

ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ  
И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 631.87.574

ОЦЕНКА ФИТОСТИМУЛИРУЮЩЕГО ПОТЕНЦИАЛА НОВОГО  
АГРОПРЕПАРАТА СОСТАВА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЙ  
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ШЛАМ–ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ  
НА ПРИМЕРЕ ПШЕНИЦЫ

© 2023 г. Д. Г. Чурилов<sup>1</sup>, С. Д. Полищук<sup>1,\*</sup>, А. В. Шемякин<sup>1</sup>, Г. И. Чурилов<sup>2</sup>, В. В. Чурилова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Рязанский государственный агротехнологический университет, Рязань, Россия

<sup>2</sup>Рязанский государственный медицинский университет, Рязань, Россия

\*E-mail: svpolishuk@mail.ru

Поступила в редакцию 07.12.2022 г.

После доработки 06.02.2023 г.

Принята к публикации 18.02.2023 г.

Предложен подход к решению двух актуальных задач – экологически безопасной конверсии металлосодержащих шламов и создания на их основе эффективных и дешевых сельскохозяйственных удобрений. Высокодисперсное состояние шлама делает его биологически активным, а применение в виде комплекса: дисперсный металлургический шлам (Ш) плюс природный компонент гуминовые кислоты (ГК) – биосовместимым с растениями и более безопасным. Определены оптимальные концентрационные соотношения ГК:Ш (1:5) в комплексе при использовании его в качестве стимулятора роста и развития растений. Использован комплекс аналитических методов: оптической и растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии. Усиление активности ферментов каталазы и пероксидазы и, как следствие, увеличение ростовых показателей пшеницы способствовали повышению урожайности при воздействии комплекса на 20%.

DOI: 10.56304/S1992722323030032

## ВВЕДЕНИЕ

Для развития растений и животных необходимы определенные условия их жизнедеятельности, основным показателем которых является химический состав почвы и пищи. При изменении условий, например при исключении из питательной среды некоего элемента или введении дополнительного, живые системы реагируют и через некоторое время посылают ответный сигнал, интенсивность которого зависит от количества введенного или отсутствующего компонента. В качестве тест-объекта для получения сигнала воздействия определенного компонента применяются и высшие растения, и различные органы и системы теплокровных. В ответный сигнал входят такие показатели, как изменение интенсивности роста и развития, накопление биологически активных веществ, скорость метаморфоза, активность ферментов и фитогормонов. Величина ответного сигнала зависит от времени действия дополнительного компонента на живые организмы, температуры и рН среды и, что важно, от уровня организации самого биологического объекта. Информацию о воздействии можно получить, используя биохими-

ческие методы, различающиеся высокой чувствительностью и избирательностью.

В работе рассмотрена возможность создания экологически безопасной технологии переработки высокодисперсных металлургических шламов для повышения урожайности и качества сельскохозяйственной продукции. Отметим, что экологическая безопасность шламовых отходов зависит от содержания в них тяжелых металлов.

В работах российских и зарубежных ученых имеется описание положительного воздействия высокодисперсных металлов и их соединений [1–6]. Такие отходы могут использоваться в разных отраслях народного хозяйства, в настоящее время имеется спрос в растениеводстве, так как большинство отходов многокомпонентны по набору элементов и имеют органическую природу, что повышает их сродство с почвой [7–10]. Часть отходов не может использоваться напрямую как удобрения, но при определенных технологических способах может быть использована как основа, субстрат для создания грунтов или насыпного слоя при рекультивации выработанных карьеров или как элементы биоконверсии [11] при создании новых форм микроудобрений.

При воздействии высокодисперсных металлов происходит стимуляция процессов адаптации живых организмов к внешним условиям, повышаются урожайность и качество сельскохозяйственной продукции растениеводства [12–17]. Научно доказано, что металлы в наносостоянии, окисляясь в почве, способствуют подавлению патогенных микроорганизмов, благоприятно влияют на рост и развитие растений как химические микроэлементы, обладают пролонгированным действием, т.е. нормированным высвобождением питательных элементов [18–20]. Микроэлементы выполняют различные физиологические и биологические функции, являются составляющей биологически активных соединений, их поступление необходимо для питания растений в любой форме. Они входят в состав белков, витаминов, ферментов и играют важную роль в стимуляции роста и развития растений. Однако положительные эффекты биоминеральных накоплений для стимулирования роста и развития растений недостаточно исследованы и практически нет объяснения воздействия высокодисперсных частиц на клеточные ткани растений, кроме того, наличие тяжелых металлов является одним из критериев экологической безопасности отходов шламов [21–25]. Можно предположить, что усиление биологической активности высокодисперсного шлама и увеличение экологической безопасности возможны при создании комплекса: дисперсный металлургический шлак плюс гуминовые кислоты как природный компонент (Ш + ГК).

Структура гуминового вещества – это неустойчивые отрицательные частицы, которые обратимо диссоциируют, создавая кислую среду. Гуминовые кислоты способны образовывать водорастворимые комплексы с ионами металлов и минералами [26–29], поэтому их можно рассматривать как детоксиканты природного происхождения. Они могут использоваться в рекультивации почв и в водных средах. Важно и то, что ГК обладают выраженными восстановительными свойствами, что характерно для металлов.

Таким образом, совместное действие КГ и металлургического шлама на живые клетки может способствовать высвобождению энергии, которая идет, с одной стороны, на компенсацию неблагоприятных воздействий внешней среды, с другой стороны, эта дополнительная энергия может быть затрачена клеткой на рост и развитие самого организма.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В лабораторных условиях изучали влияние структур металлургического шлама, кристаллических ГК, композита Ш + ГК на такие показатели, как прорастание семян, удлинение корня, активность ферментов, на семенах пшеницы (сорт

Рима мягкая яровая из Реестра Госсорткомиссии РФ допущенных в 2017 г.).

Исследования проводили в Центре наноматериалов и нанотехнологий для агропромышленного комплекса РФ при ФГБОУ ВО РГАУ и на кафедре общей химии РязГМУ.

Семена закладывали в чашки Петри, предварительно простерилизованные в сушильном шкафу в течение часа при температуре 130°C. В одной чашке размещали одну пробу семян в количестве 50 шт. Повторность четырехкратная. После замачивания семян в исследуемых растворах проращивание проводили в термостате в течение 10 сут при температуре +22°C в темноте. Всхожесть и энергию прорастания определяли по ГОСТ 12038-84 и “Определение воздействия наноматериалов на растительные объекты пищевого и кормового назначения по витальным и морфофизиологическим показателям”. Морфофизиологические показатели определяли отдельно у подземных и надземных частей проростков [30].

Для спектрофотометрического изучения активности антиоксидантных ферментов использовали стандартные методики, основанные на измерении скорости ферментативной реакции. Контроль реакции осуществляли по изменению поглощения субстрата при характеристической длине волны на спектрофотометре СФ-2000. При этом применяли центрифугу лабораторную Elmi CM-6, весы электронные лабораторные серии RV 214 OHAUS, pH-метр 211.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с помощью программ Statistica 12.0 и Microsoft Office Excel 2013. Морфологические параметры использовали не менее чем для 25 наблюдений.

