

ISSN 0002-1881

Номер 11

Ноябрь 2024



АГРОХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 11, 2024

Пути повышения эффективности использования карбамида

А. А. Завалин, Л. А. Свиридова

3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СТАТЬИ Удобрения

Влияние возрастающих доз азотных удобрений на продуктивность полевых культур и калийный режим дерново-подзолистой почвы

М. Т. Васбиеева

12

Влияние удобрения, предшественника и срока посева на продуктивность яровой пшеницы в трехпольных севооборотах

О. В. Волынина, А. Н. Притчин

19

Влияние длительного применения минеральных удобрений и последействия извести на продуктивность агроценозов европейского Севера

Н. Т. Чеботарев, О. В. Броварова, А. М. Турлакова

26

Пестициды

Чувствительность возбудителя карликовой ржавчины ячменя (*Puccinia hordei* G.H. Otth.) к фунгицидам – производным триазолов и стробилуринов

М. С. Гвоздева, А. В. Данилова, О. А. Кудинова, В. Д. Руденко, Г. В. Волкова

32

Моделирование механизмов блокирования ферментов, разрушающих пиретроиды, веществами-синергистами из группы бензодиоксоланов

*П. П. Муковоз, Р. И. Александров, В. Л. Семенов, С. А. Пешков, А. Н. Сизенцов,
Л. Р. Валиуллин, В. П. Муковоз, Ю. И. Мешков*

39

Агроэкология

Влияние умеренного и сильного натрий-хлоридного засоления на рост и фотосинтетический аппарат растений ячменя и пшеницы

К. Б. Таскина, Н. М. Казнина, А. Ф. Титов

47

ОБЗОРЫ

Медь в почве агроэкосистем виноградников: современный взгляд на проблему

И. В. Андреева, В. В. Габечая

56

Управление микробным блоком биогеохимического круговорота хлорорганических пестицидов в агроэкосистемах. Сообщение 2. Биоремедиация экосистем, загрязненных ХОП

В. Н. Башкин, Р. А. Галиулина

81

Contents

No. 11, 2024

Ways to Increase the Effectiveness of Using Urea

A. A. Zavalin, L. A. Sviridova

3

EXPERIMENTAL ARTICLES

Fertilizers

Influence of Increasing Doses of Nitrogen Fertilizers on the Productivity of Field Crops and the Potassium Regime of Sod-Podzolic Soil

M. T. Vasbieva

12

Influence of the Predecessor, Sowing Period and Fertilizer in Wheat Productivity in Three-Field Crop Rotations

O. V. Volynkina, A. N. Pritchin

19

Impact of Long-Term Use of Mineral Fertilizers and After-effects of Lime on the Productivity of Agroecosystems in the European North

N. T. Chebotarev, O. V. Brovarova, A. M. Turlakova

26

Pesticides

Sensitivity of the Pathogen of Barley Brown Rust (*Puccinia hordei* G.H. Otth.) to Fungicides – Derivatives of Triazoles and Strobilurins

M. S. Gvozdeva, A. V. Danilova, O. A. Kudinova, V. D. Rudenko, G. V. Volkova

32

Modeling of Mechanisms for Blocking Pyrethroid-Destroying Enzymes with Synergistic Substances from the Benzodioxolane Group

P. P. Mukovoz, R. I. Alexandrov, V. L. Semenov, S. A. Peshkov, A. N. Sizentsov, L. R. Valiullin, V. P. Mukovoz, Yu. I. Meshkov

39

Agroecology

Comparative Study of the Effect of Moderate and Strong Sodium Chloride Salinization on Growth and Photosynthetic Apparatus of Cultivated Cereals

K. B. Taskina, N. M. Kaznina, A. F. Titov

47

REVIEWS

Copper in the Soil of Agroecosystems of Vineyards: a Modern View of the Problem

I. V. Andreeva, V. V. Gabechaya

56

Control of the Microbial Block of the Biogeochemical Cycle of Organochlorine Pesticides in Agroecosystems. Message 2. Bioremediation of Ecosystems Contaminated with OCPs

V. N. Bashkin, R. A. Galiulina

81

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАРБАМИДА[§]

© 2024 г. А. А. Завалин^{1,*}, Л. А. Свиридова¹

¹Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии

им. Д.Н. Прянишникова

127434 Москва, ул. Прянишникова, 31а, Россия

*E-mail: zavalin.52@mail.ru

Использование пролонгированных азотных удобрений позволяет сократить дозы на 20–30% и расходы на их применение. Применение пролонгированных форм азотных удобрений улучшает качество растительной продукции, снижая в ней содержание нитратов. Используются различные модификации карбамида: удобрения пролонгированного действия за счет слабой растворимости гранул, капсулированные удобрения, удобрения, модифицированные ингибиторами уреазы и нитрификации, удобрения с контролируемым высвобождением элементов питания, биомодифицированные удобрения, удобрения на матрице. Применение таких удобрений обеспечивает повышение коэффициента использования растениями азота удобрения, снижает его газообразные потери, увеличивает урожайность сельскохозяйственных культур. Кроме того, использование модифицированных форм карбамида снижает негативное воздействие на окружающую среду. Выделение газообразных форм азота при применении капсулированного карбамида с ингибиторами уреазы и нитрификации проходит в 2 раза медленнее. Эффективность использования модифицированного ингибиторами карбамида, по данным вегетационных и полевых опытов на яровой пшенице, выражалась в прибавке урожайности зерна на 9–12%, коэффициент использования азота удобрений (КИ) был больше на 16–27%. Прибавка урожайности зерна озимой пшеницы может составлять 5–21%, коэффициент использования азота (КИ) может быть на 5–18% больше. Урожайность кукурузы может быть больше на 6–17%, КИ азота растением – увеличиться на 17–20%. Прибавка урожайности риса при использовании карбамида с ингибиторами нитрификации или уреазы варьирует от 3 до 23, листового салата – 11, картофеля – 10–11%.

Ключевые слова: карбамид, модифицированный карбамид, урожайность и качество продукции, коэффициент использования азота (КИ), потери азота удобрений.

DOI: 10.31857/S0002188124110017, **EDN:** AINV TU

ВВЕДЕНИЕ

Одна из важных задач современного земледелия заключается в рациональном природопользовании, улучшении экологической обстановки и обеспечении продовольственной безопасности. В этой связи актуальным является разработка и применение нового поколения удобрений, позволяющих повысить эффективность их использования и уменьшить нагрузку на биосферу [1]. По данным международной ассоциации производителей минеральных удобрений (International Fertilizer Association (IFA)), прогнозируют ежегодный рост спроса на минеральные удобрения. Ведущая роль на мировом рынке агрохимикатов принадлежит азотным удобрениям. К 2027 финансовому году потребление N-удобрений достигнет 115 млн т, что на 9.4 млн т, или на 9%, больше, чем в 2022 г.

Потребление Р-удобрений достигнет 50.2 млн т, что на 6 млн т, или на 14%, больше, чем в 2022 г., потребление калийных удобрений – 40.6 млн т, что на 5.1 млн т, или на 14%, больше, чем в 2022 г. [2, 3].

По данным [4], производство продовольствия в мире без использования минеральных удобрений составило бы только половину от нынешнего объема. В Российской Федерации в 2023 г. производство всех видов минеральных удобрений достигло 26 млн т действующего вещества, это на 10.3% больше, чем в предыдущем году, при этом выпуск N-удобрений составил 12.5 млн т, или на 5.2%, больше 2022 г., в физическом весе это достигло 28 млн т, что больше предыдущего года на 6% [5]. Несмотря на высокий объем производства азотных удобрений проблема баланса азота в земледелии остается не решенной, поскольку потери азота из удобрений вследствие денитрификации, улетучивания аммиака при поверхностном внесении амидных удобрений

[§] Работа выполнена за счет гранта РНФ № 24-16-00068.

без заделки, вымывания нитратной формы азота из корнеобитаемого слоя почвы вследствие нитрификации варьируют в широком интервале и могут достигать 50% и более от внесенной дозы, в свою очередь коэффициент использования растениями азота минеральных удобрений (КИ), как правило, не превышает 50–60% [6]. В этой связи повышение эффективности использованием растениями применяемых азотных удобрений – проблема, которая существовала десятилетиями и остается актуальной в настоящее время [7–9]. В нашей стране в ассортименте минеральных удобрений основную долю занимает аммиачная селитра (39%), 2-е место принадлежит карбамиду (5%) [10].

Цель работы – анализ результатов полевых, микрополевых и вегетационных опытов по повышению использования растениями азота карбамида (мочевины).

Исходной базой работы послужили результаты полевых, микрополевых и вегетационных опытов по оценке эффективности применения карбамида, опубликованные в отечественных и зарубежных источниках. В процессе исследования использовали метод сравнения и экспертную оценку.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАРБАМИДА

Повышение эффективности использования карбамида может быть решено различными путями, направленными на сокращение возможных непроизводительных потерь азота и воздействия на окружающую среду, что наиболее актуально при применении азотных удобрений, в первую очередь карбамида, азот которого помимо иммобилизации подвержен денитрификации, улетучиванию NH_3 и вымыванию азота в форме NO_3^- [11].

Карбамид (46% N) в настоящее время является основным видом азотных удобрений, используемых во всем мире, на его долю приходится 73.4% всех применений азотных удобрений в мире [12–14]. При применении в качестве удобрения азот карбамида становится доступным для растений только благодаря активности фермента уреазы [15]. Уреаза – широко распространенный экзофермент, выделяемый многими бактериями и растениями, который катализирует гидролиз мочевины с образованием аммиака и двуокиси углерода. Аммиак, скорее всего, улетучивается в атмосферу, если он не вступит в реакцию с водой с образованием аммония (NH_4^+). Аммоний является доступным для растений источником азота, аммиак – нет. Далее происходит окисление аммиака до нитрита (промежуточная реакция) и в конце – до нитрата. В ходе этих процессов потери внесенного азота могут составлять в зависимости от почвенных условий и климата до 20–60% в виде NH_3 , 2–4% – в форме N_2O , 20–40% – в виде NO и до 60% – в виде

NO_3^- . Ионы NH_4^+ и NO_3^- являются основными формами поглощения растениями азота и основными показателями для оценки способности почвы обеспечивать растения азотом [16, 17].

В опытах с применением меченых атомов ^{15}N было показано, что зерновые культуры усваивают всего 30% азота минеральных удобрений, до 50% внесенного азота закрепляется в почве и ≈30% теряется в форме аммиака. Внесение карбамида приводит к подщелачиванию верхнего слоя почвы в результате накопления аммония, увлажнение удобренной почвы подкисляет ее в результате накопления нитратов в процессе нитрификации азота карбамида [18–20].

При поверхностном использовании обычного карбамида основные газообразные потери азота происходят в первую неделю после внесения, затем выделение аммиака значительно снижается, т. к. большая часть азота переходит в нитратную форму в результате нитрификации. Через 2–3 нед выделение NH_3 из почвы прекращается совсем. Максимальные потери азота удобрений в форме NH_3 наблюдаются при поверхностном внесении карбамида и на глубину до 5 см, а при глубокой заделке на глубину до 20 см потери газообразного азота практически исключаются [18, 19]. Это происходит в результате снижения интенсивности микробиологических процессов и поглощения газов большим слоем почвы. Потери NH_3 из карбамида при 75% полной влагоемкости (ПВ) снижаются в 1.5 раза. При рН 8.0 почвенной среды потери азота в форме NH_3 достигают 60%. При температуре воздуха 7°C потери аммиака из карбамида бывают <5%, при 28–32°C выделение NH_3 из почвы увеличивается [21, 22].

По состоянию на сегодняшний день, практически под все сельскохозяйственные культуры практикуют дробное внесение минеральных удобрений (основное, пред- и припосевное, подкормки). Такая практика способствует равномерному поступлению питательных веществ на протяжении всего онтогенеза и снижает антропогенную нагрузку на окружающую среду, однако возрастают затраты на применение удобрений. Неиспользованный растениями азот может оказывать негативное воздействие на окружающую среду. В частности, избыток азота, вносимого в почву, выбрасывается в атмосферу в виде парниковых газов – закиси азота (N_2O) и аммиака (NH_3), вызывая загрязнение воздуха, а потери в результате выщелачивания нитратов приводят к загрязнению подземных вод и эвтрофикации [16, 23, 24].

Использование пролонгированных азотных удобрений позволяет сократить дозы на 20–30% и расходы на их применение. Внесение пролонгированных форм азотных удобрений улучшает качество растительной продукции, снижая в ней содержание нитратов [25].

Предложены различные “добавки” для совместного применения с карбамидом, чтобы уменьшить потери азота. Многие из таких продуктов предназначены для ингибиования одного или нескольких биохимических процессов в почве. Различные рецептуры и комбинация этих продуктов нацелены на уменьшение выщелачивания NO_3^- и потери NH_3 при улетучивании [26].

Пути (приемы) повышения эффективности N-удобрений можно разделить по механизму их действия: удобрения пролонгированного действия за счет слабой растворимости (мочевинно-формальдегидное удобрение, изобутилдендимочевина, кротонилидендимочевина) [27, 28], капсулированные удобрения, содержащие оболочку, которая покрывает гранулу удобрения и является барьером при взаимодействии с почвенным раствором [29–31], удобрения, модифицированные ингибиторами уреазы и нитрификации [17, 32, 33], удобрения с контролируемым высвобождением элементов питания [34, 35], биомодифицированные удобрения (содержат “биокапсулу” – бактериальный препарат в виде сухого порошка, нанесенный на гранулы минерального удобрения) [36–38], удобрения на матрице, состоящей из коры древесных растений, сапропеля, лигнина, струвита, монтмориллонита и др. (матрица постепенно разлагается, высвобождая элементы питания удобрения) [39–41].

Удобрения пролонгированного действия за счет слабой растворимости. Эти удобрения могут оказывать положительное влияние (последействие) в последующие годы. В карбамидно-формальдегидном удобрении (**КФУ**) осуществляется оптимизированное соотношение “быстрорастворимого” и “медленно-растворимого” азота для различных групп сельскохозяйственных культур по продолжительности их роста (с коротким, средним и продолжительным периодом вегетации). Пролонгированное КФУ наряду с другими основными промышленными азотными удобрениями (аммиачной селитрой и карбамидом) оказывает положительное воздействие на жизнедеятельность почвенных микроорганизмов, и поэтому деградация углеводородов в загрязненной почве значительно больше [28]. Скорость растворения гранул пролонгированного удобрения (**КМУ**) с использованием каустического магнезита (MgO) меньше в 10–50 раз по сравнению с карбамидом. Прочность гранул КМУ больше в 2–3 раза, что существенно уменьшает пылеобразование и слеживаемость удобрения [42]. Показано, что КФУ положительно влияло на прирост диаметра стволика сеянцев ели европейской, сосны обыкновенной, лиственницы сибирской [43].

Капсулированные удобрения. Это медленнодействующие удобрения, имеют ряд преимуществ перед обычными формами. При их использовании уменьшаются потери питательных элементов в период

между внесением и усвоением их растениями, повышается коэффициент их использования растениями, улучшается качество продукции, снижаются трудозатраты. Гранулированные удобрения содержат оболочки, которые состоят из минеральных солей (фосфатов, силикатов и др.), элементарной серы, соединений кальция и магния, органических полимеров (полиуретана, полиэтилена, фенолформальдегидных смол, полисахаридов и др.). Капсулирование ограничивает контакт удобрения с почвой и микроорганизмами, уменьшая потери азота за счет биологических и химических процессов и вымывания, способствуют снижению эмиссии N_2O на 31–35% и потери аммиака на 15–78%, тем самым усиливая потребление азота растениями на 12–70% [44–47].

Удобрения с покрытием гранул обеспечивают прибавку урожайности сельскохозяйственных культур на уровне 8–35% [48, 49]. Например, урожайность картофеля на 20.7% была выше при применении капсулированного карбамида. В клубнях содержание нитратного азота снижалось на 27.5%, содержание крахмала увеличивалось на 10.8% [50]. Капсулированный карбамид с покрытием гранул монокальцийфосфатом обеспечивает высокий урожай зерна яровой пшеницы и улучшает показатели качества семенного материала, позволяет более равномерно обеспечивать растения пшеницы азотом и повысить коэффициент его использования растениями из карбамида [31]. Капсулирование гранул карбамида силикатом кальция увеличивает механическую прочность гранул на 34.6 г/гранулу, уменьшает их растворимость в 3–4 раза [30].

Получены пролонгированные азотно-магниевые удобрения путем “цементирования” промышленных быстрорастворимых азотных удобрений (карбамида, аммиачной селитры) гидроксосолями магния (“цементом Сореля”). Прочность гранул азотно-магниевых удобрений значительно больше, а скорость растворения меньше в 10–50 раз. Удобрения существенно увеличивают урожай зерна яровой пшеницы, ячменя и зеленой массы суданской травы на 5–49% [27].

Удобрения, модифицированные ингибиторами уреазы и нитрификации. Использование удобрений, содержащих ингибиторы, снижает потери азота в результате ингибиования уреазой гидролиза мочевины до NH_3 и CO_2 , а ингибиторы нитрификации подавляют активность нитрифицирующих бактерий и снижают концентрацию нитратного азота в почве [51]. В качестве ингибиторов уреазы используют различные соединения: N-(*n*-butyl) thiophosphoric triamide (**NBPT**), N-(*n*-propyl) thiophosphoric triamide (**NPPT**), N-phenylphosphoric triamides (**2-NPT**), Hydroquinone (**HQ**), Phenyl phosphorodiamidate (**PPD/PPDA**), Thiosulphate ammonium (**TA**) замещенные фосфороди-и-триамиидаты (**RO-PO(NH)**), алкилбензилдиметиламмония хлорид (**ABDMAC**),

дидецилдиметиламмония хлорид (**DDDMAC**), гумат натрия, парааминофенол (**PAR**), другие органические вещества. Для ингибиции нитрификации используют следующие вещества: dicyandiamide (**DCD**), 3,4-dimethylpyrazole phosphate (**DMPP**), 2-chloro-6-(trichloromethyl) pyridine (**Nitrapyrin**), 4,6-dichloro-2-trichloromethylpyridine (**DCTCMP**), Ammonium-thiosulphate (**ATS**), 1H-1,2,4-triazole, 3-methylpyrazole (**3-MP**), 2-amino-4-chloro-6-methyl-pyrimidine (**AM**). В дополнение могут добавлять также сульфат меди (**II**) – фунгицид или борную кислоту – активатор роста растений [52–56].

Введение ингибитора уреазы в традиционное удобрение карбамида обеспечивает выровненный доступ минеральных форм азота для растений в почве в течение вегетации, позволяет сократить кратность применения, что исключает проведение дополнительных подкормок. Процесс поглощения азота карбамида в виде молекул становится пролонгированным, при припосевном внесении карбамида снижается неблагоприятное действие избытка выделяющегося аммиака на проростки, особенно при внесении высоких доз удобрений [17, 57, 58]. Действие ингибитора нитрификации DMPP (3,4-диметилпиразол фосфат) может длиться до 12 нед после внесения удобрения в зависимости от почвенных и климатических условий [17]. Использование ингибитора уреазы NBPT (*N*-(*n*-бутил) тиофосфортиамида) с карбамидом сокращает суммарные потери аммонийного азота, замедляет скорость аммонификации, а первые 7 сут совсем блокирует процесс [33]. При использовании капсулированного карбамида, покрытого фосфатным порошком, выделение газообразных форм азота (>80% от внесенного) продолжается до 28 сут, а при добавлении ингибиторов уреазы и нитрификации – 56 сут. Активность уреазы почвы снижается после добавления в состав азотных удобрений ингибиторов уреазы и нитрификации (гидрохинона и динциандамида (**HQ** и **DCD**)). Пиковое улетучивание NH₃ задерживается, а суммарное его улетучивание снижается. Полевые эксперименты с озимой пшеницей показали, что добавление гидрохинона и динциандамида ингибирует превращение почвенного NH₄⁺ в NO₃⁻ на ранней стадии и снижает риск вымывания NO₃⁻ [59, 60].

Использование карбамида с ингибитором уреазы позволяет снизить газообразные потери аммиака с 19–22% от внесенной дозы азота до 5–6% [45, 47, 61, 62]. Снижение эмиссии закиси азота при применении азотных удобрений, модифицированных ингибиторами нитрификации, может составлять 11–96% [46, 63–65]. Применение ингибиторов нитрификации увеличивает вынос азота растениями на 11–44% и обеспечивает прибавку урожайности овощных культур 6–48% относительно обычной формы азотного удобрения [45, 61, 62, 66–68]. Применение капсулированного и капсулированного

с ингибитором уреазы карбамида снижает в листьях салата содержание нитратного азота на 120 и 138% по сравнению с обычным карбамидом [69].

Эффективность использования модифицированного ингибиторами карбамида, по данным вегетационных и полевых опытов на яровой пшенице, выражена в прибавке урожайности зерна на 9–12%, коэффициент использования азота удобрений (КИ азота) на 16–27% был больше [29, 70]. Прибавка урожайности зерна озимой пшеницы может составлять 5–21%, КИ азота при этом на 5–18% больше [57, 71]. Урожайность кукурузы была больше на 6–17%, КИ азота растением – больше на 17–20% [17, 32]. Прибавка урожайности риса при использовании карбамида с ингибиторами нитрификации или уреазы варьировалась от 3 до 23% [17, 33, 71], листового салата – 11% [69], картофеля – 10–11% [50, 68]. По данным [68], ранние и среднеранние сорта картофеля с вегетацией 85–95 сут практически не реагировали на применение карбамида с ингибитором уреазы. Однако увеличивалась урожайность среднеспелых и среднепоздних сортов с периодом активной вегетации 105–115 сут на низкоплодородной почве на 4.1–4.4 т/га (на 9.6–11.1%), на высокоплодородной почве – на 2.5–2.8 т/га (на 5.5–6.5%) по сравнению с традиционной формой удобрения.

Применение биохимических ингибиторов признано целесообразной мерой для повышения эффективности использования растениями азота удобрений, уменьшения загрязнения окружающей среды соединениями азота, достижения благоприятной его циркуляции в экосистемах, снижения нитратного загрязнения продукции. Эти удобрения считаются самыми эффективными из доступных для фермеров на сегодняшний день [17, 60, 72].

Удобрения с контролируемым высвобождением элементов питания. В конце XX века в литературе появились результаты оценки эффективности применения 2-х групп удобрений пролонгированного действия: с замедленным высвобождением азота и с контролируемым высвобождением. Первые относятся к удобрениям, в которых скорость превращения питательных веществ в доступную форму находится под влиянием естественных неконтролируемых факторов [11]. В удобрениях с замедленным высвобождением (**SRF**) более длительный период доступности питательных веществ достигается за счет гидролиза, биодеградации или ограничения растворимости, которые не доступны в традиционных формах азотных удобрений. Скорость высвобождения нельзя контролировать, поскольку она зависит от почвенных и климатических факторов. В удобрениях с контролируемым высвобождением (**CRF**) питательные вещества становятся доступными в заявленном количестве в заявленное время при заданной концентрации

питательных веществ в удобрении. Высвобождение зависит от материала покрытия: органической смолы, полимерного покрытия [73].

Использование удобрений с контролируемым высвобождением имеет несколько преимуществ: сокращается потеря питательных веществ, уменьшается вероятность токсического воздействия на растения, сокращается количество внесений и, следовательно, снижаются затраты на использование удобрений. В то же время следует учитывать недостатки этих удобрений: более высокую стоимость, специфические эффекты покрытий из различных типов гранул. Применение капсулированных удобрений с контролируемым высвобождением, где в качестве покрытия используют синтетические, трудно разлагаемые полимеры, могут приводить к накоплению частиц пластика в почве. Интенсивность накопления может достигать 50 кг/га/год [25]. Перспективы использования удобрений контролируемого действия основаны на экономическом анализе и разработке новых химических рецептур, которые помогут минимизировать производственные затраты и негативное воздействие на окружающую среду.

Применение удобрений контролируемого действия под сельскохозяйственные культуры – пшеницу, перец, томат, лук, клубнику, дыню, рис, киви, бананы, цитрусовые – показали их высокую агрономическую эффективность [74].

Продолжительность действия удобрений CRF с покрытием из синтетических полимеров достигает 17–18 мес. Использование азотных, комплексных и калийных CRF-удобрений снижает потери N, CaO, MgO, водорастворимого гумуса из удобрений и почвы на 21–35%, уменьшает накопление в растениях вредных веществ (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) и тем самым ограничивает загрязнение водных источников [35, 41, 59].

Испытывают супергидрофобные удобрения с контролируемым высвобождением, покрытые биополимерами с кремнийорганическими, нанокремнеземными модификациями и биополиуретаном на основе сжженной пшеничной соломы [75].

Биоминеральные удобрения. Комплексное применение азотных удобрений и биопрепараторов для инокуляции семян небобовых культур повышает коэффициент использования (КИ) растениями азота удобрений на 5–10% [21]. Применение биоминеральных удобрений стимулирует всхожесть семян, корнеобразование и регулирует микробоценоз корневой системы, тем самым увеличивая их потенциальную продуктивность. По сравнению с традиционной формой удобрений установлена большая эффективность биоминеральных удобрений на озимой пшенице [76].

Удобрения на матрице. Биокомпозитные удобрения получены нанесением карбамида на пористые подложки из коры и луба березы. Скорость адсорбции

карбамида пористыми подложками из водного раствора больше, чем скорость десорбции из биокомпозитного удобрения в почвенный раствор. Биокомпозитные удобрения на основе карбамида проявляют повышенные ростостимулирующие свойства на растениях крестоцветных и обладают пролонгированным действием [39]. Разрабатывают покрытия на основе суперабсорбентных и биоразлагаемых материалов, которые синтезируют из доступного промышленного сырья и используют в составе медленнодействующих удобрений [77, 75]. Удобрения на матрице содержат >40% сорбента и характеризуются низкой концентрацией в них действующих веществ [29].

Использование новых модифицированных форм азотных удобрений, в том числе и карбамида, неразрывно связано с экономической целесообразностью. Цена на удобрения с ингибиторами уреазы/нитрификации в 1.3–1.6 раза выше цены на стандартные удобрения, на удобрения с контролируемым высвобождением – в 4–6 раз и на капсулированные – в 8–12 раз [25].

По данным [78], окупаемость затрат при применении карбамида (N90) с ингибитором почти в 2 раза больше, чем применение обычного карбамида с дозой азота в 1.5 раза больше (N135). Пролонгированное действие карбамида позволяет повысить эффективность удобрений без увеличения дозы азота. Затраты на капсулированный карбамид и с ингибитором уреазы (гидрохиноном) почти одинаковые. Урожайность при применении удобрения с ингибитором больше, чем с капсулированным карбамидом, поэтому стоимость полученной продукции с 1 га была на 2 млн руб. больше, что свидетельствовало об интенсивных методах улучшения хозяйствования. Окупаемость единицы внесенного азота удобрения с ингибитором нитрификации урожаем зерна риса была больше на 20.3 кг зерна/кг N по сравнению с основным внесением азота в дозе N120 [79]. Биомодификация минеральных удобрений агрономически полезными микроорганизмами – один из способов повышения эффективности их использования. Окупаемость биоминеральных удобрений повышается за счет прибавки урожая на 50–60%. Соотношение дополнительной прибыли от применения биомодифицированных удобрений и дополнительных затрат на биомодификацию удобрения составляет 7 : 1 [38].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ отечественных и зарубежных материалов исследований показал, что используются различные модификации карбамида: удобрения пролонгированного действия за счет слабой растворимости, капсулированные удобрения, удобрения, модифицированные ингибиторами уреазы и нитрификации, удобрения с контролируемым

высвобождением элементов питания, биомодифицированные удобрения, удобрения на матрице. Применение таких удобрений обеспечивает повышение коэффициента использования растениями азота удобрения, снижает его газообразные потери, увеличивает урожайность сельскохозяйственных культур. Практическое использование таких форм сдерживается более высокой ценой, однако для получения экономически значимого урожая требуется внесение более низких доз этих удобрений. Кроме того, использование модифицированных форм карбамида снижает негативное воздействие на окружающую среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Calabi-Floody M., Medina J., Rumpel C., Condron L.M., Hernandez M., Dumont M., Mora M.L.* Smart fertilizers as a strategy for sustainable agriculture. Advances in agronomy. N.Y.: Academic Press, 2018. 289 p.
2. IFA Market Intelligence Service. World Outlook for Fertilizer Demand, Nitrogen, Phosphates and Potash from 2021 to 2022. Public Summary // IFA Strategic Forum. 2021. P. 1–6.
3. *Cross L., Gruere A.* Public summary – world outlook for fertilizer demand, nitrogen, phosphates and potash from 2022 to 2023 // IFA Strategic Forum. Washington, 2022. P. 1–13.
4. Food Security and COVID-19. World Bank Brief, 2020.
5. <https://delprof.ru/press-center/open-analytics/ry-nok-mineral-nykh-udobreniy-2023-i-perspektivy-na-2024/?ysclid-lvdfjb8t3o967458074>. (Дата обращения: 24.04.2024).
6. *Андреев Б.М., Арефьев Д.Г., Баранов В.Ю., Бедняков В.А.* Изотопы: свойства, получение, применение. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 728 с.
7. *Малявин А.С., Миносянц С.В., Аксенчик К.В., Лапушкин В.М.* Производство минеральных удобрений // Энциклопедия технологий 2.0: Химический комплекс. М., СПб.: Центр экол. пром. политики, 2022. С. 11–88.
8. *Dobermann A.* Nitrogen use efficiency – state of the art // IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers. International Fertilizer Industry Association. Frankfurt, 2005. P. 63–65.
9. *Grant C.* Policy aspects related to the use of enhanced-efficiency fertilizers: Viewpoint of the scientific community // IFA Inter. Workshop Enhanced-Efficiency Fertil. Frankfurt, 2005. P. 148–155.
10. *Жданов В.Ю.* Анализ внутреннего рынка минеральных удобрений в России // Совр. технол. управл-я. 2023. № 4(104). 10412.
11. *Shaviv A.* Advances in controlled-release fertilizers // Adv. Agron. 2001. V. 71. P. 2–51.
12. *Бочаров С.С., Инаков Т.К., Холбоев Ю.Х.* Ингибирование уреазы – фермента разложения мочевины // Сб. научн. докл. 21-й научн.-практ. конф. “Актуальные вопросы современной науки”. Мин. воды, 2015. С. 163–167.
13. *Zheng W., Liu Z., Zhang M., Shi Y., Zhu Q., Sun Y., Zhou H., Li C., Yang Y., Geng J.* Improving crop yields, nitrogen use efficiencies, and profits by using mixtures of coated controlled-released and uncoated urea in a wheat–maize system // Field Crops Res. 2017. V. 205. P. 106–115.
14. *Tilman D., Balzer C., Hill J., Befort B.L.* Global food demand and the sustainable intensification of agriculture // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2011. № 108(50). P. 20260–20264.
15. *Witte C.P., Tiller S.A., Taylor M.A., Davies H.V.* Leaf urea metabolism in potato: urease activity profile and patterns of recovery and distribution of ¹⁵N after foliar urea application in wild-type and urease-antisense transgenics // Plant Physiol. 2002. № 128. P. 1129–1136.
16. *Zhang W., Liang Z., He X., Wang X., Shi X., Zou C., Chen X.* The effects of controlled release urea on maize productivity and reactive nitrogen losses: A meta-analysis // Environ. Pollut. 2019. № 246. P. 559–565.
17. *Маннхайм Т., Бергер Н.* Удобрение культур стабилизованными азотными удобрениями // Международ. сел.-хоз. журн. 2015. № 3(5). С. 28–30.
18. *Макаров В.И.* Влияние доз карбамида и норм орошения на эмиссию аммиака из агродерново-подзолистой среднесуглинистой почвы // Вестн. Алтай. ГАУ. 2017. № 6(152). С. 54–60.
19. *Гамзиков Г.П.* Агрохимия азота в агроценозах. Новосибирск: СО РАСХН, 2013. 790 с.
20. *Кореньков Д.А.* Агроэкологические аспекты применения азотных удобрений. М.: Агроконсалт, 1999. 295 с.
21. *Завалин А.А.* Биологический и минеральный азот земледелии России. М.: ВНИИА, 2022. 256 с.
22. *Завалин А.А., Благовещенская Г.Г., Чернова Л.С., Шмырева Н.Я.* Управление азотным питанием растений в почве // Агрохим. вестн. 2012. № 4. С. 38–40.
23. *Chen Z., Wang Q., Ma J., Zou P., Jiang L.* Impact of controlled-release urea on rice yield, nitrogen use efficiency and soil fertility in a single rice cropping system // Sci. Rep. 2020. № 10(1). 10432. DOI: 10.1038/s41598-020-67110-6
24. *Qi Z., Wang M., Dong Y., He M., Dai X.* Effect of coated urease/nitrification inhibitor synergistic urea on maize growth and nitrogen use efficiency // J. Soil Sci. Plant Nutr. 2022. № 22(4). P. 5207–5216.
25. *Trenkel M.E.* Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture. Paris: International Fertilizer Industry Association (IFA), 2010. 163 p.

26. Шаляпин В.В., Али А.К.А. Теория и практика применения ингибитированного карбамида в условиях западного Предкавказья // Сб. ст. по мат-лам Всерос. научн.-практ. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. ученых-агрохимиков Коренькова Д.А. и Тонконоженко Е.В. "Энтузиасты аграрной науки" / Отв. за выпуск Шеуджен А.Х. Краснодар: КГАУ им. И.Т. Трубилина, 2020. С. 262–268.
27. Хузахметов Р.Х. Перспективные направления производства пролонгированных азотных удобрений-дефендеров // II Всерос. научн.-практ. конф. с международ. участием, посвящ. 90-летию СГЭУ / Под ред. С.В. Афанасьева, Т.С. Кобзарь, С.В. Сердюковой. Самара, 2021. С. 259–269.
28. Хузахметов Р.Х., Толстогузова Е. В., Низамов А.С. Инновационная технология пролонгированных карбамидоформальдегидных удобрений и оценка их агрохимической и биостимулирующей эффективности // 2-я Всерос. научн.-практ. конф. "Иновации и "зеленые" технологии". Тольятти, 2019. С. 209–215.
29. Лапушкин В.М., Играилев Ф.Г., Лапушкина А.А., Торшин С.П., Норов А.М., Пагалешкин Д.А., Федотов П.С., Соколов В.В., Кочетова И.М., Рыбин Е.А. Оценка эффективности NPK-удобрения с замедленным высвобождением элементов питания // Агрохим. вестн. 2023. № 5. С. 22–27.
30. Баранова Л.А. Экологически чистое азотное удобрение // Агрохимия. 2013. № 3. С. 15–18.
31. Волкова М.А., Лапушкин В.М., Лапушкина А.А. Эффективность капсулированного карбамида при выращивании яровой пшеницы на дерново-подзолистой почве // "Современные проблемы агрохимии, агропочвоведения и агроэкологии". Мат-лы 56-й Всерос. научн.-практ. конф. с международ. участием молод. ученых, специалистов, агрохимиков и экологов, посвящ. 150-летию со дня рожд. акад. К.К. Гедрица (ВНИИА) / Под ред. Завалина А.А. М.: ВНИИА, 2022. С. 39–44.
32. Логинова И.В. Оптимизация азотного питания кукурузы при использовании ингибитора нитрификации // Агрохим. вестн. 2012. № 1. С 12–14.
33. Шеуджен А.Х., Бондарева Т.Н., Хурум Х.Д., Перепелин М.А. Азотный режим лугово-черноземной почвы и продуктивность рисового агроценоза при использовании карбамида, модифицированного ингибитором уреазы // Плодородие. 2023. № 1. С. 9–14. DOI: 10.25680/S19948603.2023.130.02
34. Sow S., Dayal P., Ranjan S., Ghosh M., Kumar S. Innovations in nutrient management: Improving efficiency and crop production. N.Delhi: Elite Publishing House, 2023. 145 p.
35. Lawrence D., Wong S.K., Low D.Y.S., Goh B.H., Goh J.K., Ruktanonchai U.R., Soottitantawat A., Lee L.H., Tang S.Y. Controlled release fertilizers: A Review on coating materials and mechanism of re-
- lease // Plants. 2021. № 10. Р. 238. DOI: 10.3390/plants10020238
36. Гаврилова А.Ю., Чернова Л.С., Завалин А.А. Влияние сложных минеральных удобрений и биопрепарата БисолбиФит на урожайность и качество зерна ярового ячменя // Плодородие. 2019. № 4(109). С. 3–5. DOI: 10.25680/S19948603.2019.109.01.
37. Никитин С.Н. Оценка эффективности применения удобрений, биопрепаратов и диатомита в лесостепи Среднего Поволжья. Ульяновск: УлГТУ, 2017. 316 с. DOI: 10.7868/S0002188118030134
38. Чеботарь В.К., Завалин А.А., Ариткин А.Г. Применение биомодифицированных минеральных удобрений. Ульяновск: Ульяновск. гос. ун-т, 2014. 142 с.
39. Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Скурыдина Е.С., Максимов Н.Г., Калачева Г.С., Ульянова О.А., Скворцова Г.П. Синтез и свойства биокомпозитных удобрений на основе мочевины и коры бересклета // Журн. Сибир. фед. ун-та. Химия. 2013. № 4. С. 380–393.
40. Рудмин М.А., Рева И.В., Якич Т.Ю., Соктоев Б.Р., Буяков А.С., Табакаев Р.Б., Ибраева К. Монтмориллонит как перспективный композитный минерал для создания современных удобрений // Изв. Томск. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 1. С. 14–22.
41. Пироговская Г. "Умные" удобрения // Наука и инновации. 2020. № 5. С. 28–32.
42. Еремин Д.Н., Набиуллин Р.Ш., Хузахметов Р.Х. Технология пролонгированного карбамидо-магнезиального удобрения с использованием отходов производства оgneупоров // "Технологии переработки отходов с получением новой продукции". Мат-лы III Всерос. научн.-практ. конф. с международ. участием. Киров, 2021. С. 117–122.
43. Сабиров А.М., Хузахметов Р.Х., Усманов С.Б., Гафиятов Р.Х. Оценка влияния пролонгированного карбамидо-формальдегидного удобрения на развитие сеянцев хвойных пород деревьев // "Экология родного края: проблемы и пути решения" 18-я Всерос. научн.-практ. конф. с международ. участием. Киров, 2023. С. 78–83.
44. Shoji S., Delgado J., Mosier A., Miura Y. Use of controlled release fertilizers and nitrification inhibitors to increase nitrogen use efficiency and to conserve air and water quality // Commun. Soil Sci. Plant Anal. 2001. № 32. Р. 1051–1070.
45. Abalos D., Jeffery S., Sanz-Cobena A., Guardia G., Vallejo A. Meta-analysis of the effect of urease and nitrification inhibitors on crop productivity and nitrogen use efficiency // Agric. Ecosyst. Environ. 2014. № 189. Р. 136–144.
46. Akiyama H., Yan X.Y., Yagi K. Evaluation of effectiveness of enhanced-efficiency fertilizers as mitigation options for N_2O and NO emissions from agricultural

- soils: meta-analysis // *Glob. Chang. Biol.* 2010. № 16. P. 1837–1846.
47. *Basten M., Brynildsen P., Belzen R.* Stabilized urea for enhanced nitrogen use efficiency // IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers. International Fertilizer Industry Association. Frankfurt, 2005. P. 73–78.
 48. *Gil-Ortiz R., Naranjo M.A., Ruiz-Navarro A., Cabalero-Molada M., Atares S., García C., Vicente O.* New eco-friendly polymeric-coated urea fertilizers enhanced crop yield in wheat // *Agronomy*. 2020. № 10. P. 438.
 49. *Babar S.K., Hassani N.A., Rajpar I., Babar S.A., Shah Z., Khan I.* Comparison of conventional and encapsulated urea on growth and yield of wheat (*Triticum aestivum L.*) // *Euras. Proceed. Sci. Technol. Engin. Mathemat.* 2019. P. 181–187.
 50. *Козел Е.Г., Филисюк Г.Н.* Сравнительная оценка применения разных форм мочевины при возделывании картофеля // *Инновации и инвестиции*. 2020. № 12. С. 119–122.
 51. *Feng J., Li F., Deng A., Feng X., Fang F., Zhang W.* Integrated assessment of the impact of enhanced-efficiency nitrogen fertilizer on N_2O emission and crop yield // *Agricul. Ecosyst. Environ.* 2016. № 231. P. 218–228.
 52. *Комиссаров И.Д., Козел Е.Г., Филисюк Г.Н., Переездкина М.Г.* Способ получения медленнодействующих капсулированных удобрений: Пат. 2 732 446 С1, РФ // Б.И. 2020. Заявка: 2020101209. Бюл. № 26.
 53. *Комиссаров И.Д., Козел Е.Г., Филисюк Г.Н., Переездкина М.Г., Барабанщикова Л.Н.* Способ получения капсулированных удобрений с ингибитором уреазы и соединением фунгицидного действия: Пат. (11) 2 786 642(13), РФ // Б.И. 2022. Заявка: 2021137048. Бюл. № 36
 54. *Филисюк Г.Н., Барабанщикова Л.Н., Ерофеева Ю.О., Переездкина М.Г.* Способ получения капсулированных удобрений с ингибитором уреазы и соединением бора: Пат. 2 794 504 С1, РФ // Б.И. 2023. Заявка: 2022113813. Бюл. № 11.
 55. *Изосин В.А.* Композиция для гранулированного удобрения на основе карбамида: Пат. 2772944 RU (51), РФ // Б.И. 2021. Заявка: 2021123872. Бюл № 15.
 56. *Комиссаров И.Д., Уступалова В.А., Козел Е.Г., Филисюк Г.Н.* Способ получения медленнодействующих капсулированных удобрений: Пат. RU (11) 2 224 732(13), РФ // Б.И. 2004. Заявка: 2002128714/15.
 57. *Шаляпин В.В., Онищенко Л.М.* Эффективность модифицированного карбамида UTEC в агроценозе пшеницы мягкой озимой, выращиваемой в условиях чернозема выщелоченного Кубани // “Вектор современной науки”. Сб. тез. по мат-иалам Международ. научн.-практ. конф. студентов и молод. ученых. Краснодар, 2022. С. 412–413.
 58. *Козел Е.Г.* Получение капсулированных с ингибиторами форм мочевины и их влияние на активность уреазы и содержание азота в почве // *Инновации и инвестиции*. 2019. № 10. С. 221–225.
 59. *Li Y., He M.R., Dai X.L., Dong Y.J.* Preparation of dual controlled release urea with nitrogen inhibitor and resin coating and the effects on soil nitrogen supply capacity and wheat yield // *J. Plant Nutr. Fertil.* 2020. № 26(09). P. 1612–1624.
 60. *Qi Z., Dong Y., He M., Wang M., Li Y., Dai X.* Coated, stabilized enhanced-efficiency nitrogen fertilizers: Preparation and effects on maize growth and nitrogen utilization // *Front Plant Sci.* 2021. № 12. 792262. DOI: 10.3389/fpls.2021.792262
 61. *Linquist B.A., Liu L.J., Kessel C., Groenigen K.* Enhanced efficiency nitrogen fertilizers for rice systems: meta-analysis of yield and nitrogen uptake // *Field Crop Res.* 2013. № 154. P. 246–254.
 62. *Pan B., Lam S.K., Mosier A., Luo Y., Chen D.* Ammonia volatilization from synthetic fertilizers and its mitigation strategies: a global synthesis // *Agric. Ecosyst. Environ.* 2016. № 232. P. 283–289.
 63. *Wang W., Park G., Reeves S., Zahmel M., Heenan M., Salter B.* Nitrous oxide emission and fertilizer nitrogen efficiency in a tropical sugarcane cropping system applied with different formulations of urea // *Soil Res.* 2016. № 54. P. 572–584.
 64. *Wang W.J., Reeves S.H., Salter B., Moody P.W., Dallal R.C.* Effects of urea formulations, application rates and crop residue retention on N_2O emissions from sugarcane fields in Australia // *Agric. Ecosyst. Environ.* 2016. № 216. P. 137–146.
 65. *Snyder C.S., Bruulsema T.W., Jensen T.L.* Greenhouse gas emissions from cropping systems and the influence of fertilizer management. Norcross: International Plant Nutrition Institute, 2007. 242 p.
 66. *Pasda G., Hahndel R., Zerulla W.* Effect of fertilizers with the new nitrification inhibitor DMPP (3,4-dimethylpyrazole phosphate) on yield and quality of agricultural and horticultural crops // *Biol. Fertil. Soil.* 2001. № 34. P. 85–97.
 67. *Frye W.W.* Nitrification inhibition for nitrogen efficiency and environment protection // IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers. Frankfurt, 2005. P. 139–145.
 68. *Жевора С.В.* Реакция сортов картофеля на введение в систему минерального питания стабилизированного карбамида UTEC 46 // Плодородие. 2021. № 3. С. 76–80.
DOI: 10.25680/S19948603.2021.120.14
 69. *Козел Е.Г.* Сравнительная оценка применения медленнодействующих форм карбамида при выращивании листового салата на выщелоченных черноземах Тюменской области // *Агрономия*. 2020. № 3(60). С. 33–39.

70. Волкова М.А., Лапушкин В.М. Эффективность различных форм мочевины пролонгированного действия в посевах яровой пшеницы сорта Любава // “Актуальные проблемы и инновационные решения в области агрохимии (к 300-летию Российской академии наук и 220-летию со дня рожд. Юстуса фон Либиха”. Мат-лы 57-й Всерос. конф. с международ. участием молод. ученых, специалистов-агрохимиков и экологов. М., 2023. С. 129–135.
71. Кумайко Ю.В. Экспресс-диагностика азотного питания растений риса и влияние ингибитора нитрификации на качество крупы // Зернобоб. и круп. культ. 2014. № 4(12). С. 29–32.
72. Souza E.F.C., Rosen C.J., Venterea R.T. Co-application of DMPSA and NBPT with urea mitigates both nitrous oxide emissions and nitrate leaching during irrigated potato production // Environ. Pollut. 2021. № 284. 117124.
73. Sreethu S., Vandna Ch., Gurleen K. Controlled Release Fertilizers for Sustainable Agriculture // Innovations in Nutrient Management: Improving Efficiency and Crop Production. 2003. Р. 132–145. URL: <https://www.researchgate.net/publication/374869932> (дата обращения: 21.02.2024).
74. Lewu F.B., Volova T., Thomas S., Rakhimol R.K. Controlled Release Fertilizers for Sustainable Agriculture. Academic Press, 2020. 266 p. URL: <https://books.google.ru/books?id=x9PbDwAAQBAJ&pg=> (дата обращения: 26.02.2024).
75. Zhang S., Yang Y., Gao B., Li Y.C., Liu Z. Superhydrophobic controlled-release fertilizers coated with bio-based polymers with organosilicon and nano-silica modifications // J. Mater. Chem. A. 2017. № 5. 19943–19953. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ta/c7ta06014a> (дата обращения: 26.03.2024).
76. Сухова Н.В., Ефремова С.Ю., Визирская М.М., Зупарова В.В. Роль биомодифицированного азотного удобрения в оптимизации условий питания растений // Уч. зап. Крым. фед. ун-та им. В.И. Вернадского. Биология. Химия. 2022. Т. 8(74). № 2. С. 176–183.
77. Димиев А.М., Брусько В.В., Гарифуллин Б.М., Селивановская С.Ю., Курынцева П.А. Применение биоразлагаемого хелатообразующего агента для удобрения микроэлементами: Пат. 2796821, РФ // Б.И. 2022. Заявка: 2022126826. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2796821C1/ru>. (дата обращения: 27.03.2024).
78. Ларионова Н.П., Шейн О.П. Сравнительная оценка экономических показателей при применении разных форм карбамида // Мир инноваций. 2022. № 2(21). С. 55–58.
79. Кумайко Ю.В., Паращенко В.Н., Кремзин Н.М. Влияние ингибитора нитрификации на эффективность азотного удобрения и сохранение плодородия почвы при возделывании риса // Достиж. науки и техн. АПК. 2015. Т. 29. № 12(3). С. 85–87.

Ways to Increase the Effectiveness of Using Urea

A. A. Zavalin^{a, #}, L. A. Sviridova^a

^a D.N. Pryanishnikov All-Russian Scientific Research Institute of Agrochemistry,
ul. Pryanishnikova 31a, Moscow 127434, Russia,
[#]E-mail: zavalin.52@mail.ru

The use of prolonged nitrogen fertilizers makes it possible to reduce doses by 20–30% and the cost of their use. The use of prolonged forms of nitrogen fertilizers improves the quality of plant products by reducing their nitrate content. Various modifications of urea are used: fertilizers of prolonged action due to the weak solubility of granules, encapsulated fertilizers, fertilizers modified with urease and nitrification inhibitors, fertilizers with controlled release of nutrients, biomodified fertilizers, matrix fertilizers. The use of such fertilizers provides an increase in the nitrogen utilization rate of fertilizer by plants, reduces its gaseous losses, and increases crop yields. In addition, the use of modified forms of urea reduces the negative impact on the environment. The release of gaseous forms of nitrogen when using encapsulated urea with urease and nitrification inhibitors is 2 times slower. The efficiency of using carbamide modified with inhibitors, according to vegetation and field experiments on spring wheat, expressed in an increase in grain yield by 9–12%; the nitrogen utilization rate of fertilizers (UF) was 16–27% higher. The increase in winter wheat grain yield can be 5–21%, the nitrogen utilization factor (UF) can be 5–18% higher. The yield of corn may increase by 6–17%, and the nitrogen content of the plant may increase by 17–20%. The increase in rice yield when using carbamide with nitrification or urease inhibitors varies from 3 to 23, lettuce – 11, potatoes – 10–11%.

Keywords: urea, modified urea, yield and product quality, nitrogen utilization factor (CI), nitrogen losses of fertilizers.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Удобрения

УДК 631.84:631.559:631.416.4:631.445.24

ВЛИЯНИЕ ВОЗРАСТАЮЩИХ ДОЗ АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ПРОДУКТИВНОСТЬ ПОЛЕВЫХ КУЛЬТУР И КАЛИЙНЫЙ РЕЖИМ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ

© 2024 г. М. Т. Васбиева*

Пермский научно-исследовательский институт сельского хозяйства – филиал ПФИЦ УрО РАН
614532, Пермский край, ул. Культуры, Пермский р-н, с. Лобаново, 12, Россия

*E-mail: vasbieva@mail.ru

В длительном опыте, заложенном в 1972 г. на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве, изучили действие возрастающих доз азотных удобрений на продуктивность полевых культур и калийный режим почвы. Схема опыта включала варианты: без удобрений, Р60К60 (фон), фон + N30, фон + N60, фон + N90, фон + N120. Анализ урожайности сельскохозяйственных культур в 6-й ротации севооборота (2013–2019 гг.) показал, что наиболее эффективным под яровые зерновые культуры (пшеницу, ячмень, овес) было внесение N30P60K60, под картофель – N60P60K60. Наибольшая урожайность сена клевера отмечена в вариантах Р60К60 и N30P60K60. Максимальная продуктивность полевого 8-польного севооборота (4.19 т з.е./га/год) и окупаемость 1 кг д.в. удобрений (8.7 кг з.е.) получена при внесении N30P60K60. Исследования валового содержания калия, его легкообменных, подвижных и необменных соединений в почве проведены в конце 6-й ротации севооборота в слое 0–60 см. Выявлено, что длительное применение азотных удобрений приводило к увеличению подвижности соединений калия в почве. Установлено достоверное увеличение содержания легкообменных и подвижных соединений калия в 1.2–1.9 раза относительно фона в слоях 0–20 и 40–60 см почвы при внесении N60–120. При длительном использовании дозы N30 отмечены только тенденции к увеличению содержания данных форм калия, что могло быть результатом применения низкой дозы или связано с максимальным выносом калия растениями за ротацию в данном варианте. Внесение максимальной дозы удобрений (N120P60K60) привело к увеличению необменных соединений калия (в 1.1 раза), что возможно было связано с разрушением минеральной части почвы. Сравнение вариантов Р60К60 и N60P60K60 показало, что поддержание содержания подвижных соединений калия на исходном уровне (1972 г.) при применении полного минерального удобрения происходило в большей степени за счет влияния азотных удобрений на растворимость и доступность калийных соединений. Влияние длительного применения фосфорно-калийных удобрений Р60К60 и возрастающих доз азотных удобрений на валовое содержание в дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве калия не выявлено.

Ключевые слова: длительный опыт, урожайность культур, азотные удобрения, валовое содержание калия, легкообменные, подвижные, необменные соединения калия.

DOI: 10.31857/S0002188124110021, **EDN:** AIHEPW

ВВЕДЕНИЕ

Получение высоких и стабильных урожаев возделываемых культур – основная задача сельскохозяйственного производства, выполнение которой невозможно без грамотного применения удобрений. Объективную оценку потребности в удобрениях дают исследования в длительных опытах применительно к конкретным почвенно-климатическим условиям для каждой зоны России [1–3]. Использование любой системы удобрения имеет свои последствия относительно изменений плодородия почвы. К числу

приоритетных и требующих пристального внимания направлений исследований в аграрной науке относится изучение калийного режима почв. Калий – важный элемент питания, который играет ключевую роль в различных физиологических и биохимических процессах растений [4–6]. При длительном некомпенсируемом выносе сельскохозяйственными культурами калия в почве нарушаются механизмы саморегуляции содержания почвенных калийных форм и происходит истощение их подвижных фракций, деградирует эффективное и потенциальное плодородие почвы [7–9]. Длительное применение удобрений

оказывает влияние на изменение калийного фонда почвы, его направленность обусловлена генетическими свойствами почв, видами, дозами и длительностью внесения удобрений [8, 10, 11]. В некоторых работах отмечено, что в результате применения высоких доз (>90 кг д.в./га) минеральных удобрений (особенно физиологически кислых), а также при интенсивной механической обработке почвы происходит изменение (нарушение) минералогического и гранулометрического состава почвы [12–14]. В исследовании [12] наиболее существенные изменения отмечены при внесении высоких доз азотного, калийного и полного минерального удобрения. В результате кислотного гидролиза минералов произошло механическое дробление почвенной массы и обеднение илом пахотного слоя, что вызвало заметное сокращение ближнего резерва калия и ослабление способности почвы к восполнению подвижной формы. Систематическое применение N120P150K120 привело также к существенным изменениям в соотношении минеральных фаз и структуре слоистых силикатов, направленным в сторону необратимой трансформации и разрушения минеральной части почвы.

