

УДК 633.18:546.284-31

## ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ И СВОЙСТВ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА В МЕТЕЛКАХ И ДРУГИХ ОРГАНАХ РИСА В ОНТОГЕНЕЗЕ СОРТОВ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОЙ СЕЛЕКЦИИ\*

© О.Д. Арефьева<sup>1,2\*\*</sup>, О.Л. Бурундукова<sup>3</sup>, Л.А. Земнухова<sup>1</sup>, С.В. Довгань<sup>2</sup>, Д.Х. Шлык<sup>1</sup>, С.С. Гученко<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159,  
Владивосток, 690022, Россия, arefeva.od@dvfu.ru

<sup>2</sup> Дальневосточный федеральный университет, ул. Мордовцева, 12/2,  
Владивосток, 690091, Россия

<sup>3</sup> Федеральный научный центр биоразнообразия наземной биоты  
Восточной Азии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток,  
690022, Россия

<sup>4</sup> ФНЦ агробιοтехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки,  
ул. Воложенина, 30, Уссурийск, п. Тимирязевский, 692539, Россия

Исследованы особенности накопления, химического состава и свойств кремнезема в метелках и других органах риса *Oryza sativa* ряда сортов дальневосточной селекции на разных этапах онтогенеза. Изучены физико-химические параметры образцов золы, полученных из метелок риса: химический состав, кислотно-основные свойства, значения удельной поверхности, показана их зависимость от сорта риса. В надземных частях растений, отобранных в фазе цветения, выход золы зависит от сорта растения, наибольшие значения наблюдаются для ультраскороспелого сорта Каскад, который отличается коротким толстым и прочным стеблем. В период полного созревания метелок риса зольность плодовых чешуй (шелухи) увеличивается в 1.5–2 раза. Наибольшее содержание диоксида кремния в золе надземного побега растений риса наблюдается в образцах плодовых чешуй как в фазе цветения (92.7-97.8%), так и в фазе полной спелости (98.7%). Методом рентгенофазового анализа установлено, что зольные остатки соломины в фазе цветения находятся в аморфно-кристаллическом состоянии, а в фазе полной спелости – в основном в аморфном. Максимальная доля экстрактивных веществ отмечена в образцах, полученных из листовой пластинки, что определяется фазой развития растения, ассимиляционной функцией листьев и транспортной функцией стеблей.

*Ключевые слова:* рис, накопление кремнезема, метелки риса, состав, физико-химические свойства.

**Для цитирования:** Арефьева О.Д., Бурундукова О.Л., Земнухова Л.А., Довгань С.В., Шлык Д.Х., Гученко С.С. Особенности накопления и свойств аморфного кремнезема в метелках и других органах риса в онтогенезе сортов Дальневосточной селекции // Химия растительного сырья. 2025. №2. С. 172–183. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250213788>.

### Введение

Кремний является неотъемлемой составляющей практически всех растений нашей планеты. Он выполняет защитную функцию от разного рода абиотических и биотических стрессов [1–4].

Важное значение кремния для растений – это укрепление стебля, что на практике предотвращает полегание зерновых [1]. В работе [5] было показано, что устойчивость к полеганию риса определяется анатомическими биохимическими признаками растения, а именно содержанием кремнезема и целлюлозы в единице стебля. В растениях риса кремний уменьшает интенсивность транспирации, что повышает их засухоустойчивость. Кроме этого, кремний проявляет выраженные защитные свойства как от пониженных, так и от повышенных температур [1]. Данная функция обусловлена способностью растения накапливать большое количество кремния и использовать его в качестве осморегулятора для борьбы с дефицитом воды [6].

\* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.20250213788s

\*\* Автор, с которым следует вести переписку.

Процесс биосилицирования в апопласте растения приводит к образованию барьера из аморфного кремнезема, который препятствует заражению патогенами и проникновению потенциальных токсинов [7]. Благодаря этому кремнезем клеточных стенок и окремневших клеток определяет устойчивость растений к грибным заболеваниям [4] и пирикулярнозу [8, 9].

Наиболее богатые кремнием растения (кремнефилы) содержат его около 5% в пересчете на сухую массу. Типичными кремнефилами являются хвощи, папоротники и злаки (рис, овес) [1].

Источником кремния для растений в первую очередь является почва, где данный элемент присутствует в виде кварца, полевых шпатов, глинистых минералов, слюд. Кремний поглощается растениями из почвы в виде ортокремниевой кислоты ( $H_4SiO_4$ ) и силикат-иона ( $SiO_3^{2-}$ ) при pH среды ниже 9 ед. [10, 11]. С потерей воды из-за испарения кремниевая кислота постепенно концентрируется и полимеризуется до коллоидной и, наконец, до гелеобразной формы [12]. Конденсационная полимеризация кремниевой кислоты или образование геля диоксида кремния происходит автоматически, когда концентрация кислоты в растворе достигает определенного уровня, на который в значительной степени влияет pH. Далее поликремниевые кислоты, по-видимому, заполняют отверстия целлюлозной мицеллы, образуя кремнеземцеллюлозную мембрану [13]. Способ агрегации и роста микроскопических зародышей кремнезема, образующихся из перенасыщенных растворов кремниевой кислоты, может быть изменен присутствием как органических, так и неорганических компонентов в среде минерализации [14].

Кремний в растение может поступать не только через корневую систему, но и через лист. Причем в некоторых случаях даже эффективнее, нежели через корни. Поглощение кремния корневой системой происходит пассивным и активным путем. Пассивный – регулируется ксилемой, а активный – с помощью белков-переносчиков, которые располагаются в клеточных мембранах корня [15]. Работа белков-переносчиков при активном транспорте кремния из почвы в растение может быть обусловлена тремя специфическими генами, которые впервые были обнаружены в рисе. Гены *Lsi1* и *Lsi2* ответственны за поглощение ортокремниевой кислоты из внешних источников, а ген *Lsi6* – за транспорт кремния в побеги растения [16]. С другой стороны, поглощение является неселективным и пассивным процессом, а транспорт от корня к побегу осуществляется в потоке транспирации в ксилеме. Кремнезем откладывается в большинстве случаев в клеточных стенках, но иногда в виде кремниевых телец в просвете клеток. Кремниевый материал в листовой оболочке состоит в основном из мелких зернистых частиц размером 1 мкм с небольшой долей крупных. Во внешнем слое стебля частицы располагаются более равномерно с меньшим числом крупных частиц. Отдельные частицы кремнезема могут быть овальными, гантелевидными, прямоугольными или стержнеобразными [10, 17, 18].

