

УДК 631.453:632.954:633.853.494“321”

## ЗАЩИТА ЯРОВОГО РАПСА ОТ ФИТОТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ОСТАТКОВ МЕТСУЛЬФУРОН-МЕТИЛА С ПОМОЩЬЮ ЦЕОЛИТОВ<sup>1</sup>

© 2022 г. **Ю. Я. Спиридонов<sup>1</sup>**, **Н. Д. Чкаников<sup>2,\*</sup>**, **А. В. Пастухов<sup>2</sup>**,  
**В. А. Абубикеров<sup>1</sup>**, **М. М. Ильин (мл.)<sup>2</sup>**, **И. Ю. Спиридонова<sup>1</sup>**

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

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

\*E-mail: nchkan@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 25.10.2021 г.

После доработки 15.12.2021 г.

Принята к публикации 15.01.2022 г.

Предложены методы защиты ярового рапса от остатков метсульфурон-метила в почве с использованием природного цеолита (клиноптилолита) и органо-минерального комплекса природного цеолита с гуминовыми веществами. Эксперименты, проведенные в контролируемых условиях лаборатории искусственного климата (ЛИК), продемонстрировали, что полная защита посевов, а также стимуляция развития растений может быть достигнута при внесении цеолита в загрязненную гербицидом почву с последующей его 6-недельной экспозицией перед посевом. Установлено, что внесение в почву перед посевом комплекса природного цеолита с гуматами в дозах 50 и 100 кг/га приводило не только к полной нейтрализации фитотоксического действия гербицида, которое составляло 32.7%, но и к стимуляции роста растений до 20% по сравнению с контрольными образцами, выросшими на незагрязненной гербицидом почве.

*Ключевые слова:* сульфонилмочевины, почвы, фитотоксичность, цеолиты, гуматы, детоксикация.

**DOI:** 10.31857/S0002188122040123

### ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей работе был предложен подход к детоксикации почв, загрязненных остатками гербицидов ряда сульфонилмочевин, основанный на предпосевном внесении в почву невысоких доз природного цеолита [1]. При этом показано, что 3-недельная экспозиция природного цеолита марки ЦПС в почве перед посевом позволяет существенно снизить фитотоксическое действие метсульфурон-метила. Было высказано предположение, что в процессе экспозиции постепенно образуются агрегаты с гуминовыми соединениями, которые способствуют детоксикации гербицидов. Исходя из этого, цель работы – исследование детоксикационных свойств цеолита при увеличении времени экспозиции цеолита в почве, а также комплексов цеолита ЦПС с гуматами и изучение их биологического эффекта.

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

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использован природный цеолит марки ЦПС (поставщик компания “Алсис”, Екатеринбург), содержащий клиноптилолит в сырье не менее 65–70%. Органо-минеральные комплексы цеолита с гуматами получали для проверки их способности детоксицировать остатки гербицидов сульфонилмочевинного ряда.

В соответствии с первой методикой получен органо-минеральный комплекс ЦПС-ГУМ-1 в результате обработки природного цеолита ЦПС в кальциевой форме раствором гумата натрия по методике, подобной способу модификации туфа, описанному в работе [2]. При этом для получения цеолита в кальциевой форме 120 г природного цеолита марки ЦПС помещали в коническую колбу вместе с 350 мл 2 М раствора хлорида кальция и перемешивали суспензию в течение 1 ч на горизонтальном шейкере. Затем суспензию выдерживали в течение 30 сут при комнатной температуре, периодически перемешивая содержание колбы. После этого жидкость сливали с осадка и добавляли к нему свежеприготовленный раствор

