

УДК 631.453:632.954:633.853.494“321”

## ВЛИЯНИЕ ЦЕОЛИТОВ НА РАЗВИТИЕ ЯРОВОГО РАПСА В ПРИСУТСТВИИ ОСТАТКОВ МЕТСУЛЬФУРОН-МЕТИЛА В ПОЧВЕ<sup>1</sup>

© 2021 г. Ю. Я. Спиридонов<sup>1,\*</sup>, Н. Д. Чкаников<sup>2</sup>, А. В. Пастухов<sup>2</sup>,  
М. М. Ильин (мл.)<sup>2</sup>, И. Ю. Спиридонова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии  
143050 р. п. Большие Вяземы, Московская обл., ул. Институт, влад. 5, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

\*E-mail: spiridonov@vniif.ru

Поступила в редакцию 09.04.2021 г.

После доработки 21.04.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Для решения проблемы фитотоксичности остатков гербицидов – производных сульфонилмочевины в почве изучена возможность снижения их фитотоксического действия на посевы с помощью цеолитов. С этой целью перед посевом ярового рапса в почву, содержащую остатки метсульфурон-метила вносили природный цеолит (клиноптилолит, ЦПС-исх) и его кислотнo-модифицированное производное (ЦПС-Н<sup>+</sup>), которое было способно катализировать разложение гербицида при непосредственном контакте в присутствии воды. Характеристики пористой структуры природного цеолита ЦПС-исх и его кислотной формы ЦПС-Н<sup>+</sup> были определены с помощью метода низкотемпературной сорбции азота. Показано, что сорбция гербицида на цеолитах не могла вносить существенного вклада в процесс детоксикации. Проведенные эксперименты на вегетирующих растениях ярового рапса показали, что исходный цеолит ЦПС-исх и его кислотная форма ЦПС-Н<sup>+</sup> частично снимали фитотоксическое действие остатков гербицида в почве. При этом они обладали умеренной собственной фитотоксичностью, достоверная разница между воздействием образцов ЦПС-исх и ЦПС-Н<sup>+</sup> отсутствовала. Защитное действие цеолитов существенно возрастало, а их собственная фитотоксичность снижалась до незначительных показателей при предпосевной 3-недельной экспозиции почвы с цеолитами. Высказано предположение, что в почве образуются агрегаты цеолитов с гуминовыми соединениями, которые сорбируют, а возможно и разлагают сульфонилмочевину. Изучению этого вопроса будут посвящены последующие работы.

*Ключевые слова:* сульфонилмочевины, почвы, фитотоксичность, цеолиты, яровой рапс.

DOI: 10.31857/S000218812110015X

### ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты широко применяются как катализаторы при переработке нефти, в процессах сорбции и разделения, а также в сельском хозяйстве и экологической инженерии. Использование цеолитов в сельском хозяйстве возможно благодаря катионообменным свойствам, способности обратимо накапливать воду и адсорбционным свойствам, которые делают возможным более эффективное использование удобрений. Цеолиты способствуют удерживанию в зоне корней таких важных элементов для развития растений как азот и калий, а также кальций, магний и микро-

элементы [1, 2]. Существует информация о сорбции цеолитами органических соединений, в том числе некоторых гербицидов, например, атразина [3, 4]. В настоящей работе на примере метсульфурон-метила (МСМ) была предпринята попытка нейтрализации с помощью цеолитов фитотоксичности остатков гербицидов сульфонилмочевинного ряда. Сульфонилмочевины широко используют для прополки зерновых культур, которые к ним относительно устойчивы. Вместе с тем даже незначительные остатки этих гербицидов в почве способны существенно подавлять развитие и, как следствие этого, уменьшать урожайность культур, следующих в севообороте за зерновыми.

Основным путем разложения в почве метсульфурон-метила при величинах pH < 6.0 является химический гидролиз. В слабoкислых условиях

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-29-05043), а также при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