Рентгенографические исследования позволили установить, что в растениях диоксид кремния откладывается в аморфной форме, но одновременно с аморфным кремнеземом почти всегда присутствуют некоторые количества кристаллического  $SiO_2$  в виде кварца, тридимита или кристобалита [1]. Например, диоксид кремния, осажденный в цветковом растении лантане (*Lantana camara* Linn.), состоит как из аморфного кремнезема, так и из кварца [19]. Зола хвощей находится в аморфно-кристаллическом состоянии, при этом состав кристаллической фазы изменяется в зависимости от вида растения и места сбора: в состав хвоща лесного и зимующего входит кристобалит, полевого – силикат кальция [20]. Структура аморфного кремнезема, как и кристаллических форм, состоит из тетраэдров  $SiO_4$ , но они в пространстве ориентированы случайным образом, в отличие от упорядоченном расположении тетраэдров в кристаллах [21]. Аморфное и кристаллические состояния образцов диоксида кремния хорошо идентифицируются методом РФА: рентгенограмма аморфного кремнезема имеет характерный размытый пик в области  $2\theta = 18-30^\circ$ .

Наименее исследованной формой кремния в растениях являются его органические соединения. На их присутствие указывает, например, растворимость части растительного кремния в органических растворителях [1]. Методом РФЭС исследованы формы нахождения кремния в шелухе риса и установлено, что кремний находится в двух разных (неэквивалентных) формах, соотношение между которыми равно 1 : 3. Большая часть кремния находится в виде диоксида ( $SiO_2$ ), а меньшая связана с органической компонентой. Выше  $350^\circ C$  весь кремний переходит в одно химическое состояние, соответствующее диоксиду [22]. Вопрос же о составе кремнийорганических веществ, несмотря на ряд публикаций [3, 23], остается пока открытым. Механическое измельчение шелухи приводит к увеличению содержания кислородсодержащей формы кремния [22].

Процессы накопления кремнезема в корнях и надземной части риса в период роста растения протекают независимо друг от друга, но в корнях содержится меньше кремния, чем в надземной массе.

Распределение кремния между корнями и надземной частью зависит от фазы развития растения. С ростом растения содержание кремния в нем постепенно увеличивается, достигая максимума в конце вегетации [1].

Согласно [1], в зрелом растении риса корни содержат 2%  $\text{SiO}_2$  (в сухом веществе), стебли – 5%, листовые влагалища – 10%, листовые пластинки – 12% и чешуя – 15%. У сорта Краснодарский 424 распределение кремнезема по органам в растении риса в фазе полной спелости следующее: покровные чешуи – 15–20%, листья – 10–13%, стебель – 7–10%, корни – 4–5%, зерновка – 0.09–0.35% [4]. В работе [24] было показано, что количество кремния в различных частях взрослого растения риса распределено таким образом: в полированном зерне риса – 0.5 г/кг, в рисовых отрубях – 50 г/кг, соломе – 130 г/кг, шелухе – 230 г/кг, узлах соломы – 350 г/кг. Основываясь на результатах исследований [1, 4, 24], можно констатировать, что в зрелом растении риса кремнезем в основном накапливается в шелухе и узлах соломы.

Аморфный кремнезем (диоксид кремния) является химически активным веществом с широкой областью применения в разных отраслях промышленности (в качестве наполнителя для резины, текстиля, бумаги, пластмассы, красок, цветных лаков; в производстве люминофоров, кварцевого стекла, фарфора, огнеупоров, абразивов, литейных форм, звуко- и термоизоляционных материалов, катализаторов на кремниевых носителях, жидкого стекла и качественного бетона для строительства) и медицине в зависимости от физико-химических показателей, которые определяются как видом и сортом сырья, так и способом извлечения. И хотя к настоящему времени исследованию физико-химических и сорбционных свойств кремнезема биогенного происхождения посвящено много работ [25–29], остаются вопросы, связанные с особенностями накопления и химического состава кремнезема в онтогенезе растения риса. Недостаточно изучен состав и физико-химические свойства золы метелок риса. Поэтому целью настоящей работы было изучение онтогенетических особенностей накопления, химического состава и свойств кремнезема в метелках и других органах риса в онтогенезе сортов Дальневосточной селекции.

### **Экспериментальная часть**

*Объекты исследования.* Для исследования накопления кремнезема в разных частях растений риса были использованы образцы вегетативных органов на примере сортов «Каскад» и «Луговой» (табл. 1). Надземные части растений отобраны в фазе цветения (сорта «Каскад» и «Луговой») и в фазе полной спелости после уборки урожая (шелуха сорта «Каскад», солома сорта «Луговой»).

В работе изучены также образцы метелок риса (РМ) ряда сортов Дальневосточной селекции в фазе цветения (табл. 2).

*Получение образцов золы.* Из исходного сырья (табл. 1, 2) в одинаковых условиях получены образцы золы по следующей методике. Сырье разрезали на части размером примерно 2 см, промывали водой и сушили на воздухе до воздушно сухого состояния в течение 72 ч. Далее, как и в [29], навеску сырья обрабатывали 0.1 М раствором соляной кислоты (соотношение сырье : раствор соляной кислоты = 1 : 13). Кислотный гидролиз сырья проводили в термостойком стакане при нагревании до 90 °С в течение 1 ч с использованием верхнеприводной мешалки HS-50A-Set (Daihan, Южная Корея) с перемешивающим устройством пропеллерного типа. Температуру контролировали с помощью термпары ЕКТ Hei-Con (Heidolph, Германия). Остаток сырья после кислотного гидролиза отфильтровывали, многократно промывали дистиллированной водой до рН 6, сушили при 25 °С в течение 2–3 суток и прокаливали в муфельной печи WiseTherm FP-05 (Daihan, South Korea) при температуре 650 °С до постоянной массы.

*Метод рН-метрии.* Кислотно-основные свойства поверхности образцов золы изучали методом рН-метрии, позволяющим оценить интегральную кислотность поверхности. Измерение рН среды проводили на рН-метре Seven Compact (Mettler Toledo, Швейцария) при помощи программного обеспечения X-Lab. Для этого в потенциометрическую ячейку вводили 20 мл дистиллированной воды с  $\text{pH}_0=6.4\text{--}7.6$ . Дистиллированная вода была предварительно прокипячена в течение 15 мин для удаления поглощенного из воздуха  $\text{CO}_2$ , далее быстро охлаждена до комнатной температуры. Стекланный электрод помещали в дистиллированную воду и после стабилизации потенциала добавляли 0.2 г образца [30]. Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности, были выбраны значения рН суспензии в диапазоне от 10 до 900 с контакта образца с водой [31].

