольшой площади удельной поверхности (7–30 м²/г) [49]. Среди глинистых минералов группы 1 : 1 только минералы подгруппы каолинита взаимодействуют с различными органическими молекулами, серпентины неактивны [30]. Прививаемые вещества можно отнести к 3-м группам: 1 — вещества, формирующие водородные связи (гидразин, мочевины, формамид), 2 — вещества с высоким дипольным моментом (диметилсульфоксид, пиридин-N-оксид), 3 — калиевые, рубидиевые, цезиевые и аммониевые соли короткоцепочечных жирных кислот (ацетаты, пропионаты, бутираты и изовалераты). Механизм их взаимодействия с каолинитом не ясен [30]. Тем не менее, широкая распространенность и дешевизна каолинитовых глин являются причиной их использования для синтеза органоглин. Синтез органоглин происходит с помощью мягких химических обработок, в частности, путем присоединения в ходе плавления алкиламмониевых ионных жидкостей. Соли алкиламмония с короткой алкильной цепью прививаются непосредственно в ходе плавления при 180°C в атмосфере азота, когда происходит заме-

Таблица 1. Классификация глинистых минералов на основе соотношения кремнекислородных тетраэдров и алюмогидроксильных октаэдров и заряда поверхности слоя [47]

Структура минерала	Заряд слоя	Группа	Подгруппа	Примеры минералов
1 : 1	0	Каолинит–серпентин	Каолинит	Каолинит, диккит, накрит
			Серпентин	Хризотил, лизардит, амезит
2 : 1	0	Тальк–пирофиллит	Тальк	Тальк
			Пирофиллит	Пирофиллит
	0.2–0.6	Смектит	Монтмоиллонит	Монтмориллонит, бейделлит, нонтронит
			Сапонит	Сапонит, лапонит, гекторит
	0.6–0.9	Вермикулит	Диоктаэдрический	Диоктаэдрический вермикулит
			Триоктаэдрический	Триоктаэдрический вермикулит
	1	Слюда	Диоктаэдрический	Мусковит, иллит, глауконит, парегонит
			Триоктаэдрический	Флогопит, биотит, лепидолит
	2	Хрупкая слюда	Диоктаэдрический	Маргарит
			Триоктаэдрический	Клинтонит, анандит
2 : 1 : 1	Вариабельный	Хлорит	Диоктаэдрический	Донбассит
			Триоктаэдрический	Клинохлор, шамозит, нимит
			Ди, триоктаэдрический	Куксит, сюдоит
Ленточные силикаты	0.1	Пальгорскит–сепиолит	Диоктаэдрический	Непутит
			Пальгорскит	Пальгорскит
			Сепиолит	Сепиолит

шение *in situ* диметилсульфоксида (ДМСО), предварительно присоединенного к каолиниту. Для более длинных алкильных цепей прививку проводят в 2 этапа. На первом этапе соответствующий аминспирт присоединяется к каолиниту путем вытеснения ДМСО. Второй этап заключается в кватернизации привитого материала путем реакции с йодметаном или йодэтаном [50]. Модифицированный метоксигруппой каолинит был использован в качестве носителя для поглощения гербицида 3-амино-1,2,4-триазола, известного как амитрол. Метокси-модификацию каолинита проводили путем добавления метанола к каолиниту, предварительно обработанному ДМСО. Поглощение амитрола органоглиной в 2 раза превосходило его поглощение каолинитом [51].

В другом минерале подгруппы каолинита – галлуазите водородные связи между соседними пакетами слабее, и он способен к межпакетному

поглощению веществ. Для него также характерно образование трубчатых агрегатов, вызванное несоответствием октаэдрического и тетраэдрического слоев.

Образец органоглины, полученный путем ковалентного связывания галлуазита с гиперретикулированной циклодекстриновой сеткой, был исследован в качестве потенциального носителя для полифенольных соединений [52]. Органоглину на основе галлуазита использовали для адсорбции анионных загрязнителей из сточных вод [53]. Исследована адсорбция фенола, 2-,3-,4-хлорфенола, 2-,4-дихлорфенола и 2-,4-,6-трихлорфенола на галлуазитных нанотрубках, модифицированных гексадецилтриметиламмонийбромидом [54]. Theng [43] отмечает перспективность использования для синтеза глино-полимерных комплексов галлуазита, частицы которого могут иметь плоскую, сфероидальную или мелкую трубчатую (решетчатую) морфологию.

Органоглины на основе трехслойных минералов. Тальк и пиррофиллит относятся к слоистым минералам, которые имеют слоистое строение кристаллической решетки, что обуславливает их свойство расщепляться на тонкие листочки. Степень упругости этих листочков для разных минералов не одинакова, что связано с их химическим составом, находящим свое отражение в деталях строения кристаллических решеток. Заряды внутри сеток в структуре талька и пиррофиллита почти полностью компенсированы, поэтому их пакеты связаны между собой очень слабыми остаточными Ван-дер-Ваальсовыми силами. Этим объясняются очень низкая твердость талька и пиррофиллита, их необычайно легкая расщепляемость на эластичные пластинки и отсутствие упругости в последних. Вследствие данных свойств эти минералы практически не используются для синтеза органоглин. Тем не менее, имеются данные о взаимодействиях филлосиликатов этой группы с различными органическими веществами. Так была исследована адсорбция тальком 2-х модельных ароматических углеводородов – бензола и толуола – из воды. И бензол, и толуол дали линейные изотермы. Наклон изотермы для толуола был круче, чем для бензола, что указывало на то, что толуол имеет большее сродство к тальку [55]. Реологические свойства суспензии пиррофиллит–вода различны в присутствии 3-х поверхностно-активных веществ анионной, катионной и неионной природы. Вязкость сильно зависит от типов поверхностно-активного вещества, адсорбированного на поверхности глины, и поверхностного потенциала после адсорбции. Величина базального рефлекса d_{001} пиррофиллитовой глины не изменялась после адсорбции поверхностно-активных веществ, что указывало на то, что они не интеркалируются в межпакетное пространство [56]. Примером использования пиррофиллитовой глины является исследование, в котором поверхность минерала была модифицирована путем обработки 3-(2-аминоэтиламино) пропил-метилдиметоксисиланом для последующего поглощения ионов Pb^{2+} из водных растворов. По данным авторов, модифицированный пиррофиллит адсорбировал примерно 93% ионов Pb^{2+} при исходной концентрации элемента 20 мг/л, тогда как природный пиррофиллит при тех же условиях адсорбировал только 35% металла [57].