(рН 4.0–6.0) с достаточно высокой скоростью реализуется гидролиз карбамидных связей сульфонилмочевин. Как следствие этого, гербициды теряют фитотоксичность. При более высоком рН преобладает, как правило, медленное микробиологическое разложение. Соответственно, остатки сульфонилмочевин представляют опасность для посевов в нейтральных и щелочных почвах [5–7]. Недавно был подробно рассмотрен вопрос защиты культурных растений от остатков в почве сульфонилмочевин с помощью сейфнеров (антидотов), использующихся при предпосевной обработке семян [8]. Этот путь хорош тем, что не требует дополнительных агротехнических процедур, но полностью проблему решить он не может. Другим решением является внесение в почву сорбентов, в частности активированных углей [9]. Недостатком этого метода является обратимость связывания остатков гербицидов. Оптимальным решением был бы сорбент, катализирующий разложение фитотоксичных остатков, обладающий при этом дополнительными полезными свойствами для растениеводства. Поскольку цеолиты имеют в структуре 2 типа кислотных центров, то можно предположить, что они способны катализировать разложение сульфонилмочевин. В качестве экспериментального объекта защиты от метсульфурон-метила выбрали культуру ярового рапса, который высокочувствителен к воздействию гербицидов сульфонилмочевинового ряда. Цель работы – исследование влияния цеолитов на развитие ярового рапса в присутствии остатков метсульфурон-метила в почве.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследована возможность применения цеолитов для снятия токсического действия одного из широко используемых гербицидов – метсульфурон-метила. С этой целью был использован природный цеолит марки ЦПС (поставщик компания “Алсис”, Екатеринбург) с содержанием клиноптилолита в сырье – не менее 65–70% (ЦПС-исх), а также цеолит, полученный обработкой ЦПС соляной кислотой (ЦПС-Н<sup>+</sup>).

Кислотная модификация цеолита осуществлена при его обработке раствором соляной кислоты (0.1 М раствор) в динамических условиях. Через делительную воронку с 200–250 г цеолита пропускали 8–10 л раствора кислоты в течение 2–3-х сут. Полученный цеолит в кислотной форме (ЦПС-Н<sup>+</sup>) промывали большим количеством воды и сушили при 150°C в течение 1 сут.

Для определения характеристик пористой структуры природного цеолита ЦПС и его кис-

лотной формы был использован метод низкотемпературной сорбции азота. Измерения проведены на анализаторе пористой структуры материалов Nova-1200e (Quantachrome, USA). Расчеты характеристик пористой структуры проведены в программе NOVWin (Version 11.04), имеющей встроенный пакет программных алгоритмов для нескольких теоретических методов, включающих теории Brunauer–Emmett–Teller (ВЕТ), Barrett–Joyner–Halenda (ВЖН), функционала плотности (ДФТ), Дубинина–Рудушкевича, Дубинина–Астахова, сравнительный t–метод и Alpha–S–метод. Температура измерений сорбции азота – 77 К.

Для изучения процесса деструкции метсульфурон-метила готовили суспензии цеолитов в водном растворе МСМ с концентрацией 20–22 мг/л. Количество цеолитов составляло 0.2 г и 2 г/10 мл раствора. После ввода цеолитов в раствор суспензию перемешивали 4 ч в шейкере (горизонтально-круговые движения, 170 об./мин), а затем выдерживали в статическом состоянии. Для хроматографического анализа отбирали по 1 мл суспензии и отделяли осадок на центрифуге (5000 об./мин, 10–15 мин). Объем пробы фильтрата для анализа составлял 1 мкл. Степень конверсии МСМ оценивали по изменению его концентрации в водной фазе суспензии (фильтрате), эквивалентной площади пика метсульфурон-метила на хроматограммах. Формула для расчета степени конверсии (**k**) метсульфурон-метила:  $k = (S_0 - S) / S_0 \times 100$  ( $S_0$  – площадь пика МСМ в контрольном растворе,  $S$  – площадь пика МСМ в фильтрате).

Концентрацию МСМ в водных растворах определяли методом ВЭЖХ по результатам анализа на жидкостном хроматографе Agilent 1100 (Германия) с УФ-детектором и аналитической колонкой Диасфер-100-С18 (4.6 × 250 мм, 5 мкм). Элюент (0.05 М фосфорная кислота и ацетонитрил в соотношении 70 : 30) подавался со скоростью 1 мл/мин в изократическом режиме. Температура термостата колонки 25°C, УФ-детектирование – при длине волны 230 нм. Прием и обработку данных проводили при помощи программы Chemstation.

Биологические испытания проводили на растениях ярового рапса сорта Ратник в камере “Фетч” (ФРГ) в лаборатории искусственного климата (ЛИК) ВНИИФ. В качестве источника метсульфурон-метила использовали коммерческий гербицид Зингер, СП (Щелково Агрохим),

**Таблица 1.** Конверсия метсульфурон-метила (МСМ) в водных суспензиях цеолитов

Тип цеолита	Масса адсорбента, г	МСМ : цеолит, мг/г	Время контакта, сут	Степень конверсии МСМ, %
ЦПС	0.2050	1.07	2 (14)	0 (0)
ЦПС-Н <sup>+</sup>	0.1992	1.10	2 (14)	23.4 (93)
ЦПС	2.0066	0.10	2 (4)	0 (0)
ЦПС-Н <sup>+</sup>	2.0020	0.10	2 (4)	55.0 (70)

который содержит 600 мг/г действующего вещества – метсульфурон-метила.

