

МЕДЬ В ПОЧВЕ АГРОЭКОСИСТЕМ ВИНОГРАДНИКОВ: СОВРЕМЕННЫЙ ВЗГЛЯД НА ПРОБЛЕМУ

© 2024 г. И. В. Андреева^{1,*}, В. В. Габечая¹

¹Российский государственный аграрный университет — МСХА им. К.А. Тимирязева
127434 Москва, Тимирязевская ул., 49, Россия

*E-mail: i.andreeva@rgau-msha.ru

Проблема меди в почвах виноградников и других типах плантационно-садовых агроэкосистем не нова, однако, громко заявив о себе в научных исследованиях второй половины XX века, она так и осталась нерешенной. За последние десятилетия острота данной проблемы не только не исчезла, но и приобрела новые черты. С одной стороны, в России и мире произошли существенные изменения в социально-экономической сфере, появились современные научно-технологические подходы, которые изменили структуру винодельческой отрасли, сформировали новые тенденции к спросу и предложению, способствовали внедрению альтернативных типов землепользования, модернизированных агротехнологий выращивания винограда и его переработки. С другой стороны, усугубились старые и появились новые экологические вызовы, такие как глобальные изменения климата, оказывающие существенное влияние на устойчивость производства качественной продукции виноградарства и виноделия, для смягчения последствий которых требуются комплексные адаптационные подходы и инновационные агротехнологические решения. В настоящем обзоре обсудили результаты исследований за последние 25 лет, главным образом зарубежных авторов, позволяющие взглянуть на проблему меди в почве виноградников, исходя из современных представлений о путях и масштабах ее накопления, физико-химических превращениях и миграции в почве ампелоценозов. Приведены наиболее актуальные и обсуждаемые в научной литературе вопросы относительно влияния отдельных природных и агрогенных факторов на величину аккумуляции меди в почвах ампелоценозов. Рассмотрены уже реализованные и потенциальные пути смягчения негативных последствий загрязнения почв медью, направленные на ограничение и оптимизацию применения медьсодержащих препаратов, внедрение в виноградарстве почвосберегающих агротехнологий, рекультивацию загрязненных медью почв, а также замену фунгицидов на основе меди альтернативными препаратами для реализации устойчивых стратегий защиты растений, безопасных для окружающей среды.

Ключевые слова: загрязнение, медьсодержащие фунгициды, виноградарство, виноделие, экологический риск, система землепользования.

DOI: 10.31857/S0002188124110084, **EDN:** ANLTQG

ВВЕДЕНИЕ

Первое документальное сообщение о фунгицидных свойствах меди датировано 1670 г. [1]. В то время медь применяли для обработки семян против их заражения патогенными грибами. Однако широкое применение медьсодержащие соединения (МСС) получили с открытием фунгицидных свойств сульфата меди и извести, известной в то время под названием смеси Пруста. Впервые ее применили французские виноградары для борьбы с воровством ягод в регионе Бордо. В 1882 г. французский ботаник Пьер-Мари Алексис Мильярде заметил, что обработанные данной смесью виноградные лозы не поражались милдью, которую вызывал грибок *Plasmopara viticola*. Проведенные ученым эксперименты подтвердили антимикробные свойства смеси, которая получила

мировую известность под названием бордоской жидкости. С тех пор на протяжении более 140 лет фунгициды на основе солей меди широко применяют для защиты виноградников, плодовых и овощных культур от болезней, вызываемых ложномучнисторосяными грибами.

Все препараты на основе солей меди являются контактными фунгицидами защитного действия. Ионы меди подавляют прорастание спор и конидий грибов в момент их прорастания, реагируя с липопротеиновыми и ферментными комплексами живых клеток и вызывая коагуляцию протоплазмы. Соединения меди активно подавляют развитие ложных мучнистых рос, пятнистостей винограда, сахарной свеклы, фитофтороза и макроспориоза картофеля, ржавчины, монилиоза, парши семечковых,

коккомикоза и кластероспороза косточковых плодовых культур, а также сдерживают развитие ряда бактериозов и настоящей мучнистой росы [2]. Кроме того, *МСС* являются неотъемлемым компонентом интегрированных систем защиты растений, направленных в том числе на предотвращение и подавление приобретенной резистентности патогенов к системным пестицидам [3].