Глинистые минералы группы смектита (монтмориллонит, бентонит, бейделлит, нонтронит, соксит, сапонит), отличающиеся незначительной силой ионной связи между пакетами, сильно диспергируются и обладают свойством внутрикристаллического набухания. Все минералы

монтмориллонитовой группы имеют низкую величину заряда (0.2–0.6 ед. на элементарную ячейку) за счет невысокой степени изоморфного замещения ионов в тетраэдрических или октаэдрических позициях, что приводит к слабому электростатическому взаимодействию между отрицательно заряженными пакетами и межпакетными катионами. Внешняя удельная поверхность смектитовых глин достигает 40–70 м²/г, общая удельная поверхность – 450–850 м²/г [58, 59], пористость – ≈ 0.006 –0.010 см³/г [60]. Емкость катионного обмена, определенная общепринятыми методами, для смектитов из разных месторождений составляет 65–135 ммоль-экв/100 г [61].

Трехслойные филлосиликаты с расширяющейся структурной ячейкой (группа смектита) являются основными минералами для синтеза органоглин, причем монтмориллонит, сапонит и гекторит являются наиболее часто используемыми для этого филлосиликатами [43, 62].

Органоглины на основе бентонита используют как адсорбенты нефти и нефтепродуктов [63, 64], фенола и его производных [65, 66], бензойной кислоты и гидрохинона [67], нафталина и фенантрена [68, 69], пестицидов симазина [70], метилпаратиона и тетрафторвинфоса [71], атразина, бутахлора, карбендазима, карбофурана, имидаклоприда, изопротурона, пендиметалина, метилтиофаната и тиаметоксама [72], фармацевтических препаратов амоксициллина, норфлоксацина, сульфаметоксазола, метопролола, карбамазепина и триметоприма [73], диклофенака [74, 75], промышленных красителей [76].

Вермикулиты имеют более высокий заряд, чем минералы группы монтмориллонита (табл. 1) и также относятся к набухающим минералам. Однако они не обладают способностью к неограниченному набуханию и количество воды в межпакетном пространстве ограничено 4-мя молекулами на элементарную ячейку. Величина емкости катионного обмена вермикулитов в 1.5–2.0 раза больше таковой монтмориллонитов, а площадь удельной поверхности может достигать 800 м²/г [77]. Вермикулиты обладают высокой селективностью поглощения и способностью к необратимому поглощению в межпакетных пространствах крупных, слабо гидратированных катионов [78].

Сравнение сорбционных свойств органоглин на основе вермикулита и монтмориллонита, модифицированных поверхностно-активным веществом Гемини (дихлоридом 2,2'-бис (додецилдиметиламмоний)-этилового эфира) по отношению к конго красному показало, что при установлении равновесия адсорбция достигает 298 и 154 мг/кг

соответственно. Адсорбционная способность этих органоглин зависела от их гидрофобности. Термодинамические параметры показали, что процессы поглощенного красителя изученными органоглинами были эндотермическими и самопроизвольными [79]. Органо-вермикулиты, модифицированные гексадецилтриметиламмонием и бензилдиметилгексадециламмонием при концентрациях поверхностно-активных веществ, равных 0.5, 1.0 и 2.0 катионообменной емкости, были использованы для поглощения анионных форм As(III) и As(V). Увеличение концентрации ПАВ сопровождалось изменением морфологии зерен минерала, частичной гидрофобизацией поверхности, ухудшением текстурных параметров и увеличением межслоевого пространства. Было замечено, что изученные органоглины адсорбировали As(V) в большей степени по сравнению с As(III). Наибольшее поглощение солей мышьяка происходило при максимальном количестве модификаторов [80].

Адсорбционные свойства монтмориллонита и вермикулита, модифицированных гексадецилпиридинием, гексадецилтриметиламмонием и бензэтонием, по отношению к Cr(VI) были исследованы при pH 3.0–9.0 [81]. Структура межслоевого пространства у органо-вермикулитов была парафиновой, а у органо-монтмориллонитов – псевдотримолекулярной. В результате обработки органическими катионами поверхностный заряд глины изменился с отрицательного на положительный; на него сильно влияли удельная поверхность, заряд слоя и величина pH. В зависимости от вида органического катиона органо-вермикулиты и органо-бентониты показали сопоставимую адсорбционную способность по отношению к Cr(VI). Для всех органоглин адсорбированное количество Cr(VI) уменьшалось с увеличением pH. Влияние конкурирующих анионов Cl^- , NO_3^- и SO_4^{2-} на адсорбцию Cr(VI) оказалось небольшим. Для органо-вермикулитов большая часть центров адсорбции анионов располагалась в межслоевом пространстве.