Выращивание тест-растений осуществляли в контролируемых условиях ЛИК: влажность воздуха в камере 70%, длительность светового дня – 16 ч, ночи – 8 ч, освещенность днем – 20 тыс. лк, температура воздуха днем – 25°C, ночью – 16°C, влажность почвы поддерживали на уровне 60% ПВ путем ежедневного полива по массе каждого вегетационного сосуда водопроводной обессоленной водой. В исследовании использовали дерново-подзолистую среднесуглинистую почву с содержанием гумуса 2.8%, рН<sub>KCl</sub> 5.8, ЕКО – 11 мг-экв/100 г почвы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

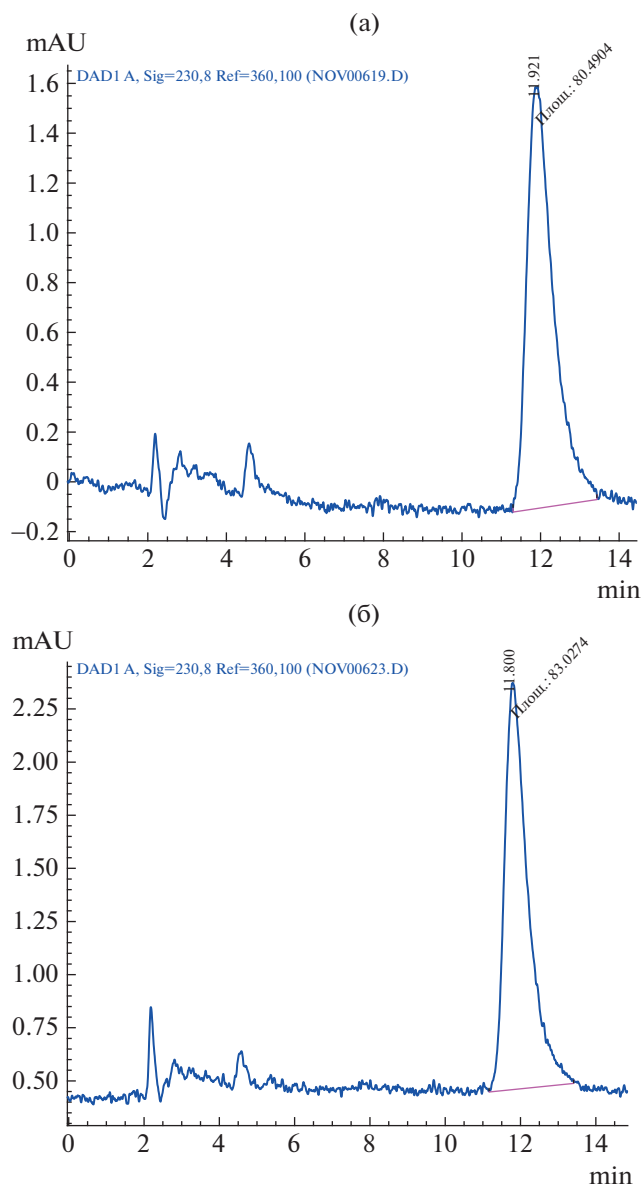
*Элементный состав цеолитов.* Изменение элементного состава образцов цеолита после проведения кислотной модификации обнаружено методом рентгено-флуоресцентного анализа (табл. 1). Установлено многократное снижение содержания в образцах кальция и натрия. Это вызвано процессом обмена ионов кальция и натрия на протоны при промывке природного цеолита раствором соляной кислоты. В результате такого обмена в структуре цеолита появлялись слабо связанные ионы водорода.

*Исследования пористой структуры цеолитов.* Адсорбционные методы широко применяют для описания пористой структуры адсорбентов, катализаторов, носителей для хроматографии и других пористых твердых тел различной природы [10–13]. Основным методом для определения характеристик пористой структуры адсорбентов является метод низкотемпературной сорбции–десорбции азота [14]. В данной работе этот метод использован для исследования пористой структуры цеолитов. Установлено, что во всех образцах цеолитов имеются микро-, мезо- и макропоры. Удельная поверхность пор цеолитов, определенная по методу ВЕТ, составила 22 и 106 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор размером до 190 нм – 0.087 и 0.128 см<sup>3</sup>/г для исходного и кислотномодифицированного цеолита соответственно. Анализ рас-

