

Оценка биодоступности хелатного цинка в различных типах почвы

© 2021. А. В. Сазанов, к. б. н., руководитель Центра компетенций, доцент,
Е. В. Товстик, к. б. н., доцент, с. н. с.,
В. А. Козвонин, к. м. н., с. н. с., А. А. Казакова, студент,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: awsz@mail.ru; tovtstik2006@inbox.ru

Преимущество использования хелатных форм удобрений, по сравнению с неорганическими солями, основано на их фитодоступности. Выбор цинка для биообогащения растительной продукции обусловлен, в первую очередь, его положительным регуляторным действием на иммунную систему человека, что играет значимую роль в сложившихся условиях пандемии SARS-CoV-2 (COVID-19). Получаемое растительное сырье может быть использовано как в пищевой промышленности, так и для производства биологически активных добавок. Опыт по биообогащению (биофортификации) проростков ячменя цинком проводили в лабораторных условиях. Для биообогащения использовали микроудобрение «Хелат цинка» (ЭДТА Zn 15%) в дозе 170 и 1700 мг/кг. Удобрение вносили в виде раствора в дерново-подзолистые и серые лесные почвы, одновременно с высаживанием предварительно пророщенных семян ячменя сорта Белгородский 100. В опыте использовали почвы, характеризующиеся разной реакцией среды ($pH_{KCl} = 4,2-5,6$); уровнем содержания органического вещества (1,3–5,6%); обеспеченностью фосфором (21,2–708,1 мг/кг); а также исходным уровнем содержания подвижных соединений цинка (1,9–4,5 мг/кг). Наибольшую численность среди определяемых эколого-трофических групп микроорганизмов в экспериментальных почвах имели олигокарбофилы. Их численность варьировала в пределах десятков млн КОЕ/г. По обогатённости аммонификаторами почвы входили в категорию «богатых» и «очень богатых»; олигокарбофилами – «средних» и «богатых». Использование хелата цинка в дозе 1700 мг/кг, независимо от исходного уровня плодородия почвы, позволило получить проростки ячменя, концентрация цинка в которых составила 26,7–50,2 мг/кг. Доза удобрения 1700 мг/кг привела к превышению ПДК подвижных соединений цинка в почве, однако, в условиях краткосрочного выращивания, угнетения накопления биомассы проростками ячменя не происходило. Концентрация цинка в проростках при внесении хелатного удобрения в дозе 170 мг/кг отличалась от контроля (5,8–9,2 мг/кг) в значительно меньшей степени (5,7–19,5 мг/кг), чем в дозе 1700 мг/кг. Эффективность применения хелатной формы цинка на менее плодородных почвах в большей степени определялась его дозой. На фоне увеличения концентрации цинка в проростках ячменя при внесении удобрения отчётливо прослеживали закономерность в снижении интенсивности аккумуляции цинка в растениях.

Ключевые слова: цинк, хелатные удобрения, биофортификация, ячмень.

Assessment of the bioavailability of chelated zinc in various soil types

© 2021. A. V. Sazanov ORCID: 0000-0002-6934-3330, E. V. Tovstik ORCID: 0000-0003-1861-6076,
V. A. Kozvonin ORCID: 0000-0002-2447-6949, A. A. Kazakova ORCID: 0000-0001-8109-7964
Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: awsz@mail.ru; tovtstik2006@inbox.ru

The advantage of using chelated forms of fertilizers over inorganic salts based on their phyto-availability. The choice of zinc for biofortification of plant products is primarily due to its positive regulatory effect on the human immune system, which plays a significant role in the current conditions of the SARS-CoV-2 (COVID-19) pandemic. The obtained plant raw materials can be used both in the food industry and for the production of dietary supplements. The experiment of zinc biofortification of barley seedlings was conducted in vitro. The microfertilizer "Zinc Chelate" (EDTA Zn 15%) at a dose of 170 and 1700 mg/kg was used for biofortification. The fertilizer was applied in the form of a solution in sod-podzolic and gray forest soils, simultaneously with the planting of pre-sprouted barley seeds of the "Belgorodskiy" variety. Soils with different acidity ($pH_{KCl} = 4.2-5.6$), organic matter content (1.3–5.6%), providing phosphorus (21.2–708.1 mg/kg) and the initial level of mobile zinc compounds (1.9–4.5 mg/kg) were used in the experiment. Oligocarbophils were the largest number among the determined ecological-trophic groups of microorganisms in the experimental soils. Their