Таблица 1. Перечень образцов разных частей растения риса

Шифр образца	Части растений	Год урожая
Сорт «Каскад»		
К-1	Соломина (фаза цветения)	2017
К-2	Влагалища листьев (фаза цветения)	2017
К-3	Метелки (фаза цветения)	2017
К-4	Листовые пластинки (фаза цветения)	2017
К-5	Соломина, влагалища и листовые пластинки (фаза цветения)	2018
К-6	Листовые пластинки (фаза цветения)	2018
К-7	Метелки (фаза цветения)	2018
К-8	Шелуха (фаза полной спелости)	2018
Сорт «Луговой»		
Л-1	Соломина (фаза цветения)	2018
Л-2	Соломина, влагалища и листовые пластинки (фаза цветения)	2018
Л-3	Метелки (фаза цветения)	2018
Л-4	Соломина (фаза полной спелости)	2018
Л-5	Соломина, влагалища и листовые пластинки (фаза полной спелости)	2018
Л-6	Шелуха (фаза полной спелости)	2018

Таблица 2. Образцы метелок риса других сортов Дальневосточной селекции, отобранные в фазе цветения

Шифр образца	Сорт	Год урожая
РМ-1-17	Дальневосточный	2017
РМ-1-18		2018
РМ-5-17	Долинный	2017
РМ-7-17	Ханкайский 52	2017
РМ-7-18		2018
РМ-Алмаз-18	Алмаз	2018

*Определение удельной поверхности образцов.* Изотерма адсорбции метиленового синего (МС) была построена методом отдельных навесок. Адсорбцию проводили при температуре 25 °С. В конические колбы объемом 50 см<sup>3</sup> помещали 10 см<sup>3</sup> МС с концентрацией 0.09–5.25 ммоль/дм<sup>3</sup> и 0.04 г высушенного до постоянного веса сорбента. Затем колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 30 мин. После встряхивания содержимое колб центрифугировали в течение 15 мин и определяли остаточное содержание МС. За результат анализа принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений. По полученным данным рассчитывали количество сорбируемого МС (Г, ммоль/г) по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_{исх.} - C_e) \cdot V}{1000 \cdot m} \quad (1)$$

где  $m$  – масса сорбента, г;  $C_{исх.}$  и  $C_e$  – исходная и равновесная концентрации, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем пробы, см<sup>3</sup>.

Изотерма адсорбции была аппроксимирована уравнением Ленгмюра (2) [32]:

$$\Gamma = \Gamma_e \frac{kC_e}{1 + kC_e}, \quad (2)$$

где  $\Gamma$  – адсорбция, ммоль/г;  $\Gamma_e$  – предельная адсорбция, ммоль/г;  $C_e$  – равновесная концентрации, ммоль/л;  $k$  – константа адсорбции, (г/ммоль).

$$S_{уд} = a_m N_A \omega_m, \quad (3)$$

где  $a_m$  – емкость мономолекулярного слоя, моль/г;  $N_A$  – число Авогадро, 1/моль;  $\omega_m$  – площадь, занимаемая молекулой адсорбата в мономолекулярном, м<sup>2</sup>.

*Инструментальные методы.* Элементный анализ образцов золы выполнен с помощью метода энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре EDX 800 HS (Shimadzu, Япония).

Для определения функциональных групп в исследуемых образцах были записаны ИК-спектры поглощения в области 400–4000 см<sup>-1</sup> в бромиде калия на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201 (ИНФРАСПЕК, Россия).

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия).

### **Результаты и их обсуждение**

*Накопление кремнезема в различных частях растения риса.* В таблице 3 приведены данные о количестве золы в образцах из разных частей риса сортов «Каскад» и «Луговой», показывающие, что накопление золы зависит от сорта. Сорт «Каскад» – ультраскороспелый, интенсивного типа, отличается коротким, толстым и прочным стеблем, обеспечивающим высокую (в сравнении с другими дальневосточными сортами) устойчивость растения к полеганию. Соломина данного сорта является очень прочной, состоящей из полых междоузлий, вздутых в узлах. В стенках междоузлий соломины располагаются сосудистые пучки, кожица и периферическая паренхима, которые с возрастом сильно склерифицируются и накапливают кремнезем, содержание которого довольно высокое и составляет 29.7% (К-1). Выход золы из соломины в фазе цветения сорта «Луговой» в 6 раз меньше (Л-1), что, очевидно, связано с сортовыми особенностями. Сорт «Луговой» – более урожайный, с большей площадью листьев, с менее прочным и тонким стеблем чем у сорта «Каскад» [33]. Отличается от ультраскороспелого «Каскада» по темпам роста и развития, и, вероятно, скоростью накопления зольных элементов. После созревания растения содержание золы возрастает 1.5 раза (Л-4). В смешанном образце (соломина, влагалища и листовые пластинки) содержание золы на фазах цветения и полной спелости близко между собой (Л-2, Л-5).

Образцы метелок были собраны через 2–3 дня после выметывания, поэтому в колосковых и цветковых чешуях молодых метелок кремнезем не успел отложиться и, соответственно, в данных частях растения (К-3, К-7, Л-3) невысокое содержание золы. К периоду созревания плодов количество кремнезема в чешуях (шелухе, К-8, Л-6) увеличивается в 1.5–2 раза.

Анализ экспериментальных данных, полученных для сорта «Каскад», показал, что листовая пластинка (К-4, К-6) и влагалища листьев (К-2) накапливают кремний, но содержание зольного остатка в данных образцах меньше в 2.5 раза, чем в солоmine К-1. Для сорта «Луговой» наблюдается противоположная ситуация – в смешанном образце сорта «Луговой» (Л-2) количество золы в 2 раза больше, чем в солоmine, что, по-видимому, указывает на то, что кремнезем накапливается в листьях.

Содержание экстрактивных веществ (табл. 3) в различных частях растения риса сортов «Каскад» и «Луговой» в фазе цветения варьируется от 11.8 до 22.0%. Наибольшее количество экстрактивных веществ находится в образцах, полученных из листовой пластинки (К-4, К-6.), так как в них содержится большое количество легкогидролизуемых полисахаридов. Это определяется фазой развития растений, ассимиляционной функцией листьев и транспортной функцией стеблей. В фазе цветения наблюдается максимум фотосинтетической активности листьев – ассимиляции  $\text{CO}_2$  и синтеза глюкозы и сахаров, которые временно депонируются в листовой пластинке, а затем реутилизируются в фазе налива зерна [34]. В остальных частях растения сорта «Каскад» (влагалища листьев – К-2, метелки – К-3, К-7) выявлено более низкое содержание экстрактивных веществ. Вместе с тем следует подчеркнуть довольно высокое количество экстрактивных соединений в метелках сорта «Луговой», что обусловлено большим значением  $K_{\text{хоз}}$  (доля (в %) зерна в общей надземной массе растений), значительной акцепторной нагрузкой и аттракционной способностью метелок интенсивного урожайного сорта, и быстрым оттоком ассимилятов из листьев и стебля [33]. После созревания растения количество экстрактивных веществ в смешанном образце возрастает, что, наиболее вероятно, связано с неполным созреванием метелок боковых побегов, прохождение фаз которых, как правило, отстает от главных побегов. Поэтому в листьях (Л-5), и стебле боковых побегов может оставаться высокое содержания полисахаридов, не поступивших в метелки. В созревшей чешуе (шелухе – К-8, Л-6) содержание легкогидролизуемых сахаров уменьшается в ~ 2 раза.