**Таблица 1.** Влияние цеолита на развитие тест-растений рапса в присутствии гербицида и без него

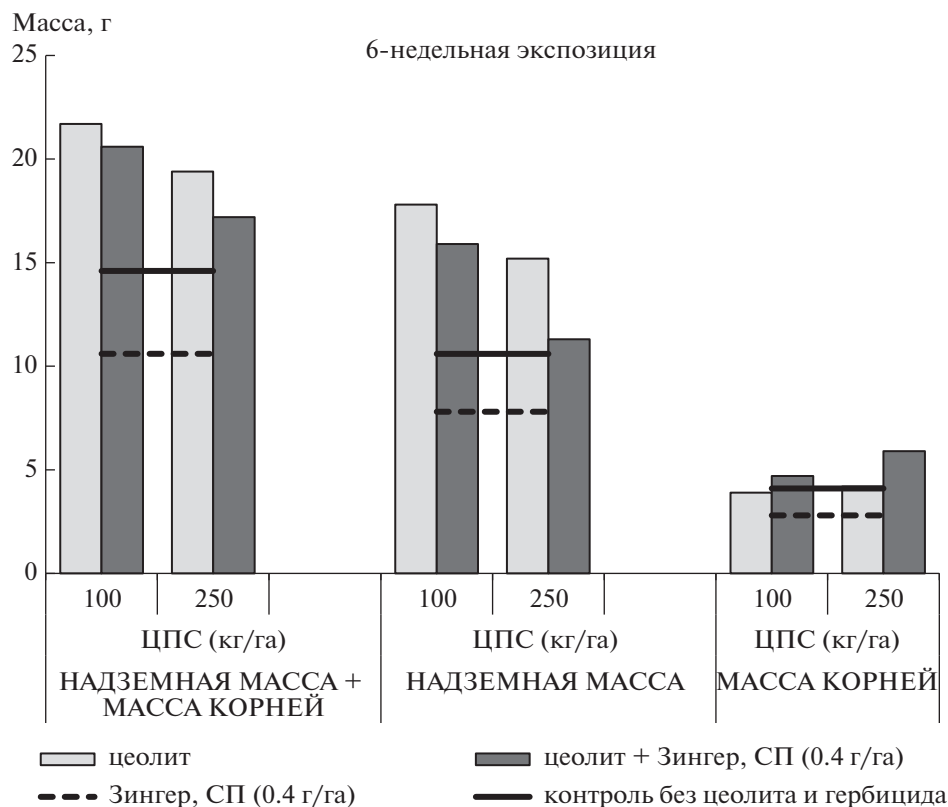
Вариант	Цеолит, кг/га	Гербицид, г/га	Масса, г						Изменение массы тест-растений, % к контролю
			повторности					средняя	
			1	2	3	4	5		
<b>Надземная масса</b>									
ЦПС	100	–	17.9	17.6	18.3	17.4	17.8	17.8	+67.9
ЦПС + Зингер, СП	100	0.4	15.9	16.9	16.2	16.1	14.4	15.9	+50.0
ЦПС	250	–	13.5	13.9	16.3	15.6	16.6	15.2	+43.4
ЦПС + Зингер, СП	250	0.4	11.7	10.5	11.5	11.3	11.6	11.3	+6.6
Зингер, СП	–	0.4	8.0	8.0	7.2	7.8	8.1	7.8	–26.4
Контроль (без цеолита и гербицида)	–	–	10.2	10.6	9.3	9.1	13.7	10.6	0.0
<i>HCP</i> <sub>05</sub>	1.4								
<b>Масса корней</b>									
ЦПС	100	–	3.7	4.1	4.1	3.9	3.7	3.9	–4.9
ЦПС + Зингер, СП	100	0.4	3.3	4.7	4.7	6.0	4.7	4.7	+14.6
ЦПС	250	–	4.2	5.6	3.5	4.2	3.4	4.2	+2.4
ЦПС + Зингер, СП	250	0.4	4.2	6.7	7.1	5.9	5.7	5.9	+43.9
Зингер, СП	–	0.4	2.6	2.8	3.3	2.1	3.3	2.8	–31.7
Контроль (без цеолита и гербицида)	–	–	4.1	3.9	4.7	3.8	3.8	4.1	0.0
<i>HCP</i> <sub>05</sub>	0.9								
<b>Надземная масса + масса корней</b>									
ЦПС	100	–	21.6	21.7	22.4	21.3	21.5	21.7	+48.6
ЦПС + Зингер, СП	100	0.4	19.2	21.6	20.9	22.1	19.1	20.6	+41.1
ЦПС	250	–	17.7	19.5	19.8	19.8	20.0	19.4	+32.9
ЦПС + Зингер, СП	250	0.4	15.9	17.2	18.6	17.2	17.3	17.2	+17.8
Зингер, СП	–	0.4	10.6	10.8	10.5	9.9	11.4	10.6	–27.4
Контроль (без цеолита и гербицида)	–	–	14.3	14.5	14.0	12.9	17.5	14.6	0.0
<i>HCP</i> <sub>05</sub>	1.4								

