



КОЛЕКТИВНА МОНОГРАФІЯ

Екологоорієнтовані підходи
відновлення техногенно
забруднених територій і
створення сталих екосистем

**Полтавське відділення академії наук
технологічної кібернетики України**

**ЕКОЛОГООРІЄНТОВАНІ ПІДХОДИ
ВІДНОВЛЕННЯ ТЕХНОГЕННО
ЗАБРУДНЕНИХ ТЕРИТОРІЙ І СТВОРЕННЯ
СТАЛИХ ЕКОСИСТЕМ**

Колективна монографія

Полтава – 2022

Рецензенти:

В. І. Троценко, доктор сільськогосподарських наук, професор, завідувач кафедри рослинництва Сумського національного аграрного університету
М. Я. Шевніков, доктор сільськогосподарських наук, професор, директор Відокремленого структурного підрозділу «Аграрно-економічний фаховий коледж Полтавського державного аграрного університету»

Г. В. Черевко, доктор економічних наук, професор, Заслужений діяч науки і техніки України, завідувач кафедри економіки Львівського національного університету природокористування

Рекомендовано до друку рішенням вченої ради Полтавським відділенням академії наук технологічної кібернетики України (протокол № 3 від 07.04.2022 р.)

Е 45 Екологоорієнтовані підходи відновлення техногенно забруднених територій і створення сталих екосистем : колективна монографія ; за заг. ред. Т. О. Чайки. Полтава : Видавництво ПП «Астрія», 2022. 452 с.

У колективній монографії викладено результати досліджень щодо відновлення техногенно забруднених територій і створення сталих екосистем. Розглянуто проблеми та перспективи екологізації сільськогосподарського виробництва для відтворення сталих екосистем. Розкрито питання ефективного використання природно-ресурсного потенціалу сільських територій у контексті екологізації та енергозбереження. Наведено напрями та підходи щодо збереження та відновлення природно-ресурсного потенціалу сільських територій. Досліджено інноваційні екологоорієнтовані підходи у відновленні техногенно забруднених територій і розвитку сільських територій. Визначено напрями екологізації методів переробки сільськогосподарської продукції у забезпеченні продовольчої безпеки України.

Розраховано на науковців, викладачів, керівників і спеціалістів органів державного управління, фахівців агроформувань, аспірантів, студентів і всіх, хто цікавиться питаннями щодо відновлення техногенно забруднених територій і створення сталих екосистем.

ISBN 978-617-7915-59-0

Автори вміщених матеріалів висловлюють власну думку, яка не завжди збігається з позицією редакції. За зміст матеріалів відповідальність несуть автори.

© Колектив авторів, 2022

1. Приклади категорій у сфері послуг та відповідних підрозділів діяльності

	Категорія обслуговування	Одиниця діяльності
Заклади освіти	Дошкільні	Контингент здобувачів, працівників, кількість мешканців, кількість працівників, площа тощо
	Середні	
	Для громадян, які потребують соціальної допомоги та реабілітації	
	Позашкільні	
	Професійно-технічні	
	Передвищі	
	Вищі	
	Заклади післядипломної освіти	
Заклади охорони здоров'я	Санітарно-профілактичні заклади	Ліжкомісність, кількість зайнятих ліжок, кількість працівників, площа тощо
	Заклади медико-соціального захисту	
	Лікувально-профілактичні	
Органи влади	Органи реєстрації актів цивільного стану	Кількість працівників, площа тощо
	Національна академія наук України	

Запропоновані технології та інструментальні засоби можуть бути в подальшому використані для побудови інноваційної моделі управління проектами енергоефективності в бюджетному секторі, у тому числі і за допомогою методу пірамідально агрегатного моделювання.

4.6. Основы нанодобрений: приготовление и возможности применения в современном сельском хозяйстве

Сахно Т. В.

Полтавский государственный аграрный университет

Введение

Основная цель представленного обзора включает определение концепций новых технологий для удобрений, которые могут снизить воздействие современного сельского хозяйства на окружающую среду при сохранении или повышении урожайности сельскохозяйственных культур. Указывают по крайней мере два многообещающих подхода к созданию материалов с желаемыми свойствами, включая создание наноразмерных фосфорсодержащих удобрений с улучшенной растворимостью в воде, а также производство наногрибидов удобрений для медленного высвобождения фосфора и азота.

Описываются новые подходы к производству трех типов материалов на основе наноразмерного гидроксипатита (n-NAP) отдельно или в их гибридной форме, где n-NAP используется в качестве перспективного носителя для мультинутриентных (NPK) нанодобрений с медленным высвобождением. Первый тип включает n-NAP, привитый

P-соллюбилизирующими бактериями (PSB), такими как *Azotobacter sp.*, *Azospirillum sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Bacillus sp.*, *Acetobacter sp.* и др. Присутствие PSB инициирует повышение кислотности в ризосфере, что, в свою очередь, усиливает растворение. Опубликованные данные свидетельствуют о том, что наличие n-НАР, привитого PSB, в применении навоза на фермах значительно увеличило рост кукурузы, урожайность семян кукурузы по сравнению с обработками без прививки. Второй тип включает в себя мультипитательные наноудобрения на основе n-НАР, легированные калием, нитратами и мочевиной. В ходе экспериментов на твердой пшенице (*Triticum durum*) эти наноудобрения продемонстрировали высокую эффективность для контролируемой доставки N и P в растения. Биодоступность гибридов мочевины-n-НАР с медленным высвобождением оценивалась с использованием риса в качестве модельной культуры. Исследования высвобождения показали, что медленное высвобождение из этих наногибридов может происходить в течение недели, в отличие от чистой мочевины, которая расходуется в течение нескольких минут. Третий тип включает в себя NPK-удобрение с медленным высвобождением на основе композита целлюлоза-поли(акриламид)/наногидроксиапатит/растворимое удобрение, который показал хорошие показатели и положительное влияние на урожайность кукурузы, капусты и стручкового перца в тепличном эксперименте.

1. Обзор различных подходов, тестируемых в поисках более эффективных фосфорных удобрений.

Согласно недавнему обзору [573], вот уже несколько десятилетий ученые и инженеры работают, чтобы понять, что делает сельскохозяйственную систему фосфора (P) эффективной. Постоянные потери с поля включают вымывание в дренаж плит, растворимый P в стоке и эрозию почвенных частиц, содержащих фосфор [574].

Потеря фосфора из сельскохозяйственных почв и его неблагоприятное воздействие на экосистему привели к новым призывам к восстановлению ресурсов. В работе [575] было протестировано пять методов очистки фосфора, извлеченного из обычных отходов животноводства (куриный помет и навоз молочных коров, лошадей, овец и свиней), для изготовления наночастиц гидроксиапатита (НГАП), потенциального наноудобрения. Кристаллизация НГАП из экстрактов фосфора из свиного навоза и куриного помета была достигнута без очистки экстракта, но выход и чистота были поставлены под угрозу. Все синтезированные НГАП из частично очищенного фосфора представляли собой карбонатный апатит, в котором столбчатые гидроксилы заменены

⁵⁷³ Weeks J. J., Hettiarachchi G. M. A Review of the Latest in Phosphorus Fertilizer Technology: Possibilities and Pragmatism. *Journal of Environment Quality*. 2019. Vol. 48, Issue 5. P. 1300–1313. doi: 10.2134/jeq2019.02.0067

⁵⁷⁴ Simpson R., Oberson A., Culvenor R., et al. Strategies and agronomic interventions to improve the phosphorus-use efficiency of farming systems. *Plant and Soil*. 2011. Vol. 349, Issue 1. P. 89–120. doi: 10.1007/s11104-011-0880-1

⁵⁷⁵ Tosun G. U., Sakhno Y., Jaisi D. P. Synthesis of Hydroxyapatite Nanoparticles from Phosphorus Recovered from Animal Wastes. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021. Vol. 9, Issue 45. P. 15117–15126. doi: 10.1021/acssuschemeng.1c01006

карбонатом, что идеально подходит для повышения растворимости. Анализы ТЕМ и XRD были проведены для проверки наноразмерности и фазовой кристалличности НГАП. Концентрация тяжелых металлов в НГАП снизилась на 3–5 логарифмических порядков по сравнению с отходами при очистке и кристаллизации. В целом эти результаты свидетельствуют о том, что извлечение и переработка фосфора из отходов животноводства и синтез чистых НГАП осуществимы и вместе способствуют усилиям по переработке невозобновляемых ресурсов, а также защите окружающей среды.

Менее очевидны и более проблематично для объяснения то, что обычно называют реакциями фиксации. Отчасти проблема заключается в том, что термину «фиксация» не хватает конкретного определения. Это слово обычно используется в литературе для обозначения осаждения Р и других процессов сорбции кальцием, в первую очередь в известковых почвах, а также железа и алюминия, в основном в кислых почвах, которые происходят при внесении удобрений. Они часто интерпретируются через призму однолетних систем земледелия и считаются слишком медленными для поступления фосфора в почвенный раствор, чтобы вносить значительный вклад в питание растений фосфатом в течение вегетационного периода [576].

Одна из проблем заключается в том, что многие факторы определяют, будет ли растение получать доступ к пулу фосфора, включая, помимо прочего, размер и лабильность других пулов фосфора, доступность азота (N), тип культуры, скорость спроса, температуру, рН и содержание влаги в почве, означающее, что то, что недоступно или «фиксировано» в одних обстоятельствах, может отсутствовать в других [577, 578]. На самом деле, фиксированный Р – это несколько текучий термин, который просто относится к фракции Р в почве, которая недостаточно лабильна, чтобы быть полезной в системе земледелия, в которой она существует в настоящее время.

Таким образом, формы Р, которые теоретически доступны для растений, формы Р в системах, которые максимизируют эффективность поглощения Р, и формы Р в системах, которые максимизируют общий урожай сельскохозяйственных культур, могут или не могут определяться как фиксированные в зависимости от цели. Стойкие формы фосфора, которые экстрагируются растениями в системе, которая максимизирует поглощение фосфора на единицу добавленного фосфора, не обязательно дает урожай, эквивалентный системе, в которой доступный для легкого поглощения пул практически бесконечен.

⁵⁷⁶ Barrow N. J. Soil phosphate chemistry and the P-sparing effect of previous phosphate applications. *Plant Soil*. 2015. Vol. 397. P. 401–409. doi: 10.1007/s11104-015-2514-5

⁵⁷⁷ Syers J. K., Johnston A. E., Curtin D. Efficiency of soil and fertilizer phosphorus use. Reconciling changing concepts of soil phosphorus behaviour with agronomic information. *FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin*. 2008. 123 p.

⁵⁷⁸ Vandamme E., Renkens M., Pypers P., Smolders E., Vanlauwe B., Merckx R. Root hairs explain P uptake efficiency of soybean genotypes grown in a P-deficient Ferralsol. *Plant Soil*. 2013. Vol. 369, Issue 1–2. P. 269–282. doi: 10.1007/s11104-012-1571-2

Другими словами, Р не встречается в нескольких дискретных формах, которые можно сгруппировать в соответствии с определением доступности. Фосфор в почве существует в виде гетерогенной смеси адсорбированных, абсорбированных (диффундированных в твердое тело или встроенных в решетчатую структуру) и минеральных веществ, каждый из которых имеет свой спектр растворимости; одни ассоциации легко обратимы, другие – нет [56576, 57767].

В связи с обсуждением инновации Р-удобрений, когда Р добавляется или удаляется из почвы, все компоненты системы реагируют соответствующим образом, двигаясь к новому равновесию раствора [563]. Посевы получают адекватное питание фосфатом, когда вклад каждого может поддерживать требуемую концентрацию почвенного раствора для этого вида и может пополнять запас фосфора, который был поглощен корнями достаточно быстро (то есть в качестве буфера), чтобы предотвратить дефицит питательных веществ. То, как система в конечном итоге реагирует на внесение удобрений, может зависеть от формы внесения удобрений. Например, жидкие составы фосфора, добавленные в сильно известковые почвы, могут дать значительно лучшую эффективность использования по сравнению с гранулированными продуктами того же химического состава [579, 580, 581]. Когда были разработаны высокорастворимые в воде фосфатные продукты, такие как тройной суперфосфат, преимущество их высокой растворимости и концентрированности, что делает их относительно экономичным внесением в почву, было уделено первоочередное внимание. В качестве компромисса максимальное количество фосфора в почвенном растворе обычно обеспечивается этими удобрениями вскоре после внесения в почву из-за их относительно быстрого растворения и не обязательно хорошо синхронизируется с поглощением растениями. Такое несвоевременное высвобождение фосфора по сравнению со спросом на урожай может наложить штраф на общую эффективность использования фосфора в некоторых системах по мере того, как происходит фиксация. В настоящее время существует множество методов для оценки эффективности фосфора, но не все они подходят для всех почв, систем, целей и сроков. Решающее значение для разработки лучших удобрений имеет критическая оценка результатов испытаний и их соотношения с целью максимального повышения эффективности.