Цель работы – изучение влияния возрастающих доз азотных удобрений на продуктивность полевых культур полевого севооборота и калийный режим дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили в Пермском НИИСХ – филиале ПФИЦ УрО РАН в длительном опыте 1972 г. закладки. Схема опыта, варианты: 1 – без удобрений (контроль), 2 – P60K60 (фон), 3 – фон + N30, 4 – фон + N60, 5 – фон + N90, 6 – фон + N120. Размещение вариантов систематическое, повторность трехкратная. Общая площадь делянки 95 м². Исследование проводили в полевом 8-польном парозернопропашном севообороте с чередованием культур: чистый пар–озимая рожь–картофель–яровая пшеница с подсевом клевера–клевер 1-го года пользования (г.п.)–клевер 2-го г.п.–ячмень–овес. Опыт заложен на участке со следующими агрохимическими показателями: содержание гумуса – 2.3%, pH_{KCl} – 5.3, гидролитическая кислотность – 2.8, обменная кислотность – 0.028 и сумма поглощенных оснований – 18.8 мг-экв/100 г, степень насыщенности основаниями – 87%, содержание подвижного фосфора и калия – 115 и 170 мг/кг соответственно. Формы примененных удобрений – аммонийная селитра или мочевина, двойной или простой суперфосфат, калий хлористый. Удобрения вносили под зерновые культуры и картофель, в посеве клевера изучали последействие. Солому в опыте с 2013 г. не отчуждали с поля.

Почвенные образцы отбирали в конце 6-й ротации севооборота (2018–2019 гг.) по слоям 0–20, 20–40,

40–60 см. Отбор проводили буром в 5-ти точках на делянке, образцы смешивали. Основные агрохимические показатели почвы определяли в соответствии с ГОСТами и методиками ЦИНАО. Содержание различных форм калия изучали с использованием следующих методов: легкоподвижной – в 0.01 М CaCl₂ вытяжке, подвижной – по Кирсанову, необменной – по Гедрицу. Валовое содержание калия определяли после мокрого озоления в смеси концентрированной серной кислоты и пероксида водорода [15]. Статистическую обработку данных проводили по Б.А. Доспехову (1985) с использованием Microsoft Excel.

Исследование проводили в IV агроклиматическом районе Пермского края. В физико-географическом отношении район находится в подзоне южной тайги и хвойно-широколиственных лесов. Климат – умеренно-континентальный с холодной, продолжительной, снежной зимой и теплым коротким летом. Сумма средних суточных температур >10°C составляет 1700–1900°C. Переход среднесуточных температур воздуха через 10°C весной приходится на 2-ю декаду мая, осенью – на конец 1-й–начало 2-й декады сентября. Длительность периода активной вегетации в среднем составляет 115 сут, с температурой >15°C – 60 сут. Район относится к зоне достаточного увлажнения: средний ГТК = 1.4, осадков за год выпадает 470–500 мм, большая часть которых приходится на теплое полугодие – с апреля по октябрь (66–77%). Число дней со снежным покровом в среднем составляет 176 [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ урожайности сельскохозяйственных культур в 6-й ротации севооборота (2013–2019 гг.) показал, что применение P60K60 обеспечило достоверное увеличение урожайности клубней картофеля на 27% и сена клевера лугового 2-го г.п. – почти в 2 раза (табл. 1).

Использование азотных удобрений в дозе 30 кг д.в./га на фоне P60K60 привело к росту урожайности яровых зерновых культур (пшеницы, ячменя, овса) на 16–26%, клубней картофеля – на 43% и сена клевера лугового 2-го года пользования (г.п.) – в 2 раза относительно контрольного варианта. Дальнейшее увеличение дозы азотных удобрений не оказалось существенного влияния на урожайность яровой пшеницы, ячменя, овса и клевера лугового. Отмечены тенденции к уменьшению урожайности озимой ржи что, по-видимому, было связано с полеганием культуры. Более отзывчивой культурой на увеличение дозы азотных удобрений на фоне P60K60 оказался картофель. Выделился вариант N60P60K60, в котором урожайность клубней составила 28.4 т/га (на 54% больше контроля).

Максимальная продуктивность полевого 8-польного севооборота (4.19 т з.е./га/год) и окупаемость

Таблица 1. Изменение урожайности полевых культур и продуктивности севооборота при длительном применении возрастающих доз азотных удобрений (6-я ротация, 2013–2019 гг.)

Вариант	Урожайность, т/га						Продуктивность, т з.е./га/год	Окупаемость 1 кг д.в. NPK, кг з.е.
	озимая рожь (зерно)	картофель (клубни)	яровая пшеница (зерно)	клевер 1-го г.п. (сено 16%)	клевер 2-го г.п. (сено 16%)	ячмень (зерно)	овес (зерно)	
Без удобрений	4.5	18.4	3.1	4.5	2.6	3.7	3.5	3.38
P60K60 (фон)	4.6	23.4	3.2	5.8	4.9	3.7	4.0	3.86
Фон + N30	4.7	26.3	3.6	5.7	5.0	4.3	4.4	4.19
Фон + N60	3.9	28.4	3.5	5.1	3.9	4.4	3.4	3.88
Фон + N90	3.9	28.9	3.7	5.3	3.5	4.1	3.6	3.88
Фон + N120	3.9	24.1	3.2	5.0	4.7	4.0	4.4	3.80
HCP ₀₅	0.6	4.0	0.2	$F_{\phi} < F_t$	1.4	0.4	0.6	0.32

1 кг д.в. удобрений (8.7 кг з.е.) в опыте получена при использовании дозы азотных удобрений N30 на фоне P60K60. Наименьшая продуктивность севооборота (3.80 т з.е./га/год) и окупаемость удобрений (2.8 кг з.е.) отмечена в варианте N120P60K60.

Баланс калия в почве в вариантах в 6-й ротации севооборота варьировал от –31 до –52 кг/га (табл. 2).

Внесение калия хлористого в дозе 60 кг д.в./га под зерновые культуры и картофель обеспечило интенсивность баланса 51–57%. Солому в опыте в 6-й ротации с поля не отчуждали. За 48 лет ведения опыта (с учетом выноса соломой в 1–5-й ротациях) сельскохозяйственные культуры в зависимости от варианта потребили из почвы от 3.3 до 4.9 т K₂O/га.

Содержание в почве легкообменных, подвижных и необменных соединений калия при длительном внесении P60K60 сохранилось на уровне контрольного варианта (табл. 3).

Применение азотных удобрений на фоне P60K60 привело к увеличению подвижности калия в почве. Достоверное увеличение (относительно фона)

содержания легкообменных и подвижных соединений калия отмечено при внесении азотных удобрений от 60 до 120 кг д.в./га в слое 0–20 см почвы в 1.5–1.9 и 1.2–1.3 раза соответственно. Повышение количества легкообменных соединений калия (относительно фона) наблюдали также в слое 40–60 см в 1.8–1.9 раза при применении высоких доз азотных удобрений N90 и N120. При длительном использовании минимальной дозы азотных удобрений N30 отмечены только тенденции к увеличению содержания легкообменных (в 1.3 раза) и подвижных (в 1.1 раза) соединений калия в почве. Полученные результаты могли быть обусловлены не только наименьшим влиянием азотных удобрений при их низкой дозе на растворимость калийных соединений, но и максимальным выносом калия растениями за ротацию в данном варианте N30P60K60. Внесение максимальной дозы азотных удобрений N120P60K60 привело к достоверному увеличению необменных соединений калия в 1.1 раза в слое 0–20 см почвы.

Валовое содержание калия в дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве при длительном

Таблица 2. Хозяйственный баланс калия в полевом восьмипольном севообороте (6-я ротация)

Вариант	Вынос	Поступило*	Баланс +/–, кг/га в год	Интенсивность баланса, %
	кг/га за ротацию			
Без удобрений	442	26	–52	6
P60K60 (фон)	581	326	–32	56
Фон + N30	636	326	–39	51
Фон + N60	602	326	–35	54
Фон + N90	602	326	–35	54
Фон + N120	575	326	–31	57

* С удобрениями и семенами.

Таблица 3. Изменение содержания легкообменных, подвижных и необменных соединений калия по профилю почвы при длительном применении возрастающих доз азотных удобрений (6-я ротация), мг/кг

Вариант	Легкообменные			Подвижные			Необменные		
	слой почвы, см								
	0–20	20–40	40–60	0–20	20–40	40–60	0–20	20–40	40–60
Без удобрений	12.5	9.3	5.1	157	155	159	705	710	689
P60K60 (фон)	13.0	6.9	3.7	162	141	152	738	703	641
Фон + N30	17.1	6.5	5.3	185	147	152	761	751	741
Фон + N60	20.0	8.4	4.8	201	156	145	747	745	677
Фон + N90	24.1	9.4	6.6	212	160	158	714	735	676
Фон + N120	22.6	8.3	7.2	200	151	150	808	723	686
HCP ₀₅	5.2	$F_{\Phi} < F_T$	1.8	25	$F_{\Phi} < F_T$	$F_{\Phi} < F_T$	66	$F_{\Phi} < F_T$	$F_{\Phi} < F_T$

Таблица 4. Изменение валового содержания калия по профилю почвы при длительном применении возрастающих доз азотных удобрений (6-я ротация)

Вариант	Слой почвы, см		
	0–20	20–40	40–60
			содержание, г/кг
Без удобрений	25.2	27.4	28.7
P60K60 (фон)	25.6	28.0	29.5
Фон + N30	25.9	28.0	28.0
Фон + N60	25.4	28.2	29.1
Фон + N90	25.8	28.2	29.2
Фон + N120	25.7	27.7	29.0
HCP ₀₅	$F_{\Phi} < F_T$	$F_{\Phi} < F_T$	$F_{\Phi} < F_T$

применении фосфорно-калийных удобрений и возрастающих доз азотных удобрений относительно контрольного варианта существенно не изменилось (табл. 4).

Изучение динамики содержания подвижного калия в ротациях севооборота показало, что влияние более высоких доз азотных удобрений (N90P60K60 и N120P60K60) на его содержание наблюдалось с 4-й ротации (рис. 1).

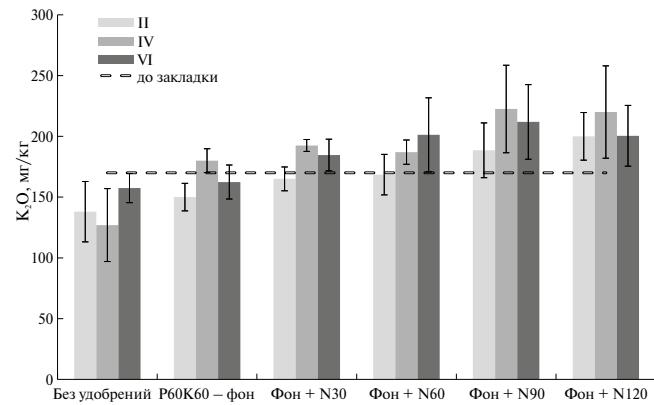


Рис. 1. Изменение содержания подвижных калийных соединений в пахотном слое почвы в ротациях севооборота, мг/кг.

Содержание подвижных соединений калия в пахотном слое почвы (0–20 см) в данных вариантах в 4–6 ротациях было больше исходного уровня в 1.2–1.3 раза. Сравнение вариантов P60K60 и N60P60K60 показало, что содержание подвижных соединений калия на исходном уровне при применении полного минерального удобрения происходило в большей степени за счет влияния азотных удобрений на растворимость и доступность калийных соединений.

Содержание подвижного калия в почве (слой 0–20 см) в ротациях в варианте без удобрений было меньше исходного уровня (170 мг/кг) на 10–25%. Не установлено четкой закономерности уменьшения содержания подвижных соединений калия от ротации к ротации, что свидетельствовало об участии в питании растений других форм калия, более прочно связанных с минеральным скелетом почвы. Считается, что содержание подвижного калия в почвах при длительном некомпенсируемом выносе сельскохозяйственными культурами постепенно достигает определенного “минимального” уровня, который впоследствии практически не изменяется, несмотря на продолжающееся потребление культурами почвенного калия [17, 18].

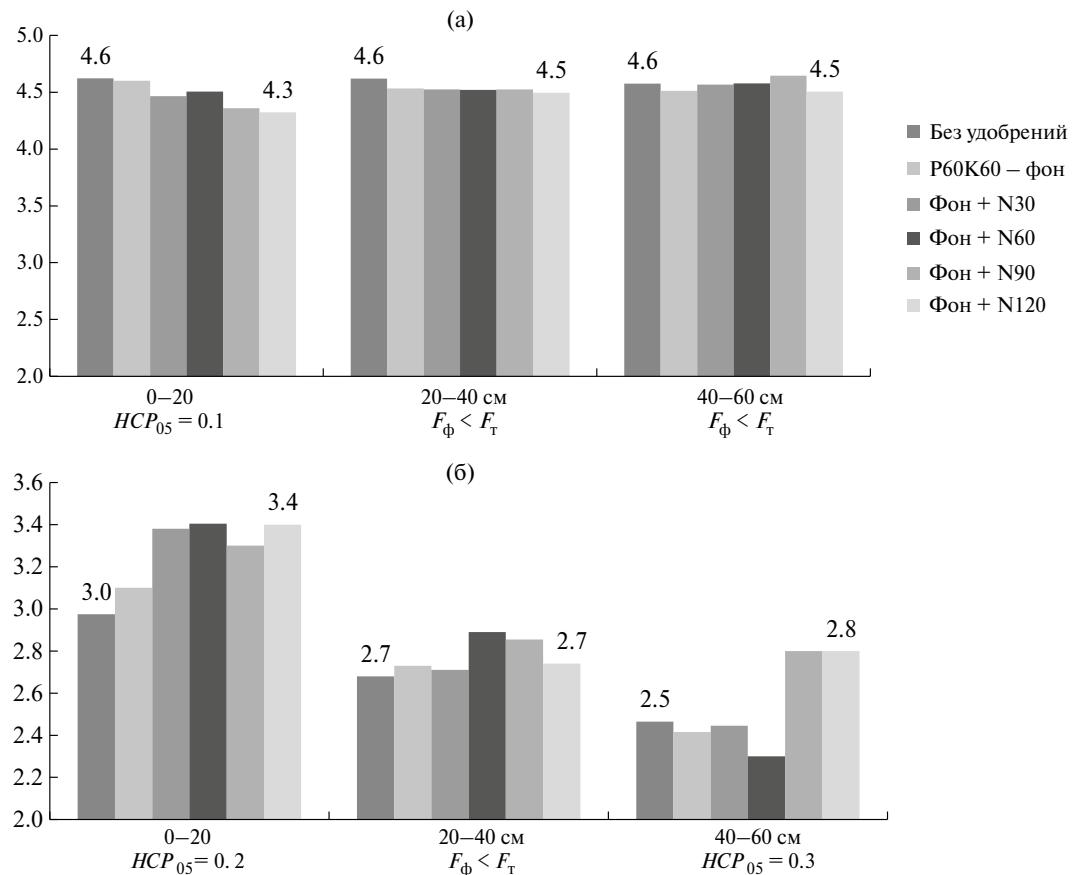


Рис. 2. Изменение показателей pH_{KCl} (ед.рН) (а) и гидролитической кислотности (мг-экв/100 г) (б) в слое 0–60 см почвы при длительном применении возрастающих доз азотных удобрений (6-я ротация).

Полученные данные о влиянии азотных удобрений на показатели калийного режима почвы в первую очередь были связаны с изменением ее кислотности. Длительное применение азотных удобрений (N30–120P60K60) привело к уменьшению показателя pH_{KCl} в слое 0–20 см почвы с 4.6 (фон) до 4.3–4.5 ед. рН и увеличению гидролитической кислотности с 3.1 (фон) до 3.3–3.4 мг-экв/100 г (рис. 2).

Увеличение гидролитической кислотности почвы при использовании высоких доз азотных удобрений (N90P60K60 и N120P60K60) наблюдалось также в слое 40–60 см, что согласовалось с данными об изменении содержания легкообменных соединений калия. Установлены высокая и очень высокая корреляционные зависимости между содержанием в почве подвижных, легкообменных соединений калия и показателями кислотности почвы (для pH_{KCl} $r = -0.87$ – -0.93 , для H_T $r = 0.78$ – 0.87).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что применение P60K60 на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве в климатических условиях Предуралья обеспечило увеличение урожайности клубней картофеля на 27%,

сена клевера 2-го г.п. – почти в 2 раза. Наиболее эффективной дозой азотных удобрений для применения под яровые зерновые культуры оказалась доза N30 (N30P60K60), под картофель – N60 кг (N60P60K60). Урожайность культур в этих вариантах увеличилась на 16–54%. Максимальная продуктивность полевого 8-польного севооборота (4.19 т з.е./га/год) и окупаемость 1 кг д.в. удобрений (8.7 кг з.е.) получена при внесении N30P60K60.

Выявлено, что применение азотных удобрений приводило к увеличению подвижности соединений калия в почве. Установлен достоверный рост содержания легкообменных соединений калия относительно фона P60K60 в слое 0–20 см почвы в 1.5–1.9 раза при внесении N60–120, в слое 40–60 см – в 1.8–1.9 раза при внесении N90–120. Повышение количества подвижных соединений калия (относительно фона) наблюдали только в слое 0–20 см в 1.2–1.3 раза при использовании азотных удобрений в дозах N60–120 кг. Применение максимальной дозы азотных удобрений (N120P60K60) привело к увеличению содержания необменных соединений калия в 1.1 раза, что возможно свидетельствовало о разрушении минеральной части почвы.

Не установлено существенного влияния длительного применения фосфорно-калийных удобрений в дозе Р60К60 и возрастающих доз азотных удобрений на валовое содержание калия в дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сычев В.Г., Шафран С.А., Ильюшенко И.В. Применение минеральных удобрений и их эффективность в различных зонах России // Плодородие. 2022. № 3(126). С. 3–6.
DOI: 10.25680/S19948603.2022.126.01
2. Чуян О.Г., Глазунов Г.П., Караполова Л.Н., Митрохина О.А., Афонченко Н.В., Золотухин А.Н., Двойных В.В. Оценка роли климатических, почвенных и агротехнических факторов в формировании ресурсов продуктивности агроландшафтов Центрального Черноземья // Метеоролог. и гидролог. 2022. № 6. С. 79–87.
DOI: 10.52002/0130-2906-2022-6-79-87
3. Sychev V.G., Naliukhin A.N., Shevtsova L.K., Rukhovich O.V., Belichenko M.V. Influence of fertilizer systems on soil organic carbon content and crop yield: Results of long-term field experiments at the Geographical network of research stations in Russia // Euras. Soil Sci. 2020. V. 53. № 12. P. 1794–1808.
DOI: 10.1134/S1064229320120133
4. Никитина Л.В., Беличенко М.В. Калий в питании растений и эффективность калийных удобрений // Плодородие. 2023. № 6(135). С. 5–8.
DOI: 10.25680/S19948603.2023.135.01
5. Шафран С.А., Кирпичников Н.А. Научные основы прогнозирования содержания подвижных форм фосфора и калия в почвах // Агрохимия. 2019. № 4. С. 3–10.
6. Якименко В.Н. Фиксация калия и магния почвой агроценоза // Агрохимия. 2023. № 3. С. 3–11.
DOI: 10.31857/S0002188123030134
7. Якименко В.Н. Изменение содержания калия и магния в профиле почвы длительного полевого опыта // Агрохимия. 2019. № 3. С. 19–29.
DOI: 10.1134/S0002188119030153
8. Лукин С.М. Калийное состояние дерново-подзолистой супесчаной почвы и баланс калия при длительном применении удобрений // Агрохимия. 2012. № 12. С. 5–14.
9. Li T., Wang H.Y., Chen X.Q., Zhou J.M. Soil reserves of potassium: release and availability to lolium perenne in relation to clay minerals in six cropland soils from eastern China // Land Degradat. Develop. 2017. V. 28. № 5. P. 1696–1703.
DOI: 10.1002/ldr.2701
10. Беляев Г.Н. Калийные удобрения из калийных солей Верхнекамского месторождения и их эффективность. Пермь: Перм. кн. изд-во, 2005. 304 с.
11. Окорков В.В., Окоркова Л.А., Фенова О.А. Влияние систем удобрения на фосфорно-калийный режим серой лесной почвы // Владимир. земледелец. 2014. № 2–3(68–69). С. 9–14.
12. Шаповалова Н.Н. Чижикова Н.П., Годунова Е.И., Сторчак И.Г. Минералогический состав тонкодисперсных фракций и резервы калия в черноземе при внесении минеральных удобрений // Плодородие. 2018. № 3(102). С. 25–31.
DOI: 10.25680/s19948603.2018.102.08
13. Chizhikova N.P., Samsonova A.A., Malueva T.I., Godunova E.I., Shkabarda S.N. Spatial distribution of clay minerals in agrochernozems of erosional and denudational plains in the Stavropol region // Euras. Soil Sci. 2012. V. 45. № 9. P. 983–996.
DOI: 10.1134/S1064229312090025
14. Firmano R.F., Melo V., Montes C.R., de Oliveira A., de Castro C., Alleoni L.R.F. Potassium reserves in the clay fraction of a tropical soil fertilized for three decades // Clays Clay Mineral. 2020. V. 68. № 3. p. 237–249. DOI: 10.1007/s42860-020-00078-6
15. Способ определения валовых форм азота, фосфора и калия из одной навески пробы почвы. Пат. Беларусь. № 17070. 2013. URL:<https://bypatents.com/5-17070-sposob-opredeleniya-valovyh-form-azota-fosfora-i-kaliya-iz-odnojj-naveski-proby-pochvy.html>
16. Агроклиматические ресурсы Пермской области: Справ-к. М.: Гидрометеоиздат, 1979. 156 с.
17. Никитина Л.В., Володарская И.В. Минимальные уровни обменного калия в дерново-подзолистых почвах // Плодородие. 2002. № 1(4). С. 30–31.
18. Якименко В.Н., Бойко В.С. Диагностика калийного состояния почв лесостепи Западной Сибири // Почвы и окруж. среда. 2019. Т. 2. № 2. С. 3.
DOI: 10.31251/pos.v2i2.74

Influence of Increasing Doses of Nitrogen Fertilizers on the Productivity of Field Crops and the Potassium Regime of Sod-Podzolic Soil

М. Т. Vasbieva[#]

*Perm Research Institute of Agriculture – branch of the PFRC Ural Branch of the RAS,
ul. Cultury 12, p. Lobanovo, Perm district, Perm region, 614532, Russia
#E-mail: vasbieva@mail.ru*

In a long-term experiment launched in 1972 on sod-podzolic heavy loamy soil, the effect of increasing doses of nitrogen fertilizers on the productivity of field crops and the potash regime of the soil was studied. The scheme of the experiment included the following options: without fertilizers, P60K60 (background), background + N30, background + N60, background + N90, background + N120. The analysis of crop yields in the 6th rotation of the crop rotation (2013–2019) showed that the most effective application for spring crops (wheat, barley, oats) was N30P60K60, for potatoes – N60P60K60. The highest yield of clover hay was noted in the P60K60 and N30P60K60 variants. The maximum productivity of an 8-field crop rotation (4.19 tons of grain/ha/year) and a payback of 1 kg of mineral fertilizers (8.7 kg of grain) was obtained by applying N30P60K60. Studies of the total potassium content, its easily exchangeable, mobile and non-exchangeable compounds in the soil were carried out at the end of the 6th rotation of the crop rotation in a layer of 0–60 cm. It was revealed that the long-term use of nitrogen fertilizers led to an increase in the mobility of potassium compounds in the soil. A significant increase in the content of easily exchangeable and mobile potassium compounds was found by 1.2–1.9 times relative to the background in layers 0–20 and 40–60 cm of soil when N60–120 was applied. With prolonged use of the N30 dose, only trends towards an increase in the content of these forms of potassium were noted, which could be the result of using a low dose or due to the maximum potassium removal by plants per rotation in this variant. The application of the maximum dose of fertilizers (N120P60K60) led to an increase in non-exchangeable potassium compounds (by 1.1 times), which may have been due to the destruction of the mineral part of the soil. A comparison of the P60K60 and N60P60K60 variants showed that the maintenance of the content of mobile potassium compounds at the initial level (1972) with the use of a complete mineral fertilizer was largely due to the influence of nitrogen fertilizers on the solubility and availability of potassium compounds. The effect of prolonged use of phosphorus-potassium fertilizers P60K60 and increasing doses of nitrogen fertilizers on the total content of potassium in sod-podzolic heavy loamy soil has not been revealed.

Keywords: long-term experience, crop yield, nitrogen fertilizers, total potassium content, easily exchangeable, mobile, non-exchangeable potassium compounds.

Удобрения

УДК 631.81:631.582:631.559:633.11“321”

ВЛИЯНИЕ УДОБРЕНИЯ, ПРЕДШЕСТВЕННИКА И СРОКА ПОСЕВА НА ПРОДУКТИВНОСТЬ ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ В ТРЕХПОЛЬНЫХ СЕВООБОРОТАХ[§]

© 2024 г. О. В. Волынкина^{1,*}, А. Н. Притчин¹

¹Уральский федеральный аграрный научно-исследовательский центр Уральского отделения РАН
620142 Екатеринбург, ул. Белинского, 112а, Россия

*E-mail: kniish@ketovo.zaural.ru

Впервые проанализировали 18-летние данные опыта, в котором сравнили влияние 3-х факторов роста яровой мягкой пшеницы – предшественника (пар, вико-овсяная смесь, овес), срока сева и азотного удобрения. Опыт проведен в условиях 3-польного севооборота на тяжелосуглинистом выщелоченном черноземе Шадринского опытного поля Курганского НИИСХ в северо-западной зоне Курганской обл. Во влиянии на урожайность первой пшеницы ведущую роль играла предшествующая культура в совокупности с погодными условиями. При сравнении урожайности при посеве в 1-й и 3-й декадах мая после всех 3-х предшественников в течение 14 лет ранний срок пропригал. При посеве в 1-й декаде мая сбор зерна первой культуры севооборота без удобрения снижался с 24.8 ц/га после пара до 16.8–15.8 ц/га после непаровых предшественников. При 2-м сроке сева условия для формирования урожая были более благоприятными и обеспечили получение на тех же полях 30.3–21.1–20.5 ц/га соответственно. Урожай 2-й культуры севооборота был меньше. Без удобрения после предшественников было получено соответственно 17.5–16.8–15.1 ц/га при 1-м сроке сева и 19.5–20.2–18.9 ц/га – при 2-м сроке. Удобрение повышало урожайность первой культуры в основном после непаровых предшественников на 6–9 ц/га. Урожайность 2-й культуры росла при применении удобрения после всех 3-х предшественников, увеличивая сбор зерна на 5–8 ц/га. Влияние факторов роста урожайности пшеницы на накопление в зерне клейковины было больше при раннем сроке сева и для первой культуры севооборота. Более заметным оно было в поле после пара: отсутствие 3-го класса качества зерна при раннем севе после пара отмечено один раз за 18 лет, при посеве в 3-й декаде – 5 раз. Влияние удобрения на содержание клейковины 1-й пшеницы проявилось после непаровых предшественников, но лишь при дозе N80 и выражалось в его увеличении на 2–3–5% соответственно. Для 2-х культур среднее содержание клейковины в зависимости от срока сева было одинаковым как без удобрения, так и при его применении. Число лет без зерна с качеством 3-го класса также было почти равным как в связи с видом предшественника, так и сроком сева. Улучшение качества зерна от удобрения отмечено во всех полях севооборота и тоже только при дозе N80 с повышением содержания клейковины с 25–26 в контроле до 29–30%.

Ключевые слова: яровая пшеница, севооборот, предшественник, срок сева, азотное удобрение, урожайность, содержание клейковины в зерне.

DOI: 10.31857/S0002188124110037, **EDN:** AIFKDA

ВВЕДЕНИЕ

В разных регионах России и почвенно-климатических зонах внутри регионов влияние и роль факторов, определяющих урожайность яровой мягкой пшеницы, отличается в связи с разнообразием условий ее выращивания. Например, анализ результатов многолетних опытов Курского ФАНЦ показал [1], что урожайность пшеницы на 54.3% определялась

сложившимися погодными условиями, на 17.1% – применением удобрений и на 11.6% – местом культуры в севообороте. Данные эксперимента на Шадринском опытном поле Курганского НИИСХ, материалы которого представлены в настоящей статье, свидетельствуют о более значимой роли места пшеницы в севообороте.

По результатам исследований [2], полученным в 1984–2019 гг. в лесостепной зоне Омской обл., на фоне естественного плодородия почвы повторяемость урожаев >3 т/га составила 7.1% лет в посеве после пара, что отсутствовало в звене после пшеницы и при

[§] Исследование выполнено в Курганском НИИСХ – филиале УрФАНИЦ УрО в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования по теме № 0532-2021-0002.

бессменном ее возделывании. Уровень урожайности 2.5–3.0 т/га в тех же полях был получен в течение 12.5–3.6–0% лет. Урожаи 2.0–2.5 т/га были получены с частотой 35.7% лет после пары, 26.8% – после пшеницы и 11.1% лет – бессменной пшеницы; 1–2 т/га – в течение 32.2–42.9–55.6% лет и <1 т/га – отмечены в течение 12.5–19.6–25.0% лет соответственно.

Среди элементов технологии возделывания пшеницы срок сева и сорт также вызывают существенные изменения урожайности и качества зерна. Например, в опытах Омского АНЦ [3] после парового предшественника у среднераннего сорта урожайность оказалась больше в посевах, осуществленных 7, 14 и 21 мая (3.0–3.2 т/га), у среднеспелого сорта – 14–21 мая (3.49–3.36 т/га) и у среднепозднего – 21 мая (3.77 т/га). После зернового предшественника у среднераннего сорта в посевах 21 и 28 мая получено 2.52 и 2.40 т/га, в те же сроки среднеспелый сорт дал 2.69 и 2.72 т/га. Среднепоздний сорт имел урожайность 2.89 т/га при посеве 21 мая. Эти данные свидетельствовали о возможности расширения периода посева яровой пшеницы в мае в полях после пары при их равноценности.

Исследование [4] показало, что в Красноярской лесостепи испытано 3 срока посева с расстоянием 7 сут, начиная с 7 мая. Два ранних срока обеспечили самый высокий урожай пшеницы сорта Тулунская 12–23–25.7 ц/га, при следующих сроках сева теряли 4–5 ц/га. У сорта Омская 32 проигрыш 3-го срока еще больше: первые 2 срока посева дали 32.9 и 35.8 ц/га, а 3-й – только 24.5 ц/га. Контрастными были различия в урожайности у сорта Тройка: 26.1, 25.5 и 14.9 ц/га.

В производственных условиях Курганской обл. большое значение для срока посева имеет весенняя физическая спелость почвы. Тяжелосуглинистые почвы северо-запада области и особенно глинистые почвы востока области прогреваются позднее, что вынуждает применять на части полей июньские сроки посева. Анализ производственных сводок сельскохозяйственных предприятий Курганской обл. за 2015–2019 гг., сделанный [5], показал, что в среднем в 1-й срок засевали лишь 15% полей, во 2-й – 47 и 3-й – 38%. В статье [6] обсудили эффективность очень позднего срока посева в опыте лаборатории селекции Курганского НИИСХ. Например, при сравнении 3-х сроков посева (14 мая–25 мая–7 июня) в благоприятном 2017 г. у пшеницы сорта Омская 36 отмечено существенное снижение урожайности при июньском сроке: 3.83, 3.33 и 0.56 т/га. У сорта Радуга различия были с меньшим проигрышем позднего сева: 4.49, 4.57 и 2.22 т/га.

Внесение удобрений меняло указанные закономерности. Например, благодаря длительным опытам [7] с помощью комплексной химизации заметно повысилась продуктивность повторных посевов пшеницы, за счет чего сбор зерна 2-й и 3-й культуры

после пары увеличивался с 1.43–1.11 до 3.40–2.56 т/га. Об этом свидетельствовали результаты других исследователей [8–11], в опытах которых были достигнуты прибавки зерна от средств химизации 7–10 ц/га и более.

Применение любого элемента технологии возделывания пшеницы преследует 2 цели – повышение сбора зерна и улучшение его качества. Внесение азотного или азотно-фосфорного удобрения способствует достижению той и другой цели. Однако общая экономическая оценка в разных типах севооборотов может заметно отличаться. Например, в опытах [12] в 2014–2020 гг. в Челябинской обл. в севооборотах с паром и бобовыми культурами средней севооборотной дозой азота было N17, а в посев бессменной пшеницы вносили N40. Содержание клейковины в зерне пшеницы повышалось после гороховосяной смеси с 18–22 до 24–26%, бессменной пшеницы – с 22.8 до 26.1%, но сбор зерна в повторных посевах был наименьшим: в контроле получено 1.59, на фоне внесения азота – 2.01 т/га. Гораздо выше урожайность пшеницы была в севооборотах: 1.97–2.07 – без азота и 2.48–2.67 т/га – на его фоне. В результате прибыль в бессменном посеве составила 10 304 руб./га и рентабельность 86%, в севооборотах – соответственно 14–16 тыс. руб./га и 126–196%.

Даже на богатом типичном черноземе Каменной степи признано [13], что для выращивания зерна пшеницы 35 ц/га из списка сильных сортов необходимо вносить удобрение N60P60K60, несколько варьируя дозу в полях севооборота. Авторы разработали шкалу почвенной диагностики по содержанию весной нитратов для уточнения дозы азота в разных посевах, а также растительной диагностики для выявления потребности пшеницы в азотной подкормке в целях повышения содержания клейковины в зерне.

Для улучшения качества зерна пшеницы большое значение имеет сорт. На трех сортах сильной пшеницы Омскими учеными [14] выявлены технологические условия, необходимые для повышения белковости зерна. В их опытах в 4-польном зернопаровом севообороте на 1 га пашни вносили N24P36, за счет чего содержание клейковины в зерне повышалось на 2–3% и снижался коэффициент вариации этого показателя по годам с 12.7 до 7.9% у 1-й пшеницы и с 13–14 до 11% в следующих полях. По данным Красноярских ученых [15], в опыте в лесостепи содержание клейковинных белков в зерне увеличилось на 10% в повторных посевах пшеницы за счет полного минерального удобрения N60P60K60 в сочетании со средствами защиты растений от вредных объектов. Цель работы – анализ влияния удобрения, предшественника и срока посева в 3-польных севооборотах в формировании урожая и качества яровой мягкой пшеницы в условиях эксперимента на Шадринском опытном поле Курганского НИИСХ (северо-западная зона Курганской обл.).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Полевой стационарный эксперимент заложен на Шадринском опытном поле Курганского НИИСХ в 1988 г. руководителем опытного поля, заслуженным агрономом России Ю.Г. Холмовым. Почва – чернозем выщелоченный среднемощный среднегумусный тяжелосуглинистый со следующими показателями: pH_{KCl} 6.4–6.6 ед. при закладке опыта в 1988 г. и 4.9–5.8 ед. через 18 лет в 2005 г.; содержание гумуса – 6.0–7.4%, сумма поглощенных оснований – 35–37 мг-экв/100 г, количество подвижных P_2O_5 и K_2O (по Чирикову) – 63–95 и 120–180 мг/кг; накопление нитратного азота в 1-метровом слое почвы в пару – 80–90, после непаровых предшественников – 50–58 кг/га. Агротехника предусматривала осеннюю вспашку на глубину 22 см, весенне задержание влаги в несколько следов, предпосевную обработку почвы на глубину заделки семян 5–6 см, сев сеялкой СЗ-3,6 в 2 срока – в 1-й и 3-й декадах мая, прикатывание и защиту растений от сорняков в фазе кущения. Удобрение – аммиачная селитра. Сорта пшеницы: Жигулевская в 1988–1991 гг., Ария – в 2002 г. и остальные 13 лет – Новосибирская 89. За 18 лет сумма осадков за май–август в течение 12 лет была достаточной при их количестве 250–359 мм, 3 года выпадало 193–201 и 3 более засушливых года – 103–136 мм.

Урожай убирали напрямую комбайном Сампо-500 с отбором образца зерна для определения влажности и чистоты бункерной массы, урожайность приведена к 100%-ной чистоте и 14%-ной влажности. В опыте сравнили продуктивность и качество зерна 1-й и 2-й пшеницы после пара, вико-овсяной смеси и овса. Площадь делянки 180 м² (50 × 3.6 м), повторность трехкратная.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первые культуры после 3-х предшественников обеспечивали в оба срока посева большую урожайность пшеницы после пара как на естественном

фоне, так и при внесении N40. Лишь с повышением дозы до N80 урожайность стала выравниваться. Однако целесообразность увеличения дозы азота была только в посеве после овса (табл. 1).

Азотное удобрение при раннем посеве 1-й пшеницы после пара несущественно изменяло урожайность, а после непаровых предшественников прибавки урожайности при внесении N40 равнялись 5.4 ц/га. Удвоение дозы азота только после овса дополнительно повысило урожайность на 3 ц/га с общим приростом 8.4 ц/га. При оптимальном сроке посева пшеницы в 3-й декаде мая сбор зерна при применении всех технологий был больше на 4–5 ц/га и более. Удобрение также не влияло на урожайность в поле после пара, но в посевах после вико-овсяной смеси и овса обеспечивало прибавки, которые были несколько больше при севе в 3-й декаде мая, чем при раннем сроке сева, и равнялись 6.3–5.4 при внесении N40 и 7.6–8.6 ц/га при внесении N80. В севооборотах без пара урожайность <15 ц/га повторилась 9 раз за 18 лет опыта при раннем посеве и только 2 раза – при оптимальном сроке сева. Урожайность пшеницы после пара по годам изменялась от 51 ц/га в благоприятном 1997 г. до 8 ц/га – в сухом 1989 г. Коэффициент вариации для 18 лет составил 39.6%. При меньших уровнях урожайности после непаровых предшественников сохранилось различие их величины по годам. Оно выражалось в лучших сборах зерна в том же 1997 г. на уровне 22–27 ц/га и низких (7–8 ц/га) – при засухе. В неудобренном посеве после овса коэффициент вариации урожайности равнялся 36.9%, в удобренных вариантах различия были равны 54–7 ц/га после пара и 35–7 ц/га – после вико-овсяной смеси и овса с коэффициентами вариации 41.7 и 36.3% соответственно.

Разнообразие эффекта срока посева за 18 лет у первых культур заключалось в том, что изредка ранний посев был продуктивнее на 2–3–5 ц/га, как было в течение 4-х лет в 1988, 1993, 1997 и 2000 г., гораздо чаще более урожайным был оптимальный срок

Таблица 1. Влияние удобрения и срока посева на урожайность первых культур после пара, вико-овсяной смеси и овса (Шадринское опытное поле, 18 лет, 1988–2005 гг.), ц/га

Срок сева	Доза азота								
	N0			N40			N80		
	предшественник								
	пар	викоовсяная смесь	овес	пар	викоовсяная смесь	овес	пар	викоовсяная смесь	овес
1-я декада $HCP_{05} = 1.8 \text{ ц/га}$	24.8	16.8	15.8	26.4	22.2	21.2	26.5	21.2	24.2
<15 ц/га, лет	2	9	9	2	3	5	2	3	3
3-я декада $HCP_{05} = 2.1 \text{ ц/га}$	30.3	21.1	20.5	30.8	27.4	25.9	31.3	28.7	29.1
<15 ц/га, лет	1	2	2	1	1	1	1	1	1

посева. Поэтому средняя урожайность при позднем севе в 3-й декаде мая была на 4–5 ц/га больше, чем при севе в 1-й декаде. При севе в 3-й декаде мая без удобрения варьирование урожайности было 34.9% после пара и 27.7% после овса, на фоне N40 – 32.6 и 28.8% соответственно. С удвоением дозы азота в посеве после овса варьирование урожайности повысилось до 33.3%.

Иным было сравнение продуктивности пшеницы в посевах 2-х культур. Среди 3-х предшественников не было большого преимущества пара перед вико-овсяной смесью и овсом. В этом случае тоже лишь 4 года при раннем севе сбор зерна был больше на 4–7 ц/га, чем при севе в 3-й декаде мая. По средней урожайности и частоте проявления преимущества имел оптимальный срок посева. В действии удобрений после непаровых предшественников прибавки оказались близкими полученным у первых культур севооборота. После пара в посевах 2-х культур азот заметнее действовал при втором сроке сева, обеспечив прирост урожайности 6–9 ц/га и доведя ее величину до 24.3–29.1 ц/га. Без удобрения снижение продуктивности до 7–12 ц/га повторилось 6 раз при раннем сроке посева и 1–2 раза – при оптимальном. На фонах N40–80 низкая урожайность была лишь 2 раза при раннем севе и 1 раз – при оптимальном сроке сева (табл. 2).

На качество зерна пшеницы влияли все 3 изученные элементы технологии, но самыми сильными в воздействии на содержание клейковины в зерне для первых культур севооборота были паровой предшественник и внесение азотного удобрения после непаровых предшественников. Вико-овсяная смесь ряд лет способствовала накоплению клейковинных белков в зерне на уровне варианта пара. Варьирование содержания клейковины у пшеницы после пара было равно 19.0% при раннем севе и 25.0% – при севе в 3-й декаде мая, после овса – 26.0 и 26.6% соответственно. Удобрение в дозе N40 несколько изменяло содержание клейковины в зерне пшеницы после овса

при вариации показателя 27.5 и 22.9% в зависимости от срока сева. В этом поле от удвоения дозы азота ряд лет прирост содержания клейковины достигал 6–8% к варианту внесения N40, за счет чего коэффициент вариации этого показателя по годам снизился с 27.5 до 18.2% при первом сроке сева и с 23 до 19% при 2-м сроке. Влияние предшественника на качество зерна наглядно показало число лет, в которых отсутствовало качество, соответствующее 3-му классу. Например, у первых культур при раннем севе 3-й класс был не отмечен 1 год после пара, 5 лет после викоовсяной смеси и 7 лет после овса, на фоне внесения N40 – соответственно 1–4–6 лет и N80 – 1–1–1 год. В связи с более высокими урожаями при оптимальном сроке сева даже после пара 5 лет на неудобренном фоне и 2–3 года при внесении 2-х доз азота не был отмечен 3-й класс качества пшеницы, что относилось к влажным урожайным годам. После остальных предшественников у первых культур без удобрения 3-й класс качества отсутствовал 6–7 лет, 4 года – при внесении N40 и 1–3 года – при внесении двойной дозы азота (табл. 3).

В зерне 2-й пшеницы севооборота среднее содержание клейковины после всех предшественников было меньше, чем первой. Отсутствие 3-го класса качества зерна в этом случае было близким при разных сроках сева. Паровой предшественник для 2-й пшеницы не имел преимущества в накоплении клейковины в зерне. Удобрение уменьшало число лет без качества 3-го класса заметнее при удвоении дозы азота (табл. 3).

На фоне внесения N80 в посеве 2-й пшеницы после овса очень часто отмечено существенное повышение содержания клейковины к варианту N40. За счет этого коэффициент вариации накопления клейковины снизился с 30 до 18% при первом сроке сева и с 27.5 до 19.6% – при втором.

Для выявленных закономерностей изменения урожая и качества пшеницы большое значение имели погодные условия, особенно для 1-й и 2-й культур

Таблица 2. Влияние удобрения и срока сева на урожайность 2-х культур после пара, вико-овсяной смеси и овса (1988–2005 гг.), ц/га

Срок сева	Доза азота								
	N0			N40			N80		
	предшественник								
	пар	викоовсяная смесь	овес	пар	викоовсяная смесь	овес	пар	викоовсяная смесь	овес
1-я декада $HCP_{05} = 1.7$ ц/га	17.5	16.8	15.1	22.0	22.9	20.5	25.2	24.2	23.0
<15 ц/га, лет	7	7	9	4	2	3	3	3	3
3-я декада $HCP_{05} = 2.3$ ц/га	19.5	20.2	18.9	25.8	26.2	24.3	29.1	28.2	27.7
<15 ц/га, лет	5	2	3	1	1	1	1	1	1

Таблица 3. Влияние срока посева и удобрения на содержание клейковины в зерне пшеницы после 3-х предшественников (1988–2005 гг.), %

Срок сева	Доза азота								
	N0			N40			N80		
	предшественник								
	пар	викоовсяная смесь	овес	пар	викоовсяная смесь	овес	пар	викоовсяная смесь	овес
1-я пшеница									
1-я декада $HCP_{05} = 1.9\%$	29.8	27.1	25.3	30.2	27.0	26.2	31.0	30.5	30.0
<23%, лет	1	5	7	1	4	6	1	1	1
3-я декада $HCP_{05} = 2.2\%$	28.7	27.3	25.5	29.7	27.5	27.0	29.4	29.9	29.3
<23%, лет	5	6	7	3	4	4	2	1	3
2-я пшеница									
1-я декада $HCP_{05} = 2.9\%$	26.0	26.0	25.8	26.4	26.5	26.0	30.0	29.9	30.1
<23%, лет	6	5	7	4	5	6	2	1	1
3-я декада $HCP_{05} = 3.1$	25.9	25.7	25.1	26.4	27.0	26.5	29.0	30.1	29.6
<23%, лет	5	6	6	5	5	6	2	2	2

после овса и при обоих сроках сева в вариантах без удобрения. Сделано разделение лет на группы по характеру погоды и ее влиянию на наличие 3-го класса качества зерна для разных сроков посева. Разделение оказалось одинаковым за исключением одного года, поэтому показатели погодных условий июня, когда закладывались основы продуктивности пшеницы, были близкими для групп лет с 3-м классом качества зерна и его отсутствием при 2-х сроках сева. Температура воздуха на уровне 16.1–16.9°C и достаточные осадки в июне (86–98 мм) вели к формированию

более высокой урожайности при меньшем накоплении клейковины в зерне, а теплая июньская погода с умеренными осадками стимулировала повышенное качество зерна, но с меньшей урожайностью (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что среди 3-х факторов, определявших урожайность яровой мягкой пшеницы, в эксперименте на Шадринском опытном поле в условиях северо-западной зоны Курганской обл.,

Таблица 4. Зависимость продуктивности пшеницы и количества клейковины в зерне от погодных условий июня в неудобренных 1-м и 2-м полях севооборота после овса (1988–2005 гг.)

Срок сева	3-й класс	Число лет	Содержание клейковины в зерне, %	Урожайность, ц/га	W_{06} , мм	t_{06} , °C
1-я культура						
Ранний	Нет	7	19.3	15.4	93	16.4
Ранний	Есть	11	29.1	14.0	52	19.3
Оптимальный	Нет	7	19.9	23.9	92	16.1
Оптимальный	Есть	11	29.1	18.4	53	19.8
2-я культура						
Ранний	Нет	7	19.8	14.4	86	16.9
Ранний	Есть	11	29.7	15.5	57	19.0
Оптимальный	Нет	6	18.3	20.2	98	16.2
Оптимальный	Есть	12	28.4	18.2	53	19.2

для первых культур 3-польных севооборотов главным была предшествующая культура в совокупности с погодными условиями. Для первых культур севооборота паровой предшественник имел большее преимущество перед вико-овсяной смесью и овсом на фонах без удобрения, которое было равно прибавке 8–9 ц/га при сроке сева в 1-й декаде мая и 9–10 ц/га при оптимальном сроке сева в 3-й декаде мая. Урожайность зерна яровой пшеницы при 1-м сроке сева после 3-х предшественников без удобрения была равна 24.8–16.8–15.8 и 30.3–21.1–20.5 ц/га – при 2-м сроке сева. На удобренных фонах повышение урожайности после пара равнялось 2–3–5 ц/га. После непаровых предшественников внесение N40–80 было более эффективным и обеспечивало при 1-й дозе прибавки 6 ц/га при обоих сроках сева и 8–9 ц/га – при удвоении дозы азота. При благоприятном количестве осадков урожайность увеличивалась в 1.5–2.0 раза к средней ее величине.

Для продуктивности 2-х культур севооборота не отмечено положительного влияния пара. Урожайность была близкой как без применения удобрений, так и при их внесении. Без удобрения после 3-х предшественников было получено 17.5–16.8–15.1 ц/га при 1-м сроке сева и 19.5–20.2–18.9 ц/га при 2-м сроке. Во всех полях удобрение было эффективным при обоих сроках сева, обеспечивая прибавки 5–6 ц/га при внесении N40 и 7–8 ц/га на фоне внесения N80. Ранний срок сева тоже лишь 4 года имел преимущество в урожайности, в среднем оптимальный срок сева повышал урожайность на 5–6 ц/га первой культуры севооборота и на 2–4 ц/га второй культуры.

Влияние исследованных факторов роста пшеницы на накопление в зерне клейковинных белков: ранний срок сева первых культур севооборота имел некоторое преимущество, более заметное в поле после пара. Например, отсутствие 3-го класса качества зерна при раннем севе после пара отмечено один раз за 18 лет, а при более урожайном севе в 3-й декаде – 5 раз. Действие удобрения сильнее проявилось при дозе N80 после непаровых предшественников: повышение среднего содержания клейковины происходило до 29–30%. У первой культуры при раннем посеве 3-й класс качества зерна не отмечен всего 1 год после пара, 5 лет после вико-овсяной смеси и 7 лет после овса, на фоне применения N40 – соответственно 1–4–6 лет и N80 – 1–1–1 год.

Для 2-й культуры среднее содержание клейковины в зависимости от срока сева было одинаковым как без удобрения, так и на фоне N40. Число лет без 3-го класса качества зерна в зависимости от срока сева также было почти равным (5–6 лет). Близким было содержание клейковины в зерне пшеницы и после предшественников с существенным повышением только при дозе N80 с 25–26 до 29–30%. За счет этой дозы азота при обоих сроках сева наблюдали

снижение коэффициента вариации показателя с 27–29 на фоне N40 до 18–19% на фоне N80.

При сравнении погодных условий по группам лет с 3-м классом качества зерна и без него выявлено, что большое значение имели погодные условия июня. Пониженная температура воздуха (16.1–16.9°C) и достаточное количество осадков (86–98 мм) в июне, когда формировались основы урожая, вели к более высокой урожайности при меньшем накоплении клейковины в зерне. Теплая погода в этом месяце с умеренными осадками стимулировала повышенное качество зерна, но при меньшей урожайности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазарев В.И., Минченко Ж.Н., Ильин Б.С., Башкатов А.Я., Гаврилова Т.В., Дериглазова Г.М. Яровая пшеница – технология возделывания в условиях Курской области. Курск: Курский ФАНЦ, 2021. 205 с.
2. Чубис В.В. Особенности формирования полевых севооборотов для органического земледелия в условиях лесостепи Западной Сибири // Вестн. КрасГАУ. 2022. № 5. С. 51–57.
DOI: 10.36718/1819-4056-2022-5-51-57
3. Поползухин П.В., Василевский В.Д., Гайдар А.А., Бойцова О.Ф., Паршуткин Ю.Ю., Кузьмина Е.С. Оптимизация срока посева и нормы высева мягкой яровой пшеницы для получения высококачественных семян в южной лесостепи Западной Сибири: Рекоменд. Омск: ИП Макшеевой Е.А., 2020. 36 с.
4. Горяев Д.Ю., Прохоренко К.С., Дмитриев В.Е. Влияние сроков посева яровой пшеницы на урожай зерна при нормах 3, 5, 7 млн/га зерен // Вестн. КрасГАУ. 2007. № 2. С. 118–121.
5. Степных Н.В., Нестерова Е.В., Гилев С.Д., Заргарян А.М. Повышение эффективности растениеводства за счет оптимизации сроков полевых работ // Аграрн. вестн. Урала. 2020. № 6(197). С. 26–37.
DOI: 10.32417/1997-4868-2020-197-6-26-38
6. Мальцева Л.Т., Филиппова Е.А., Банникова Н.Ю., Бердюгин Н.Ю. Поздний срок посева пшеницы в Зауралье – необходимость и реальность // Корнопроизв. 2018. № 11. С. 27–31.
7. Юшкевич Л.В., Пахотина И.В., Щитов А.Г. Эффективность использования агротехнологических приемов возделывания мягкой яровой пшеницы в повышении продуктивности и качества зерна в Омской области // Вестн. КрасГАУ. 2021. № 7. С. 26–34.
8. Карабутов А.П., Соловченко В.Д., Никитин В.В., Невольнича Е.В. Воспроизводство плодородия почв, продуктивность и энергетическая эффективность севооборотов // Земледелие. 2019. № 2. С. 1–5.
9. Юшкевич Л.В., Щитов А.Г., Ломановская А.В. Повышение продуктивности пшеницы в повторных посевах в южной лесостепи Западной

- Сибири // Достиж. науки и техн. АПК. 2015. Т. 29. № 11. С. 70–73.
10. Попова В.В. Совершенствование технологии возделывания яровой пшеницы в полевых севооборотах на Среднем Урале: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. 2021. 20 с.
 11. Юмашев Х.С., Захарова И.А. Влияние минеральных удобрений на плодородие выщелоченного чернозема, урожайность и качество зерна яровой пшеницы // Изв. Оренбург. ГАУ. 2019. № 6(80). С. 61–64.
 12. Анисимов Ю.Б., Агеев А.А., Калюжина Е.Л., Мошкина Ю.С. Эффективность полевых севооборотов в технологии прямого посева в условиях Челябинской области // Рациональное землепользование, оптимизация земледелия и растениеводства. Сб. докл. Международ. научн.-практ. конф., посвящ. 80-летию со дня рожд. Акад. РАСХН А.П. Щербакова. 28–30 сентября 2021 г. Курск: Курский ФАНЦ, 2021. С. 20–23.
 13. Турусов В.И., Новочихин А.М., Малокостова Е.И., Нужная Н.А., Черных А.В. Технология возделывания яровой пшеницы в ЦЧЗ. Каменная Степь, 2019. 30 с.
 14. Пахотина И.В., Игнатьева Е.Ю., Белан И.Л., Рассеева Л.П., Солдатова Л.Т. Сильные сорта – основа производства высококачественных продуктов переработки зерна мягкой пшеницы // Зерн. хозяйство России. 2022. № 5. С. 39–46.
DOI: 10.31367/2079-8725-2022-82-5-39-46
 15. Бобровский А.В., Плеханова Л.В., Крючков А.А., Городова Л.В., Герасимова Н.С. Влияние минеральных удобрений на урожайность и качество зерна яровой пшеницы в условиях Красноярской лесостепи // Достиж. науки и техн. АПК. 2018. Т. 32. № 5. С. 23–25.