number varied within tens of million CFU/g. Soils were in the category of “rich” and “very rich” by enrichment with ammonifiers, and “medium” and “rich” with oligocarbo-philes. The use of zinc chelate at a dose of 1700 mg/kg, regardless of the initial level of soil fertility, allowed to obtain barley seedlings with a zinc concentration of 26.7–50.2 mg/kg. The fertilizer dose of 1700 mg/kg led to an excess of the MPC of mobile zinc compounds in the soil, however under conditions of short-term cultivation there was no inhibition of biomass accumulation by barley seedlings. The zinc concentration in seedlings when applying chelated fertilizer at a dose of 170 mg/kg differed from the control (5.8–9.2 mg/kg) much less (5.7–19.5 mg/kg) than at the dose of 1700 mg/kg. The effectiveness of the chelated form of zinc on less fertile soils was largely determined by its dose. Against the background of an increase in the concentration of zinc in barley seedlings upon application of fertilization, a pattern in a decrease in the intensity of zinc accumulation in plants was clearly traced.

Keywords: zinc, chelated fertilizers, biofortification, barley.

Цинк относится к числу эссенциальных микроэлементов, отсутствие которых приводит к тяжёлым нарушениям в состоянии здоровья людей [1]. От адекватного уровня потребления цинка зависит формирование и функционирование центральной нервной системы, так как элемент выполняет нейротрансмиттерную функцию [2, 3]. В настоящее время особо стоит отметить роль цинка для иммунной системы человека. Дефицит данного микроэлемента вызывает расстройство как клеточного, так и гуморального звеньев иммунитета, что связано с нарушением дифференцировки Т- и В-лимфоцитов, снижением продукции иммуноглобулинов, недостаточной активностью системы комплемента. Именно по данной причине цинксодержащие препараты включены в действующие протоколы по профилактике и лечению коронавирусной инфекции [4].

Особенностью метаболизма цинка является отсутствие возможности его депонирования в организме, что обуславливает необходимость ежедневного поступления микроэлемента в организм человека. Усреднённые значения необходимого ежедневного потребления варьируют от 7 до 15 мг/сут., что не всегда достигается существующим рационом питания населения. Данное состояние гипоцинкемии является значимой проблемой не только в развивающихся странах, но и в развитых, в том числе и в России [5].

Для предотвращения развития дефицита цинка рекомендуется употреблять биообогащённые цинком продукты, в том числе зерновые [6]. Кроме этого возможен приём биологически активных добавок (БАД), в которых микроэлемент с запасом перекрывает суточные потребности в нём. Биологически активные добавки могут включать в себя как искусственно синтезированные химическим путём компоненты, так и полученные из натурального сырья, выращенного с применением биофортификационных методов [7–9]. В практике зерновых культур наиболее часто для биообогащения продукции микроэлементами используют удобрения на

основе различных хелатирующих агентов [10–11]. Поскольку уровень поглощения цинка растениями зависит от агрохимических свойств почвы, для определения целесообразности включения в программу агрономической биофортификации того или иного микроудобрения необходимо дать комплексную оценку поведения микроэлемента в разных типах почвы [12–13].

Цель работы – оценка влияния почвенных факторов (рН солевой вытяжки, содержание органического вещества и фосфора) на биодоступность цинка для растений ячменя.