пределения пор по размерам в 2-х типах исследованных цеолитов ЦПС и ЦПС-Н<sup>+</sup> показал, что кислотная обработка приводила к изменению микропористой структуры природного цеолита. В образце ЦПС выявлены 2 фракции мезопор с размерами 3.8–9.8 нм (объем этой фракции пор – 23% от суммарного объема пор с размерами до 75 нм) и 9.8–20 нм (объем фракции 26%). После кислотной модификации, в образце ЦПС-Н<sup>+</sup> 33% от суммарного объема пор занимали микропоры размером 1.7–3.5 нм, а 34% – мезопоры с размерами 4–20 нм. Эти результаты получены при анализе распределений пор по размерам на основе расчетных алгоритмов теории функционала плотности для цилиндрической модели пор (метод NLDFIT [15, 16]) в программе NovaWin 11.04.

Для изучения влияния цеолитов на химическую устойчивость метсульфурон-метила в водных растворах были проведены исследования состава водной фазы суспензий цеолитов при их длительном контакте в статических условиях. Использовали ЦПС в кальциевой (ЦПС-исх) и кислотной (ЦПС-Н<sup>+</sup>) форме. Концентрацию метсульфурон-метила в водном растворе суспензий с цеолитом определяли методом ВЭЖХ, периодически отбирая пробы в течение 2–14 сут. Сравнение хроматограмм для раствора метсульфурон-метила и водной фазы из суспензии природного цеолита ЦПС (рис. 1) показало неизменность площади пика МСМ. Вместе с тем, на хроматограммах водных растворов, выделенных из суспензий кислотного цеолита ЦПС-Н<sup>+</sup>, хорошо видно значительное уменьшение площади пика основного вещества метсульфурон-метила и появление пиков продуктов его гидролиза (рис. 2).

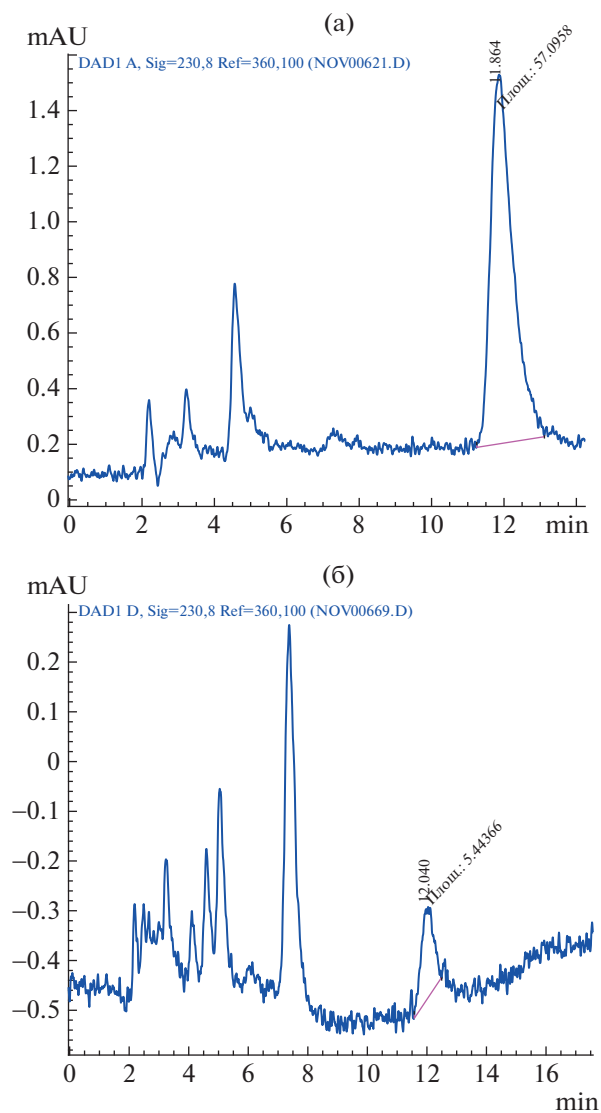
Таким образом, установлено, что только для водных суспензий с кислотномодифицированным цеолитом ЦПС-Н<sup>+</sup> было характерно резкое уменьшение концентрации метсульфурон-метила. Через 2 сут концентрация МСМ снижалась на 55%, через 4 сут – на 70%, а через 2 нед – на 93% (табл. 2). Основной причиной уменьшения содержания МСМ в водной суспензии с цеолитом, по-видимому, было каталитическое разрушение метсульфурон-метила, а не его сорбция на цеоли-



**Рис. 1.** Хроматограммы исходного водного раствора МСМ (22 мг/л) (а) и водной фазы суспензии ЦПС-исх, соотношение МСМ : цеолит = 0.11 мг/г (б). Время контакта цеолита с раствором МСМ – 4 ч в динамике (встряхивание в шейкере), 2 сут – в статическом состоянии.