Гуминовые кислоты – высокомолекулярные гетерогенные природные соединения, являющиеся одним из основных компонентов почвы и многих водных объектов. На свойства ГК влияет их молекулярная организация. Форма и размер молекул ГК зависят от концентрации препарата, ионной силы и pH раствора для выделения. В работе использовали ГК из торфа (препарат фирмы Экорост, Гуми Мi) в виде аморфно-кристаллического порошка темно-коричневого цвета, выделенные экстракцией 0.1 М гидроксидом натрия в соотношении 1:30 (*m:v*).

Исследование проб выполняли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) (Supra 35 UP, Zeiss, Германия; ускоряющее напряжение 100 В–30 кВ, максимальное увеличение 600 000, разрешение <1 нм, разрешение EDX-детектора 129 эВ на линии  $K_{\alpha}$  (Mn), скорость счета до 1 имп./с) в условиях вакуума ( $10^{-3}$  Па).

На микрофотографиях обнаружены частицы ГК более 20 мкм в диаметре (рис. 1). Минимальный диаметр частиц составил 9 нм, их форма

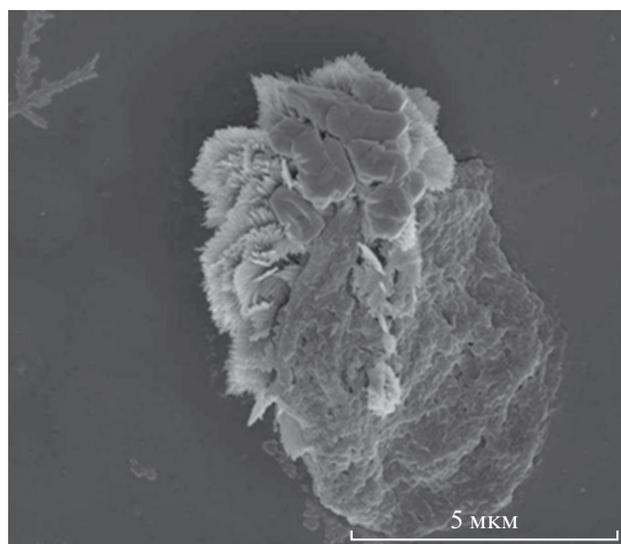


Рис. 1. Микрофотография глобулы ГК.

близка к сферической, что согласуется с результатами [31–35]. Эти глобулы, в свою очередь, образуют более крупные агрегаты размерами от 50 нм (рис. 2).

#### *Характеристика и получение высокодисперсного металлургического шлама*

Шлам представляет собой отходы газоочистки доменного цеха металлургического производства ПАО “Северсталь”. В его состав входят такие биологически активные элементы, как Са (3.4%), Сг (1.0), Fe (85.6%), Zn (8.3%), Cu (0.5%), кроме того, имеются макроэлементы (кислород, водород, углерод и азот).

Исследование фазового состава проводили методом рентгенофазового анализа [35, 36] на дифрактометре Дифрей 401 (ЗАО “Научные приборы”, г. Санкт-Петербург). Источник рентгеновского излучения трубка с хромовым ( $\text{CrK}_\alpha$ ) анодом; рабочий ток – 4 мА, напряжение – 25 кВ.

Морфологию частиц шлама определяли с помощью СЭМ HITACHI TM-1000 (Япония). Разрешение не менее 50 нм, глубина резкости не менее 0.5 мм. Возможность работать в низком вакууме (270 Па). Максимальный размер образца не менее 50 мм, максимальная высота образца не менее 20 мм. Ускоряющее напряжение 15 кВ. Морфология агрегатов частиц исследуемого шлама представлена на рис. 3.

Образцы металлургического шлама промывали, отфильтровывали на вакуумном фильтре, сушили в течение трех суток. Сухой шлам гомогенизировали в механической ступке (Fritsch Pulverisette 2). Влажность образца не превышала 0.8%. Шлам не содержал крупных включений и представлял собой порошок черного или серого цвета (рис. 4).

Суспензии шлама готовили на основе дистиллированной воды. Навески взвешивали при помощи аналитических весов ViBRA HT (Shinko Denshi, Japan (точность  $\pm 0.0001$  г) и помещали в колбу с водой объемом 1 л при перемешивании в течение 10 с. Диспергировали при помощи ультразвука в течение 7 мин, мощность – 300 Вт, частота – 23.740 кГц. Рабочие концентрации шлама 50, 100, 200, 400 г/л, для сравнения 600 г/л. Размер частиц не превышал 10 мкм.

При получении композитов 0.02 г высушенных ГК и 1 г сухого шлама (соотношение Ш и ГК 50:1) диспергировали в ультразвуковой ванне ПСБ 5735-05 М 10 мин. Данное соотношение оп-

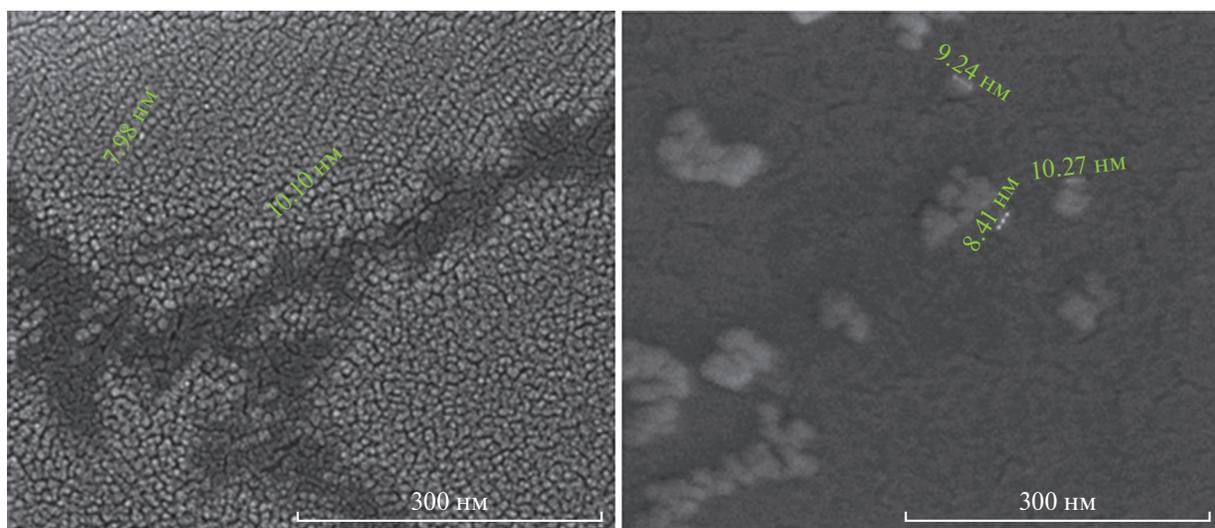


Рис. 2. Микрофотография сферических частиц, минимальный диаметр 9 нм.