Примечание. Тест-растение – рапс, внесение в почву гербицида – 13 октября 2020 г., внесение в почву цеолита – 14 октября, посев рапса – 25 ноября, учет – 21 декабря.

хлорида кальция (350 мл воды, 150 г CaCl<sub>2</sub>). Перемешивали на шейкере в течение 1 ч. Процесс перемешивания повторяли, выдерживая суспензию в течение 3-х сут. После этого сливали жидкость и 3-й раз вводили свежеприготовленный раствор хлорида кальция. На следующий день жидкость сливали и промывали осадок водой – 4 раза по 500 мл. Полученный цеолит в кальциевой форме (ЦПС-Са-1) отделяли от воды на металлической сетке и подсушивали при 38–40°C в течение 3-х сут.

В 1 л деионизированной воды растворяли 1.2 г трис-(гидроксиметил)аминометана (ТРИС), 0.09

г этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), 0.44 мл уксусной кислоты. В 500 мл этого раствора растворяли 2 г гумата натрия (“Acros Organics”, Humic acid, sodium salt, 45–70%, technical, CAS 68131-04-4), обрабатывая смесь ультразвуком в течение 30 мин и при перемешивании в течение 10 мин. На следующий день в раствор вводили 30 г ЦПС-Са-1. Смесь периодически перемешивали, выдерживая в течение 23 сут. Раствор отделяли от зерен цеолита на металлической сетке. Цеолит промывали на сетке небольшим количеством воды (300 мл) и сушили при



**Рис. 1.** Диаграмма влияния цеолита на массу растений рапса в присутствии гербицида и без него (после 6-недельной экспозиции перед посевом).

50°C в течение 1 сут. Получали 30 г комплекса ЦПС-ГУМ-1.

Другой образец цеолита (ЦПС-ГУМ-2) получен обработкой природного цеолита ЦПС раствором гумата натрия по методике, подобной способу модификации монтмориллонита, описанному в работе [3]. В двух конических колбах растворяли по 8.5 г нитрата натрия в 1 л деионизированной воды и в растворы вводили по 0.25 г гумата натрия (“Acros Organics”, содержание гуминовой кислоты 45–70%). На следующий день в растворы вводили по 10 г природного цеолита ЦПС, предварительно промытого водой на сетке от мелких частиц. Смесь выдерживали 3 сут, pH растворов 7.6. Удаляли из каждой колбы по 700 мл раствора и перемешивали в течение 6 ч. На следующий день отделяли растворы от зерен цеолита (порции цеолита не сушили), объединяли с оставшимся раствором гумата натрия и, постепенно добавляя микродозами азотную кислоту (всего 0.07 мл), доводили pH раствора до 6.4. Отбирали по 400 мл этого раствора и переносили в колбы с порциями цеолита. Суспензии перемешивали 18 ч, а затем порции цеолита отделяли от раствора, споласкивали водой порциями по 50 мл

и сушили при 50°C в течение 1 сут. Получали 20 г комплекса цеолит–гумат (ЦПС-ГУМ-2).