Образцы золы из метелок и шелухи (К-3, К-7, К-8, Л-3, Л-6) имеют белый цвет, остальные – светло-бежевый.

В таблице 4 представлен химический состав золы. Наибольшее количество диоксида кремния выявлено в образце шелухи (К-8), как в части растения, собранной после созревания. В метелках также отмечается высокое содержание кремнезема (К-3, К-7), но меньше, чем в созревшей плодовой оболочке. Наименьшая масса кремнезема выявлена в листовой пластинке (К-4, К-6). В солоmine (К-1) и влагалищах листьев (К-2) доля кремния выше, чем в листовой пластинке, так как они являются к ней проводящими органами.

Таблица 3. Выход золы, ее цвет и содержание экстрактивных веществ из разных частей растений риса

Шифр образца	Части растения	Год урожая	Выход золы, %	Цвет золы	Количество экстрактивных веществ, %
Сорт «Каскад»					
К-1	Соломина (фаза цветения)	2017	29.7	Светло-бежевый	17.5
К-2	Влагалища листьев (фаза цветения)	2017	11.2	Светло-бежевый	12.0
К-3	Метелки (фаза цветения)	2017	7.9	Белый	11.9
К-4	Листовые пластинки (фаза цветения)	2017	11.8	Светло-бежевый	22.0
К-5	Соломина, влагалища и листовые пластинки (фаза цветения)	2018	10.7	Светло-бежевый	19.7
К-6	Листовые пластинки (фаза цветения)	2018	12.9	Светло-бежевый	20.0
К-7	Метелки (фаза цветения)	2018	8.0	Белый	11.8
К-8	Шелуха (фаза полной спелости)	2018	16.3	Белый	7.1
Сорт «Луговой»					
Л-1	Соломина (фаза цветения)	2018	4.8	Светло-бежевый	14.0
Л-2	Соломина, влагалища и листовые пластинки (фаза цветения)	2018	9.5	Светло-бежевый	17.0
Л-3	Метелки (фаза цветения)	2018	8.0	Белый	19.9
Л-4	Соломина (фаза полной спелости)	2018	7.5	Светло-бежевый	12.5
Л-5	Соломина, влагалища и листовые пластинки (фаза полной спелости)	2018	9.2	Светло-бежевый	25.2
Л-6	Шелуха (фаза полной спелости)	2018	11.3	Белый	12.7

Таблица 4. Химический состав золы разных частей растений риса сорта «Каскад», %

Шифр образца	Части растений	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>
К-1	Соломина	88.98	4.42	1.00	0.23	0.20	0.41	1.67	2.72	0.38
К-2	Влагалища листьев	87.90	4.08	2.11	0.37	0.27	0.98	2.84	1.48	0.30
К-3	Метелки	92.73	3.53	0.26	0.61	0.09	0.20	0.96	5.14	0.21
К-4	Листовая пластинка	85.43	1.81	6.78	0.37	0.33	0.42	2.09	1.22	1.58
К-5	Соломина, влагалища и листовая пластинка	94.17	3.79	0.43	0.24	0.16	0.25	1.51	1.83	0.29
К-6	Листовая пластинка	91.66	2.24	4.06	0.23	0.35	0.16	1.05	1.85	0.85
К-7	Метелки	95.48	1.94	0.31	0.31	0.06	0.05	1.11	3.23	2.33
К-8	Шелуха	98.72	н/о*	0.07	н/о	0.03	0.05	1.07	н/о	н/о

Примечание: \*н/о – не обнаружено.

Зола в основном включает примеси оксидов кальция, калия и алюминия. По количеству оксида кальция наблюдается следующая зависимость: в частях растения с низкой долей оксида кремния (К-4, К-6) содержание оксида кальция самое высокое. Следует отметить, что больше всего оксида калия находится в растущих частях растений (соломина – К-1, влагалища листьев – К-2, метелка – К-3). В созревшей части (шелуха – К-8) оксид калия не обнаружен, так как в ней прекращается процесс фотосинтеза. Оксид алюминия присутствует во всех частях растения в пределах от 1 до 3%. Согласно полученным данным, в метелках наибольшая масса оксида фосфора, так как фосфор необходим для клеточного деления. В состав золы также входят оксиды серы, марганца, магния и железа в незначительных количествах (менее 1%).

На рисунке 1 и 2 электронного приложения представлены ИК-спектры поглощения образцов золы, полученной из разных частей растений риса сортов «Каскад» (фаза цветения) и «Луговой» (фаза цветения и фаза полной спелости). В спектрах всех образцов наблюдаются характеристические полосы поглощения для аморфного диоксида кремния [35]: деформационные (469–488 см<sup>-1</sup>) и валентные колебания (795–804 и 1099–1105 см<sup>-1</sup>) силоксановых связей Si-O-Si. Слабые полосы поглощения в спектрах К-1-К-5 при 2924 и 2853 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о наличии незначительного количества СН<sub>3</sub>-групп, что указывает на загрязненность образцов органическими веществами. В спектрах золы сорта «Луговой» (Л-1, Л-2, Л-4, Л-5), в отличие от сорта «Каскад», есть полосы поглощения связей О-Н и молекул сорбированной воды при 3414–3439 см<sup>-1</sup> (валентные) и 1607–1632 см<sup>-1</sup> (деформационные). В спектрах золы, полученной из соломины в фазе цветения (образцы К-1 и Л-1), имеется полоса поглощения при 621 см<sup>-1</sup>, характерная для колебаний Si-O-Si кристаллической фазы диоксида кремния (рис. 1, 2), при этом в спектре кремнезема из соломины в фазе полной спелости (образец Л-4) такая полоса отсутствует (рис. 2 электронного приложения).

Рентгенофазовый анализ золы показал, что образцы, полученные из соломины в фазе цветения (К-1, Л-1), находятся в кристаллическом состоянии (рис. 3, 4а электронного приложения). В кристаллической фазе идентифицированы кристобалит, кварц и тридимит. Зола из соломины в фазе полной спелости (Л-4) находится в аморфном состоянии с незначительным количеством кварца (рис. 4а электронного приложения). О наличии аморфной фазы в образцах свидетельствует размытый пик на рентгенограммах в области  $2\theta = \sim 15-30^\circ$ . Смешанные образцы (Л-2, Л-5, К-5), состоящие из соломины, влагалища и листовой пластинки, также имеют аморфное строение с невысокой долей кристаллической фазы – кварца и кристобалита (рис. 3, 4б электронного приложения).