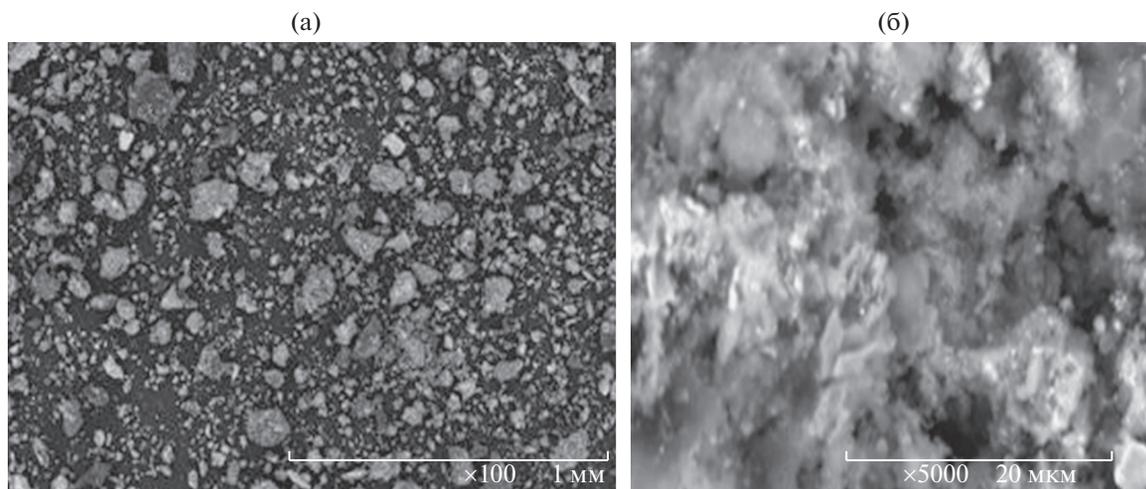


Рис. 3. СЭМ-изображение образца шлама: а – увеличение  $\times 100$ , б –  $\times 5000$ .

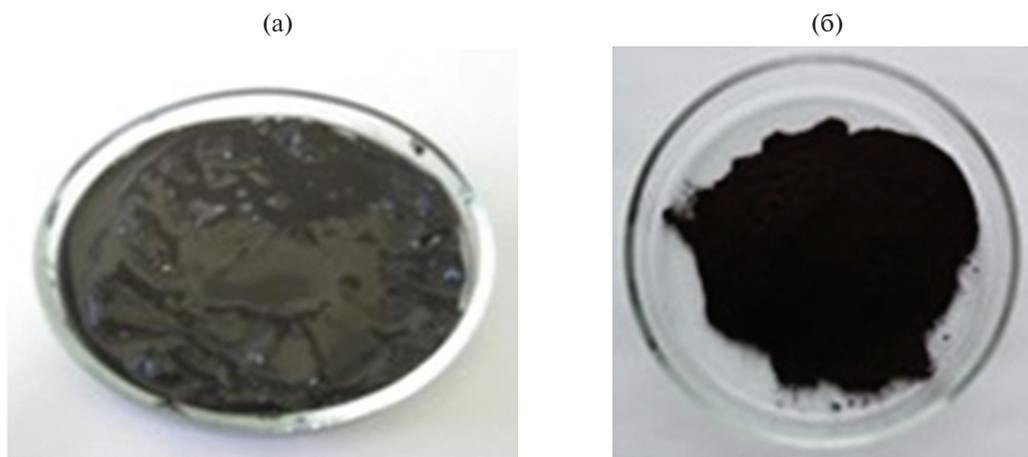


Рис. 4. Metallurgical slag (а), metallurgical slag после высушивания и измельчения (б).

тимально и выбрано экспериментально для получения гомогенных систем. После обработки, осаждения и сушки выделили 0.5 г порошка (Ш + ГК). Анализ микрофотографий образцов с использованием СЭМ (Supra 35 UP, Zeiss, Германия) показал, что в структуре шлама присутствуют частицы неправильной формы, размер которых варьируется в широких пределах от 50 до 300 нм (рис. 5).

Таким образом, композит Ш + ГК с учетом его полимерной природы можно рассматривать как объемный макромолекулярный ассоциат “дендритоподобной” структуры. При этом возможно появление новых активных центров за счет взаимодействия частиц шлама с функциональными группами ГК.

Количество сорбированной ГК определяли спектрофотометрическим методом. По данным сорбции провели расчеты, позволяющие судить о

степени заполнения поверхности высокодисперсного шлама частицами ГК. При концентрациях исходных растворов ГК (0.02 г) и Ш (1 г) возможно образование полимолекулярного слоя из молекул ГК на поверхности высокодисперсных частиц шлама [37]. Точную структуру композита не определили, но все указывает на возможность образования связей – активные группы ГК и металлы шлама.

Полевые эксперименты проводили на агротехнологической станции РГАТУ (п. Стенькино, Рязанская область), почва – светло-серая лесная. Агротехника соответствовала областным рекомендациям. Опыт мелко деляночный, однофакторный. Посевная площадь делянки составляла 84 м<sup>2</sup>, уборочная – 64 м<sup>2</sup>. Сеялка СЗ-5,4. Повторность трехкратная. Норма высева семян соответствовала средней рекомендованной – 200 кг на 1 га.

Растворы шлама, гуминовых кислот и композитов Ш + ГК перед посевом вносили в почву, используя опрыскиватель прицепного типа ОП-24 с колесно-опорной штангой и емкостью 200, 250 л (по ТУ-4734-002-46558598-2003), предназначенный для внесения жидких комплексных удобрений.

В течение вегетации определяли следующие показатели:

– фенологические наблюдения за ростом и развитием растений проводили по всем вариантам опыта. За начало фазы принимали день, когда в данную фазу вступило не менее 10–15% растений, за полное наступление фазы – не менее 75%;

– через 7 дн после посева определяли полевую всхожесть;

– учет густоты стояния растений проводили в фазу четырех–пяти листьев и перед уборкой урожая;

– замеры роста и массы растений контрольного и опытных вариантов, забор вегетативных и репродуктивных частей растений, а также корневой системы для биохимических исследований проводили по всем фазам вегетации растительных объектов;

– урожайность зерна определяли путем сбора и обмолота колосков с последующим пересчетом на кондиционную влажность и 100%-ную чистоту;

– дисперсионный анализ экспериментальных данных был проведен по методу Б.А. Доспехова [38].

#### Схема проведения исследований

Исследование включало в себя следующие варианты:

– контроль – без добавления изучаемых компонентов;

– растворы шлама с концентрацией вещества 1, 2, 4 т/га и растворы ГК (из расчета 50:1): 20.0, 40.0, 80.0 кг;

– растворы композитов Ш + ГК из расчета на гектар 1 т + 0.02 т/га, 2 т + 0.04 т/га, 4 т + 0.08 т/га, что в пересчете на площадь делянки 0.0084 га составило 8.6, 17.1, 34.3 кг.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты анализа химического состава образца шлама приведены в табл. 1.

Исследуемый образец металлургического шлама характеризуется содержанием общего железа 38.4 мас. %. При этом наибольшей концентрацией из тяжелых металлов представлен цинк – 8.3 мас. %.