те, т.к. даже для суспензий цеолита 10X с высокой удельной поверхностью пор (400–500 м<sup>2</sup>/г) изменение концентрации МСМ было незначительным. Выше было отмечено, что цеолит ЦПС-Н<sup>+</sup> содержит в структуре ионы водорода, способные катализировать процесс гидролиза метсульфурон-метила.

Для водных суспензий с природным цеолитом (ЦПС) количество МСМ в растворе не изменилось, либо изменилось незначительно, на 1–2%.



**Рис. 2.** Хроматограмма водной фазы суспензии цеолита в кислотной форме (ЦПС-Н<sup>+</sup>). Соотношение МСМ : цеолит = 1.1 мг/г. Время контакта цеолита с раствором МСМ – 4 ч в динамике (встряхивание в шейкере): (а) – 2 сут, (б) – 14 сут в статическом состоянии.

Таким образом, проведенное физико-химическое исследование свидетельствовало о том, что в присутствии кислотно-модифицированного цеолита (ЦПС-Н<sup>+</sup>) гербицид метсульфурон-метил медленно разлагался. Биологические эксперименты должны были продемонстрировать, какие эффекты возникают при внесении в почву цеолитов ЦПС-исх и ЦПС-Н<sup>+</sup> в присутствии в ней остатков метсульфурон-метила или в отсутствии таковых.

*Биологические испытания цеолитов при внесении в почву. В соответствии с традиционной мето-*

**Таблица 2.** Влияние цеолитов на массу растений рапса в присутствии гербицида и без него (без экспозиции перед посевом)

Марка цеолита	Цеолит, кг/га	Зингер, СП г/га	Масса, г						Средние	Снижение массы тест-растений, % к контролю
			повторности							
			1	2	3	4	5			
ЦПС-исх	100	–	12.9	14.2	12.5	15.3	–	13.7	17.5	
		0.4	13.0	14.2	12.6	13.3	–	13.3	19.9	
ЦПС-Н <sup>+</sup>	100	–	14.7	14.3	14.4	14.8	13.1	14.3	13.9	
		0.4	13.9	14.1	13.7	14.3	14.3	14.1	15.1	
Контроль (Зингер, СП)	–	0.4	11.4	10.5	13.5	10.1	11.4	11.4	31.3	
Контроль без цеолита и гербицида	–	–	17.3	16.6	16.6	14.5	17.9	16.6	0	
ЦПС-исх	100	–	14.7	15.2	14.9	17.0	–	15.5	21.3	
		0.4	14.0	15.6	14.7	16.0	–	15.1	23.4	
ЦПС-Н <sup>+</sup>	100	–	16.1	14.7	16.6	16.4	14.8	15.7	20.3	
		0.4	15.5	16.2	14.0	15.4	15.2	15.3	22.3	
Контроль (Зингер, СП)	–	0.4	14.3	12.5	14.7	12.0	14.7	13.6	31.0	
Контроль без цеолита и гербицида	–	–	18.2	23.7	21.0	17.1	18.7	19.7	0	