⁵⁷⁹ Hettiarachchi G. M., Lombi E., McLaughlin M. J., Chittleborough D., Self P. Density changes around phosphorus granules and fluid bands in a calcareous soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2006. Vol. 70, Issue 3. P. 960–966. doi: org/10.2136/sssaj2005.0296

⁵⁸⁰ Holloway R. E., Bertrand I., Frischke A. J., Brace D. M., McLaughlin M. J., Shepperd W. Improving fertilizer efficiency on calcareous and alkaline soils with fluid sources of P, N and Zn. *Plant Soil.* 2001. Vol. 236, Issue 2. P. 209–219. URL : <https://www.jstor.org/stable/42951388>.

⁵⁸¹ Lombi E., McLaughlin M. J., Johnston C., Armstrong R. D., Holloway R. E. Mobility and lability of phosphorus from granular and fluid monoammonium phosphate differs in a calcareous soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2004. Vol. 68. P. 682–689. doi: 10.2136/sssaj2004.0682

В обзоре [563] обсуждаются наиболее актуальные исследования, связанные с инновациями коммерческих фторсодержащих удобрений. Авторы [563] отметили, что рамки этого обсуждения ограничиваются продуктами, которые могут быть легко заменены в текущую практику применения фермерами, применяющими традиционные, хорошо растворимые в воде фосфорные удобрения. Согласно [563], научное сообщество должно быть более осознанным и разумным в отношении того, как ученые исследуют технологию удобрений, чтобы результаты можно было осмысленно интегрировать в производственную практику. Лабораторные и тепличные исследования так же важны, как и полевые испытания, но если они спроектированы так, что не могут быть переведены на какую-либо текущую или разумно предполагаемую будущую применимость в реальном мире, то полезность такой работы сомнительна. То же самое относится и к исследованиям на местах. Если адекватные меры контроля не включены и/или почвы не реагируют на поправки и/или применяемые добавки, то за счет многих финансовых и трудовых ресурсов можно почерпнуть мало полезной информации. В настоящее время в современной литературе существует значительный пробел, связанный с долгосрочными последствиями выбора конкретного удобрения. Изучаемые здесь механизмы действия разделены на четыре группы: медленные высвобождения, блокаторы фиксации, индукторы биохимического ответа и альтернативные источники фосфора.

Обзор [563] предоставил краткую информацию об использовании наногидроксиапатитов, которая, к сожалению, не представляется полной и суммирует только около полдюжины ссылок. Учитывая практическое значение наногидроксиапатитов как «медленных высвобождений», авторы собираются предоставить более полный обзор, который рассматривает более 30 ссылок, описывающих положительный опыт применения наноразмерного гидроксиапатита в лабораторных и полевых условиях. Однако перед этим, по мнению авторов, важно рассмотреть другой перспективный подход, который определенно следует отнести к категории «медленных релизов», но почему-то не был рассмотрен авторами обзора [563].

2. Создание удобрений на основе гидроксиапатита с повышенной растворимостью в воде

Подход, описанный в этом разделе, был предложен почти 30 лет назад. Он был описан в патенте [582]. Согласно этому патенту, фосфат, добавляемый в почву в качестве коммерческого удобрения (например, моноаммонийфосфат, тройной суперфосфат и т. д.). Легко доступен для растений, но быстро превращается в почве в относительно недоступные формы. Было подсчитано, что только от 10 до 30 % фосфорных удобрений

⁵⁸² Rogers R. D., et al. Microbial solubilization of phosphate, US Pat. 5,256,544, 1993. URL : <https://patents.google.com/patent/US5256544A/en>.

используется растением в год, когда оно вносится, и от одной трети до половины внесенных фосфатных удобрений может никогда не быть востребовано растением.

Чтобы преодолеть этот недостаток, авторы патента [572] предложили способ, который позволяет солюбилизировать фосфат из таких источников, как дикальций и трикальций фосфат, гидроксиапатит, основной шлак и каменный фосфат путем обработки микроорганизмами. Этот процесс включает образование водной смеси труднорастворимого фосфата, микроорганизмов, способных солюбилизировать фосфат, и поддержание водной смеси в течение определенного периода времени и в условиях, способных воздействовать на процесс солюбилизации микроорганизмов. Водный раствор, содержащий растворимый фосфор, можно отделить от прореагировавшей смеси осаждением, экстракцией растворителем, селективной мембраной, обменной смолой или методами гравитации для извлечения фосфата из водного раствора.

Микроорганизмы, обладающие способностью солюбилизировать фосфат, включают бактерии, грибы и актиномицеты, и диапазон способности солюбилизировать фосфат внутри такой гетерогенной группы очень велик. Фосфатосолюбилизирующие бактерии (PSB) [583] – это полезные бактерии, способные растворять неорганический фосфор из нерастворимых соединений. Более простые соединения фосфата кальция, по-видимому, более восприимчивы к микробной атаке, чем фосфаты, содержащиеся в сложных матрицах. Исследования показывают, что более 50 % фосфата в дикальциевой и трикальциевой формах (TCP) могут высвобождаться микробами, растущими в растворе, в то время как высвобождается только 1–33 % фосфата, содержащегося в каменном фосфате [578–582].

Авторы патента [584] описали новые солюбилизирующие фосфат штаммы грибов, а также композиции, содержащие эти штаммы грибов, и способы использования этих штаммов для увеличения доступности фосфата для поглощения растениями в почве. В одной серии их экспериментов рост грибов для анализов солюбилизации фосфатов проводили в 96-луночных микробиореакторных планшетах в 1,5 мл не содержащей нитратов минимальной солевой среды (табл. 1).

Были использованы штаммы грибов, содержащие штамм *Penicillium bilaiae*, имеющий 13 различных регистрационных номеров депозита (от NRRL B-50776 до NRRL B-50788), и были использованы результаты определения концентрации растворимого фосфата, которые были зарегистрированы после 14 дней экспериментов (таблица 2).

⁵⁸³ Фосфатмобілізуючі бактерії як компоненти гранульованих мікробних препаратів комплексної дії / І. К. Курдиш, А. О. Рой, Л. В. Булаченко, З. Т. Бега ін. *Сільськогосподарська мікробіологія*. 2005. Вип. 1–2. С. 68–76.

⁵⁸⁴ Greebshields D., et al. Microbial strains, compositions, and methods for increasing available phosphate for plants, US Pat. 9758438, 2017.

1. Состав среды с минимальным содержанием солей, не содержащих нитратов (NFMSM), которая использовалась в экспериментах с фосфатсолюбилизирующими штаммами грибов

Компонент	Объем, г/л
NaCl	0,1
NH ₄ Cl	0,4
CaCl ₂ 2H ₂ O	0,1
MgSO ₄ 7H ₂ O	1,0
Сахароза	10,0
Гидроксиапатит	5,41

Источник: данные [573].

Результаты, представленные в таблице 2, показывают, что все изоляты соллюбилизировали больше фосфата, чем исходный штамм V08/021001. Результаты также показывают, что 11 из 13 изолятов соллюбилизировали больше фосфата, чем родительский штамм ATCC 20851. Пять изолятов соллюбилизировали больше фосфата, чем родительский штамм ATCC 22348 [575].

2. Соллюбилизация фосфатов из гидроксиапатита гибридами и их родителями. Числа представляют собой среднее +/- стандартное отклонение для 3 повторов

Изолированные	Средний растворенный P ₂ O ₅
ATCC 20851 (родительский)	883 ± 92
V08/021001 (родительский)	849 ± 52
ATCC 22348 (родительский)	1047 ± 115
NRRL B-50776	1174 ± 210
NRRL B-50777	1089 ± 95
NRRL B-50778	1066 ± 172
NRRL B-50779	1108 ± 99
NRRL B-50780	892 ± 101
NRRL B-50781	870 ± 43
NRRL B-50782	1009 ± 100
NRRL B-50783	1228 ± 294
NRRL B-50784	886 ± 56
NRRL B-50785	881 ± 174
NRRL B-50786	961 ± 97
NRRL B-50787	976 ± 116
NRRL B-50788	1085 ± 72

Источник: данные [573].

Один из новых подходов, предложенных в патенте [573], включает нанесение на семена фосфатсоллюбилизирующих штаммов грибов. Семена были покрыты одним или несколькими штаммами грибов, выбранными из группы, состоящей из штамма, имеющего те же регистрационные номера депозита, которые представлены в таблице 2.

Семена обрабатывали композицией, описанной в таблице 2, путем распыления или полива. Обработка распылением и капельницами

проводилась путем составления композиций с помощью системы непрерывной обработки (которая откалибрована для применения обработки с заранее определенной скоростью, пропорциональной непрерывному потоку семян). Также использовались периодические системы, в которых заданный размер партии посевного материала и композиции (ей) загружали в смеситель. Оборудование для выполнения этих процессов коммерчески доступно от многочисленных поставщиков, например, Bayer CropScience (Gustafson).

В работе [585] авторы исследовали селективное включение натрия и калия, катионов легкорастворимых солей, в наночастицу гидроксиапатита с конечной целью повышения растворимости. Косвенным свидетельством включения карбоната и K/Na в решетку НГАП являются изменения параметров решетки в рефлексах порошковой рентгеновской дифракции. Точно так же селективность включения карбоната между НГАП типа А и В в зависимости от загрузки Na/K была выявлена с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), где изменение столбчатого ОН согласуется с распределением карбоната типа А. Включение K/Na также подтверждается частичным фазовым переходом НГАП в трикальцийфосфат во время прокаливания. Количество образованного трикальцийфосфата было вдвое больше в Na-НГАП, чем в K-НГАП, даже несмотря на то, что загрузка Na и K и содержание карбоната были одинаковыми в обоих. Селективность включения K и Na, скорее всего, связана с различием их радиусов кристаллов. Эти результаты ясно свидетельствуют о том, что одновалентные атомы Na/K могут входить в решетку $R\bar{6}3/m$ и, таким образом, увеличивать количество дефектов Шоттки, что повышает растворимость.

Структура поверхности и гидрофильность синтетического нанокристаллического апатита с прочно связанными цитратами на его поверхности исследовалась на молекулярном уровне путем сочетания современных методов ИК-спектроскопии, микрогравиметрии и адсорбционной микрокалориметрии [586]. Обнаружено, что цитрат образует однотипные и ионоподобные комплексы с поверхностными ионами Ca^{2+} , с поверхностным покрытием, близко напоминающим таковое в тромбоцитах костного апатита (т. е. 1 молекула/($n \times nm$)², с n в диапазоне от 1,4 до 1,6). Эти поверхностные комплексы являются частью гидратированного неапатитного поверхностного слоя толщиной менее нанометра. Примечательно, что гидрофильность наночастиц, измеряемая по адсорбции молекул воды в виде мультислоев, в значительной степени

⁵⁸⁵ Sakhno Y., Jaisi D. P. Novel Route to Enhance the Solubility of Apatite, a Potential Nanofertilizer, through Structural Incorporation of Sodium and Potassium Ions. *ACS Agric. Sci. Technol.* 2021. Vol. 1, Issue 5. P. 488–498. doi: 10.1021/acsagstech.1c00116

⁵⁸⁶ Ivanchenko P., Delgado-López J. M., Iafisco M., Gómez-Morales J., Tampieri A., Martra G., Sakhno Y. On the surface effects of citrates on nano-apatites: evidence of a decreased hydrophilicity. *Sci Rep.* 2017. Vol. 7. P. 8901. doi: 10.1038/s41598-017-09376-x

снижается по отношению к присутствию цитратов, скорее всего, из-за воздействия на внешней стороне частиц группы CH_2 . Наши результаты дают новое представление о поверхностных свойствах биоинспирированных нанопатитов, которые могут иметь большое значение для лучшего понимания роли цитрата в определении важных межфазных свойств, таких как гидрофобность, пластинок костного апатита. Оценка и понимание состава и структуры поверхности также представляет первостепенный интерес для строгого контроля функций синтетических биоматериалов, поскольку химический состав их поверхности сильно влияет на реакцию принимающей ткани.