Возможность интеркалирования у слюд и, в меньшей степени, у гидрослюдов ограничена из-за высокого заряда (1 – у слюд, 0.8 – у гидрослюдов), локализованного в тетраэдрическом слое, т.е. в непосредственной близости от межпакетного катиона, который определяет прочное электростатическое взаимодействие пакетов и препятствует значительному расширению межпакетного пространства. Экспериментальная емкость катионного обмена этих минералов находится в диапазоне 20–50 ммоль-экв/100 г минерала [36, 82]. За-

ряд хрупких слюд (клинтонов) еще более высокий, и они имеют более выраженный основной характер. При замене двухвалентных межслоевых катионов емкость катионного обмена у клинтонов будет в 2 раза больше, чем у настоящей слюды, однако такая замена практически невозможна из-за очень прочной электростатической связи [83]. Кинетика катионного обмена в слюдах является медленной, поскольку в данных минералах широко представлены частично разрушенные участки межслоевого пространства (особенно в выветренных формах), через которые катионы диффундируют с трудом [36]. Наличие данных участков (клиновидных зон) и их расположение влияют на селективность катионного обмена. Крупные гидратированные неорганические катионы, такие как Ca^{2+} и Mg^{2+} , и органические катионы не могут попасть в эти зоны, особенно если они располагаются не на краю межпакетного пространства, а внутри [36].

При интеркаливании мусковита солями аммония было отмечено, что изменения объема элементарной ячейки минерала пренебрежимо малы при обмене межслоевого K^+ на ион NH_4^+ , в то же время наблюдали их расширение на 4% при обмене K^+ на метиламмоний CH_3NH_3^+ [84].

В связи с трудностью прямого интеркалирования слюд были предложены более сложные методы их модификации. Ранее различные группы исследователей [85, 86] использовали Li и катионы щелочноземельных металлов (Ba, Ca и Mg) для первой стадии ионообменной обработки мусковита с целью изменения его структуры. Однако эффективный метод для облегчения последующей интеркаляции органическими веществами был предложен только в 2005 г. Zhao et al. [87]. Он предполагает обработку мусковита расплавленным нитратом лития при 350°C в течение 12 ч. При этом удельная поверхность мусковита увеличилась с 3.5 до 170 м²/г. Реакция с нитратами некоторых других щелочных металлов не приводила к заметному увеличению удельной поверхности.

Weng-Lip et al. [88] провели интеркалирование мусковита катионами бромид цетилтриметиламмония с помощью двухступенчатого метода, который включал вначале сплавление минерала с нитратом лития при 300°C, а на втором этапе – взаимодействие с раствором органического вещества в автоклаве при 180°C. Методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье было показано, что катионы цетилтриметиламмония диффундируют в прослойки алюмосиликата и образуют прочную электростатическую связь с поверхностью глины. Кроме того, интеркалированные це-

пи органического катиона равномерно распределены и образуют парафиноподобные структуры в мусковитовой глине.

Гидрослюды отличаются от слюд большим содержанием легко удаляющейся связанной воды и меньшим содержанием катионов, образующих связи между слоями. Поэтому органоглины на их основе распространены более широко. Было изучено поглощение неионных органических соединений (бензола, толуола, этилбензола, пропилбензола, бутилбензола, трет-бутилбензола, нафталина и бифенила) органоглинами на основе ряда филлосиликатов, в том числе иллита, интеркалированного гексадецилтриметиламмонием [89]. В работе [90] исследовали сорбцию пестицида параквата иллитом, бентонитом и сепиолитом, а также органоглинами на их основе. Для иллита отмечены наибольшие показатели максимальной адсорбции параквата среди рассматриваемых минералов. Однако при его модификации хлоридом нониламмония максимальная адсорбция параквата увеличилась не более чем на 10%, а при модификация хлоридом додециламмония – даже уменьшилась. Рассмотрена сорбция иллитом, модифицированным гексадецилтриметиламмонием, 1,2-дихлорбензола, 1,3-дихлорбензола и 1,4-дихлорбензола [91]. Глауконит, модифицированный стеариновой кислотой, использовали как адсорбент для поглощения нефти и нефтепродуктов [92].

Возможность использования четырехслойных минералов для синтеза органоглин. Хлориты относятся к четырехслойным слоистым силикатам и обозначаются индексом 2 : 1 : 1. В их кристаллической решетке трехслойные пакеты 2 : 1 чередуются с еще одним добавочным октаэдрическим слоем, состав которого всегда отличается от состава основного октаэдрического слоя. Благодаря присутствию добавочного октаэдрического слоя между трехслойными пакетами, невыветрелые минералы группы хлоритов не имеют химически активной внутренней поверхности и не способны к межпакетной сорбции вещества. Хлориты имеют низкие величины ЕКО. Удельная поверхность их также невелика и имеет показатели 26–45 м²/г [93].

Информация о синтезе органоглин из хлоритов практически отсутствует. Однако косвенные данные свидетельствуют о том, что данный процесс потенциально возможен. Исследовали адсорбцию растворимых внутриклеточных компонентов 4-х видов фитопланктона *Phaeocystis globosa*, *Gymnodinium sanguineum*, *Scrippsiella trochoidea* и *Ditylum brightwellii* на 3-х минералах: монтмориллоните, каолините и хлорите, при этом хлорит показал высокую сорбционную эффективность [94]. Хлорит и иллит эффективно адсорбировали

макролидный антибиотик азитромицин и хинолоновый антибиотик левофлоксацин [95]. Катионное ПАВ – бромид цетилтриметиламмония было использовано для успешного синтеза органофильного материала на основе образца глины, состоящего из смектита (26%), хлорита (20%), иллита (17%) и каолинита (14%) [96].

Органоглины на основе ленточных силикатов. В основе строения кристаллической решетки минералов группы палыгорскита и сепиолита лежат вытянутые трехслойные структуры, в которых между 2-мя лентами тетраэдров, обращенных вершинами навстречу друг другу, находится лента октаэдров. Сепиолит отличается от палыгорскита несколько большей шириной лент. Отдельные ленты соединяются друг с другом также через общие вершины рядов тетраэдров, занимающих в лентах краевые позиции. При этом в структуре образуются полосы-каналы, вытянутые параллельно лентам, и формируется внутренняя поверхность [93]. Емкости катионного обмена сепиолита – 20–30 ммоль-экв/100 г [97], а волокнистая структура глины не набухает при добавлении воды или органических растворителей. Палыгорскит и сепиолит представляют собой длинные волокна длиной в несколько микрометров и шириной 10–30 нм с каналами, идущими параллельно длине волокна [43]. Недавно была опубликована краткая обзорная работа по сепиолит-органическим нанокомпозитам [97].