Объекты и методы исследования

Для исследования были взяты образцы двух типов почв, отобранные на агроучастках в различных регионах России. Дерново-подзолистая: 1 – Республика Коми; 2 – Кировская область; 3 – Марий Эл, а также и серая лесная почва: 4 – Нижегородская область; 5 – Чувашская республика. Участки пробоотбора почв располагались во второй (1), третьей (2), четвертой климатической зоне (3, 4, 5). Согласно территориальному разграничению природных зон России, они относились к зоне тайги (1, 2) и смешанных лесов (3, 4, 5).

Агрохимический анализ проб почвы выполняли по общепринятым методикам согласно ГОСТ 26483-85, 26213-91, Р 54650-2011. Кислотность солевой вытяжки из проб почвы (pH_{KCl}) определяли потенциометрическим методом в почвенной суспензии, полученной при обработке почвы 1М раствором KCl; органическое вещество по Тюрину ($C_{орг.}$); концентрацию подвижных соединений фосфора по Кирсанову (P_2O_5). Степень обогащённости почвы микроорганизмами (МО) определяли путём посева из разведений почвенных суспензий на плотные питательные среды. Бактерии, мобилизующие органические источники азота, учитывали на мясо-пептонном агаре (МПА); бактерии (в том числе актиномицеты), утилизирующие минеральные источники азота – на крахмал-аммиачном

агаре (КАА); олигокарбофильные МО – на «голодном» агаре (ГА) [14].

Эксперимент по оценке биодоступности хелатного цинка проводили в лабораторных условиях ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, естественная освещённость). Продолжительность опыта составила 14 сут.

В качестве тестового растения использовали ячмень (*Hordeum vulgare* L.) сорта Белгородский 100. Для биообогащения ячменя применяли микроудобрение «Хелат цинка» (ЭДТА Zn 15%). Внесение удобрения в почву производили в виде раствора в дозах, соответствующих 170 и 1700 мг/кг. Расчёт минимального количества вносимого удобрения опирался на рекомендации по применению микроудобрений при корневой подкормке и был направлен на восполнение дефицита цинка в почве. Одновременно с внесением удобрения высаживали в почву предварительно пророщенные на дистиллированной воде семена ячменя (100 шт.). Контролем служил вариант без внесения удобрения. Повторность опыта трёхкратная.

По окончании опыта определяли содержание цинка в почве и проростках ячменя методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Спектр-5-4» [15]. Предварительная подготовка проб для исследования заключалась в обработке почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором (рН 4,8), проростки ячменя подвергали сухой минерализации. На основании полученных данных о содержании цинка в почве и растениях рассчитывали индекс аккумуляции цинка (отношение содержания цинка в сухой биомассе растения к содержанию его подвижных форм в почве).

Статистические исследования проводили с помощью программного обеспечения MS Excel. Для определения основных эффектов и взаимодействий различных параметров был произведён расчёт коэффициента корреляции (r).

Результаты и обсуждение

Известно, что эффективность традиционных цинковых удобрений в почве зависит от целого комплекса почвенных факторов. Один из них – реакция почвенной среды. Значения рН солевой вытяжки, полученные для дерново-подзолистых и серых лесных почв, варьировали от 4,2 до 5,6 ед. (табл. 1).

Сильнокислую реакцию солевой вытяжки ($\text{pH}_{\text{KCl}} < 4,5$) зарегистрировали в пробе почвы, отобранной на участке № 1, наименее кислую (близкую к нейтральной; $\text{pH}_{\text{KCl}} > 5,6$) – № 5. Остальные почвенные образцы характеризовались слабокислой реакцией среды (5,1–5,5 ед.).

Наряду с кислотностью, важным фактором, определяющим эффективность удобрений, выступает содержание органического вещества. Считается, что цинк, вступая в обменные реакции с гумусовыми кислотами, способен закрепляться в почве за счёт образования малорастворимых комплексных соединений [16]. По результатам проведённых исследований массовая доля органического вещества в исследованных пробах варьировала от 1,3 до 5,6%. Наименьшим содержанием органического вещества характеризовался образец, имеющий более кислую реакцию солевой вытяжки (дерново-подзолистая почва участка № 1), наибольшим – менее кислую (серая лесная почва участка № 5). Следует отметить, что содержание органического вещества, не менее 2,5%, является благоприятным для развития ячменя [17].