Биологические испытания проводили на растениях ярового рапса сорта Ратник в условиях лаборатории искусственного климата (ЛИК) фирмы “Фетч” (ФРГ) во Всероссийском научно-исследовательском институте фитопатологии (ВНИИФ). В качестве источника метсульфурон-метила использовали коммерческий гербицид Зингер, СП (Щелково Агрохим), который содержит 600 мг метсульфурон-метила/г д.в. Выращивание тест-растений осуществляли в контролируемых условиях ЛИК: влажность воздуха в камере 70%, длительность 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 каждого вегетационного сосуда водопроводной обессоленной водой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изученная нами ранее [1] способность природного цеолита ЦПС частично снимать фитотоксическое действие метсульфурон-метила на

Таблица 2. Сравнительный уровень токсичности препаратов для тест-растений рапса

Марка цеолита	Цеолит, кг/га	Зингер, СП г/га	Масса, г					средняя	Изменение надземной массы тест-растений, % к контролю
			повторности						
			1	2	3	4	5		
ЦПС	50	–	4.0	5.6	3.8	3.7	4.8	4.4	–10.2
		0.4	5.8	4.9	4.7	4.5	4.6	4.9	0.0
	100	–	4.5	4.3	3.9	4.3	4.3	4.3	–12.2
		0.4	5.4	4.3	4.4	2.5	4.7	4.3	–12.2
ЦПС-ГУМ-1	50	–	3.6	3.5	3.6	5.3	3.0	3.8	–22.4
		0.4	2.2	4.5	2.2	4.2	4.1	3.4	–30.6
	100	–	3.1	4.0	4.3	4.5	3.7	3.9	–20.4
		0.4	6.4	5.2	3.6	3.9	3.6	4.5	–8.2
ЦПС-ГУМ-2	50	–	5.1	6.3	4.4	5.4	4.7	5.2	+6.1
		0.4	6.2	6.4	6.2	5.7	3.9	5.7	+16.3
	100	–	5.7	5.8	5.7	5.9	5.4	5.7	+16.3
		0.4	5.0	6.0	4.9	5.9	7.6	5.9	+20.4
Контроль (Зингер, СП)	–	0.4	2.7	3.3	4.3	3.7	2.3	3.3	–32.7
Контроль без цеолита и гербицида	–	–	4.9	4.1	4.5	5.8	5.2	4.9	0.0
<i>HCP</i> <sub>05</sub>	1.1								

Примечание. Тест-растение – рапс, внесение в почву гербицида – 9 июня 2021 г., внесение в почву цеолита – 11 июня, посев рапса – 11 июня, учет – 9 июля.

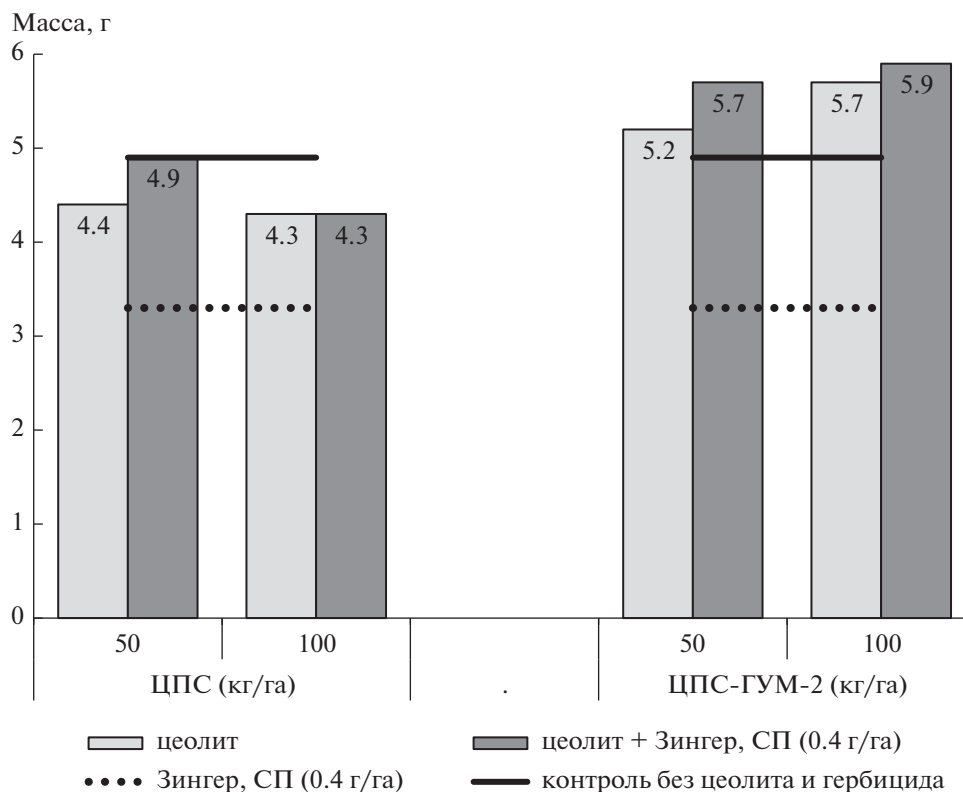
растения ярового рапса при внесении ЦПС в загрязненную почву за 3 нед до посева стимулировала наш интерес к увеличению времени его экспозиции перед посевом. В настоящей работе увеличили экспозицию ЦПС до 6 нед. При этом в соответствии с традиционной методикой дерново-подзолистую почву обрабатывали гербицидом Зингер, СП в дозе 0.4 г/га с помощью лабораторного опрыскивателя. Затем через 1 сут в обработанную гербицидом почву вносили цеолит. Через 6 нед после внесения цеолита почву распределяли в вазоны емкостью 3 кг и проводили посев тест-растений рапса. Повторность опыта пятикратная. Через 26 сут надземную массу и массу корней тест-растений взвешивали. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Показано, что 6-недельная предпосевная экспозиция почвы с цеолитом приводила не только к полной нейтрализации фитотоксического действия гербицида, которое составляло 26.4% (надземная часть растений) и 31.7% (масса корней) угнетения, но и к мощной стимуляции роста растений рапса по сравнению с контролем (без гербицида и цеолита), выраженная в увеличении массы их надземной части от 6.6 (доза цеолита