Influence of the Predecessor, Sowing Period and Fertilizer in Wheat Productivity in Three-Field Crop Rotations

O. V. Volynkina^{a, #}, A. N. Pritchin^a

^aUral Federal Agrarian Scientific Research Centre—Ural Branch of the RAS,

ul. Belinskogo 112a, Ekaterinburg 620142, Russia

[#]E-mail: info@kurganniish.ru

For the first time, 18-year-old experimental data were analyzed, in which the influence of 3 growth factors of spring soft wheat – a precursor (fallow, vico oatmeal mixture, oats), the sowing period and nitrogen fertilizer were compared. The experiment was carried out under conditions of a 3-field crop rotation on the heavy loamy leached chernozem of the Shadrinsky experimental field of the Kurgan Research Institute in the northwestern zone of the Kurgan region. In influencing the yield of the first wheat, the leading role was played by the previous crop in combination with weather conditions. When comparing the yield during sowing in the 1st and 3rd decades of May, after all 3 predecessors for 14 years, the early period was outperformed. When sowing in the 1st decade of May, the grain harvest of the first rotation crop without fertilizer decreased from 24.8 c/ha after fallow to 16.8–15.8 c/ha after non-fallow precursors. At the 2nd sowing period, the conditions for the formation of the crop were more favorable and ensured the production in the same fields 30.3–21.1–20.5 c/ha, respectively. The yield of the 2nd crop rotation was less. Without fertilizer after the predecessors, it was obtained accordingly 17.5–16.8–15.1 c/ha at the 1st sowing period and 19.5–20.2–18.9 c/ha – at the 2nd term. The fertilizer increased the yield of the first crop mainly after non-paired precursors by 6–9 kg/ha. The yield of the 2nd crop increased with the use of fertilizer after all 3 predecessors, increasing grain harvest by 5–8 kg/ha. The influence of wheat yield growth factors on the accumulation of gluten proteins in grain was greater at an early sowing period and for the first crop rotation. It was more noticeable in the field after fallow: the absence of the 3rd grade of grain quality during early sowing after fallow was noted once in 18 years, when sowing in the 3rd decade – 5 times. The effect of the fertilizer on the gluten content of 1st wheat manifested itself after the non-paired precursors, but only at a dose of N80 and was expressed in its increase by 2–5%, respectively. For 2 crops, the average gluten content, depending on the sowing period, was the same both without fertilizer and with its application. The number of years without grain with grade 3 quality was also almost equal, both for all types of predecessor and the sowing period. An improvement in grain quality from fertilizer was noted in all crop rotation fields and also only at a dose of N80 with an increase in gluten content from 25–26 in the control to 29–30%.

Keywords: spring wheat, crop rotation, precursor, sowing period, nitrogen fertilizer, yield, gluten content in grain.

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ И ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ИЗВЕСТИ НА ПРОДУКТИВНОСТЬ АГРОЦЕНОЗОВ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА

© 2024 г. Н. Т. Чеботарев¹, О. В. Броварова¹, А. М. Турлакова^{1,*}

¹Федеральный исследовательский центр Коми научного центра Уральского отделения РАН – Институт агробиотехнологий им. А.В. Журавского

167023 Сыктывкар, ул. Ручейная, 27, Россия

*E-mail: turlakova100krapi@mail.ru

Исследование эффективности применения минеральных удобрений (N60P75K75) на фоне последствия 2-х доз извести (1.0 и 2.0 г.к.) проводили в полевом стационарном опыте, заложенном в 1983 г., на дерново-подзолистой среднесуглинистой почве. Изучили последствие 2-х доз извести на фоне без удобрений, а также при ежегодном внесении минеральных удобрений. Установлено, что наибольшая урожайность сухого вещества (с.в.) бобово-злаковых травосмесей с высоким качеством получена в варианте известь 2.0 г.к. + NPK и составила в 2015 г. 5.3, в 2023 г. – 4.6 т с.в./га при урожайности в контроле 3.3 и 3.2 т/га соответственно. Содержание сухого вещества при таком внесении агрохимикатов составило 21.5, сырого протеина – 13.5%, содержание нитратов не превышало ПДК. Установлено, известь и NPK благоприятно воздействовали на агрохимические свойства почвы. В 2023 г. содержание гумуса было равно 4.6%, рН_{KCl} 4.0 ед. рН, содержание P₂O₅ – 159 и K₂O – 124 мг/кг почвы.

Ключевые слова: почва, минеральные удобрения, известь, урожайность, травосмеси, сырой протеин, сухое вещество.

DOI: 10.31857/S0002188124110041, **EDN:** AHXGUE

ВВЕДЕНИЕ

Повышение продуктивности агроценозов европейского северо-востока России требует неотложного решения вопросов сохранения и повышения плодородия почв, сокращения материальных и энергетических затрат на производство сельскохозяйственной продукции [1–4].

Республика Коми расположена на крайнем северо-востоке европейской части страны, что определяет относительную суровость ее природно-климатических условий [5–7].

Пахотные почвы региона представлены в основном типичными подзолистыми и дерново-подзолистыми почвами, которые характеризуются недостатком азота и подвижных соединений фосфора и калия, высокой кислотностью, губительно действующими на растительность и полезную микрофлору, а также на образование и накопление органического вещества в верхних слоях почв [8–13].

Почвенная кислотность оказывает большое влияние на поступление питательных веществ в растения. На кислых почвах внесению минеральных удобрений должно предшествовать известкование.

Оно обуславливает лучшее обеспечение растений не только азотом, но и зольными элементами вследствие активизации бактерий, разлагающих органические фосфорные соединения почвы. В дерново-подзолистых почвах фосфор по большей части связан с полуторными окислами в виде фосфатов железа и алюминия. При известковании уменьшается активность полуторных окислов, ослабляются адсорбционные связи фосфора, увеличивается относительное количество фосфатов кальция и, как следствие, происходит мобилизация фосфатов [1, 9, 14–16].

Внесение извести в почву нормализует ее кислотность, улучшает структуру верхнего плодородного слоя, попутно обогащая ее кальцием, значительно снижая обменную и гидролитическую кислотность, и увеличивает степень насыщения основаниями. Известкование оказывает многостороннее действие на свойства почвы, создает благоприятную среду для роста растений и жизнедеятельности полезных микроорганизмов. При внесении извести снижается содержание в почве подвижных соединений алюминия, железа и марганца, они переходят в нерастворимую форму, и поэтому устраняется их вредоносное действие на растения [2, 14, 17–22].

Многолетнее использование минеральных удобрений в комплексе с известкованием позволяет создать благоприятные условия для улучшения почвенного плодородия и питания растений [10, 22, 23]. В настоящее время важно изучить способы применения минеральных удобрений на ранее известкованных кислых дерново-подзолистых почвах при возделывании многолетних травосмесей [4, 10, 22, 23].

Длительное применение минеральных удобрений в сочетании с известкованием позволяет создать оптимальные параметры почвенного плодородия для возделывания многолетних травосмесей [17–19].

Цель работы – изучение влияния длительного применения минеральных удобрений на фоне последействия извести на свойства дерново-подзолистой почвы и продуктивность бобово-злаковой травосмеси.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили в Институте агро-биотехнологий им. А.В. Журавского ФИЦ Коми НЦ УрО РАН в полевом стационарном опыте по методике Б.А. Доспехова. Почва опытного участка – дерново-подзолистая среднесуглинистая, характеризующаяся до закладки опыта низким уровнем плодородия: pH_{KCl} 4.1–4.3, содержание гумуса (по Тюрину) – 1.3–1.6%, гидролитическая кислотность – 5.6–6.0 ммоль/100 г почвы (ионометрическим методом), степень насыщенности основаниями ($Ca + Mg$) – 42–45%, содержание в почве подвижного фосфора – 34–44, обменного калия – 49–77 мг/кг (по Кирсанову), обменного алюминия – 0.8–2.7 ммоль/100 г почвы (по Соколову).

В качестве мелиоранта однократно (в 1983 г.), в год закладки опыта внесли известняковую муку с нейтрализующей способностью 92% в дозах 1.0

и 2.0 величины гидролитической кислотности (г.к.). В последующие годы изучали последействие указанных доз извести, том числе с применением минеральных удобрений.

Схема опыта, варианты: без удобрений (контроль), известь 1.0 г.к. (9 т/га), известь 2.0 г.к. (18 т/га), N60P75K75, известь 1.0 г.к. + N60P75K75, известь 2.0 г.к. + N60P75K75.

Подробно внесение удобрений, способ известкования, состав выращиваемой бобово-злаковой травосмеси описаны в работе [4].

В работе использовали следующие методы анализа показателей почвы: содержание гумуса – по ГОСТ 26213-91, pH_{KCl} – по ГОСТ 2607-91, гидролитическая кислотность – по ГОСТ 27821-88, подвижные формы фосфора и калия – по ГОСТ 26207-91; растений: содержание азота общего – фотоколометрическим методом, сырой клетчатки – по Геннебергу–Штоману, сырой золы – сухим озолением в муфельной печи, общего фосфора – по ГОСТ 26657-97, общего калия – методом пламенной фотометрии после сухого озоления, сырого протеина – расчетным методом, нитратного азота – ионоселективным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Систематическое наблюдение показало, что известь, внесенная в 1983 г. в дозах 1.0 и 2.0 г.к. в различной степени влияла на свойства дерново-подзолистой почвы (табл. 1).

Установлено, что за период с 1983 по 2023 г. двойная доза извести снижала обменную кислотность почвы до 2013 г., подобные явления наблюдали также при совместном применении извести и NPK, что составило 3.9–4.0 ед., в последующие годы наблюдали подкисление почвы указанных вариантов опыта. В вариантах без удобрений и внесения одних минеральных удобрений во все годы отмечено подкисление

Таблица 1. Влияние известкования и внесения минеральных удобрений на кислотность дерново-подзолистой почвы

Вариант	pH_{KCl} , ед. pH				H_r , ммоль/100 г почвы			
	1983 г.	2000 г.	2013 г.	2023 г.	1983 г.	2000 г.	2013 г.	2023 г.
Без удобрений	4.1	3.9	3.7	3.4	5.8	5.6	5.4	5.7
Известь 1.0 г.к. (9 т/га)	4.2	4.3	4.2	4.0	5.6	4.9	5.1	5.4
Известь 2.0 г.к. (18 т/га)	4.2	4.5	4.3	4.1	5.7	4.8	4.6	4.8
N60P75K75	4.3	4.0	3.8	3.6	5.8	4.8	4.7	3.9
Известь 1.0 г.к. + N60P75K75	4.1	4.4	4.2	3.9	5.6	4.9	4.6	3.8
Известь 2.0 г.к. + N60P75K75	4.3	4.5	4.3	4.0	6.0	5.2	4.8	4.0
HCP_{05}	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4

почвы, что к 2013 г. составило 3.4 ед. рН. Подобные закономерности отмечены и для гидролитической кислотности почвы. Ее содержание снижалось в основном с 5.6–6.0 (1983 г.) до 4.8–5.4 ммоль/100 г почвы, в последующие годы исследования ее величина стабилизировалась.

Наиболее эффективное действие на содержание гумуса оказало использование извести в дозе 2.0 г.к. и применение минеральных удобрений (N60P75K75) и составило к 2023 г. 1.8%. Это произошло прежде всего за счет гумификации корне-пожневых остатков многолетних трав. В других вариантах количество гумуса изменялось от 1.2 до 1.8%, в контроле было равно 1.3% (табл. 2).

Содержание подвижного фосфора и обменного калия в вариантах внесения извести за период исследования изменялось незначительно – от 33 до 42 мг/кг почвы. В вариантах с внесением отдельно NPK и NPK на фоне последействия известкования оно постоянно повышалось и к 2023 г. составило: подвижного фосфора – 130–159 и обменного калия – 102–124 мг/кг почвы. Эти явления улучшали питание растений, а также увеличили объемы корне-пожневых остатков и их трансформацию в почве, что явилось дополнительным источником питания бобово-злаковой травосмеси.

В результате длительного исследования установлено, что известь нейтрализовала кислую среду дерново-подзолистой почвы, что улучшало питание растений. Дополнительное применение минеральных удобрений способствовало резкому повышению урожайности многолетних трав (табл. 3).

В первый год опыта (1983 г.) наибольшие урожаи многолетних трав были получены в вариантах

применения NPK на фоне внесения извести и составили 4.6–4.8 т с.в./га, что превышал вариант без удобрений на 30–60%. В вариантах внесения 2-х доз извести урожайность трав составила 3.2–3.3 т с.в./га. К 2010 г. в вариантах внесения 2-х доз извести и применения NPK на фоне известкования урожайность трав практически была равной (5.6–5.7 и 6.0–6.2 т с.в./га). В среднем за 7 лет наиболее высокая урожайность бобово-злаковой травосмеси составила 5.4–5.6 т с.в./га, что на 93–100% превысило контрольный вариант на 23.0–40.0% – вариант применения только NPK.

Важное значение в производстве кормов наряду с получением высоких урожаев многолетних трав имеет их качество (табл. 4).

Содержание сухого вещества бобово-злаковых смесей в вариантах с известкованием снижалось и составило 22.3–22.4% (в варианте без удобрений – 22.8%). В вариантах внесения NPK на фоне извести оно было равно 21.3–21.5 и в варианте с NPK – 20.7%.

Наиболее важным показателем качества кормов для животноводства является содержание в них сырого протеина. Его количество в многолетних травах изменялось от 10.1 до 14.0%. Наибольшее его количество установлено в вариантах применения NPK на фоне известкования – 13.5–14.0%, 2-х доз извести – 10.6–11.6% и внесения NPK – 11.9% при содержании в контроле 10.1%. Содержание общего фосфора изменялось от 0.70 до 0.95%, калия – от 2.03 до 2.90% и кальция – от 0.66 до 0.81%. Количество нитратов в биомассе многолетних трав составило 81–150 мг/кг сырой массы и не превышало ПДК (500 мг/кг сырой массы).

Таблица 2. Влияние извести и минеральных удобрений на агрохимические показатели дерново-подзолистой почвы

Вариант	Гумус, %				P ₂ O ₅				K ₂ O			
	1983 г.	2000 г.	2013 г.	2023 г.	1983 г.	2000 г.	2013 г.	2023 г.	1983 г.	2000 г.	2013 г.	2023 г.
Без удобрений	1.6	1.7	1.6	1.3	34	37	23	25	77	64	53	48
Известь 1.0 г.к. (9 т/га)	1.6	1.7	1.8	1.6	41	39	31	33	49	46	48	50
Известь 2.0 г.к. (18 т/га)	1.5	1.6	1.7	1.7	43	41	30	42	66	57	51	52
N60P75K75	1.4	1.3	1.3	1.2	42	126	128	130	58	92	102	102
Известь 1.0 г.к. + N60P75K75	1.5	1.6	1.7	1.7	44	138	149	151	74	88	117	121
Известь 2.0 г.к. + N60P75K75	1.3	1.6	1.9	1.8	38	145	156	159	57	108	121	124
HCP ₀₅	0.2	0.2	0.2	0.2	4	9	10	11	6	9	12	12

Таблица 3. Влияние минеральных удобрений и последствия извести на урожайность многолетних трав

Вариант	Урожайность, т с.в./га							
	1983 г.	2000 г.	2005 г.	2010 г.	2015 г.	2020 г.	2023 г.	Среднее за 7 лет
Без удобрений	2.0	2.1	2.4	3.6	3.3	3.4	3.2	2.8
Известь 1.0 г.к. (9 т/га)	3.2	4.8	5.2	5.7	4.8	3.9	3.5	4.4
Известь 2.0 г.к. (18 т/га)	3.3	5.2	5.3	5.6	5.0	4.4	3.7	4.6
N60P75K75	3.1	6.0	5.6	5.8	5.1	4.5	4.0	4.9
Известь 1.0 г.к. + N60P75K75	4.6	6.4	6.2	6.0	5.2	4.8	4.4	5.4
Известь 2.0 г.к. + N60P75K75	4.8	6.6	6.4	6.2	5.3	5.1	4.6	5.6
HCP ₀₅	0.4	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5	0.4	—

Примечание. с.в.— сухое вещество.

Таблица 4. Влияние агрохимических средств на качество многолетних трав (среднее за 2010–2023 гг.)

Вариант	Сухое вещество	Азот общий	Сырой протеин	Фосфор общий	Калий общий	Кальций общий	Нитраты, мг/кг с.м.
Без удобрений	22.8	1.62	10.1	0.70	2.03	0.66	81
Известь 1.0 г.к. (9 т/га)	22.4	1.70	10.6	0.75	2.04	0.75	102
Известь 2.0 г.к. (18 т/га)	22.3	1.86	11.6	0.76	2.11	0.75	116
N60P75K75	20.7	1.90	11.9	0.82	2.18	0.78	124
Известь 1.0 г.к. + N60P75K75	21.5	2.16	13.5	0.84	2.83	0.79	146
Известь 2.0 г.к. + N60P75K75	21.3	2.24	14.0	0.95	2.90	0.81	150
HCP ₀₅	2.2	0.25	1.4	0.08	0.24	0.07	13

Примечание. с.м. - сырья масса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в многолетнем полевом опыте, проведенном на дерново-подзолистой среднесуглинистой почве, показана высокая эффективность применения NPK на фоне последействия известкования. Установлено, что известь в дозе 1.0 г.к. снижала кислотность почвы в течение 15–20 лет, доза 2.0 г.к. – до 25–30 лет. Содержание гумуса, подвижных форм фосфора и калия в вариантах с NPK, внесенных на фоне известкования, повышалось на 0.3–0.7%, количество подвижного фосфора и обменного калия увеличивалось за счет трансформации корне-поживных остатков растений и внесения минеральных удобрений. Наибольшая средняя урожайность многолетних трав за годы исследования получена в вариантах внесения NPK на фоне последействия 2-х доз извести (1.0 и 2.0 г.к.), что составило 5.4–5.6 т с.в./га

и превышало контроль на 92.9 и 100% соответственно (в контроле – 2.8 т с.в./га). Корма с наиболее высоким качеством получены также при применении указанных доз NPK и извести. Содержание сырого протеина в кормах составило 13.5–14.0%. Количество нитратов в биомассе было равно 146–150 мг/кг сырой массы при ПДК нитратов, равной 500 мг/кг сырой массы. Показано, что наиболее целесообразно при возделывании бобово-злаковой травосмеси на кислой дерново-подзолистой почве применение извести в дозе 2.0 г.к. (один раз в 20 лет) и ежегодное внесение минеральных удобрений в дозе N60P75K75.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чекмарев П.А., Купреев Е.М., Ермаков А.А. К проблеме кислотности почв Нечерноземной зоны

- Российской Федерации // Достиж. науки техн. АПК. 2017. № 7. С. 14–19.
2. Хализов З.Н., Зыкова С.А. Состояние и перспективы отрасли кормопроизводства в России // Эффект. живот.-во. 2019. № 3. С. 14–18.
 3. Почвы и земельные ресурсы Коми АССР. Сыктывкар, 1975. 344 с.
 4. Чеботарев Н.Т., Броварова О.В. Влияние минеральных удобрений на фоне известкования на урожайность бобово-злаковой травосмеси и свойства дерново-подзолистой почвы Евро-Северо-Востока // Кормопроизводство. 2021. № 6. С. 11–15.
 5. Некрасов Р.В., Овчаренко М.М., Аканова Н.И. Агрэкологические основы химической мелиорации почв // Земледелие. 2019. № 4. С. 3–8.
 6. Некрасов Р.В., Овчаренко М.М., Аканова Н.И. Агрэкологические основы химической мелиорации почв // Земледелие. 2019. № 3. С. 14–18.
 7. Прудников А.Д., Ясенков Д.А. Динамика кислотности почв при внесении различных известковых материалов // Агрохим. вестн. 2013. № 3. С. 6–7.
 8. Небольсин А.Н., Небольсина З.Н. Теоретические основы известкования почв. СПб., 2005. 252 с.
 9. Шильников И.А., Аканова Н.И., Зеленов Н.А. Известкование – главный фактор сохранения плодородия почв и повышения продуктивности сельскохозяйственных культур // Достиж. науки и техн. АПК. 2008. № 1. С. 21–23
 10. Шпаков А.С. Кормовые культуры в системах земледелия и севооборотах. М.: Росинформагротех, 2004. 400 с.
 11. Елькина Г.Я. Оптимизация минерального питания растений на подзолистых почвах. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 276 с.
 12. Шильников И.А., Сычев В.Г., Зеленов Н.А. Известкование как фактор урожайности и плодородия. М.: ВНИИА, 2008. 340 с.
 13. Витковская С.Е., Яковлев О.Н., Шафрина К.Ф. Влияние возрастающих доз доломитовой муки на кислотно-основные свойства дерново-подзолистой почвы // Агрохимия. 2016. № 7. С. 3–11.
 14. Фигурин В.А., Кислицина А.П., Сунцова Н.П. Создание продуктивных травосмесей с новыми сортами клевера лугового и лядвенцем рогатым // Кормопроизводство. 2010. № 2. С. 27–30.
 15. Митрофанова Е.М. Влияние длительного применения минеральных удобрений и последействия извести на фосфатный режим дерново-поверхностно-подзолистой почвы Предуралья // Агрохимия. 2016. № 7. С. 36–43.
 16. Завьялова Н.Е. Влияние длительного применения минеральных удобрений на фосфатный режим дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы // Агрохимия. 2015. № 9. С. 33–40.
 17. Лазарев Н.Н., Авдеев С.М., Демина Л.Ю. Изменения агрехимических свойств дерново-подзолистой почвы и урожайности бобово-злаковых травостоев при их долголетнем использовании // Изв. ТСХА. 2011. № 1. С. 9–18.
 18. Кинникаткина А.Н., Тимошкин О.А. Влияние козлятника восточного на плодородие // Земледелие. 2007. № 2. С. 12–13.
 19. Гинтов В.В., Попова Л.А., Дыдыкина А.Л. Аспекты повышения эффективности производства молока в Архангельской области: научно обоснованные рекомендации по заготовке кормов собственного производства и кормления животных. Архангельск: Солти, 2018. 82 с.
 20. Корелина В.А. Создание бобово-злаковых травостоев с использованием тимофеевки луговой в условиях субарктической зоны РФ // Эффект. живот.-во. 2019. № 6. С. 76–79.
 21. Афанасьев Р.А., Мерзлая Г.Е. Содержание подвижного калия в почвах при длительном применении удобрений // Агрохимия. 2013. № 6. С. 5–11.
 22. Митрофанова Е.М., Васбирова М.Т. Фосфатный режим дерново-подзолистой почвы при длительном применении органических и минеральных удобрений // Агрохимия. 2014. № 9. С. 13–19.
 23. Кирпичников Н.А., Чернышкова Н.Б. Научное обоснование применения фосфоритной муки в условиях многолетнего полевого опыта // Плодородие. 2017. № 5. С. 20–23.

Impact of Long-Term Use of Mineral Fertilizers and After-effects of Lime on the Productivity of Agrocenoses in the European North

N. T. Chebotarev^a, O. V. Brovarova^a, A. M. Turlakova^{a,*}

^a*Federal Research Center of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the RAS –*

*A.V. Zhuravsky Institute of Agrobiotechnology,
Rucheynaya ul. 27, Syktyvkar 167023, Russia*

[#]*E-mail: turlakova100krapt@mail.ru*

The study of the effectiveness of the use of mineral fertilizers (N60P75K75) against the background of the effects of 2 doses of lime (1.0 and 2.0 h.a.) was carried out in a field stationary experiment, established in 1983, on sod-podzolic medium loamy soil. The effect of 2 doses of lime on a background without fertilizers, as well as with the annual application of mineral fertilizers, was studied. It was found that the highest yield of dry matter (d.m.) of legume-cereal grass mixtures with high quality was obtained in the lime 2.0 h.a. + NPK variant and amounted to 5.3 in 2015, in 2023 – 4.6 t of d.m./ha with yields in the control of 3.3 and 3.2 t/ha, respectively. The dry matter content with such application of agrochemicals was 21.5%, crude protein – 13.5%, the nitrate content did not exceed the maximum permissible concentration (MPC). Lime and NPK were found to have a beneficial effect on the agrochemical properties of the soil. In 2023, the humus content was 4.6%, pH_{KCl} 4.0 pH units, the content of P₂O₅ – 159 and K₂O – 124 mg/kg of soil.

Keywords: soil, mineral fertilizers, lime, yield, grass mixtures, crude protein, dry matter.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ВОЗБУДИТЕЛЯ КАРЛИКОВОЙ РЖАВЧИНЫ ЯЧМЕНИ (*Puccinia hordei* G.H. Otth.) К ФУНГИЦИДАМ – ПРОИЗВОДНЫМ ТРИАЗОЛОВ И СТРОБИЛУРИНОВ[§]

© 2024 г. М. С. Гвоздева^{1,*}, А. В. Данилова¹, О. А. Кудинова¹, В. Д. Руденко¹,
Г. В. Волкова¹

¹Федеральный научный центр биологической защиты растений

350039 Краснодар, п/о 39, Россия

*E-mail: maria-v23@mail.ru

Определили чувствительность северокавказской популяции возбудителя карликовой ржавчины ячменя (*Puccinia hordei* G.H. Otth.) к фунгицидам – производным триазолов и стробилуринов (препаратам Амистар Голд, СК; Амистар Экстра, СК; Балий, КМЭ; Деларо, КС). Работу выполнили в контролируемых условиях тепличного комплекса ФНЦБЗР на ячмене озимом восприимчивого сорта Виват селекции аграрного научного центра “Донской”. Растения озимого ячменя в фазе всходов инфицировали северокавказской популяцией возбудителя карликовой ржавчины. Обработку фунгицидами проводили при первых признаках болезни с нормами применения 0 (контроль, без обработки), 50, 100, 150 и 200% (рекомендуемая норма применения принята за 100%). Установлено, что при обработке инфицированных растений ячменя фунгицидом Балий, КЭ с разными нормами применения биологическая эффективность варьировала от 87.3 до 100%, Деларо, КС – от 78.1 до 100%, Амистар Экстра, СК – от 79.2 до 100%, Амистар Голд, СК – от 85.3 до 100%. Применение рекомендованной нормы препаратов (100%) способствовало снижению развития карликовой ржавчины во всех вариантах более чем на 96.9%. При использовании повышенных норм фунгицидов (150, 200%) биологическая эффективность составила 100%. Доказана высокая чувствительность северокавказской популяции возбудителя *P. hordei* к действующим веществам изученных фунгицидов. Для всех изученных препаратов величины *CK*₅₀ и *CK*₉₅ были существенно меньше в сравнении с рекомендованной концентрацией в рабочем растворе. Полученный результат был обусловлен содержанием в фунгицидах действующих веществ из разных химических классов с различным механизмом действия, что обеспечивало высокую эффективность подавления развития карликовой ржавчины ячменя и снижало риск развития резистентности.

Ключевые слова: ячмень озимый, возбудитель карликовой ржавчины, *Puccinia hordei*, фунгицид, биологическая эффективность, триазолы, стробилурины, чувствительность.

DOI: 10.31857/S0002188124110051, **EDN:** AHVZMB

ВВЕДЕНИЕ

Снижение чувствительности возбудителя заболевания к действующему веществу фунгицидов является естественным и непрерывным процессом, позволяющим фитопатогену адаптироваться к агрессивным условиям. Накопление в популяции рас со сниженной чувствительностью приводит к резистентности, что в свою очередь становится серьезной проблемой неэффективной защиты и потери урожая. В мире зарегистрирована резистентность у более чем 250 видов фитопатогенов к 30 фунгицидам из различных

химических классов – бензимидазолов, триазолов, ацилаланилов, фенилпирролов и др. [1–3]. Несмотря на сложное положение, влияние токсикантов на структуру популяции фитопатогенов до сих пор мало изучено. Известно, что быстро растущие популяции, имеющие 5–6 и более генераций в год, способны в несколько раз быстрее накапливать слабо чувствительные клоны, что приводит к стремительному развитию устойчивости [4].

Для южного региона страны контроль уровня резистентности возбудителей болезней озимого ячменя к фунгицидам является особенно актуальным. Это связано с тем, что регион является лидером по производству зерна и использованию для защиты

[§] Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 23-76-10063, <https://rscf.ru/project/23-76-10063/>.

химических фунгицидов, а устойчивость фитопатогенов к препаратам может привести к значительным потерям урожая.

Одним из наиболее вредоносных фитопатогенов ячмени является возбудитель карликовой ржавчины [5, 6]. В России болезнь встречается во всех зонах выращивания культуры. Наиболее вредоносна она на Дальнем Востоке, в районах Восточной и Западной Сибири, Северного Кавказа, Поволжья, Центрально-Черноземья [7]. При сильном поражении потери урожая могут составлять от 20 до 80% [8].

Широкое распространение и высокая вредоносность фитопатогена требуют разработки эффективной системы защиты, в том числе и с использованием фунгицидов. В государственном каталоге пестицидов и агрохимикатов, разрешенных для применения на территории РФ, против возбудителя *P. hordei* зарегистрировано более 80 препаратов на основе действующих веществ, производных триазолов и стробилуринов [9]. Применение фунгицидов на их основе обеспечило фитосанитарную стабильность посевов в 1980–1990 гг. и обеспечивает ее до настоящего времени [10]. Согласно рейтингу *FRAC*, риск возникновения резистентности патогенов к данным классам оценивают соответственно как средний и высокий [10, 11].

Для ржавчинных грибов, в том числе и возбудителя *P. hordei*, особенно актуально проведение постоянных исследований в области развития резистентности, поскольку для популяции гриба характерна быстрая смена генераций, что может способствовать накоплению устойчивых генотипов в популяции и снижению контроля над патогеном.

По данным ФГБУ Россельхозцентра, в 2023 г. на территории РФ на озимых зерновых культурах возбудитель карликовой ржавчины был обнаружен на площади 1.01 тыс. га, защитные мероприятия проведены на площади 1.09 тыс. га [12]. Часто используемыми являлись фунгициды из группы азолов (43.6% от общего расхода) и стробилуринов (4.4%). Наиболее востребованными были 2-компонентные фунгициды на основе действующих веществ пропиконазол + тебуконазол, пропиконазол + ципроконазол и др. [13].

Цель работы – определение чувствительности северокавказской популяции возбудителя карликовой ржавчины ячмени (*Puccinia hordei* G.H. Otth.) к фунгицидам – производным триазолов и стробилуринов (препарата Амистар Голд, СК; Амистар Экстра, СК; Балий, КМЭ; Деларо, КС).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили в тепличном комплексе “Федерального научного центра биологической защиты растений” на восприимчивом к карликовой ржавчине озимом ячмене сорта Виват селекции

аграрного научного центра “Донской”. Для проведения опыта в теплице были организованы оптимальные условия как для роста растений ячменя озимого, так и для развития возбудителя карликовой ржавчины: температура – 18–22°C, освещенность – 12–15 тыс. лк со сменой дня и ночи (16/8 часов) [14].

Объектом исследования был биотрофный гриб *Puccinia hordei* Otth., вызывающий карликовую ржавчину ячмени. Материалами исследования являлись двухкомпонентные фунгициды, содержащие в своем составе различные соотношения действующих веществ из групп триазолов и стробилуринов, разрешенных к применению на территории РФ: Балий, КМЭ (азоксистробин 120 г/л + пропиконазол 180 г/л); Деларо, КС (протиоконазол 175 г/л + трифлоксистробин 150 г/л); Амистар Экстра, СК (азоксистробин 200 г/л + ципроконазол 80 г/л); Амистар Голд, СК (азоксистробин 125 г/л + дифеноконазол 125 г/л) [9].

Семена восприимчивого сорта высевали в вазоны объемом 0.5 л и при появлении всходов искусственно инфицировали северокавказской популяцией возбудителя болезни [14]. Обработку фунгицидами проводили при развитии фитопатогена не более 5%.

Для определения чувствительности патогена к токсикантам для каждого препарата использовали несколько норм применения: 50, 100, 150 и 200% (рекомендаемая норма применения принята за 100%), также был предусмотрен контроль без обработки. Биологическую эффективность определяли через 7 сут после обработки по количеству пustул патогена на листе с типом реакции 3 балла, расчет проводили по формуле Аббота [15]. Чувствительность возбудителя карликовой ржавчины к фунгицидам определяли по показателям CK_{50} (средняя смертельная концентрация, вызывающая гибель 50% пустул) и CK_{95} (средняя смертельная концентрация, вызывающая гибель 95% пустул) путем построения пробит-регрессии с использованием программного обеспечения Statgraphics 19.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что использование разных норм применения изученных препаратов влияло на количество пустул карликовой ржавчины на листе.

На растениях озимого ячмени, обработанных фунгицидом Балий, КМЭ, с увеличением нормы применения препарата среднее количество пустул на листе с типом реакции 3 балла снижалось от 5.8 шт. (норма применения 50%) до полного их отсутствия (нормы применения 150, 200%). При рекомендованной норме (100%) среднее количество пустул составило 0.8 шт. В контроле (без обработки) величина этого показателя достигала 46.0 шт./лист (рис. 1а).

На растениях ячменя, обработанных фунгицидом Деларо, КС, с увеличением нормы применения препарата среднее количество пустул на листе снижалось от 10.4 шт. (норма применения 50%) до полного их отсутствия (нормы применения 150, 200%). При рекомендованной норме (100%) количество пустул на листе составило 1.3 шт. В контроле (без обработки) величина этого показателя достигала 46.1 шт./лист (рис. 1б).

На растениях ячменя озимого, обработанных фунгицидом Амистар Экстра, СК, с увеличением нормы применения препарата среднее количество пустул на листе снижалось от 9.8 шт. (норма применения 50%) до полного их отсутствия (нормы применения 150, 200%). При рекомендованной норме (100%) среднее количество пустул на листе составило 1.5 шт. В контроле (без обработки) величина этого показателя достигала 47.1 шт./лист (рис. 1в).

На растениях ячменя озимого, обработанных фунгицидом Амистар Голд, СК, с увеличением нормы применения препарата среднее количество пустул на листе снижалось от 6.9 шт. (норма применения 50%) до полного их отсутствия (нормы применения 150, 200%). При рекомендованной норме (100%) среднее количество пустул на листе составило 0.8 шт. В контроле (без обработки) величина этого показателя достигала 46.5 шт./лист (рис. 1г).

Таким образом, при опрыскивании растений ячменя изученными фунгицидами с нормами применения, превышающими рекомендуемую (150, 200%), отмечено полное подавление спороношения гриба. В опыте с использованием препаратов Деларо, КС и Амистар Голд, СК были выявлены ярко выраженные некрозы (рис. 2а). На растениях, обработанных фунгицидами Балий, КМЭ и Амистар Экстра, СК, отмечали хлорозы (рис. 2б).

Биологическая эффективность против карликовой ржавчины у всех фунгицидов была высокой (рис. 3). При обработке растений ячменя озимого пониженной нормой применения (50%) эффективность препарата Деларо, КС составила 78.1, Амистар Экстра, СК – 79.2, Амистар Голд, СК – 85.3, Балий, КМЭ – 87.3%. При обработке рекомендованной нормой применения эффективность фунгицида Амистар Экстра, СК составила 96.9, Деларо, КС – 97.0, Балий, КМЭ – 98.3, Амистар Голд, СК – 98.5%.

Повышенные нормы применения (150, 200%) способствовали полному подавлению развития карликовой ржавчины ячменя, биологическая эффективность изученных препаратов составила 100%.

Оценку чувствительности возбудителя карликовой ржавчины ячменя к фунгицидам проводили путем расчета CK_{50} и CK_{95} . В варианте с использованием препарата Деларо, КС величины этих показателей составили 64.5 и 123.6 мг/мл соответственно, для рекомендованной концентрации в рабочем растворе

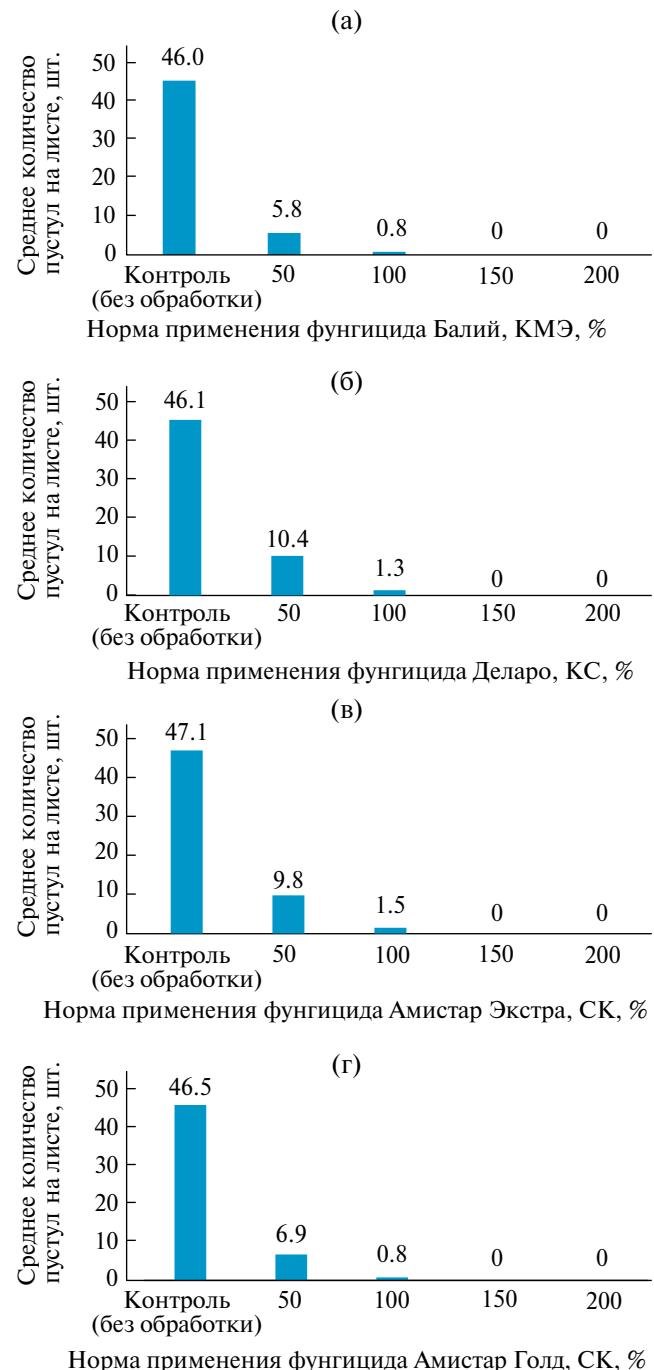


Рис. 1. Изменение среднего количества пустул карликовой ржавчины ячменя на листе под действием фунгицидов: (а) – Балий, КМЭ, (б) – Деларо, КС, (в) – Амистар Экстра, СК, (г) – Амистар Голд, СК.

они были равны 109.5 и 137.7 мг/мл. Например, CK_{50} в варианте оказалась в 1.7 раза меньше в сравнении с CK_{50} в рабочем растворе, а CK_{95} – в 1.1 раза меньше. Полученные результаты доказали высокую чувствительность северокавказской популяции возбудителя карликовой ржавчины ячменя к действующим веществам фунгицида Деларо, КС.

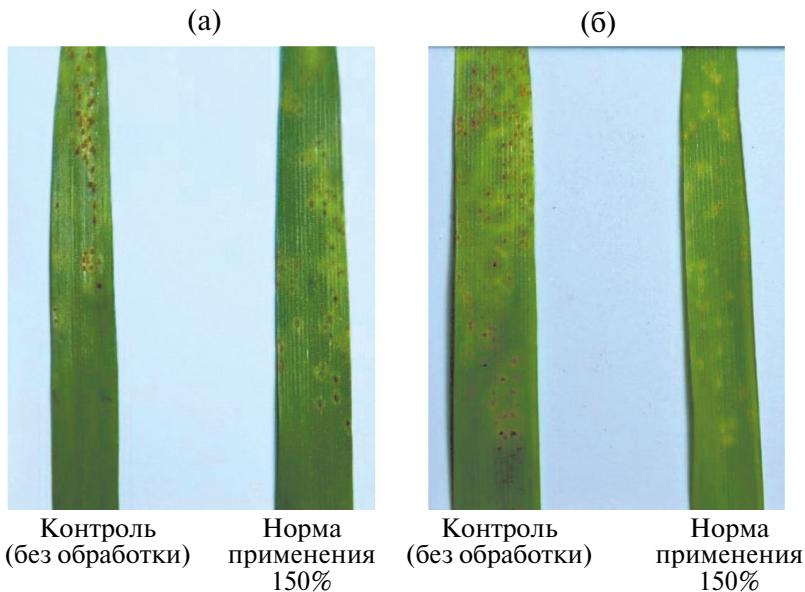


Рис. 2. Симптомы подавления спороношения карликовой ржавчины на растениях ячменя озимого, обработанных фунгицидом: (а) – Деларо, КС, (б) – Балий, КМЭ.

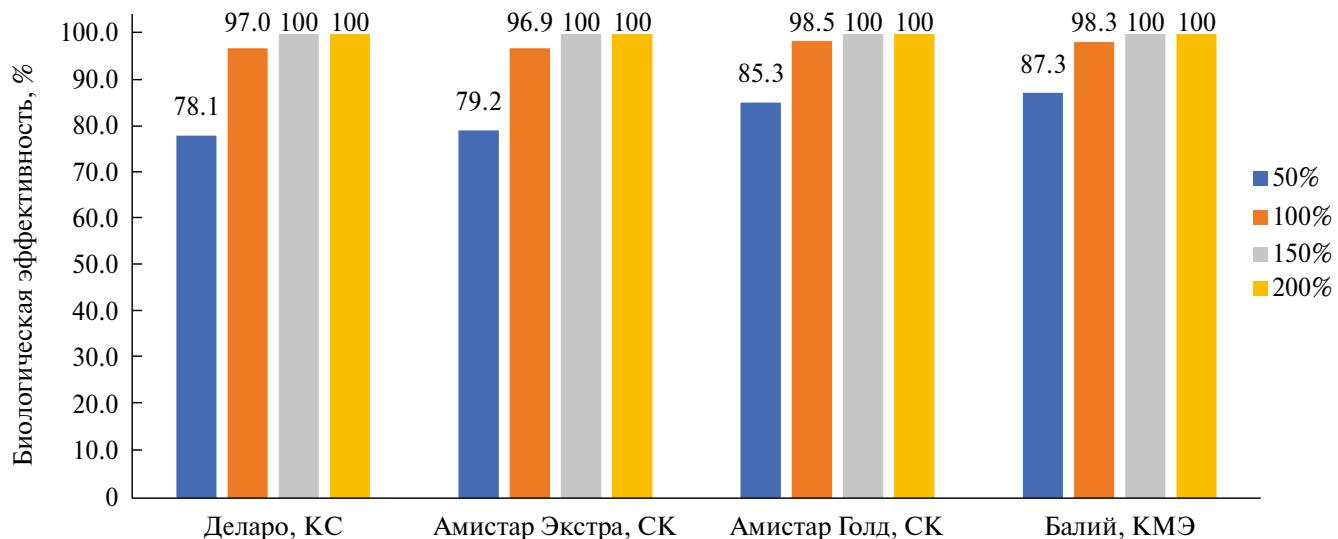


Рис. 3. Биологическая эффективность фунгицидов против северокавказской популяции возбудителя карликовой ржавчины ячменя при использовании различных норм применения.

В варианте с использованием препарата Амистар Экстра, СК величины CK_{50} и CK_{95} составили 54.9 и 105.7 мг/мл соответственно, для рекомендованной концентрации в рабочем растворе – 94.3 и 118.6 мг/мл. CK_{50} в этом варианте, как и в варианте с Деларо, КС, оказалась в 1.7 раза меньше в сравнении с CK_{50} в рабочем растворе, а CK_{95} – в 1.1 раза меньше.

В варианте с использованием препарата Амистар Голд, СК величины CK_{50} и CK_{95} составили 64.2 и 117.5 мг/мл соответственно, для рекомендованной концентрации в рабочем растворе – 121.3 и 152.5 мг/мл. CK_{50} в варианте оказалась в 1.9 раза меньше в сравнении с CK_{50} в рабочем растворе, а CK_{95} – в 1.3 раза меньше.

В варианте с использованием препарата Балий, КМЭ величины CK_{50} и CK_{95} составили 62.6 и 116.2 мг/мл соответственно, для рекомендованной концентрации в рабочем растворе – 121.3 и 152.5 мг/мл. CK_{50} в варианте, как и в варианте с Амистар Голд, СК, оказалась в 1.9 раза меньше в сравнении с CK_{50} в рабочем растворе, а CK_{95} – в 1.3 раза меньше.

Полученные результаты доказали высокий уровень чувствительности северокавказской популяции возбудителя карликовой ржавчины ячменя к фунгицидам на основе действующих веществ из триазолового (пропиконазол, протиоконазол, ципроконазол, дифеноконазол) и стробилуринового классов

(азоксистробин, трифлоксистробин). В настоящее время риск возникновения резистентности у патогена низкий.

Механизм действия триазолов на фитопатогены заключается в подавлении биосинтеза стеролов, обеспечивающих рост и развитие клеточных стенок и мембран грибных клеток [16, 17]. Различные вещества из производных триазола действуют на разные этапы синтеза стеролов. Поэтому спектр активности веществ данного химического класса отличается. Пропиконазол, входящий в состав препарата Балий, действует как ингибитор синтеза стеролов [18], что в результате приводит к снижению жизнеспособности грибов. Дифеноконазол – действующее вещество препарата Амистар Голд – проникает в ткани растения, ингибируя рост субкутикулярного мицелия и снижая уровень спороношения патогена [19]. Протиоконазол, входящий в состав препарата Деларо, эффективен против широкого спектра заболеваний, обладая росторегулирующим действием [20]. Ципроконазол, являющийся действующим веществом в составе фунгицида Амистар Экстра, обладает специфической активностью против ржавчинных грибов, ингибируя биосинтез стеринов. Азоксистробин ингибирует митохондриальное дыхание, блокируя транспорт электронов в цепи цитохромов *b* и *c1* [21].

Известны данные чувствительности северокавказской популяции возбудителя бурой ржавчины пшеницы к фунгицидам из данных классов. Например, для трехкомпонентного фунгицида (дифеноконазол 30 г/л + пропиконазол 120 г/л + флутриафол 60 г/л) отмечены максимально близкие величины CK_{50} и CK_{95} к рекомендованной концентрации в рабочем растворе (76.9 и 210.9 мг/мл соответственно), что подтверждало высокую эффективность препарата против болезни [22]. При этом, для двухкомпонентного фунгицида (пропиконазол 300 г/л + тебуконазол 200 г/л) установлено снижение чувствительности популяции *P. triticiina*, величина CK_{95} составила 443.9 мг/мл, что в 2.3 раза превышало рекомендованную концентрацию в рабочем растворе [23].

Существует сдвиг чувствительности возбудителя *P. triticiina* к тебуконазолу. Рекомендуемая норма применения препарата уже не обеспечивает эффективной защиты, величина CK_{95} существенно превышает рекомендованную концентрацию в рабочем растворе [1].

Для комбинированного препарата (пираклостробин 62.5 г/л + эпоксиконазол 62.5 г/л) величины CK_{50} и CK_{95} составили 61.7 и 128.4 мг/мл соответственно, что было близко к рекомендованной концентрации в рабочем растворе (65.7 и 125 мг/мл) и доказывало высокую чувствительность популяции возбудителя к токсиканту [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе результатов исследования установлена высокая биологическая эффективность изученных фунгицидов (Амистар Голд, СК; Амистар Экстра, СК; Балий, КМЭ; Деларо, КС) против карликовой ржавчины. При обработке растений озимого ячменя рекомендованной нормой применения (100%) эффективность фунгицидов составила >96.9%.

Повышенные нормы применения (150, 200%) способствовали полному подавлению развития карликовой ржавчины ячменя, биологическая эффективность изученных препаратов составила 100%.

Доказана высокая чувствительность северокавказской популяции возбудителя *P. hordei* к действующим веществам изученных фунгицидов. Величина CK_{50} препараторов Деларо, КС и Амистар Экстра, СК была в 1.7 раза меньше в сравнении с CK_{50} в рекомендуемом рабочем растворе, CK_{95} – в 1.1 раза меньше. Для фунгицидов Амистар Голд, СК и Балий, КМЭ показатели CK_{50} и CK_{95} были в 1.9 и 1.3 раза меньше соответственно в сравнении с рекомендуемым рабочим раствором.

Полученные результаты дают понимание уровня чувствительности северокавказской популяции *P. hordei* к токсикантам, что позволяет спрогнозировать развитие резистентности к фунгицидам, имеющим в составе действующие вещества из триазолового и стробилуринового классов, а также научно обосновать стратегию защитных мероприятий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гвоздева М.С., Волкова Г.В. Влияние фунгицида Колосаль на структуру популяции возбудителя бурой ржавчины пшеницы по признакам патогенности и чувствительности // Микол. и фитопатол. 2022. Т. 56. № 1. С. 52–63.
DOI: 10.31857/S0026364822010044
2. Волкова Г.В. Генерация резистентности у желтой ржавчины пшеницы (возбудитель *Puccinia striiformis* West.) к фунгицидам // Вестн. защиты раст. 2001. № 2. С. 29–34.
3. Damicon J.P. Fungicide resistance management. Oklahoma cooperative extension. URL: https://shareok.org/bitstream/handle/11244/319916/ok-saepp_7663_2014-02.pdf?sequence=1
4. Дьяков Ю.Т. Популяционная биология фитопатогенных грибов. М., 1998. 377 с.
5. Данилова А.В., Волкова Г.В. Карликовая ржавчина – прогрессирующее заболевание ячменя // Защита и карантин раст. 2015. № 7. С. 46–48.

6. *Danilova A.V., Volkova G.V.* Short communication: Virulence of barley leaf rust in the South of Russia in 2017–2019 // *Span. J. Agricult. Res.* 2022. V. 20. № 1.
7. *Говоров Д.Н., Живых А.В., Шабельникова Е.С., Никулин А.Н., Умников В.И., Долгов А.И., Волков И.А., Машенцев И.В., Ступаков А.И., Чернявский В.С.* Обзор фитосанитарного состояния посевов сельскохозяйственных культур в Российской Федерации в 2020 году и прогноз развития вредных объектов в 2021 году / Под ред. Говорова Д.Н., Живых А.В. М.: ФГБУ РСЦ, 2021. 912 с.
8. *Волкова Г.В., Данилова А.В., Кудинова О.А.* Вирулентность популяции возбудителя карликовой ржавчины ячменя на Северном Кавказе в 2014–2017 гг. // Сел.-хоз. биол. 2019. № 3. С. 589–596.
9. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации / Министерство сельского хозяйства Российской Федерации (Минсельхоз России) Издание официальное МОСКВА 2024. URL: <https://www.agroxxi.ru/goshandbook> (дата обращения: 17.01.2024).
10. *Щербакова Л.А.* Развитие резистентности к фунгицидам у фитопатогенных грибов и их хемосенсибилизация как способ повышения защитной эффективности триазолов и стробилуринов // Сел.-хоз. биол. 2019. № 5. С. 875–891.
11. Fungicide resistance management in cereals FRAG-UK, Kenilworth, 2019.
12. Обзор фитосанитарного состояния посевов сельскохозяйственных культур в Российской Федерации в 2023 году и прогноз развития вредных объектов в 2024 году / Сост. Д.Н. Говоров, А.В. Живых, А.А. Шабельникова, А.Н. Никулин, В.И. Умников, В.С. Чернявский, Д.А. Варенова, К.О. Шилова, Е.Г. Матюхина, А.А. Кудрявцев / Под ред. Говорова Д.Н., Живых А.В. М.: ФГБУ РСЦ, 2023. 1281 с.
13. *Михайликова В.В., Стребкова Н.С., Пустовалова Е.А.* Действующие вещества – основа химической защи- ты растений // Агрохимия. 2020. № 5. С. 44–46. DOI: 10.31857/S0002188120050105
14. *Антилогоева Л.К., Волкова Г.В.* Методы создания искусственных инфекционных фонов и оценки сортообразцов пшеницы на устойчивость к вредоносным болезням (фузариозу колоса, ржавчинам, мучнистой росе): Рекоменд. Краснодар, 2000. 28 с.
15. Методические указания по регистрационным испытаниям фунгицидов в сельском хозяйстве / Под ред. В.И. Долженко. СПб.: ВИЗР, 2009. 377 с.
16. *Shafiei M., Peyton L., Hashemzadeh M., Foroumadi A.* History of the development of antifungal azoles: A review on structures, SAR, and mechanism of action // Bioorganic Chem. 2020. V. 104. P. 104240.
17. *Тютерев С.Л.* Механизмы действия фунгицидов на фитопатогенные грибы. СПб.: Нива, 2010. 170 с.
18. *Stenzel K., Vors J.-P.* Sterol biosynthesis inhibitors // Modern Crop Protect. Comp. 2019. V. 2. P. 797–844.
19. *Yang L.N., He M.H., Ouyang H.B., Zhu W., Pan Z.C., Sui Q.J., Shang L.P., Zhan J.* Cross-resistance of the pathogenic fungus *Alternaria alternata* to fungicides with different modes of action // BMC Microbiol. 2019. V. 19. P. 1–10.
20. *Zhai W., Zhang L., Cui J., Wei Y., Wang P., Liu D., Zhou Z.* The biological activities of prothioconazole enantiomers and their toxicity assessment on aquatic organisms // Chirality. 2019. V. 31(6). P. 468–475.
21. *Abebe W.* Wheat leaf rust disease management: A Review // J. Plant Pathol. Microbiol. 2021. V. 12. P. 1–8.
22. *Гвоздева М.С., Волкова Г.В., Изварина А.Г., Жуйко И.А.* Чувствительность возбудителя бурой ржавчины пшеницы к фунгицидам триазоловой группы // Достиж. науки и техн. АПК. 2022. Т. 36. № 12. С. 13–19. DOI: 10.53859/02352451_2022_36_12_30
23. *Гвоздева М.С., Волкова Г.В.* Изучение влияния комбинированного фунгицида Абакус Ультра на структуру популяции возбудителя бурой ржавчины пшеницы // Юг России: экол., развитие. 2022. Т. 17. № 4. С. 79–87. DOI: 10.18470/1992-1098-2022-4-79-87

Sensitivity of the Pathogen of Barley Brown Rust (*Puccinia hordei* G.H. Otth.) to Fungicides – Derivatives of Triazoles and Strobilurins

M. S. Gvozdeva^{a, #}, A. V. Danilova^a, O. A. Kudinova^a, V. D. Rudenko^a, G. V. Volkova^a

^aFederal Scientific Center for Biological Plant Protection,

p/o 39, Krasnodar 350039, Russia

[#]E-mail: maria-v23@mail.ru

The sensitivity of the North Caucasian population of the pathogen of barley brown rust (*Puccinia hordei* G.H. Otth.) to fungicides derived from triazoles and strobilurines (preparations Amistar Gold, SK; Amistar Extra, SK; Balyi, KME; Delaro, KS) was determined. The work was carried out under controlled conditions of the greenhouse complex of the Federal National Research and Development Fund on winter barley of the susceptible Vivat variety of the Agricultural Scientific Center "Donskoy". Winter barley plants in the germination phase were infected with the North Caucasian population of the barley brown rust pathogen. Fungicide treatment was carried out at the first signs of the disease with application rates of 0 (control, without treatment), 50, 100, 150 and 200% (the recommended application rate is assumed to be 100%). It was found that when treating infected barley plants with the fungicide Balyi, KME with different application standards, the biological effectiveness varied from 87.3 to 100%, Delaro, KS – from 78.1 to 100%, Amistar Extra, SK – from 79.2 to 100%, Amistar Gold, SK – from 85.3 to 100%. The use of the recommended dose of treatment(100%) contributed to a decrease in the development of brown rust in all variants by more than 96.9%. When using increased rates of fungicides (150, 200%), the biological efficiency was 100%. The high sensitivity of the North Caucasian population of the pathogen *P. hordei* to the active substances of the studied fungicides has been proven. For all the studied drugs, the values of LC_{50} and LC_{95} were significantly lower in comparison with the recommended concentration in the working solution. The result obtained was due to the content of active substances in fungicides from different chemical classes with different mechanisms of action, which provided high efficiency in suppressing the development of barley brown rust and reduced the risk of resistance.