Органоглина на основе австралийского палыгорскита, модифицированного катионными ПАВ – октадецилтриметиламмонийбромидом и диоктадецилдиметиламмонийбромидом в различных дозах, была использована для адсорбции гербицида из группы синтетических ауксинов – 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Молекулы поверхностно-активного вещества прикреплялись к поверхности стержневидных кристаллов минерала и, таким образом, ослабляли взаимодействия между монокристаллами [98]. Органоглины на основе смектита и аттапульгита были использованы для связывания эндотоксинов и показали высокую эффективность в водном растворе [99]. Палыгорскит, модифицированный четвертичной аммониевой солью, использовали для удаления масла из эмульсий [100].

ДРУГИЕ ВОЗМОЖНЫЕ КЛАССИФИКАЦИИ ОРГАНОГЛИН

Ряд исследователей [27] выделяет группы органоглин на основе заряда использованных для модификации органических веществ (катионной, цвиттер-ионной и неионной природы). Предпо-

лагается, что интеркалирование катионных поверхностно-активных веществ посредством ионного обмена с неорганическими катионами внутри межслоевого пространства ведет к изменению заряда поверхностей минерала с отрицательного на положительный и изменению их гидрофильных свойств на гидрофобные. В зависимости от длины алкильных цепей катионных ПАВ органоглины можно разделить на 2 основные группы. Для ПАВ с короткой алкильной цепью интеркаляция ограничивается одним слоем и количеством, близким к емкости катионного обмена, увеличивая межслоевое пространство до ограниченной величины. При этом изотерма адсорбции удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра [101]. Это т.н. адсорбирующие органоглины, которые демонстрируют хорошо локализованные специфические участки адсорбции с введением органических катионов. Для ПАВ с длинной алкильной цепью адсорбция может превышать величину ЕКО, когда дополнительные органические катионы могут интеркалироваться за счет гидрофобного взаимодействия между алкильными цепями [27]. Цвиттерионные поверхностно-активные вещества (такие как 3-(N,N-диметилдодециламмоний)пропансульфонат) во всех диапазонах pH демонстрируют как положительно (алкиламмониевые фрагменты), так и отрицательно (сульфонатные фрагменты) заряженные группы. При концентрациях меньше ЕКО минерала эти ПАВ интеркалируются посредством ионного обмена как катионы и, вероятно, за счет ион-дипольного взаимодействия. При концентрациях, превышающих ЕКО, агрегаты ПАВ самоорганизуются за счет гидрофобного (между алкильными цепями) и электростатического (между противоположно заряженными функциональными группами) взаимодействий, расширяя межслоевое пространство на большое расстояние [102, 103]. Многие неионные поверхностно-активные вещества (не обладающие зарядом во всем диапазоне pH) обладают такими свойствами как хорошая биоразлагаемость, термическая и химическая стабильность, а также низкая токсичность или, по крайней мере, гораздо меньшая по сравнению с катионными аналогами [104]. Среди органических модификаторов неионной природы можно отметить полиоксиэтилен, полиэтиленгликоль, ряд полиоксиэтиленалкиловых эфиров и других подобных амфифильных соединений. Их взаимодействия с глинами определяют, по-видимому, главным образом ион-дипольные взаимодействия. При этом при адсорбции подобных соединений в структуре глинистого минерала сохраняются неорганические

обменные катионы, что расширяет область использования синтезированных гидрофильно-гидрофобных органоглин [104]. Более логичным является описание гидрофильно-гидрофобных свойств и характера заряда не модификаторов, а самих органоглин. В связи с этим можно выделить гидрофильные и гидрофобные органоглины, а среди первых — катионные, анионные и цвиттер-ионные органоглины.

В качестве модификаторов в структуру органоглин могут быть включены как синтетические, так и природные органические соединения. В работе [105] показаны наиболее часто используемые для синтеза органоглин органические вещества и их структура. В качестве природных модификаторов были использованы аминокислоты (например, аргинин, лизин) [106], витамины (тиамин) [107], хитозан [108, 109], гумусовые вещества [110, 111].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, органоглины на основе различных глинистых минералов и органических модификаторов являются перспективными сорбентами для широкого спектра химических загрязнителей окружающей среды. Знание особенностей химических и физико-химических взаимодействий между глинистым минералом и органическим веществом, влияния свойств исходных компонентов на свойства конечного адсорбента, оптимальных условий синтеза позволяет получить органоглины с заданными свойствами. Сырьем для получения органоглин могут служить не только слоистые силикаты группы смектита, но и слоистые минералы других групп и ленточные минералы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Churchman G.J., Gates W.P., Theng B.K.G., Yuan G. Chapter 11.1. Clays and clay minerals for pollution control // Handbook of Clay Science. Amsterdam: Elsevier, 2013. P. 625–675.
2. Srinivasan R. Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water // Adv. Material. Sci. Engin. 2011. V. 2011. Art. ID 872531. 17 p.
3. Sarkar B., Rusmin R., Ugochukwu U.C., Mukhopadhyay R., Manjaiah K.M. Modified clay minerals for environmental applications // Modified clay and zeolite nanocomposite materials: environmental and pharmaceutical applications / Eds. Mercurio M., Sarkar B., Langelila A. Elsevier, 2019. P. 113–127.
4. Van Olphen H. An introduction to clay colloid chemistry, 2nd ed. N.Y., London, Sydney, Toronto: John Wiley & Sons, 1977. 318 p.