Два типа наночастиц гидроксиапатита были приготовлены с помощью реакций кислотно-щелочной нейтрализации с использованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в качестве источника кальция, чтобы оценить влияние анионов ацетата на образование частиц [587]. Наблюдения с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показали, что в обоих случаях наночастицы вытянуты вдоль оси c , но в более ограниченной степени при приготовлении в присутствии ацетатов и в основном ограничены гранями $\{010\}$. ИК-спектры наночастиц, содержащих адсорбированный CO , показали, что фактические обрывы имеют как тип $\{010\}$ -Ca-обогащенный, так и $\{010\}$ -P-обогащенный, причем последний значительно более распространен для наночастиц НА, выращенных в среде, содержащей CH_3COO -формы. Кроме того, эти наночастицы оказались более чувствительными к агрегации при термической обработке, что приводило к значительному уменьшению удельной поверхности при сохранении размера первичных частиц [588].

В самых последних публикациях по солубилизирующему фосфату [577] рассматривается синергизм между растениями и P-солубилизирующими бактериями (PSB) в почве. В частности, авторы исследования [589] подчеркнули, что использование PSB в качестве инокулянтов в почве увеличивает поглощение фосфора растениями, а также урожайность сельскохозяйственных культур. Способность бактерий, солубилизирующих фосфат, превращать нерастворимую форму фосфора в растворимую, является важным признаком устойчивого земледелия для повышения урожайности сельскохозяйственных культур. PSB играет важную роль в повышении доступности фосфора для растений за счет снижения рН почвы и микробного производства органических кислот и минерализации органического P кислотными фосфатазами. Эти организмы помимо фосфора также способствуют росту растений, улучшая усвоение

⁵⁸⁷ Sakhno Y., Ivanchenko P., Iafisco M., Tampieri A., Martra G. A Step toward Control of the Surface Structure of Biomimetic Hydroxyapatite Nanoparticles: Effect of Carboxylates on the $\{010\}$ P-Rich/Ca-Rich Facets Ratio. *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119, Issue 11. P. 5928–5937. doi: 10.1021/jp510492m

⁵⁸⁸ Chiatti F., Corno M., Sakhno Y., Martra G., Ugliengo P. Revealing Hydroxyapatite Nanoparticle Surface Structure by CO Adsorption: A Combined B3LYP and Infrared Study. *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117. P. 25526–25534. doi: 10.1021/jp4086574

⁵⁸⁹ Awasthi R., Tewari R., Harsh N. Synergy between Plants and P-Solubilizing Microbes in soils: Effects on Growth and Physiology of Crops. *Int. Research Journal of Microbiology*. 2011. Vol. 2, Issue 12. P. 484–503.

питательных веществ и стимулируя выработку некоторых фитогормонов. PSB обладают высоким потенциалом в качестве биоудобрений, особенно в почвах с дефицитом фосфора, для улучшения роста и урожайности сельскохозяйственных культур [590].

Почвенные бактерии играют важную роль в биогеохимических циклах. Они десятилетиями использовались в растениеводстве [591]. Существует ряд видов бактерий, которые способны превращать нерастворимую форму фосфора в растворимую. Они также известны как ризобактерии, способствующие росту растений (PGPR), потому что они колонизируют корни растений и способствуют росту растений. Существует два уровня сложности взаимоотношений между ризобактериями, способствующими росту растений, и растением-хозяином. Эти уровни бывают ризоферическими и эндофитными [578, 579, 592].

PSB играет важную роль в обеспечении растений фосфатом экологически безопасным и экологически безопасным способом [593]. Корни растений обеспечивают пищу, укрытие, энергию и районы с очень высоким биологическим разнообразием, известные как «ризосферы» [594]. PSB способны солубилизовать накопленные источники фосфатных соединений в почве за счет образования органических кислот, фенольных соединений, протонов и сидерофоров [595]. Сообщества микроорганизмов, растворяющих фосфат, различаются по своей структуре и функциям в зависимости от фосфора, присутствующего в почве; поэтому реакция этих сообществ на этот компонент важна для формулирования стратегий управления [596].

PSB способствует росту растений, уменьшает количество болезней и вреда, наносимого насекомыми. Микроорганизмы, солубилизирующие фосфат, составляют от 1 до 50 % потенциала солубилизации фосфора [597]. Введение генов, которые участвуют в растворении фосфатов почвы в естественной ризосфере, является очень полезным подходом для улучшения способности PSB использоваться в качестве инокулянтов

⁵⁹⁰ Гаценко М. В., Луценко Н. В., Волкогон В. В. Роль фосфатмобілізуювальних мікроорганізмів в оптимізації вермикомпостування органіки, збагаченої фосфоритами. Основи формування продуктивності сільськогосподарських культур за інтенсивних технологій вирощування. *Зб. наук. праць Уманського держ. університету*. 2008. С. 229–235.

⁵⁹¹ Rifat H., Safdar A., Ummay A., Rabia K., Iftikhar A. Soil beneficial bacteria and their role in plant growth promotion: a review. *Annals of Microbiology*. 2010. Vol. 60. P. 579–598. doi: 10.1007/s13213-010-0117-1

⁵⁹² Saeid A., Prochownik E., Dobrowolska-Iwanek J. Phosphorus Solubilization by *Bacillus* Species. *Molecules*. 2018. Vol. 23, Issue 11. P. 2897. doi: 10.3390/molecules23112897

⁵⁹³ Khan M. S., Zaidi A., Ahemad M., Oves M., Wani P. A. Plant growth promotion by phosphate solubilizing fungi- current perspective. *Arch. of Agron. and Soil Sci.* 2009. Vol. 56. P. 73–98 doi: 10.1080/03650340902806469

⁵⁹⁴ McMillan M. Promoting growth with PGPR. Soil Foodweb Canada Ltd. *Soil Biology Laboratory and Learning Centre*. 2007. P. 32–34.

⁵⁹⁵ Lin T.-F., Huang H.-I., Shen F.-T., Young C.-C. The protons of gluconic acid are the major factor responsible for the dissolution of tricalcium phosphate by *Burkholderia cepacia* CC-A174. *Bioresour Technol.* 2006. Vol. 97, Issue 7. P. 957–960. doi: 10.1016/j.biortech.2005.02.017

⁵⁹⁶ Saha N., Biswas S. Mineral phosphate solubilizing bacterial communities in agro-ecosystem. *Afr. J. Biotechnol.* 2009. Vol. 8, Issue 24. P. 6863–6870.

⁵⁹⁷ Chen Y. P., et al. Phosphate solubilizing bacteria from subtropical soil and their Tricalcium phosphate solubilizing abilities. *Appl. Soil Ecol.* 2006. Vol. 34. P. 33–41.

[598]. Встраивание этих генов в бактериальные хромосомы способствует стабильности и экологической безопасности [599].

Поскольку в сельскохозяйственных почвах недостаточно фосфора; поэтому внесение фосфорных удобрений необходимо для удовлетворения потребности почвы в фосфоре. PSB также использовался в почве для минерализации загрязняющих веществ, то есть для биоремедиации загрязненной почвы [600, 601].

Существует ряд видов бактерий, которые используются во всем мире с целью повышения продуктивности растений [602, 603]. Используемые бактерии могут быть симбиотическими или несимбиотическими. Симбиотические бактерии включают *Rhizobium* sp. и несимбиотические включают *Azotobacter*, *Azospirillum*, *Bacillus* и *Klebsiella* sp. и др. [580].

К PSB относятся *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Enterobacter*, *Azospirillum*, *Rhizobium* и т. д., и их также называют ризобактериями, поскольку они колонизируют корни растений и способствуют их росту [604]. Свободноживущие бактерии, которые полезны для сельскохозяйственных культур, называются ризобактериями, способствующими росту растений (PGPR); они способны увеличивать рост растений за счет колонизации корней растений [605]. Ризобактерии, способствующие росту растений, или бактерии, способствующие образованию клубеньков (NPR), связаны с ризосферой почвы, которая является важной экологической средой для взаимодействия растений и микробов [606].

По родству с растениями PGPR делятся на две группы: симбиотические и свободноживущие бактерии [580]. На основе своих живых сайтов PGPR делятся на две группы: iPGPR; ePGPR.

iPGPR (т. е. симбиотические бактерии) – это группа бактерий, которые живут в специализированных структурах внутри растительной клетки, с другой стороны, ePGPR (т. е. свободноживущие бактерии) – это группа бактерий, которые живут вне растительной клетки [607]. iPGPR обладает способностью производить клубеньки внутри клетки, с другой стороны, ePGPR не производит клубеньков, но по-прежнему

⁵⁹⁸ Bashan Y., et al. Growth promotion of the seawater-irrigated oil seed halophyte *Salicornia bigelovii* inoculated with mangrove rhizosphere bacteria and halotolerant *Azospirillum* spp. *Biol. Fertil Soils*. 2000. Vol. 32. P. 265–272.

⁵⁹⁹ Rodríguez H., et al. Genetics of phosphate solubilization and its potential applications for improving plant growth-promoting bacteria. *Plant Soil*. 2006. Vol. 287. P. 15–21.

⁶⁰⁰ Middledrop P. J. M., et al. Biodegradation of pentachlorophenol in natural polluted soil by inoculated. *Microb. Ecol.* 1990. Vol. 20. P. 123–139.

⁶⁰¹ Burd G., et al. Plant Growth Promoting Bacteria that Decrease Heavy Metal Toxicity in Plants. *Can. J. Microbiol.* 2000. Vol. 46. P. 237–245.

⁶⁰² Burd G., et al. Plant growth promoting bacterium that decreases nickel toxicity in seedlings. *Appl. and Env. Microbiol.* 1998. Vol. 64. P. 3663–3668.

⁶⁰³ Cocking E. C. Endophytic colonization of plant roots by nitrogen fixing bacteria. *Plant Soil*. 2003. Vol. 252. P. 169–175.

⁶⁰⁴ Anthony O. A., et al. Plant–microbes interactions in enhanced fertilizer-use efficiency. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2009. Vol. 85. P. 1–12.

⁶⁰⁵ Kloepper J. W., et al. Plant growth-promoting rhizobacteria on radishes. Proc. of the 4th International conference on plant pathogenic bacteria. Station de Pathologie Vegetale et Phytobacteriologie, INRA, Angers, France. 1978. Vol. 2. P. 879–882.

⁶⁰⁶ Burr T. J., et al. Beneficial plant bacteria. *Crit Rev Plant Sci*. 1984. Vol. 2. P. 1–20.

⁶⁰⁷ Gray E. J., et al. Intracellular and extracellular PGPR: commonalities and distinctions in the plant-bacterium signaling processes. *Soil Biol. Biochem.* 2005. Vol. 37. P. 395–412.

способствует росту растений. *Rhizobium* – самый известный iPGPR, который производит клубеньки у зернобобовых растений.

Главные и наиболее эффективные PSB принадлежат к родам *Bacillus* и *Pseudomonas*. *Bacillus* и *Paenibacillus* специально используются для повышения статуса P у растений [608]. *Rhizobium* sp. такие как *Rhizobium*, *Mesorhizobium*, *Bradyrhizobium*, *Azorhizobium*, *Allorhizobium* и *Sinorhizobium* в комбинированной инокуляции бактериями, солубилизирующими фосфаты, используются для повышения продуктивности растений [609]. Некоторые виды *Bacillus* и *Pseudomonas*, которые используются в качестве солубилизаторов фосфатов, приведены в таблице 3 [578].

Авторы обзора [578] заметили, что не только бактерии и грибы родов *Penicillium*, рассмотренных выше в таблице 2, но и различные виды родов *Aspergillus* также используются для повышения урожайности сельскохозяйственных культур и солубилизации фосфатов [610].

Существуют различные механизмы растворения неорганического фосфата микроорганизмами [578]. Это может быть секреция органических кислот или продукция сидерофоров [611]. PSB солубилизируют фосфат путем производства органических кислот. Существуют различные гетеротрофные микроорганизмы, которые способствуют выведению органических кислот, они растворяют фосфатные минералы или хелатируют катионные партнеры фосфат-ионов, т. е. PO_4^{-3} , и непосредственно выделяют фосфор в почву [580]. В почве эти органические кислоты снижают pH окружающей среды. Эти кислоты могут либо растворять фосфор напрямую, снижая pH почвы, что может способствовать ионному обмену PO_4^{-2} кислыми ионами, либо они могут хелатировать ионы тяжелых металлов, таких как Ca, Al и Fe, и высвободить связанный с ними фосфор [612].

Две реакции, фиксация и иммобилизация, переводят внесенный фосфор в недоступные для растений формы [578]. Иммобилизация происходит, когда доступный для растений фосфор потребляется микробами, превращая фосфор в органические формы, недоступные для растений. Общая схема солубилизации P в почве представлена на рис. 1.

Этот фосфор становится доступным со временем, когда микробы умирают [613]. Минерализация представляет собой микробное преобразование органического фосфора, доступного в почве, в $H_2PO_4^-$ или

⁶⁰⁸ Brown M. E. Seed and root bacterization. *Annu Rev Phytopathol.* 1974. Vol. 12. P. 181–197.