Активное воздействие металлургического шлама на морфометрические показатели изучали в опытах с семенами яровой пшеницы. С увели-

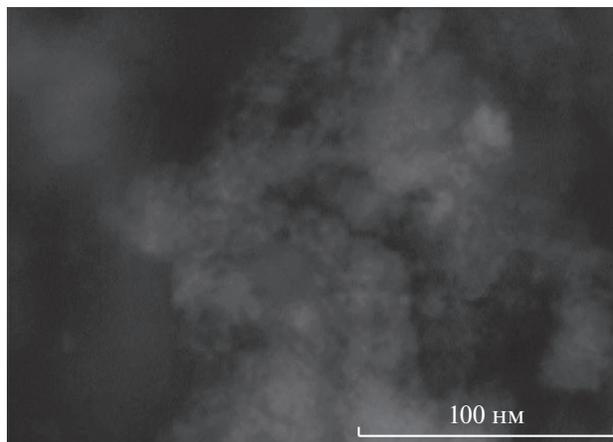
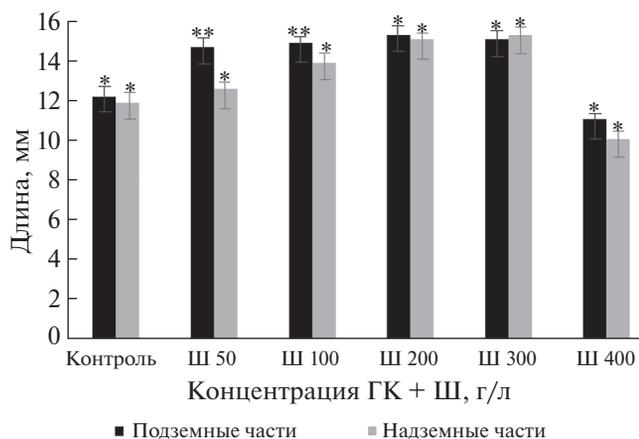


Рис. 5. СЭМ-изображение аморфно-кристаллических композитов, содержащих наночастицы шлама и ГК, увеличение  $\times 200$ .

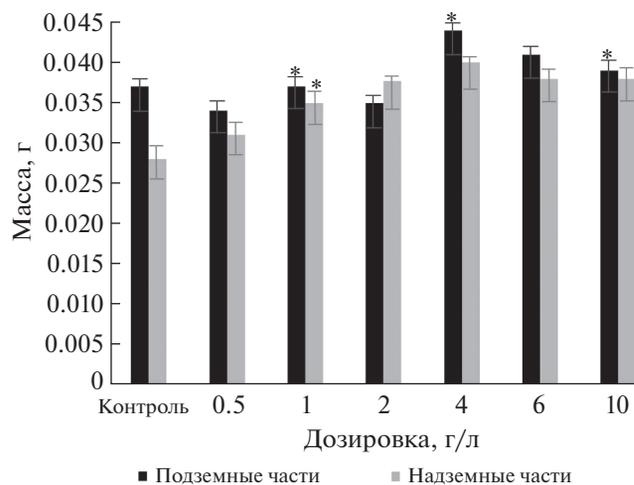
чением концентрации шлама прорастание семян и рост проростков увеличивались. При концентрации шлама 200 г/л наблюдалось максимальное увеличение роста надземных и подземных органов проростков на 25.6 и 27.1% соответственно по сравнению с контролем (рис. 6). При дозе 400 г/л показатели практически не изменились, а при

Таблица 1. Химический состав образца металлургического шлама

Определяемый компонент	Результат измерения, %	Установленная неопределенность, %
Железо металлическое	<1	
Железо общее	38.4	$\pm 9.1$
Марганец	0.086	$\pm 0.029$
Медь	<0.025	
Никель	<0.05	
Оксид алюминия	1.38	$\pm 0.39$
Оксид железа(II)	3.44	$\pm 0.17$
Оксид кальция	4.08	$\pm 0.59$
Оксид кремния(IV)	5.87	$\pm 0.59$
Оксид магния	1.67	$\pm 0.29$
Сера	0.42	$\pm 0.1$
Фосфор	0.043	$\pm 0.098$
Хром(III)	0.117	$\pm 0.018$
Цинк	8.30	$\pm 0.72$
Нефтепродукты	0.028	$\pm 0.011$
Потери при прокаливании	39.3	$\pm 0.7$



**Рис. 6.** Показатели роста семидневных проростков пшеницы под действием высокодисперсного шлама,  $n = 25$ . \* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p < 0.05$ ), \*\* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p \leq 0.01$ ).



**Рис. 7.** Масса семидневных ростков семян пшеницы, г, обработанных ГК, г/л. \* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p < 0.05$ ).

600 г/л рост проростков значительно уменьшился. Таким образом, наиболее оптимальной является концентрация шлама 200 г/л, допустимой – до 400 г/л.

При изучении ГК были проведены лабораторные опыты по их влиянию на морфофизиологические показатели роста и развития семян пшеницы в интервале концентраций 0.5–10 г/л. Доказано, что ГК проявляют биологическую активность и влияют на прорастание семян и рост проростков пшеницы. Известно, что для наночастиц наблюдается в определенном интервале концентраций эффект малых доз – волнообразная зависимость биологической активности от концентрации наночастиц [39]. Такая же зависимость характерна для результатов морфофизиологических показателей ГК: энергии прорастания, показатели роста проростков пшеницы.

На рис. 7 представлена зависимость массы семидневных надземных и подземных частей ростков. Показатели роста максимально возрастают при дозах ГК 1.0, 4.0 г/л. При содержании ГК 10.0 г/л масса проростков уменьшается, оставаясь выше контроля, т.е. угнетения проростков не происходит.

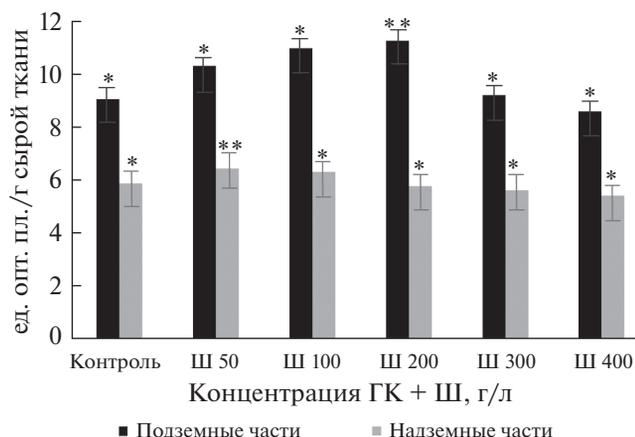
Из результатов эксперимента следует, что концентрация ГК оказывает влияние на биологическое поведение растения, но в определенных рамках. Ответный сигнал наночастиц [40, 41] обусловлен реакцией клеток на раздражитель, когда он в малых дозах; при больших концентрациях наблюдается устойчивость к действию таких частиц. Данный сигнал может запускать биохимические реакции различного характера. Поступившие в клетку частицы встраиваются в метаболические процессы, имея ресурс прямого воздействия на

процессы роста и развития растительного организма. Поскольку ГК – хорошие адсорбенты, возможна адсорбция высокодисперсных металлов сплава, поэтому композиты Ш + ГК должны усиливать процессы метаболизма, что подтверждает активность определенных ферментов.

Можно предположить, что живые организмы, во-первых, обладают способностью нивелировать возможные негативные эффекты присутствия во внешней среде гуминовых веществ, во-вторых, используют возможности сосуществования с ними. Химическое строение и пространственная организация клеточных стенок позволяют эффективно связывать полимеры типа ГК. Гетеротрофное питание клеток, происходящее за счет эндоцитолиза, позволяет использовать пептиды, аминокислоты, полинуклеотиды и полисахариды, входящие в состав ГК или захваченные ими, для клеточного метаболизма. Следовательно, ГК проявляют биологическую активность оптимально при концентрации до 10 г/л, максимально – при 4 г/л.