5. United States Geological Survey. National Minerals Information Center. Clays Statistics and Information. Annual Publications. Mineral Commodity Summaries. 2021.
<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-clays.pdf>
6. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals // *Water Res.* 1999. V. 33. № 11. P. 2469–2479.
7. Babel S., Kurniawan T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review // *J. Hazard. Mater.* 2003. V. 97. № 1–3. P. 219–243.
8. Churchman G.J. The role of clays in the restoration of perturbed ecosystems // *Soil mineral-organic matter-microorganism interactions and ecosystem health. Development in soil science 28A* / Eds. Violante A., Huang P.M., Bollag J.-M., Gianfreda L. Amsterdam: Elsevier, 2002. P. 333–350.
9. Переломов Л.В., Чилачава К.Б., Швыкин А.Ю., Атрощенко Ю.М. Влияние органических веществ гумуса на поглощение тяжелых металлов глинистыми минералами // *Агрохимия*. 2017. № 2. С. 99–107.
10. Ugochukwu U.C. Characteristics of clay minerals relevant to bioremediation of environmental contaminated systems // *Modified clay and zeolite nanocomposite materials*. Elsevier, 2019. P. 219–242.
11. Крети́нин А.А. Оптимизация параметров экранирующего слоя в приповерхностных хранилищах радиоактивных отходов: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МГТУ, 2004. 129 с.
12. Yildiz B., Erten H.N., Kış M. The sorption behavior of Cs⁺ ion on clay minerals and zeolite in radioactive waste management: sorption kinetics and thermodynamics // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2011. V. 288(2). P. 475–483.
13. Borchardt G. Smectites // *Minerals in soil environments*. 2nd ed. / Eds. Dixon J.B., Weed S.B. SSSA Book Series. № 1. 1989. P. 675–727.
14. Dixon J.B. Kaolin and serpentine group minerals // Там же. P. 467–525.
15. Stansfield R.A. The diquat incident at Woodkirk, Yorkshire // *Europ. Water Sewage*. 1986. V. 90. P. 450–451.
16. Pocock K.F., Salazar F.N., Waters E.J. The effect of bentonite fining at different stages of white winemaking on protein stability // *Austral. J. Grape Wine Res.* 2011. V. 17 (2). P. 280–284.
17. Morris R.J., Williams D.E., Luu H.A., Holmes C.F.B., Andersen R.J., Calvert S.E. The adsorption of microcystin-LR by natural clay particles // *Toxicon*. 2000. V. 38. P. 303–308.
18. Dehmani Y., Ed-Dra A., Zennouhi O., Bouymajane A., Rhazi Filali F., Nassiri L., Abouarnadasse S. Chemical characterization and adsorption of oil mill wastewater on Moroccan clay in order to be used in the agricultural field // *Heliyon*. 2020. V. 6 (1). e03164.
19. Syngouna V.I., Chrysikopoulos C.V. Interaction between viruses and clays in static and dynamic batch systems // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44(12). P. 4539–4544.
20. Bradford S.A., Morales V.L., Zhang W., Harvey R.W., Packman A.I., Mohanram A., Welty C. Transport and fate of microbial pathogens in agricultural settings // *Critic. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 43(8). P. 775–893.
21. Fomina M., Skorochod I. Microbial interaction with clay minerals and its environmental and biotechnological implications // *Minerals*. 2020. V. 10(10). P. 861.
22. Герасин В.А., Антупов Е.М., Карбушев В.В. Куличихин В.Г., Карпачева Г.П., Тальрозе Р.В., Кудрявцев Я.В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструктивных материалов к высокотехнологичным применениям // *Усп. химии*. 2013. Т. 82. № 4. С. 303–332.
23. Brindley G., Sempels R. Preparation and properties of some hydroxy-aluminium beidellites // *Clay Minerals*. 1977. V. 12 (3). P. 229–237.
24. Barrer R.M., MacLeod D. M. Intercalation and sorption by montmorillonite // *Transact. Faraday Soc.* 1954. V. 50. P. 980–989.
25. Barrer R.M., MacLeod D.M. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetraalkyl ammonium montmorillonites // *Transact. Faraday Soc.* 1955. V. 51. P. 1290–1300.
26. Bardziński P.J. On the impact of intermolecular interactions between the quaternary ammonium ions on interlayer spacing of quat-intercalated montmorillonite: A molecular mechanics and ab-initio study // *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 95. P. 323–339.
27. Guégan R. Organoclay applications and limits in the environment // *Comptes Rendus Chimie*. 2018. V. 22 (2–3). P. 132–141.
28. Mukhopadhyay R., Bhaduri D., Sarkar B., Rusmin R., Hou D., Khanam R., ... Ok Y.S. Clay-polymer nanocomposites: Progress and challenges for use in sustainable water treatment // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 383. № 121125.
29. Brixie J.M., Boyd S.A. Treatment of contaminated soils with organoclays to reduce leachable pentachlorophenol // *J. Environ. Qual.* 1994. V. 23(6). P. 1283–1290.
30. Lagaly G., Ogawa M., Dékány I. Clay mineral-organic interactions // *Handbook of clay science. Developments in clay science*. V. 5 / Eds. Bergaya F., Lagaly G. Elsevier, 2013. P. 435–505.
31. Наседкин В.В., Демиденко К.В., Боева Н.М., Белоусов П.Е., Васильев А.Л. Органоглины. Производство и основные направления использования // *Актуал. инновац. исслед-я: наука и практика*. 2012. № 3. 19 с.
32. Lagaly G. Layer charge determination by alkylammonium ions // *Clay minerals society workshop lectures*. V. 6. Layer charge characteristics of 2 : 1 silicate clay minerals / Ed. Mermut A.R. Boulder: The Clay Minerals Society, Colorado, 1994. P. 1–46.
33. Lee S.Y., Kim S.J. Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites // *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*. 2002. V. 211 (1). P. 19–26.
34. Churakov S.V. Ab initio study of edge sites reactivity on pyrophyllite // *Inter. Meet. “Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement”*. France, Tours, 2005. P. 219–220.
35. Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. Ионообменная концепция в генетической гидрогеохимии. Уфа: Гилем, Башкир. энциклопедия, 2013. 356 с.