*Состав и свойства кремнезема из метелок риса.* В работе было исследовано шесть образцов золы, полученной из метелок риса сортов Дальневосточной селекции. Выход зольного остатка (табл. 5) отличается в зависимости от сорта растения. Если рассматривать урожай 2017 г., то больший выход золы обнаружен для метелок сорта «Ханкайский». В 2018 г. можно отметить высокую долю золы из метелок сорта «Дальневосточный». Выход золы может изменяться в зависимости как от стадии созревания, так и от климатических условий года урожая. Например, для сорта «Дальневосточный» выход зольного остатка в 2018 г. увеличился практически в три раза по сравнению с 2017 годом. Для сорта «Ханкайский» такой тенденции не выявлено. В таблице 5 также приведено количество экстрактивных веществ, которое варьируется от 12.4 до 26.5%. Низкое содержание кремнезема и высокое количество экстрактивных веществ у сорта «Дальневосточный» в избыточно влажный сезон 2017 г. связано с задержкой у него наступления фазы цветения как раннеспелого сорта, когда не все молодые метелки полностью выметались и зацвели в сравнении с скороспелыми сортами «Долинный» и «Алмаз». Все образцы золы сохраняют белый цвет, что свидетельствует о малом количестве примесей.

В таблице 6 представлен химический состав золы. Наибольшее содержание диоксида кремния в образцах, полученных из метелок сорта «Дальневосточный» (РМ-1-17, РМ-1-18), наименьшее – в образце из метелок сорта «Долинный» (РМ-5-17). В остальных образцах кремнезем содержится в количестве от 94.65 до 96.18%.

В золе метелок в основном присутствуют примеси оксидов кальция, калия и фосфора. В образце сорта «Долинный» (РМ-5-17) содержится больше оксида кальция (1.21–1.35%), калия (~3%) и фосфора (3.3–3.7%) по сравнению с другими. Количество оксида алюминия изменяется в пределах от 0.49% до 1.11%. Более активное накопление основных эссенциальных элементов у новых сортов интенсивного типа «Долинный» (РМ-5-17) может быть связано с особенностями их морфотипа и донорно-акцепторной системы. Известно, что акцепторные способности к поглощению свежих и реутилизированных ассимилятов метелками сортов риса интенсивного типа значительно превосходят сорта экстенсивного типа, к которым относится сорт «Дальневосточный» (РМ-1-17, РМ-1-18) [34]. Благодаря активному транспорту в метелки ассимилятов и элементов минерального питания интенсивные сорта имеют более высокие  $K_{\text{хос}}$  [33]. В состав золы также входят оксиды серы, магния, марганца и железа, содержание которых находится в незначительных количествах (менее 1%).

Согласно результатам ИК-спектроскопии, строение кремнийсодержащих образцов, полученных из метелок риса, сходно между собой. В ИК-спектрах полосы поглощения отвечают деформационным ( $437-475 \text{ см}^{-1}$ ) и валентным (симметричным и асимметричным) колебаниям ( $780-850$  и  $1105-1107 \text{ см}^{-1}$ ) силоксановых связей Si-O-Si [35]. Полосы поглощения при  $1638 \text{ см}^{-1}$  и при  $3412-3511 \text{ см}^{-1}$  указывают на наличие групп OH.

Таблица 5. Выход золы и содержание экстрактивных веществ в метелках риса сортов Дальневосточной селекции

Шифр образца	Сорт	Год урожая	Выход золы, %	Количество экстрактивных веществ, %
РМ-1-17	Дальневосточный	2017	5.4	26.5
РМ-1-18		2018	14.9	18.5
РМ-5-17	Долинный	2017	4.7	15.3
РМ-7-17	Ханкайский 52	2017	8.8	19.0
РМ-7-18		2018	9.3	12.4
РМ-Алмаз-18	Алмаз	2018	7.8	16.0

Таблица 6. Химический состав золы метелок риса сортов Дальневосточной селекции, %

Шифр образца	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>
PM-1-17	97.20	0.83	0.30	0.07	0.03	0.05	0.65	1.21	0.10
PM-1-18	97.81	0.52	0.18	0.09	0.04	0.05	0.89	0.94	н/о*
PM-5-17	88.29	2.98	1.35	0.46	0.10	0.13	0.49	3.72	0.47
PM-7-17	94.65	1.22	0.42	0.10	0.06	0.12	0.81	2.52	0.11
PM-7-18	96.18	1.22	0.27	0.13	0.07	0.03	0.56	1.56	0.13
PM-Алмаз-18	95.28	1.09	0.37	0.15	0.06	0.06	1.11	1.82	0.19

Примечание: \*н/о – не обнаружено.

Установившиеся значения pH водных суспензий образцов золы метелок (табл. 7) зависят от содержания примесей щелочных и щелочноземельных металлов. Для золы, выделенной из метелок сорта «Долинный» (PM-5-17), более щелочная среда обусловлена большим количеством оксида кальция и калия в ее составе (табл. 6). Появление слабокислотных свойств у образцов PM-1-17 и PM-1-18 можно объяснить наличием на поверхности катионных слабокислотных Si-O-H<sup>+</sup>-групп. Для остальных образцов характерен нейтральный эффект взаимодействия с водой из-за незначительного содержания примесей (табл. 6).

Для четырех образцов золы из метелок риса (PM-1-18, PM-5-17, PM-7-18, PM-Алмаз-18) определена удельная поверхность по МС по формуле 3. С этой целью получены изотермы адсорбции, которые были линеаризованы в координатах уравнений Ленгмюра. Результаты обработки изотерм даны в таблице 8.

Значение удельной поверхности зольных остатков метелок риса изменяется в диапазоне от 108 до 155 м<sup>2</sup>/г и зависит от сорта растения. Сравнение полученных величин S<sub>уд</sub> для золы метелок риса с образцами из созревшей плодовой оболочки, полученными в тех же условиях (S<sub>уд</sub> = 123–127 м<sup>2</sup>/г) [36], показывает, что они сопоставимы.

Таблица 7. Кислотно-основные параметры золы метелок риса

Шифр образца	pH <sub>0</sub>	pH <sub>10</sub>	pH <sub>60</sub>	pH <sub>120</sub>	pH <sub>инс</sub> *
PM-1-17	6.05	6.09	6.81	6.92	6.92
PM-1-18	6.03	6.10	6.46	6.76	6.82
PM-5-17	6.08	6.11	8.98	9.05	9.06
PM-7-17	5.96	6.00	6.90	7.45	7.57
PM-7-18	6.04	6.10	6.60	7.15	7.56
PM-Алмаз-18	6.07	6.15	6.95	7.37	7.47

Примечания: \*pH<sub>10</sub>, pH<sub>60</sub>, pH<sub>120</sub> – значения pH после 10, 60 и 120 с контакта образца с водой; pH<sub>инс</sub> – pH изоионного состояния.