После анализа морфофизиологических показателей проростков на 10-й день их роста надземные и подземные части разделяли, промывали, высушивали и гармонизировали, затем определяли активность ферментов.

Изменения морфофизиологических показателей связаны с воздействием как структур ГК, так и высокодисперсного металлургического шлама и, видимо, обусловлены активностью ферментов, что определяет активность процессов роста и развития семян пшеницы. Так, изменение активности фермента пероксидазы с повышением содержания шлама в корнях и ростках 10-дневных проростков не превышает контроль выше 30%, следовательно, при всех концентрациях шлама не происходит угнетения роста (рис. 8). Однако при



**Рис. 8.** Изменение активности фермента пероксидазы (ед. опт. пл./г сырой ткани) в ростках пшеницы под влиянием металлургического шлама г/л;  $n = 10$ . \* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p < 0.05$ ); \*\* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p \leq 0.01$ ).

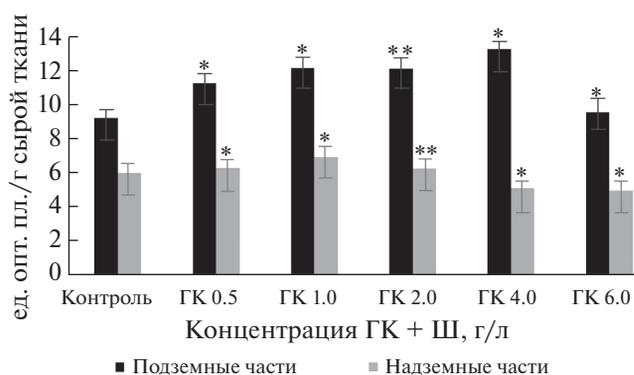
концентрациях шлама выше 400 г/л активность фермента понижается в надземных и подземных частях проростков. Следовательно, содержание шлама до 200 г/л оптимально для активного развития проростков пшеницы.

С повышением содержания ГК активность фермента пероксидазы возрастает, причем в большей степени, чем при действии шлама, но не превышает 30%. Оптимальная активность фермента соответствует действию ГК при 4 г/л (рис. 9)

При определении активности супероксиддисмутазы (СОД) наблюдали повышение значений фермента во всем интервале концентраций шлама. Активность фермента в подземной части изменялась, достигая пика при 400.0 г/л, также в надземной части активность СОД максимальна при 400.0 г/л и на 9.2% выше контроля (рис. 10).

При контакте семян пшеницы с раствором ГК активность ферментов пероксидазы и СОД (рис. 9, 11) показывает возможность использования их в качестве стимуляторов роста семян пшеницы. Значение активности остается ниже 30% в ростках и корешках в интервале концентраций 0.50–4.0 г/л. При 6.0 г/л показатели превышают безопасный порог 30%, такая концентрация может тормозить процессы роста семян (рис. 11).

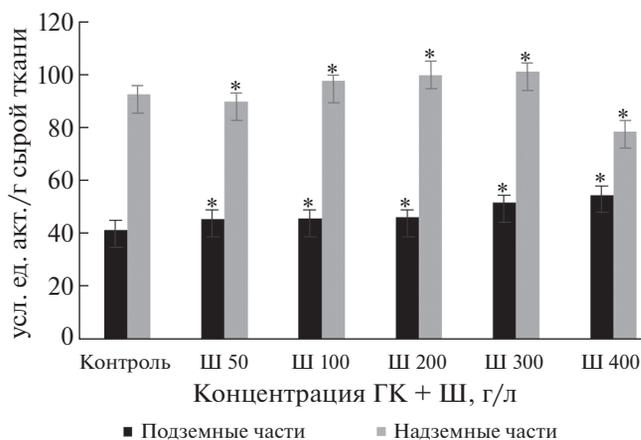
На основании морфофизиологических данных о влиянии высокодисперсного шлама и ГК на активность ферментов можно предположить усиление биосовместимости каждого из компонентов при совместном их воздействии на семена пшеницы. Были приготовлены растворы шлама (50–400 г/л), содержащие наиболее оптимальные концентрации ГК 4.0 г/л (рис. 12). Активность пероксидазы в подземных образцах ростков пшени-



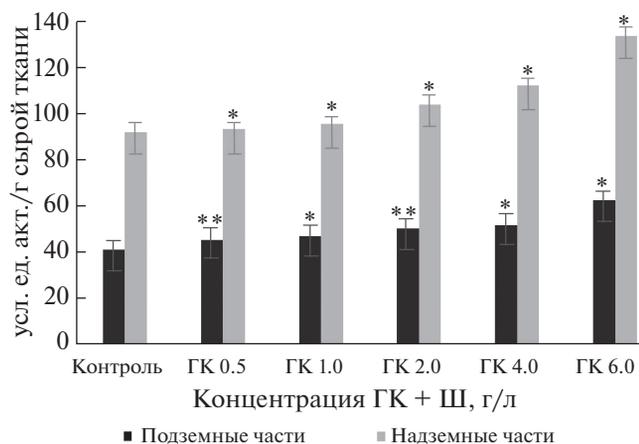
**Рис. 9.** Изменение активности фермента пероксидазы (ед. опт. пл./г сырой ткани) в ростках пшеницы под влиянием ГК, г/л;  $n = 10$ . \* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p < 0.05$ ); \*\* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p \leq 0.01$ ).

цы выше, чем в контрольной группе, увеличивается при возрастании концентрации шлама до 400 г/л и стимулирует процесс развития семян пшеницы во всем интервале. В надземной части во всем интервале концентрации металлургического шлама при постоянном содержании ГК активность пероксидазы также возрастает, не превышая 30%. Отметим, что если действие шлама при концентрациях 400 г/л и выше отрицательно влияло на развитие семян пшеницы (рис. 6), то при их совместном присутствии интервал концентраций оптимального действия на рост и развитие семян увеличивается достоверно до 400 г/л (рис. 12).

Количество фермента СОД в ростках как в надземной части, так и в подземной при обработке семян пшеницы с двухкомпонентным раствором композита при всех вариантах был выше кон-



**Рис. 10.** Изменение активности фермента СОД (усл. ед./г сырой ткани) в ростках пшеницы под влиянием шлама, г/л;  $n = 10$ . \* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p < 0.05$ ).



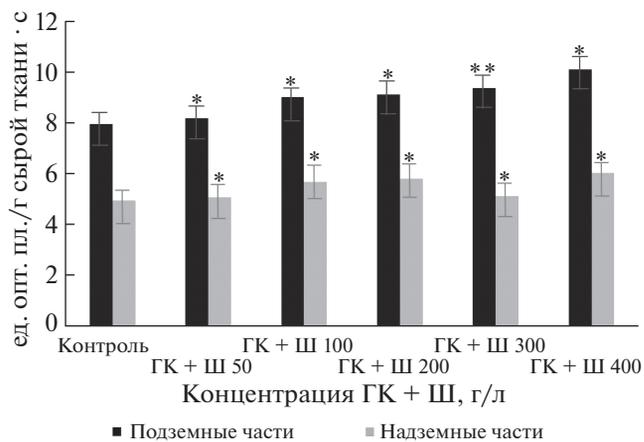
**Рис. 11.** Изменение активности фермента СОД (усл. ед./г сырой ткани) в ростках пшеницы под влиянием ГК, г/л;  $n = 10$ . \* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p < 0.05$ ); \*\* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p \leq 0.01$ ).