Применение *МСС* в качестве фунгицидов произвело революцию в сельском хозяйстве XX века. Относительно высокая токсичность для патогенов растений и малотоксичность для теплокровных животных и человека, широкая доступность и низкая стоимость, химическая стабильность, прилипаемость и удерживаемость на поверхности растений обусловили существенные преимущества этих соединений и их широкую коммерциализацию [4]. В настоящее время в Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации, на основе 6-ти препаративных форм внесены 27 медьсодержащих фунгицидов, из которых 8 являются смесевыми препаратами с органическими пестицидами цимоксанилом, манкоцебом, мефеноксамом, оксадиксиллом и цинебом (табл. 1).

При всех неоспоримых преимуществах, которыми обладают *МСС*, их многолетнее интенсивное применение в плантационно-садовых агроэкосистемах привело к существенному повышению содержания меди в почве и других сопряженных элементах ландшафта. Соединения меди стабильны в компонентах экосистем, активно участвуют в круговороте веществ, переходят из воды и почвы в растения и другие организмы, оказывают неблагоприятное воздействие на биоразнообразие. Соединения меди могут перемещаться по профилю почвы и загрязнять поверхностные и подземные воды [5], угнетают почвенную биоту [6], нарушают процессы минерализации органических веществ в водной и почвенной средах из-за фунгицидного и бактерицидного эффекта. Загрязнение медью вместе с несовершенством применяемых агротехнологий, развитием эрозионных процессов и геохимической неоднородностью склоновых почв, на которых часто размещают виноградники, привело к тому, что почвы ампелоценозов часто сильно химически и физически деградированы [7, 8]. В то же время токсичность меди в агроценозах виноградников и плодовых культур может быть снижена применением адаптивных ресурсосберегающих агротехнологий, культивированием почвопокровных культур в рядах и междурядьях многолетних насаждений,

Таблица 1. Медьсодержащие пестициды, разрешенные к применению на территории Российской Федерации (по состоянию на 15.04.2024)

Действующее вещество	Химический состав	Препаративная форма	Название препаратов (примеры)	Номер CAS
Бордоская смесь (меди сульфат + кальция гидроксид)	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Водорастворимый порошок	Бордоская смесь - Ф, Бордоская смесь Экстра	8011-63-0
Меди гидроксид (гидроокись)	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Водно-диспергируемые гранулы, смачивающийся порошок, концентрат суспензии	Блю Шилд 20, Косайд Супер, Копфорс Экстра (с цимоксанилом)	1344-69-0
Меди сульфат трехосновный	$\text{CuH}_{10}\text{O}_9\text{S}$	Концентрат суспензии, суспензионный концентрат, водно-суспензионный концентрат	Бордоская жидкость, Индиго, Купроксат	1333-22-8
Меди хлорокись (оксихлорид)	$[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$	Водно-диспергируемые гранулы, смачивающийся порошок, водная суспензия, коллоидный раствор	Хом, Ридомил Голд Р (с мефеноксамом), Ордан (с цимоксанилом)	1332-40-7

инокуляцией саженцев арбускулярными микоризными грибами до их высадки и т.д.

Цель данного обзора — обобщение опубликованных за последние 25 лет результатов исследований по проблеме накопления меди в почве агроэкосистем виноградников, освещаемой, главным образом, в зарубежной научной литературе, а также современных подходов к снижению применения медьсодержащих препаратов в ампелоценозах для снижения экологических рисков в окружающей среде и получения экологически безопасной продукции виноградарства и виноделия.

СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ В ПОЧВЕ ВИНОГРАДНИКОВ МИРА И ЕГО НОРМИРОВАНИЕ

В незагрязненных почвах фоновое содержание меди обычно составляет <20 мг/кг, однако если медью обогащены почвообразующие породы, ее содержание в почве может достигать 100 мг/кг [9–11]. В ряде обзоров сообщается об очень широком диапазоне варьирования естественного содержания меди — от 6 до 80 мг/кг почвы [12–14], однако указанные диапазоны могут многократно превышать в почвах традиционных винодельческих районов, испытывающих многолетние пестицидные нагрузки [3, 15–17]. В целом в почвах виноградников на европейском, австралийском и южноамериканском континентах содержание меди составляет от 100 до 1500 мг/кг [3, 5, 9, 18, 19]. Наибольшие концентрации установлены для самой верхней части почвенного профиля, поскольку медь в составе фунгицидов обычно попадает в почву в результате прямого осадения, смывания с листьев или поступления с листовым опадом [20].

Согласно данным европейской программы полевых исследований LUCAS, средняя концентрация меди в 21 682 почвенных образцах, отобранных на территории 25 стран — членов Европейского союза, составила 49.26 мг/кг с очень высокой вариабельностью между странами. Среди прочих исследованных типов землепользования наибольшая доля (14.6%) почвенных образцов, в которых было зафиксировано превышение допустимого уровня, приходилась на виноградники [18]. При этом самые высокие концентрации установлены в почвах под виноградниками во Франции со средним показателем 91.29 мг/кг, где содержание меди в почти половине образцов превышало установленную пороговую величину. Об исключительно высоких концентрациях меди в почвах виноградников Франции, превышающих 1000 мг/кг, сообщается и в работах Flores Velez et al. [21]. Близкие результаты получены также для некоторых областей на севере Италии, в которых почвенно-климатические условия приближались к французским.

Рекордное количество меди обнаружено в почве виноградников Бразилии [22]. Эта страна является одним из крупнейших и активно развивающихся рынков пестицидов, ≈25% объема которого приходится на фунгициды. При допустимом в стране содержании меди в сельскохозяйственных почвах на уровне 200 мг/кг [23], уровень накопления элемента в почве под виноградными насаждениями превысил 3000 мг/кг [24], а в субтропическом регионе на юге Бразилии в почве 120-летних виноградников достиг беспрецедентных показателей для агроэкосистем: валовое содержание — 4500, подвижная форма — 1400 мг/кг [25], что существенно больше данных, когда-либо опубликованных в литературных источниках для почв виноградников.

Отрицательные последствия многолетнего применения фунгицидов на основе меди с ее накоплением в почвах с превышением допустимых уровней отмечали в исследованиях и российских виноградников. Например, повышенное содержание меди в почвах таманской и черноморской зон виноградарства с превышением допустимых нормативных показателей содержания ее подвижных форм еще 15 лет назад было характерно для 70% обследованной площади [26]. Согласно нашим исследованиям [27], содержание подвижной формы меди в почве 10-ти из 14-ти винодельческих хозяйств Южного берега Крыма превышало величину предельно-допустимой концентрации (3.0 мг/кг) [28] в 1.2–3.1 раза, что коррелирует с данными других авторов для винодельческих хозяйств Анапо-Таманской и южно-предгорной зон Краснодарского края [29]. И хотя уровень валового содержания меди в почве, как правило, еще гораздо меньше приведенных выше максимальных показателей для более теплых винодельческих регионов мира, ситуация должна оставаться под постоянным контролем. Необходимо отметить, что проблема загрязнения почв медью может усугубляться и приобретать мультиэлементный характер в случае размещения виноградных растений вдоль оживленных автотрасс, вблизи населенных пунктов и промышленных объектов, что актуально для юга Краснодарского края и Южного берега Крыма в связи с высокой сезонной рекреационной нагрузкой [30].