Таблица 8. Результаты обработки изотерм адсорбции метиленового синего золой из метелок риса

Шифр образца	Параметры модели			
	S <sub>уд</sub> (м <sup>2</sup> /г)	R <sup>2</sup>	K (г/ммоль)	Γ <sub>∞</sub> (ммоль/г)
PM-1-18	114	0.95	18.33	0.09
PM-5-17	155	0.89	9.12	0.12
PM-7-18	108	0.88	31.56	0.08
PM-Алмаз-18	149	0.86	16.89	0.12

### Выводы

Получены образцы золы в одинаковых условиях из разных частей риса сортов «Каскад» и «Луговой» в стадиях цветения и полной спелости. Показано, что накопление зольных компонентов в надземных частях растения риса зависит от сорта и фазы развития. В фазе цветения у сорта «Каскад», отличающегося толстым и прочным стеблем, наибольшее содержание золы установлено в соломине, у более урожайного сорта «Луговой» с менее прочным стеблем – в листьях. В фазе полной спелости наибольшее содержание золы наблюдается в плодовых оболочках.

Основным компонентом золы является аморфный диоксид кремния, который накапливается в колосковых и цветочных чешуях к стадии созревания (98.7%), при этом его количество возрастает в два раза в период от цветения до полной спелости. Кремнийсодержащие образцы золы охарактеризованы методами рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализа. Зольные остатки находятся в аморфном или кристаллическом состоянии в зависимости от фазы развития и части растения. Установлено, что в соломине в фазе



цветения состояние диоксида кремния кристаллическое, а в фазе полной спелости – аморфное. Зола других исследованных частей растения состоит из аморфной фазы.

Изучен ряд физико-химических характеристик образцов зольных компонентов из метелок риса четырех сортов растения Дальневосточной селекции в стадии цветения. Выход золы варьирует в диапазоне от 5.4 до 14.9%, что указывает на возможное влияние трех факторов: сорт растения, фаза созревания и климатические условия года отбора образцов. Основным веществом в золе метелок также является аморфный диоксид кремния, содержание которого изменяется от 88.3 до 97.8%. Обнаружены также сортовые различия химического состава, кислотно-основных параметров и величины удельной поверхности золы метелок дальневосточных сортов риса.

#### **Дополнительная информация**

*В электронном приложении к статье (DOI: <http://www.doi.org/10.14258/jcprtm.20250213788s>) приведен дополнительный экспериментальный материал, раскрывающий основные положения, изложенные в статье.*

#### **Финансирование**

*Данная работа финансировалась в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук FWFN(0205)-2025-0002 (тема 2) и Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии Дальневосточного отделения Российской академии наук (тема № 121031000144-5).*

#### **Конфликт интересов**

*Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.*

#### **Открытый доступ**

*Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.*

### **Список литературы**

1. Воронков М.Г., Зельчан Г.И., Лукевиц Э.Я. Кремний и жизнь. Биохимия, фармакология и токсикология соединений кремния. Рига, 1978. 558 с.
2. Carey J.C., Fulweiler R.W. The Terrestrial Silica Pump // PLOS One. 2012. Vol. 7, no. 12. e52932. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0052932>.
3. Currie H.A., Perry C.C. Silica in plants: biological, biochemical and chemical studies // Botanical briefing. 2007. Vol. 100. Pp. 1383–1389. <https://doi.org/10.1093/aob/mcm247>.
4. Авакян Э.Р. Роль кремния в растении риса // Рисоводство. 2004. №4. С. 59–63.
5. Зеленский Г.Л. Проблема полегания риса при селекции на продуктивность. Обзор // Рисоводство. 2009. №14. С. 45–50.
6. Kang J., Zhao W., Zhu X. Silicon improves photosynthesis and strengthens enzyme activities in the C3 succulent xerophyte *Zygophyllum xanthoxylum* under drought stress // Plant Physiology. 2016. Vol. 199. Pp. 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2016.05.009>.
7. Exley C. A possible mechanism of biological silicification in plants // Frontiers in Plant Science. 2015. Vol. 6. Article 853. <https://doi.org/10.3389/fpls.2015.00853>.
8. Зеленский Г.Л., Авакян Э.Р., Зеленский А.Г. Биологическое обоснование элементов агротехники риса на примере сорта Лидер // Рисоводство. 2019. Т. 42, №1. С. 43–46.
9. Зеленский Г.Л. Сорт риса Лидер: биологическое обоснование элементов агротехники // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2019. №147. С. 160–173. <https://doi.org/10.21515/1990-4665-147-019>.
10. Ma J.F., Yamaji N. Silicon uptake and accumulation in higher plants // Trends in Plant science. 2006. Vol. 11, no. 8. Pp. 392–397. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2006.06.007>.
11. Самсонова Н.Е. Кремний в растительных и животных организмах // Агротехника. 2019. №1. С. 86–96. <https://doi.org/10.1134/S0002188119010071>.
12. Ma J.F. Function of silicon in higher plants // Progress in Molecular and Subcellular Biology. 2003. Vol. 33. Pp. 127–147. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-55486-5\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-55486-5_5).
13. Yoshida S., Onishi Y., Kitagishi K. The chemical nature of silicon in rice plant // Soil Science and Plant Nutrition. 1959. Vol. 5, no. 1. Pp. 23–27. <https://doi.org/10.1080/00380768.1959.10430890>.
14. Mitani N., Ma J.F. Uptake system of silicon in different plant species // Journal of Experimental Botany. 2005. Vol. 56. Pp. 1255–1261. <https://doi.org/10.1093/jxb/eri121>.