250 кг/га) до 50.0% (доза цеолита 100 кг/га) и массы корней от 14.6 (доза цеолита 100 кг/га) до 43.9% (доза цеолита 250 кг/га).

Для наглядности на рис. 1 представлена диаграмма влияния цеолита в почве на массу растений рапса в присутствии гербицида и без него. Диаграмма показала, что 6-недельная экспозиция почвы с цеолитом в дозах 100 и 250 кг/га позволила полностью преодолеть угнетающее действие гербицида на надземную часть и корневую систему растений. При этом более эффективной была доза цеолита 100 кг/га, при которой происходило увеличение массы надземной части растений примерно в 2 раза. Более того, в случае растений, которые были выращены на чистой (не загрязненной гербицидами) почве, предпосевная экспозиция почвы с цеолитом приводила к увеличению надземной части растений на 67.9% (доза 100 кг/га) и на 43.4% (доза 250 кг/га), т.е. отмечено мощное ростстимулирующее действие.

Таким образом, 6-недельная предпосевная экспозиция цеолита перед посевом была эффективным способом нейтрализации токсического действия остатков широко применяемых гербицидов сульфонилмочевинного ряда в почвах, ко-



**Рис. 2.** Диаграмма влияния препаратов ЦПС-ГУМ-2 и ЦПС на массу растений рапса в присутствии гербицида и без него.

торая сочеталась со значительной стимуляцией роста и развития культурных растений. Эффективное использование цеолитов в чрезвычайно низких дозах (100 кг/га) создает реальную перспективу применения представленного метода детоксикации почв в сельском хозяйстве.

Оценку способности полученных агрегатов цеолита с гуминовой кислотой ЦПС-ГУМ-1 и ЦПС-ГУМ-2 детоксицировать остатки сульфонилмочевин в почве в сравнении с исходным цеолитом ЦПС осуществляли на яровом рапсе в лаборатории искусственного климата (ЛИК). Дерново-подзолистую почву обрабатывали с помощью лабораторного опрыскивателя гербицидом Зингер, СП (содержит в качестве действующего вещества 60% метсульфурон-метила) в дозе 0.4 г/га. Затем через одни сутки в обработанную гербицидом почву вносили комплексные соединения ЦПС-ГУМ-1, ЦПС-ГУМ-2 в дозах 50 или 100 кг/га, или исходный цеолит в тех же дозах. В качестве контроля использовали чистую почву или почву с внесенным в нее гербицидом (табл. 2). Почву распределяли в вазоны вместимостью 600 г и проводили посев тест-растений рапса. Повторность опыта пятикратная.