Keywords: winter barley, barley brown rust pathogen, *Puccinia hordei*, fungicide, biological efficacy, triazoles, strobilurines, sensitivity.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ БЛОКИРОВАНИЯ ФЕРМЕНТОВ, РАЗРУШАЮЩИХ ПИРЕТРОИДЫ, ВЕЩЕСТВАМИ-СИНЕРГИСТАМИ ИЗ ГРУППЫ БЕНЗОДИОКСОЛАНОВ

© 2024 г. П. П. Муковоз¹, Р. И. Александров¹, В. Л. Семенов¹, С. А. Пешков²,
А. Н. Сизенцов², Л. Р. Валиуллин³, В. П. Муковоз⁴, Ю. И. Мешков^{5,*}

¹Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

428015 Чебоксары, Московский просп., 15, Россия

²Оренбургский государственный университет

460018 Оренбург, просп. Победы, 13, Россия

³Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности

420075 Казань, Научный городок-2, Россия

⁴Смоленская государственная сельскохозяйственная академия

214000 Смоленск, ул. Большая Советская, 10/2, Россия

⁵Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп., 47, Россия

*E-mail: yimeshkov@rambler.ru

Провели теоретические расчеты, моделирующие образование комплексов бензодиоксолановых лигандов с клеточными мишениями насекомых с целью изучения механизмов взаимодействия ферментов насекомых-вредителей, разрушающих пиретроидные инсектициды, и веществ-синарегистами из группы бензодиоксоланов. Показана устойчивость таких комплексов, отражающая эффективность связывания лигандов с активными центрами оксигеназ насекомых-вредителей. Предложены фармакофорные модели, описывающие блокаду бензодиоксоланами активных центров ферментов, инактивирующих пиретроиды. Обоснована возможность применения различных бензодиоксоланов в качестве веществ-синарегистами совместно с пиретроидными инсектицидами для защиты от насекомых-вредителей сельскохозяйственных растений.

Ключевые слова: молекулярный докинг, синарегисты, клеточная мишень, лиганд, фармакофор, пиретроиды.

DOI: 10.31857/S0002188124110062, **EDN:** AHVPOL

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что наиболее широко используемым классическим способом защиты растений от вредителей, является химический метод, основанный на применении пестицидов [1]. Данный метод характеризуется высокой производительностью, биологической и экономической эффективностью, обладает значительной скоростью действия и в целом не имеет на данный момент эффективной и равнозначной альтернативы [2, 3]. Тем не менее, риски возникновения устойчивости фитопатогенов и различных вредителей к пестицидам, являются основным недостатком химического метода. В частности, развитие резистентности насекомых-вредителей (**НВ**) к инсектицидным препаратам является одной из главных проблем защиты сельскохозяйственных растений, чему способствует обилие видов вредителей, их высокая плодовитость, быстрота размножения и распространения [3].

Для предотвращения развития резистентности **НВ** к инсектицидам применяют различные способы: чередование используемых препаратов из разных классов, ротацию препаратов с разным механизмом действия, совместное внесение действующих веществ (**ДВ**) из разных химических групп, а также включение в состав препаратов соединений, усиливающих биологическую активность **ДВ** [4–6]. Такие соединения, называемые веществами-синарегистами (**ВС**), могут сами не обладать выраженным биоцидным действием, однако, действуя на ферменты насекомого, инактивирующие инсектицид, блокируют или разрушают значительную часть таких энзимов [7–9]. В результате на **НВ** действует значительно больше молекул инсектицида, обеспечивая более высокий токсический эффект и одновременно снижая норму расхода **ДВ**. Следует также отметить, что резистентность вредителей к **ВС** обычно не развивается, поскольку **ВС** сами не являются **ДВ**, и их присутствие в организме

не критично для насекомого. Немаловажной является также и стоимость *BC*, которая в большинстве случаев значительно ниже цены пестицидов, что позволяет снизить затраты на разработку новых или модификацию известных *ДВ*, используя уже известные соединения совместно с синергистами. Кроме того, *BC* часто представляют собой экологически безопасные соединения, выделенные из различных природных источников (растительного сырья, продуктов ферментации микроорганизмов и т.п.), что позволяет снизить риски накопления остаточных количеств пестицидов в окружающей среде.

Таким образом, экономический эффект от применения *BC* очевиден, а поиск веществ, позволяющих использовать их в этом качестве, является актуальной задачей, реализация которой позволяет снизить риски развития резистентности вредителей сельскохозяйственной продукции и повысить эффективность отечественного аграрного сектора [10].

Наиболее эффективными методами, применяемыми в настоящее время для создания различных средств защиты растений, являются методы медицинской химии. К ним в первую очередь относятся виртуальный скрининг и молекулярный докинг. Данные методы появились как удобные способы целевого поиска биологически активных соединений, и их изначально применяли только при разработке лекарственных препаратов в фарминдустрии. Виртуальный скрининг представляет собой вычислительную процедуру, включающую автоматизированный анализ баз данных химических соединений с последующим отбором структур, предполагающих наличие у них желаемых видов биологической активности. Молекулярный докинг – квантово-химический метод компьютерного моделирования, позволяющий предсказать наиболее устойчивую, энергетически выгодную конформацию (пространственную ориентацию) комплекса клеточной мишени с лигандом.

Под клеточной мишенью (*KM*) подразумевают любые субклеточные структуры (белок, рецептор, фермент, мембранный канал, ДНК, РНК и т.п.), а также какие-либо химические или физиологические процессы в клетке, нарушение которых (повреждение жизненно важных молекул, надмолекулярных систем, органоидов, изменение порядка их взаимодействия и т.п.) будут критичны для дальнейшей жизнедеятельности клетки. Таким образом, *KM* – это структурный или функциональный объект, воздействие на который каким-либо способом может вызвать желаемый клеточный ответ и последующую реакцию всего организма в форме его гибели, гибели части его клеток, тканей, изменению адаптационных возможностей патогена, уменьшению вирулентности и т.п.

Лиганд (*ЛГ*) – это частица (атом, ион или молекула), специфическим образом связывающаяся с *KM* и приводящая к образованию

комплекса “мишень/лиганд” (*KML*). Ассоциация *ЛГ* с *KM* происходит на определенном участке мишени в сайте связывания. Такое взаимодействие может происходить кратковременно (за счет межмолекулярных сил), что приводит к изменениям биохимических и(или) физиологических процессов в организме (активации/инактивации рецептора, фермента, белка, изменениям их функциональных состояний, диссоциации субъединиц составных белков и т.п.). Также взаимодействие *ЛГ* с *KM* может быть необратимым (ковалентное связывание), что обычно заканчивается инактивацией *KM* и(или) блокадой какого-либо биохимического пути, критичного для клетки.

С понятием лиганда теснейшим образом связано представление о фармакофоре (*Ф*) – наборе пространственных и электронных признаков, необходимых для обеспечения оптимальных взаимодействий *ЛГ* с *KM*. Набором таких признаков или фармакофорных центров можно характеризовать как *ЛГ*, так и *KM*, точнее те их области (сайты связывания), в которых происходит ассоциация *KML*. В обобщенном виде, фармакофорные центры – это различные фрагменты молекул *KM*, *ЛГ* или *KML*, включающие гидрофобные области, ароматические циклы, доноры или акцепторы водородной связи, анионные или катионные участки и т.п. В более детальном описании *Ф* могут быть использованы гидрофобные и исключенные объемы, допустимые интервалы пространственной ориентации векторов водородных связей и плоскостей ароматических колец, а также плотности распределения зарядов. Таким образом, *Ф* – это набор необходимых условий, при которых наступает биологический ответ *KM* на воздействие *ЛГ*.

Если пространственное строение *KM* известно, то процедура виртуального скрининга и дальнейшая валидация (обоснованность выбора) должна лимитироваться поиском наиболее “удачного”, эффективно блокирующего мишень *ЛГ* из числа возможных структур (“химического пространства”). Простой перебор соединений в принципе невозможен по причине колossalного перечня возможных структур ($>10^{40}$). Поэтому на структуру *ЛГ* накладываются ограничения, так называемые условия подобия (“сходство с лекарством” – drug-likeness или в последнее время “сходство с лидером” – lead-likeness [11]), которые существенно сужают химическое пространство. Далее, методом докинга в сайте связывания *KM* выстраивается модель будущего комплекса с различными *ЛГ*, соответствующими условиям подобия, и оценивается устойчивость *KML*. Следует отметить, что в качестве *ЛГ* в первую очередь выступают уже известные соединения из различных баз данных. Тем не менее, в доступных базах подходящего соединения может и не оказаться. В этом случае моделируется *Ф* – виртуальная модель *ЛГ*, представляющая собой

фрагмент необходимой структуры, комплементарный сайту связывания *KM* и удовлетворяющий требованиям подобия (drug-likeness, lead-likeness), тогда как полноценный *ЛГ* еще только предстоит синтезировать в случае положительных результатов расчетов об устойчивости *KML*.

В случае, когда строение *KM* неизвестно или сама *KM* не определена, но известны соединения, приводящие к желаемому биологическому ответу, процедура виртуального скрининга сводится к дифференцированному поиску структурных параметров, наиболее общих для всех исследуемых веществ, т.е. построение фармакофорной модели данных соединений отталкивается не от пространственно-геометрического фрагмента сайта связывания *KM*, комплементарного какому-либо *ЛГ*, а от концепции “структура/активность” и сводится к нахождению структурно схожего участка молекулы (молекулярного графа), характерного для всех исследуемых соединений, обладающих необходимым биологическим действием. В этом случае процедура фармакофорного поиска значительно усложняется, поскольку является “работой по аналогии”, а полученные в результате модели Φ не всегда позволяют достоверно предсказать наличие искомого биологического действия у новых соединений, несмотря на структурное подобие с известными *ЛГ*.

Следует отметить, что несмотря на наступление постгеномной эры и открывающиеся возможности многоступенчатой экспериментальной валидации методами сравнительной и функциональной геномики (выбора субклеточных структур в качестве *KM*), данные подходы применяют главным образом при разработке лекарственных препаратов для человека. Это связано с тем, что известные нуклеотидные последовательности, а также закодированные в них аминокислотные последовательности белков сводятся в основном к геномам человека и его патогенов. Данные о геномах *NB* и других вредителей сельского хозяйства известны в меньшей степени, либо имеют ограниченный доступ. В частности, довольно часто имеет место ситуация, при которой известное и широко применяемое вещество оказывает на *NB* ожидаемый биологический эффект, но конкретная *KM* неизвестна, либо неизвестен механизм ее взаимодействия с препаратом. Примером может служить кунжутное масло, которое успешно используют в качестве *BC*, усиливающего действие пиретроидных инсектицидов (*ПИ*). Определены также и предполагаемые *KM*, на которые действуют компоненты кунжутного масла – ферменты *NB*, разрушающие *ПИ*. И хотя компоненты кунжутного масла хорошо известны, механизм их действия на *KM* насекомых в данный момент достоверно не установлен.

Цель работы – моделирование механизмов взаимодействия ферментов *NB*, разрушающих *ПИ* и *BC* из группы бензодиоксоланов, а также теоретическое

обоснование валидности совместного применения *ПИ* с такими *BC*. Таким образом, в качестве *KM* в данном исследовании рассматривали активные центры указанных ферментов, а в качестве *ЛГ* – замещенные бензодиоксоланы.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

На основании анализа сведений о химическом строении *ПИ* были отобраны следующие объекты, наиболее перспективные для дальнейших исследований: 1 – клеточные оксигеназы насекомых – белки-ферменты, окисляющие *ПИ*; 2 – синтетические *BC* из группы бензодиоксоланов (пиперанилбутоксид), природные *BC* из группы алкалоидов (пиперин, пипериновая кислота), а также структурно родственные им в химическом отношении природные вещества из группы лигнанов (сезамин, сезамолин и другие соединения, содержащиеся в кунжутном масле), предположительно ингибирующие данные ферменты.

Сведения о структуре геометрических параметров активных центров соответствующих ферментов, а также аминокислотной последовательности молекул белкового матрикса получали, проводя поиск соответствующих белков в базе данных научно-исследовательской лаборатории структурной биоинформатики Protein Data Bank (RCSB PDB). Оптимизацию параметров *KM*, расчеты пространственной ориентации *ЛГ* в сайте связывания и моделирование *KML* производили в программе AutoDock 4 [12]. Дополнительный подбор фармакофорной модели производили в программе FireFly по модели QM/MM+ [13, 14]. Конформационный подбор лигандов и их оптимизацию на первом этапе производили с помощью программ FireFly, Molpro, Chemcraft [15]. Отдельные расчеты были выполнены в программе GAUSSIAN (GaussView) [16]. Оптимизацию геометрических параметров равновесных состояний исследуемых соединений и их промежуточных интермедиаторов осуществляли в рамках метода теории функционала плотности (*DFT*), с обменно-корреляционным (гибридным) функционалом B3LYP, на функциях неограниченного метода Кона–Шэма с базисным набором 6-311+G [17]. Учет растворителя производили с помощью PCM-C. При расчете колебательных спектров масштабирующий коэффициент не применяли. Оптимизацию геометрических параметров равновесных состояний комплексов мишень–лиганд осуществляли методом *DFT*, с использованием гибридного функционала B3LYP [18], на функциях неограниченного метода Хартри–Фока с базисом 6-31G(1p, 1d) с учетом теории возмущений Меллера–Плессе (*MP2*) [19]. Оптимизацию проводили для связей атомов кислорода, азота и углерода мишеней или лигандов, остальные естественные переменные замораживались. Расчет и анализ профилей сечений поверхности потенциальной энергии (*ППЭ*) производили по методу *DFT*

с использованием B3LYP/6-31G(p, d) базиса. Расчет колебательных спектров отдельных молекул лигандов и спектров комплексов лигандов с мишенью проводили с помощью метода DFT с учетом энергетической поправки MP2. Все рассчитанные частоты ИК-спектров, полученные при использовании функционала B3LYP/6-31G(p, d), были умножены на множитель 0.9823 (scaling factor), а при использовании метода MP2/6-31G(p, d) – на 0.9931 [20], расчеты проводили в пакете программ FireFly 8.1. [21, 22]. Соответствие минимумам, полученным при оптимизации стационарных точек на поверхности потенциальной энергии, проверяли вычислением матрицы Гессе и анализом на отсутствие мнимых частот. В качестве модельного ПИ был выбран циперметрин (**ЦП**), в качестве синтетических BC – пиперанилбутоксид (**ППБ**), в качестве природных BC, содержащихся в коммерчески доступных природных растительных или эфирных маслах (кунжутном, кананговом и анисовом) – бензодиоксоланы (сезамин, эпизезамин, сезамолин, сезамол и сезаминал), а в качестве природных BC из группы алкалоидов – пиперин и пипериновая кислота (**ПК**).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

К сожалению, подходящих моделей оксигеназ, принадлежащих насекомым, в базе данных PDB нами обнаружено не было. Поэтому в качестве модельного фермента нами была выбрана цитохром Р450-зависимая монооксигеназа (идентификационный номер 3G1Q в базе PDB) – мембранный фермент, принадлежащий паразитическим простейшим (*Trypanosoma brucei*). Выбор данной модели определялся, во-первых, тем, что данный фермент катализирует окисление сложных эфиров, имеющих структурное сходство с пиретроидами. Во-вторых, описанные в литературе ингибиторы цитохромов структурно близки замещенным бензодиоксоланам – BC, усиливающим действие пиретроидов. В-третьих, цитохром Р450-зависимая монооксигеназа является низкоспецифичным ферментом, окисляющим множество различных групп ксенобиотиков. Например, при значительной вариабельности аминокислотной последовательности в белковом матриксе активные центры цитохромов Р450, содержащие гем в качестве кофактора, а также использующие в процессе окисления субстрата универсальный кофермент никотинамидадениндинуклеотидфосфат (донор электронов – **НАДФ**), достаточно консервативны. Поэтому моделирование комплексов, включающих только активные центры ферментов и не затрагивающее всю аминокислотную последовательность, может достаточно удачно описать процессы взаимодействия лиганда с белком. Кроме того, моделирование процессов связывания лигандов с белками, основанное на квантово-химических расчетах

соответствующих комплексов, требует больших вычислительных ресурсов и машинного времени. В этой связи замена расчетов комплекса лиганд–белок на расчеты, ограниченные взаимодействием лиганда только с активным центром, значительно упрощает задачу и уменьшает время расчетов. Методами компьютерного моделирования была проведена полная оптимизация молекул лигандов, входящих в уравнения построенных взаимодействий, решены термодинамические задачи, вычислены матрицы Гессе, получены данные распределения электронной плотности молекул, дипольных моментов, величины зарядов на атомах, вычислены полная валентность на каждом атоме и термодинамические потенциалы, а также построены теоретические ИК-спектры данных лигандов. В результате расчетов было установлено, что отрицательный электростатический потенциал (и основная часть электронной плотности) сосредоточен в основном вблизи атомов кислорода лигандов, а также в аксиальной области ароматического кольца бензодиоксолановых фрагментов. На остальной области пространства вокруг молекул лигандов преобладает положительный электростатический потенциал (рис. 1).

Таким образом, было показано, что с наибольшей вероятностью в химическом взаимодействии с электрофильными реагентами (каким является железо гема) будут участвовать только атомы кислорода и углерода кратных связей. В результате дальнейшего исследования были рассчитаны энергии образования комплексов BC (**ППБ**, сезамина, эпизезамина, сезамолина, сезамола и сезамина, пиперина и **ПК**) с железом гема, входящего в состав активного центра фермента, а также аминокислотными остатками, образующими этот центр: тирозина (**Тир**), имеющего фенольный радикал (–PhOH), глутаминовой и аспарагиновой кислот (Glu и Asp соответственно), имеющих карбоксильную группу (–COOH) и цистеина (**Cys**), имеющего тиольный радикал (–SH). При выполнении этой задачи требовалось осуществить выбор наиболее вероятных сайтов связывания лигандов I–VIII в активном центре фермента, что было успешно реализовано с помощью квантово-химических расчетов: результаты подтверждали возможность образования таких комплексов, а также соблюдение условия их электронейтральности (рис. 2, табл. 1).

Вычисленные параметры изменения полной энергии (табл. 1) показали, что комплексы I, II являются достаточно устойчивыми, а самым устойчивым был комплекс **ППБ I**. Комплексы III, IV, V, VII обладали немного большей энергией, чем системы I, II, однако их существование, по данным расчетов, было также возможно. Комpleксы VI, VIII оказались неустойчивыми, поскольку обладали аномально высокими величинами энергии, что должно было приводить к их разрушению. Анализ результатов компьютерного моделирования позволил интегрировать полученные

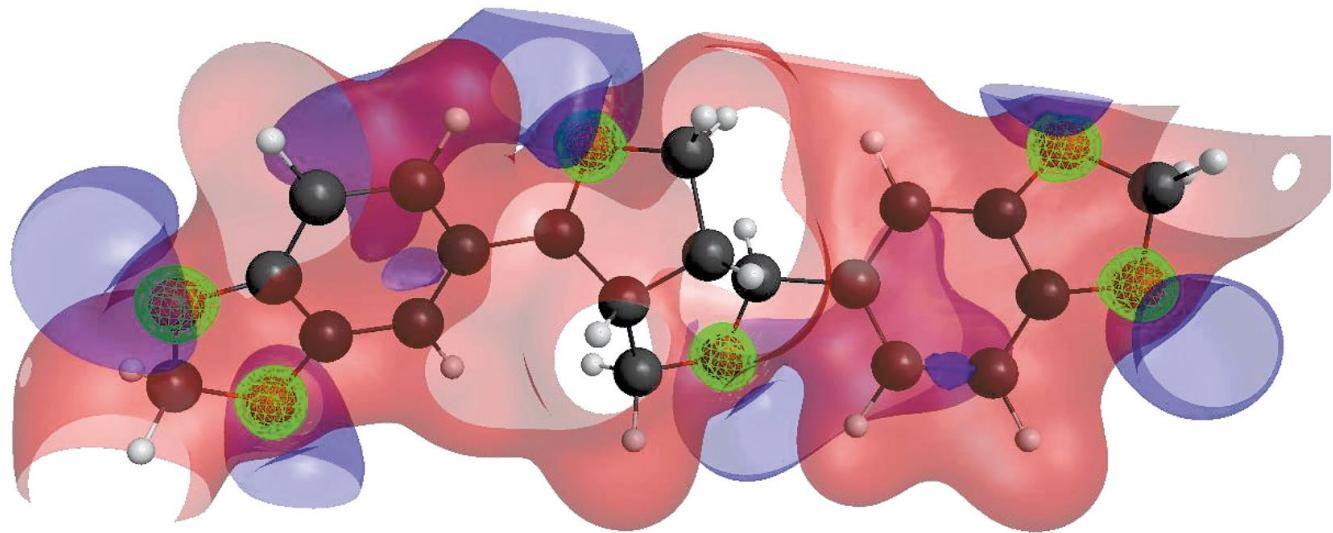


Рис. 1. Распределение электронной плотности на атомах в молекуле сезамина.

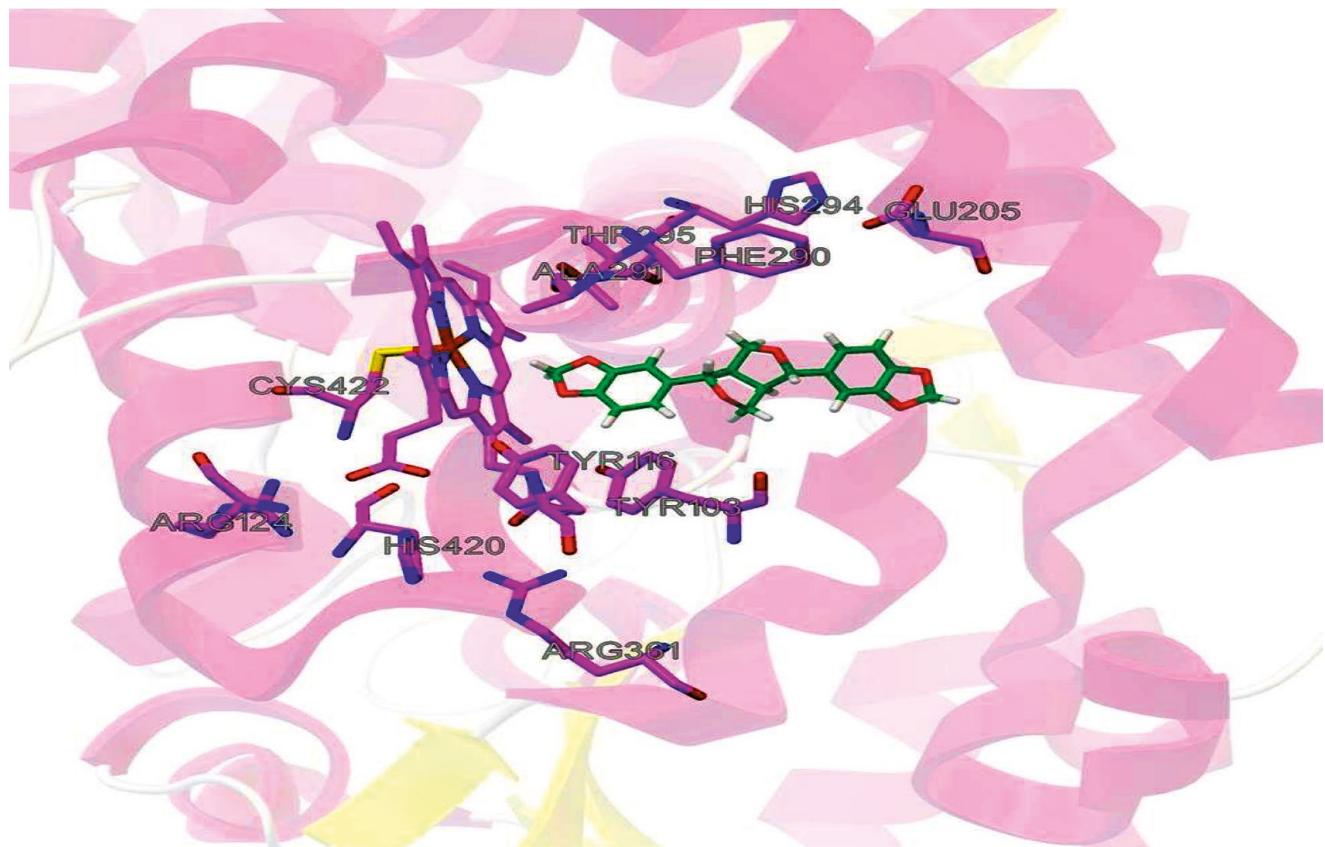


Рис. 2. Комплекс сезамина с цитохромом P450-зависимой монооксигеназой в активном центре фермента. Обозначены остатки аминокислот, взаимодействующие с лигандом, цифрами – номера аминокислот в белковом матриксе.

данные с механизмом процесса окисления субстратов цитохром P450- зависимыми монооксигеназами, который достаточно хорошо изучен на примере работы данного фермента в различных клетках человеческого организма.

Например, катализ фермента сводится к гидроксилированию субстрата (введению C–H связь

окисляемой молекулы атома кислорода с образованием гидроксильной группы C–O–H). Железо гема, расположенного в активном центре фермента, имеет 6 координационных связей. Четыре координационных места, расположенные в одной плоскости, связаны с остатком порфиринового фрагмента. Еще одно место в аксиальном направлении к плоскости

Таблица 1. Энергии образования комплексов лигандов с аминокислотами активного центра фермента

Лиганд	Энергия образования	
	кДж/моль	D
ППБ (I)	-1311.8	0
Сезамин (II)	-1021.5	-290.3
Сезамолин (III)	-789.4	-522.4
Сезамол (IV)	-734.2	-577.6
ПК (V)	-631.3	-680.5
Эпизезамин (VI)	-	-
Пиперин (VII)	-751.3	-537.7
Сезаминол (VIII)	-	-

порферина ковалентно связано с остатком цистеина белкового матрикса, а 6-е место, противоположное остатку Cys в аксиальном положении к порферионовому циклу, занято молекулой воды.

При взаимодействии с молекулой субстрата, который фиксируется в активном центре в непосредственной близости от гема, вода уходит, освобождая координационное место с образованием фермент-субстратного комплекса. В случае гидроксилирования субстрата, имеющего ароматические фрагменты, основой фермент-субстратного взаимодействия является образование π-комплекса ароматического кольца и катиона Fe³⁺ гема. Далее, фермент-субстратный комплекс восстанавливается электроном, который передается по цепи переноса с участием кофермента НАДФ.

Последующее присоединение молекулы кислорода по 6-му координационному месту активирует кислород, переводя его из триплетного в высоко-реакционноспособное, синглетное состояние с образованием фермент-субстрат-кислородного комплекса. Далее происходит каскад реакций, сопровождаемых переносом 2-го электрона и 2-х протонов на кислород, приводящих к образованию молекулы воды. В данном процессе принимают участие остаток Туг активного центра фермента и железо гема. Оставшийся при комплексе активированный атом кислорода осуществляет С-гидроксилирование субстрата по механизму “отрыв водорода – кислородная перегруппировка” с освобождением окисленного субстрата и регенерацией фермента.

При замене субстрата на лиганды с бензодиоксолановым фрагментом расчеты свидетельствовали, что фрагменты их молекул, обладающие значительным положительным электростатическим потенциалом, фиксируются в активном центре фермента при отрицательно заряженных карбоксильных группах Glu или Asp. Далее бензодиоксолановый фрагмент лиганда, обладающий высокой электронной плотностью и отрицательным электростатическим

потенциалом, необратимо взаимодействует с катионом железа с образованием прочного фермент-лигандного π-комплекса по 6-му координационному месту гема. Данный процесс сопровождается освобождением молекулы воды и исключает дальнейшее восстановление железа электроном, а также присоединение молекулы кислорода по 6-му координационному месту. Происходит инактивация фермента, который становится неспособным окислять молекулы пиретроидов. Отметим, что такие блокаторы цитохрома Р450-зависимых монооксигеназ, как производные амфетаминов (ЛСД, “экстази” и другие психоделики), обладают близким механизмом инактивации. Данные соединения, так же как и алкалоид пиперин или лигнаны сезамин и сезамолин, имеют в составе молекулы бензодиоксолановый фрагмент, обуславливающий необратимое образование π-комплекса с железом гема. Отличия в механизме взаимодействия производных амфетаминов и лигнанов сводятся к первоначальной стадии фиксации лигандов в активном центре фермента: амфетамины, имеющие в составе молекулы также и аминогруппу, еще болееочно связываются с остатками Glu или Asp.

Таким образом, в результате компьютерного моделирования было показано, что фармакофорные модели лигандов, эффективно блокирующие цитохром Р450-зависимые монооксигеназы, должны включать в составе молекулы 6-членный ароматический фрагмент, аннелированный пятичленным диоксолановым циклом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты компьютерного моделирования механизмов взаимодействия ферментов насекомых-вредителей, разрушающих пиретроиды, показали, что цитохром Р450-зависимые монооксигеназы эффективно блокируются лигандами, содержащими в своей структуре бензодиоксолановые

фрагменты. Наиболее прочные комплексы с клеточной мишенью образуют такие лиганды, как пищеранилбутоксид и сезамин. Результаты молекулярного моделирования фармакофорных моделей данных лигандов показали, что фрагменты молекул веществ-сигнатурных должны иметь в своей структуре 6-членный ароматический фрагмент, аннелированный 5-членным диоксолановым циклом. Реализованные в настоящей работе теоретические расчеты валидности применения веществ-сигнатурных из группы бензодиоксоланов совместно с пиретроидными инсектицидами дают возможность дальнейшей экспериментальной проверки предложенных моделей на их эффективность в отношении насекомых—вредителей сельскохозяйственных растений, а также предполагают проведение биотестирования насекомых на возможность развития у них резистентности к пиретроидным препаратам в присутствии бензодиоксоланов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорожкина Н.А. Справочник по защите сельскохозяйственных растений от вредителей и болезней. Минск: Урожай, 1969. 286 с.
2. Яхонтов В.В. Вредители сельскохозяйственных растений и продуктов Средней Азии и борьба с ними. Ташкент: Гос. изд-во УзССР, 1953. 663 с.
3. Щеголев В.Н. Сельскохозяйственная энтомология. М.—Л.: Сельхозгиз, 1960. 371 с.
4. Соколов М.С., Семенов А.М., Спиридов Ю.Я., Торопова Т.Ю., Глинушкин А.П. Здоровая почва – условие устойчивости и развития агро- и социосфер (проблемно-аналитический обзор) // Изв. РАН. Сер. биол. 2020. № 1. С. 12–21.
DOI: 10.31857/S0002332920010142
5. Соколов М.С., Глинушкин А.П., Спиридов Ю.Я., Торопова Е.Ю., Филипчук О.Д. Технологические особенности почвозащитного ресурсосберегающего земледелия (в развитие концепции ФАО) // Агрохимия. 2019. № 5. С. 3–20.
DOI: 10.1134/S000218811905003X
6. Семенов А.М., Глинушкин А.П., Соколов М.С. Здоровье почвенной экосистемы: от фундаментальной постановки к практическим решениям // Изв. ТСХА. 2019. № 1. С. 5–18.
7. Соколов М.С., Спиридов Ю.Я., Калиниченко В.П., Глинушкин А.П. Управляемая коэволюция педосферы – реальная биосферная стратегия XXI века (вклад в развитие ноосферных идей В.И. Вернадского) // Агрохимия. 2018. № 11. С. 3–18.
DOI: 10.1134/S0002188118110091
8. Романова И.Н., Рыбченко Т.И., Птицына Н.В. Агробиологические основы производства зерновых культур. Смоленск: Смоленск. ГСХА, 2008. 109 с.
9. Романова И.Н., Беляева О.П., Птицына Н.В., Рыбченко Т.И. Совершенствование технологий производства зерна и семян в Центральном регионе России // Изв. Смоленск. гос. ун-та. 2011. № 4 (16). С. 101–108.
10. Терентьев С.Е., Птицына Н.В., Можескина Е.В. Азотное питание и качество пивоваренного солода // Пиво и напитки. 2017. № 6. С. 14–17.
11. Huang N., Shoichet B.K., Irwin J.J. Benchmarking sets for molecular docking // J. Med. Chem. 2006. V. 49. № 23. P. 6789–6801. DOI: 10.1021/jm0608356
12. Huey R., Morris G.M., Forli S. Using AutoDock 4 and AutoDock vina with AutoDockTools: a tutorial // Scrip. Res. Institut. Mol. Graph. Lab. 2012. V. 10550. P. 92037.
13. Liu F., Yang Z., Mei Y., Houk K.N. QM/QM' Direct molecular dynamics of water-accelerated Diels–Alder reaction // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. № 26. P. 6250–6254.
DOI: 10.1021/acs.jpcb.6b02336
14. Senn H.M., Thiel W. QM/MM methods for biomolecular systems // Ang. Chem. Inter. Edit. 2009. V. 48. № 7. P. 1198–1229.
DOI: 10.1002/anie.200802019
15. Chemcraft is a graphical program for working with quantum chemistry computations. URL: <https://www.chemcraftprog.com/>
16. Frisch A. Gaussian 09W Reference. Wallingford, USA, 2009. V. 470. 25 p.
17. Rassolov V.A., Ratner M.A., Pople J.A., Redfern P.C., Curtiss L.A. 6-31G* basis set for third-row atoms // J. Comput. Chem. 2001. V. 22. № 9. P. 976–984.
DOI: 10.1002/jcc.1058
18. Tirado-Rives J., Jorgensen W.L. Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules // J. Chem. Theor. Comput. 2008. V. 4. № 2. P. 297–306.
DOI: 10.1021/ct700248k
19. Feyereisen M., Fitzgerald G., Komornicki A. Use of approximate integrals in ab initio theory. An application in MP2 energy calculations // Chem. Physic. Let. 1993. V. 208. № 5–6. P. 359–363.
DOI: 10.1016/0009-2614(93)87156-B
20. Merrick J.P., Moran D., Radom L. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors // J. Phys. Chem. A. 2007. № 111. P. 11683–11700.
DOI: 10.1021/jp073974n
21. Firefly computational chemistry program. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
22. Neto A.C., Muniz E.P., Centoducatte R., Jorge F.E. Gaussian basis sets for correlated wave functions. Hydrogen, helium, first-and second-row atoms // J. Mol. Struct: THEOCHEM. 2005. V. 718. № 1–3. P. 219–224.
DOI: 10.1016/j.theocem.2004.11.037

23. Mukovoz V, Mukovoz P, Dolzhenko V, Meshalkin V. Isolation of extracts of wormwood – effective natural insecticides of the terpenoid group // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: 17. Saint-Petersburg: IOP Publishing Ltd, 2020. P. 012007. DOI: 10.1088/1755-1315/578/1/012007
24. Mukovoz P., Mukovoz V., Dankovtseva E. Isolation of dalmatian chamomile extracts – environmentally friendly natural compounds with insecticidal action // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.: 17. Saint-Petersburg: IOP Publishing Ltd., 2020. P. 012010. DOI: 10.1088/1755-1315/578/1/012010

Modeling of Mechanisms for Blocking Pyrethroid-Destroying Enzymes with Synergistic Substances from the Benzodioxolane Group

P. P. Mukovoz^a, R. I. Alexandrov^a, V. L. Semenov^a, S. A. Peshkov^b, A. N. Sizentsov^b, L. R. Valiullin^c, V. P. Mukovoz^d, Yu. I. Meshkov^{e, #}

^aChuvash State University named after I.N. Ulyanov,
Moskovsky prospekt 15, Cheboksary 428015, Russia

^bOrenburg State University,

prosp. Pobedy 13, Orenburg 460018, Russia

^cFederal Center for Toxicological, Radiation and Biological Safety,
Nauchnyi gorodok 2, Kazan 420075, Russia

^dSmolensk State Agricultural Academy,

Bolshaya Sovetskaya ul. 10/2, Smolensk 214000, Russia

^eN.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS,
Leninsky prospekt 47, Moscow 119991, Russia

#E-mail: yimeshkov@rambler.ru

Theoretical calculations have been performed simulating the formation of complexes of benzodioxolan ligands with insect cell targets in order to study the mechanisms of interaction between insect pest enzymes that destroy pyrethroid insecticides and synergistic substances from the benzodioxolan group. The stability of such complexes is shown, reflecting the effectiveness of ligand binding to the active centers of insect oxygenases. Pharmacophore models describing the blockade of active centers of enzymes inactivating pyrethroids by benzodioxolanes are proposed. The possibility of using various benzodioxolanes as synergistic substances in conjunction with pyrethroid insecticides to protect against insect pests of agricultural plants is substantiated.

Keywords: molecular docking, synergists, cellular target, ligand, pharmacophore, pyrethroids.

ВЛИЯНИЕ УМЕРЕННОГО И СИЛЬНОГО НАТРИЙ-ХЛОРИДНОГО ЗАСОЛЕНИЯ НА РОСТ И ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИЙ АППАРАТ РАСТЕНИЙ ЯЧМЕНЯ И ПШЕНИЦЫ[§]

© 2024 г. К. Б. Таскина^{1,*}, Н. М. Казнина¹, А. Ф. Титов¹

¹Федеральный исследовательский центр “Карельский научный центр РАН”, Институт биологии Карельского научного центра РАН
185910 Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11, Россия
*E-mail: tasamayaksenia@gmail.com

В условиях контролируемой среды изучили влияние умеренного (100 мМ) и сильного (200 мМ) натрий-хлоридного засоления на всхожесть семян, рост проростков и состояние фотосинтетического аппарата (ФСА) растений ячменя (*Hordeum vulgare* L.) сорта Нур и пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сорта Злата. Установлено, что при умеренном засолении семена обоих видов успешно прорастали, однако рост побега и накопление надземной биомассы тормозились, что отчасти было связано с замедлением скорости фотосинтеза. При сильном засолении в ответной реакции растений наблюдали отчетливые межвидовые различия. В частности, у ячменя уменьшалось число проросших семян, тогда как у пшеницы оно сохранялось на уровне контроля. У ячменя в большей степени ингибировался рост побега, тогда как у пшеницы – накопление надземной биомассы. В растениях ячменя снижалось содержание пигментов, пшеницы – возрастало. При этом у обоих видов уменьшалась устьичная проводимость и замедлялась скорость фотосинтеза. Сделан вывод о том, что на основании энергии прорастания и всхожести семян можно определить солеустойчивость видов лишь к высокому уровню засоления (200 мМ NaCl). Морфометрические показатели роста побега дают возможность оценить устойчивость растений к засолению уже при более низких концентрациях соли (100 мМ NaCl). Для более точной сравнительной оценки солеустойчивости видов (сортов, сортообразцов, генотипов) злаков следует использовать не один, а несколько показателей, отражающих не только ростовой потенциал растений, но и фотосинтетическую активность.

Ключевые слова: *Hordeum vulgare* L., *Triticum aestivum* L., засоление, прорастание семян, рост корня, рост побега, фотосинтез, пигменты, устьичная проводимость.

DOI: 10.31857/S0002188124110073, **EDN:** AHMPDQ

ВВЕДЕНИЕ

Засоление почв, используемых в сельском хозяйстве, является глобальной проблемой, остро стоящей во многих регионах мира. По данным мировой Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН [1], на земном шаре имеется >833 млн га засоленных почв, т.е. 8.7% территории планеты. При этом из 255 млн га орошаемых земель, используемых для производства сельскохозяйственной продукции, 20–50% характеризуются избыточным засолением [1], и площадь таких территорий постоянно увеличивается [2]. Основные причины возникновения естественного (первичного) засоления связаны со снижением водообеспеченности почв и изменением

их структурных свойств, с поступлением солей из грунтовых вод, выветриванием горных пород, вулканическими извержениями, а также с атмосферными осадками и переносом солей ветром из моря на суши [3]. Антропогенное засоление почв, обусловленное деятельностью человека (вторичное засоление), возникает при нарушении ирrigации и агротехники, внесении большого количества минеральных удобрений, сбросе сточных и промышленных вод, загрязнении почв различными поллютантами [3].

В настоящее время выделяют несколько основных типов засоления (в зависимости от аниона): хлоридное, сульфатное, карбонатное и смешанное. Хлоридное засоление, особенно натрий-хлоридное, считается наиболее опасным для растений [4]. Повышение концентрации ионов Na^+ и Cl^- вызывает в растениях изменение осмотического потенциала клеток, оказывает негативный эффект на все

[§] Финансовое обеспечение исследования осуществлено из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (№ FMEN-2022-0004).

физиологические процессы и показатели, что в конечном итоге приводит к снижению продуктивности и большим потерям урожая [4]. Это в значительной степени касается и злаков, которые составляют основу рациона питания человека. Поэтому изучению влияния натрий-хлоридного засоления на культурные злаки на протяжении длительного времени уделяется повышенное внимание.

Одним из важных аспектов исследований в этой области является выявление видов и генотипов и создание на их основе сортов, обладающих повышенной солеустойчивостью. При этом сравнительную оценку солеустойчивости обычно проводят на основании анализа энергии прорастания и всхожести семян при разных уровнях засоления [5, 6], а также по ряду показателей роста проростков [7, 8]. Другие физиологические показатели, такие как состояние фотосинтетического аппарата (**ФСА**), скорость фотосинтеза или накопление сухой биомассы растений, при диагностике солеустойчивости, как правило, не используют. Хотя известно, что именно **ФСА** отличается повышенной чувствительностью к стрессовым воздействиям, в том числе к засолению [9, 10]. Например, показано, что при повышении концентрации NaCl в корнеобитаемой среде у суданского сорго [11] и пшеницы [12] снижалось содержание пигментов, а у сорго [13] и проса [14] замедлялась скорость фотосинтеза. У целого ряда видов, в частности у риса [15] и кукурузы [16], в условиях засоления отмечено торможение процесса накопления сухой биомассы. Из этого следует, что некоторые параметры, характеризующие активность **ФСА**, а также накопление сухой биомассы растений могут оказаться полезными и информативными параметрами при оценке солеустойчивости исходного материала, проводимой в рамках селекционно-генетических исследований.

Исходя из вышеизложенного, цель работы – сравнительное изучение влияния умеренного и сильно-го натрий-хлоридного засоления на прорастание семян, рост проростков и показатели, характеризующие состояние их **ФСА**, двух широко культивируемых злаков (ячменя и пшеницы) для оценки их солеустойчивости.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были яровые злаки: ячмень обыкновенный (*Hordeum vulgare L.*) сорта Нур и пшеница мягкая (*Triticum aestivum L.*) сорта Злата. Сравнительную оценку устойчивости видов к умеренному (100 мМ, 0.6%, 4.5 атм.) и сильному (200 мМ, 1.2%, 9 атм.) засолению проводили на основании энергии прорастания и всхожести семян, изменения под влиянием засоления ряда показателей роста и **ФСА** растений.

Для определения энергии прорастания и всхожести семена помещали на увлажненную фильтровальную бумагу в чашки Петри по 25 шт. в четырехкратной повторности. В чашки добавляли 5 мл дистиллированной воды (контроль) или раствора с умеренной (100 мМ) или высокой (200 мМ) концентрацией NaCl. Семена проращивали в термостате в темноте при температуре 25°C. Энергию прорастания семян оценивали на 3-и сут, всхожесть – на 7-е сут (согласно ГОСТу № 12038-84).

Для изучения показателей роста и активности **ФСА** проросшие на дистиллированной воде семена переносили в сосуды (объемом 1 л) с питательным раствором Хогланда–Арнона (рН 6.2–6.4) без добавления хлорида натрия (контроль) или с добавлением соли в умеренной (100 мМ) или высокой (200 мМ) концентрациях. Растения выращивали в течение 7 сут в климатической камере при постоянных условиях: температуре воздуха 22–25°C, его относительной влажности 60–70%, ФАР – 100 мкмоль/м²/с и 14-часовом фотопериоде.

Влияние засоления на рост проростков оценивали по изменению (по отношению к контролю) линейных размеров корня и побега и их сухой биомассы. О состоянии **ФСА** растений судили по содержанию в первом полностью развернувшемся листе хлорофиллов *a* и *b*, их соотношению и доле в светособирающих комплексах (**ССК**), содержанию каротиноидов, а также по скорости фотосинтеза.

Содержание фотосинтетических пигментов (хлорофиллов *a*, *b* и каротиноидов) определяли в 80%-ной ацетоновой вытяжке с помощью спектрофотометра (СФ-2000, Россия). Расчет доли хлорофиллов в **ССК** проводили с учетом того, что весь хлорофилл *b* находится в **ССК**, а отношение хлорофиллов *a/b* в **ССК** в норме равно 1.2 [17]. Интенсивность фотосинтеза измеряли с помощью установки для исследования CO₂-газообмена и водяных паров НСМ-1000 (Walz, Германия).

Биологическая повторность в пределах каждого варианта опыта составляла для разных показателей от 4-х до 12-ти растений, аналитическая повторность – 2–5-кратная. Весь опыт повторяли дважды. На рисунках и в таблицах приведены средние и их стандартные ошибки. Статистическую обработку данных осуществляли с использованием программ Microsoft Office Excel 2007 и PAST 4.0.

Исследование выполнено на научном оборудовании Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра “Карельский научный центр РАН”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Показано, что при умеренном засолении (100 мМ) семена обоих видов злаков хорошо и дружно

прорастали, а их всхожесть была на уровне контроля. При сильном засолении (200 мМ) обнаружились выраженные видовые различия: у пшеницы энергия прорастания и всхожесть семян в опытном варианте значимо не отличались от контрольного, тогда как у ячменя оба показателя снижались по сравнению с контролем на 27 и 22% соответственно (табл. 1).

Морфометрический анализ проростков также выявил различия в ответной реакции злаков на засоление. Например, у ячменя при концентрации хлорида натрия 100 мМ длина корня оказалась меньше, чем в контроле, в то время как у пшеницы изменений этого показателя не наблюдали (рис. 1а). При этом высота побега снижалась и у проростков ячменя, и пшеницы примерно в равной мере (в 1.3 раза по сравнению с контролем) (рис. 1б).

При использовании концентрации хлорида натрия 200 мМ у обоих видов растений тормозился рост и корня, и побега. Но более сильное ингибирующее действие NaCl оказывало на показатели роста ячменя по сравнению с пшеницей. В частности, длина корня и высота побега проростков ячменя в этом варианте опыта оказалась почти в 3 раза меньше, чем в контроле, тогда как проростков пшеницы – в 2 раза.

Отдельно отметим влияние засоления на накопление сухой биомассы злаков. В ходе исследования было обнаружено, что накопление сухой биомассы корня ячменя при обоих уровнях засоления не различалось у растений контрольного и опытных вариантов (табл. 2), тогда как у пшеницы при 200 мМ сухая биомасса корня оказалась в 1.5 раза меньше, чем в контроле.

При этом сухая биомасса побегов проростков обоих видов уменьшалась (по отношению к контролю) уже при 100 мМ NaCl, и этот эффект усиливался при более высокой концентрации соли. В большей степени биомасса побега снижалась у пшеницы по сравнению с ячменем.

Фотосинтез, как известно, является основным процессом, обеспечивающим образование

Таблица 1. Влияние хлорида натрия на энергию прорастания и всхожесть семян ячменя сорта Нур и пшеницы сорта Злата

Вид	Варианты		
	контроль	100 мМ NaCl	200 мМ NaCl
Энергия прорастания, %			
<i>H. vulgare</i>	100.0 ± 0.0 ^a	105.7 ± 6.2 ^a	72.3 ± 9.4 ^b
<i>T. aestivum</i>	100.0 ± 0.0 ^a	103.1 ± 3.5 ^a	81.9 ± 8.3 ^a
Всхожесть, %			
<i>H. vulgare</i>	100.0 ± 0.0 ^a	110.6 ± 6.6 ^a	78.4 ± 8.0 ^b
<i>T. aestivum</i>	100.0 ± 0.0 ^a	98.1 ± 3.8 ^a	93.0 ± 7.4 ^a

Примечание. Разные латинские буквы означают достоверные различия с контролем внутри каждого вида и показателя при $p < 0.05$. То же в табл. 2, 3.

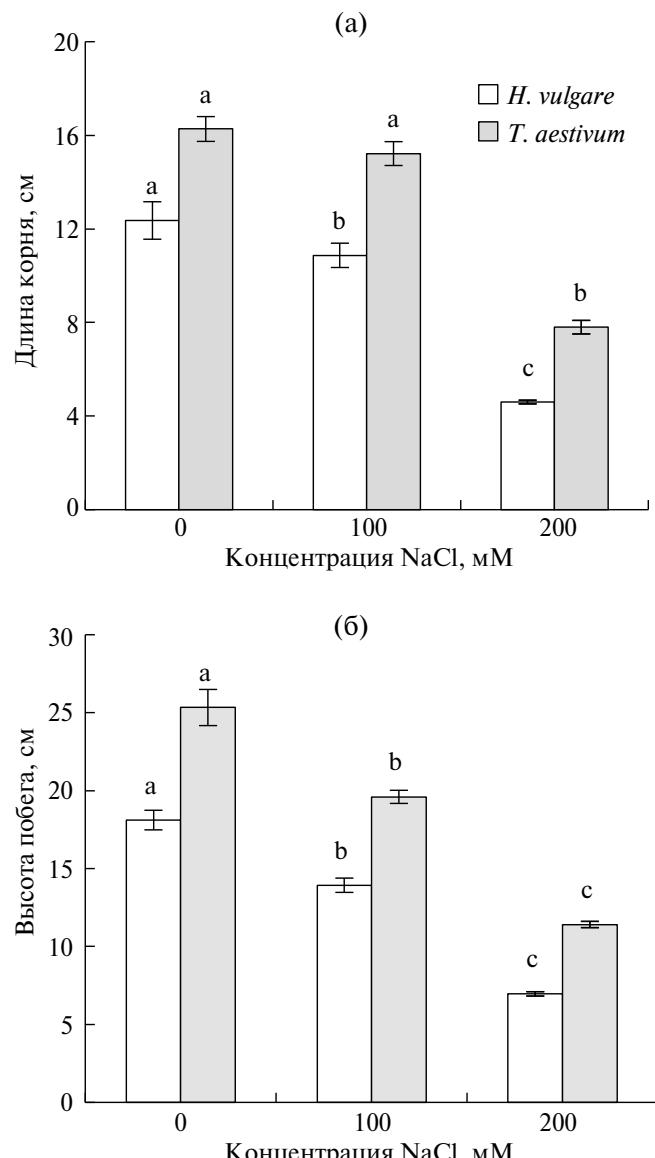


Рис. 1. Влияние хлорида натрия на длину корня (а) и высоту побега (б) проростков ячменя сорта Нур и пшеницы сорта Злата. Разные латинские буквы означают достоверные различия между контролем и опытом в пределах вида при $p < 0.05$. То же на рис. 2.

Таблица 2. Влияние хлорида натрия на сухую биомассу корня и побега проростков ячменя сорта Нур и пшеницы сорта Злата

Вид	Варианты		
	контроль	100 мМ NaCl	200 мМ NaCl
Сухая биомасса корня, мг			
<i>H. vulgare</i>	9.40 ± 0.48 ^a	9.89 ± 0.48 ^a	7.41 ± 0.68 ^a
<i>T. aestivum</i>	9.82 ± 0.62 ^a	8.88 ± 0.57 ^a	6.37 ± 0.29 ^b
Сухая биомасса побега, мг			
<i>H. vulgare</i>	24.79 ± 2.20 ^a	20.16 ± 0.95 ^b	13.49 ± 0.67 ^c
<i>T. aestivum</i>	26.71 ± 2.02 ^a	20.04 ± 1.03 ^b	11.67 ± 0.28 ^c

свыше 95% сухого вещества растений [18]. Учитывая это, было изучено влияние умеренной и высокой концентраций хлорида натрия на интенсивность данного процесса в проростках ячменя и пшеницы. Обнаружено, что в оптимальных условиях (контроль) скорость фотосинтеза у ячменя была в 1.8 раза больше, чем у пшеницы. При воздействии умеренной концентрации NaCl у обоих видов она снижалась практически в равной мере (в 1.5 раза по сравнению с контролем) (рис. 2а).

При использовании концентрации соли 200 мМ отрицательный эффект засоления на скорость этого процесса усиливался, причем в большей степени у растений пшеницы (в 2.5 раза по отношению к контролю) по сравнению с ячменем (в 1.7 раза).

Одним из наиболее важных физиологических механизмов регуляции фотосинтеза является открытие и закрытие устьиц. О степени открытия устьичной щели можно судить по такому показателю, как устьичная проводимость. Обнаружено, что в отсутствии засоления (контроль) у ячменя устьичная проводимость была в 2 раза больше, чем у пшеницы (рис. 2б). Умеренное засоление (100 мМ) приводило к резкому (почти в 2 раза по сравнению с контролем) снижению этого показателя у обоих видов, что усиливалось при использовании концентрации соли 200 мМ. При этом у ячменя устьичная проводимость оказалась в 6 раз меньше, чем в контроле, у пшеницы – в 3 раза.

Большое влияние на скорость фотосинтеза оказывало также содержание фотосинтетических пигментов в листьях. В наших опытах при умеренном засолении содержание хлорофиллов и каротиноидов у обоих видов увеличивалось (табл. 3), а соотношение хлорофиллов (*a/b*) и их доля в ССК оставались на уровне контроля.