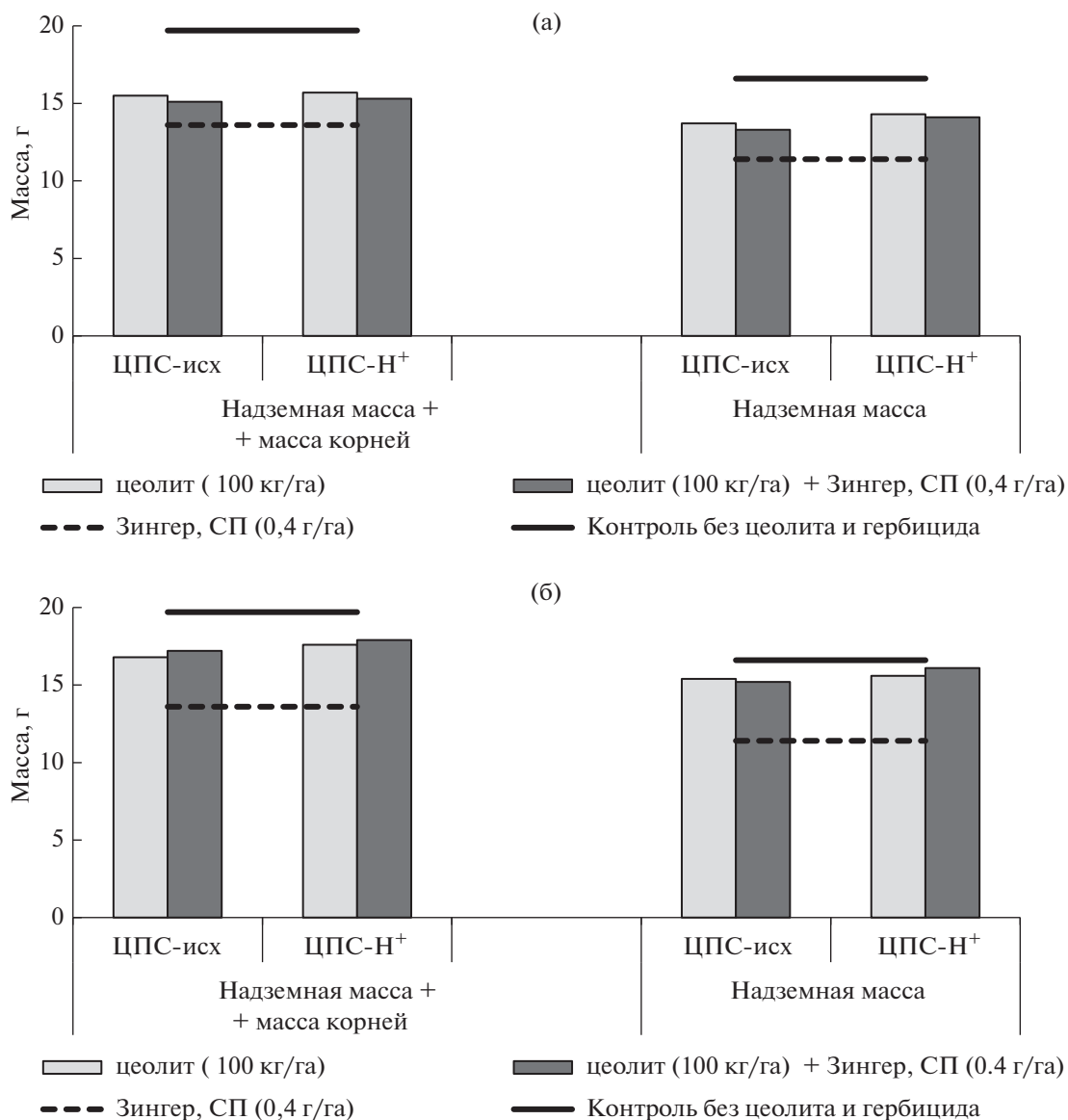
Примечание. Тест-растение – рапс, внесение в почву гербицида Зингер, СП – 29 июня 2020 г., внесение цеолита – 30 июня, посев рапса – 01 июля, учет – 04 августа. То же в табл. 3.

**Таблица 3.** Влияние цеолитов на массу растений рапса в присутствии гербицида и без него (после 3-недельной экспозиции перед посевом)

Марка цеолита	Цеолит, кг/га	Зингер, СП г/га	Масса, г						Средние	Снижение массы тест-растений, % к контролю
			повторности							
			1	2	3	4	5			
ЦПС-исх	100	–	18.2	13.1	14.9	15.3	–	15.4	7.2	
		0.4	15.3	14.0	16.9	16.3	13.7	15.2	8.4	
ЦПС-Н <sup>+</sup>	100	–	15.6	16.7	15.9	14.4	15.4	15.6	6.0	
		0.4	18.2	15.4	–	16.3	14.5	16.1	3.0	
Контроль (Зингер, СП)	–	0.4	11.4	10.5	13.5	10.1	11.4	11.4	31.3	
Контроль без цеолита и гербицида	–	–	17.3	16.6	16.6	14.5	17.9	16.6	0	
ЦПС-исх	100	–	19.7	14.0	15.9	17.4	–	16.8	14.7	
		0.4	16.8	17.1	18.5	17.8	15.7	17.2	12.7	
ЦПС-Н <sup>+</sup>	100	–	18.6	17.4	18.8	16.4	17.0	17.6	10.7	
		0.4	20.6	17.8	–	17.3	15.7	17.9	9.1	
Контроль (Зингер, СП)	–	0.4	14.3	12.5	14.7	12.0	14.7	13.6	31.0	
Контроль без цеолита и гербицида	–	–	18.2	23.7	21.0	17.1	18.7	19.7	0	

дикой дерново-подзолистую почву обрабатывали гербицидом Зингер, СП в дозе 0.4 г/га с помощью лабораторного опрыскивателя. Затем через 1 сут в обработанную гербицидом почву вносили цеолит. В первом случае через 1 сут и во втором случае через 3 нед после внесения цеолита почву распределяли в вазоны вместимостью 3 кг и проводили посев тест-растений рапса. Повторность опыта пятикратная.