Учет проводили взвешиванием надземной части тест-растений через 28 сут после посева. Оказалось, что образец ЦПС-ГУМ-2 существенно превосходил по своей детоксицирующей активности образец ЦПС-ГУМ-1. Показано, что внесение в почву перед посевом органо-минерального комплекса ЦПС-ГУМ-2 в дозах 50 и 100 кг/га приводило не только к полной нейтрализации фитотоксического действия гербицида, которое составило 32.7%, но и к стимуляции роста растений (до 20% по массе по сравнению с безгербицидным контролем). Исходный цеолит ЦПС способен несколько снижать фитотоксическое действие гербицида, при этом обладая некоторой собственной фитотоксичностью. Суммарный эффект внесения ЦПС перед посевом в загрязненную гербицидом почву значительно уступал эффекту комплекса ЦПС-ГУМ-2.

Для наглядности на рис. 2 представлена диаграмма влияния цеолита в почве на массу растений рапса в присутствии гербицида и без него. Представленная диаграмма показала мощный эффект ЦПС-ГУМ-2 и его преимущество перед исходным цеолитом ЦПС. Низкие эффективные дозы органо-минерального комплекса ЦПС-ГУМ-2 создают реальные перспективы его практическо-

го применения. Существенным преимуществом ЦПС-ГУМ-2 перед другими препаратами, например, активированным углем, является то, что в его состав входят только естественные компоненты почвы. Это обеспечивает абсолютную экологическую безопасность его применения, а также дешевизну и неограниченность сырьевой базы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен эффективный метод защиты ярового рапса от остатков метсульфурон-метила в почве с использованием природного цеолита марки ЦПС и органо-минерального комплекса на основе природного цеолита и гуминовых соединений. Дальнейшие исследования должны расширить границы применения этих методов и создать убедительную картину физико-химических процессов, лежащих в основе обнаруженных защитных эффектов. Данные, полученные в этой

работе, как минимум, не противоречат первоначально высказанному предположению о ведущей роли образования комплексов цеолитов с гуминовыми веществами, т.е. процессов, лежащих в основе почвообразования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спиридонов Ю.Я., Чкаников Н.Д., Пастухов А.В., Ильин М.М. (мл.). Влияние цеолитов на развитие ярового рапса в присутствии остатков метсульфурон-метила // *Агрохимия*. 2021. № 10. С. 81–88.
2. Capasso S., Coppola E., Iovino P., Salvestrini S., Colella C. Uptake of phenylurea herbicides by humic acid-zeolitic tuff aggregate // *The 40 Anniversary of International Zeolite Conference*. Elsevier B.V. 2007. P. 2122–2127.
3. Каримова В.Т., Дмитриева Е.Д., Сюдюкова К.В. Сорбция гуминовых веществ черноольхового низинного торфа на монтмориллонитсодержащих глинах // *Агрохимия*. 2020. № 1. С. 9–17.

## Protection of Spring Rapeseed from the Phytotoxic Effect of Metsulfuron-Methyl Residues Using Zeolites

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

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

<sup>b</sup>A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS  
ul. Vavilova 18, Moscow 119991, Russia

<sup>#</sup>E-mail: nchkan@ineos.ac.ru

Methods of protection of spring rapeseed from metsulfuron-methyl residues in the soil using natural zeolite (clinoptilolite) and organo-mineral complex of natural zeolite with humic substances are proposed. Experiments conducted under controlled conditions of the Artificial Climate Laboratory (ACL) have demonstrated that complete protection of crops, as well as stimulation of plant development can be achieved by introducing zeolite into herbicide-contaminated soil followed by its 6-week exposure before sowing. It was found that the introduction of a complex of natural zeolite with humates in doses of 50 and 100 kg/ha into the soil before sowing led not only to the complete neutralization of the phytotoxic effect of the herbicide, which was 32.7%, but also to the stimulation of plant growth up to 20% compared with control samples grown on soil uncontaminated with herbicide.

*Key words:* sulfonylureas, soils, phytotoxicity, zeolites, humates, detoxification.