⁶⁰⁹ Akhtar M. S., et al. Effects of phosphate solubilizing microorganisms and *Rhizobium* sp. on the growth, nodulation, yield and root-rot disease complex of chickpea under field condition. *Afr. J. of Biotech.* 2009. Vol. 8. P. 3489–3496.

⁶¹⁰ Kang S. C., et al. Solubilization of insoluble inorganic phosphates by a soil inhabiting fungus *Fomitopsis* sp. *PS 102. Curr Sci.* 2002. Vol. 82. P. 439–442.

⁶¹¹ Vassilev A. M., et al. Microbial solubilization of rock phosphate on media containing agro-industrial wastes and effect of the resulting products on plant growth and P uptake. *Plant Soil.* 2006. Vol. 287. P.77–84.

⁶¹² Moghimi A., et al. Characterization of rhizospheric products especially 2-ketogluconic acid. *Soil Biol. Biochem.* 1978. Vol. 10. P. 283–287.

⁶¹³ Hyland C., Ketterings Q., Dewing D., Stockin K., Czymmek K., Albrecht G., Geohring L. Phosphorous basics: The phosphorous cycle. Agronomy fact sheet series-12. Department of crop and soil science. Cornell University. 2005. P. 1–20. URL : <http://nmsp.css.cornell.edu>.

HPO_4^{-2} , формы фосфора, доступного для растений, известные как ортофосфаты. Способность микробов растворять фосфор зависит от их способности продуцировать органические кислоты, которые посредством своих гидроксильных и карбоксильных групп хелатируют катионы, связанные с фосфатом, и затем делают его доступным для использования растениями.

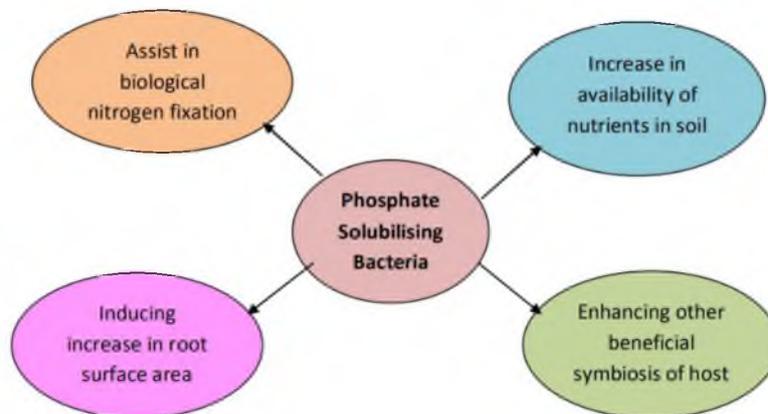


Рис. 1. Механизм действия ПСБ

Источник: данные [583].

Почвенные микробы растворяют почвенный Р путем образования низкомолекулярных органических кислот, таких как лимонная кислота, молочная кислота, глюконовая кислота, 2-кетоглюконовая кислота, щавелевая кислота, винная кислота, уксусная кислота и др. [614]. Из них глюконовая кислота и кетоглюконовая кислота в основном продуцируются почвенными микроорганизмами [578]. Эти органические кислоты являются источником биогенных ионов H^+ , которые способны растворять минеральные фосфаты и делать их доступными для растений. PSB также продуцируют ауксины, такие как индол-3-уксусная кислота [615].

Механизм солюбилизации фосфора включает [578]:

- а) снижение рН биотической продукцией высвобождения протонов/бикарбонатов;
- б) газообмен;
- в) комплексообразование катионов;

ПСБ оказывают разнообразное благотворное влияние на растения. Эти бактерии оказывают прямое или косвенное воздействие на растения. Прямые эффекты включают повышенную растворимость и поглощение питательных веществ или производство регуляторов роста растений, в то время как косвенные эффекты включают подавление патогенов и производство молекул, связывающих металлы, известных как сидерофоры [579]. ПСБ усиливают рост растений и урожайность за счет следующих факторов [578]:

⁶¹⁴ Ivanova R., et al. Rock phosphate solubilization by soil bacteria. *J. the University of Chemical Technol. and Metallurg.* 2006. Vol. 41. P. 297–302.

⁶¹⁵ Dell'Amico E., et al. Improvement of *Brassica napus* growth under cadmium stress by cadmium resistant rhizobacteria. *Soil Biol. Biochem.* 2008. V. 40. P. 74–84.

а) они обладают способностью продуцировать 1-аминоциклопропан-1-карбоксилатдезаминазу для снижения уровня этилена в корнях, тем самым увеличивая длину и рост корней;

б) усиливают биологическую азотфиксацию растений;

в) продуцируют связывающие металлы молекулы сидерофоры, β -1,3 глюканазу, флуоресцентные пигменты, хитиназу, антибиотики и цианиды для защиты растений от патогенов;

г) они обладают способностью продуцировать различные типы гормонов, такие как ауксины, абсцизовая кислота, гибберелловая кислота и цитокинины;

д) они обеспечивают устойчивость к засухе, засолению, заболачиванию и окислительному стрессу, а также способствуют растворению и минерализации питательных веществ;

е) они производят водорастворимые витамины, такие как ниацин, тиамин, рибофлавин и биотин, необходимые для роста растений;

ж) они синтезируют специфические соединения, такие как гормоны, ферменты (например, 1-аминоциклопропан-1-карбоксилат) и т.д., которые необходимы для роста растений;

з) они способствуют развитию свободноживущих азотфиксирующих бактерий и усиливают фиксацию азота и снабжение питательными веществами, такими как фосфор, сера, железо и медь;

и) они защищают сельскохозяйственные растения от патогенов и болезней.

3. Применение фосфатсольбилизирующих микроорганизмов на кукурузе

Большинство видов бактерий, выделенных из почвы, обладают способностью растворять гидроксипатит и другие фосфаты как в почве, так и в питательной среде, выделяя низкомолекулярные органические кислоты, которые атакуют структуру фосфора и делают его доступным для растений [601]. Нерастворимые в почве соединения фосфора сольбилизируются органическими кислотами, ферментами фосфатазами и комплексообразователями, вырабатываемыми растениями и микроорганизмами. ФСБ играют важную роль в усилении роста и урожайности культурных растений, обеспечивая их фосфором, который иначе недоступен для растений [578].

Эффективные штаммы ПСБ используются для повышения уровня фосфора в почве. С повышением уровня фосфора наблюдается общее увеличение роста растений. Между ПСБ и культурными растениями наблюдались симбиотические отношения, поскольку растворимый фосфор обеспечивали растения бактериями, которые, в свою очередь, обеспечивали углерод. Эти бактерии полезны для повышения урожайности зерновых, бобовых, масличных, садовых и волокнистых культур. Авторы обзора [578] представили многочисленные наблюдения о влиянии ПСБ на разные виды сельскохозяйственных культур.



Рис. 2. Биодобрильный эффект *Pseudomonas* sp. на кукурузе

Примечание: А – кукуруза, не инокулированная PSM; В – кукуруза, инокулированная PSM *Pseudomonas* sp.

Источник: данные [616].

Кукуруза (*Zea mays*) среди сельскохозяйственных культур играет важную роль в регионе с умеренным климатом из-за растущего спроса на продукты питания и корма для скота. Азот и фосфор являются важными питательными веществами для роста и развития растений кукурузы [617]. Для пополнения запасов азота и фосфора в почве используются большие количества химических удобрений, что приводит к высоким затратам и сильному загрязнению окружающей среды [618]. Азот является основным лимитирующим питательным веществом для растениеводства. Его можно применять химическими или биологическими средствами. Чрезмерное применение может привести к негативным последствиям, таким как вымывание, загрязнение водных ресурсов, уничтожение микроорганизмов и дружественных насекомых, восприимчивость сельскохозяйственных культур к болезням, подкисление или защелачивание почвы или снижение ее плодородия. Это наносит непоправимый ущерб всей системе.

Фосфор уступает только азоту в минеральных питательных веществах, наиболее часто ограничивающих рост наземных растений. По иронии судьбы, почвы могут иметь большие запасы общего фосфора, но количество, доступное растениям, обычно составляет крошечную долю от этого общего количества. Согласно исследованию [619], за последние

⁶¹⁶ Alori E. T., Glick B. R., Babalola O. O. Microbial phosphorus solubilization and its potential for use in sustainable agriculture. *Front. Microbiol.* 2017. Vol. 8. P. 971. doi: 10.3389/fmicb.2017.00971

⁶¹⁷ Wua B., et al. Effects of biofertilizer containing N-fixer, P and K solubilizer and AM fungi on maize growth. *Geoderma.* 2005. Vol. 125. P. 155–162.

⁶¹⁸ Awodun M. A., et al. Effect of oil palm bunch refuse ash on soil and plant nutrient composition and yield of maize. *American-Eurasian Journal of Sustainable Agriculture.* 2007. Vol. 1, Issue 1. P. 50–54.

⁶¹⁹ Mohammad Y., Mohammad A. B., Hemmatollah P., Mohammad A. E. Effect of phosphate solubilization microorganisms (PSM) and plant growth promoting rhizobacteria (PGPR) on yield and yield components of corn (*Zea mays* L.). *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Agricultural and Biosystems Engineering.* 2009. Vol. 3, Issue 1. doi: 10.5281/zenodo.1080014

два десятилетия большое внимание почвенных микробиологов привлекла фиксация азота небобовыми растениями. Интерес к полезным ризобактериям, связанным со злаками, в последнее время возрос в связи с их потенциальным использованием в качестве биоудобрений. Бактерии, фиксирующие азот и солубилизирующие фосфор, могут иметь важное значение для питания растений, увеличивая поглощение азота и фосфора растениями и играя важную роль в качестве ризобактерий, стимулирующих рост растений (PGPR), в биоудобрении сельскохозяйственных культур.

Ряд различных бактерий способствуют росту растений, в том числе *Azotobacter sp.*, *Azospirillum sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Bacillus sp.*, *Acetobacter sp.* [620]. Экономические и экологические выгоды могут включать в себя увеличение доходов от высоких урожаев, снижение затрат на удобрения и сокращение выбросов парниковых газов, N₂O, а также уменьшение выщелачивания водорастворимых производных азота в грунтовые воды. Бактерии, стимулирующие рост растений, играют важную роль в управлении развитии растений из-за их влияния на почвенные условия, доступность питательных веществ, рост и урожайность.

Исследование [605], а также ряд других исследований предоставили информацию о PSB и PGPR в системах кукурузы в лабораторных и полевых условиях. Хотя ризобактерии, способствующие росту растений, встречаются в почве, обычно их количество недостаточно велико, чтобы конкурировать с другими бактериями, обитающими в ризосфере. Следовательно, для агрономической цели инокуляция растений специальными микроорганизмами в гораздо более высокой концентрации, чем те, которые обычно содержатся в почве, необходима, чтобы использовать преимущества их полезных свойств для повышения урожайности. Использование стимулирующих рост растений ризобактерий в сельском хозяйстве для улучшения циркуляции питания растений и снижения потребности в химических удобрениях хорошо известно.

Авторы исследования [605] провели ряд полевых опытов с P-солубилизирующими микроорганизмами (ПСМ) (*Azotobacter corooococum*, *Azospirillum brasilens*, *Pseudomonas putida*, *Bacillus lentus*) с целью оценки их влияния на урожайность и компоненты роста кукурузы. Эти эксперименты были представлены в виде разделенного участка на основе рандомизированного полного блока с тремя повторениями. Результаты анализа почвы и навоза представлены в таблицах 3 и 4.

В качестве подучастков были обработаны три уровня навоза (состоит из 20 Мг/га навоза, 15 Мг/га сидерата и контроля или без навоза) в качестве основного участка и восемь уровней биоудобрений (состоит из 1-НПК или обычного внесения удобрений; 2-НПК+ПСМ+ПГПР;

⁶²⁰ Turan M., et al. Evaluation of the capacity of phosphate solubilizing bacteria and fungi on different forms of phosphorus in liquid culture. *Sustainable Agricultural*. 2006. Vol. 28. P. 99–108.

3-НП50%К+ПСМ+ПГПР; 4-Н50%ПК+ПСМ+ПГПР; 5-Н50%П50%К+ПСМ+ПГПР; 6-ПК+ ПГПР; 7-НК+ PSM и 8-PSM+PGPR). Удобрения NPK в концентрации 300, 120 и 100 кг/га вносили в виде мочевины, диаммонийфосфата и калийной соли соответственно. Весь РК и половину N смешивали с почвой во время посева, а оставшийся N вносили в виде раствора на этапе формирования метелок.