15. Ma J.F., Yamaji N. A cooperative system of silicon transport in plants // Trends in Plant science. 2015. Vol. 20, no. 7. Pp. 435–442. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2015.04.007>.
16. Mingzhu P., Jun D., Xihua G., Xinyue L. Distribution and ultrastructure of silica on rice straw surface // Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering. 2016. Vol. 32, no. 4. Pp. 309–314. <https://doi.org/10.11975/j.issn.1002-6819.2016.04.044>.
17. Lanning F.C., Ponnaiya B.W.X., Crumpton C.F. The Chemical Nature of Silica in Plants // Plant Physiology. 1958. Vol. 33. Pp. 339–343. <https://doi.org/10.1104/pp.33.5.339>.
18. Zhang C., Wang L., Zhang W. Do lignification and silicification of the cell wall precede silicon deposition in the silica cell of the rice (*Oryza sativa* L.) leaf epidermis? // Plant Soil. 2013. Vol. 372. Pp. 137–149. <https://doi.org/10.1007/s11104-013-1723-z>.
19. Mann S., Perry C.C. Structural aspects of biogenic silica // CIBA foundation symposium: silicon biochemistry. London: Wiley, 1986. Vol. 121. Pp. 40–58.
20. Земнухова Л.А., Арефьева О.Д., Ковехова А.В., Полякова Н.В., Панасенко А.Е., Камаева А.Ю. Кремнийсодержащие соединения в составе хвощей (*Equisetum* Equisetaceae) // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9, №2. С. 159–169. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-159-169>.
21. Лисичкин Г.В., Сердан А.А., Кудрявцев Г.В., Староверов С.М., Юффа А.Я. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М., 1986. 248 с.
22. Земнухова Л.А., Николенко Ю.М. Исследование рисовой шелухи и продуктов ее переработки методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Журнал общей химии. 2011. Т. 8, №4. С. 602–608.
23. Колесников М.П. Формы кремния в растениях // Успехи биологической химии. 2001. Т. 41. С. 301–332.
24. Van Soest P.J. Rice straw, the role of silica and treatments to improve quality // Animal Feed Science and Technology. 2006. Vol. 130. Pp. 137–171. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2006.01.023>.
25. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. Исследования условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, №2. С. 324–328.
26. Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А., Баринов Н.Н., Сокольницкая Т.А., Боцул А.И. Свойства аморфного кремнезема, полученного из отходов переработки риса и овса // Неорганические материалы. 2006. Т. 42, №1. С. 27–32.
27. Земнухова Л.А., Полякова Н.В., Федорищева Г.А., Цой Е.А. Элементный состав образцов аморфного кремнезема биогенного происхождения // Химия растительного сырья. 2013. №1. С. 209–214. <https://doi.org/10.14258/jcrpm.1301209>.
28. Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Цой Е.А., Федорищева Г.А., Шапкин Н.П., Артемьянов А.П., Майоров В.Ю. Состав и строение образцов аморфного кремнезема, полученных из шелухи и соломы риса // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, №1. С. 82–89. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14010205>.
29. Арефьева О.Д., Пироговская П.Д., Панасенко А.Е., Ковехова А.В., Земнухова Л.А. Кислотно-основные свойства аморфного диоксида кремния из соломы и шелухи риса // Химия растительного сырья. 2021. №1. С. 327–335. <https://doi.org/10.14258/jcrpm.2021017521>.
30. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С. Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учеб. пособие для вузов. Томск, 2011. 85 с.
31. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: учеб. пособие для вузов. Томск, 2007. 284 с.
32. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., 1984. 592 с.
33. Суницкая Т.В., Гученко С.С., Бурундукова О.Л. Продукционные и морфофункциональные характеристики приморских интенсивных сортов риса нового поколения // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. 2019. Т. 151, №10. С. 3–9.
34. Холупенко И.П., Бурундукова О.Л., Жемчугова В.П., Воронкова Н.М., Чернодед Г.К. Донорно-акцепторные отношения у дальневосточных сортов риса в связи с продукционным процессом // Физиология растений. 1996. Т. 43, №2. С. 165–173.
35. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Московский университет, 1976. 175 с.
36. Arefieva O.D., Zemnukhova L.A., Gorlova V.A., Tsvetnov M.A. Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on amorphous silicon dioxide from rice husks // Water Practice & Technology. 2021. Vol. 16, no. 2. Pp. 351–363. <https://doi.org/10.2166/wpt.2020.117>.

Поступила в редакцию 12 октября 2023 г.

После переработки 9 апреля 2025 г.

Принята к публикации 9 апреля 2025 г.

Arefieva O.D.<sup>1,2\*</sup>, Burundukova O.L.<sup>3</sup>, Zemnukhova L.A.<sup>1</sup>, Dovgan S.V.<sup>2</sup>, Shlyk D.H.<sup>1</sup>, Guchenko S.S.<sup>4</sup> FEATURES OF ACCUMULATION AND PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICA IN PANICLES AND OTHER ORGANS OF RICE IN THE ONTOGENESIS OF VARIETIES OF FAR EASTERN BREEDING

<sup>1</sup> Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 100-letiya Vladivostoka av., 159, Vladivostok, 690022, Russia, arefeva.od@dvfu.ru

<sup>2</sup> Far Eastern Federal University, Mordovtseva st., 12/2, Vladivostok, 690091, Russia

<sup>3</sup> Federal Research Center for Biodiversity of East Asian Terrestrial Biota, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 100-letiya Vladivostoka av., 159, Vladivostok, 690022, Russia

<sup>4</sup> A.K. Chaika Federal Scientific Center of Far East Agrobiotechnology, Volozhenina st., 30, Ussuriysk, Timiryazevsky Settlement, 692539, Russia

The features of accumulation, chemical composition and properties of silica in panicles and other organs of rice *Oryza sativa* of a number of varieties of Far Eastern breeding at different stages of ontogenesis are investigated. The physicochemical parameters of ash samples obtained from rice panicles are studied: chemical composition, acid-base properties, specific surface area values, their dependence on the rice variety is shown. In the aboveground parts of plants selected in the flowering phase, the ash yield depends on the plant variety, the highest values are observed for the ultra-ripe Cascade variety, which is characterized by a short, thick and strong stem. During the period of full maturation of rice panicles, the ash content of fruit scales (husks) increases by 1.5–2 times. The highest content of silicon dioxide in the ash of the aboveground shoot of rice plants is observed in samples of fruit scales, both in the flowering phase (92.7–97.8%) and in the full ripeness phase (98.7%). By the method of X-ray phase analysis, it was found that the ash residues of straw in the flowering phase are in an amorphous–crystalline state, and in the full ripeness phase - mainly in an amorphous state. The maximum proportion of extractive substances was noted in the samples obtained from the leaf blade, which is determined by the phase of plant development, the assimilation function of the leaves and the transport function of the stems.

**Keywords:** rice, silica accumulation, rice panicles, composition, physico-chemical properties.

**For citing:** Arefieva O.D., Burundukova O.L., Zemnukhova L.A., Dovgan S.V., Shlyk D.H., Guchenko S.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 2, pp. 172–183. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250213788>.