Известно, что растворимость соединений цинка снижается при наличии в почвенном растворе фосфатов. При этом высокие концентрации фосфора в тканях растений снижают физиологическую доступность цинка для растений [18]. Анализ почвы позволил установить, что все исследуемые пробы, за исключением почвы, отобранной на участке

Таблица 1 / Table 1

Основные физико-химические показатели почв
Main physical and chemical indicators of soils

Тип почвы Soil type	№ участка Site No.	Показатель / Indicator		
		pH_{KCl}	$\text{C}_{\text{орг.}}$, % organic carbon, %	P_2O_5 , мг/кг / mg/kg
Дерново-подзолистая почва Sod-podzolic soil	1	4,2±0,1	1,6±0,3	21,2±7,5
	2	5,5±0,1	1,3±0,2	101,5±20,3
	3	5,4±0,1	2,1±0,4	610,3±120,1
Серая лесная почва Gray forest soil	4	5,4±0,1	1,4±0,3	324,8±64,9
	5	5,6±0,1	5,6±0,6	708,1±141,6

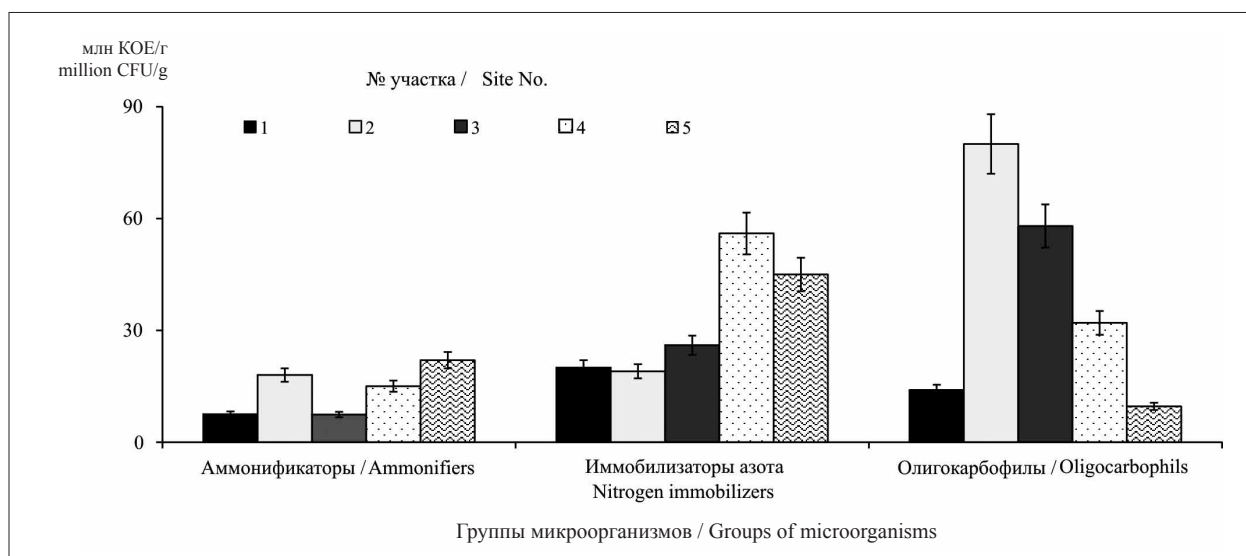


Рис. 1. Численность микроорганизмов различных эколого-трофических групп в почвах, отобранных на разных участках
 Fig. 1. Number of microorganisms of different ecological-trophic groups in soils selected at different sites

Таблица 2 / Table 2

Содержание подвижных соединений цинка в почве, мг/кг
 Content of mobile zinc compounds in soil, mg/kg

Тип почвы Soil type	№ участка Site No.	Хелат цинка, мг/кг / Zinc Chelate, mg/kg		
		0	170	1700
Дерново-подзолистая почва Sod-podzolic soil	1	1,9±0,2	14,2±1,7	172,3±20,7
	2	4,5±0,5	21,9±2,6	155,8±18,7
	3	3,6±0,4	13,9±1,7	149,1±17,9
Серая лесная почва Gray forest soil	4	3,4±0,4	14,7±1,8	189,3±22,7
	5	2,9±0,4	9,9±1,2	115,4±13,9

№ 1 (< 25 мг/кг), характеризуются высоким содержанием фосфора (> 100 мг/кг).