3. Химические свойства почвы и распределение частиц верхнего слоя почвы (0–30 см)

Тип	рН	ОМ, %	N, мг/100 гр	P, мг/100 гр	K, мг/100 гр	Размер частиц почвы, мм		
						2,0–0,2	0,2–0,02	<0,02
Илистый суглинок	7,5	3,48	193	12,3	367,3	47,3	42,1	10,6

Источник: данные [605].

4. Влияние PGPR и PSM и внесения удобрений на урожайность и компоненты урожайности кукурузы (*Zea mays L.*)

Обработка	Количество рядов	Количество зерен в ряду	Количество зерен в колосе	Масса 100 головок, мг	Масса колоса, т/га	Урожайность, т/га	Биологическая урожайность, т/га	Индекс урожайности, %
Удобрения								
Фермерский навоз	18,5ab	34,3a	626,1a	21,0a	11,6a	9,12a	16,58a	54,7a
Зеленые удобрения	18,1ab	31,8b	603a	20,2a	11,1a	8,71ab	16,07ab	54,0ab
Контроль	17,7b	31,0b	554,1b	20,7a	10,3b	8,06b	15,09b	53,1b
Биоудобрения								
NPK	18,3abc	32,8bc	607,0c	21,9a	11,5b	9,13b	16,56b	54,9a
NPK+PGPR, PSM	17,7ab	35,7a	699,8a	21,9a	12,8a	10,19a	18,258a	55,72a
NP ₅₀ K+PGPR, PSM	19,3a	35,1ab	680,3ab	21,9a	12,9a	10,27a	18,26a	56,28a
N ₅₀ PK+PGPR, PSM	17,6bc	32,2c	569,5c	21,0ab	10,6b	8,29c	15,55b	53,16b
N ₅₀ P ₅₀ K+PGPR, PSM	18,2bc	31,6c	577,7c	21,4bc	10,6b	8,20c	15,44b	52,94b
PK+PGPR	17,8bc	28,9d	518,0d	20,1bc	9,4c	7,25d	13,97c	51,61b
NK+PSM	18,5ab	33,4abc	622,4abc	20,0bc	11,1b	8,72bc	15,88b	54,78b
PGPR, PSM	17,4c	29,3d	510,1d	19,8c	9,1c	6,99d	13,39c	52,16b
Значимость								
A	*	*	**	NS	*	*	*	NS
B	**	**	**	**	**	**	**	**
A×B	*	NS	*	NS	*	*	*	0
CV	5,58	7,39	8,83	5,04	9,32	9,40	8,35	2,84

Примечание: уровни значимости: * – P>5 %, ** – P>1 %.

Источник: данные [605].

Бактерии суспендировали в суспензии сахара в воде. Эту суспензию использовали для введения бактерий в качестве покрытия семян кукурузы. Через 150 дней роста (созревания) растения кукурузы осторожно удаляли из полевых опытов. Воздействие биоудобрений на растения оценивали путем определения средней урожайности зерна и компонентов

урожайности. Данные подвергали дисперсионному анализу для стимулирующих рост ризобактерий и микроорганизмов, солюбилизирующих фосфаты, с использованием пакета статистического программного обеспечения SAS (SAS Institute, 2000), а средние значения сравнивали с помощью теста Дункана ($P > 5\%$) [621].

Результаты, представленные в таблице 6, показали, что применение навоза увеличило количество рядов, массу колоса и количество зерен в колосе, урожайность зерна, биологическую урожайность и индекс урожая. Эти данные показали, что инокуляция биоудобрением, стимулирующим рост ризобактерий (PGPR), и солюбилизацией фосфата (PSM) значительно увеличивала рост кукурузы и урожайность семенной кукурузы по сравнению с обработкой без инокуляции. Ризобактерии стимулируют рост растений за счет продукции ростостимулирующих фитогормонов [603]; мобилизации производства фосфатов [622], сидерофоров [623]; ингибирования синтеза этилена растениями; и индукции системной устойчивости растений к патогенам [624], повышая урожайность.

Кроме того, использование PSM и PGPR в дополнение к обычным удобрениям (NPK) может улучшить массу колоса, количество рядов и количество зерен в ряду и, в конечном итоге, повысить урожайность зерна на сидеральных и контрольных делянках. Продукция ИУК в PGPR долгое время считалась средством стимулирования роста растений-хозяев [625]. Однако более поздние открытия участия цитокининов, АЦК-дезаминазы и, возможно, ГА, продуцирующих PGPR, открывают возможность того, что даже больше веществ, регулирующих рост растений, может быть вовлечено в стимулирование роста растений некоторыми PGPR. По результатам всех обработок удобрениями PSM и PGPR снижает применение фосфора на 50 % без значительного снижения урожайности зерна

4. Создание наноразмерных удобрений с низкой растворимостью в воде

В последние годы в области сельского хозяйства были сделаны значительные технологические достижения и инновации при решении растущих проблем устойчивого производства и продовольственной безопасности [626].

Такие непрерывные сельскохозяйственные инновации имеют решающее значение для удовлетворения растущего спроса на продукты питания стремительно растущего населения мира за счет использования

⁶²¹ Steel R. D., Tore J. H. Principles and Procedures of Statistics. Mc Graw-Hill, Toronto. 1960. 481 p.

⁶²² Zaidi A., et al. Coinoculation effects of phosphate solubilizing microorganisms and *glomus fasciculatum* on green gram-bradyrhizobium symbiosis. *Agricultural Science*. 2006. V. 30. P. 223–230.

⁶²³ Zahir A., et al. Plant growth promoting rhizobacteria. *Advances in Agronomy*. 2004. Vol. 81. P. 97–168.

⁶²⁴ Ramazan C., et al. Growth promotion of plants by plant growth-promoting rhizobacteria under greenhouse and two different Weld soil conditions. *Biochemistry*. 2005. Vol. 38. P. 1482–1487.

⁶²⁵ Kapulnik Y., et al. Changes in root morphology of wheat caused by *Azospirillum* inoculation. *Microbiology*. 2007. Vol. 31. P. 881–887.

⁶²⁶ Dwivedi S., et al. Understanding the role of nanomaterials in agriculture. In: *Microbial Inoculants in Sustainable Agricultural Productivity*; Singh D. P., Singh H. B., Prabha R. (Eds.). Springer : New Delhi, India. 2016. P. 271–288.

природных и синтетических ресурсов. В частности, нанотехнологии могут обеспечить эффективные решения многочисленных проблем, связанных с сельским хозяйством. Большой научный интерес наночастицы представляют для преодоления разрыва между объемными материалами и атомарными или молекулярными структурами.

За последние два десятилетия было проведено значительное количество исследований в области нанотехнологий, подчеркивающих ее многочисленные применения. В работе [627] авторы утверждают, что цитрат играет ключевую двойную роль в кристаллизации апатита – путем роста через аморфный предшественник и контроль размера нанокристаллов с помощью неклассического механизма ориентированной агрегации.

Примечательно, что наноматериалы повышают продуктивность сельскохозяйственных культур за счет повышения эффективности сельскохозяйственных ресурсов, что способствует целенаправленной контролируемой доставке питательных веществ. Недавние достижения в производстве наноматериалов различных размеров и форм привели к их широкому спектру применения в медицине, науке об окружающей среде, сельском хозяйстве и пищевой промышленности. На протяжении всей истории сельское хозяйство всегда извлекало выгоду из этих нововведений. В дальнейшем, поскольку сельское хозяйство сталкивается с многочисленными и беспрецедентными проблемами, такими как снижение урожайности из-за биотических и абиотических стрессов, включая дефицит питательных веществ и загрязнение окружающей среды, появление нанотехнологий предлагает многообещающие приложения для точного земледелия (рис. 3).

Согласно [628], в последние годы появился термин «точное земледелие» или «фермерство», означающий развитие беспроводных сетей и миниатюризацию датчиков для мониторинга, оценки и контроля методов ведения сельского хозяйства. В частности, это связано с управлением сельскохозяйственными культурами на конкретном участке с широким спектром до- и постпроизводственных аспектов сельского хозяйства, начиная от садовых культур и заканчивая полевыми культурами [612]. Недавние достижения в области тканевой инженерии и направленной доставки лекарств на основе инженерных наноматериалов CRISPR, мРНК и sgRNA для генетической модификации (GM) сельскохозяйственных культур являются примечательным научным достижением [629].

⁶²⁷ Tafisco M., Ramírez-Rodríguez G. B., Sakhno Y., et al. The growth mechanism of apatite nanocrystals assisted by citrate: relevance to bone biomineralization. *CrystEngComm*. 2015. Vol. 17, Issue 3. P. 507–511. doi: 10.1039/C4CE01415D

⁶²⁸ Shang Y., et al. Applications of Nanotechnology in Plant Growth and Crop Protection: A Review. *Molecules*. 2019. Vol. 24. P. 2558.

⁶²⁹ Kim D. H., et al. Nanomaterials in plant tissue culture: The disclosed and undisclosed. *RSC Adv*. 2017. Vol. 7. P. 36492–36505.

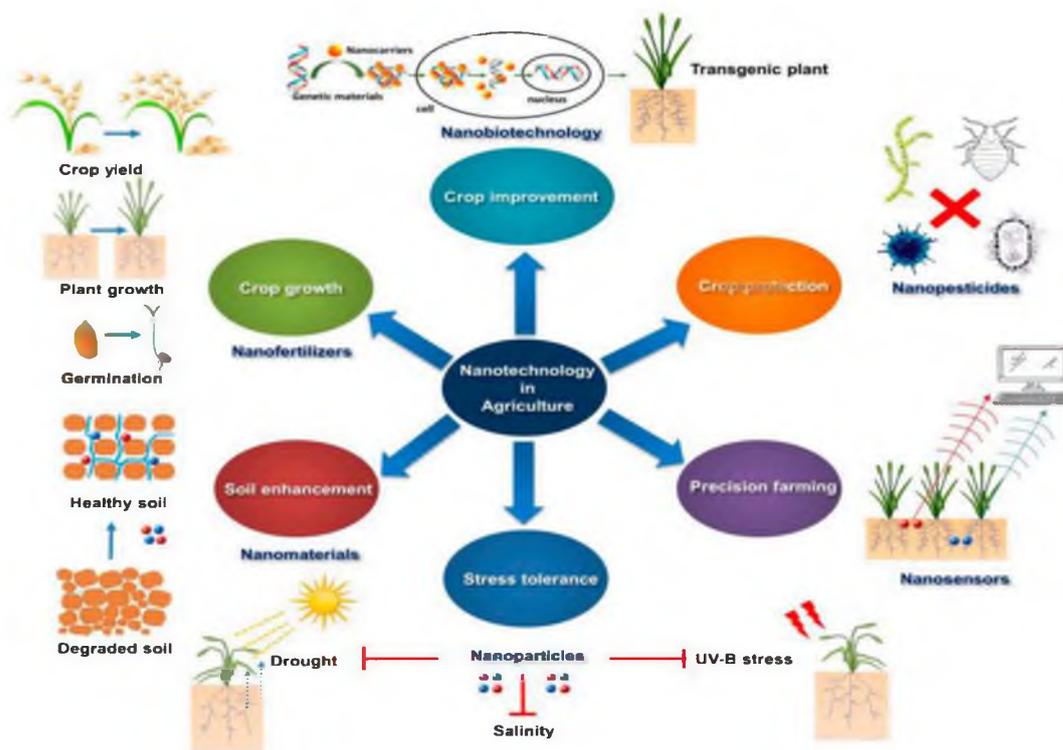


Рис. 3. Применение нанотехнологий в сельском хозяйстве

Источник: данные [614].

Нанотехнология считается одной из ключевых технологий в двадцать первом веке, которая обещает продвинуть традиционные методы ведения сельского хозяйства и предложить устойчивое развитие за счет улучшения тактики управления и сохранения с сокращением потерь сельскохозяйственных ресурсов [630]. В традиционных методах агрохимикаты обычно наносят на сельскохозяйственные культуры путем опрыскивания или разбрасывания. В результате на целевые участки посевов попадает очень небольшое количество агрохимикатов, что намного ниже минимальной эффективной концентрации, необходимой для успешного роста растений. Потери связаны с выщелачиванием химикатов, разложением путем фотолиза, гидролиза, а также разложением микроорганизмов. Например, в случае применения удобрений следует уделять больше внимания биодоступности питательных веществ из-за хелатирующего действия почвы, разложения микроорганизмами, испарения, чрезмерного внесения, гидролиза и проблем со стоком [614].