Показано (табл. 2), что оба препарата (исходный цеолит ЦПС и его кислотная форма ЦПС-Н<sup>+</sup>) частично снимали фитотоксическое действие остатков гербицида в почве. При этом они обладали умеренной собственной фитотоксичностью; достоверная разница между воздействием образцов ЦПС-исх и ЦПС-Н<sup>+</sup> отсутствовала. К таким выводам приводило примерно одинаковое воз-



**Рис. 3.** Влияние цеолитов на массу растений рапса в присутствии гербицида и без него: (а) – без экспозиции перед посевом, (б) – после 3-недельной экспозиции перед посевом.

действие на растения цеолитов независимо от того, содержался в почве гербицид или нет. При этом угнетение растений было существенно меньше, чем в случае контрольного варианта с внесением гербицида. Эти эффекты прослежены как в случае контроля массы только надземных частей растения, так и для целого растения. Подобные сравнительные эксперименты проведены также после 3-недельной экспозиции образцов цеолитов ЦПС-исх и ЦПС-N<sup>+</sup> в почве перед посевом. Полученные при этом данные (табл. 3) находились в соответствии со сделанными выводами на основании анализа результатов, приведенных в табл. 2. Вместе с тем в случае экспозиции

препаратов перед посевом фитотоксичность цеолитов существенно снижалась. Полученные данные схематично представлены на рис. 3.

Таким образом, в качестве попытки интерпретации полученных результатов можно сделать некоторые предварительные предположения, касающиеся механизма действия цеолитов в почве. Существуют данные, указывающие на то, что цеолиты эффективно сорбируют гуминовые кислоты из воды [17]. Кроме того, авторы этой статьи в другой своей работе показали, что образующиеся при этом агрегаты цеолитов с гуминовыми кислотами способны извлекать из воды гербициды ряда фенолмочевины [18].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно предположить, что в данном случае в почве образуются агрегаты цеолитов с гуминовыми соединениями (Humic acid), которые сорбируют, а возможно и разлагают содержащийся в почве метсульфурон-метил. Эти предположения, безусловно, требуют экспериментальной проверки, которой будут посвящены последующие работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sangeetha C., Baskar P.* Zeolite and its potential uses in agriculture: A critical review // *Agricult. Rev.* 2016. V. 37. № 2. P. 101–108. <https://doi.org/10.18805/ar.v01of.9627>
2. *Rumesh K., Reddy D.D., Biswas A.K., Subbarao A.* Potential uses of zeolite in agriculture // *Adv. Agron.* 2012. V. 113. P. 215–236. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386473-4-00009-9>
3. *Salvestrini S., Sagliano P., Lovino P., Capasso S., Collella C.* Atrazine absorption by acid activated zeolitic rich tuff // *Appl. Clay Sci.* 2010. V. 49. № 3. P. 330–335. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.04.08>
4. *Jamil T.S., Gad-Allah T.A., Ibrahim H.S., Saleh T.S.* Adsorption and isothermal models of atrazine by zeolite prepared from Egyptian kaolin // *Solid States Sci.* 2011. V. 13. № 1. P. 1998–2003. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.014>
5. *Li Y., Zimmerman W.T., Gorman M.K., Reiser R.W., Fogel A.J., Haney P.E.* Aerobic soil metabolism of met-sulfuron-methyl // *Pest. Sci.* 1999. V. 55. P. 434–445.
6. *Haney A.K., Sabadie J.* Hydrolysis of sulfonylurea in soil and aqueous solution: a Review // *Agric. Food Chem.* 2002. V. 50. № 22. P. 6253–6265. <https://doi.org/10.107/s11356-014-2512-9>
7. *Grey T.L., McCullough P.E.* Sulfonylurea herbicides fate in soil: Dissipation, mobility, and other process // *Weed Technol.* 2012. V. 26. № 3. P. 579–581. DOI: <https://doi.org/10.1614/WT-D-11-00168.1>
8. *Chkanikov N.D., Spiridonov Yu.Ya., Khalikov S.S., Muzafarov A.M.* Antidotes to reduce phytotoxicity of Sulfonylurea herbicides // *INEOS OPEN.* 2019. V. 2. № 5. P. 145–152. <https://doi.org/10.3293/io1921r>
9. *Spiridonov Ju.Ja., Mukhin V.M., Karpachev V.V., Gorshkov V.I., Gorshkova E.K., Voropaeva N.L., Figovsky O.L.* Soil detoxication by the means of activated carbon in-breeding process // *Inter. Lett. Natur. Sci.* 2017. V. 62. P. 28–64. <https://doi.org/10.18052/scipress.com/ILNS.62.28>
10. *Gregg S.J., Sing K.S.* Adsorption, surface area and porosity. London: Acad. Press, 1982. 437 p.
11. *Qianqian Y., Huayang S., Houxiang S., Lei L., Xiaochun Z., Shenyong R., Qiaoxia G., Baojian S.* Highly mesoporous IM-5 zeolite prepared by alkaline treatment and its catalytic cracking performance // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2019. V. 273. № 1. P. 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.08.016>
12. *Thommes M., Skudas R., Unger K.K., Lubda D.* Textural characterization of native and *n*-alkyl-bonded silica monoliths by mercury intrusion/extrusion, inverse size exclusion chromatography and nitrogen adsorption // *J. Chromatography A.* 2008. V. 1191. № 1–2. P. 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.03.077>
13. *Pastukhov A.V.* Mesoporous polymer systems based on divinylbenzene copolymers modified with linear rubbers // *Europ. Polymer J.* 2020. V. 124. № 109480. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109480>
14. *Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M.* Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density. Springer, 2004. 347 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3>
15. *Landers J., Gor G.Yu., Neimark A.V.* Density functional theory methods for characterization of porous materials // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2013. V. 437. № 11. P. 3–32. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>
16. *Ravikovitch P.I., Vishnyakov A., Russo R., Neimark A.V.* Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N<sub>2</sub>, Ar, and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms // *Langmuir.* 2000. V. 16. № 5. P. 2311–2320. <https://doi.org/10.1021/la991011c>
17. *Capasso S., Coppola E., Lovino P., Selvestrini S., Collella C.* Sorption of humic acids on zeolitic tuffs // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2007. V. 105 № 3. P. 324–328. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.017>
18. *Capasso S., Coppola E., Lovino P., Selvestrini S., Collella C.* Uptake of phenylurea herbicides by humic acid-zeolitic tuff aggregate // *Stud. Surface Sci. Catalis.* 2007. V. 170. P. 2122–2127.