36. Sparks D.L. Environmental soil chemistry. Elsevier, 2003. 352 p.
37. Brindley G.W. Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and vermiculites // Clay Miner. 1966. V. 6. P. 237–259.
38. Cloos P., Laura R.D., Badot C. Adsorption of ethylene diamine on montmorillonite saturated with different cations-V: ammonium- and triethylammonium-montmorillonite: ion exchange, protonation and hydrogen-bonding // Clays Clay Miner. 1975. V. 23. P. 417–423.
39. Farmer V.C., Mortland M.M. An infrared study of the coordination of pyridine and water to exchangeable cations in montmorillonite and saponite // J. Chem. Soc. A. 1966. P. 344–351.
40. Guégan R., De Oliveira T., Le Gleuher J., Sugahara Y. Tuning down the environmental interests of organoclays for emerging pollutants: Pharmaceuticals in presence of electrolytes // Chemosphere. 2019. V. 239. № 124730.
41. Kowalska M., Güler H., Cocke D.L. Interactions of clay minerals with organic pollutants // Sci. Total Environ. 1994. V. 141 (1–3) P. 223–240.
42. Brindley G.W., Moll W.F. Complexes of natural and synthetic Ca-montmorillonites with fatty acids // Amer. Mineral. 1965. V. 50. P. 1355–1370.
43. Theng B.K.G. Polymer-clay nanocomposites // Developments in clay science. V. 4 / Ed. Theng B.K.G. Elsevier, 2012. P. 201–241.
44. He H., Ma Y., Zhu J., Yuan P., Qing Y. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration // Appl. Clay Sci. 2010. V. 48. P. 67–72.
45. Gougeon R.D., Souillard M., Reinholdt M., Miehe-Brendle J., Chezeau J.M., Le Dred R., Marchal R., Jeandet P. Polypeptide adsorption on a synthetic montmorillonite: a combined solid-state NMR spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis and N₂ adsorption study // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. P. 1366–1372.
46. Lagaly G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds // Solid State Ion. 1986. V. 22. P. 43–51.
47. Wang A., Wang W. Introduction // Nanomaterials from clay minerals. 1st ed. A new approach to green functional materials / Eds. Wang A., Wang W. Elsevier, 2019. P. 1–20.
48. Rahromostaqim M., Sahimi M. Molecular dynamics study of the effect of layer charge and interlayer cations on swelling of mixed-layer chlorite-montmorillonite clays // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 4. P. 2553–2561.
49. Kumar A., Lingfa P. Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD // Materials Today: Proceedings. 2020. V. 22. P. 737–732.
50. Letaief S., Detellier C. Functionalization of the interlayer surfaces of kaolinite by alkylammonium groups from ionic liquids // Clays Clay Miner. 2009. V. 57. P. 638–648.
51. Tan D., Yuan P., Annabi-Bergaya F. Methoxy-modified kaolinite as a novel carrier for high-capacity loading and controlled-release of the herbicide amitrole // Sci. Rep. 2015. V. 5. № 8870.
52. Massaro M., Riela S. Organo-clay nanomaterials based on halloysite and cyclodextrin as carriers for polyphenolic compounds // J. Funct. Biomater. 2018. V. 9 (4). 61 p.
53. Xi Y., Mallavarapu M., Naidu R. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption // Appl. Clay Sci. 2010. P. 92–96.
54. Słomkiewicz P., Szczepanik B., Czaplicka M. Adsorption of phenol and chlorophenols by HDTMA modified halloysite nanotubes // Materials. 2020. V. 13 (15). № 3309.
55. Hashizume H. Adsorption of aromatic compounds in water by talc // Clay Sci. 2009. V. 14. P. 61–64.
56. Desai H., Biswal N.R., Paria S. Rheological behavior of pyrophyllite-water slurry in the presence of anionic, cationic, and nonionic surfactants // Industr. Engin. Chem. Res. 2010. V. 49 (11). P. 5400–5406.
57. Erdemoğlu M., Erdemoğlu S., Sayilkan F., Akarsu M., Şener Ş., Sayilkan H. Organo-functional modified pyrophyllite: preparation, characterisation and Pb(II) ion adsorption property // Appl. Clay Sci. 2004. V. 27. P. 41–52.
58. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микро-структура глинистых пород / Под ред. Сергеева Е.М. М.: Недра, 1989. 211 с.
59. Покидько Б.В., Буканова Е.Ф., Тютюрский И.А., Ильина М.Б. Влияние ионов кальция на адсорбцию ионных и неионных ПАВ на бентоните // Вестн. МИТХТ. 2009. Т. 4. № 1. С. 77–83.
60. Fetter G., Bosch P. Microwave effect on clay pillaring // Pillared Clays and Related Catalysts / Eds. Gil A., Korili S.A., Trujillano R., Vicente M.A. N.Y., Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2010. P. 1–21.
61. Ammann L., Bergaya F., Lagaly G. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited // Clay Minerals. 2005. V. 40. P. 441–453.
62. Ray S.S. Introduction to environmentally friendly polymer nanocomposites // Environmentally Friendly Polymer Nanocomposites, Types, Processing and Properties. 1st ed. Woodhead Publishing, 2013. P. 3–24.
63. Mohamed A.I.A., Hussein I.A., Sultan A.S., Al-Muntasheri G.A. Use of organoclay as a stabilizer for water-in-oil emulsions under high-temperature high-salinity conditions // J. Petrol. Sci. Engin. 2018. V. 160. P. 302–312.
64. Moazed H., Viraraghavan T. Removal of oil from water by bentonite organoclay // Practic. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manag. 2005. V. 9(2). P. 130–134.
65. Nafees M., Waseem A. Organoclays as sorbent material for phenolic compounds: a review // CLEAN – Soil, Air, Water. 2014. V. 42 (11). P. 1500–1508.
66. Li Z., Yao M., Lin J., Yang B., Zhang X., Lei L. Pentachlorophenol sorption in the cetyltrimethylammonium bromide/bentonite one-step process in single and multiple solute systems // J. Chem. Engin. Data. 2013. V. 58. P. 2610–2615.
67. Yildiz N., Gonulsen R., Koyuncu H., Calimli A. Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites // Colloid. Surfac. A: Physicochem. Engin. Aspects. 2005. V. 260. P. 87–94.