Таким образом, для обеспечения экологически безопасных методов ведения сельского хозяйства недавнее продвижение синтеза на основе нанотехнологий удобрений, пестицидов и гербицидов с медленным или контролируемым высвобождением привлекло особое внимание в сельском хозяйстве [631]. С течением времени нанотехнологии

⁶³⁰ Dubey A., et al. Nanofertilizers, nanopesticides, nanosensors of pest and nanotoxicity in agriculture. In: *Sustainable Agriculture Reviews*; Lichtfouse E. (Ed.). Springer: Cham, Switzerland. 2016. Vol. 19. P. 307–330.

⁶³¹ Panpatte D. G., et al. Nanoparticles: The next generation technology for sustainable agriculture. In: *Microbial Inoculants in Sustainable Agricultural Productivity*; Springer : New Delhi, India. 2016. P. 289–300.

постепенно перешли от лабораторных экспериментальных испытаний к практическим приложениям. Целью методов контролируемой доставки является высвобождение отмеренного количества необходимых и достаточных количеств агрохимикатов в течение определенного периода времени и получение полной биологической компетентности при минимизации потерь и вредного воздействия. Наночастицы предлагают преимущества эффективной доставки агрохимикатов из-за их большой площади поверхности, легкого прикрепления и быстрого массопереноса [632]. По этим причинам частицы микронного или субмикронного размера включаются в агрохимикаты с помощью нескольких механизмов, таких как капсулирование, абсорбция, поверхностное ионное или слабое связывание и улавливание в наноматрице активных ингредиентов [617].

Наноматериалы улучшают стабильность агрохимикатов и защищают их от деградации и последующего попадания в окружающую среду, что в итоге повышает эффективность и снижает количество агрохимикатов. Использование инженерных наноматериалов в рамках устойчивого сельского хозяйства может показать совершенно новый способ производства продуктов питания, который потенциально может преодолеть неопределенность в растениеводстве с ограниченными доступными ресурсами [633]. Революция в области зеленых нанотехнологий резко изменила представление о глобальном сельском хозяйстве и наноматериалах, поскольку наноудобрения породили обещания удовлетворить глобальный спрос на продовольствие, а также обеспечить устойчивое сельское хозяйство. Для облегчения дефицита макро- и микроэлементов за счет повышения эффективности использования питательных веществ и преодоления хронической проблемы эвтрофикации наноудобрения могут быть лучшей альтернативой [614].

Наноудобрения, синтезированные с особым намерением регулировать высвобождение питательных веществ в зависимости от потребностей сельскохозяйственных культур при минимизации дифференциальных потерь, обладают огромным потенциалом. Например, традиционные азотные удобрения проявляются огромными потерями из почвы за счет вымывания, испарения или даже деградации до 50–70 %, что в конечном итоге снижает эффективность удобрений и удорожает себестоимость продукции [634]. С другой стороны, наноконструкции азотных удобрений синхронизируют высвобождение азотных удобрений с потребностью в них культур. Соответственно, нанопрепараты предотвращают нежелательные потери питательных веществ за счет прямой интернализации сельскохозяйственными культурами и тем самым избегают взаимодействия питательных веществ с почвой, водой, воздухом и микроорганизмами [612,

⁶³² Ghormade V., et al. Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants. *Biotechnol. Adv.* 2011. Vol. 29. P. 792–803.

⁶³³ Godfray H. C. J., et al. Food security: The challenge of feeding 9 billion people. *Science*. 2010. Vol. 327. P. 812–818.

⁶³⁴ Miao Y. F., et al. Relation of nitrate N accumulation in dryland soil with wheat response to N fertilizer. *Field Crops Res.* 2015. Vol. 170. P. 119–130.

617]. Например, применение пористых наноматериалов, таких как цеолиты, глина или хитозан, значительно снижает потери азота за счет регулирования высвобождения в зависимости от потребности и улучшения процесса поглощения растениями [617].

Существует множество различных форм наноудобрений [614, 617]. Основываясь на их действиях, наноудобрения можно классифицировать как удобрения с контролем или медленным высвобождением, удобрения с контролем потерь, магнитные удобрения или нанокомпозитные удобрения как комбинированные наноустройства для обеспечения широкого спектра макро- и микроэлементов с желаемыми свойствами. Наноудобрения в основном производятся путем инкапсуляции питательных веществ с наноматериалами. Первоначальные наноматериалы производятся с использованием как физического (сверху вниз), так и химического (снизу вверх) подходов. После чего целевые питательные вещества инкапсулируются внутри нанопористых материалов или покрываются тонкой полимерной пленкой и доставляются в виде частиц или эмульсий наноразмерного размера как есть. Для катионных питательных веществ (NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) или после модификации поверхности для анионных питательных веществ (NO_3^- , PO_4^- , SO_4^-).

Сельскохозяйственное производство можно увеличить на 35–40 % за счет сбалансированного использования удобрений, орошения и использования качественных семян. Было замечено, что применение наноформулированных удобрений имеет значительный потенциал для повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Например, использование углеродных наночастиц вместе с удобрением позволяет повысить урожайность зерна риса (10,29 %), яровой кукурузы (10,93 %), сои (16,74 %), озимой пшеницы (28,81 %) и овощей (12,34–19,76 %).

Согласно обзору [618], из большого количества исследований было установлено, что уменьшение размера наноматериалов способствует увеличению отношения поверхностной массы частиц, в результате чего большое количество ионов питательных веществ медленно адсорбируется и десорбируется постоянно в течение длительного периода времени [635]. Таким образом, наноформы удобрений обеспечивают сбалансированное питание сельскохозяйственных культур на протяжении всего цикла роста, что в конечном итоге улучшает сельскохозяйственное производство. Следует отметить, что повышенная эффективность продукта может побудить фермеров использовать продукт с большей прибылью.

Кинетические исследования превращения метастабильных осадков ортофосфатов кальция проводились при различных условиях синтеза в

⁶³⁵ Subramanian K. S., et al. Nano-fertilizers for balanced crop nutrition. In: *Nanotechnologies in Food and Agriculture*. Rai M., Ribeiro C., Mattoso L., Duran N. (Eds.). Springer : Cham, Switzerland. 2015. P. 69–80.

работе [636]. Фазовый состав и степень кристалличности исследовали методом рентгенофазового анализа. В кислом растворе осадки $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ДКФД) и CaHPO_4 (ДКФА) образуются на ранней стадии осаждения со степенью кристалличности в пределах 17–35 %. В частности, ДКФД осаждается при 30 °С, а безводный ДКФА – при 50 °С. В щелочном растворе (рН 8–10) осаждаются только аморфные формы ортофосфата кальция, что объясняется высокой степенью пересыщения (т. е. большей скоростью осаждения по сравнению с кислой средой). Установлено, что дифракционные пики ДКФД и ДКФА на 0,3–0,45° ниже их справочных данных, что связано с уменьшением деформации решетки на ранней стадии кристаллизации. Кроме того, установлено, что начальное молярное соотношение Са/Р в смеси реагентов играет второстепенную роль в определении состава конечных осадков фосфата кальция. Влияние рН на состав осадков иллюстрируют изотермы растворимости чистых ортофосфатов кальция. Учитывая, что интенсивности дифракционных пиков пропорциональны плоскостной плотности материала в данной плоскости, мы впервые предлагаем определять энергию активации фазового превращения ортофосфата кальция по порошковым рентгенограммам. На основе разработанной зависимости энергия активации рекристаллизации ДКФД и ДКФА составляет 10,2 и 13,1 кДж/моль соответственно, а фазового перехода ДКФД в ДКФА – 36,7 кДж/моль. Дальнейшая перекристаллизация в наиболее термодинамически устойчивый $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ гидроксиапатит происходит при энергии активации 5,2 кДж/моль. Эти результаты имеют решающее значение для фазового перехода и трансформации минералов фосфата кальция.

Также были получены композиционный материал на основе смеси фосфатов кальция и альгината натрия, изучены состав, морфология полученных образцов и динамическое растворение. Установлено, что внедрение порошкового материала в матрицу альгината натрия не изменяет его состав, однако увеличивает удельную поверхность образца и скорость резорбции. Подобраны оптимальные условия синтеза композиционного материала: соотношение наполнитель/матрица, температура и время сушки [637].

В следующем разделе авторы собираются более подробно рассмотреть наноразмерный гидроксиапатит как представитель наноудобрений.

5. Наноразмерный гидроксиапатит и его применение в сельском хозяйстве

Согласно публикации [638] использование труднорастворимых фосфатов кальция, таких как гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, изучалось в

⁶³⁶ Vasylenko K. V., Sakhno Y., Jaisi D. P., Nikolenko M. Determination of the Activation Energies of Phase Transition for Calcium Orthophosphates Based on Powder X-Ray Diffraction Data. *Crystal Research and Technology*. 2021. doi: 10.1002/crat.202100215

⁶³⁷ Цыганова А. А., Голованова О. А. Синтез композиционного материала на основе смеси фосфатов кальция и альгината натрия. *Неорганические материалы*. 2019. Т. 55, № 11. С. 1224–1229.

⁶³⁸ Montalvo D., McLaughlin M. J., Degryse F. Efficacy of Hydroxyapatite Nanoparticles as Phosphorus Fertilizer in Andisols and Oxisols. *Soil Science Society of America Journal*. 2015. Vol. 79, Issue 2. P. 551. doi:10.2136/sssaj2014.09.0373

качестве альтернативы обычным водорастворимым фосфорным удобрениям для кислых и сильно сорбирующих фосфор почв [639, 640]. Тем не менее, цель этого исследования заключалась не в изучении более эффективных фосфорных удобрений, а в поиске дешевых источников, которые можно было бы использовать в малозатратных сельскохозяйственных системах. Недостатком удобрения такими соединениями является их вероятная неэффективность для сельскохозяйственных культур, которым требуется большое количество фосфора на ранних стадиях роста из-за медленной скорости растворения, что ограничивает его применение в основном многолетними культурами [635].

Также было отмечено [633], что синтетические наночастицы гидроксиапатита (n-НАР) в основном использовались для биомедицинских применений и ремедиации загрязненной металлами почвы и грунтовых вод [641]. Авторы исследования [633] предположили, что n-ГАП может повышать эффективность фосфорных удобрений в кислых и сильно сорбирующих фосфор почвах за счет лучшей подвижности n-ГАП в почве (табл. 5), потенциально достигая корней растений.

5. Некоторые химические свойства почв, использованных в исследовании

Свойства почвы	Чили	Северный	Гринвуд	Редвейл
Порядок почвы	Андисол	Андисол	Окисол	Окисол
Страна происхождения	Чили	Новая Зеландия	Австралия	Австралия
pH _(water)	5,30	5,72	5,87	6,40
Clay, g/kg	140	70	130	610
Al _{ox} , g/kg	42,8	42	17,3	2,34
Organic C, g/kg	136	85	44	10
Total P, g/kg	1122	1549	157	128
CEC, cmolc/kg	11,6	16,7	17,3	14,8
Ca ²⁺ , cmolc/kg	1,5	6,6	4,0	7,4
Mg ²⁺ , cmolc/kg	0,3	1,0	2,7	2,5
K ⁺ , cmolc/kg	0,6	0,5	0,4	0,4
E value, mg/kg	35	64	30	63
C _{DGT} , µg/L	4	11	6	2
PSI, mg/kg	425	1117	420	220

Примечание: Al_{ox} и Fe_{ox} – концентрация Al и Fe, извлекаемых из оксалата аммония; ЕКО – емкость катионного обмена; C_{DGT} – диффузионный градиент концентрации фосфора в тонкой пленке; PSI – индекс сорбции фосфора, определяемый как количество фосфора, сорбированного при концентрации раствора 0,2 мг×P/л, согласно полученной экспериментально кривой адсорбции.

Источник: данные [642].

⁶³⁹ Casanova E., et al. Evaluating the effectiveness of phosphate fertilizers in some Venezuelan soils. *Nutr. Cycling Agroecosyst.* 2002. Vol. 63. P. 13–20.

⁶⁴⁰ Hammond L. L., et al. Agronomic value of unacidulated and partially acidulated phosphate rocks indigenous to the tropics. *Adv. Agron.* 1986. Vol. 40. P. 89–140.

⁶⁴¹ Fox K., et al. Recent advances in research applications of nanophase hydroxyapatite. *ChemPhysChem.* 2012. Vol. 13. P. 2495–2506.

⁶⁴² Montalvo D., Degryse F., McLaughlin M. J. Fluid fertilizers improve phosphorus diffusion but not lability in Andisols and Oxisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2014. Vol. 78. P. 214–224. doi: 10.2136/sssaj2013.02.0075

Для проверки этой гипотезы было проведено два эксперимента. В первом эксперименте в проточных колонках с почвенной набивкой исследовался перенос н-ГАП и объемного ГАП в кислых сильно сорбирующих фосфор почвах. Во втором эксперименте в условиях теплицы было проведено испытание в горшках с использованием метода изотопного разбавления ^{33}P для количественного определения поглощения пшеницей (*Triticum aestivum*) фосфора, полученного из трехфосфатных удобрений (n-НАР, объемного НАР или тройного суперфосфата) применялся к двум андосолям из Чили и Новой Зеландии (север) и двум оксосолям из Австралии.