При сильном засолении в реакции растений наблюдали выраженные межвидовые различия. Если у пшеницы изменения (по отношению к контролю) всех указанных показателей были сходными с теми изменениями, которые наблюдали и при 100 мМ, то у ячменя содержание хлорофиллов и каротиноидов

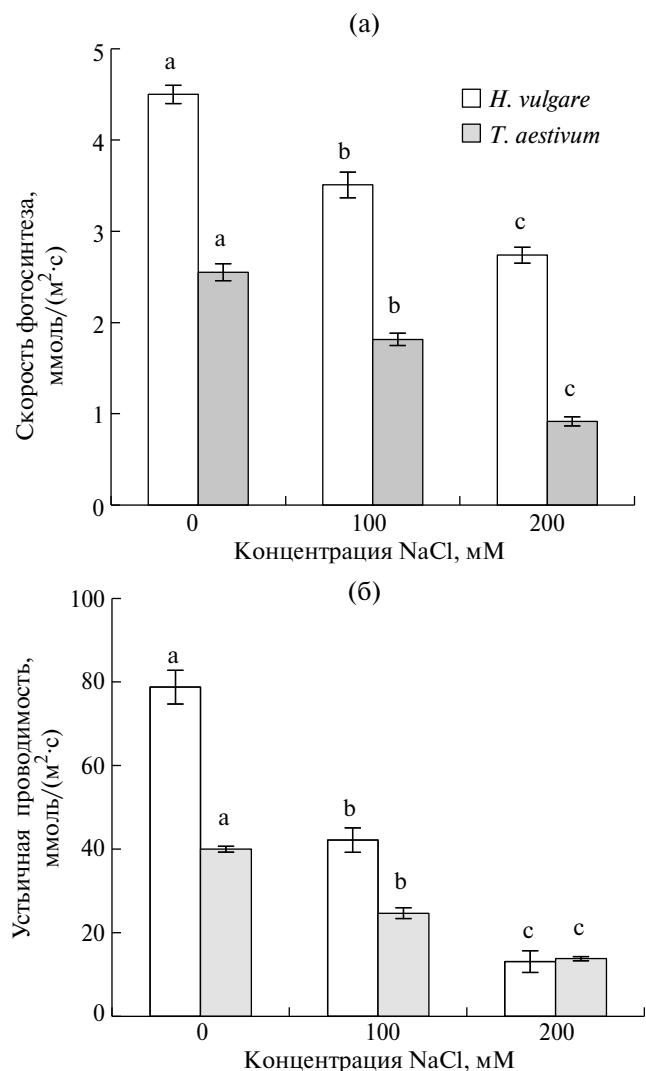


Рис. 2. Влияние хлорида натрия на скорость фотосинтеза (а) и устьичную проводимость (б) у проростков ячменя сорта Нур и пшеницы сорта Злата.

оказалось гораздо меньше, чем в контроле и при умеренном засолении. При этом более сильное уменьшение содержания хлорофилла *b* привело к увеличению соотношения хлорофиллов (*a/b*) и снижению доли хлорофиллов в ССК.

Таблица 3. Влияние хлорида натрия на содержание фотосинтетических пигментов в проростках ячменя сорта Нур и пшеницы сорта Злата

Вид	Варианты		
	контроль	100 мМ NaCl	200 мМ NaCl
Содержание хлорофилла <i>a</i> , мг/г сырой массы			
<i>H. vulgare</i>	0.983 ± 0.009 ^b	1.24 ± 0.03 ^a	0.862 ± 0.009 ^c
<i>T. aestivum</i>	1.19 ± 0.02 ^c	1.30 ± 0.01 ^b	1.50 ± 0.01 ^a
Содержание хлорофилла <i>b</i> , мг/г сырой массы			
<i>H. vulgare</i>	0.415 ± 0.005 ^b	0.523 ± 0.015 ^a	0.310 ± 0.006 ^c
<i>T. aestivum</i>	0.432 ± 0.011 ^c	0.499 ± 0.006 ^b	0.563 ± 0.006 ^a
Содержание каротиноидов, мг/г сырой массы			
<i>H. vulgare</i>	0.237 ± 0.003 ^b	0.290 ± 0.001 ^a	0.225 ± 0.002 ^c
<i>T. aestivum</i>	0.282 ± 0.003 ^c	0.320 ± 0.001 ^b	0.362 ± 0.005 ^a
Отношение хлорофиллов <i>a/b</i>			
<i>H. vulgare</i>	2.37 ± 0.05 ^b	2.37 ± 0.02 ^b	2.78 ± 0.06 ^a
<i>T. aestivum</i>	2.78 ± 0.11 ^a	2.62 ± 0.02 ^a	2.66 ± 0.02 ^a
Доля хлорофиллов в ССК, %			
<i>H. vulgare</i>	65.4 ± 0.9 ^a	65.4 ± 0.4 ^a	58.1 ± 1.7 ^b
<i>T. aestivum</i>	58.5 ± 1.6 ^a	60.9 ± 0.3 ^a	60.1 ± 0.4 ^a

Проведенная в ходе исследований сравнительная оценка устойчивости злаков к засолению на основании прорастания семян показала, что при умеренной концентрации (100 мМ) хлорид натрия не влиял на энергию прорастания и всхожесть семян обоих видов злаков, а межвидовые различия обнаруживались только при использовании высокой концентрации (200 мМ) соли. У ячменя в этих условиях снижалась энергия прорастания и всхожесть семян, а у пшеницы оба показателя оставались на уровне контроля. Об отрицательном влиянии натрий-хлоридного засоления на прорастание семян злаков указывали и в других работах. Например, при концентрации соли 150 мМ снижалась всхожесть семян сорго [19] и кукурузы [20]. Полагают, что это прежде всего было связано со снижением водного потенциала почвенного раствора, что приводило к замедлению поглощения воды семенами и, как следствие, к снижению доли проросших семян [5].

Оценка устойчивости злаков к избытку хлорида натрия, проведенная на основе морфометрических показателей роста проростков, позволила обнаружить определенные межвидовые различия даже при умеренной концентрации (100 мМ) соли. Например, у ячменя в этих условиях уменьшалась длина корня, тогда как у пшеницы этого не наблюдали. При использовании высокой концентрации NaCl (200 мМ) более сильный ингибирующий эффект соли в отношении показателей роста корня и побега был выявлен и у ячменя, и у пшеницы.

Об отрицательном воздействии хлорида натрия на рост растений, в том числе злаков, указано в большом

количестве исследований. Например, в условиях его высоких концентраций уменьшались размеры корня и побега сорго [21] и кукурузы [16]. Торможение роста растений при засолении может быть связано с целым рядом причин, в том числе с нарушением процессов деления и растяжения клеток, накоплением избыточных количеств активных форм кислорода и развитием окислительного стресса, негативным влиянием ионов Na^+ и Cl^- на фотосинтез, водный обмен, минеральное питание [22].

В целом ряде работ указано также, что при усиливении засоления у растений замедляется накопление сухой биомассы. Например, при применении концентрации NaCl 150 мМ тормозилось накопление сухой биомассы кукурузы [16] и риса [15], при 200 мМ – овса [23]. В наших исследованиях накопление сухой биомассы побега ячменя и пшеницы снижалось уже при использовании концентрации 100 мМ, что усиливалось при 200 мМ, особенно у пшеницы.

Помимо роста при засолении у растений наблюдают целый ряд изменений и/или нарушений в ФСА, которые приводят к замедлению скорости фотосинтеза. Среди них – снижение содержания пигментов, уменьшение размеров устьиц, нарушение работы фотосистем, снижение активности ферментов, участвующих в фотосинтезе и др. [24, 25]. Например, в условиях сильного засоления (200 мМ) отмечено уменьшение содержания хлорофиллов и каротиноидов в листьях растений мягкой пшеницы [26], суданского сорго [11]. Под влиянием NaCl в концентрации 150 мМ наблюдали уменьшение устьичной проводимости сахарного тростника и пшеницы [27],

что сопровождалось замедлением скорости фотосинтеза. Частичное закрытие устьиц в условиях засоления считается защитно-приспособительной реакцией, направленной на сохранение оводненности тканей за счет снижения интенсивности транспирации [28]. Причинами частичного закрытия устьиц в этом случае являются потеря воды замыкающими клетками, отток из них ионов K^+ , а также повышение содержания абсцизовой кислоты [29, 30]. Однако в некоторых работах, наоборот, показано увеличение ряда показателей ФСА у злаков в условиях засоления [13, 31, 32], что, по мнению авторов, направлено на усиление фотосинтетической активности и обеспечение более высокойcoleустойчивости и выживаемости растений.

В нашем исследовании даже в условиях умеренного засоления (100 мМ) скорость фотосинтеза в проростках ячменя и пшеницы заметно снижалась, причем практически в равной мере (в 1.5 раза по отношению к контролю). Во многом это было связано с частичным закрытием устьиц, о чем свидетельствовало уменьшение устьичной проводимости, отмеченное у растений в этом варианте опыта. Вместе с тем, содержание фотосинтетических пигментов в проростках обоих видов злаков возрастило (по сравнению с контролем), но соотношение хлорофиллов (a/b) и их содержание в *CCK* при этом сохранялось на уровне контроля, что обеспечивало необходимый уровень светопоглощения.

При сильном же засолении (200 мМ) отчетливо проявились межвидовые различия. У ячменя ингибирующее действие хлорида натрия на фотосинтез в этом случае ожидаемо усилилось, что объясняется дальнейшим уменьшением устьичной проводимости, снижением общего содержания пигментов и содержания хлорофиллов в *CCK*. У пшеницы в этих

условиях содержание хлорофиллов и каротиноидов, наоборот, несколько увеличивалось, а количество хлорофиллов в *CCK* сохранялось на уровне контроля. Несмотря на это скорость фотосинтеза тормозилась даже в большей степени, чем у ячменя, что очевидно и явилось причиной более сильного торможения процесса накопления сухой биомассы побега.

Известно, что сравнительную оценку устойчивости видов (сортов, сортообразцов, генотипов) растений к засолению следует проводить по тем показателям, которые являются наиболее чувствительными к стрессовому воздействию и достаточно просты для определения. Для выявления таких показателей были составлены ряды сравнительной устойчивости изученных показателей роста и ФСА у ячменя и пшеницы при умеренном и сильном засолении NaCl по снижению степени устойчивости, т.е. от более высокой устойчивости к более низкой (табл. 4).

Анализ показал, что наименее устойчивыми к засолению являются такие параметры ФСА как устьичная проводимость и скорость фотосинтеза, а из показателей роста – сухая биомасса побега.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следовательно, на основании только энергии прорастания и всхожести семян можно оценить уровень coleустойчивости видов лишь к высокому уровню засоления (в данном опыте – 200 мМ NaCl). Морфометрические показатели роста побега позволили дать оценку устойчивости растений к засолению уже при использовании более низких концентраций соли (100 мМ). Однако для более точной сравнительной оценки coleустойчивости видов злаков желательно учитывать показатели ФСА, а также сухую биомассу

Таблица 4. Ранжирование показателей устойчивости проростков ячменя и пшеницы к умеренному (100 мМ) и сильному (200 мМ) натрий-хлоридному засолению

Вид	Ряд показателей устойчивости к засолению
Умеренное засоление (100 мМ)	
<i>H. vulgare</i>	Энергия прорастания = всхожесть = высота побега = отношение хлорофиллов = доля хлорофилла в <i>CCK</i> > содержание пигментов > длина корня > сухая биомасса побега > интенсивность фотосинтеза > устьичная проводимость
<i>T. aestivum</i>	Энергия прорастания = всхожесть = длина корня = высота побега = сухая биомасса корня = отношение хлорофиллов = доля хлорофилла в <i>CCK</i> > содержание пигментов > сухая биомасса побега > интенсивность фотосинтеза > устьичная проводимость
Сильное засоление (200 мМ)	
<i>H. vulgare</i>	Отношение хлорофиллов = сухая биомасса корня > содержание каротиноидов > доля хлорофилла в <i>CCK</i> > содержание хлорофиллов > всхожесть > энергия прорастания > сухая биомасса побега > высота побега > длина корня > интенсивность фотосинтеза > устьичная проводимость
<i>T. aestivum</i>	Энергия прорастания = всхожесть = сухая биомасса корня отношение хлорофиллов = доля хлорофиллов в <i>CCK</i> > содержание пигментов > длина корня > сухая биомасса побега = высота побега > интенсивность фотосинтеза > устьичная проводимость

побега как показатель, отражающий фотосинтетическую активность и ростовой потенциал растений.

Другой важный вывод, имеющий методическое значение, заключается в том, что для более надежной сравнительной оценки солеустойчивости исходного материала следует использовать не один, а несколько (группу) показателей (хотя бы 3–5). При этом не исключено, что их набор может быть неодинаковым в зависимости от того, на каких территориях по степени засоления предполагается в будущем культивировать конкретные виды злаков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The State of food and agriculture (FAO) 2021. Making agrifood systems more resilient to shocks and stresses. Rome: FAO, 2021. DOI: 10.4060/cb4476en
2. Butcher K., Wick A., DeSutter T., Chatterjee A., Harmon J. Soil salinity: a threat to global food security // Agron. J. 2016. V. 108. № 6. P. 2189–2200. DOI: 10.2134/agronj2016.06.0368
3. Stavi I., Thevs N., Priori S. Soil salinity and sodicity in drylands: a review of causes, effects, monitoring, and restoration measures // Front. Environ. Sci. 2021. № 9. P. 712831. DOI: 10.3389/fenvs.2021.712831
4. Balasubramaniam T., Shen G., Esmaeili N., Zhang H. Plants' response mechanisms to salinity stress // Plants. 2023. V. 12. № 12. P. 2253. DOI: 10.3390/plants12122253
5. Uçarlı C. Effects of salinity on seed germination and early seedling stage // Abiotic Stress Plants. Istanbul: IntechOpen, 2021. DOI: 10.5772/intechopen.93647
6. Zhang X., Long Y., Chen X., Zhang B., Xin Y., Li L., Cao S., Liu F., Wang Z., Huang H., Zhou D., Xia J. A NAC transcription factor OsNAC3 positively regulates ABA response and salt tolerance in rice // BMC Plant Biol. 2021. V. 21. № 1. P. 546. DOI: 10.1186/s12870-021-03333-7
7. Zhang F., Sapkota S., Neupane A., Yu J., Wang Y., Zhu, K., Lu F., Huang R., Zou J. Effect of salt stress on growth and physiological parameters of sorghum genotypes at an early growth stage // Ind. J. Exp. Biol. 2020. V. 58. P. 404–411.
8. Huqe M.A.S., Haque M.S., Sagar A., Uddin M.N., Hossain M.A., Hossain A.Z., Rahman M.M., Wang X., Al-Ashkar I., Ueda A., El Sabagh A. Characterization of maize hybrids (*Zea mays* L.) for detecting salt tolerance based on morpho-physiological characteristics, ion accumulation and genetic variability at early vegetative stage // Plants. 2021. V. 10. № 11. P. 2549. DOI: 10.3390/plants10112549
9. Ahmad I., Munsif F., Mihoub A., Jamal A., Saeed M.F., Babar S., Fawad M., Zia A. Beneficial effect of melato-
- nin on growth and chlorophyll content in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown under salt stress conditions // Gesunde Pflanzen. 2022. № 74. DOI: 10.1007/s10343-022-00684-5
10. Hu D.-D., Dong S., Zhang J., Zhao B., Ren B., Liu P. Endogenous hormones improve the salt tolerance of maize (*Zea mays* L.) by inducing root architecture and ion balance optimizations // J. Agron. Crop Sci. 2022. № 208. P. 662–674. DOI: 10.1111/jac.12593
11. Elsiddig A., Zhou G., Zhu G., Nimir N., Suliman M., Ibrahim M.E., Ali A. Nitrogen fertilizer promoting salt tolerance of two sorghum varieties under different salt compositions // Chil. J. Agricult. Res. 2023. V. 83. № 1. P. 3–13. DOI: 10.4067/S0718-58392023000100003
12. Massimi M., Al-Rifaee M., Alrusheidat J., Dakheel A., Ismail F., Al-Ashgar Y. Salt-tolerant triticale (X *Triticosecale* Witt.) cultivation in Jordan as a new forage crop // Amer. J. Exp. Agricult. 2016. № 12. P. 1–7. DOI: 10.9734/AJEA/2016/24292
13. Al-Shoaibi A.A. Combined effects of salinity and temperature on germination, growth and gas exchange in two cultivars of *Sorghum bicolor* // J. Taibai Univers. Sci. 2020. V. 14. № 1. P. 812–822. DOI: 10.1080/16583655.2020.1777800
14. Hussain T., Koyro H-W., Zhang W., Liu X., Gul B., Liu X. Low salinity improves photosynthetic performance in *Panicum antidotale* under drought stress // Front. Plant Sci. 2020. V. 11. № 481. P. 1–13. DOI: 10.3389/fpls.2020.00481
15. Masood S., Khan K.S., Ashraf M., Iqbal M., Mustafa G., Ali L., Hussain Q., Tariq Javed M., Ahmed N., Jamil M. Iron supply confers tolerance in rice (*Oryza sativa* L.) to NaCl stress due to up-regulation of antioxidative enzymatic activity // South Afric. J. Bot. 2022. V. 151 (P. A). P. 315–324. DOI: 10.1016/j.sajb.2022.10.012
16. Rohman M.M., Islam M.R., Monsur M.B., Amiruzzaman M., Fujita M., Hasanuzzaman M. Trehalose protects maize plants from salt stress and phosphorus deficiency // Plants. 2019. V. 8. № 12. P. 568. DOI: 10.3390/plants8120568
17. Lichtenhaller H.K. Chlorophylls and carotenoids pigments of photosynthetic biomembranes // Methods Enzymol. 1987. № 148. P. 350–382.
18. Zhang H., Wang Y., Yu S., Zhou C., Li F., Chen X., Liu L., Wang Y. Plant photosynthesis and dry matter accumulation response of sweet pepper to water-nitrogen coupling in cold and arid environment // Water. 2023. V. 15. P. 2134. DOI: 10.3390/w15112134
19. Hailu B., Mehari H., Tamiru H. Evaluation of sorghum for salt stress tolerance using different stages as screening tool in Raya Valley Northern Ethiopia // Ethiop. J. Agricult. Sci. 2020. V. 30. P. 265–276.

20. Sozharajan R., Natarajan S. Germination and seedling growth of *Zea mays* L. under different levels of sodium chloride stress // Inter. Let. Nat. Sci. 2014. V. 12. P. 5–15. DOI: 10.18052/www.scipress.com/ILNS.12.5
21. Wang Z., Wei Y., Zhao Y., Wang Y., Zou F., Huang S., Yang X., Xu Z., Hu H. Physiological and transcriptional evaluation of sweet sorghum seedlings in response to single and combined drought and salinity stress // South Afric. J. Bot. 2022. V. 146. P. 459–471. DOI: 10.1016/j.sajb.2021.11.029
22. Балнокин Ю.В. Ионный гомеостаз и солеустойчивость растений. М.: Наука, 2012. 99 с.
23. Islam M.M., Mamun S.M.A.A., Islam S.M.T. Impact of different levels of NaCl induced salinity on seed germination and plant growth of fodder oats (*Avena sativa* L.) // J. Bangladesh Agricult. Univer. 2022. V. 20. № 1. P. 40–48. DOI: 10.5455/JBAU.15716
24. van Zelm E., Zhang Y., Testerink C. Salt tolerance mechanisms of plants // Ann. Rev. Plant Biol. 2020. V. 71. P. 403–433. DOI: 10.1146/annurev-arplant-050718-100005
25. Zhao S., Zhang Q., Liu M., Zhou H., Ma C., Wang P. Regulation of plant responses to salt stress // Inter. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 9. P. 4609. DOI: 10.3390/ijms22094609
26. Masarmi A.G., Solouki M., Fakheri B., Kalaji H.M., Mahgdingad N., Golkari S., Telesiński A., Lam-lom S.F., Kociel H., Yousef A.F. Comparing the salinity tolerance of twenty different wheat genotypes on the basis of their physiological and biochemical parameters under NaCl stress // PLoS One. 2023. V. 18. № 3. P. e0282606. DOI: 10.1371/journal.pone.0282606
27. Chiconato D., Junior G., Santos D., Munns R. Adaptation of sugarcane plants to saline soil // Environ. Exp. Bot. 2019. V. 162. P. 201–211. DOI: 10.1016/j.envexpbot.2019.02.021
28. Pastuszak J., Dziurka M., Hornyák M., Szczęsna A., Kopeć P., Płazek A. Physiological and biochemical parameters of salinity resistance of three durum wheat genotypes // Inter. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 15. P. 8397. DOI: 10.3390/ijms23158397
29. Белова Т.А., Кравченко А.С. Физиологические основы адаптации растений к воздействию солевого стресса // Auditorium. 2018. № 1. Р. 17.
30. Балнокин Ю.В. Растения в условиях стресса // Физиология растений. / Под ред. Ермакова И.П. М.: ИЦ Академия, 2005. С. 530–552.
31. Hasanuzzaman M., Bhuyan M.H.M.B., Nahar K., Hossain M.S., Mahmud J.A., Hossen M.S., Masud A.A.C., Moumita F.M. Potassium: a vital regulator of plant responses and tolerance to abiotic stresses // Agronomy. 2018. V. 8. № 3. P. 31. DOI: 10.3390/agronomy8030031
32. Shtaya M.J.Y., Yasin A., Fatoom J., Jebreen M. The effect of salinity on leaf relative water content and chlorophyll content of three wheat (*Triticum aestivum* L.) landraces from Palestine // Hebron Univ. Res. J. (Natur. Sci.). 2019. V. 8. P. 52–65.
33. Mohammadi Alagoz S., Hadi H., Toorchis M., Pawłowski T.A., Asgari Lajayer B., Price G.W., Farooq M., Astatkie T. Morpho-physiological responses and growth indices of triticale to drought and salt stresses // Sci. Rep. 2023. V. 13. № 1. P. 8896. DOI: 10.1038/s41598-023-36119-y

Comparative Study of the Effect of Moderate and Strong Sodium Chloride Salinization on Growth and Photosynthetic Apparatus of Cultivated Cereals

K. B. Taskina^{a, #}, N. M. Kaznina^a, A. F. Titov^a

^aInstitute of Biology, Karelian Research Centre of RAS,
Pushkinskaya ul. 11, Petrozavodsk 185910, Russia,
[#]E-mail: tasamayaksenia@gmail.com

In a controlled environment, the effect of moderate (100 mM) and strong (200 mM) sodium chloride salinity on seed germination, seedling growth and the state of the photosynthetic apparatus (PSA) of barley (*Hordeum vulgare* L.) varieties Nur and wheat (*Triticum aestivum* L.) varieties Zlata was studied. It was found that with moderate salinization, the seeds of both species successfully germinated, but the growth of shoots and the accumulation of aboveground biomass were inhibited, which was partly due to a slowdown in the rate of photosynthesis. With strong salinity, distinct interspecific differences were observed in the response of plants. In particular, the number of germinated seeds decreased in barley, while in wheat it remained at the control level. In barley, shoot growth was inhibited to a greater extent, whereas in wheat, the accumulation of aboveground biomass was. The content of pigments in barley plants decreased, and the content of wheat increased. At the same time, stomatal conductivity decreased in both species and the rate of photosynthesis slowed down. It is concluded that based on the energy of germination and germination of seeds, it is possible to determine the salt resistance of species only to a high level of salinity (200 mM NaCl). Morphometric indicators of shoot growth make it possible to assess the resistance of plants to salinity already at lower salt concentrations (100 mM NaCl). For a more accurate comparative assessment of the salt resistance of species (varieties, varietals, genotypes) of cereals, not one, but several indicators should be used, reflecting not only the growth potential of plants, but also photosynthetic activity.

Keywords: *Hordeum vulgare* L., *Triticum aestivum* L., salinization, seed germination, root growth, shoot growth, photosynthesis, pigments, stomatal conductivity.

ОБЗОРЫ

УДК 631.416:546.56:634.8.047

МЕДЬ В ПОЧВЕ АГРОЭКОСИСТЕМ ВИНОГРАДНИКОВ: СОВРЕМЕННЫЙ ВЗГЛЯД НА ПРОБЛЕМУ

© 2024 г. И. В. Андреева^{1,*}, В. В. Габечая¹

¹Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К.А. Тимирязева

127434 Москва, Тимирязевская ул., 49, Россия

*E-mail: i.andreeva@rgau-msha.ru

Проблема меди в почвах виноградников и других типах плантационно-садовых агроэкосистем не нова, однако, громко заявив о себе в научных исследованиях второй половины XX века, она так и осталась нерешенной. За последние десятилетия острота данной проблемы не только не исчезла, но и приобрела новые черты. С одной стороны, в России и мире произошли существенные изменения в социально-экономической сфере, появились современные научно-технологические подходы, которые изменили структуру винодельческой отрасли, сформировали новые тенденции к спросу и предложению, способствовали внедрению альтернативных типов землепользования, модернизированных агротехнологий выращивания винограда и его переработки. С другой стороны, усугубились старые и появились новые экологические вызовы, такие как глобальные изменения климата, оказывающие существенное влияние на устойчивость производства качественной продукции виноградарства и виноделия, для смягчения последствий которых требуются комплексные адаптационные подходы и инновационные агротехнологические решения. В настоящем обзоре обсудили результаты исследований за последние 25 лет, главным образом зарубежных авторов, позволяющие взглянуть на проблему меди в почве виноградников, исходя из современных представлений о путях и масштабах ее накопления, физико-химических превращениях и миграции в почве ампелоценозов. Приведены наиболее актуальные и обсуждаемые в научной литературе вопросы относительно влияния отдельных природных и агрогенных факторов на величину аккумуляции меди в почвах ампелоценозов. Рассмотрены уже реализованные и потенциальные пути смягчения негативных последствий загрязнения почв медью, направленные на ограничение и оптимизацию применения медьсодержащих препаратов, внедрение в виноградарстве почвосберегающих агротехнологий, рекультивацию загрязненных медью почв, а также заменуfungицидов на основе меди альтернативными препаратами для реализации устойчивых стратегий защиты растений, безопасных для окружающей среды.

Ключевые слова: загрязнение, медьсодержащие fungициды, виноградарство, виноделие, экологический риск, система землепользования.

DOI: 10.31857/S0002188124110084, **EDN:** AHLTQG

ВВЕДЕНИЕ

Первое документальное сообщение о fungицидных свойствах меди датировано 1670 г. [1]. В то время медь применяли для обработки семян против их заражения патогенными грибами. Однако широкое применение медьсодержащие соединения (*MCC*) получили с открытием fungицидных свойств сульфата меди и извести, известной в то время под названием смеси Пруста. Впервые ее применили французские виноградари для борьбы с воровством ягод в регионе Бордо. В 1882 г. французский ботаник Пьер-Мари Алексис Мильярде заметил, что обработанные данной смесью виноградные лозы не поражались милдью, которую вызывал гриб *Plasmopara viticola*. Проведенные ученым эксперименты подтвердили antimикробные свойства смеси, которая получила

мирую известность под названием бордоской жидкости. С тех пор на протяжении более 140 лет fungициды на основе солей меди широко применяют для защиты виноградников, плодовых и овощных культур от болезней, вызываемых ложномучнисторосяными грибами.

Все препараты на основе солей меди являются контактными fungицидами защитного действия. Ионы меди активно подавляют прорастание спор и конидий грибов в момент их прорастания, реагируя с липопротеиновыми и ферментными комплексами живых клеток и вызывая коагуляцию протоплазмы. Соединения меди активно подавляют развитие ложных мучнистых рос, пятнистостей винограда, сахарной свеклы, фитофтороза и макроспориоза картофеля, ржавчины, монилиоза, парши семечковых,

коккомикоза и кластероспороза косточковых плодовых культур, а также сдерживают развитие ряда бактериозов и настоящей мучнистой росы [2]. Кроме того, *MCC* являются неотъемлемым компонентом интегрированных систем защиты растений, направленных в том числе на предотвращение и подавление приобретенной резистентности патогенов к системным пестицидам [3].

Применение *MCC* в качестве фунгицидов произвело революцию в сельском хозяйстве XX века. Относительно высокая токсичность для патогенов растений и малотоксичность для теплокровных животных и человека, широкая доступность и низкая стоимость, химическая стабильность, прилипаемость и удерживаемость на поверхности растений обусловили существенные преимущества этих соединений и их широкую коммерциализацию [4]. В настоящее время в Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации, на основе 6-ти препартивных форм внесены 27 медьсодержащих фунгицидов, из которых 8 являются смесевыми препаратами с органическими пестицидами цимоксанилом, манкоцебом, мефеноксамом, оксадиксилом и цинебом (табл. 1).

Таблица 1. Медьсодержащие пестициды, разрешенные к применению на территории Российской Федерации (по состоянию на 15.04.2024)

Действующее вещество	Химический состав	Препартивная форма	Название препаратов (примеры)	Номер CAS
Бордосская смесь (меди сульфат + кальция гидроксид)	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Водорастворимый порошок	Бордосская смесь - Ф, Бордосская смесь Экстра	8011-63-0
Меди гидроксид (гидроокись)	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Водно-диспергируемые гранулы, смачивающийся порошок, концентрат суспензии	Блю Шилд 20, Косайд Супер, Копфорс Экстра (с цимоксанилом)	1344-69-0
Меди сульфат трехосновный	$\text{CuH}_{10}\text{O}_9\text{S}$	Концентрат суспензии, суспензионный концентрат, водно-суспензионный концентрат	Бордоская жидкость, Индиго, Купроксат	1333-22-8
Меди хлорокись (оксихлорид)	$[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$	Водно-диспергируемые гранулы, смачивающийся порошок, водная суспензия, коллоидный раствор	Хом, Ридомил Голд Р (с мефеноксамом), Ордан (с цимоксанилом)	1332-40-7

При всех неоспоримых преимуществах, которыми обладают *MCC*, их многолетнее интенсивное применение в планктационно-садовых агроэкосистемах привело к существенному повышению содержания меди в почве и других сопряженных элементах ландшафта. Соединения меди стабильны в компонентах экосистем, активно участвуют в круговороте веществ, переходят из воды и почвы в растения и другие организмы, оказывают неблагоприятное воздействие на биоразнообразие. Соединения меди могут передвигаться по профилю почвы и загрязнять поверхностные и подземные воды [5], угнетают почвенную биоту [6], нарушают процессы минерализации органических веществ в водной и почвенной средах из-за фунгицидного и бактерицидного эффекта. Загрязнение медью вместе с несовершенством применяемых агротехнологий, развитием эрозионных процессов и геохимической неоднородностью склоновых почв, на которых часто размещают виноградники, привело к тому, что почвы ампелоценозов часто сильно химически и физически деградированы [7, 8]. В то же время токсичность меди в агроценозах виноградников и плодовых культур может быть снижена применением адаптивных ресурсосберегающих агротехнологий, культивированием почвопокровных культур в рядах и между рядьями многолетних насаждений,

инокуляцией саженцев арbusкулярными микоризными грибами до их высадки и т.д.

Цель данного обзора – обобщение опубликованных за последние 25 лет результатов исследований по проблеме накопления меди в почве агроэкосистем виноградников, освещаемой, главным образом, в зарубежной научной литературе, а также современных подходов к снижению применения медьсодержащих препаратов в ампелоценозах для снижения экологических рисков в окружающей среде и получения экологически безопасной продукции виноградарства и виноделия.

СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ В ПОЧВЕ ВИНОГРАДНИКОВ МИРА И ЕГО НОРМИРОВАНИЕ

В незагрязненных почвах фоновое содержание меди обычно составляет <20 мг/кг, однако если медью обогащены почвообразующие породы, ее содержание в почве может достигать 100 мг/кг [9–11]. В ряде обзоров сообщается об очень широком диапазоне вариации естественного содержания меди – от 6 до 80 мг/кг почвы [12–14], однако указанные диапазоны могут многократно превышаться в почвах традиционных винодельческих районов, испытывающих многолетние пестицидные нагрузки [3, 15–17]. В целом в почвах виноградников на европейском, австралийском и южноамериканском континентах содержание меди составляет от 100 до 1500 мг/кг [3, 5, 9, 18, 19]. Наибольшие концентрации установлены для самой верхней части почвенного профиля, поскольку медь в составе фунгицидов обычно попадает в почву в результате прямого осаждения, смывания с листьев или поступления с листовым опадом [20].

Согласно данным европейской программы полевых исследований LUCAS, средняя концентрация меди в 21 682 почвенных образцах, отобранных на территории 25 стран – членов Европейского союза, составила 49.26 мг/кг с очень высокой вариабельностью между странами. Среди прочих исследованных типов землепользования наибольшая доля (14.6%) почвенных образцов, в которых было зафиксировано превышение допустимого уровня, приходилась на виноградники [18]. При этом самые высокие концентрации установлены в почвах под виноградниками во Франции со средним показателем 91.29 мг/кг, где содержание меди в почти половине образцов превышало установленную пороговую величину. Об исключительно высоких концентрациях меди в почвах виноградников Франции, превышающих 1000 мг/кг, сообщается и в работах Flores Velez et al. [21]. Близкие результаты получены также для некоторых областей на севере Италии, в которых почвенно-климатические условия приближались к французским.

Рекордное количество меди обнаружено в почве виноградников Бразилии [22]. Эта страна является одним из крупнейших и активно развивающихся рынков пестицидов, ≈25% объема которого приходится на фунгициды. При допустимом в стране содержании меди в сельскохозяйственных почвах на уровне 200 мг/кг [23], уровень накопления элемента в почве под виноградными насаждениями превысил 3000 мг/кг [24], а в субтропическом регионе на юге Бразилии в почве 120-летних виноградников достиг беспрецедентных показателей для агроэкосистем: валовое содержание – 4500, подвижная форма – 1400 мг/кг [25], что существенно больше данных, когда-либо опубликованных в литературных источниках для почв виноградников.

Отрицательные последствия многолетнего применения фунгицидов на основе меди с ее накоплением в почвах с превышением допустимых уровней отмечали в исследованиях и российских виноградников. Например, повышенное содержание меди в почвах таманской и черноморской зон виноградарства с превышением допустимых нормативных показателей содержания ее подвижным форм еще 15 лет назад было характерно для 70% обследованной площади [26]. Согласно нашим исследованиям [27], содержание подвижной формы меди в почве 10-ти из 14-ти винодельческих хозяйств Южного берега Крыма превышало величину предельно-допустимой концентрации (3.0 мг/кг) [28] в 1.2–3.1 раза, что коррелирует с данными других авторов для винодельческих хозяйств Анапо-Таманской и южно-предгорной зон Краснодарского края [29]. И хотя уровень валового содержания меди в почве, как правило, еще гораздо меньше приведенных выше максимальных показателей для более теплых винодельческих регионов мира, ситуация должна оставаться под постоянным контролем. Необходимо отметить, что проблема загрязнения почв медью может усугубляться и приобретать мультиэлементный характер в случае размещения виноградных растений вдоль оживленных автотрасс, вблизи населенных пунктов и промышленных объектов, что актуально для юга Краснодарского края и Южного берега Крыма в связи с высокой сезонной рекреационной нагрузкой [30].

В странах Европейского союза не существует единого регламента, регулирующего допустимые концентрации меди в почве из-за существенных различий свойств почв, однако при проведении региональных мониторинговых исследований ориентируются на пороговый уровень содержания меди в почве 100 мг/кг. Такой уровень содержания меди считается порогом токсичности для почвенной биоты и растений [14, 31]. Такой же показатель предельного валового содержания меди в почве принят Национальным советом по охране окружающей среды Австралии [32].

Некоторые европейские страны применяют национальные подходы к нормированию содержания меди в почве. Например, в Словении правилом о предельных, предупреждающих и критических показателях концентрации меди и других тяжелых металлов в почве [33] установлен предел ее содержания, аналогичный российскому нормативу ПДК, на уровне 60 мг/кг, предупреждающая величина (100 мг/кг) указывает на концентрацию, которая при определенных типах землепользования может привести к неблагоприятным последствиям для здоровья человека или окружающей среды, а при критическом показателе (300 мг/кг) почвы непригодны для выращивания сельскохозяйственных культур. В Венгрии нормативное содержание меди в почве установлено на уровне 75 мг/кг [34, 35]. В Сербии для расчета порогового содержания меди и других тяжелых металлов в почве применяют формулу, учитывающую содержание органического вещества в почве и ее гранулометрический состав [36]. Российская система нормирования предусматривает учет гранулометрического состава и величины pH_{KCl} при установлении показателя ориентировочно-допустимой концентрации меди в почве по ее валовому содержанию, который составляет 33 мг/кг для песчаных и супесчаных, 66 мг/кг для кислых суглинистых и глинистых и 132 мг/кг для близких к нейтральным и нейтральным суглинистых и глинистых почв [28]. Связь установленных санитарно-гигиенических нормативов с физико-химическими показателями почвы отражает факторы, в наибольшей степени влияющие на доступность и токсичность меди для живых организмов, что будет предметом обсуждения в следующем разделе настоящего обзора.

ФАКТОРЫ, ОКАЗЫВАЮЩИЕ ВЛИЯНИЕ НА НАКОПЛЕНИЕ И БИОДОСТУПНОСТЬ МЕДИ В ПОЧВЕ ВИНОГРАДНИКОВ

Эдафические факторы. На биодоступность меди в значительной степени оказывают влияние геохимические условия и свойства почвы, такие как pH , содержание органического вещества, оксидов железа, марганца и алюминия, глинистых минералов. Распределение меди между твердой фазой почвы и почвенным раствором зависит от реакций осаждения/растворения, адсорбции/десорбции и окислительно-восстановительных условий. В почвенном растворе медь может присутствовать в свободной форме в виде иона Cu^{2+} или в виде комплексов. Комплексообразование может осуществляться как с анионами неорганических кислот, так и с органическими молекулами. Формирование стабильных комплексов в почвенном растворе может задерживать адсорбцию меди функциональными группами на поверхности реагирующих твердых частиц [15]. В твердой фазе почвы медь может сорбироваться

посредством механизмов ионообменной (неспецифической) адсорбции, специфической адсорбции и комплексообразования с почвенным органическим веществом [37–39]. Неспецифическая адсорбция проходит слабо и нестабильно, поэтому практически не влияет на доступность меди.

Растворимость меди, как и других металлов, в значительной степени зависит от величины pH : наиболее доступными соединения меди становятся при величине pH почвенного раствора $<5.5–6.0$ [40, 41]. Данный факт подтверждается исследованиями почв виноградников с разными почвообразующими породами и контрастной реакцией среды [42]. В кислых почвах виноградников, например, сформированных на магматических (гранитных) породах, медь может участвовать в радиальной миграции по почвенному профилю и таким образом приводить к загрязнению грунтовых вод [43]. В почвах с щелочной реакцией среды, которая характерна для большинства почв ампелоценозов, фитотоксический эффект меди часто не проявляется, что связывают с ее осаждением в виде гидроксидов или карбонатов [44]. Тем не менее, есть данные, что подвижность меди в почвах может увеличиваться при показателях $pH > 7.5$ из-за растворения органических веществ почвы и образования их подвижных комплексов с медью [45–49].

По данным [38], сродство меди к отдельным фракциям почвы уменьшается в следующем порядке: гидроксиды марганца $>$ органическое вещество $>$ гидроксиды железа $>$ глинистые минералы. Другие авторы на первое место в данном ряду ставят органическое вещество. Сильные сорбционные и комплексообразующие свойства делают медь одним из наименее подвижных металлов в почвах с показателем pH , близким к нейтральному. По этой причине многолетнее интенсивное применение солей меди на виноградниках и в садах часто не вызывает каких-либо токсических симптомов у многолетних насаждений. Например, исследования биотического компонента 6-ти европейских ампелоценозов в условиях обогащенной медью почвы не выявили каких-либо признаков токсичности элемента не только для растений, но и для микробного сообщества и почвенных беспозвоночных [50]. Авторы предположили, что это было связано со сниженной биодоступностью меди в почвах виноградников по сравнению с другими обогащенными элементом почвами, хотя известно, что медь от антропогенных источников более подвижна в почве по сравнению с ее соединениями природного происхождения, которые, как правило, прочно связаны с различными почвенными фракциями, недоступными для растений [51]. В почвах виноградников Эльзаса (Франция) и Пиреней (Испания) соответственно 36 и 40% от валового содержания меди, извлекаемой ЭДТА, находилось в составе слабосвязанных, подвижных и биодоступных фракций [52, 53]. В то же время

анализ почвы, взятой из более глубоких горизонтов (ниже 80 см), показал очень низкое содержание не только экстрагируемой ЭДТА формы меди, но и валовой, поскольку определялось главным образом почвообразующей породой.

Результаты опубликованных исследований биодоступности металлов методом последовательных экстракций (фракционирования) химическими реагентами с разной экстрагирующей силой довольно противоречивы. В почвах 170 виноградников Испании, длительное время обрабатываемых *MCC*, с pH от 4.9 до 6.6 ≈48% меди было связано с органическим веществом, 15% – с аморфными оксидами и гидроксидами железа, марганца и алюминия, 12% – с кристаллическими оксидами железа и алюминия и 23% – с остаточной фракцией [48]. В почве виноградников Земли Рейнланд-Пфальц в Германии 42–82% меди обнаружено в составе органического вещества [54]. Аналогичные исследования почв с нейтральной и щелочной реакцией показали сдвиг в сторону преобладания остаточной фракции меди в почве. Например, в почве с pH от 6.8 до 7.9 в Западном Иране ≈56% меди было обнаружено в составе остаточной фракции и порядка 20% металла было связано с органическим веществом [55]. Данные о преобладании меди в составе недоступной остаточной фракции были получены и для почвы с pH 7.8 в испанской провинции Риоха [56]. Эти и другие данные ясно свидетельствовали о том, что в целом медь в почве довольно стабильна, а противоречивость данных по ее биодоступности можно объяснить разной природой и содержанием связывающего агента (органическое вещество, оксиды и гидроксиды железа, алюминия и марганца и т.д.), содержанием карбонатов, контрастными показателями pH и емкости катионного обмена.

Природа соединений меди с почвенными компонентами в последние годы хорошо изучена благодаря спектроскопическим и микроскопическим методам: рентгеновской дифракции (XRD), рентгеновской фотозависимой спектроскопии (XPS), методу ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES), методу дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS), рентгенофлуоресцентному анализу (XRF) и сканирующей электронной микроскопии (SEM) [57–60]. С использованием рентгеновских мультианалитических подходов показано, что в образцах 6-ти различных типов почв с высоким содержанием меди независимо от минералогического состава, содержания органического вещества, источника и давности загрязнения медь находилась преимущественно в виде комплексов с органическим веществом в форме устойчивых хелатов с 5-членными циклами [61]. На основании этого авторы сделали вывод, что в почвах, особенно с кислой и нейтральной реакцией среды, биогеохимия меди в значительной степени определяется ее

взаимодействием с органическим веществом, главным образом вследствие его исключительного сродства к Cu(II) по сравнению с другими двухвалентными катионами. В этой связи интересно отметить, что обогащенное медью органическое вещество становится более устойчивым к биодеградации [37]. Как отметили в работе [62], косвенная положительная связь между содержанием органического углерода и биодоступностью меди в загрязненных данным элементом почвах может быть обусловлена снижением микробной активности и, как следствие, скорости разложения органического вещества, что приводит к накоплению в почве органического углерода.

Органическое вещество почвы может двояко влиять на подвижность меди. Твердая фаза выступает сорбентом меди и, вероятно, высвобождает ее при минерализации, тогда как растворимое органическое вещество образует с медью подвижные металлоорганические комплексы, которые имеют повышенную растворимость, особенно в щелочной среде с pH > 7.5 [45, 47, 63]. На примере почв виноградников Пиренейского полуострова установили, что в диапазоне pH между 7.62 и 8.42 ед. происходило одновременное высвобождение меди и растворимого органического вещества при повышенной влажности почвы во время сезона дождей [64]. Такие комплексы способны выступать переносчиками различных форм меди и других металлов, повышая вероятность их инфильтрации, в особенности в возрастных ампелоценозах [16]. В исследовании [54] показано, что поступление меди в донные отложения прилегающего к винограднику водотока наблюдалось только при повышенном содержании в почве растворенного органического вещества и железа и практически не зависело от применяемых агротехнических приемов.

Установлена зависимость между накоплением меди в почве и ее гранулометрическим составом [17, 52], причем этот показатель оказывал влияние на распределение меди по профилю почвы. Как правило, в почвах более тяжелого гранулометрического состава вследствие высокой величины емкости катионного обмена накапливается больше меди, а ее фитотоксичность проявляется при более высоких концентрациях. Например, токсический уровень при pH < 6.0 отмечали при содержании меди в 1 М ацетатно-аммонийной вытяжке на уровне 25 мг/кг почвы в супесчаной почве и >100 мг/кг – в суглинистой [44]. Интересно, что на глубине 60 см в супесчаной почве содержалось меди больше, чем в суглинистой, хотя в верхних горизонтах наблюдали обратную зависимость [52]. Очевидно, что вследствие большей подвижности в почве легкого гранулометрического состава медь интенсивнее мигрировала в нижележащие горизонты.

Климатические факторы. Многие авторы в своих работах отмечали косвенное влияние локальных

климатических условий региона выращивания винограда на накопление меди в почве посредством изменения частоты обработок медьюсодержащими препаратами [44, 65]. Исследования, проведенные в винодельческих областях средиземноморского региона Европы, подтвердили, что в условиях засушливого климата возбудители заболеваний растений не так активны, и частые обработки *MCC* не требуются [44]. Например, в Греции средний уровень содержания меди в почвах виноградников был меньше, чем на севере Франции, и значительного превышения нормативных показателей зафиксировано не было [66], вследствие чего был сделан вывод о том, что применение *MCC* в Греции безопасно даже для органических виноградников. Напротив, в работе [65] обнаружили, что на виноградниках в горных районах Италии с количеством осадков >1200 мм в год уровни содержания меди в почве достигали средних показателей 297 мг/кг и снижались в среднем до 200 и 75 мг/кг на низкогорных и равнинных территориях с количеством осадков соответственно 800–1000 и 400–800 мм/год. В более засушливых восточных и южных регионах Новой Зеландии средняя концентрация меди в почве была меньше, чем в более влажных северных регионах [67]. В почвах виноградников влажных регионов центрального Тайваня обнаружено большее содержание меди, чем в районах с меньшим количеством осадков, вследствие чего экологические риски виноградарства в центральной части острова за более чем 40 лет возросли вследствие повышения частоты противогрибковых обработок лозы [68].

Заслуживают внимания данные содержания меди в почве виноградников, выращиваемых в самом южном штате Бразилии Риу-Гранди-ду-Сул в условиях влажного тропического климата [24]. Выше отмечали, что в почвах виноградников Бразилии установлено рекордное количество меди из тех, что когда-либо упоминались в научных источниках. Это связывают с высоким среднегодовым количеством осадков (\approx 2000 мм) и, как следствие, рекордной частотой

обработок бордоской жидкостью для профилактики поражения виноградной лозы милдью в дозах, в 2–4 раза превышающих их средние дозы для других винодельческих регионов мира [44, 69]. В особенно влажные годы вследствие эффекта Эль-Ниньо обработки винограда в регионе производят с еще большей частотой.

В табл. 2 представлены обобщенные данные из опубликованных источников по содержанию меди в почве виноградников из регионов с разными условиями увлажнения [24], на основании которых можно сделать вывод, что выращивание винограда в хорошо увлажненных районах может быть сопряжено с большими экологическими рисками, связанными с накоплением меди в верхней части почвенного профиля по сравнению с регионами с умеренным количеством осадков и засушливыми.

Несомненно, происходящие глобальные климатические изменения не могут не отразиться на эффективности традиционных схем защиты растений винограда, которые в современных условиях работают не надежно. Например, недавно опубликованная модель распространения ложной мучнистой росы, основанная на прогнозах изменения климата в зависимости от температуры воздуха и влажности листьев и параметризованная с учетом требований к температуре и влажности для возбудителя данного заболевания, предсказывает увеличение заболеваемости ложной мучнистой росой по всей Европе на 5–20% к 2030 г. [70].

К необходимости усиления мер борьбы с возникающими эпифитотиями может привести изменение не только количества, но и интенсивности осадков в винодельческих регионах. Например, в Венгрии в XXI веке прогнозируют меньшее годовое количество осадков, однако существенно возрастет их интенсивность [34]. Тенденция к этому уже отмечена в сербском винодельческом регионе Фрушка гора [71]. Ливневый характер осадков, как предполагают, станет

Таблица 2. Максимальная зарегистрированная концентрация меди в верхнем слое почв виноградников и локальное годовое количество осадков

Страна, регион	Годовое количество осадков (мм)	Концентрация меди, мг/кг	Источник
Италия, юг	350	75	Deluisa et al. (1996)
Греция	350	100	Vavoulidou et al. (2005)
Молдавия	400	230	Mirlean (1989)
Франция, юг	450	250	Brun et al. (1998)
Австралия	500	250	Pietrzak and McPhail (2004)
Италия, север	700	297	Deluisa et al. (1996)
Франция, север	750	500	Drouineau and Mazoyer (1962)
Франция, Бордо	850	1500	Flores-Veles et al. (1996)
Бразилия, юг	1700–2000	3200	Mirlean et al. (2007)

ключевым фактором, провоцирующим почвенную эрозию, особенно на склоновых почвах ампелоценозов. Это, в свою очередь, может спровоцировать повышенную пространственную неоднородность почв под виноградниками, смыв органического вещества, миграцию питательных элементов и тяжелых металлов, включая медь, и, как следствие, загрязнение смежных с ампелоценозами ландшафтов [72].

Возраст виноградника. Определенная зависимость между возрастом виноградника и содержанием меди в почве обусловлена в первую очередь длительностью применения МСС и особенностями агротехнологий. Например, в работе [15] привели данные о том, что медь и цинк накапливались в верхнем слое 0–2.5 см почвы фруктовых садов Канады преимущественно с длительной (18 лет) историей культивирования и, как следствие, высокой фунгицидной нагрузкой медь- и цинкодержащих соединений. Аналогичный вывод сделан при сравнении аккумуляции меди в почве 15- и 4-летних виноградников в штате Санта-Катарина (Бразилия), причем в более возрастных виноградниках большую долю меди обнаруживали в наиболее доступных для растений фракциях – растворимых, связанных с оксидами железа и марганца и органическим веществом, с одновременным снижением доли элемента в остаточной, недоступной для растений фракции на глубине 0–5, 5–10 и 10–20 см. В Новой Зеландии в почве молодых виноградников меди обнаружено меньше, чем возрастных, что побудило авторов признать необходимость проведения постоянного экотоксикологического контроля в хозяйствах, основанных более 40 лет назад, а также тех, в которых виноградники были заложены на месте бывших фруктовых садов, несмотря на в целом благоприятную обстановку по содержанию меди в почве винодельческих хозяйств Новой Зеландии по сравнению с другими регионами мира [67]. Результаты мониторинга почв виноградных насаждений возрастом более и менее 20 лет в районе поселения Бизельско (Словения) выявили содержание меди соответственно 72 и 17.5 мг/кг в верхнем слое 0–20 см, тогда как в фоновой почве содержание элемента находилось на уровне 0.8 мг/кг. Аналогичную тенденцию наблюдали и в горизонтах 20–40 и 40–60 см почвы, но с меньшими абсолютными показателями накопления меди [13].

Ввиду длительной истории применения МСС особый интерес представляют исследования поведения меди в экосистемах виноградников возрастом >100 лет. На фоне большого объема данных, полученных при изучении ампелоценозов возрастом до 25 лет, исследования на старых лозах довольно редки. На их примере продемонстрированы признаки фитотоксичности меди, которые проявляются в виде морфологических изменений корней – уменьшения корневого чехлика, образования боковых корней вблизи верхушки корня, уменьшения длины

и диаметра корня, разрывов эпидермиса [73]. Если корни молодых растений винограда удерживали большую часть поглощенной меди, предотвращая ее поступление в надземную часть [74], в возрастных виноградниках эффективность этого механизма могла снижаться. Об этом свидетельствовали опубликованные факты накопления меди в значительных количествах в листьях и продукции – ягодах [75], вине и особенно виноградном соке, где концентрация элемента достигала 908% от установленного допустимого уровня [76]. Кроме меди, в почве разновозрастных виноградников отмечали различия в содержании органического вещества, которого в почве столетнего ампелоценоза было больше, чем молодого, что авторы связали с особенностями примененных агротехнических приемов, а также негативным влиянием накопленных меди и цинка на процессы микробиологического разложения органического вещества [48, 77].

Большой интерес представляют результаты исследования ризосферной зоны почвы 123-летних виноградников, культивируемых в муниципалитете Пинту-Бандейра, штат Риу-Гранди-ду-Сул на юге Бразилии [25]. При чрезвычайно высоком уровне накопления в почве меди, в 26 раз превышающем содержание элемента в фоновой почве, в ризосфере растений выявлено соосаждение меди с рядом других ионов (сульфатами, кальцием, калием) и их последующая кристаллизация, чему благоприятствовали нейтральный уровень pH и специфика биогеохимических условий. В результате методом рентгеновской дифракции (XRD) был обнаружен медьсодержащий минерал цианохроит – водная двойная медно-калиевая соль серной кислоты $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Другие авторы сообщали о возможности образования в обогащенной медью почве нескольких видов медьсодержащих минералов в зависимости от присутствия тех или иных ионов и термодинамических условий, например, парата камита $Cu_2Cl(OH)_3$, халькантита $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, коннеллита $Cu_{36}(SO_4)(OH)_{62}Cl_8 \cdot 6H_2O$, тенорита CuO , купрориванита $CaCuSi_4O_{10}$, монтетризита $Cu_6(SO_4)(OH)_{10} \cdot 2H_2O$ [25, 78, 79]. Проведенные исследования показали, что изменение минералогического состава и геохимических свойств почв, обогащенных медью в результате длительного применения бордоской смеси, является одной из причин их деградации и источником экологического риска для соседних ландшафтов.

В последние 2 десятилетия во многих западных странах становится актуальной проблема избытка меди в почве старых виноградников в контексте смены землепользования. При перепрофилировании старых виноградников и плодовых садов накопленная за время их культивирования медь и другие металлы могут проявлять негативный эффект последействия на те культуры, которые планируются к выращиванию на их месте [80]. Например, с 2000 г. многие

старые виноградники во Франции по экономическим причинам прекратили свое существование, и большая часть этих земель была использована для выращивания пшеницы. При этом повышенные концентрации меди в почве в результате длительного использования фунгицидов стали причиной проявлений фитотоксичности и снижения урожайности данной культуры [81]. Проведенные почвенные и экотоксикологические исследования на значительной площади освобожденных за последние 20 лет старых австралийских виноградных плантаций продемонстрировали потенциальную опасность высоких концентраций меди для ряда зерновых, овощных культур и многолетних трав [82]. Наши исследования на залежных почвах Крыма, ранее порядка 40–60 лет использовавшихся в виноградарстве с применением химической системы защиты растений, выявили низкие показатели микробной биомассы и дыхательной активности почвы, а также выходящие за пределы оптимальных величин экофизиологические индексы, что косвенно указывало на неблагоприятные условия функционирования микробного сообщества почв в многолетнем залежном состоянии, даже на фоне общего накопления в почве органического вещества [83]. Возможность подобных негативных эффектов, несомненно, необходимо учитывать при возврате залежных почв под бывшими виноградными насаждениями в сельскохозяйственный оборот. Вместе с тем загрязненные медью почвы можно относительно безопасно использовать под посев технических и энергетических культур, таких как конопля [84].

Агрогенные факторы. Управление виноградниками включает в себя различные агротехнические приемы, которые оказывают значительное влияние на свойства почвы и выполняемые ею экосистемные услуги. Например, удаление сорных растений механическим способом может снизить содержание органического углерода в почве [85], вызвать физическую деградацию почв виноградников [86] или изменить эколого-трофическую структуру микробных сообществ почвы [87].