## Influence of Zeolites on the Development of Spring Rapeseed in the Presence of Metsulfuron-Methyl Residues in the Soil

**Yu. Ya. Spiridonov<sup>a, #</sup>, N. D. Chkanikov<sup>b</sup>, A.V. Pastukhov<sup>b</sup>, S. S. Khalikov<sup>b</sup>,  
M. M. Ilyin (ml.)<sup>b</sup>, and I. Yu. Spiridonova<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>All-Russian Research Institute of Phytopathology of the RAS  
ul. Institut, vlad. 5, Moscow region, r.p. Bolshye Vyazemy 143050, Russia

<sup>b</sup>A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS  
ul. Vavilova 28, Moscow 119991, Russia

<sup>#</sup>E-mail: spiridonov@vniif.ru

In line with the problem of reducing the phytotoxicity of herbicide residues-derivatives of sulfonylurea in the soil, the possibility of reducing their phytotoxic effect on crops with the help of zeolites was studied. For this purpose, before sowing spring rapeseed, natural zeolite (clinoptilolite)-CPS – st and its acid-modified derivative (CPS-H<sup>+</sup>) were introduced into the soil containing methsulfuron-methyl residues, which, as we have shown, is able to catalyze the decomposition of the herbicide in direct contact in the presence of water. The characteristics of the porous structure of the natural zeolite CPS-st and its acidic form CPS-H<sup>+</sup> were determined using the method of low-temperature nitrogen sorption. It is shown that the sorption of the herbicide on zeolites can not make a significant contribution to the detoxification process. Experiments conducted on vegetative plants of spring rapeseed showed that the initial zeolite CPS-st and its acidic form CPS-H<sup>+</sup> partially remove the phytotoxic effect of herbicide residues in the soil. At the same time, they have a moderate intrinsic phytotoxicity; There is no significant difference between the effects of the CPS-st and CPS-H<sup>+</sup> samples. The protective effect of zeolites increases significantly, and its own phytotoxicity decreases to insignificant values at a pre-sowing 3-week exposure of the soil with zeolites. It is suggested that aggregates of zeolites with humic compounds are formed in the soil, which sorb, and possibly decompose sulfonylureas. Subsequent works will be devoted to the study of this issue.

*Key words:* sulfonylureas, soils, phytotoxicity, zeolites, spring rapeseed.