Для исследования были выбраны четыре почвы с кислой или слабокислой реакцией и чувствительные к фосфору [632], как показано в таблице 5. Две почвы были андосолями: Чили (типичный гаплоксеранд) и север (типичный удивитранд), а две были оксосолями: зеленая древесина и Редвейл (*Rhodic Eutrudox*). Почвы отбирали на глубину от 0 до 10 см, высушивали на воздухе и просеивали перед химическим анализом через сито < 2 мм и использовали в эксперименте по транспортировке и выращиванию растений. рН почвы (H_2O) измеряли в суспензии почвы и раствора 1:5.

По мнению авторов, наиболее интересные результаты исследования [633] относятся к вегетационному эксперименту, который проводился со всеми четырьмя почвами и тремя фосфорными удобрениями: тройным суперфосфатным удобрением (ТФУ), суспензией н-ГАП и объемным ГАП. Обработку фосфором применяли в дозе 0 мг/кг (контроль) или 150 мг/кг. Все обработки повторяли четыре раза. В каждый горшок высевали по четыре проросших семени пшеницы. Всходы прореживали два раза в горшке через 5 дней после посадки. Горшки ежедневно взвешивали и поливали деионизированной водой для поддержания влажности на уровне полевой емкости. Растения выращивали в теплице с естественным освещением при дневной и ночной температуре 24–17 °С. Через шесть недель после посадки растения собирали, побеги срезали и сушили в печи при 70 °С в течение 48 часов. Высушенный растительный материал измельчали, вываривали в 5 мл азотной кислоты и анализировали на общий Р с помощью ICP-AES. Активность гидролизата ^{33}P измеряли в жидкостном сцинтилляционном счетчике (Tri-carb 3110 TR).

Было обнаружено [633], что применение удобрения TSP приводило к значительному увеличению поглощения фосфора побегами во всех почвах, от 0,1 до 1,4 мг×Р/растение (рис. 3а). Применение n-НАР увеличивало поглощение фосфора растениями до максимального значения 0,4 мг×Р/растение; это увеличение было меньше, чем при обработке TSP, но больше, чем при обработке нерасфасованным НАР. Внесение ГАП в массу не оказало значительного влияния на поглощение по сравнению с контролем как для Андисолов, так и для почвы Гринвуд, но оказало небольшое влияние на почву Редвейл.

Вклад фосфора из удобрений, почвы и семян в общее поглощение растениями показан на рис. 3б. В контрольных обработках фосфор в побегах, полученный в основном из семян, указывает на то, что вклад почвенного фосфора был незначительным, что согласуется с низким доступным фосфором, измеренным с помощью диффузионного градиента в тонкопленочном методе (таблица 6). При обработке удобрениями большая часть фосфора в растениях получена из удобрений. Вклад P из удобрений в поглощение P был значительно выше при обработке TSP (64–88 %), чем при обработке n-НАР (40–61 %) и объемным НАР (12–18 %) (таблица 6).

6. Процент побегов P, полученных из удобрения. В каждом столбце разные буквы указывают на значительные ($P < 0,05$) различия

Удобрение†	Чили	Северный	Гринвуд	Редвейл
TSP	88a	80b	81a	64a
n-НАР	61b	40b	50b	43b
Bulk-НАР	17c	16c	12c	18c

Примечание: † TSP – тройной суперфосфат; н-ГАП – наногидроксиапатит; Bulk-НАР – объемный гидроксиапатит.

Источник: данные [633].

Авторы исследования [633] ожидали, что частицы н-ГАП могут иметь преимущество перед водорастворимыми фосфорными удобрениями (например, TSP) в исследованных очень сильно сорбирующих фосфор почвах, поскольку возможности для фиксации фосфора будут сведены к минимуму. Результаты эксперимента с колонкой показали, что действительно существует некоторая подвижность частиц н-ГАП в андисоле, хотя транспортировка была ограничена, поскольку извлечение P из н-ГАП было низким (5 %).

В эксперименте по выращиванию растений на всех почвах наибольшее поглощение фосфора растениями наблюдалось при удобрении TSP. Кроме того, во всех почвах поглощение н-ГАП было выше, чем при обработке объемным ГАП, вероятно, из-за более быстрого растворения наночастиц, поскольку скорость растворения увеличивается с уменьшением размера частиц [643]. Известно [644], что измельчение до размера частиц менее 150 мкм не давало дополнительных агрономических преимуществ, так как меньше этого размера происходит небольшое дополнительное растворение, возможно, из-за агломерации частиц [633].

Обработка удобрениями представляла собой TSP, n-НАР, объемную НАР или без фосфорных удобрений (контроль). Столбцы, дополненные разными буквами, статистически различаются при $P < 0,05$ (анализ логарифмически преобразованных данных для гомогенизации дисперсии).

⁶⁴³ Borm P., et al. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, Part V: Role of dissolution in biological fate and effects of nanoscale particles. *Toxicol. Sci.* 2006. Vol. 90. P. 23–32.

⁶⁴⁴ Khasawneh F., et al. The use of phosphate rock for direct application to soils. *Adv. Agron.* 1979. Vol. 30. P. 159–206.

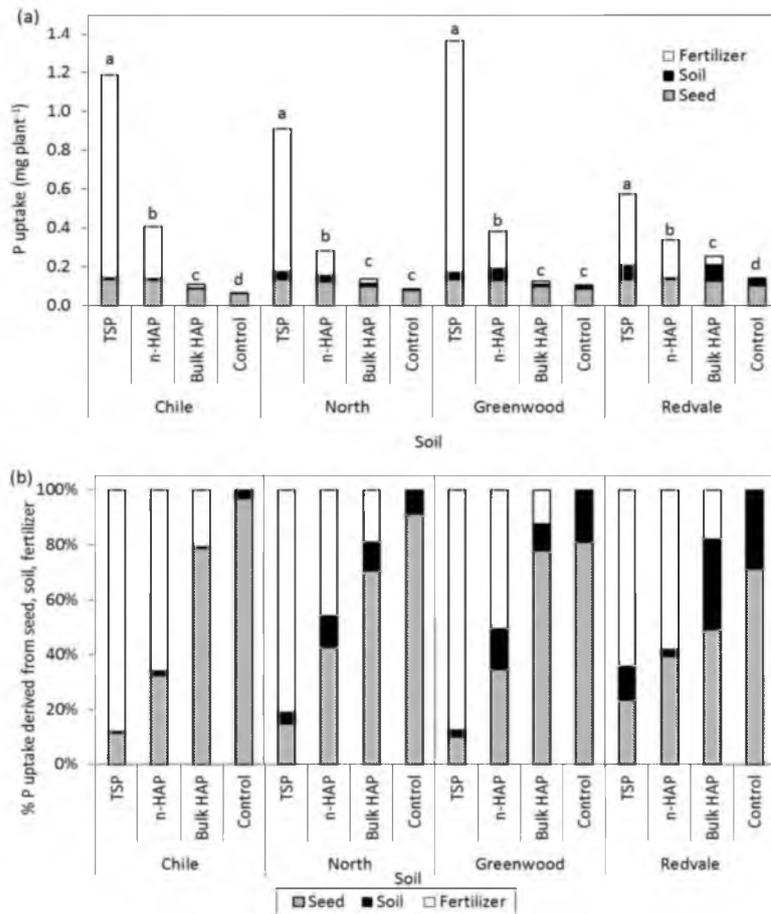


Рис. 4. Распределение (а) общего количества фосфора, поглощенного побегами растения, полученного из удобрений, почвы и семян, в абсолютных количествах (мг/растение) и (б) относительно общего поглощения фосфора

Источник: данные [633].

Среди всех почв обработка n-НАР показала самое высокое поглощение Р в почве Чили. Вполне вероятно, что более кислый рН этой почвы способствовал большему растворению n-ГАП, чем в других почвах. Обработка объемным ГАП не влияла на поглощение фосфора в почвах Севера и Гринвуда и лишь незначительно влияла на почвы Чили и Редвейл. Плохая эффективность этой обработки может быть связана с медленным растворением из-за большого размера частиц.

Таким образом, применение n-НАР в сильно поглощающих фосфор почвах оказало большее влияние на производство сухого вещества побегов и поглощение фосфора растениями, чем объемный НАР, но меньше, чем водорастворимое удобрение ТСП. Склонность n-НАР к агрегации могла омрачить полезные свойства наноразмерных частиц и снизить как подвижность, так и скорость растворения частиц [638]. В экспериментах, описанных в работе [633], удобрение с легкорастворимым фосфором было явно более эффективным для поглощения растениями, чем труднорастворимые источники, для которых вклад в поглощение, вероятно, был пропорционален степени их растворения. Лучшее понимание влияния

свойств почвы на поведение наночастиц может дать ценную информацию для улучшения дизайна удобрений. Например, необходимы дополнительные исследования защитных агентов или поверхностных покрытий для поддержания стабильности суспензий наночастиц.

В работе [645] изучали характеристики тромбоцитоподобных наночастиц гидроксиапатита, состоящих из кристаллического ядра, покрытого аморфным поверхностным слоем толщиной 1–2 нм. При повышении температуры приготовления морфология тромбоцитов сохранялась, но наночастицы ГК проявляли более высокую степень кристалличности (оценка методом рентгеновской дифрактометрии). Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения показала, что в этом случае кристаллический порядок распространяется вплоть до поверхностей частиц типов (010), (100) и (001). ИК-спектроскопия использовалась для исследования поверхностной гидратации обоих материалов с точки зрения адсорбированных молекул H_2O и поверхностных гидроксильных групп, а также кислотности по Льюису поверхностных катионов путем удаления воды и адсорбции CO . По обеим характеристикам наблюдали большое сходство между аморфной и кристаллической поверхностью.

Описанное выше исследование [633] было опубликовано в 2015 г. Следует отметить, что за последние 5 лет были проведены и опубликованы многочисленные исследования, связанные с использованием н-ГАП в качестве наноудобрения [646]. Ниже мы намерены рассмотреть наиболее важные из этих исследований в некоторых деталях.

Так, авторы работ [647 , 648] исследовали эффективность трех разных типов н-ГАП в качестве фосфорных удобрений с использованием подсолнечника (*Helianthus annuus*) на двух различающихся по своим свойствам почвах (кислая ультисоль и щелочная вертисоль). Они также сравнили его с двумя коммерческими фосфорными удобрениями [TSP и каменный фосфат (RP)]. Три н-ГАП отличались поверхностным зарядом. Нейтральные н-НАР [НА-NPs(0)] были синтезированы путем влажного химического осаждения 0,6 М $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и 0,36 М $(NH_4)_2HPO_4$ при pH 10 при 80 °С. После этого синтезированные наночастицы помещали в 1,2 М раствор модификатора (либо двухосновного глицина, либо цитрата аммония) при перемешивании в течение 20 ч при 80 °С для модификации поверхности с получением либо положительно заряженных н-НАР [НА-NPs(+)] или отрицательно заряженных н-НАР с поверхностным

⁶⁴⁵ Sakhno Y., Bertinetti L., Iafisco M., Tampieri A., Roveri N., Martra G. Surface Hydration and Cationic Sites of Nanohydroxyapatites with Amorphous or Crystalline Surfaces: A Comparative Study. *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114, Issue 39. P. 16640–16648. doi: 10.1021/jp105971s

⁶⁴⁶ Kottegoda N., Sandaruwan C., Priyadarshana G., et al. Urea-hydroxyapatite nanohybrids for slow release of nitrogen. *ACS Nano*. 2017. Vol. 11, Issue 2. P. 1214–1221. doi: 10.1021/acsnano.6b07781

⁶⁴⁷ Xiong L., Wang P., Hunter M. N., Kopitke P. M. Bioavailability and movement of hydroxyapatite nanoparticles (HA-NPs) applied as a phosphorus fertilizer in soils. *Environ. Sci. Nano*. 2018. Vol. 5. P. 2888–2898. doi: 10.1039/C8EN00751A

⁶⁴⁸ Xiong L. Tailoring hydroxyapatite (HA) nanoparticles as a phosphorus (P) fertilizer in soils : Thesis. The University of Queensland, 2018.

зарядом [НА-NPs(-)]. Поверхностный заряд синтезированных наночастиц измеряли методом динамического рассеяния света (ДРС).