трольных показателей, хотя изменение активности происходило в меньшей степени, чем для фермента пероксидазы. Критический барьер не был зафиксирован – компоненты в таком отношении обладают биосовместимостью во всем интервале концентраций шлама (рис. 13). Особый интерес представляет тот факт, что в проростках и корнях активность ферментов различна.

Также была определена активность фермента каталазы в ростках пшеницы в относительных единицах на 1 гр. сухого веса (рис. 14). Установлено, что она увеличивалась и в ростках, и в корнях, причем с увеличением концентрации отклонения от контроля возрастали, оставаясь ниже 30%.

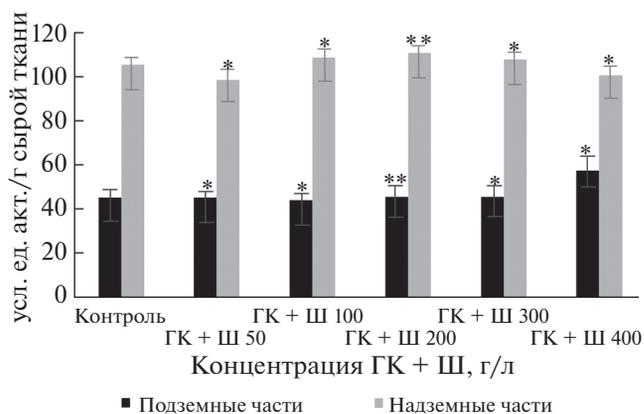
Ферменты пероксидазы и каталаза работают на одном субстрате – пероксид водорода, их работа зависит друг от друга. Эти ферменты выполняют роль критерия устойчивости, по их активному поведению можно судить о жизнеспособности растений. Если изменение активности фермента превысит значение 30%, то это служит признаком слабой устойчивости к антропогенным нагрузкам, чего в данных условиях не проявлялось. Наблюдаемые изменения коррелируют с концентрациями в тех же пропорциях, что и вариативность морфофизиологических показателей.

Для определения оптимальных соотношений шлама и ГК при получении композитов был проведен анализ действия шлама без и при совместном действии с гуминовыми кислотами (Ш + ГК) в широком интервале концентраций. Было изучено действие на прорастание семян и рост проростков пшеницы. На рис. 15–17 представлены результаты морфофизиологических показателей для Ш + ГК относительно чистого шлама.

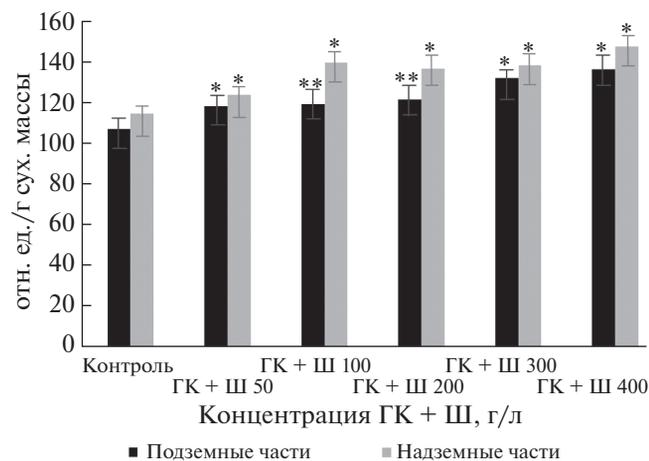


**Рис. 12.** Изменение активности фермента пероксидазы (ед. опт. пл./г сырой ткани) в ростках пшеницы под совместным действием ГК 4 г/л + Ш;  $n = 10$ . \* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p < 0.05$ ); \*\* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p \leq 0.01$ ).

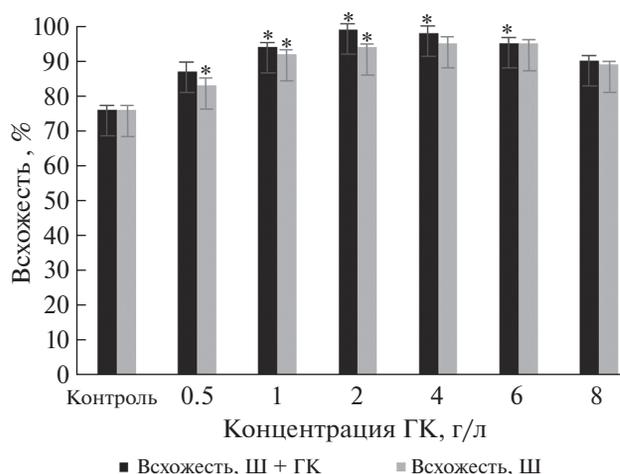
Таким образом, металлургический шлам можно рассматривать как регулятор роста и развития растений в определенных концентрациях. Выявленная в процессе исследований способность шлама активизировать биохимические процессы в период прорастания семян представляет практический интерес. Изменения, происходящие в клетках растений, захватывают все центры метаболической активности, включая митохондрии, пластиды, рибосомы и ядерный аппарат. Как в органеллах, так и в цитоплазме наиболее значительным изменениям подвергаются ферменты, в частности пероксидаза и каталаза, активность и спектр которых меняются под действием метал-



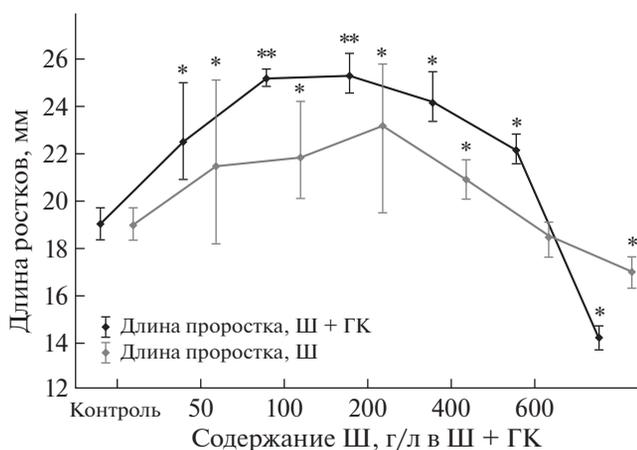
**Рис. 13.** Изменение активности фермента СОД (усл. ед./г сырой ткани) в ростках пшеницы под совместным действием ГК 4 г/л + Ш;  $n = 10$ . \* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p < 0.05$ ); \*\* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p \leq 0.01$ ).



**Рис. 14.** Изменение активности фермента каталазы (отн. ед./г сухого веса) в проростках пшеницы под совместным действием Ш + ГК 4.0 г/л;  $n = 10$ . \* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p < 0.05$ ); \*\* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p \leq 0.01$ ).



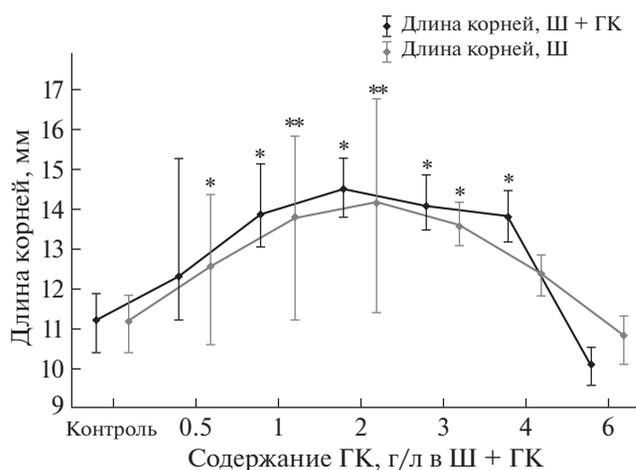
**Рис. 15.** Всхожесть семян пшеницы при их взаимодействии с суспензиями шлама 200 г/л без и при содержании ГК. \* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p < 0.05$ ).