В процессе жизнедеятельности различные группы МО способны выделять в почвенную среду физиологически активные соединения, способствующие переводу одних элементов в подвижную форму, наоборот. В связи с этим, рассматривали структуру микробных сообществ почв. Наибольшую численность среди определяемых эколого-трофических групп МО имели олигокарбофилы (рис. 1).

В разных типах почв численность представителей этой эколого-трофической группы МО варьировала в пределах десятков млн КОЕ/г. Все образцы, за исключением дерново-подзолистой почвы, отобранной на участках №№ 2 и 3, по степени обогащённости МО, усваивающими минеральные источники азота, относились к «очень богатым» (более 21 млн КОЕ/г). Численность аммонификаторов и олигокарбофильных МО, учитываемых соответственно на среде МПА и ГА, варьировало в почвах в пределах двух порядков. По обогащённости аммонификаторами

дерново-подзолистые почвы участков №№ 1 и 3 входили в категорию «богатых». Остальные исследуемые почвы – «очень богатых». Численность олигокарбофилов была наименьшей в серой лесной почве, отобранной на участке № 5 (средняя обогащённость) и в дерново-подзолистой почве – на участке № 1 (богатая).

Исходный уровень содержания подвижных форм цинка в почвах, формирующихся в разных природно-климатических зонах, варьировал в пределах одного порядка (1,9–4,5 мг/кг) (табл. 2).

Для всех исследованных проб почвы уровень обеспеченности подвижными соединениями цинка находился на среднем уровне (2,1–5,0 мг/кг), за исключением пробы почвы, отобранной на участке № 1 (< 2 мг/кг – низкая обеспеченность).

В настоящее время актуальность использования пророщенных семян ячменя в качестве источника пищевых и биологически активных веществ не вызывает сомнения [19]. Обсуждается возможность использования проросшего ячменя для производства пита-

Таблица 3 / Table 3

Содержание цинка в проростках ячменя (мг/кг сырого веса) (в числителе) и индекс аккумуляции элемента (в знаменателе) / Zinc content in barley seedlings (mg/kg wet weight) (in the numerator) and the accumulation index of the element (in the denominator)

Тип почвы Soil type	№ участка Site No.	Хелат цинка, мг/кг / Zinc Chelate, mg/kg		
		0	170	1700
Дерново-подзолистая почва Sod-podzolic soil	1	$\frac{5,9 \pm 0,6}{30}$	$\frac{5,7 \pm 0,6}{4}$	$\frac{26,7 \pm 2,7}{1}$
	2	$\frac{6,3 \pm 0,6}{13}$	$\frac{6,5 \pm 0,7}{3}$	$\frac{27,4 \pm 2,7}{2}$
	3	$\frac{9,2 \pm 0,9}{16}$	$\frac{8,2 \pm 0,2}{6}$	$\frac{40,3 \pm 4,0}{3}$
Серая лесная почва Gray forest soil	4	$\frac{5,8 \pm 0,6}{17}$	$\frac{19,5 \pm 1,9}{10}$	$\frac{50,2 \pm 5,0}{3}$
	5	$\frac{5,9 \pm 0,6}{21}$	$\frac{7,4 \pm 0,7}{8}$	$\frac{50,2 \pm 5,0}{5}$