68. *Changchaivong S., Khaodhiar S.* Adsorption of naphthalene and phenanthrene on dodecylpyridinium-modified bentonite // *Appl. Clay Sci.* 2009. V. 43. P. 317–321.
69. *Xu L., Zhang M., Zhu L.* Adsorption-desorption behavior of naphthalene onto CDMBA modified bentonite: Contribution of the π - π interaction // *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 100. V. 29–34.
70. *Cruz-Guzman M., Cells R., Hermosin M.C., Cornejo J.* Adsorption of the herbicide simazine by montmorillonite modified with natural organic cations // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38. P. 180–186.
71. *El-Nahal Y., Undabeytia T., Polubesova T., Mishael Y.G., Nir S., Rubin B.* Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation // *Appl. Clay Sci.* 2001. V. 18 (5–6). P. 309–326.
72. *Narayanan N., Gajbhiye V.T., Gupta S., Manjaiah K.M.* Novel biopolymer-nano-organoclay composites for the decontamination of pesticides from water // *Pestic. Res. J.* 2016. V. 28. P. 25–34.
73. *Guégan R., De Oliveira T., Le Gleuher J., Sugahara Y.* Tuning down the environmental interests of organo-clays for emerging pollutants: Pharmaceuticals in presence of electrolytes // *Chemosphere.* 2019. V. 239. 124730. 10 p.
74. *De Oliveira T., Guégan R., Thiebault T., Milbeau C.L., Muller F., Teixeira V., Giovanela M., Boussafir M.* Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions // *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 323(Pt A). P. 558–566.
75. *França D.B., Trigueiro P., Silva Filho E.C., Fonseca M.G., Jaber M.* Monitoring diclofenac adsorption by organophilic alkylpyridinium bentonites // *Chemosphere.* 2020. V. 242. № 125109.
76. *Huang P., Kazlauciunas A., Menzel R., Lin L.* Determining the mechanism and efficiency of industrial dye adsorption through facile structural control of organo-montmorillonite adsorbents // *ACS Appl. Mater. Interfac.* 2017. V. 9 (31). P. 26383–26391.
77. *Huggett J.M.* Clay minerals. Reference module in Earth systems and environmental sciences. Elsevier, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09519-1>
78. *Трофимов С.Я., Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И.* Минеральные компоненты почв. Тула: Гриф и К, 2007. 104 с.
79. *Ding F., Gao M., Shen T., Zeng H., Xiang Y.* Comparative study of organo-vermiculite, organo-montmorillonite and organo-silica nanosheets functionalized by an ether-spacer-containing Gemini surfactant: Congo red adsorption and wettability // *Chem. Engin. J.* 2018. V. 349. P. 388–396.
80. *Tuchowska M., Wołowicz M., Solińska A., Kościelniak A., Bajda T.* Organo-modified vermiculite: preparation, characterization, and sorption of arsenic compounds // *Minerals.* 2019. V. 9 (8). № 483.
81. *Dultz S., An J.-H., Riebe B.* Organic cation exchanged montmorillonite and vermiculite as adsorbents for Cr(VI): Effect of layer charge on adsorption properties // *Appl. Clay Sci.* 2012. V. 67–68. P. 125–133.
82. *Osman M.A., Suter U.W.* Determination of the cation-exchange capacity of muscovite mica // *J. Colloid Interface Sci.* 2000. V. 224 (1). P. 112–115.
83. *Ravella R.* Swelling mica-type clays of variable charge: synthesis, characterization and ion exchange studies. A PhD Thesis in soil science. The Pennsylvania State University, 2006. 163 p.
84. *Yu C.J., Choe S.H., Jang Y.M., Jang G.H., Pae Y.H.* First-principles study of organically modified muscovite mica with ammonium (NH_4^+) or methylammonium (CH_3NH_3^+) ion // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 10806–10818.
85. *Bracke G., Satir M., Krauss P.* The Cryptand [222] for exchanging cations of micas // *Clays Clay Miner.* 1995. V. 43. P. 732–737.
86. *Shimizu K., Hasegawa K., Nakamuro Y., Kodama T., Komarneni S.* Alkaline earth cation exchange with novel Na-3-mica: kinetics and thermodynamic selectivities // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14 (6). P. 1031–1035.
87. *Zhao L.Y., Wang X.K., Wu N.Z. et al.* Cleaving of muscovite powder by molten lithium nitrate // *Colloid. Polym. Sci.* 2005. V. 283. P. 699–702.
88. *Weng-Lip L., Salleh N.M., Rahman N.A.* Enhanced intercalation of organo-muscovite prepared via hydrothermal reaction at low temperature // *Bull. Mater. Sci.* 2019. V. 42. № 242. 11 p.
89. *Jaynes W.F., Boyd S.A.* Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1991. V. 55 (1). P. 43–48.
90. *Seki Y., Yurdakoç K.* Paraquat adsorption onto clays and organoclays from aqueous solution // *J. Colloid Interface Science* 2005. V. 287 (1). P. 1–5.
91. *Sheng G., Boyd S.A.* Polarity effect on dichlorobenzene sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays // *Clays Clay Miner.* 2000. V. 48. P. 43–50.
92. *Peregudov Y.S., Mejri R., Gorbunova E.M., Nifaliev S.I.* Glauconite-based sorbents for skimming oil and oil products // *Kondensirovannye Sredy I Mezhfaznye Granitsy (Condensed Matter and Interphases).* 2020. V. 22 (2). P. 257–265.
93. *Скрябина О.А.* Минералогический состав почв и почвообразующих пород. Пермь: Пермская ГСХА, 2010. 120 с.
94. *Satterberg J., Arnarson T.S., Lessard E.J., Keil R.G.* Sorption of organic matter from four phytoplankton species to montmorillonite, chlorite and kaolinite in seawater // *Marine Chem.* 2003. V. 81 (1–2). P. 11–18.
95. *Hanamoto S., Ogawa F.* Predicting the sorption of azithromycin and levofloxacin to sediments from mineral and organic components // *Environ. Pollut.* 2019. V. 255. № 113180.
96. *Acikyildiz M., Gurses A., Yolcu H.H.* Synthesis of super hydrophobic clay by solution intercalation method from aqueous dispersions // *Proceed. of the 4th Inter. Congr. APMAS2014, 2014, Fethiye, Turkey. Acta Phys. Polonica A.* 2015. V. 127. №. 4. P. 1156–1160.
97. *Zaini N.A.M., Ismail H., Rusli A.* Short review on sepiolite-filled polymer nanocomposites // *Polymer-Plastic. Technol. Engin.* 2017. V. 56 (15). P. 1665–1679.