**Рис. 16.** Длина семидневных ростков пшеницы под действием Ш + ГК, 4 г/л. \* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p < 0.05$ ); \*\* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p \leq 0.01$ ).

лургического шлама. При этом использование шлама позволяет увеличить ростовые показатели, а следовательно, и урожайность, особенно в комплексе – высокодисперсный металлургический шлам и гуминовые кислоты.

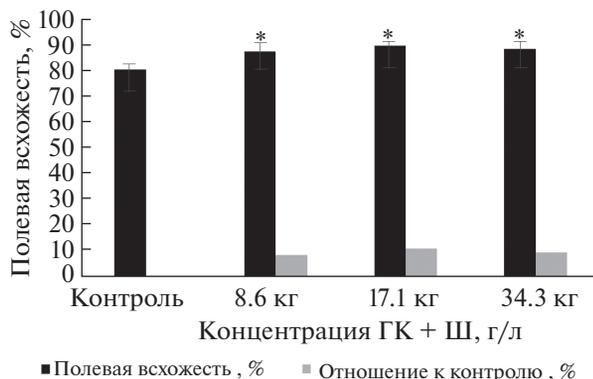
Однозначные выводы о влиянии шлама на биохимические показатели растений делать еще рано, так как содержащиеся в шламе металлы являются важными микроэлементами и в небольших количествах участвуют в нормальном функционировании антиоксидантной и фотосинтетической систем, однако избыток этих металлов



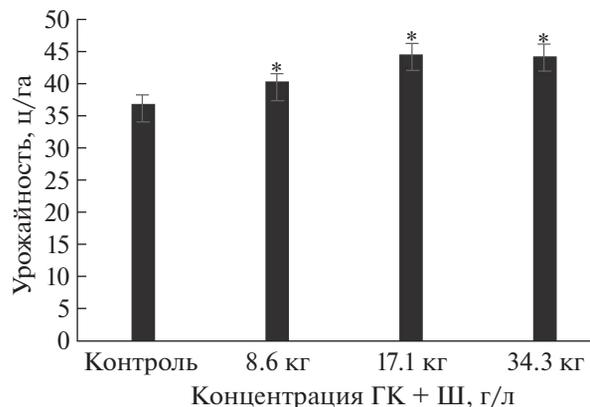
**Рис. 17.** Длина семидневных корней ростков пшеницы при взаимодействии со шламом 200 г/л и ГК. \* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p < 0.05$ ); \*\* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p \leq 0.01$ ).

вызывает стресс и активацию защитных систем растений.

В результате лабораторных исследований были определены соотношения компонентов композита (Ш + ГК) (50:1) и их оптимальные концентрации, для повышения урожайности пшеницы минимальная: 200 кг Ш и 4.0 кг ГК. Были определены полевая всхожесть пшеницы (рис. 18) и структура урожая яровой пшеницы “Рима” при обработке опытных участков растворами (Ш + ГК) разных концентраций Ш и ГК при сохранении соотношения 50:1.



**Рис. 18.** Полевая всхожесть яровой пшеницы под воздействием Ш + ГК. \* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p < 0.05$ ).



**Рис. 19.** Урожайность яровой пшеницы “Рима” под действием Ш + ГК. \* – достоверные различия по сравнению с контролем ( $p < 0.05$ ).

В табл. 3 представлены основные элементы структуры урожая яровой пшеницы “Рима”. 8.6, 17.1, 34.3 кг соответствуют гектарной норме (Ш + ГК) (1 т + 0.02 т/г, 2 т + 0.04 т/га, 4 т + 0.08 т/га). Из представленных в таблице данных видно, что применение биологически активных препаратов на основе шлама способствует повышению показателей урожайности яровой пшеницы. Урожайность семян сорта “Рима” во всех вариантах превышала контроль. Это было достигнуто за счет увеличения продуктивного стеблестоя и числа зерен в колосе. Отметим, что хорошо сформированная корневая система зерновых способна обеспечить реализацию коэффициента кушения и закладку продуктивного стеблестоя, что гарантирует сохранение потенциала сорта и дает повышение урожайности. Применение композитов (Ш + ГК) также способствовало увеличению продуктивной кустистости растений в среднем на 12.5% по сравнению с контролем. У растений опытных групп число колосков и средняя длина колоса также существенно превышали контроль.

Увеличение продуктивных показателей в итоге привело к повышению урожайности семян яровой пшеницы. Максимальную урожайность пшеницы на 20% выше контроля наблюдали в варианте применения композита для пшеницы от 2–4 т/га, или в условиях опытной делянки 20–40 кг (рис. 19).

**Таблица 2.** Относительное содержание основных фаз в образце металлургического шлама

Фазы	Содержание, %
$Fe_2ZnO_4$	12
$Fe_2O_3$	84
ZnS	4

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ научной литературы указывает на высокую степень новизны исследования взаимодействия высокодисперсных частиц техногенного происхождения с растительными клетками. Это актуально для разработки технологии использования шламовых органоминеральных накоплений для повышения урожая сельскохозяйственных растений.

Проведенные лабораторные исследования показали, что металлургический шлак может влиять на развитие растения, повышая рост на 40%, при этом проявляя свойство регулятора роста в определенных количественных характеристиках. Установлены оптимальные концентрации для шлама 200 г/л, ГК – 4 г/л, для комплекса Ш + ГК в соотношении Ш:ГК – 50:1. После диспергирования сухой смеси 0.02 г ГК и 1 г шлама получили композит, который предполагает взаимодействие частиц шлама с функциональными группами ГК, хотя для анализа и определения структуры композита необходимы дополнительные исследования. Это позволит установить механизм действия композита на клеточные структуры для усиления метаболизма.

Показано, что возрастание активности ферментов каталазы и пероксидазы способствовало увеличению ростовых показателей и урожайности пшеницы на 20% при внесении в почву комплекса Ш + ГК. Хорошо сформированная корневая система обеспечила реализацию коэффициента кушения и закладку продуктивного стеблестоя, что гарантировало сохранение потенциала сорта и стимулировало повышение урожайности по сравнению с контролем. Причем количества шлама в почве и на семенах при их обработке не увеличивают нагрузку на почву, поэтому шлак является безвредным средством в определенных концентрациях.