## References

- Voronkov M.G., Zel'chan G.I., Lukevits E.Ya. *Kremniy i zhizn'. Biokhimiya, farmakologiya i toksikologiya soyedineniy kremniya*. [Silicon and Life. Biochemistry, Pharmacology and Toxicology of Silicon Compounds]. Riga, 1978, 558 p. (in Russ.).
- Carey J.C., Fulweiler R.W. *PLOS One*, 2012, vol. 7, no. 12, e52932. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0052932>.
- Currie H.A., Perry C.C. *Botanical briefing*, 2007, vol. 100, pp. 1383–1389. <https://doi.org/10.1093/aob/mcm247>.
- Avakyan E.R. *Risovodstvo*, 2004, no. 4, pp. 59–63. (in Russ.).
- Zelenskiy G.L. *Risovodstvo*, 2009, no. 14, pp. 45–50. (in Russ.).
- Kang J., Zhao W., Zhu X. *Plant Physiology*, 2016, vol. 199, pp. 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2016.05.009>.
- Exley C. *Frontiers in Plant Science*, 2015, vol. 6, article 853. <https://doi.org/10.3389/fpls.2015.00853>.
- Zelenskiy G.L., Avakyan E.R., Zelenskiy A.G. *Risovodstvo*, 2019, vol. 42, no. 1, pp. 43–46. (in Russ.).
- Zelenskiy G.L. *Politematicheskii setevoy elektronnyy nauchnyy zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2019, no. 147, pp. 160–173. <https://doi.org/10.21515/1990-4665-147-019>. (in Russ.).
- Ma J.F., Yamaji N. *Trends in Plant science*, 2006, vol. 11, no. 8, pp. 392–397. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2006.06.007>.
- Samsonova N.Ye. *Agrokhimiya*, 2019, no. 1, pp. 86–96. <https://doi.org/10.1134/S0002188119010071>. (in Russ.).
- Ma J.F. *Progress in Molecular and Subcellular Biology*, 2003, vol. 33, pp. 127–147. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-55486-5\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-55486-5_5).
- Yoshida S., Onishi Y., Kitagishi K. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1959, vol. 5, no. 1, pp. 23–27. <https://doi.org/10.1080/00380768.1959.10430890>.
- Mitani N., Ma J.F. *Journal of Experimental Botany*, 2005, vol. 56, pp. 1255–1261. <https://doi.org/10.1093/jxb/eri121>.
- Ma J.F., Yamaji N. *Trends in Plant science*, 2015, vol. 20, no. 7, pp. 435–442. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2015.04.007>.
- Mingzhu P., Jun D., Xihua G., Xinyue L. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, vol. 32, no. 4, pp. 309–314. <https://doi.org/10.11975/j.issn.1002-6819.2016.04.044>.
- Lanning F.C., Ponnaiya B.W.X., Crumpton C.F. *Plant Physiology*, 1958, vol. 33, pp. 339–343. <https://doi.org/10.1104/pp.33.5.339>.
- Zhang C., Wang L., Zhang W. *Plant Soil*, 2013, vol. 372, pp. 137–149. <https://doi.org/10.1007/s11104-013-1723-z>.
- Mann S., Perry C.C. *CIBA foundation symposium: silicon biochemistry*. London: Wiley, 1986, vol. 121, pp. 40–58.
- Zemnukhova L.A., Aref'yeva O.D., Kovekhova A.V., Polyakova N.V., Panasenko A.Ye., Kamayeva A.Yu. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*, 2019, vol. 9, no. 2, pp. 159–169. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-159-169>. (in Russ.).
- Lisichkin G.V., Serdan A.A., Kudryavtsev G.V., Staroverov S.M., Yuffa A.Ya. *Modifitsirovannyye kremnezemy v sorbtsii, katalize i khromatografii*. [Modified silicas in sorption, catalysis and chromatography]. Moscow, 1986, 248 p. (in Russ.).

\* Corresponding author.

22. Zemnukhova L.A., Nikolenko Yu.M. *Zhurnal obshchey khimii*, 2011, vol. 8, no. 4, pp. 602–608. (in Russ.).
23. Kolesnikov M.P. *Uspekhi biologicheskoy khimii*, 2001, vol. 41, pp. 301–332. (in Russ.).
24. Van Soest P.J. *Animal Feed Science and Technology*, 2006, vol. 130, pp. 137–171. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2006.01.023>.
25. Zemnukhova L.A., Fedorishcheva G.A., Yegorov A.G., Sergiyenko V.I. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2005, vol. 78, no. 2, pp. 324–328. (in Russ.).
26. Zemnukhova L.A., Yegorov A.G., Fedorishcheva G.A., Barinov N.N., Sokol'nitskaya T.A., Botsul A.I. *Neorganicheskiye materialy*, 2006, vol. 42, no. 1, pp. 27–32. (in Russ.).
27. Zemnukhova L.A., Polyakova N.V., Fedorishcheva G.A., Tsoy Ye.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 1, pp. 209–214. <https://doi.org/10.14258/jcprm.1301209>. (in Russ.).
28. Zemnukhova L.A., Panasenko A.Ye., Tsoy Ye.A., Fedorishcheva G.A., Shapkin N.P., Artem'yanov A.P., Mayorov V.Yu. *Neorganicheskiye materialy*. 2014, vol. 50, no. 1, pp. 82–89. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14010205>. (in Russ.).
29. Aref'yeva O.D., Pirogovskaya P.D., Panasenko A.Ye., Kovekhova A.V., Zemnukhova L.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 1, pp. 327–335. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021017521>. (in Russ.).
30. Ikonnikova K.V., Ikonnikova L.F., Minakova T.S., Sarkisov Yu.S. *Teoriya i praktika pH-metricheskogo opredeleniya kislotno-osnovnykh svoystv poverkhnosti tverdykh tel: ucheb. posobiye dlya vuzov*. [Theory and practice of pH-metric determination of acid-base properties of solid surfaces: textbook for universities]. Tomsk, 2011, 85 p. (in Russ.).
31. Minakova T.S. *Adsorbtsionnyye protsessy na poverkhnosti tverdykh tel: ucheb. posobiye dlya vuzov*. [Adsorption processes on the surface of solids: a textbook for universities]. Tomsk, 2007, 284 p. (in Russ.).
32. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki*. [Fundamentals of adsorption technology]. Moscow, 1984, 592 p. (in Russ.).
33. Sunitskaya T.V., Guchenko S.S., Burundukova O.L. *Vestnik Krasnoyarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2019, vol. 151, no. 10, pp. 3–9. (in Russ.).
34. Kholupenko I.P., Burundukova O.L., Zhemchugova V.P., Voronkova N.M., Chernoded G.K. *Fiziologiya rasteniy*, 1996, vol. 43, no. 2, pp. 165–173. (in Russ.).
35. Plyusnina I.I. *Infrakrasnyye spektry mineralov*. [Infrared spectra of minerals]. Moscow, 1976, 175 p. (in Russ.).
36. Arefieva O.D., Zemnukhova L.A., Gorlova V.A., Tsvetnov M.A. *Water Practice & Technology*, 2021, vol. 16, no. 2, pp. 351–363. <https://doi.org/10.2166/wpt.2020.117>.

Received October 12, 2023

Revised April 9, 2025

Accepted April 9, 2025

#### Сведения об авторах

Арефьева Ольга Дмитриевна – доктор химических наук, доцент, научный сотрудник, arefeva.od@dvmfu.ru

Бурундукова Ольга Леонидовна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, burundukova.olga@gmail.com

Земнухова Людмила Алексеевна – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, zemnukhova@ich.dvo.ru

Довгань Сергей Витальевич – аспирант, dovgan.sv@dvmfu.ru

Шлык Дарья Хамитовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, daria79@list.ru

Гученко Светлана Сергеевна – младший научный сотрудник, lana\_svet8@mail.ru

#### Information about authors

Arefieva Olga Dmitrievna – Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Researcher, arefeva.od@dvmfu.ru

Burundukova Olga Leonidovna – Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher, burundukova.olga@gmail.com

Zemnukhova Lyudmila Alekseevna – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chief Researcher, zemnukhova@ich.dvo.ru

Dovgan Sergey Vitalievich – Postgraduate Student, dovgan.sv@dvmfu.ru

Shlyk Darya Khamitovna – Candidate of Chemical Sciences, Researcher, daria79@list.ru

Guchenko Svetlana Sergeevna – Junior Researcher, lana\_svet8@mail.ru