Авторы исследования [632] предположили следующее: 1) в кислом Ультисоле н-ГАП повысят эффективность использования фосфора за счет более быстрого растворения при низком pH почвы; 2) в кислом Ultisol н-ГАП будут иметь более низкую скорость выщелачивания по сравнению с TSP; 3) поверхностный заряд н-ГАП будет влиять на высвобождение и биодоступность P.

Было обнаружено, что, в целом, TSP значительно превзошла обработку НАР в щелочном Vertisol из-за ограниченной растворимости НАР при высоком pH.

В кислом Ultisol применение н-НАР с течением времени было таким же, если не более, экстрагируемым, чем ТСП. н-НАР, обладающий отрицательным поверхностным зарядом, продемонстрировал самый диффузионный градиент в тонкопленочных (DGT) P удалениях любой обработки через 45 и 240 дней после нанесения. Можно предположить, что метод приготовления наночастиц и получающиеся в результате физико-химические характеристики могут в конечном итоге повлиять на судьбу фосфора.

Исследование [649] продемонстрировало способность н-НАР, примененного в растворе карбоксиметилцеллюлозы, соответствовать характеристикам растворенного $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в тепличном горшке для выращивания сои [*Glycine max (L.) Merr.*] с использованием торфяного мха. Однако потери фосфора при выщелачивании количественно не определялись, поэтому окончательные результаты могут быть искажены, если один источник фосфора предпочтительно выщелачивается из пористого материала. Авторы [634] подчеркивают, что применение твердых фосфатов в сельском хозяйстве затруднено из-за большого размера частиц, что ограничивает подвижность фосфатов в почве и, таким образом, не позволяет фосфатам попадать в корнеобитаемую зону и своевременно питать посевы.

Суспензия наночастиц фосфора, характеризующаяся такой же подвижностью в почвенных столбиках, как и водный раствор, благодаря наномасштабному размеру частиц, легко доставляется в корневую зону обычными методами (например, опрыскиванием или орошением). Более того, наночастицы безвредны для окружающей среды, потому что P в твердой форме гораздо менее биодоступен для водорослей, чем в растворимой форме [650]. Биодоступный для водорослей фосфор в первую очередь ответственен за эвтрофикацию в пресных поверхностных водах [651].

⁶⁴⁹ Ruiqiang L., Rattan L. Synthetic apatite nanoparticles as a phosphorus fertilizer for soybean (*Glycine max*). *Scientific Reports*. 2015. Vol. 4. P. 5686. doi: 10.1038/srep05686

⁶⁵⁰ Reynolds C. S., Davies P. S. Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: a British perspective. *Biol. Rev.* 2001. Vol. 76. P. 27–64. doi: 10.1017/s1464793100005625

⁶⁵¹ Childers D. L., Corman J., Edwards M. Sustainability challenges of phosphorus and food: solutions from closing the human phosphorus cycle. *Bioscience*. 2011. Vol. 61. P. 117–124. doi: 10.1525/bio.2011.61.2.6

Авторы исследования [652] подчеркнули, что н-НАР могут использовать свой потенциал в качестве удобрений двумя способами: (i) в качестве удобрений с контролируемым высвобождением (CRF) и (ii) в качестве наноносителей для доставки макро- или микроэлементов. В первом случае механизм действия основан на растворении в воде н-ГАП, которые менее растворимы в водной среде, чем коммерческие химические удобрения, что позволяет более медленно и более контролируемо высвобождать фосфор и другие макро- или микроэлементы в почвах. Во втором случае н-ГАП попадают внутрь тканей растений, где могут выполнять свое действие, сохраняя свою структуру или растворяясь с высвобождением P и других питательных веществ.

Независимо от того, используются ли они в качестве CRF или в качестве наноносителей, способность н-НАР эффективно доставлять питательные вещества сельскохозяйственным культурам затруднена из-за их малой подвижности и их низкой растворимости в нейтральных и щелочных почвах (т. образуют большие агрегаты наночастиц, ограничивая их поглощение корнями и листьями растений). Жизнеспособной стратегией для решения этих проблем и улучшения биодоступности н-НАР является модификация их поверхностей нетоксичными и безвредными для почвы материалами, способными увеличить растворимость н-НАР и/или избежать образования агрегатов наночастиц.

В другом подходе, описанном авторами исследования [637], рассматривались новые многофункциональные, нетоксичные и безвредные для почвы наноконпозиты, состоящие из н-ГАП, функционализированных гуминовыми веществами (ГВ). В этом отношении ГВ, которые являются сложными и рекальцитрантными органическими полимерами, широко распространенными в почвах, действительно представляют собой очень интересный материал в силу их способности стимулировать растения путем активации некоторых наборов генов, тем самым повышая их всхожесть и устойчивость к абиотическим стрессам [653]. Кроме того, функциональные группы на основе кислорода, легко идентифицируемые в HS, обеспечивают разнообразную адсорбцию на твердых поверхностях [654] и, таким образом, могут вызывать кислотность поверхности, влияя на растворимость поверхности оксидов металлов и н-ГАП.

Ожидается [637], что наночастицы ГАП-ГС обладают потенциалом для регулирования растворимости н-ГАП за счет поверхностной кислотности, вызываемой HS, и совместного высвобождения их питательных и

⁶⁵² Yoon Y., Lee J. G., Esposti L. D., Iafisco M., et al. Synergistic release of crop nutrients and stimulants from hydroxyapatite nanoparticles functionalized with humic substances: Towards a multifunctional nanofertilizer. *ACS Omega*. 2020. Vol. 5, Issue 12. P. 6598–6610. doi: 10.1021/acsomega.9b04354

⁶⁵³ García A. C., Ambrosio de Souza L. A., Pereira M. G., et al. Structure-property-function relationship in humic substances to explain the biological activity in plants. *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6, Issue 20798. doi: 10.1038/srep20798

⁶⁵⁴ Vekariya R. L., Sonigara K. K., Fadadu K. B., Vaghasiya J. V., Soni S. S. Humic acid as a sensitizer in highly stable dye solar cells: energy from an abundant natural polymer soil component. *ACS Omega*. 2016. Vol. 1. P. 14–18. doi: 10.1021/acsomega.6b00010

стимулирующих компонентов, т. е. ионов фосфата и HS, соответственно.

Самосборка водорастворимых природных и синтетических ГВ на поверхности н-ГАП была успешно осуществлена путем погружения наночастиц в водные растворы с различной концентрацией ГВ. В результате взаимное сродство двух материалов привело к быстрой и сильной функционализации поверхности н-НАР компонентами HS с образованием нанокompозитов н-НАР-HS. Как показано в серии Y на рис. 5, после этого этапа цвета н-ГАП трансформировались от белого к темно-коричневому благодаря хорошо известным хромогенным свойствам ГВ [655].

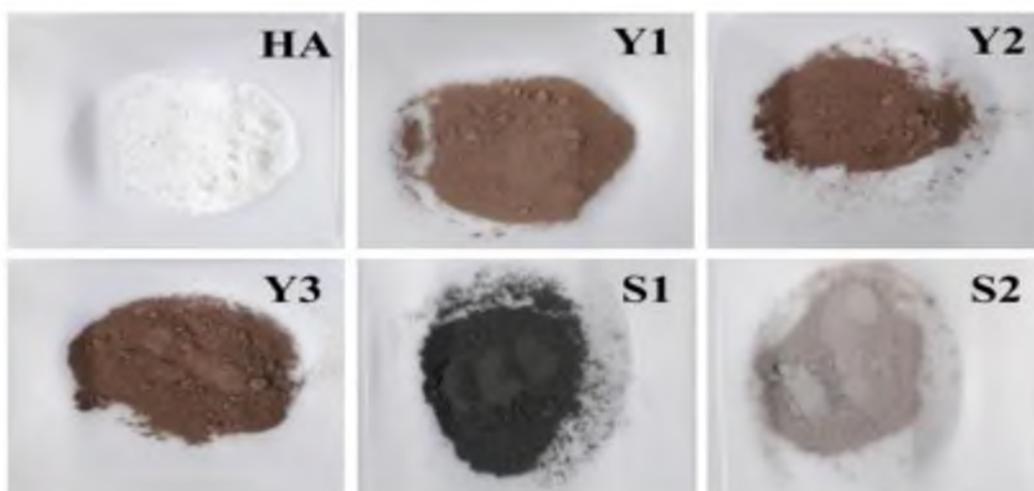


Рис. 5. Фотографии н-ГПК, где Y1, Y2 и Y3 – наночастицы, покрытые коммерческими гуминовыми кислотами (0,01, 0,1 и 0,05 г/мл соответственно); S1 и S2 – наночастицы гидроксиапатита, покрытые фенольными полимерами, полученными из катехина/галловой кислоты и катехола/феруловой кислоты соответственно

Источник: данные [637].

Известно [639], что разнообразные функциональные группы ГВ на основе кислорода позволяют связывать их с поверхностями оксидов металлов, таких как диоксид титана. Подобные механизмы связывания, вероятно, имеют место в случае н-ГАП-ГС из-за присутствия атомов Са на поверхности наночастиц ГА.

Показано [637], что ГВ с молекулярными массами около 10 000 отщепляются от образцов Y-серии, а молекулярные массы ГВ, отщепляемых от образцов S-серии, более разнообразны. Некоторые данные [656] свидетельствуют о том, что ГВ с молекулярной массой в несколько тысяч Да (Атомная единица массы дальтон) участвуют в прямой стимуляции растений за счет их адсорбции на поверхности корней растений, подтверждая, что высвобождаемые гуминовые

⁶⁵⁵ Aeschbacher M., Graf C., Schwarzenbach R. P., Sander M. Antioxidant Properties of Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46, Issue 9. P. 4916–4925. doi: 10.1021/es300039h

⁶⁵⁶ Muscolo A., Sidari M., Nardi S. Humic substance: Relationship between structure and activity. Deeper information suggests univocal findings. *J. Geochem. Explor.* 2013. Vol. 129. P. 57–63. doi: 10.1016/j.gexplo.2012.10.012

компоненты из наночастиц н-ГАП могут действовать как прямой стимулятор растений. Высвобожденные ГВ также способны хелатировать ионы кальция, образуя при растворении наночастиц н-ГАП, тем самым препятствуя повторному осаждению фосфата кальция.

Согласно [637], это ингибирующее действие в сочетании с поверхностной кислотностью HS может быть ключом к настройке кинетики высвобождения фосфора из n-НАР-HS. Кроме того, эти результаты убедительно показывают, что n-НАР-HS можно использовать для совместной доставки питательных веществ растений (т. е. ионов фосфата) и стимуляторов (т. е. HS) к ризосферам с учетом времени и синергизма. Наконец, этот совместный выпуск мог бы максимизировать агрономическую применимость предлагаемых наноудобрений, которые были протестированы на выращивании кукурузы (*Z. mays*).

Ожидалось, что свойства совместного высвобождения ионов фосфата и HS будут способствовать как росту, так и устойчивости к стрессу, поскольку P является макроэлементом для растений, а HS, как известно, стимулируют несколько наборов генов растений, связанных со снятием стресса [641]. Таким образом, степень раннего роста, продуктивности кукурузы и устойчивости к NaCl, индуцированных наночастицами ГК-ГС, оценивали и сравнивали с показателями, достигаемыми при использовании чистой ГК и коммерческих ФС с механизмами двойного высвобождения из-за присутствия быстро растворяющихся солей фосфора и медленных – высвобождение твердых частиц фосфора [637].

Выводы. По мнению авторов, создание трех типов новых материалов на основе наноразмерного гидроксипатита (н-ГАП) отдельно или в их гибридной форме, где н-ГАП обладает значительным потенциалом в качестве перспективного носителя для мультипитательных (NPK) наноудобрений с медленным высвобождением. Использование этих материалов позволяет улучшить экологические показатели за счет сокращения потерь фосфора и азота в окружающую среду за счет любой комбинации снижения улетучивания NH₃, выбросов N₂O, стока и вымывания фосфора, стока и выщелачивания азота. С точки зрения рентабельности инвестиций предлагаемые материалы на основе нанотехнологий способны улучшить агрономические показатели, не снижая урожайность и не увеличивая чистые затраты фермы. В частности, использование n-НАР может эффективно доставлять питательные вещества сельскохозяйственным культурам в условиях слабокислой почвы. Однако этот тип наноудобрений имеет довольно низкую подвижность из-за их низкой растворимости в нейтральных и щелочных почвах (т. е. pH > 7,0). Таким образом, жизнеспособной стратегией повышения биодоступности н-ГАП является модификация их поверхностей нетоксичными и безвредными для почвы материалами, способными увеличить растворимость н-ГАП (включая использование фосфор-солубилизирующих бактерий и грибов).