Таблица 3. Структура урожая яровой пшеницы “Рима”

Вариант	Продуктивный стеблестой на шт/м <sup>2</sup>	Продуктивная кустистость	Число колосков в колосе, шт	Число зерен в колосе, шт
Контроль	480	2.4	14.4	32.6
8.6 кг	515	2.5	14.9 ± 0.3	32.9 ± 0.9
17.1 кг	562	2.6	15.5 ± 0.2	33.2 ± 0.4
34.3 кг	546	2.6	15.2 ± 0.1	33.5 ± 0.6

Работа требует дополнительного изучения на других типах почв. Также необходимо удешевить производство композита. Одним из возможных путей преодоления данных недостатков является создание смесей шлама с ГК, полученными на основе механической и механохимической активации дешевого сырья – торфа. Помимо прочего, ГК существенно улучшают качество почв, способствуя дополнительному экономическому эффекту, основанному на увеличении жизнеспособности и урожайности растений. Таким образом, имеются веские основания для продолжения работ в направлении создания на основе смесей металлургических шламов и гуминовых кислот перспективных экономически доступных органоминеральных комплексов и почвенных мелиорантов с учетом необходимости обеспечения экологической безопасности их применения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daohui Lin, Xiaoli Tian, Fengchang Wu, Baoshan Xing // J. Environ. Qual. 2010. V. 39 (6). P. 1896. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0423>
2. Фолманис Г.Э., Коваленко Л.В. Ультрадисперсные металлы в сельскохозяйственном производстве. М.: ИМЕТ РАН, 1999. 80 с.
3. Чурилов Д.Г., Полищук С.Д., Чурилова В.В. // Тез. докл. междунар. науч.-практ. конф. “Комплексный подход к научно-техническому обеспечению сельского хозяйства (Международные Бочкаревские чтения)”, 2019. С. 396.
4. Lu C.M., Zhang C.Y., Wen J.Q. et al. // Soybean Sci. 2002. V. 21. P. 168.
5. Hong F.S., Yang F., Liu C. et al. // Biol. Trace Elem. Res. 2005. V. 104. P. 249. <https://doi.org/10.1385/BTER:104:3:249>
6. Zheng L., Hong F., Lu S. // Biol. Trace Elem. Res. 2005. V. 104. P. 83. <https://doi.org/10.1385/BTER:104:1:083>
7. Соседенко Т.Ю., Пичугина А.С., Васькин С.М. // Молодой ученый. 2020. № 47 (337). С. 433.
8. Белюченко И.С., Муравьев Е.И. // Экологический вестник Северного Кавказа. 2009. Т. 5. № 1. С. 84.
9. Костенко М.Ю., Безносюк Р.В., Чурилов Д.Г. и др. // Приоритетные направления научно-технологического развития агропромышленного комплекса России. Материалы национальной научно-практической конференции. Рязань РГАТУ. 2019. С. 228.
10. Кондаков С.Э., Кузнецов Д.В., Чурилов Г.И. и др. // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 5. С. 30.
11. Васильев А.П., Сиденко В.М. Эксплуатация автомобильных дорог и организация дорожного движения. Учебник для вузов. М.: Транспорт, 1990. 304 с.
12. Полищук С.Д., Чурилов Г.И., Чурилов Д.Г. // Вестник Рязанского государственного агротехнологического университета им. П.А. Костычева. 2019. Т. 4. № 44. С. 45.
13. Чурилов Г.И. // Вестник Оренбургского государственного университета. 2009. № 12. С. 148.
14. Churilov G. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2015. V. 98. 012035. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/98/1/012035>
15. Churilov G., Ivanycheva J., Kiryshin V. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2015. V. 98. 012042. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/98/1/012042>
16. Polischuk S.D., Churilov G.I., Churilov D.G. et al. // Int. J. Nanotechnol. 2019. V. 16. № 1–3. P. 133.
17. Jae-Hwan Kim, Yongjik Lee, Eun-Ju Kim // Environ. Sci. Technol. 2014. № 6 (48). P. 3477. <https://doi.org/10.1021/es4043462>
18. Бузалева Л.С., Бузалева Л.С., Богатыренко Е.А. и др. // Фундаментальные исследования. 2013. № 10–14. С. 3076.
19. Churilov G.I., Polischuk S.D., Churilov D.G. et al. // Int. J. Nanotechnol. 2018. V. 15. № 4–5. P. 258. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2019.102400>
20. Байтукалов Т.Д., Фолманис Г.Э., Арсентьева И.П. и др. // Тез. докл. Междунар. (X Всероссийской) Пироговской студенческой научной медицинской конференции. Москва, 2006. С. 341.
21. Khodakovskaya M., Dervishi E., Mahmood M. et al. // ACS NANO 2009. V. 3. № 10. P. 3221. <https://doi.org/10.1021/nn900887m>
22. Lee Ch.W., Mahendra Sh., Zodrow K. et al. // Environ. Toxicol. Chem. 2010. V. 29. № 3. P. 669. <https://doi.org/10.1002/etc.58>
23. Lee W.-M., An Y.-J., Yoon H., Kweon H.-S. // Environ. Toxicol. Chem. 2008. V. 27. P. 1915. <https://doi.org/10.1897/07-481.1>
24. Степанова Л.П., Писарева А.В., Циканавичуте В.Э. // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. № 6. С. 54.
25. Чолак Е.М., Валяева А.М., Байдакова Е.В. // Сборник научных трудов института энергетики и природопользования. Брянск: Брянский государственный аграрный университет, 2021. С. 188.

26. *Perminova I.V., Grechishcheva N.Y., Kovalevskii D.V., Kudryavtsev A.V.* // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35 (19). P. 3841.  
<https://doi.org/10.1021/es001699b>
27. *Ермаков Е.И., Попов А.И.* // Вестн. Рос. акад. с.-х. наук. 2003. № 2. С. 16.
28. *Polishchuk S.D., Nazarova A.A., Kutskir M.V., Churilov G.I.* // J. Mater. Sci. Eng. B. 2014. № 4 (2). P. 46.
29. *Кузьмич М.А.* // Агрохимия. 1990. № 8. С. 146.
30. *Голубева Н.И., Назарова А.А., Полищук С.Д. и др.* Определение воздействия наноматериалов на растительные объекты пищевого и кормового назначения по витальным и морфофизиологическим показателям. Рязань: Изд-во РГАТУ, 2013. 54 с.
31. *Stevenson I.L., Schnitzer M.* // Soil Sci. 1982. № 133. P. 179.
32. *Plaschke M., Romer J., Klenze R., Kim J.I.* // Colloids Surf. A. 1999. № 160. P. 269.
33. *Baalousha M., Motelica-Heino M., Cousturner P.* // Colloids Surf. A. 2006. № 272. P. 48.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.07.010>
34. *Balnois E., Wilkinson K.J., Lead J. et al.* // Environ. Sci. Technol. 1999. № 33. P. 3911.
35. *Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н.* // Методы исследования характеристик и свойств металлов: исследование металлов на рентгеновском дифрактометре “Дифрей”: лаб. практикум. М.: Изд. Дом МИСиС, 2013. С. 138.
36. *Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др.* // Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. С. 490.
37. *Наумова Г.В., Кособокова Р.В., Косоногова Л.В. и др.* // Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. С. 178.
38. *Доспехов Б.А.* // Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований) 5 изд. доп. и перераб. М.: Агропромиздат, 1985. С. 351.
39. *Златник Е.Ю., Передреева Л.В.* // Фундаментальные исследования. 2014. № 7 (часть 2). С. 282.
40. *Andre E. Nel, Lutz Mädler, Darrell Velegol et al.* // Nature Mater. 2009. V. 8. P. 543.
41. *Bodgi L., Canet A., Pujó-Menjouet L. et al.* // J. Theor. Biol. 2016. V. 394. P. 93.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2016.01.018>