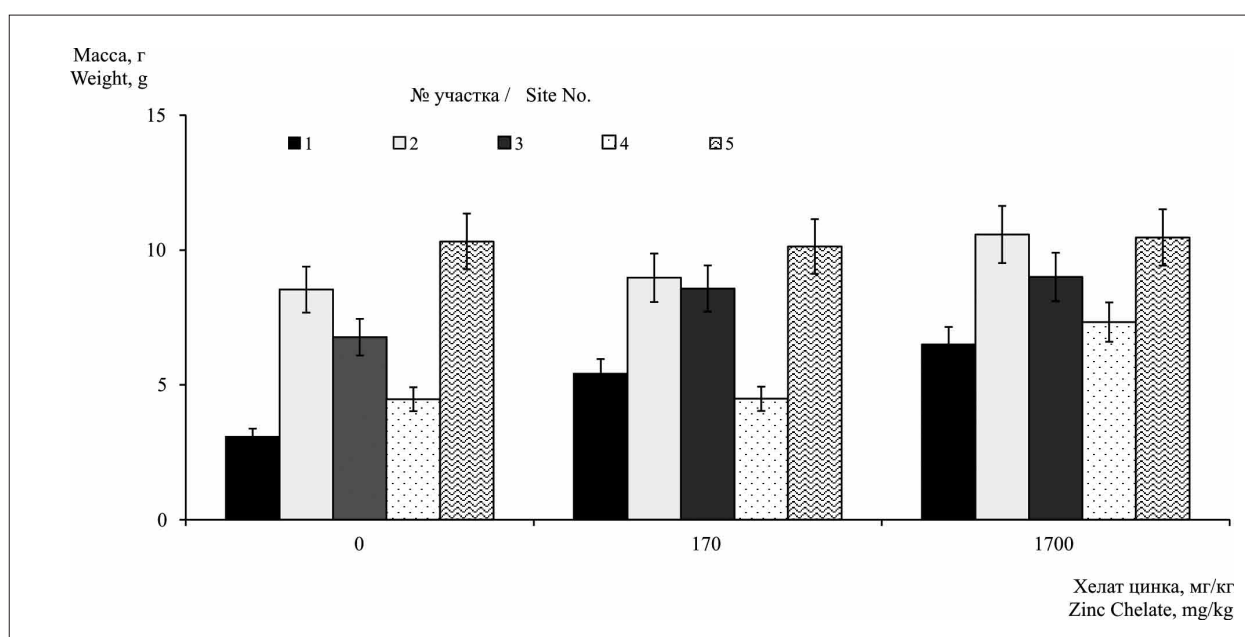


Рис. 2. Биомасса проростков ячменя при выращивании в почвах, отобранных на разных участках
Fig. 2. Biomass of barley seedlings in soils selected at different sites

тельной муки с высокими антиоксидантными свойствами и низким гликемическим индексом [20]. Биообогащение проростков ячменя цинком может повысить усвоение микроэлементов человеком, так как во время обработки зерна часть микроэлементов теряется за счёт удаления оболочек.

Внесение хелатного удобрения в почву позволило повысить содержание доступного для растений цинка. В среднем увеличение содержания подвижных соединений цинка в почве относительно исходного уровня независимо от типа почвы, при норме удобрения 170 мг/кг составило 11,7 мг/кг, при норме 1700 мг/кг – 141,4 мг/кг и превысило ПДК (23 мг/кг). Наименьшее содержание под-

вижных соединений цинка в почве при дозах удобрения 170 и 1700 мг/кг отмечали в менее богатой органическим веществом дерново-подзолистой почве, характеризующейся более кислой реакцией солевой вытяжки.

С увеличением концентрации подвижных соединений цинка в почве отмечали рост содержания цинка в проростках ячменя ($r = 0,99$). Валовое содержание цинка в проростках контрольного варианта варьировало от 5,8 до 9,2 мг/кг (табл. 3).

Согласно действующим методическим указаниям (МУК 4.1.1501-03), ПДК цинка в свежих растительных продуктах составляет 10 мг/кг. При анализе данных по содержанию цинка в проростках ячменя, установлено,

что во всех пробах контрольного варианта и пробах с дозой удобрения 170 мг/кг, уровень цинка не превышал ПДК, за исключением одной пробы (участок № 4). Внесение дозы 1700 мг/кг привело к увеличению концентрации цинка в проростках в 3,9–8,7 раза по сравнению с контролем, превышение ПДК составило 2,6–5,0 раза.