В виноградарстве медь вносят из расчета до 80 кг/га/год. Поскольку в течение одного вегетационного периода производят многократное применение медьсодержащих фунгицидов, общее количество этих соединений за год может быть очень высоким. Например, в условиях северного побережья Нового Южного Уэльса в Австралии против антракноза в плантационных агроэкосистемах *MCC* применяли до 15 раз в год [88].

Физико-химические свойства меди, поступившей в почву в результате применения разных видов *MCC*, отличаются [89]. Например, обнаружено, что биодоступность и подвижность меди в составе оксихлорида больше, чем в составе бордоской жидкости, что необходимо учитывать при выборе препартивной формы для обработки [90, 91].

В исследованиях, посвященных проблемным ситуациям, связанным с виноградарством, получил широкое освещение вопрос необходимости механической обработки междуурядий. Сторонники системы черного пара утверждают, что она необходима для снижения конкуренции со стороны сорных растений за воду, в особенности в регионах с недостаточным количеством атмосферной влаги, создания условий для лучшего проникновения и сохранения влаги в почве, облегчения контроля численности возбудителей заболеваний и вредителей [92]. Их оппоненты призывают к введению экологически обоснованных приемов обработки почв междуурядий виноградников или даже полному отказу от них для улучшения физических и биологических свойств почвы, создания более благоприятных микроклиматических условий для растений винограда, повышения их устойчивости к болезням и вредителям [93–95]. В качестве аргументов они приводят результаты исследований, подтверждающих, что вспашка и культивация наносят вред почвенной микро- и макрофлоре, снижают биологическую активность и способствуют ускоренной минерализации органического вещества, эрозии и потере плодородного слоя почв в агроэкосистемах виноградников [96, 97]. Это в значительной степени снижает эффективность выполнения почвами ампелоценозов экосистемных функций и в целом их устойчивость, что критически важно для длительной бессменной монокультуры винограда.

Залужение междуурядий виноградников оказывает как прямой, так и косвенный эффект на накопление, трансформацию и миграцию пестицидов, в том числе *MCC*, в почве ампелоценозов. Косвенное воздействие данного приема проявляется посредством закрепления почвы корнями растений и предотвращении склонового стока. Плодородный слой почвы под черным паром в значительной степени подвержен смыву с поверхностным стоком, особенно при повышении интенсивности осадков. И хотя медь обладает ограниченной подвижностью в почве и имеет тенденцию к накоплению в поверхностных горизонтах, вследствие усиления эрозионных процессов она может мигрировать в поверхностные и подземные воды, влияя на экологическое состояние сопредельных водных экосистем [98]. В работе [99] обнаружили, что с участков под виноградниками с поверхностным стоком вместе с частицами почвы вымывалось >95% от общего выноса меди и цинка, который значительно усиливался в годы с интенсивными и продолжительными осадками в течение вегетационного периода после механической обработки почвы. О существенном влиянии уплотнения почвы в междуурядьях при движении тракторов на способность почвы к инфильтрации воды, приводящее к увеличению поверхностного стока и усилинию эрозии почвы, указывали также в работе [100]. Для снижения потерь почвы, вымывания

меди и загрязнения водных источников предложено избегать любых механических воздействий на почву в случае прогнозирования периодов с неблагоприятными погодными явлениями и заменять черные пары в междурядьях на сидеральные.

Прямое воздействие растительности в междурядьях на поведение токсикантов в почве заключается в их поглощении, изменении химической формы, временном закреплении в растительной биомассе. Авторы работы [101] рекомендуют применять почвопокровную культуру в междурядьях виноградников для повышения деградации органических и медьсодержащих пестицидов с целью предотвращения их выщелачивания и попадания в грунтовые воды. Данное исследование демонстрирует по сути применение в ампелоценозах методов фиторемедиации, а именно фитостабилизации и ризосферной биоремедиации (rizosferной биодеградации, rizодеградации) для закрепления и разложения в прикорневой зоне растений органических соединений при совместном действии растений и ризосферных микроорганизмов. Результаты проведенных исследований на почвенных колонках показали, что содержание почвы на основе залужения междурядий может выступить в качестве перспективной стратегии для защиты поверхностных и грунтовых вод от загрязнения в результате применения фунгицидов: внесение 6-ти препаративных форм фунгицидов приводило к выщелачиванию 3-х из них (хлорокиси меди 50%, зоксамида и диметоморфа) из супесчаной почвы, хлорокиси меди – из суглинистой, однако использование почвопокровных культур на 30% снизило количество вымытых из корнеобитаемого слоя фунгицидов при их внесении за 1 сут до выпадения осадков и на 5–46% повысило эффективность их деградации. В то же время медь оказывала фитотоксическое действие на рост наиболее распространенных почвопокровных культур из семейств Капустных и Бобовых в диапазоне содержания элемента в почве от 90 до 204 мг/кг, а уровень поглощения меди этими растениями делал малоэффективной ее фитоэкстракцию и не мог компенсировать ее количество, поступающее с МСС [102].

Важно понимать, что кроме пестицидов существуют и другие источники поступления меди в почвы агроэкосистем. Например, орошение почв виноградников загрязненной водой и вносимые в почву органические и минеральные удобрения также являются источниками накопления в ней меди и других элементов, таких как бор, никель, хром, цинк, кобальт, барий и стронций [34]. Сами медьсодержащие агрохимикаты при определенных условиях могут выступить источниками тяжелых металлов. Например, сульфат меди, используемый для приготовления бордосской смеси, может содержать значительные количества цинка, свинца и кадмия [24]. Поскольку соединения меди используют в качестве

кормовой добавки для стимуляции роста сельскохозяйственных животных, а также для санитарных обработок на фермах, в навозе может наблюдаться избыточное количество данного элемента, что также может стать причиной его накопления в почве [103].

Система землепользования. В настоящее время винодельческие хозяйства практикуют различные подходы к управлению виноградниками, которые в целом сводятся к 3-м системам – традиционной, органической и биодинамической. Из 8 млн га виноградников в мире 90% культивируются традиционным способом, 9% – по органической системе и 1% – по биодинамической [104]. В традиционном виноделии используют широкий спектр химических препаратов различных классов и степени опасности как для профилактических обработок, так и для лечения растений винограда. Интерес к альтернативному виноградарству и виноделию в последние годы возрос в связи с вниманием общества к проблемам охраны окружающей среды, сохранению плодородия почвы и повышением спроса на экологически безопасную продукцию [105].

Органическое земледелие исходит из принципа сохранения здоровья почвы и пополнения запасов органического вещества без применения синтетических химикатов, но и продуктивность органических виноградников, как правило, меньше. На долю органических виноградников приходится ≈4.5% всей площади земель, обрабатываемых в мире по органической системе, в Европейском союзе данный показатель составляет 7.8%. Странами с наибольшей площадью органических виноградников являются Испания (84 381 га), Италия (72 361 га) и Франция (66 211 га), в которых данное направление развивается в последние 25 лет очень динамично. Например, во Франции вино составляет важную часть рынка органической продукции, доля которой достигает >10% [106].

Основная идея биодинамического земледелия заключается в том, что каждый обрабатываемый участок рассматривается как живая, сложная, саморегулируемая экосистема, неразрывно связанная с космосом и являющаяся его частью. Виноградную лозу обрабатывают исключительно натуральными веществами (компостом, навозом животных, минералами и растительными экстрактами) в строгом соответствии с астрологическим календарем. Про биодинамическую систему говорят, что она является высшей эволюционной стадией развития органического земледелия, но, в отличие от последнего, находится вне сферы государственного регулирования.

Логично было бы ожидать, что избыточное накопление меди в почве не является проблемой для органических винодельческих хозяйств. Действительно, многие авторы отмечают более низкое накопление меди и других загрязняющих веществ в почве органических виноградников по сравнению

с традиционными [107]. Однако согласно некоторым опубликованным результатам мониторинга почв органических хозяйств, аккумуляция меди в заметных концентрациях нередко выявляется и в этой категории хозяйств [54, 108–110]. Это происходит по причине того, что медь-, а также серосодержащие фунгициды являются практически единственными разрешенными для применения в органическом сельском хозяйстве в большинстве стран мира и России средствами защиты, с которыми по эффективности против мильдью на винограде пока не может сравняться ни один биологический препарат [111, 112]. Наши исследования в автономном крае Воеводина Республики Сербия показали, что даже в заброшенных 100-летних виноградниках, на которых *MCC* не применяли в течение последних 40 лет, наблюдали эффект последействия применения медьсодержащих пестицидов спустя десятки лет после окончания промышленной эксплуатации виноградника, который заключался не только в накоплении меди в почве больше установленных нормативных величин, но и в опасных количествах – в ягодах винограда [75]. Поэтому наличие последействия применения *MCC* необходимо учитывать при переводе виноградников с традиционной на органическую систему земледелия, а также введении в сельскохозяйственный обзор залежных почв после длительного возделывания на них виноградных насаждений ранее.

В настоящее время как в целом в сельскохозяйственной отрасли, так и в органическом сельском хозяйстве европейских стран реализуется стратегия сокращения использования средств защиты растений на основе меди с конечной целью постепенного отказа от них. Подсчитано, что в 12-ти европейских странах (Бельгии, Болгарии, Дании, Эстонии, Франции, Германии, Венгрии, Италии, Норвегии, Испании, Швейцарии и Великобритании) ≈ 3258 т в расчете на металлическую медь в год используется только в органическом сельском хозяйстве, что составляет 52% от разрешенной годовой дозы. Около 30% от этого количества приходится на систему защиты виноградной лозы (990 т/год) [113]. И хотя в большинстве исследованных хозяйств виноградари не применяли *MCC* в полной разрешенной законодательством об органическом сельском хозяйстве дозе, признается, что на данный момент полный отказ от медьсодержащих фунгицидов не представляется возможным, т.к. приведет к большим потерям урожая не только винограда, но и многих других культур.

Орографические факторы. Риски поступления меди в базовые компоненты экосистем. Длительное поступление меди в составе *MCC* в почвы ампелоценозов может быть связано не только с опасностью их накопления в компонентах агроэкосистем, но и соседних с виноградниками природных экосистем. По мнению ряда исследователей, содержание меди в верхнем слое почвы (0–10 см) не отражает количественно статьи

поступления меди в почву и, соответственно, возраст виноградника, поскольку элемент подвергается выщелачиванию и процессам водной и ветровой эрозии [10, 53]. Результаты исследований путей и масштабов переноса меди в системе почва–водные источники–донные отложения свидетельствуют о вероятности попадания меди в поверхностные водоемы, которое может значительно усиливаться в условиях специфических локальных почвенно-климатических особенностей территорий, занятых виноградными насаждениями, и применяемых систем управления виноградниками [114]. Частота выпадения и сезонное распределение ливневых осадков, морфологические характеристики склонов, длительность культивирования виноградной лозы на данной территории, гранулометрический состав почв и содержание в них органического вещества, расположение рядов винограда относительно склона, наличие почвопокровных культур в междуядьях и интенсивность механической обработки почвы в них в значительной степени влияют на развитие эрозионных процессов, которые на виноградниках, ввиду их частого расположения на склонах для увеличения общей величины приходящей солнечной радиации, развиваются чаще, чем в других агроэкосистемах [16, 25, 115, 116].

Как было указано выше, радиальную и латеральную миграцию меди по склону сильно ограничивает ее адсорбция органическими и неорганическими функциональными группами почвы, в результате чего медь иммобилизуется в поверхностном слое почвы виноградников. Однако многие исследователи склонны рассматривать этот по сути естественный процесс детоксикации меди в почве как формирование резервного пула данного элемента, представляющий потенциальную опасность для окружающей среды. Действительно, при смене в силу тех или иных причин геохимической обстановки может происходить десорбция меди из органического вещества и/или глинистых минералов почвы и пополнение ее подвижных, доступных растениям фракций [117, 118]. Вероятность таких процессов необходимо принимать во внимание при оценке экологической обстановки на соседних с виноградниками территориях с более низкой абсолютной высотой, особенно если это водные экосистемы [119].

Поверхностный сток на примыкающих к гидро-графической сети землях под виноградниками с уклонами до 10° и более нередко приводит к усилению смыва почвы и образованию мелкоструйчатых размывов, приуроченных к естественным ложбинам, технологическим дорогам и незадерненным междуядьям в случае их расположения вдоль склона (рис. 1, 2).

Частицы верхнего слоя почвы, в котором главным образом накапливается медь в результате применения *MCC*, начавшие движение в какой-либо части



Рис. 1. Мелкоструйчатый размыв почвы на колеях магистральной дороги виноградника в автономном крае Воеводина Республики Сербия после продолжительных ливневых осадков (фото И.В. Андреевой).



Рис. 2. Наносы в нижней части склона виноградника в автономном крае Воеводина Республики Сербия после продолжительных ливневых осадков (фото И.В. Андреевой).

склона, перемещаются к его подножию, где часто оказываются в зоне воздействия иных факторов денудации – рек или временных русловых потоков. Анализ почвы подошвы склона и донных отложений таких рек показал преобладание валового содержания меди и крайне низкое содержание ее подвижных форм, что косвенно свидетельствовало о перемещении элемента по склону не в составе легкоподвижных веществ, а вместе с частицами почвы в форме соединений с высокой химической стабильностью [99, 120]. Очевидно, что медь может перемещаться с наносами почвы с территории виноградников, расположенных на водосборных площадях, и может стать источником диффузного загрязнения водных объектов.

В научной литературе часто можно встретить справедливый тезис о том, что в целях более адекватного отражения экологической ситуации и нормирования содержания тяжелых металлов в почве валовое содержание необходимо дополнять данными о содержании подвижных форм как наиболее полно отражающих экологические риски, связанные с миграцией металлов в системе “почва–растение–человек”. В контексте загрязнения медью водных источников, напротив, использование только содержания растворимых форм меди в качестве параметра качества окружающей среды может оказаться неэффективным для оценки потенциального загрязнения данным элементом водного бассейна. Если богатые медью отложения попадут в благоприятную для десорбции окислительно-восстановительную обстановку бентической зоны водоемов, они выступят вторичным источником загрязнения, что создаст угрозу жизнедеятельности гидробионтов [38]. Например, показано, что богатые медью отложения потенциально опасны для рыб, поскольку способны повысить уровень кортизола и вызвать аномалии их поведения [121]. Сортированная в донных отложениях медь вносила основной вклад в токсичность для бентических беспозвоночных, негативно воздействуя на процессы их размножения [122].

Высокая токсичность меди, попадающей в открытые водотоки и представляющей опасность для окружающей среды, является еще одной причиной необходимости предотвращения загрязнения медью почв виноградников [114]. Стратегией в данном контексте является использование всевозможных приемов замедления или прекращения развития почвенно-эрзационных процессов в ампелоценозах [52, 123, 124].

СОВРЕМЕННЫЕ СТРАТЕГИИ СНИЖЕНИЯ ПОСТУПЛЕНИЯ МЕДИ В ПОЧВЫ АГРОЭКОСИСТЕМ ВИНОГРАДНИКОВ

Введение ограничительных мер. Как и в случае с другими пестицидами и агрохимикатами, обладающими токсическим действием, медьсодержащие

fungициды подпадают под регулирование со стороны государственных контролирующих органов, что прежде всего выражается в ограничениях использования отдельных препартивных форм и норм внесения для предотвращения потенциальных рисков для окружающей среды и здоровья человека. В настоящее время многие страны отказались от применения сульфата меди вследствие его хорошей растворимости и токсичности для биоты и человека [9]. Вместо него рекомендуется использовать менее растворимые соединения, в частности, гидроксид и оксихлорид меди.

В Европейском союзе ограничительные меры в использовании соединений меди начали вводить с начала 2000-х гг. в соответствии с базовым стандартом Международной федерации движений за органическое сельское хозяйство (IFOAM), предполагавшим снижение ежегодно вносимой в почву дозы меди до 8 кг/га. Впоследствии в регламенте Европейского союза (Рег. 473/2002 от 15.03.2002 г.) это ограничение было снижено до 6 кг/га/год, а с введением Исполнительного регламента Еврокомиссии 2018/1981 с 01.01.2019 г. медь в статусе кандидата на замену разрешено применять в целом за 7 лет в количестве 28 кг/га, т.е. не более 4 кг меди/га/год.

Помимо Европейского союза, использование медьсодержащих пестицидов в органическом земледелии ограничено во многих других странах. Например, в Австралии сертифицирующие органы разрешают использование смесей сульфата меди и гашеной извести, гидроксида меди и сульфатов меди в количестве, не превышающем 8 кг/га/год, но использование оксихлорида меди запрещено. В США медьсодержащие fungициды включены в Национальный список разрешенных и запрещенных веществ (7 CFR Part 205 Subpart G – The National List of Allowed and Prohibited Substances) и они могут использоваться в качестве средств борьбы с болезнями только в том случае, если будет сведено к минимуму накопление меди в почве. При этом этикетки к данным препаратам не содержат информации об их потенциальном негативном воздействии на почвенную биоту, а также продуктивность экосистем вследствие длительного использования в сельском хозяйстве [125].

Таким образом, применение МСС вызывает много вопросов, особенно в органическом земледелии, и некоторые авторы предсказывают, что их использование в этой системе землепользования может быть запрещено уже в ближайшем будущем [82, 126]. В некоторых европейских странах, таких как Нидерланды и Дания, препараты меди уже находятся под запретом не только в органическом, но и в традиционном земледелии.

Оптимизация регламентов применения медьсодержащих fungицидов. В целом среднее количество обработок медьсодержащими препаратами за сезон

сильно варьирует в зависимости от применяемой системы земледелия, принятых в хозяйстве агротехнологий, культуры и стадии ее развития, сорта, условий окружающей среды, и может достигать 15. При этом установлено, что частые опрыскивания в более высоких дозах не обязательно приводят к усилению контроля над заболеванием растений [127], в особенности при их несвоевременном применении. Поэтому совершенствование регламентов применения препаратов на основе меди и внедрение оптимизированных методов ведения культуры рассматривается как перспективная стратегия существенного сокращения кратности обработок и снижения пестицидной нагрузки на единицу площади плантационно-садовых агроэкосистем.

За последние 2 десятилетия с использованием систем мониторинга и прогнозирования удалось достичнуть более эффективного использования меди, например, за счет выбора оптимального времени внесения, совершенствования технологии распыления *MCC* и улучшения их химического состава [88]. При этом было показано, что эффективное лечение болезней растений может быть достигнуто и при использовании небольших доз меди. Предполагается, что эти решения будут стимулировать сельхозтоваропроизводителей к более экономическому расходованию препаратов меди, что выгодно не только с экономической точки зрения, но и с позиции снижения риска проявлений токсичности данного элемента для растений и почвенного микробиома. Уже предложены новые рецептуры *MCC* с уменьшенной дозой меди, например, Glutex CU90 с содержанием меди 10%, которые показали свою эффективность при регистрационных испытаниях [128].

Помимо концентрации раствора, на общее количество вносимой меди существенное влияние оказывает расход рабочей жидкости. Как правило, при выращивании многолетних культур используют заранее известные нормы расхода действующего вещества и рабочей жидкости, которые применяют по единой схеме в садах и виноградниках независимо от их возраста и размера, что приводит к непроизводительным расходам агрохимикатов, воды, топлива, а также к загрязнению окружающей среды. В то же время применение меди на этих культурах должно учитывать площадь поверхности листостебельной массы или количество обрабатываемых междуурядий на 1 га [129–131]. Тщательный подбор плотности и размера капель препаратов меди для подавления развития и размножения целевого патогена потенциально может уменьшить норму расхода, рекомендуемую производителями для контроля конкретного заболевания. Эффективность регулировки расхода рабочей жидкости в соответствии с требуемой дисперсностью распыла и степенью покрытия листовой поверхности с учетом ее характеристик для снижения уровня нагрузки *MCC* на единицу площади

также была подтверждена результатами исследований [132, 133]. Например, в Бразилии оптимизация приемов распыления препаратов меди для борьбы с цитрусовой язвой позволила снизить рекомендуемые нормы расхода более чем на 2/3 без ущерба для эффективности контроля за заболеванием [127, 131].

Есть мнение, что правильно выбранное время обработок является решающим фактором как для уменьшения их кратности, так и для повышения эффективности [3]. Поскольку медь обладает контактным действием и не проникает во внутренние ткани растений, применение *MCC* должно быть рассчитано так, чтобы совпадать с периодами максимальной восприимчивости хозяина к заражению патогеном [134]. Например, применение фунгицида с защитным (профилактическим) действием за неделю до цветения с последующей обработкой системным фунгицидом при формировании ягод показало наиболее высокую эффективность в предотвращении заражения винограда мучнистой росой и благоприятно сказалось на продуктивности растений [135].

Подбор рецептур для баковых смесей с *MCC* также рассматривают как один из возможных способов повышения эффективности обработок и сокращения их числа. Например, добавление к *MCC* препаратов железа [136], их сочетание с фунгицидами на основе этилен-бис-дитиокарбаматов, таких как манеб и манкоцеб, увеличивало доступность ионов меди [137]. Использование в качестве добавок к баковым смесям малых молекул типа 2-аминоимидазола [138], действующих веществ фамоксадона и цимоксанила [139, 140] эффективно для лечения бактериальных заболеваний, в особенности для борьбы со штаммами, устойчивыми к меди.

Повышение устойчивости ампелоценозов на экосистемном уровне. Увеличение биоразнообразия в междурядьях и вокруг виноградника поможет снизить пестицидную нагрузку на ампелоценозы. Приоритетное значение имеет поддержание популяций полезных насекомых, которые не только борются с патогенными организмами, но и являются переносчиками полезных дрожжей, принимающих участие в ферментации и во многом определяющих уникальный вкус вина конкретного терруара [141, 142]. Кроме того, выращивание местных или экзотических видов растений вокруг виноградника, создание обилия цветущих видов, которые привлекают полезных насекомых, создание укрытий для них могут улучшить не только борьбу с вредителями, но и видовое разнообразие дрожжей [143].

Применение биологических средств защиты винограда. Средства защиты растений, потенциально способные заменить *MCC* не только в органическом, но и в традиционном виноградарстве, могут иметь растительное, животное и микробное происхождение. В основе их действия могут лежать различные

механизмы, например, антибиоз, индукция резистентности или гиперпаразитизм. Также в исследованиях в качестве потенциальных биологических средств борьбы упоминается глина [144], растительное или минеральное масло, силикат калия.

С начала 2000-х гг. в ряде европейских стран было профинансировано несколько проектов, в рамках которых были проведены поисковые исследования по подбору альтернатив *MCC* из числа биологических средств: Blight MOP (2001–2005), REPCO (2003–2007), CO-FREE (2012–2016) и ProLarix (2013–2015). Например, против ложной мучнистой росы на виноградной лозе в проекте REPCO осуществлен скрининг эффективности более 130 растительных экстрактов или других соединений, пригодных для использования в органическом земледелии (<https://cordis.europa.eu/project/id/501452/reporting>, дата обращения: 30.07.2024), в проекте ProLarix протестирован и показал хорошую эффективность экстракт из коры лиственницы европейской (*Larix decidua*) под торговой маркой Larixyne® (<https://cordis.europa.eu/article/id/170092-plant-protection-from-tree-extract>, дата обращения: 30.07.2024) [145]. Удовлетворительный уровень борьбы с ложной мучнистой росой на винограде был достигнут при использовании экстрактов юкки шидигеры и шалфея лекарственного, а также штаммов гриба триходермы (*Trichoderma harzianum*) [146]. Снижения дозы меди на 63 и 47% удалось добиться на виноградниках Каталонии посредством замены традиционного оксихлорида меди на соответственно экстракт хвоща полевого (*Equisetum arvense L.*) и альтернативные препараты с гептаглюконовой кислотой и медью в очень низкой концентрации [147].

Вместо использования фунгицидов для борьбы с патогенными грибами на винограднике в качестве “биопротекторов” предлагается применять антагонистические виды дрожжей и/или бактерий [148]. Действительно, многие изоляты, чувствительные к остаточному содержанию фунгицидов, потенциально могут быть эффективны против видов, для уничтожения которых и предназначены фунгициды. Внедрение бактерий, таких как молочнокислая бактерия *Lactobacillus plantarum* [149] или штаммов дрожжей, обладающих биоконтролирующей активностью, является многообещающей альтернативой традиционному использованию *MCC*. Перспективными кандидатами для использования в качестве средств биологической борьбы на винограде хорошо показали себя штаммы *Rhizopus stolonifer*, *Aspergillus niger*, *A. carbonarius*, *A. pullulans* [150, 151]. Последний к тому же обладает устойчивостью к воздействию меди и серы, разрешенных в органическом виноградарстве.

В настоящее время для создания микроорганизмов, способных продуцировать биопестициды, используются такие технологии, как RNAi или

CRISPR-Cas9 [152]. Однако требуется большое количество дополнительных исследований и продуманной стратегии по выводу этих продуктов на рынок, поскольку пока их эффективность слишком зависит от целого ряда факторов. Например, необходимо организовать производство большого количества организмов с длительным сроком хранения, создать необходимые условия для их хранения, эффективность этих продуктов может изменяться в зависимости от климатических условий предполагаемого региона применения, вида сельскохозяйственной культуры, плотности популяции патогена, используемых агротехнических приемов, вносимых удобрений и т. п. [153]. Кроме того, необходимо принимать во внимание вероятность антагонистических отношений между микроорганизмами в составе биопрепаратов и полезной автохтонной микрофлорой почв ампелоценозов и растений винограда, которая является неотъемлемой частью терруарных вин, во многом определяющая здоровье и продуктивность растений, а также аромат и вкусовые качества получаемых напитков [154, 155]. Поэтому неудивительно, что сельхозтоваропроизводители предпочитают использовать для обработки многолетних насаждений проверенные годами, эффективные и недорогие медьсодержащие препараты [156].

Использование наночастиц в качестве альтернативных противогрибковых средств. Применение наночастиц в сельском хозяйстве – относительно новый подход повышения эффективности пестицидов против фитопатогенов [157–159]. Испытания в тепличных и полевых условиях показали, что препараты на основе наночастиц серебра и цинка не уступают или даже более эффективны, чем *MCC*, в снижении бактериальных и грибковых заболеваний томатов и цитрусовых [160–162]. Это связано с тем, что большинство *MCC*, используемых в сельском хозяйстве (гидроксид меди, оксид меди или оксихлорид меди), содержат нерастворимые соединения металлической меди микронного размера. Более того, поскольку частицы меди являются гидрофобными, они агрегируются в воде и уменьшают площадь активной поверхности частиц металла, тем самым снижая их антибактериальную активность [163]. Наночастицы, напротив, обладают уникальными физическими и химическими свойствами на атомарном, молекулярном и клеточном уровнях [164]. Меньший размер и более высокое отношение поверхности к объему наноразмерных соединений позволяют металлическим частицам проникать в биологические мембранны и высвобождать ионы металлов в раствор более эффективно, чем соединения микронного размера [165], что придает соединениям металлов нанометрового размера более высокую антибактериальную активность [166].

Наночастицы могут использоваться в качестве носителей для других соединений [167]. Например, успешное применение наночастиц мезопористого

кремнезема в качестве переносчика пестицидов в растениях позволило рассматривать его как новый метод сокращения неизбирательного применения обычных пестицидов. Кроме того, наночастицы с пестицидами пролонгируют эффективность последних, что потенциально приводит к снижению количества обработок. Например, карбендазим, нанесенный на наночастицы, снижал проявления симптомов фитотоксичности, улучшал всхожесть и рост корней огурцов, томатов и кукурузы [168]. В работе [169] пириметанил, нанесенный на наночастицы мезопористого кремнезема, минимизировал риск накопления фунгицида в плодах огурца. Если применить подобную стратегию на виноградной лозе, то она может улучшить как экологическую обстановку на виноградниках, так и экологическую безопасность и качество вин. Так, специфичная для патогена система доставки наночастиц с азоксистробином, пираклостробином, тебуконазолом и боскалидом более эффективна для борьбы с *Phaeomoniella chlamydospora* и *Phaeoacremtonium minimum*, вызывающими эску виноградной лозы [170]. Однако, несмотря на большие перспективы, влияние этой технологии на почвенную микрофлору, а также возможные риски для здоровья человека еще предстоит определить. Тщательные систематические исследования следует провести в отношении характера накопления и распределения загруженных пестицидами наночастиц в тканях и органах растений, особенно съедобной их части, для выяснения потенциала их дальнейшего поступления в пищевую цепь. В любом случае, пока ни в одной стране не создана правовая база для оценки воздействия таких соединений на окружающую среду и здоровье человека, поэтому перспективу применения нанопестицидов на практике можно считать весьма отдаленной.

Создание устойчивых к патогенам сортов и укрепление иммунной системы растений. Одна из наиболее многообещающих стратегий постепенного отказа от МСС заключается в переходе от лечения грибковых заболеваний к их профилактике путем выведения устойчивых к патогенным грибам сортов. Подтвержденная восприимчивость традиционных сортов *V. vinifera* к наиболее распространенным заболеваниям, таким как мучнистая роса, ложная мучнистая роса и серая гниль, является серьезной проблемой в виноградарстве и, в первую очередь, органическом из-за строго ограниченного ассортимента разрешенных для использования препаратов [171, 172]. Введение новых устойчивых к болезням сортов принесло бы значительные выгоды производителям как органической, так и традиционной продукции, включая сокращение количества обработок за сезон, повышение урожайности винограда и производительности труда. Отмечается, что в первую очередь это позволит значительно сократить использование фунгицидов на основе меди, особенно в районах с высоким уровнем заболеваемости, – во

влажных регионах типа французского Бордо и северных регионах Европы [173, 174].

В XX веке был достигнут значительный прогресс в селекции устойчивости виноградной лозы, когда только в Европе было зарегистрировано более 6000 гибридов. Однако потомство большинства из этих сортов не прижилось на рынке из-за низкого качества получаемого на их основе вина или других факторов [175]. Несмотря на то что в 1960 г. были представлены доказательства того, что устойчивость к болезням не обязательно сопровождается снижением качества вин из этих сортов, они по-прежнему не принимались европейскими виноделами, которые отдавали предпочтение традиционным сортам, выращиваемым в Европе много веков и распространившимся на другие континенты. Однако за последние несколько десятилетий на рынке появились новые сорта винограда, демонстрирующие сочетание хорошей устойчивости к грибковым заболеваниям и высокого качества вина, не уступающего традиционным сортам [176]. Включение 20-ти гибридных сортов винограда (например, Regent, Bronner, Solaris) в Национальный каталог сортов винограда Италии (Catalogo Viti) и 4-х сортов (Floreal, Voltis, Artaban и Vidoc) – в официальный французский каталог (Official French Catalogue) свидетельствует о признании результатов многолетних исследований и постепенном переходе на нетрадиционные, устойчивые к болезням сорта [177]. Несмотря на большой потенциал использования патогеноустойчивых сортов в органическом виноградарстве и виноделии, на данный момент они распространены главным образом в традиционных европейских винодельческих хозяйствах, расположенных в районах с проблемными условиями выращивания, например с влажным летом и холодной зимой [171].

Новые сорта являются результатом межвидового скрещивания средиземноморского вида *V. vinifera* с североамериканскими и азиатскими видами *Vitis*, такими как *V. riparia*, *V. amurensis* и *V. rupestris*, которые обладают высокой устойчивостью к грибковым заболеваниям, включая мучнистую росу, ложную мучнистую росу и серую гниль. Первые такие сорта, полученные в результате традиционной селекции, содержали в своей генетике значительную долю видов, не относящихся к *V. vinifera*, и поэтому рассматривались как межвидовые гибриды [173]. Однако современные методы селекции с использованием маркеров в сочетании с многократным обратным скрещиванием (беккроссингом) с сортами *V. vinifera* позволили вывести сорта, несущие как гены устойчивости к болезням, так и значительную долю (более 85%) *V. vinifera* в своей родословной. Такие сорта в западной литературе принято называть “PIWI” (от немецкого “Pilzwiderstandsfähige” – “устойчивый к грибковым заболеваниям”). Они включены в европейские каталоги как сорта *V. vinifera* (VIVC. Table of Loci for Traits in Grapevine Relevant

for Breeding. URL: http://www.vivc.de/docs/dataon-breeding/20180122_Table%20of%20Loci%20for%20Traits%20in%20Grapevine.pdf.

Опросы потребителей показали, что вина, произведенные из PIWI сортов, как минимум эквивалентны по качеству винам из *V. vinifera* и часто оцениваются даже как превосходящие их по ароматическим и вкусовым характеристикам [171]. Результаты исследований, проведенных за последние 30 лет, показали, что управление зеленым пологом на винограднике и некоторые технологические винодельческие приемы могут повысить качество вина из винограда устойчивых сортов. Исследования по данной тематике продолжаются, поскольку большой генетический фонд таких сортов требует тщательного изучения оптимальных методов их выращивания и производства вин из PIWI сортов как в рамках традиционного, так и органического виноградарства. Также важно выявить потенциальные побочные эффекты, связанные с устойчивостью к болезням, которые способны помешать производству высококачественных вин, например присутствие патоген-зависимых (**PR**) белков. Очевидно, успех дальнейшей коммерциализации вин из устойчивых сортов, особенно органических, зависит, с одной стороны, от понимания виноградарями особенностей агротехнологий их культивирования и признания виноделами их вкусовых достоинств, а с другой стороны, от преодоления негативного мнения потребителей об этих продуктах.

Кроме селекции патогеноустойчивых сортов винограда, в настоящее время разрабатывается новый подход к защите растений, направленный на усиление реакции на патогены с помощью “антител”, выделенных из растений, имеющих симптомы заболевания. Этот метод, основанный на естественных защитных механизмах, превращает чувствительное растение в устойчивое [178], а его эффективность зависит от фенологии растения и его восприимчивости к инфекциям. Процесс включает сбор тканей зараженного растения, из которого извлекают антитела с помощью органических растворителей. В отличие от иммунной системы человека, защитные реакции которой специфичны для конкретного возбудителя, действие прайминга защитных реакций в растениях с участием природных индукторов устойчивости имеет широкий спектр действия в защите от болезней и насекомых-вредителей.

К природным индукторам устойчивости относят вещества растительного происхождения, которые растения распознают в качестве сигнала атаки со стороны патогенных организмов. Рецепторы растений способны узнавать собственные, эндогенно произведенные в ответ на активность ферментов микроорганизмов молекулы, которые, как и неспецифические элиситоры микроорганизмов, выступают индукторами базовой устойчивости [179]. Подобные

механизмы вследствие их универсальности и низкой токсичности потенциально могут скорректировать традиционные стратегии защиты растений в сторону снижения количества обработок и доз *MCC* и органических пестицидов на винограде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на протяжении более 140 лет медь-содержащие соединения (*MCC*) остаются одними из наиболее эффективных и доступных средств профилактики и борьбы с возбудителями многих заболеваний виноградной лозы и других культур не только в традиционной, но и в органической системах землепользования. Однако во второй половине XX в. начали появляться многочисленные свидетельства негативных эффектов применения данных средств, связанных с накоплением меди в верхних горизонтах почв многолетних насаждений, в особенности виноградников, в количествах, значительно превышающих законодательно установленные допустимые уровни. На наш взгляд, долгое время серьезность данной проблемы в определенной степени нивелировалась тем, что визуальные признаки фитотоксичности часто не проявлялись даже при высоком содержании меди в почве вследствие исключительной ее способности к комплексообразованию, что значительно ограничивает ее биодоступность и миграцию в компонентах агротехнологий и системе “почва–растение”. В то же время результаты исследований, проведенных в последние годы, показали, что недоценка проблемы накопления меди в почве плантационно-садовых агротехнологий может привести к множеству очевидных и скрытых отрицательных экологических последствий как для устойчивого производства экологически безопасной продукции виноградарства и виноделия, так и для качества окружающей среды. Широкое освещение проблемы накопления меди в почве виноградников в научном сообществе за рубежом и региональный охват публикаций свидетельствуют, с одной стороны, об остроте проявления отдаленных последствий многолетнего применения *MCC* в сельском хозяйстве, а с другой стороны, о назревшей необходимости принятия действенных мер по ее решению. В европейских странах с начала 2000-х гг. на государственном уровне реализуется стратегия последовательного снижения доз применяемых средств защиты растений на основе меди, в особенности в органическом виноградарстве, а в некоторых странах применение этих препаратов уже запрещено. И хотя эксперты признают, что полный отказ от использования *MCC* приведет к существенным потерям продукции и снижению ее качества, взятый курс на сокращение или полный отказ от использования меди, в первую очередь в сфере органического виноградарства, вряд ли изменится и будет сопровождаться максимально полной

реализацией всего спектра профилактических стратегий, интенсификацией селекционных программ и постепенным выводом на рынок доступных альтернативных продуктов.

Одной из целей опубликования представленного обзора было привлечение внимания широкого круга отечественных специалистов и общественности к проблеме аккумуляции меди в почвах виноградников, которая является актуальной и для нашей страны. Подробное обсуждение наиболее дискуссионных внешних факторов, влияющих на уровень накопления меди в почве ампелоценозов, показало существенную неопределенность в прогнозировании их воздействия на продуктивность виноградных насаждений, что требует разработки рамочных критериев для количественной оценки краткосрочных и долгосрочных последствий поступления меди в почвы ампелоценозов на экологическую безопасность получаемой винодельческой продукции и качество окружающей среды с учетом региональных и локальных климатических, геоморфологических, гидрологических и педологических условий. С учетом принятого государством курса на развитие отечественного виноградарства и виноделия, расширения площадей под виноградниками повышение исследовательского интереса к обозначенной проблеме было бы весьма желательным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Günter J., Kundig K.J.* Copper: its trade, manufacture, use, and environmental status. ASM International, 1999. 451 p.
2. *Попов С.Я., Дорожкина Л.А., Калинин В.А.* Основы химической защиты растений / Под ред. Попова С.Я. М.: Апт-Лион, 2003. 208 с.
3. *Lamichhane J.R., Osdaghi E., Behlau F., Köhl J., Jones J., Aubertot J.-N.* Thirteen decades of antimicrobial copper compounds applied in agriculture. A review // Agron. Sustain. Develop. 2018. V. 38. DOI: 10.1007/s13593-018-0503-9
4. *Schoffer J., Sauvé S., Neaman A., Ginocchio R.* Role of leaf litter on the incorporation of copper-containing pesticides into soils under fruit production: a Review // J. Soil Sci. Plant Nutr. 2020. V. 20. DOI: 10.1007/s42729-020-00186-1
5. *Komárek M., Čadková E., Chraštný V., Bordas F., Bollinger J.-C.* Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects // Environ. Inter. 2010. V. 36. Iss. 1. P. 138–151. DOI: 10.1016/j.envint.2009.10.005
6. *Merrington G., Rogers S.L., Van Zwieten L.* The potential impact of long-term copper fungicide usage on soil microbial biomass and microbial activity in an avocado orchard // Austral. J. Soil Res. 2002. V. 40(5). P. 749–759. DOI: 10.1071/SR01084
7. *Besnard E., Chenu C., Robert M.* Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils // Environ. Pollut. 2001. V. 112(3). P. 329–337. DOI: 10.1016/s0269-7491(00)00151-2
8. *Pijl A., Wang W., Straffolini E.* Soil and water conservation in terraced and non-terraced cultivations – a massive comparison of 50 vineyards // Land Degrad. Develop. 2021. V. 33. P. 596–610. DOI: 10.1002/lde.4170
9. *Mackie K.A., Müller T., Kandeler E.* Remediation of copper in vineyards – a mini review // Environ. Pollut. 2012. V. 167. P. 16–26. DOI: 10.1016/j.envpol.2012.03.023
10. *Wightwick A., Mollah M., Smith J., MacGregor A.* Sampling considerations for surveying copper concentrations in Australian vineyard soils // Austral. J. Soil Res. 2006. V. 44. P. 711–717.
11. *Adriano D.C.* Trace elements in the terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. N.Y.–Berlin–Heidelberg–Tokyo: Springer-Verlag, 2001. 867 p.
12. *Brunetto G., Ferreira P., Melo G., Ceretta C., Toselli M.* Heavy metals in vineyards and orchard soils // Revista Brasileira de Fruticultura. 2017. V. 39. № 2. P. 263. DOI: 10.1590/0100-29452017-263
13. *Pavlovic M.* A review of agribusiness copper use effects on environment // Bulgar. J. Agricult. Sci. 2011. V. 17. № 4. P. 491–500.
14. *Kabata-Pendias A.* Trace elements in soils and plants. 4th ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2010. 548 p. ISBN: 9781420093681
15. *Brunetto G., Bastos de Melo G.W., Terzano R., Del Buono D., Astolfi S., Tomasi N., Pii Y., Mimmo T., Cesco S.* Copper accumulation in vineyard soils: Rhizosphere processes and agronomic practices to limit its toxicity // Chemosphere. 2016. V. 162. P. 293–307. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.104
16. *Korchagin J., Motterle D.F., Escosteguy P.A.V., Bortoluzzi E.C.* Distribution of copper and zinc fractions in a Regosol profile under centenary vineyard // Environ. Earth Sci. 2020. V. 79. P. 439. DOI: 10.1007/s12665-020-09209-7
17. *Lorenzoni P., Valboa G., Papini R., Paone R., Aramini G., Colloca C., Corea A.M.* Soil copper and zinc accumulation and bioavailability under a long term vineyard cultivation in South Italy // Ital. J. Agron. 2007. V. 2. № 1. P. 31. DOI: 10.4081/IJA.2007.31
18. *Ballabio C., Panagos P., Lugato E., Huang J., Orgiazzi A., Jones A., Fernandez-Ugalde O., Borrelli P., Montanarella L.* Copper distribution in European topsoils: An assessment based on LUCAS soil survey // Sci. Total Environ. 2018. V. 636. P. 282–298.

19. Kovačić G.R., Lesnik M., Vršič S. An overview of the copper situation and usage in viticulture // Bulgar. J. Agricult. Sci. 2013. V. 19. P. 50–59.
20. Vázquez-Blanco R., González-Feijoo R., Campillo-Corra C., Fernández-Calviño D., Arenas-Lago D. Risk assessment and limiting soil factors for vine production. Cu and Zn Contents in vineyard soils in Galicia (Rías Baixas D.O.) // Agronomy. 2023. V. 13. P. 309. DOI: 10.3390/agronomy13020309
21. Flores-Veles L.M., Ducaroir J., Jaunet A.M., Robert M. Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods // Europ. J. Soil Sci. 1996. V. 47. P. 523–532.
22. Nogueiro R.C., Alleoni L.R., Nachtigall G.R., de Melo G.W. Sequential extraction and availability of copper in Cu fungicide-amended vineyard soils from Southern Brazil // J Hazard Mater. 2010. V. 181(1–3). P. 931–937. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.102
23. Resolution No. 420, 28/12/2009, providing for criteria and guiding values of soil quality regarding the presence of chemical substances and establishing guidelines for the environmental management of areas contaminated by these substances as a result of anthropic activities. URL: <https://faolex.fao.org/docs/pdf/bra196968.pdf> (режим доступа: 25.05.2023).
24. Mirlean N., Roisenberg A., Chies J.O. Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil) // Environ. Pollut. 2007. V. 149. P. 10–17. DOI: 10.1016/j.envpol.2006.12.024
25. Bortoluzzi E.C., Korchagin J., Motterle D.F., Santos D.R., Caner L. Accumulation and precipitation of Cu and Zn in a centenarian vineyard // Soil Sci. Soc. Amer. J. 2019. V. 83. P. 492–502. DOI: 10.2136/sssaj2018.09.0328
26. Волкова А.А. Экологизированное производство винограда на Кубани в условиях применения медьсодержащих препаратов // Краснодар: Сев.-Кавказ. зонал. НИИ сад-ва и виноград-ва, 2009. 120 с.
27. Андреева И.В., Габечая В.В., Волков Я.А., Кузьмин А.В., Морев Д.В. Выявление и анализ лимитирующих агроэкологических факторов урожайности и качества винограда в условиях Крыма // Цифровые технологии агроэкологического мониторинга и оптимизация земледелия / Под ред. Васенева И.И. М.: РГАУ–МСХА им. К.А. Тимирязева, 2022. 240 с.
28. СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среди обитания” (с изменениями на 30 декабря 2022 г.)
29. Красильников А.А., Руссо Д.Э., Хорошкин А.Б. Интенсификация минерального питания виноградников (методические рекомендации). Краснодар: Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия, 2019. 64 с.
30. Кобечинская В.Г., Вышкун В.Б., Ульчицкая В.Н. Оценка качества почв под виноградниками с учетом применения удобрений и химических средств защиты в степном Крыму // Уч. зап. Крым. фед. ун-та им. В.И. Вернадского. Биол. Химия. 2020. Т. 6(72). № 2. С. 85–98.
31. Fernandez-Calvino D., Soler-Rovira P., Polo A., Díaz-Ravina M., Arias-Estevez M., Plaza C. Enzyme activities in vineyard soils long-term treated with copper-based fungicides // Soil Biol. Biochem. 2010. V. 42. P. 2119–2127. DOI: 10.1016/j.soilbio.2010.08.007
32. NEPC – National Environment Protection Council (1999) National Environment Protection (Assessment of Site Contamination) Measure. URL: <https://faolex.fao.org/docs/pdf/aus197207.pdf> (дата обращения: 25.05.2023).
33. Decree on limit values, alert thresholds and critical levels of dangerous substances in soil, 1996. Official Gazette of the Republic of Slovenia. No. 68/1996 . URL: <https://www.fao.org/faolex/results/details/en/c/LEX-FAOC197254> (дата обращения: 16.01.2024).
34. Samdandorj M., Farsang A., Barta K., Tobak Z., Juhász S., Balling P., Babcsányi I. The Impact of soil erosion on the spatial distribution of soil characteristics and potentially toxic element contents in a sloping vineyard in Tállya, Ne Hungary // J. Environ. Geogr. 2021. V. 14. № 1–2. P. 47–57. DOI: 10.2478/jengeo-2021-0005
35. Joint Decree No. 6/2009. (IV. 14) KvVM-EüM-FVM of the Ministers of environmental protection and water management, public health, agriculture and regional development on the limit values necessary to protect the quality of geological medium and the groundwater and on measurement of pollution.
36. Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih, štetnih i opasnih materija u zemljištu “Sl. glasnik RS”, br. 30/2018 i 64/2019. URL: <https://www.paragraf.rs/propisi/uredba-granicnim-vrednostima-zagadjucih-stetnih-opasnih-materija-zemljistu.html> (дата обращения: 12.08.2024).
37. Parat C., Chaussod R., Lévéque J., Dousset S., Andreux F. The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron // Eur. J. Soil Sci. 2002. V. 53. P. 663–669. DOI: 10.1046/j.1365-2389.2002.00478.x
38. Bradl H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 277. P. 1–18.
39. Fernández-Calviño D., Pérez-Novo C., Nóvoa-Muñoz J.C., Arias-Estévez M. Copper fractionation and release from soils devoted to different crops // J. Hazard Mater. 2009. V. 167. P. 797–802.
40. Li L., Wu H., van Gestel C.A.M., Peijnenburg W.J.G.M., Allen H.E. Soil acidification increases

- metal extractability and bioavailability in old orchard soils of Northeast Jiaodong Peninsula in China // Environ. Pollut. 2014. V. 188. P. 144–152.
41. Trentin E., Cesco S., Pii Y., Valentiniuzzi F., Celletti S., Feil S., Yorlady Alzate, Zuluaga M., Ademar Avelar, Ferreira P., Ricachenevsky F.K., Stefanello L.O., De Conti L., Brunetto G., Mimmo T. Plant species and pH dependent responses to copper toxicity // Environ. Exp. Bot. 2022. V. 196. P. 104791–104791.
DOI: 10.1016/j.envexpbot.2022.104791
 42. Pham N., Babcsanyi I., Balling P., Farsang A. Accumulation patterns and health risk assessment of potentially toxic elements in the topsoil of two sloping vineyards (Tokaj-Hegyalja, Hungary) // J. Soil Sediments. 2022. V. 19. DOI: 10.1007/s11368-022-03252-6
 43. Nóvoa-Muñoz J.C., Queijeiro J.M., Blanco-Ward D., Alvarez-Olleros C., Martínez-Cortizas A., García-Rodeja E. Total copper content and its distribution in acid vineyards soils developed from granitic rocks // Sci. Total. Environ. 2007. V. 378(1–2). P. 23–27.
DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.01.027
 44. Brun L., Maillet J., Richarte J., Herrmann P.A., Remy J. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils // Environ. Pollut. 1998. V. 102. P. 151–161.
 45. Arias M., Paradelo M., López E., Simal-Gándara J. Influence of pH and soil copper on adsorption of metalaxyl and penconazole by the surface layer of vineyard soils // J. Agric. Food Chem. 2006. V. 54. P. 8155–8162.
 46. Karlsson T., Persson P., Skjellberg U. Complexation of copper (II) in organic soils and in dissolved organic matter — EXAFS evidence for chelate ring structures // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 2623–2628.
 47. Fernández-Calviño D., Pateiro-Moure M., López-Periago E., Arias-Estévez M., Nóvoa-Muñoz J.C. Copper distribution and acid-base mobilization in vineyard soils and sediments from Galicia (NW Spain) // Eur. J. Soil Sci. 2008. V. 59. P. 315–326.
 48. Fernández-Calviño D., Nóvoa-Muñoz J.C., Díaz-Ravina M., Arias-Estévez M. Copper accumulation and fractionation in vineyard soils from temperate humid zone (NW Iberian Peninsula) // Geoderma. 2009. V. 153. P. 119–129.
DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.07.024
 49. Amery F., Degryse A., Van Moorleghem C., Duyck M., Smolders E. The dissociation kinetics of Cu-dissolved organic matter complexes from soil and soil amendments // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 670(1–2). P. 24–32.
DOI: 10.1016/j.aca.2010.04.047
 50. Ruyters S., Salaets P., Oorts K., Smolders E. Copper toxicity in soils under established vineyards in Europe: a survey // Sci. Total Environ. 2013. V. 443. P. 470–477.
 51. Herrero-Hernández E., Andrades M.S., Rodríguez-Cruz M.S., Arienz M., Sánchez-Martín M.J. Long-term variability of metals from fungicides applied in amended young vineyard fields of La Rioja (Spain) // Environ. Monit. Assess. 2012. V. 184. № 5. P. 3359–3371.
DOI: 10.1007/s10661-011-2194-4
 52. Duplay J., Semhi K., Errais E., Imfeld G., Babcsanyi I., Perrone T. Copper, zinc, lead and cadmium bioavailability and retention in vineyard soils (Rouffach, France): The impact of cultural practices // Geoderma. 2014. V. 230–231. P. 318–328.
DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.04.022
 53. Fernández-Calviño D., Nóvoa-Muñoz J.C., López-Periago E., Arias-Estévez M. Changes in copper content and distribution in young, old and abandoned vineyard acid soils due to land use changes // Land Degrad. Develop. 2008. V. 19. P. 165–177.
DOI: 10.1002/ldr.831
 54. Steinmetz Z., Kenngott K., Azeroual M., Schäfer R., Schaumann G. Fractionation of copper and uranium in organic and conventional vineyard soils and adjacent stream sediments studied by sequential extraction // J. Soil Sediment. 2017. V. 17. P. 1092–1100.
DOI: 10.1007/s11368-016-1623-y
 55. Khanlari Z.V., Jalali M. Concentrations and chemical speciation of five heavy metals (Zn, Cd, Ni, Cu, and Pb) in selected agricultural calcareous soils of Hamadan Province, western Iran // Arch. Agron. Soil Sci. 2008. V. 54. P. 19–32.
DOI: 10.1080/03650340701697317
 56. Herrero-Hernández E., Andrades M.S., Rodríguez-Cruz M.S., Sanchez-Martín M.J. Effect of spent mushroom substrate applied to vineyard soil on the behavior of copper-based fungicide residues // J. Environ. Manag. 2011. V. 92. P. 1849–1857.
DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.03.011
 57. Boudesocque S., Guillou E., Aplincourt M., Marceau E., Stievano L. Sorption of Cu(II) onto vineyard soils: macroscopic and spectroscopic investigations // J. Colloid. Interface Sci. 2007. V. 307. P. 40–49.
 58. Sipos P., Németh T., Kis V.K., Mohai I. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases // Chemosphere. 2008. V. 7. P. 461–469.
 59. Strawn D.G., Baker L.L. Speciation of Cu in a contaminated agricultural soil measured by XAFS, μ -XAFS, and μ -XRF // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 37–42.
 60. Sayen S., Mallet J., Guillou E. Aging effect on the copper sorption on a vineyard soil: column studies and SEM-EDS analysis // J. Colloid. Interface Sci. 2009. V. 331. P. 47–54.
 61. Strawn D.G., Baker L.L. Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy // Environ. Pollut. 2009. V. 157. P. 2813–2821.
DOI: 10.1016/j.envpol.2009.04.018
 62. Chaignon V., Sanchez-Neira I., Herrmann P., Jaillard B., Hinsinger P. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area // Environ.