98. Xi Y., Mallavarapu M., Naidu R. Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite // *Appl. Clay Sci.* 2010. V. 49 (3). P. 255–261.
99. Schaumberger S., Ladinig A., Reisinger N., Ritzmann M., Schatzmayr G. Evaluation of the endotoxin binding efficiency of clay minerals using the *Limulus ameobocyte* lysate test: an *in vitro* study // *AMB Express*. 2014. V. 4 (1). № 1. 9 p.
100. Silva V.C., Batista T.S., Ramos I.B.M., Barros T.R.B., de Sousa B.V. Organophilization process and characterization of palygorskite clay (attapulgit) // *Mater. Sci. Forum*. 2016. V. 881. P. 218–223.
101. Alther G. Using organoclays to enhance carbon filtration // *Waste Manag.* 2002. V. 22 (5). P. 507–513.
102. Zhu R., Zhao J., Ge F., Zhu L., Zhu J., Tao Q., He H. Restricting layer collapse enhances the adsorption capacity of reduced-charge organoclays // *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 88–89. P. 73–77.
103. Zhu J., Qing Y., Wang T., Zhu R., Wei J., Tao Q., He H. Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified montmorillonites // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 360 (2). P. 386–392.
104. Guégan R., Veron E., Le Forestier L., Ogawa M., Cadars S. Structure and dynamics of nonionic surfactant aggregates in layered materials // *Langmuir*. 2017. V. 33 (38). P. 9759–9771.
105. Zhu R., Zhou Q., Zhu J., Xi Y., He H. Organo-clays as sorbents of hydrophobic organic contaminants: sorptive characteristics and approaches to enhancing sorption capacity // *Clays Clay Miner.* 2015. V. 63 (3). P. 199–221.
106. Shokri E., Yegani R., Pourabbas B., Ghofrani B. Evaluation of modified montmorillonite with di-cationic surfactants as efficient and environmentally friendly adsorbents for arsenic removal from contaminated water // *Water Sci. Technol. Water Supply*. 2018. V. 18 (2). P. 460–472.
107. Ben Moshe S., Rytwo G. Thiamine-based organoclay for phenol removal from water // *Appl. Clay Sci.* 2018. V. 155. P. 50–56.
108. El-Dib F.I., Tawfik F.M., Eshaq G., Hefni H.H.H., El-Metwally A.E. Remediation of distilleries wastewater using chitosan immobilized bentonite and bentonite based organoclays // *Inter. J. Biol. Macromol.* 2016. V. 86. P. 750–755.
109. Kahraman H.T. Development of an adsorbent via chitosan nano-organoclay assembly to remove hexavalent chromium from wastewater // *Inter. J. Biol. Macromol.* 2017. V. 94. P. 202–209.
110. Osman M.A., Kishk F.M., Moussa A.A., Gaber H.M. Sorption and desorption of atrazine on natural bentonite and organically modified bentonite // *Alexandria Sci. Exchange J.* 2017. V. 38. P. 271–283.
111. Jemeljanova M., Ozola R., Klavins M. Physical-chemical properties and possible applications of clay minerals and humic acid composite materials // *Agron. Res.* 2019. V. 17 (S1). P. 1023–1032.

Organoclins – a New Class of Perspective Sorbents for Chemically Contaminated Environmental Objects Remediation

L. V. Perelomov^{a, #}, Yu. M. Atroshchenko^a, T. M. Minkina^b, I. V. Perelomova^c,
T. V. Bauer^d, and D. L. Pinsky^e

^a Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University
prosp. Lenina 125, Tula 300026, Russia

^b Academy of Biology and Biotechnology, Southern Federal University
prosp. Stachki 194/1, Rostov-on-Don 344090, Russia

^c Tula State University
prosp. Lenina 92, Tula 300026, Russia

^d Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences
Chekhova ul. 41, Rostov-on-Don 344006, Russia

^e “Pushchino Scientific Center for Biological Research—Institute of Physical,
Chemical and Biological Problems of Soil Science of the RAS
Institutskaya ul. 2, Moscow region, Pushchino 142290, Russia

[#]E-mail: perelomov@rambler.ru

The most important area of environmental research in industrial conditions is the search for and creation of effective chemical pollutant sorbents that are affordable and inexpensive, do not harm the environment, and have the required selectivity of absorption. Clay minerals modified with organic substances fully meet these requirements. The review describes the properties of clay minerals and organic substances that determine the features of their interactions in the production of organoglin. Data on the effective use of organoglin based on various clay minerals in relation to a wide range of chemical pollutants are presented.

Key words: organoclins, class of promising sorbents, remediation, chemically contaminated objects, environment.