Расчёт индекса аккумуляции позволил установить специфику потенциальной доступности цинка, зависящую от дозы вносимого удобрения и не зависящей от типа почвы. На фоне увеличения концентрации цинка в проростках ячменя при внесении удобрения отчётливо прослеживали закономерность в снижении интенсивности аккумуляции цинка растениями.

В отличие от содержания цинка в проростках, их биомасса не всегда зависела от дозы вносимого удобрения. При этом доза удобрения 1700 мг/кг в условиях краткосрочного выращивания не оказала токсического действия на ячмень (рис. 2).

Отчётливая зависимость биомассы от дозы удобрения прослеживалась на менее плодородной и наиболее кислой почве. Наибольшая масса проростков получена на более богатой органическим веществом серой лесной почве, характеризующейся менее кислой реакцией солевой вытяжки (участок № 5). Связать различия в накоплении цинка проростками и их биомассой в различных типах почв не удалось.

Заключение

Использование хелатной формы цинка в дозе 170 мг/кг не привело к значительному увеличению концентрации цинка в проростках ячменя (5,7–19,5 мг/кг). Применение удобрения в дозе 1700 мг/кг позволило провести биообогащение проростков ячменя цинком до уровня 26,7–50,2 мг/кг, при этом в почве регистрировали превышение ПДК подвижных соединений цинка. Превышение ПДК цинка в проростках (10 мг/кг) при дозе удобрения 1700 мг/кг не вызвало снижения накопления биомассы проростками ячменя. Уровень аккумуляции цинка в проростках в большей степени определялся дозой удобрения, а биомасса растений – исходным уровнем плодородия почв. В связи с этим наиболее перспективным субстратом для биообогащения проростков ячменя цинком, являются более плодородные почвы Приволжского федерального округа, имеющие менее кислую реакцию солевой вытяжки.

References

1. Salkov V.N., Khudoerkov R.M. Changes in the content of copper and zinc in the brain structures in Parkinson's disease and Alzheimer's disease // *Klinicheskaya eksperimentalnaya morfologiya*. 2020. V. 9 (3). P. 21–26 (in Russian). doi: 10.31088/CEM2020.9.3.21-26
2. Li Y., Hough C.J., Suh S.W., Sarvey J.M., Frederickson C.J. Rapid translocation of Zn²⁺ from presynaptic terminals into postsynaptic hippocampal neurons after physiological stimulation // *J. Neurophysiol.* 2001. V. 86. No. 5. P. 2597–2604. doi: 10.1152/jn.2001.86.5.2597
3. Tamano H., Koike Y., Nakada H., Shakushi Y., Takeda A. Significance of synaptic Zn²⁺ signaling in zincergic and non zincergic synapses in the hippocampus in cognition // *J. Trace Elem. Med. Biol.* 2016. V. 38. P. 93–98. doi: 10.1016/j.jtemb.2016.03.003
4. COVID Care Protocol [Internet resource] <https://www.evms.edu/> (Accessed: 19.01.2021).
5. Wessells K.R., Brown K.H. Estimating the global prevalence of zinc deficiency: results based on zinc availability in national food supplies and the prevalence of stunting // *PLoS One*. 2012. V. 7. No. 11. Article No. e50568. doi: 10.1371/journal.pone.0050568
6. Shah D., Sachdev H.S., Gera T., De-Regil L.M., Peña-Rosas J.P. Fortification of staple foods with zinc for improving zinc status and other health outcomes in the general population // *Cochrane Database of Systematic Reviews*. 2016. V. 6. Article No. CD010697. doi: 10.1002/14651858.CD010697.pub2
7. Freire B.M., Pereira R.M., Lange C.N., Batista B.L. Biofortification of crop plants: a practical solution to tackle elemental deficiency // *Sustainable Solutions for Elemental Deficiency and Excess in Crop Plants*. Singapore: Springer, 2020. P. 135–182. doi: 10.1007/978-981-15-8636-1_7
8. Chattha M.U., Hassan M.U., Khan I., Chattha M.B., Mahmood A., Chattha M.U., Nawaz M., Subhani M.N., Kharal M., Khan S. Biofortification of wheat cultivars to combat zinc deficiency // *Front. Plant Sci.* 2017. V. 8. No. 281. P. 1–8. doi: 10.3389/fpls.2017.00281
9. Liu D., Liu Y., Zhang W., Chen X., Zou C. Agro-nomic approach of zinc biofortification can increase zinc bioavailability in wheat flour and thereby reduce zinc deficiency in humans // *Nutrients*. 2017. V. 9. No. 5. P. 465. doi: 10.3390/nu9050465
10. Almendros P., Obrador A., Alvarez J.M., Gonzalez D. Zn-DTPA-HEDTA-EDTA application: a strategy to improve the yield and plant quality of a barley crop while reducing the n application rate // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. 2019. V. 19. P. 920–934.
11. Alloway B.J. Zinc in soils and crop nutrition // Second edition, published by IZA and IFA. Brussels, Belgium and Paris, France: International Zinc Association (IZA), IFA, Second Edition, 2008. 135 p.
12. Manzeke M.G., Mtambanengwe F., Nezomba H., Watts M.J., Broadley M.R., Mapfumo P. Zinc fertilization increases productivity and grain nutritional quality of