- Pollut. (Barking, Essex.: 1987). 2003. V. 123. P. 229–238. DOI: 10.1016/S0269-7491(02)00374-3
63. Martínez-Villegas N., Martínez C.E. Solid- and solution-phase organics dictate copper distribution and speciation in multicomponent systems containing ferrihydrite, organic matter, and montmorillonite // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 2833–2838.
64. Fernández-Calviño D., Rodríguez-Suárez J.A., López-Periago E., Arias-Estévez M., Simal-Gándara J. Copper content of soils and river sediments in a winegrowing area, and its distribution among soil or sediment components // Geoderma. 2008. V. 145. P. 91–97.
65. Deluisa A., Giandon P., Aichner M., Bortolami P., Bruna L., Lupetti A., Nardelli F., Stringari G. Copper pollution in Italian vineyard soils // Commun. Soil Sci. and Plant Anal. 1996. V. 27. P. 1537–1548. DOI: 10.1080/00103629609369651
66. Vavoulidou E., Avramides E.J., Papadopoulos P., Dimirkou A., Charoulis A., Konstantinidou-Dotsinis S. Copper content in agricultural soils related to cropping systems in different regions of Greece // Commun. Soil Sci. Plant Anal. 2005. V. 36. № 4–6. P. 759–773. DOI: 10.1081/CSS-200043367
67. Morgan R.K., Taylor E. Copper accumulation in vineyard soils in New Zealand // Environ. Sci. 2004. V. 1. № 2. P. 139–167. DOI: 10.1080/15693430512331342602
68. Hung Yu L., Kai-Wei J., Bo-Ching C. Copper concentrations in grapevines and vineyard soils in central Taiwan // Soil Sci. Plant Nutr. 2010. V. 56. P. 601–606. DOI: 10.1111/j.1747-0765.2010.00494.x
69. Pietrzak U., McPhail D.C. Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia // Geoderma. 2004. V. 122. P. 151–161.
70. Bregaglio S., Donatelli M., Confalonieri R. Fungal infections of rice, wheat, and grape in Europe in 2030–2050 // Agron. Sustain. Develop. 2013. V. 33. P. 767–776.
71. Babić V., Krstić M. Climate characteristics of the sessile oak forest belt on Fruška Gora // Шумарство. 2014. V. 3–4. P. 49–62 (in Serb.).
72. Андреева И.В., Габечая В.В., Морев Д.В. Экологическая оценка накопления и миграции меди в почве возрастных ампелоценозов в результате длительного применения медьсодержащих фунгицидов в регионе Фрушка Гора Республики Сербия // АгроЭкоИнфо: Электр. научн.-пр.изв. журн. 2023. № 5. URL: http://agroecoinfo.ru/STATYI/2023/5/st_547.pdf. DOI: 10.51419/202135547
73. Kopittke P.M., Blamey F.P.C., Menzies N.W. Toxicities of soluble Al, Cu, and La include ruptures to rhizodermal and root cortical cells of cowpea // Plant Soil. 2008. V. 303. P. 217–227.
74. Tiecher T.L., Tiecher T., Cereta C.A., Ferreira P.A.A., Nicoloso F.T., Soriano H.H., De Conti L., Kullmann M.S.S., Schneider R.O., Brunetto G. Tolerance and translocation of heavy metals in young grapevine (*Vitis vinifera*) grown in sandy acidic soil with interaction of high doses of copper and zinc // Sci. Horticult. 2017. V. 222. P. 203–212. DOI: 10.1016/j.scientia.2017.05.026
75. Андреева И.В., Габечая В.В., Морев Д.В., Таллер Е.Б. Экологико-геохимическая оценка накопления тяжелых металлов в почве разновозрастных ампелоценозов в условиях склонового ландшафта горной гряды Фрушка гора Республики Сербия // Тимирязев. биол. журн. 2023. № 1(3). С. 3–28. DOI: 10.26897/2949-4710-2023-3-13-28
76. Hummes A.P., Bortoluzzi E.C., Tonini V., da Silva L.P., Petry C. Transfer of copper and zinc from soil to grapevine-derived products in young and centenarian vineyards // Water Air Soil Pollut. 2019. V. 230. P. 150. DOI: 10.1007/s11270-019-4198-6
77. Brunetto G., Miotto A., Ceretta C.A., Schmitt D.E., Heinzena J., de Moraes M.P., Cantone L., Tiechera T.L., Cominc J.J., Giroto E. Mobility of copper and zinc fractions in fungicide-amended vineyard sandy soils // Arch. Agron. Soil Sci. 2014. V. 60(5). P. 609–624. DOI: 10.1080/03650340.2013.826348
78. Husson O. Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems. A transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy // Plant Soil. 2013. V. 362. P. 389–417. DOI: 10.1007/s11104-012-1429-7
79. Majzlan J., Zittlau A.H., Grevel K.-D., Schliesser J., Woodfield B.F., Dachs E., Števko M., Chovan M., Plášil J., Sejkora J., Milovská S. Thermodynamic properties and phase equilibria of the secondary copper minerals libethenite, olivenite, pseudomalachite, kröhnkite, cyanochroite, and devilline // Can. Mineral. 2015. V. 53. P. 937–960. DOI: 10.3749/canmin.1400066
80. Wightwick A.M., Reichman S.M., Menzies N.W., Allinson G. Industry wide risk assessment: a case study of Cu in Australian vineyard soils // Water Air Soil Pollut. 2013. V. 224. P. 1–8. DOI: 10.1007/s11270-013-1702-2
81. Michaud A., Bravin M., Galleguillos M., Hinsinger P. Copper uptake and phytotoxicity as assessed in situ for durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.) cultivated in Cu-contaminated, former vineyard soils // Plant and Soil. 2007. V. 298. P. 99–111.
82. Wightwick A.M., Mollah M.R., Partington D.L., Allinson G. Copper fungicide residues in Australian vineyard soils // J. Agricult. Food Chem. 2008. V. 56. P. 2457–2464. DOI: 10.1021/jf0727950
83. Gabechaya V., Andreeva I., Morev D., Yaroslavtsev A.M., Neaman A., Vasenev I.I. Exploring the influence of diverse viticultural systems on soil health metrics in the northern Black Sea region // Soil Systems. 2023. V. 7. № 3. P. 73. DOI: 10.3390-soilsystems7030073

84. Quagliata G., Celletti S., Coppa E., Mimmo T., Cesco S., Astolfi S. Potential use of copper-contaminated soils for hemp (*Cannabis sativa* L.) cultivation // Environments. 2021. V. 8. P. 1–14. DOI: 10.3390/environments8110111
85. Mazzoncini M., Sapkota T., Bärberi P., Antichi D., Risaliti R. Long-term effect of tillage, nitrogen fertilization and cover crops on soil organic carbon and total nitrogen content // Soil Till. Res. 2011. V. 114. P. 165–174. DOI: 10.1016/j.still.2011.05.001
86. Coulouma G., Boizard H., Gwenn T., Lagacherie P., Richard G. Effect of deep tillage for vineyard establishment on soil structure: A case study in Southern France // Soil Till. Res. 2006. V. 88. P. 132–143. DOI: 10.1016/j.still.2005.05.002
87. Sánchez-Moreno S., Minoshima H., Ferris H., Jackson L.E. Linking soil properties and nematode community composition: Effects of soil management on soil food webs // Nematology. 2006. V. 8. P. 703–715. <https://doi.org/10.1163/156854106778877857>
88. Van Zwieten L., Rust J., Kingston T., Merrington G., Morris S. Influence of copper fungicide residues on occurrence of earthworms in avocado orchard soils // Sci. Total. Environ. 2004. V. 329. P. 29–41. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.02.014
89. Pose Juan E., Rial-Otero R., Paradelo M., López-Periago J. Influence of soil characteristics on copper sorption from a copper oxychloride fungicide // J. Agricult. Food Chem. 2009. V. 57. P. 2843–2848. DOI: 10.1021/jf803275k
90. Wang Q.Y., Sun J.Y., Xu X.J., Yu H.W. Distribution and availability of fungicide-derived copper in soil aggregates // J. Soil Sediment. 2020. V. 20. P. 816–823. DOI: 10.1007/s11368-019-02441-0
91. Komárek M., Vaněk A., Chrástný V., Száková J., Kubová K., Drahota P., Balík J. Retention of copper originating from different fungicides in contrasting soil types // J. Hazard. Mater. 2009. V. 166(2–3). P. 1395–1402. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.061
92. Sharma P., Singh A., Kahlon C.S., Brar A.S., Grover K.K., Dia M., Steiner R.L. The role of cover crops towards sustainable soil health and agriculture – a review paper // Am. J. Plant Sci. 2018. V. 9. P. 1935–1951. DOI: 10.4236/ajps.2018.99140
93. Finney D.M., Buyer J.S., Kaye J.P. Living cover crops have immediate impacts on soil microbial community structure and function // J. Soil Water Conserv. 2017. V. 724. P. 361–373.
94. Chapagain T., Lee E.A., Raizada M.N. The Potential of multi-species mixtures to diversify cover crop benefits // Sustainability (Switzerland). 2020. V. 12. № 5. P. 2058. DOI: 10.3390/su12052058
95. Delpuech X., Metay A. Adapting cover crop soil coverage to soil depth to limit competition for water in a Mediterranean vineyard // Eur. J. Agron. 2018. V. 97. DOI: 10.1016/j.eja.2018.04.013
96. Linares R., de la Fuente M., Junquera P., Lissarague J.R., Baeza P. Effects of soil management in vineyard on soil physical and chemical characteristics // BIO Web Conf. 2014. V. 3. P. 01008.
97. Laudicina V.A., Palazzolo E., Catania P., Vallone M., García A.D., Badalucco L. Soil quality indicators as affected by shallow tillage in a vineyard grown in a semiarid mediterranean environment // Land Degrad. Dev. 2017. V. 28. P. 1038–1046.
98. Estrany J., Garcia C., Batalla R.J. Suspended sediment transport in a small Mediterranean agricultural catchment // Earth Surf. Proc. Landform. 2009. V. 34. P. 929–940. DOI: 10.1002/esp.1777
99. Imfeld G., Guyot B., Wiegert C., Payraudeau S. Soil management drives copper and zinc export in runoff from vineyard plots // Water Air Soil Pollut. 2023. V. 234. P. 357. DOI: 10.1007/s11270-023-06352-2
100. Biddocu M., Ferraris S., Opsi F., Cavallo E. Long-term monitoring of soil management effects on runoff and soil erosion in sloping vineyards in Alto Monferrato (North-West Italy) // Soil Till. Res. 2016. V. 155. P. 176–189. DOI: 10.1016/j.still.2015.07.005
101. Ortega P., Sánchez E., Gil E., Matamoros V. Use of cover crops in vineyards to prevent groundwater pollution by copper and organic fungicides. Soil column studies // Chemosphere. 2022. V. 303. Part 1. P. 134975. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134975
102. Eon P., Robert T., Goutouly J.-P., Aurelle V., Cornu J.-Y. Cover crop response to increased concentrations of copper in vineyard soils: Implications for copper phytoextraction // Chemosphere. 2023. V. 329. P. 138604. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138604
103. Yamamoto K., Hashimoto Y., Kang J., Kobayashi K. Speciation of phosphorus zinc and copper in soil and water-dispersible colloid affected by a long-term application of swine manure compost // Environ. Sci. Technol. 2018. V. 52(22). P. 13270–13278. DOI: 10.1021/acs.est.8b02823
104. Soustre-Gacougnolle I., Lollier M., Schmitt C., Perrin M., Buvens E., Lallement J.-F., Mermet M., Henaux M., Thibault Carpentier C., Dembelé D. Responses to climatic and pathogen threats differ in biodynamic and conventional vines // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 1–14.
105. Sumby K.M., Caliani N.S., Jiranek V. Yeast diversity in the vineyard: how it is defined, measured and influenced by fungicides // Austral. J. Grape Wine Res. 2021. V. 27(2). P. 169–193. DOI: 10.1111/ajgw.12479
106. Castellini A., Mauracher C., Troiano S. An overview of the biodynamic wine sector // Inter. J. Wine Res. 2017. V. 9. P. 1–11. DOI: 10.2147/IJWR.S69126
107. Milićević T., Aničić U.M., Relic D., Vuković G., Nikolić D., Vergel K., Popović A. Environmental pollution influence to soil–plant–air system in organic vineyard: bioavailability, environmental, and health

- risk assessment // Environ. Sci. Pollut. Res. Inter. 2021. V. 28. DOI: 10.1007/s11356-020-10649-8
108. Jez E., Pellegrini E., Contin M. Copper bioavailability and leaching in conventional and organic viticulture under environmental stress // Appl. Sci. 2023. V. 13. P. 2595. DOI: 10.3390/app13042595
109. Colautti A., Civilini M., Contin M., Celotti E., Iacumin L. Organic vs. conventional: impact of cultivation treatments on the soil microbiota in the vineyard // Front. Microbiol. 2023. V. 14. DOI: 10.3389/fmicb.2023.1242267
110. Габечая В.В., Смирнова Е.С., Андреева И.В. Содержание меди в почве ампелоценозов Крыма в условиях органической и традиционной систем земледелия // Аграрная наука – 2022: Мат-лы Всерос. конф. молод. исслед. М.: РГАУ–МСХА им. К.А. Тимирязева, 2022. С. 659–663.
111. Beni C., Rossi G. Conventional and organic farming: estimation of some effects on soil, copper accumulation and wine in Central Italy vineyard // Agrochimica -Pisa. 2009. V. 53. P. 145–159.
112. Hendgen M., Döring J., Stöhrer V., Schulze F., Lehnart R., Kauer R. Spatial differentiation of physical and chemical soil parameters under integrated, organic, and biodynamic viticulture // Plants. 2020. V. 9. P. 1361. DOI: 10.3390/plants9101361
113. Tamm L., Thuerig B., Apostolov S., Blogg H., Borgo E., Corneo P., Fittje S., Palma M., Donko A., Experton C., Marín É., Pérez Á., Pertot I., Rasmussen A., Steinschmann H., Vetemaa A., Willer H., Herforth R.J. Use of copper-based fungicides in organic agriculture in twelve European countries // Agronomy. 2022. V. 12. P. 673. DOI: 10.3390/agronomy12030673
114. Ninkov J., Vasin J., Milić S., Sekulic P., Zeremski T., Milenkovic S. Copper content and distribution in vineyard soils of central Serbia // Euras. J. Soil Sci. 2014. V. 3. P. 131–137. DOI: 10.18393/ejss.81212
115. Prosdocimi M., Cerdà A., Tarolli P. Soil water erosion on Mediterranean vineyards: A review // CATENA. 2016. V. 141. P. 1–21. DOI: 10.1016/j.catena.2016.02.010
116. Ha Nhung P.T., Viet N.Q. Assessing the impact of erosion and farming practices on the spatial distribution of topsoil characteristics in a sloping vineyard using an open-source QGIS software // VNU J. Sci.: Earth Environ. Sci. 2023. V. 39. № 4. P. 91–101. DOI: 10.25073/2588-1094/vnuees.5016
117. Cela-Dablanca R., Barreiro A., Ferreira-Coelho G., Campillo-Cora C., Pérez-Rodríguez P., Arias-Estevez M., Núñez-Delgado A., Álvarez-Rodríguez E., Fernández-Sanjurjo M.J. Cu and As(V) adsorption and desorption on/from different soils and bio-adsorbents // Materials. 2022. V. 15. № 14. P. 5023. DOI: 10.3390/ma15145023
118. Morais G., Comin J., Lourenzi C., Tiecher T., Soares C., Gatiboni L., Loss A., Couto R., Ferreira G., Severgnini M., Trapp T., Brunetto G. Copper and zinc transfer limits to soil solution of mixtures containing different clay and organic matter contents // PREPRINT (Vers. 1) available at Research Square. 2023. DOI: 10.21203/rs.3.rs-2553496/v1
119. Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajan R., Kumpiene J., Park J., Makino T., Kirkham M.B., Schechelt K. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – to mobilize or to immobilize? // J. Hazard. Mater. 2014. V. 266. P. 141–166. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.018
120. Tonello M., Motterle D., Tiecher T., Merten G., Petry C., Bortoluzzi E. Copper transfer from vineyard watershed: mineralogy and copper forms // J. Sediment. Environ. 2023. V. 8. P. 1–14. DOI: 10.1007/s43217-023-00134-w
121. Pompermaier A., Varela A.C.C., Fortuna M., Mendonça-Soares S., Koakoski G., Aguirre R., Oliveira T.A., Sordi E., Motterle D.F., Pohl A.R., Rech V.C., Bortoluzzi E.C., Barcellos L.J.G. Water and suspended sediment runoff from vineyard watersheds affecting the behavior and physiology of zebra fish // Sci. Total Environ. 2021. V. 757. P. 143794. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143794
122. Campana O., Spadaro D.A., Blasco J., Simpson S.L. Sublethal effects of copper to benthic invertebrates explained by changes in sediment properties and dietary exposure // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. P. 6835–6843.
123. Vanacker V., Ameijeiras-Mariño Y., Schoonejans J., Cornélis J.T., Minella J.P.G., Lamouline F., Vermeire M.L., Campforts B., Robinet J., Van De Broek M., Delmelle P., Opfergelt S. Land use impacts on soil erosion and rejuvenation in Southern Brazil // CATENA. 2019. V. 178. P. 256–266. DOI: 10.1016/j.catena.2019.03.024
124. Xu C., Yang Z., Qian W., Chen S., Liu X., Lin W., Xiong D., Jiang M., Chang C.-T., Huang J.-C., Yang Y. Runoff and soil erosion responses to rainfall and vegetation cover under various afforestation management in subtropical montane forest // Land Degrad. Develop. 2019. V. 30(14). P. 1711–1724. DOI: 10.1002/ldr.3377
125. Epstein L., Bassein S. Pesticide applications of copper on perennial crops in California, 1993 to 1998 // J. Environ. Qual. 2001. V. 30(5). P. 1844–1847.
126. Tamm L., Pertot I., Gubler W.D. Organic grape disease management / Eds. Finckh M.R., van Bruggen A.H.C., Tamm L. Plant Dis. their Manag. Org. Agric. APS Press, 2015. P. 335–350.
127. Behlau F., Scandellai L.H.M., da Silva Junior G.J., Lanza F.E. Soluble and insoluble copper formulations and metallic copper rate for control of citrus canker on sweet orange trees // Crop Prot. 2017. V. 94. P. 185–191. DOI: 10.1016/j.cropro.2017.01.003

128. *La Torre A., Mandalà C., Caradonia F., Battaglia V.* Natural alternatives to copper and low-rate copper formulations to control grape downy mildew in organic farming // Hellenic Plant Protect. J. 2012. V. 5. P. 13–21.
129. *Pergher G., Petris R.* Pesticide dose adjustment in vineyard spraying and potential for dose reduction // Agriult. Engin. Inter.: the CIGR Ejournal. Manuscript ALNARP 08 011. 2008. V. 10. P. 1–9.
130. *Sanchez-Hermosilla J., Paez F., Rincon V.J., Perez-Alonso J.* Volume application rate adapted to the canopy size in greenhouse tomato crops // Sci Agric. 2013. V. 70. P. 390–396.
DOI: 10.1590/S0103-90162013000600003
131. *Da Silva Scapin M., Behlau F., Scandellai L.H.M., Fernandes R.S., Silva Junior G.J., Ramos H.H.* Tree-row-volume-based sprays of copper bactericide for control of citrus canker // Crop Prot. 2015. V. 77. P. 119–126.
DOI: 10.1016/j.cropro.2015.07.007
132. *Walklate P.J., Cross J.V., Richardson G.M., Baker D.E.* Optimising the adjustment of label-recommended dose rate for orchard spraying // Crop Prot. 2006. V. 25. P. 1080–1086.
DOI: 10.1016/j.cropro.2006.02.011
133. *Solanellas F., Escolà A., Planas S., Rosell J.R., Camp F., Gràcia F.* An electronic control system for pesticide application proportional to the canopy width of tree crops // Biosyst. Eng. 2006. V. 95. P. 473–481.
DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2006.08.004
134. *Kennelly M.M., Cazorla F.M., De Vicente A., Ramos C., Sundin G.W.* *Pseudomonas syringae* diseases of fruit trees: progress toward understanding and control // Plant Dis. 2007. V. 91. P. 4–17.
DOI: 10.1094/PD-91-0004
135. *Uddin M., Khan T., Ahmed F., Babar J., Ejaz M., Adnan F., Fareed R., Kakar H.* Optimizing fungicide sprays to tackle powdery mildew (*Uncinula necator*) at the right time for healthy grapes production // Bio Sight. 2023. V. 4. P. 28–40.
DOI: 10.46568/bios.v4i4.154
136. *Lee Y.A., Schroth M.N., Hendson M., Lindow S.E., Wang X.-L., Olson B., Buchner R.P., Teviotdale B.* Increased toxicity of iron-amended copper-containing bactericides to the walnut blight pathogen *Xanthomonas campestris* pv. *juglandis* // Phytopathology. 1993. V. 83. P. 1460–1465. DOI: 10.1094/Phyto-83-1460
137. *Marco G.M., Stall R.E.* Control of bacterial spot of pepper initiated by strains of *Xanthomonas campestris* pv. *vesicatoria* that differ in sensitivity to copper // Plant Dis. 1983. V. 67. P. 779–781.
138. *Worthington R.J., Rogers S.A., Huigens R.W.I., Melander C., Ritchie D.F.* Foliar-applied small molecule that suppresses biofilm formation and enhances control of copper-resistant *Xanthomonas euvesicatoria* on pepper // Plant Dis. 2012. V. 96. P. 1638–1644.
DOI: 10.1094/PDIS-02-12-0190-RE
139. *Roberts P.D., Momol M.T., Ritchie L., Olson S.M., Jones J.B., Balogh B.* Evaluation of spray programs containing famoxadone plus cymoxanil, acibenzolar-S-methyl, and *Bacillus subtilis* compared to copper sprays for management of bacterial spot on tomato // Crop Prot. 2008. V. 27. P. 1519–1526.
DOI: 10.1016/j.cropro.2008.06.007
140. *Fayette J., Roberts P.D., Pernezny K.L., Jones J.B.* The role of cymoxanil and famoxadone in the management of bacterial spot on tomato and pepper and bacterial leaf spot on lettuce // Crop Prot. 2012. V. 31. P. 107–112.
DOI: 10.1016/j.cropro.2011.09.006
141. *Madden A.A., Epps M.J., Fukami T., Irwin R.E., Sheppard J., Sorger D.M., Dunn R.R.* The ecology of insect-yeast relationships and its relevance to human industry // Proceed. Royal So. B: Biol. Sci. . 2018. V. 285. P. 20172733.
142. *Liu D., Zhang P., Chen D., Howell K.* From the vineyard to the winery: how microbial ecology drives regional distinctiveness of wine // Front. Microbiol. 2019. V. 10. P. 2679.
143. *Retallack M.* Vineyard biodiversity and insect interactions - establishing and monitoring insectariums // Australia: Crafers, SA, 2011. 75 p.
144. *Sholberg P., Hartlon C., Boulé J., Haag P.* Fungicide and clay treatments for control of powdery mildew influence wine grape microflora // Hort Sci. 2006. V. 41. P. 176–182.
145. *James E.E., Mulholland D.A., Langat M.K., Kleeburg I., Treutwein J., Hokkanen H.M.T., Thürig B., Schärer H.J., Tamm L.* Development of a botanical plant protection product from *Larix* by-products // Planta Med. 2016. V. 82 (S 01). P. S1–S381.
DOI: 10.1055/s-0036-1596140
146. *Dagostin S., Schärer H.-J., Pertot I., Tamm L.* Are there alternatives to copper for controlling grapevine downy mildew in organic viticulture? // Crop Prot. 2011. V. 30. Iss. 7. P. 776–788. DOI: 10.1016/j.cropro.2011.02.031
147. *Roda R., Prats-Llinàs M.T., Forcadell S., Mazzieri M., Calvo-Garrido C., Nadal M., Lamo S., Ferrer-Gallego R.* The effect of copper reduction on the control of downy mildew in Mediterranean grapevines // Eur. J. Plant Pathol. 2024. V. 169(3).
DOI: 10.1007/s10658-024-02845-w
148. *Bleve G., Grieco F., Cozzi G., Logrieco A., Visconti A.* Isolation of epiphytic yeasts with potential for biocontrol of *Aspergillus carbonarius* and *A. niger* on grape // Inter. J. Food Microbiol. 2006. V. 108. P. 204–209.
149. *Gobbi A., Kyrkou I., Filippi E., Ellegaard-Jensen L., Hansen L.H.* Seasonal epiphytic microbial dynamics on grapevine leaves under biocontrol and copper fungicide treatments // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 681.
150. *Schena L., Nigro F., Pentimone I., Ligorio A., Ippolito A.* Control of postharvest rots of sweet cherries and table grapes with endophytic isolates of *Aureobasidium pullulans* // Postharvest Biol. Technol. 2003. V. 30. P. 209–220.

151. Dimakopoulou M., Tjamos S., Antoniou P., Pietri A., Battilani P., Avramidis N., Markakis E., Tjamos E. Phyllosphere grapevine yeast *Aureobasidium pullulans* reduces *Aspergillus carbonarius* (sour rot) incidence in wine-producing vineyards in Greece // Biol. Control. 2008. V. 46. P. 158–165.
152. Borel B. When the pesticides run out // Nature. 2017. V. 543. P. 302–304.
153. Lupwayi N.Z., Brandt S.A., Harker K.N., O'Donovan J.T., Clayton G.W., Turkington T.K. Contrasting soil microbial responses to fertilizers and herbicides in a canola–barley rotation // Soil Biol. Biochem. 2010. V. 42. P. 1997–2004.
154. Ambrosini A., de Souza R., Passaglia L.M.P. Ecological role of bacterial inoculants and their potential impact on soil microbial diversity // Plant and Soil. 2016. V. 400. P. 193–207.
155. Belda I., Zarraonaindia I., Perisin M., Palacios A., Acedo A. From vineyard soil to wine fermentation: microbiome approximations to explain the “terroir” concept // Front. Microbiol. 2017. V. 8. P. 821. DOI: 10.3389/fmicb.2017.00821
156. Schütz L., Gattinger A., Meier M., Müller A., Boller T., Mäder P., Mathimaran N. Improving crop yield and nutrient use efficiency via biofertilization – a global meta-analysis // Front. Plant Sci. 2018. V. 8. P. 2204.
157. Jayaseelan C., Rahuman A.A., Kirthi A.V., Mari-muthu S., Santhoshkumar T., Bagavan A., Gaurav K., Karthik L., Bhaskara Rao K.V. Novel microbial route to synthesize ZnO nanoparticles using *Aeromonas hydrophila* and their activity against pathogenic bacteria and fungi // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2012. V. 90. P. 78–84. DOI: 10.1016/j.saa.2012.01.006
158. Khot L.R., Sankaran S., Maja J.M., Ehsani R., Schuster E.W. Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: a review // Crop Prot. 2012. V. 35. P. 64–70. DOI: 10.1016/j.cropprot.2012.01.007
159. Krishnaraj C., Ramachandran R., Mohan K., Kalaielvan P.T. Optimization for rapid synthesis of silver nanoparticles and its effect on phytopathogenic fungi // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2012. V. 93. P. 95–99. DOI: 10.1016/j.saa.2012.03.002
160. Ocsoy I., Paret M.L., Ocsoy M.A., Kunwar S., Chen T., You M., Tan W. Nanotechnology in plant disease management: DNA-directed silver nanoparticles on graphene oxide as an antibacterial against *Xanthomonas perforans* // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 8972–8980. DOI: 10.1021/nn4034794
161. Young M., Ozcan A., Myers M.E., Johnson E.G., Graham J.H., Santra S. Multimodal generally recognized as safe ZnO/nanocopper composite: a novel antimicrobial material for the management of citrus phyto-pathogens // J. Agric. Food Chem. 2017. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b02526
162. Strayer-Scherer A., Liao Y.Y., Young M., Ritchie L., Vallad G.E., Santra S., Freeman J.H., Clark D., Jones J.B., Paret M.L. Advanced copper composites against copper-tolerant *Xanthomonas perforans* and tomato bacterial spot // Phytopathology. 2018. V. 108. P. 196–205. DOI: 10.1094/PHYTO-06-17-0221-R
163. Bae E., Park H.-J., Lee J., Kim Y., Yoon J., Park K., Choi K., Yi J. Bacterial cytotoxicity of the silver nanoparticle related to physicochemical metrics and agglomeration properties // Environ. Toxicol. Chem. 2010. V. 29. P. 2154–2160. <https://doi.org/10.1002/etc.278>
164. Emerich D.F., Thanos C.G. The pinpoint promise of nanoparticlebased drug delivery and molecular diagnosis // Biomol. Eng. 2006. V. 23. P. 171–184. <https://doi.org/10.1016/j.bioeng.2006.05.026>
165. Panacek A., Kvitek L., Prucek R., Kolar M., Vecerova R., Pizúrova N., Sharma V.K., Nevecna T., Zboril R. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 16248–16253. <https://doi.org/10.1021/jp063826h>
166. Jiang W., Mashayekhi H., Xing B. Bacterial toxicity comparison between nano- and micro-scaled oxide particles // Environ. Pollut. 2009. V. 157. P. 1619–1625. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.12.025>
167. Worrall E.A., Hamid A., Mody K.T., Mitter N., Pappu H.R. Nanotechnology for plant disease management // Agronomy. 2018. V. 8. P. 285.
168. Kumar S., Kumar D., Dilbaghi N. Preparation, characterization, and bio-efficacy evaluation of controlled release carbendazim-loaded polymeric nanoparticles // Environ. Sci. Pollut. Res. 2017. V. 24. P. 926–937.
169. Zhao P., Cao L., Ma D., Zhou Z., Huang Q., Pan C. Synthesis of pyrimethanil-loaded mesoporous silica nanoparticles and its distribution and dissipation in cucumber plants // Molecules. 2017. V. 22. P. 817.
170. Machado T.O., Beckers S.J., Fischer J., Müller B., Sayer C., de Araújo P.H.H., Landfester K., Wurm F.R. Bio-based lignin nanocarriers loaded with fungicides as a versatile platform for drug delivery in plants // Biomacromolecules. 2020. V. 21. P. 2755–2763. DOI: 10.1021/acs.biomac.0c00487
171. Pedneault K., Provost C. Fungus resistant grape varieties as a suitable alternative for organic wine production: Benefits, limits, and challenges // Sci. Hortic. 2016. V. 208. P. 57–77. DOI: 10.1016/j.scientia.2016.03.016
172. Fragoulis G., Trevisan M., Di Guardo A., Sorce A., Van Der Meer M., Capri E. Development of a management tool to indicate the environmental impact of organic viticulture // J. Environ. Qual. 2009. V. 38. P. 826–835. DOI: 10.2134/jeq2008.0182

173. *Sivcev B.V., Sivcev I.L., Rankovic-Vasic Z.Z.* Natural process and use of natural matters in organic viticulture // *J. Agric. Sci.* 2010. V. 55. P. 195–215.
174. *Fuller K.B., Alston J.M., Sambucci O.S.* The value of powdery mildew resistance in grapes: evidence from California // *Wine Econ. Pol.* 2014. V. 3. P. 90–107. DOI: 10.1016/j.wep.2014.09.001
175. *Pacifico D., Gaiotti F., Giusti M., Tomasi D.* Performance of interspecific grapevine varieties in north – east Italy // *Agricul. Sci.* 2013. V. 4. P. 91–101.
176. *Basler P., Pfenninger H.* Disease-resistant cultivars as a solution for organic viticulture // *ISHS Acta Horticulturae.* 2003. V. 603. P. 681–685.
177. *Vezzulli S., Vecchione A., Stefanini M., Zulini L.* Downy mildew resistance evaluation in 28 grapevine hybrids promising for breeding programs in Trentino region (Italy) // *Eur. J. Plant Pathol.* 2018. DOI: 10.1007/s10658-017-1298-2
178. *Gabel B.* New concept of vine grape protection – knowledge-based approach & high tech // *BIO Web of Conferences.* 2019. V. 15. 01020.
179. *Кабашникова Л.Ф.* Прайминг защитных реакций в растениях при патогенезе: приобретенный иммунитет // *Журн. БелГУ. Экология.* 2020. № 4. С. 19–29. DOI: 10.46646/2521-683X/2020-4-19-29

Copper in the Soil of Agroecosystems of Vineyards: a Modern View of the Problem

I. V. Andreeva^{a, #}, V. V. Gabechaya^a

^aRussian State Agrarian University K.A. Timiryazev Agricultural Academy,
Timiryazevskaya ul. 49, Moscow 127434, Russia

[#]E-mail: i.andreeva@rgau-msha.ru

The problem of copper in the soils of vineyards and other types of plantation and garden agroecosystems is not new, however, having loudly declared itself in scientific research in the second half of the 20th century, it has remained unresolved. In recent decades, the severity of this problem has not only not disappeared, but also acquired some new features. On the one hand, significant changes have taken place in Russia and the world in the socio-economic sphere, modern scientific and technological approaches have appeared that have changed the structure of the wine industry, formed new trends in supply and demand, contributed to the introduction of alternative types of land use, modernized agrotechnologies for growing grapes and processing. On the other hand, old environmental challenges have worsened and new ones have appeared, such as global climate change, which has a significant impact on the sustainability of the production of high-quality viticulture and winemaking products, to mitigate the consequences of which comprehensive adaptation approaches and innovative agrotechnological solutions are required. In this review, we discussed the results of research over the past 25 years, mainly by foreign authors, which allow us to look at the problem of copper in the soil of vineyards, based on modern ideas about the ways and scales of its accumulation, physico-chemical transformations and migration in the soil of ampelocenoses. The most relevant and discussed issues in the scientific literature regarding the influence of certain natural and agrogenic factors on the amount of copper accumulation in ampelocenosis soils are presented. The article considers already implemented and potential ways to mitigate the negative effects of soil pollution with copper, aimed at limiting and optimizing the use of copper-containing drugs, the introduction of soil-saving agrotechnologies in viticulture, the reclamation of copper-contaminated soils, as well as the replacement of copper-based fungicides with alternative drugs to implement sustainable plant protection strategies that are safe for the environment.

Keywords: pollution, copper-containing fungicides, viticulture, winemaking, environmental risk, land use system.

УПРАВЛЕНИЕ МИКРОБНЫМ БЛОКОМ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО КРУГОВОРОТА ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В АГРОЭКОСИСТЕМАХ. СООБЩЕНИЕ 2. БИОРЕМЕДИАЦИЯ ЭКОСИСТЕМ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ХОП

© 2024 г. В. Н. Башкин^{1,*}, Р. А. Галиулина²

¹Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН

142290 Московская обл., Пущино, ул. Институтская, 2, Россия

²Институт фундаментальных проблем биологии РАН

142290 Московская обл., Пущино, ул. Институтская, 2, Россия

*E-mail: vladimirbashkin@yandex.ru

В работе рассмотрены концептуальные и технологические подходы, основанные на современных знаниях в области агрохимии, экотоксикологии и биогеохимии пестицидов. Показаны пути микробиологической трансформации и деградации хлорорганических пестицидов (ХОП) в почве и природных водах в связи с их биоремедиацией. Приведена оценка экологического риска. Охарактеризовано применение биогеохимических технологий как для оценки загрязнения агроэкосистем, так и для управления микробным блоком биогеохимических циклов при их биоремедиации.

Ключевые слова: агроэкосистемы, хлорорганические пестициды, загрязнение, биогеохимические технологии, биоремедиация.

DOI: 10.31857/S0002188124110095, **EDN:** АНЖХКТ

ВВЕДЕНИЕ

Под действием биологических, физических, физико-химических и химических экофакторов и процессов пестициды, как и любые другие ксенобиотические или природные соединения, подвергаются в полевых условиях фото- и термическому превращению, гидролизу, иммобилизации почвенными компонентами и биотой, биотрансформации и биодеградации, миграции и выщелачиванию, улетучиванию и испарению. Остатки пестицидов отчуждаются из ландшафта с продукцией растениеводства. Все эти процессы обусловливают исчезновение пестицида из почвы и других элементов ландшафта, т.е. происходит самоочищение – чрезвычайно важный природный процесс. В почве и воде (поверхностных водоисточников) поведение пестицидов во многом определяется происходящим под действием почвенных микроорганизмов и (или) ферментов процессом, приводящим к образованию более простых по структуре метаболитов. При этом различают основные метаболиты, составляющие в момент определения не менее 5–10% от остатков пестицида (или >0.01 мг/кг), и минорные.

Естественные процессы, которые расщепляют токсичные химические вещества в окружающей среде

и включают их в природные биогеохимические круговороты, могут быть использованы для разработки безопасной и экологически чистой технологии дезактивации хлорорганических пестицидов (**ХОП**). Биоразложение пестицидов включает в себя их окисление, гидроксилирование, расщепление ароматического кольца, гидролиз, дегалогенирование, д-алкилирование или образование конъюгатов. Эти процессы уже хорошо изучены в последнее время.

Биоремедиация – это инновационная технология, которую часто используют для очистки загрязненных территорий. Эта технология экономически эффективна и становится все более привлекательной. Загрязнение почв и донных отложений, а также грунтовых и поверхностных вод можно устраниć с помощью биоремедиации. Скорость естественной микробной деградации загрязняющих веществ можно увеличить, применяя различные технологические приемы биоремедиации. Этот подход включает внесение питательных веществ, источников углерода или доноров электронов. Этот процесс может быть осуществлен с использованием нативных микроорганизмов или путем добавления обогащенной культуры микроорганизмов. Результатом биоремедиации является включение ксенобиотиков в биогеохимические циклы

и их полная минерализация до H_2O и CO_2 без образования промежуточных продуктов. Эффективность биоремедиации может быть достигнута только там, где экологические условия способствуют развитию микробов. Применение технологий биоремедиации часто включает в себя управление условиями окружающей среды, способствующими росту микробов. Процессы биоремедиации можно разделить на 2 категории: *ex situ* и *in situ*. Технологии биоремедиации *ex situ* включают использование биореакторов, биофильтров и различных методов компостирования, тогда как *in situ* включает биостимуляцию, биовентиляцию, биобарботирование, системы орошения и выращивание различных растений. Низкая стоимость и эффективность являются наиболее привлекательными сторонами этой технологии [1–3].

Цель работы – анализ приемов биоремедиации агроэкосистем, загрязненных хлорорганическими препаратами, путем управления микробным блоком биогеохимических круговоротов.

УПРАВЛЕНИЕ МИКРОБНЫМ БЛОКОМ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО КРУГОВОРОТА ХОП

В полевых условиях невозможно запрограммировать варьирование параметров какого-либо экофактора на фоне неизменного состояния всех остальных. Многофакторный полевой эксперимент ограничен как временными, так и погодными и другими локальными условиями. Поэтому действие экофакторов на трансформацию и разложение пестицидов выявляется с помощью разнообразных экспериментальных моделей и стандартизации почвенных условий [1, 4–7]. Необходимость интенсивного использования приемов экспериментального моделирования поведения пестицидов обусловлена ужесточением требований природоохранных организаций к обоснованию эффективного и безопасного применения этих агрохимикатов, резким удорожанием стоимости регистрации и разработки промышленной технологии каждого нового пестицида. Например, в 1950 гг. данные затраты в мире составляли 1.2 млн долл., в 1960 гг. – 5.5 млн, а в 1970 гг. – уже более 10 млн долл. [8]. В настоящее время эти величины существенно больше. Например, общие номинальные затраты на открытие и разработку нового активного ингредиента, предназначенного для использования при защите растений, почти удвоились между 1995 и 2015 г. – от 152 до 286 млн долл. [9]. Такой рост во многом обусловлен экологическими требованиями как к применению этих ксенобиотиков, так и к их дальнейшей судьбе в окружающей среде. Эта судьба, как показано нами ранее, определяется главным образом способностью почвенной микрофлоры осуществлять биоразложение этих препаратов и их включение в биогеохимические циклы.

Показано, что вклад сапропитной почвенной микрофлоры в разложение пестицидов и многих других ксенобиотиков, во включение их в природные циклы является определяющим элементом [10–12], в то время как в самоочищении водоисточников (в особенности в начальный период) основная роль принадлежит, по-видимому, абиотическим процессам [13–15].

Исследование микробного метаболизма почвенных пестицидов помогает во многом понять механизм их токсического действия, поведение основных и миорных метаболитов пестицидов, разработать оптимальные приемы уничтожения отходов их производства, оценить роль индукторов биоразложения в самоочищении ландшафта от остатков токсикантов и возможность использования ингибиторов биоразложения пестицидов с целью уменьшения их непроизводительных потерь при систематическом внесении в почву близких по строению препаратов.

Хотя лабораторный эксперимент и позволяет определить параметры деградации пестицидов в определенных “идеальных” и сравнимых условиях, но лишь в полевом эксперименте (результаты которого зависят от конкретных условий окружающей среды) суммируются все сведения о состоянии токсического вещества в почве [16]. Следовательно, сопоставление результатов полевых и лабораторных экспериментов дает наиболее полное представление о поведении пестицида в почве. Это имеет важное значение как для эффективного и безопасного применения пестицидов, так и для прогнозирования скорости самоочищения элементов ландшафта от их остатков, т.е. для биоремедиации различных экосистем.

Для получения правильного представления о динамике биоразложения и биотрансформации пестицида в почве необходимо располагать данными о формах и степени связи препарата с почвенными компонентами. Хотя модельные эксперименты с такими сорбентами, как вторичные минералы, оксиды металлов, гумусовые кислоты, угли, целлюлоза, силикагели, ионообменные смолы, наконец, модифицированная почва (обработанная перекисью водорода или сильными электролитами), позволяют получать полезную информацию о специфике сорбции пестицида, а использование природных почвенных образцов в экспериментах по оценке сорбционно-десорбционного взаимодействия пестицида и почвы следует считать обязательным. Это связано прежде всего с тем, что почва – не механическая смесь составляющих ее ингредиентов, а уникальное биокосное природное тело, которое вследствие своей буферности (обязанной тонкодисперской фракции органо-минеральных коллоидов) способно образовывать различные связи с органическими и минеральными соединениями. Только почва благодаря наличию в ней разнообразной биоты и иммобилизованных

ферментов способна трансформировать и разлагать практически любые природные и ксенобиотические вещества. Следует отметить способность почвы поддерживать гомеостаз микробиоты, наличие в ней огромного пула самых разнообразных по функциям и систематическому положению микроорганизмов и дублирование каждого процесса превращения веществ в почве множеством разных микробов.

Имеется еще один аспект необходимости и приоритетности экспериментов для изучения динамики содержания пестицидов в стандартных почвенных условиях. Например, по концепции, разработанной еще в конце XX века [17], при одномоментном ингибировании пестицидом одного из показателей функционирования почвенного микробоценоза (например, численности микроорганизмов) на 80–90% он не выходит за рамки его естественной флюктуации при условии, что продолжительность действия токсиканта не превышает 30 сут. Если этот период продлится до 60 сут, то действие токсиканта оценивается как допустимое, свыше 90 сут – как критическое. Период действия пестицида до 30 сут вполне соизмерим с флюктуациями различных показателей почвенного микробоценоза вследствие понижения температуры, недостатка в почве влаги, питательных веществ или кислорода. Поэтому в первую очередь важно изучить динамику содержания в почве и почвенной суспензии стойких и среднестойких пестицидов, учитывая при этом степень сорбции их почвой или донным осадком. Таким образом, наблюдения за индикаторными микроорганизмами (процессами) следует проводить как минимум трижды: вскоре после применения пестицида, затем спустя один и два месяца.

Итак, основными задачами стандартизированного экотоксикологического эксперимента при оценке вклада биодеструкции в самоочищение почвы от пестицида и ее биоремедиацию являются определение степени и форм связи препарата с почвой и выяснение роли биологических и абиотических факторов в процессе самоочищения почвы. С этой целью экотоксикологические исследования пестицида целесообразно начинать с изучения сорбции его почвой. Для вычленения из процесса самоочищения вклада биотрансформации и биодеструкции почвенные образцы и (или) суспензии подвергают стерилизации [18].

Главнейшей особенностью почвенных микроорганизмов является их способность доводить разложение природных органических соединений до полной минерализации. В природе не существует органического соединения, идет ли речь о мономерах или полимерах, которые не включались бы в природные биогеохимические циклы и не разлагались бы гетеротрофными (хемоорганотрофными) микроорганизмами до углекислоты и воды [19]. Однако в последние десятилетия в окружающую среду

непрерывно поступают синтетические органические соединения, включая пестициды, с которыми микроорганизмы никогда ранее не сталкивались. Поэтому негативные последствия применения современных пестицидов определяются тем, в какой мере и как долго они сами или их основные метаболиты сохраняются в элементах ландшафта. Для того чтобы хотя бы приближенно судить об этом, а также располагать сведениями об основных метаболитах вновь синтезированного пестицида в почвенной и водной средах, необходимо владеть лабораторными (по возможности унифицированными и экспрессными) методами испытаний ксенобиотиков. Попытки создания таких методик неоднократно предпринимали многие исследователи, их критический анализ и обобщение накопленных экспериментальных данных экотоксикологической оценки пестицидов и других ксенобиотиков выполнен Р.В. Галиулиным с соавторами, в частности в работах [1, 20]. Также выполнена оценка экологического риска [21–23].

Следует подчеркнуть необходимость проведения опытов по биоразложению пестицидов именно в условиях естественных сред обитания микроорганизмов-деструкторов, что продиктовано следующими обстоятельствами:

- в подобных стандартизованных условиях возможно проведение как однофакторных, так и многофакторных экспериментов;
- экспериментируя с нативными образцами почв и вод, удается оценить действие смешанной популяции микрофлоры на пестицид, изучить кооперативное воздействие различных форм микроорганизмов на ксенобиотик, с тем чтобы в последующем методом накопительной культуры выделить наиболее активные формы микроорганизмов-деструкторов с целью создания для них по возможности оптимальных экологических условий или, напротив, подбора для них эффективных ингибиторов, при этом способность к биодеградации пестицидов у микробных сообществ, обитающих в почве и воде (поверхностных водоисточников), может быть выше, чем у чистых культур;
- при использовании чистых культур исключается такой важный фактор, как обмен генетическим материалом между разными формами микроорганизмов, например [24, 25], а также комменсализм. Благодаря последнему одни микроорганизмы осуществляют первичную трансформацию ксенобиотика, другие ее продолжают, а третьи завершают деструкцию;
- только в условиях контролируемых вегетационных опытов оказывается возможным установить роль в самоочищении почвы ризосферных микроорганизмов – особой компоненты ее микробной популяции, метаболизирующей

корневые выделения растений. Если в расчете на 1 г почвы корнеобитаемого слоя численность микроорганизмов составляет $n \times 10^7 - n \times 10^8$, то в ризосфере растений — $n \times 10^{10}$. Микрофлора ризосферы и ризопланы как деструктор пестицидов начала привлекать внимание исследователей в конце XX века. Например, в ризосфере сахарного тростника (ЮАР) численность микроорганизмов-деструкторов 2,4-Д в 34–200 раз больше в сравнении с усредненным почвенным образцом [26];

- эксперименты с нативной почвой и водой позволяют не только вычленить биологическую составляющую самоочищения, но и оценить этот процесс в условиях сорбции (твёрдой фазой почвы, донными осадками) значительной части пестицида и его метаболитов, причем степень поглощения последних может быть существенно больше, чем исходного препарата;
- для всех отмеченных выше процессов, как правило, необходимы аэробные условия, однако биохимическое дегалогенирование может происходить и в анаэробных условиях. В последнем случае у арил- и алкен-галоидзамещенных соединений галоген замещается водородом. Поскольку существуют природные галоидорганические соединения, становится понятным, почему почвенные микроорганизмы имели достаточно времени для генетической адаптации к этим субстратам, их трансформации и деструкции.

Ферменты микроорганизмов, катализирующие биоразложение пестицидов, не должны обладать высокой специфичностью. В то же время субстрат не должен оказывать блокирующее действие на активную группу фермента. Ксенобиотик, как правило, способен индуцировать синтез фермента биодеградабельности, что определяется его сходством с естественным субстратом. Только этим можно объяснить, почему скорость биодеградации уменьшается, например, с увеличением числа атомов галоида в молекуле пестицида. Если ксенобиотик не способен к индукции фермента, то его деструкция будет происходить лишь при наличии в среде естественного индуктора.

Часто в почвенном микробоценозе индуцируется синтез ферментов, разлагающих как субстрат, так и образующийся при этом метаболит. Полная минерализация ксенобиотика осуществляется лишь в том случае, когда он атакуется биотой микробного сообщества, а не одного какого-то вида. Это объясняется тем, что ни один из видов микроорганизмов не содержит полного набора ферментов биодеградации. При таком кооперативном взаимодействии возможны следующие процессы:

- при утилизации ксенобиотика образуются метаболиты, являющиеся источниками

питания для различных видов, населяющих сообщество;

- в процессе взаимодействия токсические метаболиты не накапливаются, а утилизируются другими видами;
- при взаимодействии сообщества с ксенобиотиком к нему быстрее адаптируются разные виды микроорганизмов;
- сообщество микробных видов воздействует на разные функциональные группы (радикалы) ксенобиотика, это свойство не может проявляться у одного единственного вида микроорганизма;
- биодеструкция ксенобиотика в микробном сообществе часто осуществляется в процессе ко-метаболизма;
- в сообществе интенсивнее осуществляются разнообразные биохимические процессы;
- утилизация ксенобиотика может оптимизироваться благодаря наличию в среде по крайней мере нескольких промежуточных метаболитов, продуцируемых различными членами микробного сообщества;
- при участии различных микроорганизмов происходит включение разнообразных составляющих ксенобиотиков в природные биогеохимические циклы.

Были изучены различные бактериальные ассоциации штаммов, способных к деструкции ДДТ (табл. 1).

На основании результатов, полученных при анализе культуральной среды методом ВЭЖХ, установлено, что в течение первого месяца культивирования наиболее эффективно ДДТ разлагала бактериальная ассоциация НК3-3, однако через 10 мес. максимальная убыль субстрата отмечена при культивировании ассоциации НК3-31 (табл. 2). Известны бактериальные сообщества, а также индивидуальные штаммы, осуществляющие разложение 80–96% ДДТ при исходной концентрации 50–100 мг/л за аналогичный отрезок времени.

Описаны бактериальные штаммы, способные за 30 сут осуществлять разложение 40–64% ДДТ при исходной концентрации 200 мг/л. Таким образом, сообщества аэробных бактерий, полученные в результате селекции, не уступают по своей деградативной активности известным индивидуальным штаммам-деструкторам ДДТ, а также бактериальным сообществам, трансформирующими ДДТ [27].

В целом способность микробного сообщества к биодеградации ксенобиотика всегда больше (и в качественном, и в количественном отношении) в сравнении с чистой культурой. Оно всегда лучше функционирует в условиях проточной культуры (непрерывного культивирования) по сравнению

Таблица 1. Идентификация штаммов-деструкторов ДДТ

Сообщество	Штамм	Типовой штамм	Сходство, %
HK3-2	WD4p	<i>Cupriavidus basilensis</i> CCUG 49340(T)	99.90
	WD5p	<i>Bosea thiooxidans</i> DSM 9653 ^T	99.68
	WD24	<i>Kocuria rosea</i> DSM 20447(T)	99.37
	WD25	<i>Kocuria rhizophila</i> DSM 11926 ^T	99.87
HK3-3	WD100	<i>Sphingobium yanoikuya</i> ATCC51230(T)	100
	WD101	<i>Chryseobacterium profundimaris</i> DY46 ^T	100
	WD13p	<i>Mesorhizobium qingshengii</i> CCBAU33460 ^T	96.69
	WD16p	<i>Terrabacter carboxydivorans</i> PY2 ^T	100
HK3-31	WD10.1	<i>Cupriavidus basilensis</i> CCUG 49340 ^T	99.88

Таблица 2. Разложение ДДТ аэробными бактериальными сообществами, %

Время, сут	Бактериальное сообщество				Минеральный контроль
	HK3-1	HK3-2	HK3-3	HK3-31	
30	52.2	57.7	96.3	32.7	0.2
300	89.3	97.8	96.4	100	2.1

с периодическим режимом. При этом скорость роста микроорганизмов-деструкторов должна быть умеренной, а содержание органического углерода в среде – невысоким. Именно в этом случае создаются оптимальные условия для отбора мутантов, способных деструктировать ксенобиотик. Активные формы образуются как за счет мутаций, так и благодаря привнесению извне. Напротив, бактериальная клетка в условиях изоляции имеет очень ограниченные возможности к адаптации, в чистой культуре возможны лишь случайные мутации – явление, крайне редкое в природе.

Возможность полной утилизации ксенобиотика в условиях микробного сообщества повышается и благодаря гораздо большему генетическому пулу различных ферментов. При этом успешнее осуществляется и передача (обмен) от клетки к клетке разнообразного генетического материала. Наиболее важным механизмом генного переноса является конъюгация, в процессе которой конъюгативные плазмида переносятся от одной бактерии к другой. Такие плазмида способны преодолевать генетические барьеры 2-х разных видов и тем самым обеспечивать себе более широкий круг хозяев. Плазмида, кодирующая ДНК, должна встроиться в хромосому реципиента, после чего появляется возможность репликации или передачи наследственной информации для синтеза фермента биодеградации.

В настоящее время генная инженерия добивается успехов: свойство устойчивости микробной клетки к гербицидам сейчас оказывается возможным передавать высшим растениям и тем самым конструктировать такие сорта ценнейших культур, которые оказываются устойчивыми к действию различных

ксенобиотиков. Ранее это уже было выполнено для устойчивости пшеницы к неселективному гербициду глифосату [28]. Нет сомнения в том, что в недалеком будущем мы научимся конструировать *in situ* и ассоциации микроорганизмов-деструкторов, способные очищать почвы и другие элементы ландшафта от остатков самых стойких органических пестицидов. В условиях закрытых экосистем успешность подобного подхода неоднократно демонстрировали. При этом, очевидно, речь должна идти не о замене естественных почвенных микробных ценозов искусственными, а о внедрении в геном обычных микробных клеток носителей наследственной информации (плазмид, транспозонов и др.), кодирующей свойство продуцировать ферменты биодеградации в ответ на содержание в окружающей среде разнообразных органических поллютантов.

Биогеохимические технологии биоремедиации экосистем, загрязненных ХОП. ДДТ (1,1,1-трихлор-2,2-бис(*n*-хлорфенил)этан) – один из лучших синтетических пестицидов. Впервые синтезирован в 1874 г., хотя его пестицидные свойства не были обнаружены до 1939 г. Его использовали для борьбы с комарами, распространением малярии, тифа и других болезней, передающихся насекомыми, среди как военных, так и гражданского населения во время 2-й мировой войны. После войны был изготовлен ДДТ, доступный для использования в качестве сельскохозяйственного инсектицида. Этот ХОП – высокогидрофобное, бесцветное, кристаллическое твердое вещество со слабым, специфическим химическим запахом. Он практически нерастворим в воде, но хорошо растворяется в большинстве органических растворителей, жиров и масел. ДДТ не встречается в природе,

но его получают реакцией хлорилирования (CCl_3CHO) с хлорбензолом ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) в присутствии серной кислоты, которая действует как катализатор.

Коммерческий ДДТ представляет собой смесь нескольких родственных соединений. В нем есть значительное количество (15%) дихлордифенилдихлорэтолена (ДДЕ) и дихлордифенилдихлорэтана (ДД).

Поскольку остатки ДДТ являются липофильными, они имеют тенденцию накапливаться в жировых тканях поглощающего организма по пищевой цепи. Было показано, что почти все продукты питания, включая обработанные пищевые продукты, содержат высокий уровень остатков ДДТ. Высокий уровень ДДТ и его метаболитов были обнаружены в жировой ткани человека, плазме крови, печени, мозге, плаценте и даже в грудном молоке. Это потенциальный эндокринный разрушитель как у птиц, так и у млекопитающих [29].

Следовательно, необходимо по возможности исключить попадание ХОП в биогеохимические пищевые цепи. Это должно быть осуществлено в начальных звеньях биогеохимического круговорота в процессе биодеградации ксенобиотиков.

Как уже показано выше, ряд микроорганизмов способен разлагать ДДТ. К ним относятся, в частности, бактерии *Escherichia coli*, *Enterobacter cloacae*, *Klebsiella pneumonia*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas putida*, *Bacillus species*, *Hydrogenomonas*, а также грибы *Saccharomyces cervisiae*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Trichoderma viridae*.

Хотя ДДТ метаболизируется путем совместного метаболизма, известно большое количество факультативных и облигатных микроорганизмов, работающих в подходящих условиях. Не известен ни один микроорганизм, который использует ДДТ в качестве единственного источника углерода и энергии [30].