cowpea (*Vigna unguiculata* [L.] Walp.) under integrated soil fertility management // *Field Crops Research*. 2017. V. 213. P. 231–244. doi: 10.1016/j.fcr.2017.08.010

13. Skugoreva S.G., Ashikhmina T.Ya., Esaulova A.K., Fokina A.I. Effect of zeolite and sodium hydrogenphosphate on the bioaccumulation of zinc and cobalt(II) by barley plants // *Theoretical and Applied Ecology*. 2017. No. 2. P. 105–113. (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-2-105-113

14. Tepper E.Z., Shilnikova V.K., Pereverzeva G.I. *Workshop on microbiology*. Moskva: Drofa, 2005. 256 p. (in Russian).

15. Guidelines for determining the content of heavy metals in the soils of agricultural land and crop production. Moskva: TsINAO, 2010. 42 p. (in Russian).

16. Boguta P., Sokołowska Z. Interactions of Zn(II) ions with humic acids isolated from various type of soils. Effect of pH, Zn concentrations and humic acids chemical properties // *PLoS ONE*. 2016. V. 11. No. 4. Article No. e0153626. doi: 10.1371/journal.pone.0153626

17. Bezler N.V., Shcheglov D.I., Kulikova E.V., Dvoryankin E.A. The microbial community of black soil and

phytotoxicity of soils of sugar beet rotations // *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*. 2006. No. 1. P. 96–103 (in Russian).

18. Cakmak I., Marschner H. Mechanism of phosphorus-induced zinc deficiency in cotton. III. Changes in physiological availability of zinc in plants *in vivo* // *Physiologia Plantarum*. 2016. V. 70. No. 1. P. 13–20. doi: 10.1111/j.1399-3054.1987.tb08690.x

19. Aborus N.E., Čanadanović-Brunet J., Četković G., Šaponjac V.T., Vulić J., Ilić N. Powdered barley sprouts: composition, functionality and polyphenol digestibility // *International Journal of Food Science & Technology*. 2016. V. 52. No. 1. P. 231–238. doi: 10.1111/ijfs.13274

20. Rico D., Peñas E., García M.D.C., Martínez-Villaluenga C., Rai D.K., Birsan R.I., Frias J., Martín-Diana A.B. Sprouted barley flour as a nutritious and functional ingredient // *Foods*. 2020. V. 9. No. 3. Article No. 296. doi: 10.3390/foods9030296