Учитывая потенциальное негативное воздействие загрязнения ДДТ, необходимо определить эффективные методы восстановления экосистем. Для разложения или преобразования ДДТ в менее токсичные соединения использовали несколько методов. Было показано, что бактерии и грибы белой гнили (**BRF**) усиливают процесс разложения в почве, причем как чистые, так и смешанные культуры. Недавно в качестве экологически безопасной обработки был применен биологический подход с использованием новых биологических источников для разложения ДДТ, например грибов бурой гнили, компоста из на-воза крупного рогатого скота (**CMC**) и отработанных грибных отходов (**SMW**). Показана способность этих **BRF**, **CMC** и **SMW** разлагать ДДТ, включая механизмы и пути разложения в загрязненной почве [31].

Биодеградация ДДТ в почве была оценена для различных исследованных сочетаний грибов белой гнили и лакказы. При этом символ ДДТ используется

для суммы *n,n'*-ДДЕ, *o,o'*-ДДТ, *n,n'*-ДД и *n,n'*-ДДТ в почве. Результаты показали, что остатки ДДТ в почвах с разным уровнем pH снизились на 79, 76, 73, 70 и 67% через 28 сут инкубации с грибами белой гнили и лакказой соответственно. Остаточные количества ДДТ в порядке убывания pH почв были следующим: pH 4.5 > pH 3.5 > pH 5.5 > pH 2.5 > pH 6.5. Содержание ДДТ в почвах, инкубированных с грибами белой гнили и лакказой, снижалось с увеличением уровня загрязнения ДДТ, остатки ДДТ уменьшались на 47, 56 и 70% после 28 сут инкубации с грибами белой гнили и лакказой соответственно.

Показано, что грибы белой гнили и экстракт лакказы могут быстро и эффективно разлагать ДДТ в почве [32]. Гриб бурой гнили (*Gloeophyllum trabeum*), как известно, имеет возможность разлагать ДДТ, но этот процесс может проходить достаточно медленно и потребовать долгосрочной ремедиации. В ходе исследования было установлено влияние добавления таких бактерий, как *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Ralstonia Pickettii*, на биоразложение ДДТ *G. trabeum*. Показано, что при добавлении бактерий *B. subtilis*, *P. aeruginosa* и *R. pickettii* в культуру *G. trabeum* биоразложение ДДТ увеличилось примерно до 62.0, 74.7 и 75.7% соответственно, при этом *G. trabeum* смог разложить ДДТ только на 54.5% за 7 сут инкубации. *R. pickettii* усилил процесс разложения, при этом добавление 10 мл раствора, содержащего эти бактерии, показало самый высокий результат – 92.4% в течение 7 сут инкубации. ДДТ был обнаружен как метаболит в результате реакции дехлорирования. Это исследование показало, что смешанные культуры *G. trabeum* и *R. pickettii* можно использовать для разложения ДДТ [33].

Для почв, загрязненных ДДТ, были исследованы изменения в микробных популяциях, в показателях активности ферментов, в бактериальной активности и структуре микробоценоза при биоремедиации с использованием *Stenotrophomonas* sp. Strain DXZ9 и выращиванием райграса. Выявлено, что уровень биоразложения составил 81% для ДДТ и 55% для ДДЕ (69% для суммы ДДТ и метаболитов) в системе райграс–микробион. Активность микробов была заметно выше, а количество бактерий резко увеличилось с 7.32×10^6 до 2.56×10^8 клеток/г в течение 10 сут благодаря успешной колонизации штаммов и воздействию ризосфера райграса. Также была отмечена достоверная разница в численности грибов при выращивании райграса при сравнении данных на 30-е и 90-е сут с данными на 210-е сут. Численность актиномицетов в почве при выращивании райграса была больше, чем без райграса, и это указывало на то, что в почве под посевом райграса значительно увеличивалось количество микроорганизмов. Активность полифенолоксидазы, дегидрогеназы и катализы значительно возрастала под действием сочетания вариантов с выращиванием райграса и внесения

микробов, а изменения активности уреазы были выражены меньше. Таким образом, предлагаемая технология совместного использования определенных штаммов микроорганизмов и определенных растений при биоремедиации почв, загрязненных ДДТ и его метаболитами, может быть перспективной [34].

Один штамм эктомикоризных грибов, *Xerocomus chrysenteron*, был исследован на предмет его способности разлагать ДДТ путем измерения меченого ^{13}C ДДТ и идентификации его метаболитов и определения минерализации [^{13}C]ДДТ в чистых культурах. После 45-суточной инкубации $\approx 55\%$ добавленного ДДТ исчезло из системы культивирования, $<5\%$ осталось в питательном растворе, а $\approx 44\%$ удерживалось в мицелии. Иноокуляция мицелием усилила разложение ДДТ в почве и снижала его поступление в растения. Метаболиты идентифицированы методом газовой хромато-масс-спектрометрии: определяли 1,1-дихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этан (ДД), 1,1-дихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этилен (ДДЕ) и 4,4-дихлорбензофенон (ДБФ). Были выявлены существенные различия в $d^{13}\text{C}$ высвободившегося CO_2 между культурами [^{13}C]ДДТ и ДДТ, что указывало на способность *X. chrysenteron* минерализовать ДДТ до CO_2 [35].

ДДТ и его основные метаболиты (ДДЕ и ДДД) широко распространены в окружающей среде, но еще недостаточно информации об их воздействии на нецелевую микрофлору (особенно микроводоросли и цианобактерии) и ее активность в долговременно загрязненных почвах. По этой причине почва, длительное время загрязненная ДДТ, была проверена на наличие остатков ДДТ и токсичность для микроорганизмов (бактерий, грибов, водорослей), микробной биомассы и дегидрогеназной активности. Кроме того, было выделено 5 чистых культур из разных мест (2 одноклеточные зеленые водоросли и 3 динитрогенсвязывающие цианобактерии), и они были проверены на их способность метаболизировать ДДТ. Количество жизнеспособных бактерий и водорослей снижалось по мере увеличения загрязнения ДДТ, в то время как количество грибов, микробная биомасса и активность дегидрогеназы повышались в средне-загрязненной почве (27 мг остатков ДДТ/кг почвы). Все тестируемые параметры существенно ингибировались в сильно загрязненной почве (34 мг остатков ДДТ/кг почвы). Видовой состав водорослей и цианобактерий изменился в загрязненных почвах, а чувствительные виды пропали в средне- и сильнозагрязненных почвах. Это позволило предположить, что эти организмы могут быть полезны в качестве биоиндикаторов загрязнения.

Микробная биомасса и активность дегидрогеназы могут оказаться не очень полезными в качестве биоиндикаторов загрязнения, поскольку на эти параметры потенциально могло повлиять увеличение количества грибков, вероятно устойчивых к ДДТ.

Все протестированные виды водорослей метаболизировали ДДТ до ДДЕ и ДДД, однако трансформация до ДДД была более значительной в случае наличия азотфикссирующих цианобактерий [36].

Известно, что дождевые черви могут усилить разложение ДДТ в почвах, основные механизмы и микроорганизмы, участвующие в этих процессах трансформации, еще окончательно не ясны. Была изучена трансформация ДДТ в стерилизованных/нестерилизованных дрилосферах и недрилосферных матрицах и были идентифицированы деструкторы ДДТ с помощью метода ДНК-стабильного изотопного зондирования. Результаты показали, что разложение ДДТ в нестерилизованных дрилосферах происходило быстрее, чем в стерилизованных. Дождевые черви увеличивали убыль ДДТ главным образом за счет улучшения свойств почвы, тем самым стимулируя воздействие природных микроорганизмов. Абиотической деградации или накопления ДДТ в тканях червей не наблюдали. Десять новых родов, включая *Streptomyces*, *Streptacidiphilus*, *Dermacoccus*, *Brevibacterium*, *Bacillus*, *Virgibacillus* были идентифицированы как бактерии, способные к расщеплению кольца ДДТ в 5-ти протестированных матрицах. *Bacillus* и *Dermacoccus* также могли играть жизненно важную роль в дехлорировании ДДТ, поскольку наблюдали их заметный рост во время инкубации. Результаты этого исследования дают убедительные доказательства в пользу применения дождевых червей для восстановления почв, загрязненных ДДТ, и подчеркивают важность использования комбинаций различных биологических методов [37].

Между остаточными концентрациями ДДТ и его метаболитами в почвах существует тесная прямая зависимость, свидетельствующая о равновесных процессах трансформации пестицида в природных условиях. Значимые корреляционные связи ДДТ и его производных с физико-химическими свойствами почв – pH, ЕКО, содержанием гумуса, физической глины ($r = 0.56\text{--}0.94$ при уровне значимости 95%) усиливаются в ряду ДДТ \rightarrow ДДД \rightarrow ДДЭ, т.е. в направлении образования более стабильных метаболитов. Уровни присутствия и соотношение метаболитов ДДТ и изомеров ГХЦГ в растениях в целом наследуют эти показатели в исходных почвах. На глубине ДДТ и ГХЦГ разлагаются менее интенсивно, чем в приповерхностных условиях, эта же закономерность характерна для более высоких остаточных концентраций этих пестицидов в почве. Уровень трансформации ДДТ и ГХЦГ в целом зависит от срока их нахождения в почвах: например, в условиях горного Алтая полураспад исходных концентраций ДДТ происходит в среднем за 50–70 лет, а полный его распад – за 300–500 лет [38].

Удаление ДДТ и его метаболитов ДДД и ДДЕ (суммарно обозначаются как **DDx**) из загрязненных почв

имеет несомненный экологический приоритет, поскольку почва служит депо при применении этих поллютантов. ХОП также могут медленно рассеиваться в почве вследствие абиотических процессов. В обогащенных железом почвах двухвалентное железо ($\text{Fe}(\text{II})$) играет важную роль в восстановительном процессе при трансформации хлорированных соединений. С участием почвенных микроорганизмов хлорсодержащие соединения могут подвергаться более быстрой трансформации вследствие восстановительной способности как микроорганизмов, так и биогенного $\text{Fe}(\text{II})$, образуемого этими микроорганизмами. Например, железоредуцирующие бактерии в почвах могут восстанавливать минералы железа в биогенный $\text{Fe}(\text{II})$ и тем самым повышать скорость дехлорирования DDx в бескислородных условиях [39–41].

Почвенные микроорганизмы, такие как бактерии и грибы, могут разлагать DDx непосредственно как в чистых питательных средах, так и в природных почвах. Например, было показано, что штаммы *Alcaligenes eutroplus A5*, *Serratia marcescens DT-1P*, *Pseudomonas fluorescens* и грибы могут активно разлагать ДДТ с образованием ДДД как продукта трансформации [42–45]. Был выделен штамм *Pseudomonas* sp. из почвы, загрязненной DDx, и этот штамм оказывал эффективное деградационное воздействие на ДДТ с продуцированием 4-хлорбензойной кислоты как одного из метаболитов [46]. Следовательно, микроорганизмы с потенциалом для разложения этих соединений могут присутствовать в почве [47]. Таким образом, биоремедиация, основанная на применении бактерий, образующих биогенный $\text{Fe}(\text{II})$, может быть оптимальной биогеохимической технологией для удаления хлорированных загрязнителей из загрязненных почв.

Следовательно, необходимо рассмотрение биогеохимических процессов, лежащих в основе таких технологий. Известно, что биогеохимические циклы макроэлементов и микроэлементов оказывают важное влияние на формирование различных соединений, включающих $\text{Fe}(\text{II})$ [48, 49]. Гуминовые вещества (ГВ) относятся к числу основных органических компонентов бескислородной почвы, они обладают окислительно-восстановительной активностью и используются микроорганизмами в качестве питательных веществ. Кроме того, ГВ, как сообщается, ускоряют микробное восстановление $\text{Fe}(\text{III})$, действуя как переносчики электронов между клеткой и $\text{Fe}(\text{III})$ различных минералов [50], что приводит к увеличению образования биогенного $\text{Fe}(\text{II})$. Например, динатриевая соль антрахинон-2,6-дисульфокислоты (AQDS), аналог соединений ГВ, может переносить электроны к минералам, содержащим железо, при разложении хлорированных соединений в качестве терминальных акцепторов электронов [51, 52]. Однако роль таких явлений в трансформации ХОП еще мало изучена. Важно понимать значимость микроорганизмов и тех микробных процессов,

с которыми связано использование ДДТ в качестве терминального акцептора электронов; это очень актуально при современном загрязнении окружающей среды и продолжающейся роли ХОП в этих процессах. Следовательно, механизм, с помощью которого микробные сообщества изменяются при транспорте электронов в анаэробных условиях в богатых железом почвах должен быть дополнительно исследован. Необходимо изучить формирование структур, адсорбирующих $\text{Fe}(\text{II})$ и изменение микробных сообществ при трансформации ДДТ в богатых железом рисовых почвах, а также понимать механизм действия микробов при трансформации ДДТ в почвах. Важно изучить кинетику биодеградации ДДТ микроорганизмами, особенно в рисовых почвах; изучить биогенное образование $\text{Fe}(\text{II})$ в процессе трансформации ДДТ; изучить влияние экзогенных источников углерода (глюкозы или лактата) и электрон-медиаторов (AQDS) на микроорганизмы, трансформирующие ДДТ; определить структуру микробного сообщества при трансформации ДДТ в анаэробных условиях в почве [53].

Биоремедиация в системе почва–поверхностные воды. Длительное применение ХОП в прошлом, особенно в сельском хозяйстве, оставило их характерные признаки в виде различных остаточных количеств и соотношений исходных соединений, их метаболитов и изомеров в окружающей среде и, в частности, в системе почва–поверхностные воды. Биогеохимический подход позволяет объективно и корректно идентифицировать по остаточным количествам и соотношениям различных веществ из состава ХОП не только происходящие процессы их аккумуляции, трансформации и миграции, но и выявить экологический риск загрязнения данными ксенобиотиками системы почва–поверхностные воды, а при необходимости предложить различные технологии биоремедиации этой системы.

Сущность концепции эколого-биогеохимической оценки “отпечатков” ХОП в виде различных остаточных количеств и соотношений исходных соединений, их метаболитов и изомеров состоит в следующем: 1 – в получении по ним объективной информации об экотоксикологической ситуации в системе почва–поверхностные воды природно-экономических регионов, а именно об интенсивности применения в прошлом основных препаратов ХОП, о времени загрязнения почвы их остатками, о процессе трансформации ХОП и длительности сохранения их остатков в почве, о процессе миграции остатков ХОП в системе почва–поверхностные воды; 2 – в выявлении экологического риска загрязнения ХОП системы почва–поверхностные воды; 3 – в предложении (при необходимости) комплекса профилактических и ремедиационных мер по снижению экологического риска загрязнения ХОП системы почва–поверхностные воды.

Поступая с поверхностным стоком или оросительной водой в водные экосистемы, ДДТ и ГХЦГ мигрируют в цепи вода → донные отложения → гидробионты (организмы, обитающие в водной среде) и, помимо донных отложений, накапливаются в последнем звене этой цепи. Однако отсутствие на сегодня ПДК хлорорганических соединений для донных отложений не позволяет дать объективную оценку качественного состояния водных объектов. Крайняя необходимость в разработке этих ПДК связана с существованием риска вторичного загрязнения водной массы хлорорганическими соединениями из донных отложений. Попадание поглощенных пестицидов таким образом в воду происходит при следующих обстоятельствах: взмучивании донных отложений под действием ветра или из-за увеличения скорости течения, а также при драгировании, т.е. изъятии донных отложений при дноуглубительных работах, при резком повышении рН или температуры воды. Последнее становится возможным при попадании в водные объекты сточных вод из химических комбинатов или тепловых и атомных электростанций [54].

Экологический риск загрязнения ХОП системы почва—поверхностные воды проявляется в обнаружении их содержания больше санитарно-гигиенических нормативов в растениях, идущих в пищу, при их выращивании на загрязненных почвах и в рыбной продукции из водных объектов, куда попадают ксенобиотики с коллекторно-дренажной или речной водой. При этом количества ХОП в продуктах питания являются “отпечатками” их соотношений в почве, воде или донных отложениях. Однако при содержании ХОП в продуктах питания меньше ПДК или ОДК не меньший риск представляет кумулятивное действие на животных и человека ДДТ и ГХЦГ, характеризующихся соответственно сверхкумуляцией ($K_{кум} < 1$) и выраженной кумуляцией ($K_{кум} = 1$), что связано с накоплением ксенобиотиков в организме при многократном поступлении относительно небольших их количеств, приводящим в результате к интоксикации, часто заканчивающимся летальным исходом. Остаточные содержания ДДТ и ГХЦГ в зерне риса (*Oryza sativd*) из штата Уттар-Прадеш положительно коррелировали с их количествами в почве. Для риса и почвы были характерны одинаковое соотношение ($\text{ДДЭ} + \text{ДДД})/\text{ДДТ} > 1$ и доминирование содержания β-изомера ГХЦГ как свидетельство продолжающегося загрязнения растений остаточными количествами в прошлом использовавшихся ХОП. Обнаружено преобладание остаточного содержания ДДТ по сравнению с ГХЦГ не только в почве, но и в получаемом на некоторых территориях южно-предгорной зоны Кубани табачном сырье. Соотношения ДДТ и ГХЦГ, а также остатков ДДТ в виде ($\text{ДДЭ} + \text{ДДД})/\text{ДДТ} > 1$ и $\text{ДДЭ}/\text{ДДД} > 1$ в мышечной ткани осетровых рыб (*Huso huso*, *Acipenser gueldenstaedtii*, *A. stellatus* и *A. persicus*), выловленных

в прибрежных водах Азербайджана, совпадают с их соотношениями в почвенном покрове Мугано-Сальянского массива и донных отложениях р. Куры. Аккумуляция остатков ХОП в осетровых рыбах связана с продолжающимся поступлением в Каспийское море ксенобиотиков с водами коллекторно-дренажной системы Мугано-Сальянского массива и р. Куры по биогеохимической пищевой цепи почва → вода → ил, вода → рыба, а также заходом в последнюю осетровых для размножения. Как следствие кумулятивного действия, высокая степень поражения поперечно-полосатой мышечной ткани отмечена у осетровых рыб, выловленных и на предустьевых пространствах р. Куры. Соотношение остаточных количеств ДДТ и ГХЦГ в печени полосатой камбалы (*Pleuronectes pinnifasciatus*) из Амурского залива было близким к содержанию ксенобиотиков в донных отложениях, что вполне закономерно, ввиду принадлежности ее к рыбам, непосредственно контактирующим с илами. Как в донных отложениях, так и в печени рыбы, обнаружено высокое содержание “свежего”, недавно поступившего в морскую среду ДДТ (35–85%). И как результат кумулятивного эффекта ХОП были установлены гистопатологические изменения в печени камбалы, выразившиеся в вакуолизации гепатоцитов и воспалительной реакции, как свидетельство патологического состояния этого вида рыб [55].

Модель оценки экологического риска загрязнения ХОП в системе почва—вода—гидробионты показана на рис. 1.

Разработанная концептуальная модель представляет собой схематическое изображение исследованного явления в виде совокупности блоков, данных в логической последовательности и характеризуемых информацией об источниках поступления стойких хлорорганических соединений в речные воды, о соотношениях и содержании их остатков в речных водах, сопоставляемых с ПДК или с количествами соединений, токсичных для гидробионтов, о поведении ксенобиотиков в воде, а также факторах, способствующих возрастанию экологического риска загрязнения речных вод соединениями, поступающими в Каспийское море. Также при этом следует рассматривать и способы уменьшения экологического риска.

Например, обнаружение остатков вышедших из употребления инсектицидов ДДТ и ГХЦГ в воде и донных отложениях рек и проточных водохранилищ бассейна Каспийского моря связано с их поступлением путем смыва или выщелачивания из давно образованных региональных или локальных педогеохимических аномалий. Высокая токсичность стойких хлорорганических соединений для гидробионтов и их персистентность в водной среде являются двумя главными составляющими экологического риска загрязнения речных вод, поступающих, в частности, в Каспийское море. Экологическая ситуация может

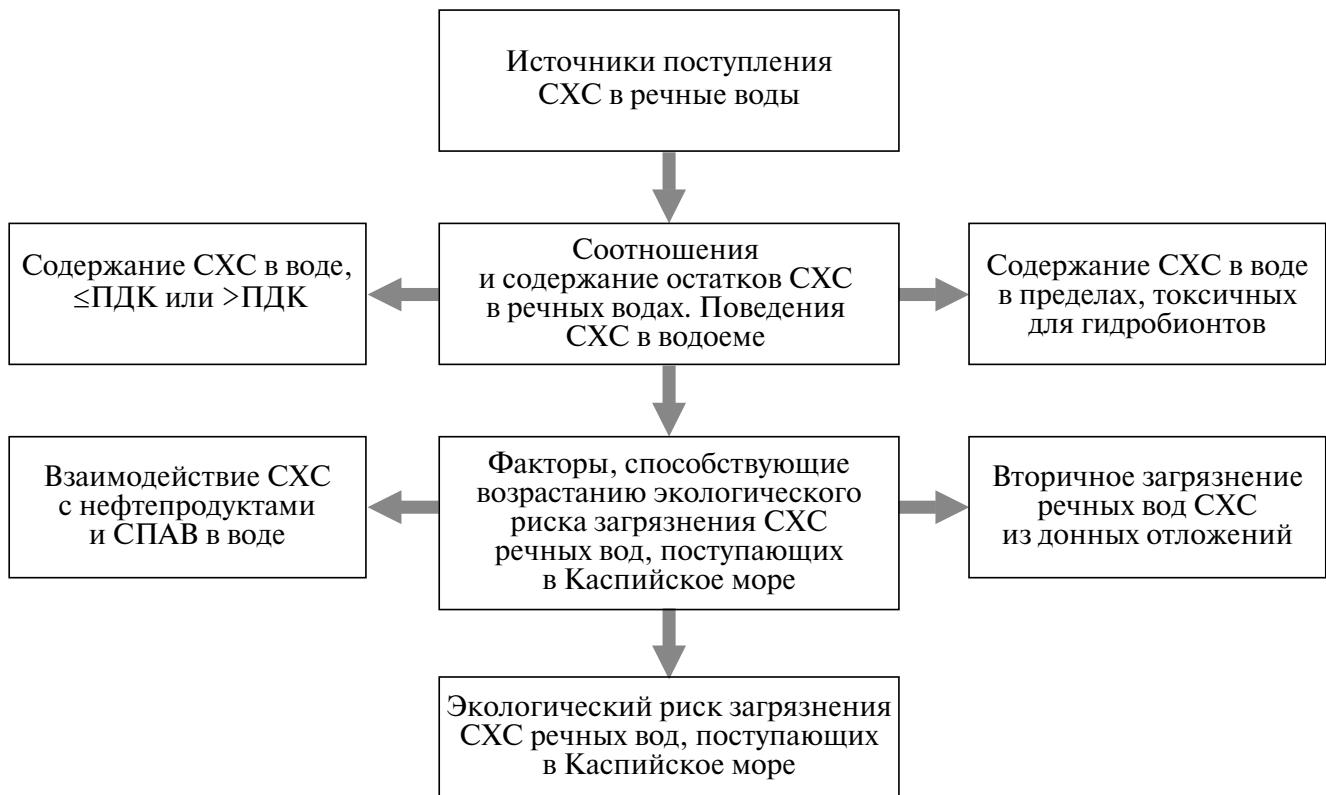


Рис. 1. Концептуальная модель экологического риска загрязнения речных вод, поступающих в Каспийское море, стойкими хлорорганическими соединениями (CXC); СПАВ – синтетические поверхностно-активные вещества.

усугубляться в связи с возможным взаимодействием отдельных стойких хлорорганических соединений друг с другом, а также с нефтепродуктами и с синтетическими поверхностно-активными веществами, приводящим к повышению длительности их сохранения в водной среде, а также с существованием риска вторичного загрязнения воды ксенобиотиками из донных отложений. В случае попадания ксенобиотиков в Каспийское море бессточность последнего будет способствовать длительной миграции стойких хлорорганических соединений в водной среде в результате преобладания циклонической циркуляции вод с отдельными местными круговоротами, загрязняя морские трофические цепи, конечным звеном которых оказывается человек [55].

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕМЕДИАЦИИ ЭКОСИСТЕМ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ХОП

Очистка почв, загрязненных ксенобиотиками, стала серьезной экологической проблемой с наступлением индустриальной эпохи. Хотя микроорганизмы являются отличными деструкторами пестицидных, гербицидных и фунгицидных соединений в почве, могут потребоваться различные технологические

приемы, чтобы стимулировать их к более быстрому разложению этих препаратов в течение ограниченного периода времени. Биостимуляция с помощью соответствующих органических удобрений и питательных веществ может ускорить разложение ксенобиотиков в почве. Однако эффективное использование биостимуляторов требует тщательного понимания глобального окислительно-восстановительного цикла во время микробной деградации молекулы препарата в почве. В этом разделе представлены перспективы использования биостимуляции в качестве элемента биогеохимических технологий восстановления и быстрой очистки почв, загрязненных ксенобиотиками.

Способы управления микробным блоком биогеохимического круговорота ХОП. Агрехимикаты, включая удобрения и ксенобиотики, а также и их производные, оказывают разнообразное воздействие на количество микробов в различных сферах агрэкосистем [56, 57]. Быстрые и последовательные методы диагностики позволяют лучше понять долгосрочное воздействие агрехимикатов на почву и экосистемы. В связи с постоянно растущими знаниями об агрехимиках, связанных как с их влиянием на микробное звено биогеохимических пищевых цепей, так и на здоровье человека, замыкающего эти цепи, необходима постоянная оценка взаимовлияния в системе

агрохимикаты—микробы [58]. Особое значение имеет управление данным взаимодействием.

Ниже приведены примеры наиболее важных подходов к управлению микробным блоком биогеохимического круговорота при трансформации ксенобиотиков в агроэкосистемах.

1. Использование биопестицидов и выращивание трансгенных культур. В комплексной борьбе с вредителями биопестициды являются одними из альтернативных методов изменения и снижения воздействия агрохимикатов на почвенные микробы. Биопестициды, которые представляют собой продукты, полученные из животных, растений и микробов, т.е. бактерий и вирусов, имеют решающее значение в биологическом контроле над насекомыми и болезнями. Трансгенные растения выделяют в окружающую среду смертоносные для микробов соединения, обладающие антагонистическими свойствами. Трансгенные культуры содержат противомикробные соединения, т.е. хитиназы, глюканазы, лизоцимы, тионины, дефенсины и продукты генов системной приобретенной устойчивости, содержат антибиотики, гены устойчивости к гербицидам или производят новые токсины для устойчивости к вредителям. *Bacillus thuringiensis* и ее продуценты, такие как бакуловирусы, ротенон, пиретрин, никотин и азадирахтин, являются одними из наиболее часто используемых биопестицидов. В отношении триходермы обычно используют агенты биоконтроля, такие как *Trichogramma* — гриб, который паразитирует на яйцах и питается ими, и *Bacillus thuringiensis* [59].

Энтомопатогенные нематоды (ЭПН) рода *Heterorhabditis* sp. и *Steinermetta* sp., как и другие сильнодействующие средства, эффективны против насекомых-вредителей двукрылых, жесткокрылых, чешуекрылых и прямокрылых в течение 24 ч [60].

2. Использование микробов, связанных с растениями. Микробы, связанные с растениями, способствуют продовольственной безопасности, сельскохозяйственному производству и экологическому балансу. В исследовании [61] показано, что арbusкулярные микоризные грибы (*Glomus* spp.) с феназином и диацетилфлороглюцином увеличивают количество *Pseudomonas fluorescens*, в то время как штамм *Alcaligenes faecalis* SLHRE425 влияет на колонизацию и численность корней арbusкулярной микоризы в почве. Штаммы CHA0 и Pf-5 *Pseudomonas fluorescens* секрецируют множество антибиотиков, подавляющих фитопатогены [62]. Карпунина и др. [63] обнаружили ингибирование роста *Rhizobium leguminosarum* и *Bacillus subtilis* за счет лектинов I и II (в концентрации 1–10 мкг/мл), выделенных из азотфиксющей почвенной бактерии *Paenibacillus polymyxa*. Кроме того, лектин I подавлял рост *Azospirillum brasiliense* и *Erwinia carotovora* subsp. *citrus*, а лектин II подавлял активность *Xanthomonas campestris* и *Azospirillum*

brasiliense. Протравливание семян *Pseudomonas* в дозе 3 г/кг приводило к увеличению численности грибов (12.3×10^4 КОЕ), актиномицетов (11.4×10^5 КОЕ) и численности *Bradyrhizobium japonicum* по сравнению с контролем [64].

3. Растительные и микробные побочные продукты. Установлено [65], что некоторые растения выделяют вещества, которые стимулируют или подавляют количество микробов в почве. Микоризы отряда Glomeromycota стимулируются экссудатами стриголактона (сесквитерпена растений) [66]. Рост ризосферных N-фиксациейющих бактерий увеличивается за счет флавонов и флавоноидов, выделяемых бобовыми [67].

Помимо борьбы с широким спектром вредителей, различные терпены и их производные обеспечивают питание почвенных микробов и улучшают физико-химические свойства почвы, а также содержат соединения, действующие как противогрибковые и противомикробные средства [68]. Установлено [69], что пиретрум и терпены отрицательно влияют на арbusкулярные микоризные грибы в вегетационных и полевых условиях, воздействуя на колонизирующую способность и структуру грибов. Популяцию *Azotobacter* стимулирует внесение ингибиторов нитрификации, например, азадирахтина [70].

4. Использование пестицидов нового поколения. Инсектициды нового поколения представляют собой как измененные рецептуры существующих инсектицидов, так и разработку новых типов, в основном органических и нанопестицидов. Было показано, что новые пестициды могут быть более эффективными против вредителей, чем традиционные пестициды. Они включают прополис и пестициды на природных субстратах, а также ингибиторы хитина, феромоны и метаморфоз-распространяющие сульфонилмочевины, а также динитроанилины и триазолы. Существует значительный интерес к созданию зеленых, безопасных и эффективных препаратов на основе интеллектуальных, восприимчивых, экологических и биосовместимых ингредиентов. Защитные средства, входящие в состав растений, или пестицидные материалы, производимые растениями с дополнительными природными ресурсами, могут быть разработаны [71].

Преимущества наноматериалов в области агрохимикатов включают меньший размер частиц, более высокую удельную поверхность, структуру поверхности, растворимость и химическую конфигурацию. Наноматериалы и нанотехнологии могут преодолеть многие недостатки традиционных агрохимикатов, включая биодоступность, фотолиз, и загрязнение органическими растворителями [72].

Во всех упомянутых выше примерах применение агрохимикатов, прежде всего пестицидов, нарушает агрегативность и плодородие почвы за счет разрушения почвенной микробной флоры. Чтобы избежать

таких последствий, необходимо поощрять использование биопестицидов, органических пестицидов, новых средств биоконтроля и нанопестицидов. Из-за невыясненных экологических проблем и нежелательных экологических последствий использование нанопестицидов в пестицидах пока еще сомнительно. Чтобы лучше понять долгосрочное воздействие пестицидов на микробные сообщества и их долгосрочное экотоксикологическое воздействие на почву, необходимы дополнительные исследования [73, 74].

Биогеохимические технологии ремедиации экосистем. Химические удобрения и пестициды влияют на свойства почвы. Это связывается с типом питательных веществ и их составом, зависит от преобладающих видов почв, структурного и функционального разнообразия микробиоты, развития ее популяции, активности почвенных ферментов и многих других факторов, рассмотренных выше. Во всех случаях воздействие агрохимикатов может варьироваться от краткосрочных и обратимых временных изменений в структуре и численности микробоценоза до долгосрочных и необратимых. Хотя химические вещества дают экономическую выгоду в форме повышения урожайности сельскохозяйственных культур за счет повышенного поступления питательных веществ и эффективной борьбы с вредителями, их постоянное и долгосрочное использование приводит к радикальным изменениям в почвенном микробном сообществе.

С другой стороны, органические удобрения, навоз и другие биостимуляторы улучшают общее качество и плодородие почвы, что способствует устойчивому сельскому хозяйству. Эти органические препараты экономически и экологически эффективны.

Почвенные микробные популяции представляют собой важное звено в сложных почвенных экосистемах. Они в значительной степени влияют на многие функции почвы, а также на природные биогеохимические пищевые сети. Следовательно, необходимы биогеохимические технологии, позволяющие управлять микробным блоком этих сетей.

Например, при выявлении экологического риска загрязнения ХОП орошаемых агроэкосистем необходимо безотлагательно реализовывать комплекс профилактических и ремедиационных мер по его снижению. К числу этих мер можно отнести следующие:

1 – интенсификация микробиологического самоочищения почв от ХОП путем внесения большого количества (не менее 1%) доступного энергетического субстрата (навоза крупного рогатого скота, измельченной биомассы люцерны и др.) и последующего поддержания почв в затопленном или водонасыщенном состоянии в течение летних месяцев;

2 – обвалование, одернование и обсаживание кустарником загрязненных участков полей рядом

с водоемами и водотоками, а также обустройство водоотводящих каналов для поверхностного стока;

3 – исключение из использования для повторного орошения коллекторно-дренажных вод при наличии в них ХОП в количествах $> ПДК$;

4 – экскавация из водоемов и водотоков донных отложений, загрязненных ХОП;

5 – использование самоочищающей способности водных экосистем от ХОП путем отвода загрязненных коллекторно-дренажных вод через водотоки, заросшие высшими водными растениями и с замедленными скоростями течения воды на пути к крупным водным объектам;

6 – оценка микробного загрязнения вод посредством анализа активности фермента дегидрогеназы [75];

7 – постоянный санитарно-гигиенический мониторинг за содержанием ХОП в водоемах и водотоках, особенно при их питьевом использовании и рыбной ловле [76];

8 – сочетание биоaugментации и биостимуляции может быть еще одним технологическим приемом для ускорения биоразложения устойчивых соединений. Добавление источников энергии или акцепторов электронов может стимулировать развитие как природных, так и интродуцированных микроорганизмов–деструкторов ХОП [77].

Технологии биоремедиации агроэкосистем, загрязненных ксенобиотиками, должны базироваться на следующих положениях. Например, наличие компетентных микроорганизмов для данного ксенобиотика-загрязнителя, а также подходящие для них условия роста, следует изначально определить путем лабораторных и полевых испытаний. Такая информация будет позволять использовать факторы окружающей среды, которые могут ограничить или предотвратить биоразложение загрязняющих веществ на фактическом участке загрязнения. Исходя из этих соображений, лучшее понимание возможностей микробной деградации вместе с метаболическими путями, а также клеточными механизмами адаптации микробов позволяют выявить наиболее подходящие технологические приемы и их применимость для конкретного загрязнения в конкретной агроэкосистеме с использованием как нативных, так и экзогенных микробов-деструкторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Концептуальные и технологические подходы, изложенные в данной работе, во многом отражают многолетний вклад д.г.н. Р.В. Галиулина в рассмотрение проблемы агрохимии и экотоксикологии стойких хлорорганических пестицидов. Они также основаны на современных знаниях в этих областях и дают представление о микробиологической трансформации и деградации таких ксенобиотиков в почве.

Несмотря на многообразие описанных процессов и факторов, влияющих на пестициды, их стойкость в почве во многом определяется микробиологической трансформацией и деградацией, которые в значительной степени способствуют самоочищению окружающей среды от этих ксенобиотиков. В то же время многие проблемы требуют как теоретического, так и практического решения. К ним относятся проблемы, связанные с деградацией пестицидов, закрепленных в почвах, деградацией пестицидов почвенными экзоферментами, ролью микро- и мезофауны в самоочищении почв от пестицидов, в предотвращении поступления ХОП в биогеохимические пищевые цепи.

Некоторые ключевые концепции микробиологической трансформации и деградации пестицидов в почве (участие микроорганизмов в самоочищении почв от пестицидов и зависимость микробиологической трансформации и деградации пестицидов от некоторых контролируемых факторов) могут лежать в основу биоремедиации этой природной среды. При этом биоремедиация может включать в себя 3 основных подхода:

1 – можно стимулировать рост тех микроорганизмов, которые присутствуют в загрязненной почве (биостимуляция *in situ*), которые потенциально способны трансформировать ксенобиотик, но неэффективны из-за отсутствия некоторых энергетических субстратов, качественный и количественный состав которых определяется лабораторными исследованиями;

2 – биостимуляция образцов естественной микрофлоры из загрязненной почвы может быть сначала проведена в биореакторах или ферmentерах (биостимуляция *in vitro*). При этом обеспечивается преобладающий и селективный рост микроорганизмов, наиболее эффективных в трансформации указанного ксенобиотика. Далее в загрязненную среду одновременно вводят стимулированную микрофлору и подходящие энергетические субстраты. Создание оптимальных гидротермических и воздушных режимов имеет важное значение для повышения скорости микробного окисления ксенобиотика, а также необходимо внесение органического вещества разной степени минерализации в почву с низким содержанием гумуса (<3%) с целью компенсации ежегодных потерь при выращивании сельскохозяйственных культур;

3 – в загрязненную почву могут быть внесены относительно большие количества специализированных микроорганизмов, ранее выделенных из различных загрязненных источников и (или) генетически модифицированных (бионаугментация, т.е. увеличение микробной массы).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов М.С., Галиулин Р.В. Микробиологическое самоочищение почвы от пестицидов. Обзор. информ. М.: ВНИИТЭИ, 1987. 51 с.
2. Galiulin R.V., Bashkin V.N., Galiulina R.A., Birch P. The theoretical basis of microbiological transformation and degradation of pesticides in soil // Land Contam. Reclamat. 2001. V. 9. № 4. P. 367–376.
3. Parte S.G., Mohekar A.D., Kharat A.S. Microbial degradation of pesticide: A review // Afric. J. Microbiol. Res. 2017. V. 11(24). P. 992–1012. DOI: 10.5897/AJMR2016.8402
4. Bashkin V.N. Environmental Chemistry: Asian Lessons (textbook). Kluwer Academic Publishers, 2003. 472 p.
5. Radojevic M., Bashkin V.N. Practical environmental analysis (textbook) 2d end. Royal Chemical Society Publications, UK, 2006. 457p.
6. Bashkin V.N. Modern biogeochemistry: Environmental risk assessment. 2nd ed. CIP, China: Chinese translation, 2009. 268 p.
7. Bashkin V. (Ed). Ecological and biogeochemical cycling in impacted polar ecosystems // N.Y.: NOVA Publishers, 2017. 308 p.
8. Braunholtz J.T. Crop protection: the role of the chemical industry in an uncertain future // Phil. Trans Roy Soc. London, 1981. B 295. № 1076. P. 19–34.
9. UNEP. The Synthesis report: Environmental and health impacts of pesticides and fertilizers and the ways for minimizing, 2022. URL: <https://www.unep.org/resources/report/environmental-and-health-impacts-pesticides-and-fertilizers-and-ways-minimizing>
10. Головлева Л.А., Финкельштейн З.И. Условия микробной деградации пестицидов // Агрохимия. 1984. № 3. С. 105–119.
11. Экологические последствия применения агрохимикатов (пестициды) // Тр. Всесоюзн. совещ. Пущино: ПЦБИ АН СССР, 1982. С. 123–126, 130–137, 145–150.
12. Registration of pesticides in the United States // Propos. Guidelines EPA USA Federal Register. 1978. V. 43. № 132. P. 29702–29724.
13. Прогнозирование поведения пестицидов в окружающей среде // Тр. Совет.-амер. Симп. (Ереван, окт. 1981) / Под ред. М. Волошука, В.А. Борзилова. Л.: Гидрометеоиздат, 1984. 305 с.
14. Пурмаль А.П., Скурлатов Ю.И. Экологическая химия водной среды // Природа. 1984. № 10. С. 94–103.
15. Сухопарова В.П., Соколов М.С., Васильева Г.К. Особенности сорбционного взаимодействия с почвой гербицидных арилмочевин и хлорированных анилинов // Агрохимия. 1984. № 7. С. 88–103.

16. Кретова Л.Г. Лабораторные и полевые исследования деградации ^{14}C -2,4-Д в почвах // Изв. ТСХА. 1984. № 6. С. 52–54.
17. Domsli K.I., Jagnow G., Anderson T.H. An ecological concept for the assessment of side-effects of agrochemicals on soil microorganisms // Res. Rev. 1983. V. 86. P. 65–105.
18. Radojevic M., Bashkin V.N. Practical environmental analysis (Guide). 3nd ed. // Royal Chem. Soc. Publ. UK, 2009. 470 p.
19. Башкин В.Н. Биогеохимия. М.: Высш. шк., 2008. 424 с.
20. Башкин В.Н., Галиуллина Р.А. Управление микробным блоком биогеохимического круговорота хлорорганических пестицидов в агроэкосистемах. Сообщение 1. Микробная трансформация пестицидов // Агрохимия. 2024. № 10. С. 94–108. DOI: 10.31857/S0002188124100104
21. Башкин В.Н. Экологические риски: оценка, управление, страхование. М.: Высш. шк., 2006. 360 с.
22. Bashkin V.N. Xenobiotic (pesticides, PCB, dioxins) cycles. Encyclopedia of Ecology. Elsevier, 2008. P. 3821–3829.
23. Галиуллин Р.В., Башкин В.Н. Оценка экологических риска загрязнения поверхностных вод стойкими хлорорганическими пестицидами // Вестн. МГУ. Сер. Географ. 2008. № 2. С. 3–7.
24. Боронин А.М. Роль плазмид в микробиологической деградации пестицидов // Сел.-хоз. биол. 1984. № 10. С. 79–86.
25. Головлева Л.А. Микробная деградация пестицидов: биотехнологические аспекты проблемы // Агрохимия. 1983. № 9. С. 124–130.
26. Sandmann E.R.I.C. Study of the persistence of important halogenated herbicides and some Naial Soils 1974–1978 // Weed Abstr. 1984. V. 30. Abst. 3729.
27. Егорова Д.О., Фарофонова В.В., Андреев Д.Н., Бузмаков С.А., Демаков В.А. Сообщества аэробных бактерий-деструкторов ДДТ как результат естественной и искусственной селекции // Изв. Сарат. гос. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17. Вып. 1. С. 79–86. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-1-79-86
28. Созинов А.А. Генетика созидающая // Наука и жизнь. 1986. № 9. С. 26–32.
29. Alcock R., Bashkin V. Health risk of persistent organic pollutants from long-range transboundary air pollution. WHO, 2003. 252 p.
30. Chauhan A., Singh J. Biodegradation of DDT // J. Textil. Sci. Eng. 2015. V. 5. № 183. DOI: 0.4172/2165-8064.1000183
31. Purnomo A.S., Morib T., Kameic I., Kondob R. Basic studies and applications on bioremediation of DDT: A review // Inter. Biodeteriorat. Biodegradation. 2011. V. 65. P. 921e930. DOI: 10.1016/j.ibiod.2011.07.011
32. Ma W., Zhao Y., Wu J. Biodegradation of DDT in soil under different conditions by white rot fungi and laccase extract from white rot fungi // Adv. Mater. Res. 2011. V. 233–235. P. 549–553. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.233-235.549
33. Rizqi H.D., Purnomo A.S., Ulfia A. The effect of bacteria addition on DDT biodegradation by BROWN-ROT fungus *Gloeophyllum trabeum* // Heliyon. 2023. V. 9. e18216. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e18216
34. Xie H., Liu R., Xu Y., Liu X., Sun F., Ma Y., Wang Y. Effect of *in situ* bioremediation of soil contaminated with DDT and DDE by *Stenotrophomonas* sp. strain DXZ9 and ryegrass on soil microorganism // Microbiol. Res. 2022/ V. 13. P. 64–86. DOI: 10.3390/microbiolres13010005
35. Huang Yi, Wang Jie. Degradation and mineralization of DDT by the ectomycorrhizal fungi, *Xerocomus chrysenteron* // J. Chemosphere. 2013. V. 92(7). P. 760–764. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.04.002
36. Megharaj M., Kantachote D., Singleton I., Naidu R. Effects of long-term contamination of DDT on soil microflora with special reference to soil algae and algal transformation of DDT // Environ. Pollut. 2000. V. 109. P. 35–42. PII: S0269-7491(99)00231-6
37. Xu H.-J., Bai J., Li W., Colin J., Zhang, Wang J., Luo C., Li Y. Mechanisms of the enhanced DDT removal from soils by earthworms: identification of DDT degraders in drilosphere and non-drilosphere matrices // J. Hazard. Mater. 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124006. PII: S0304-3894(20)31996-8
38. Куликова-Хлебникова Е.Н., Робертус Ю.В., Кивацкая А.В. Особенности метаболизма хлорорганических пестицидов в объектах окружающей среды в условиях горного Алтая // Вестн. Алтай. ГАУ. 2011. № 10(84). С. 50–53.
39. Fu J.M., Mai B.X., Sheng G.Y., Zhang G., Wang X.M., Peng P.A., Xiao X.M., Ran R., Cheng F.Z., Peng X.Z., Wang Z.S., Tang U.W. Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: An overview // Chemosphere. 2003. V. 52. P. 1411–1422.
40. Glass B.L. Relation between the degradation of DDT and the iron redox system in soils // J. Agric. Food Chem. 1972. № 20. P. 324–327.
41. Li F.B., Wang X.G., Liu C.S., Li Y.T., Zeng F., Liu L. Reductive transformation of pentachlorophenol on the interface of subtropical soil colloids and water // Geoderma. 2008. V. 148. P. 70–78.
42. Nadeau L.J., Menn F.M., Breen A., Sayler G.S. Aerobic degradation of 1,1,1-trichloro-2,2-bis (4-chlorophenyl) ethane (DDT) by *Alcaligenes eutrophus* A5 // Appl. Environ. Microbiol. 1994. V. 60. P. 51–55.

43. Bidlan R., Manonmani H.K. Aerobic degradation of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) by *Serratia marcescens* DT-1P // Proces. Biochem. 2002. V. 38. P. 49–56.
44. Santacruz G., Bandala E.R., Torres L.G. Chlorinated pesticides (2,4-D and DDT) biodegradation at high concentrations using immobilized *Pseudomonas fluorescens* // J. Environ. Sci. Health. 2005. V. 40. P. 571–583.
45. Purnomo A.S., Mori T., Kazuhiro T., Ryuichiro K. Bio-remediation of DDT contaminated soil using brown-rot fungi // Inter. Biodeterior. Biodegrad. 2011. V. 65. P. 691–695.
46. Kamanavalli C.M., Ninnekar H.Z. Biodegradation of DDT by a *Pseudomonas* species // Curr. Microbiol. 2004. V. 48. P. 10–13.
47. Fogt J., April T., Biggar K., Aislacie J. Bioremediation of DDT-contaminated soils: A review // Biorem. J. 2001. V. 5. P. 225–246.
48. Borch T., Kretzschmar R., Kappler A., Cappellen P.V., Vogel M.G., Voegelin A., Campbell K. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 44. P. 15–23.
49. Алексеев А.О., Алексеева Т.В. Оксидогенез железа в почвах степной зоны. М.: ГЕОС, 2012. 204 с.
50. Kappler A., Benz M., Schink B., Brune A. Electron shuttling via humic acids in microbial iron (III) reduction in a freshwater sediment // FEMS Microbiol. Ecol. 2004. V. 47. P. 85–92.
51. Cao F., Li F.B., Liu T.X., Huang D.Y., Wu C.Y., Feng C.H., Li X.M. Effect of *Aeromonas hydrophila* on reductive dechlorination of DDTs by zero-valent iron // J. Agric. Food Chem. 2010. V. 23. P. 12366–12372.
52. Bond D.R., Lovley D.R. Reduction of Fe (III) oxide by methanogens in the presence and absence of extracellular quinines // Environ. Microbiol. 2002. V. 4. P. 115–124.
53. Chen M., Cao F., Li F., Liu C., Tong H., Wu W., Hu M. Anaerobic transformation of DDT related to iron(III) reduction and microbial community structure in paddy soils // J. Agric. Food Chem. 2013. V. 61. P. 2224–2233. DOI: 10.1021/jf305029p
54. Галиулин Р.В., Галиулина Р.А. Стойкие поллютанты суши и моря // Вестн. РАН. 2014. Т. 84. № 4. С. 335–339, DOI: 10.7868/S0869587314040045
55. Галиулина Р.А., Башкин В.Н., Галиулин Р.В. Экологический риск загрязнения рек бассейна Каспийского моря стойкими хлорорганическими соединениями // Агрохимия. 2004. № 3. С. 82–90.
56. Pandey S., Singh D.K. Total bacterial and fungal population after chlorpyrifos and quinalphos treatments in groundnut (*Arachis hypogaea* L.) soil // Chemosphere. 2004. V. 55. № 2. P. 197–205.
57. Prashar P., Shah S. Impact of fertilizers and pesticides on soil microflora in agriculture // Sustainable Agri-culture Reviews 19 / Ed. E. Lichtfouse. Switzerland: Springer, 2017. P. 331–360.
DOI: 10.1007/978-3-319-26777-7_8
58. Enserink M., Hines P.J., Vignieri S.N., Wigginton N.S., Yeston J.S. The pesticide paradox // Science. 2013. V. 341(6147). P. 728–729.
59. Gupta S., Dikshit A.K. Biopesticides: An ecofriendly approach for pest control // J. Biopest. 2010. V. 3. № 1. Special Issue, P. 186–188.
60. Sharma M.P., Sharma A.N., Hussaini S.S. Entomopathogenic nematodes, a potential microbial biopesticide: mass production and commercialisation status – A mini review // Arch. Phytopathol. Plant Protect. 2011. V. 44. № 9. P. 855–870.
61. Dwivedi D., Johri B.N., Ineichen K., Wray V., Wiemken A. Impact of antifungals producing rhizobacteria on the performance of *Vigna radiata* in the presence of arbuscular mycorrhizal fungi // Mycorrhiza. 2009. V. 19. № 8. P. 559–570.
62. Bottiglieri M., Keel C. Characterization of PhlG, a hydrolase that specifically degrades the antifungal compound 2,4-diacetylphloroglucinol in the biocontrol agent *Pseudomonas fluorescens* CHA0 // Appl. Environ. Microbiol. 2006. V. 72(1). P. 418–427.
63. Karpunina L.V., Mel'nikova U.Y., Konnova S.A. Biological role of lectins from the nitrogen-fixing *Paenibacillus polymyxa* Strain 1460 during bacterial–plant–root interactions // Curr. Microbiol. 2003. V. 47. № 5. P. 376–378.
64. Tripathi A.K., Mishra S. Plant monoterpenoids (Prospective pesticides) // Ecofriendly pest management for food security, chapter 16. Cambridge, MA, USA: Academic Press, 2016. P. 507–524.
65. Neal A.L., Ahmad S., Gordon-Weeks R., Ton J. Benzoazinoids in root exudates of maize attract *Pseudomonas putida* to the rhizosphere // Plos One. 2012. V. 7. № 4. e35498.
66. Akiyama K., Hayashi H. Strigolactones: chemical signals for fungal symbionts and parasitic weeds in plant roots // Annal. Bot. 2006. V. 97. № 6. P. 925–931.
67. Pathan S.I., Větrovský T., Giagnoni L., Datta R., Baldrian P., Nannipieri P. Microbial expression profiles in the rhizosphere of two maize lines differing in N use efficiency // Plant and Soil. 2018. V. 433. № 1. P. 401–413.
68. Govindachari T.R., Suresh G., Gopalakrishnan G., Masilamani S., Banumathi B. Antifungal activity of some tetranoltriterpenoids // Fitoterapia. 2000. V. 71. № 3. P. 317–320.
69. Ipsilantis I., Samourelis C., Karpouzas D.G. The impact of biological pesticides on arbuscular mycorrhizal fungi // Soil Biol. Biochem. 2012. V. 45. P. 147–155.
70. Kiran U., Patra D.D. Medicinal and aromatic plant materials as nitrification inhibitors for augmenting yield and nitrogen uptake of Japanese mint (*Mentha*

- arvensis L. var. Piperascens) // Bioresour. Technol.* 2003. V. 86. № 3. P. 267–276.
71. *Abdollahdokht D., Gao Y., Faramarz S., Poustforoosh A., Abbasi M., Asadikaram G.* Conventional agrochemicals towards nano-biopesticides: An overview on recent advances // *Chem. Biol. Technol. Agricult.* 2022. V. 9. № 1. P. 1–19.
72. *An C., Sun C., Li N., Huang B., Jiang J., Shen Y.* Nanomaterials and nanotechnology for the delivery of agrochemicals: Strategies towards sustainable agriculture // *J. Nanobiotechnol.* 2022. V. 20. № 1. P. 1–19.
73. *Prashar P., Shah S.* Impact of fertilizers and pesticides on soil microflora in agriculture // *Sustainable Agriculture Reviews* 19 / Ed. E. Lichtfouse. Switzerland: Springer, 2017. P. 331–360.
DOI: 10.1007/978-3-319-26777-7_8
74. *Yadav Suwa Lal, Birla Devilal, Inwati Devendra Kumar, Yadav Manish, Yadav Indra Raj, Makwana Sanjay N., Lakshman Papnai Neeraj.* Impact of agrochemicals on soil biota and ways to mitigate it: a review // *Inter. J. Environ. Climate Change.* 2023. V. 13. № 5. P. 366–375. Article no.IJECC.97565.
DOI: 10.9734/IJECC/2023/v13i51779
75. Патент РФ № 2 735 756. Способ идентификации микробного загрязнения водной среды посредством анализа активности фермента дегидрогеназы // Бюл. патент. и изобрет. 2020. № 31. Опубл.: 06.11.2020.
76. *Башкин В.Н., Галиулин Р.В., Галиулина Р.А.* Риск загрязнения экологических цепей стойкими хлорорганическими пестицидами // Пробл. анализа риска. 2015. Т. 12. № 5. С. 16–20.
77. *Kanissery R.G., Sims G.K.* Biostimulation for the enhanced degradation of herbicides in soil: Review article // *Appl. Environ. Soil Sci.* 2011. Article ID 843450. 10 p.
DOI: 10.1155/2011/843450

Control of the Microbial Block of the Biogeochemical Cycle of Organochlorine Pesticides in Agroecosystems. Message 2. Bioremediation of Ecosystems Contaminated with OCPs

V. N. Bashkin^{a, #}, R. A. Galiulina^b

^a*Institute of Physicochemical and Biological Problems of Soil Science, RAS,
ul. Institutskaya 2, Moscow region, Pushchino 142290, Russia*

^b*Institute of Fundamental Problems of Biology RAS,
ul. Institutskaya 2, Moscow region, Pushchino 142290, Russia*

[#]*E-mail: vladimirbashkin@yandex.ru*

In this paper, conceptual and technological approaches based on modern knowledge in the field of agrochemistry, ecotoxicology and biogeochemistry of pesticides are considered. The ways of microbiological transformation and degradation of organochlorine pesticides (OCP) in soil and natural waters in connection with their bioremediation are shown. The environmental risk assessment is given. The application of biogeochemical technologies is characterized both for the assessment of pollution of agroecosystems and for the management of the microbial block of biogeochemical cycles during their bioremediation.

Keywords: agroecosystems, organochlorine pesticides, pollution, biogeochemical technologies, bioremediation.