В странах Европейского союза не существует единого регламента, регулирующего допустимые концентрации меди в почве из-за существенных различий свойств почв, однако при проведении региональных мониторинговых исследований ориентируются на пороговый уровень содержания меди в почве 100 мг/кг. Такой уровень содержания меди считается порогом токсичности для почвенной биоты и растений [14, 31]. Такой же показатель предельного валового содержания меди в почве принят Национальным советом по охране окружающей среды Австралии [32].

Некоторые европейские страны применяют национальные подходы к нормированию содержания меди в почве. Например, в Словении правилом о предельных, предупреждающих и критических показателях концентрации меди и других тяжелых металлов в почве [33] установлен предел ее содержания, аналогичный российскому нормативу ПДК, на уровне 60 мг/кг, предупреждающая величина (100 мг/кг) указывает на концентрацию, которая при определенных типах землепользования может привести к неблагоприятным последствиям для здоровья человека или окружающей среды, а при критическом показателе (300 мг/кг) почвы непригодны для выращивания сельскохозяйственных культур. В Венгрии нормативное содержание меди в почве установлено на уровне 75 мг/кг [34, 35]. В Сербии для расчета порогового содержания меди и других тяжелых металлов в почве применяют формулу, учитывающую содержание органического вещества в почве и ее гранулометрический состав [36]. Российская система нормирования предусматривает учет гранулометрического состава и величины pH_{KCl} при установлении показателя ориентировочно-допустимой концентрации меди в почве по ее валовому содержанию, который составляет 33 мг/кг для песчаных и супесчаных, 66 мг/кг для кислых суглинистых и глинистых и 132 мг/кг для близких к нейтральным и нейтральных суглинистых и глинистых почв [28]. Связь установленных санитарно-гигиенических нормативов с физико-химическими показателями почвы отражает факторы, в наибольшей степени влияющие на доступность и токсичность меди для живых организмов, что будет предметом обсуждения в следующем разделе настоящего обзора.

ФАКТОРЫ, ОКАЗЫВАЮЩИЕ ВЛИЯНИЕ НА НАКОПЛЕНИЕ И БИОДОСТУПНОСТЬ МЕДИ В ПОЧВЕ ВИНОГРАДНИКОВ

Эдафические факторы. На биодоступность меди в значительной степени оказывают влияние геохимические условия и свойства почвы, такие как pH, содержание органического вещества, оксидов железа, марганца и алюминия, глинистых минералов. Распределение меди между твердой фазой почвы и почвенным раствором зависит от реакций осаждения/растворения, адсорбции/десорбции и окислительно-восстановительных условий. В почвенном растворе медь может присутствовать в свободной форме в виде иона Cu^{2+} или в виде комплексов. Комплексообразование может осуществляться как с анионами неорганических кислот, так и с органическими молекулами. Формирование стабильных комплексов в почвенном растворе может задерживать адсорбцию меди функциональными группами на поверхности реагирующих твердых частиц [15]. В твердой фазе почвы медь может сорбироваться

посредством механизмов ионообменной (неспецифической) адсорбции, специфической адсорбции и комплексообразования с почвенным органическим веществом [37–39]. Неспецифическая адсорбция проходит слабо и нестабильно, поэтому практически не влияет на доступность меди.

Растворимость меди, как и других металлов, в значительной степени зависит от величины pH: наиболее доступными соединения меди становятся при величине pH почвенного раствора <5.5 – 6.0 [40, 41]. Данный факт подтверждается исследованиями почв виноградников с разными почвообразующими породами и контрастной реакцией среды [42]. В кислых почвах виноградников, например, сформированных на магматических (гранитных) породах, медь может участвовать в радиальной миграции по почвенному профилю и таким образом приводить к загрязнению грунтовых вод [43]. В почвах с щелочной реакцией среды, которая характерна для большинства почв ампелоценозов, фитотоксический эффект меди часто не проявляется, что связывают с ее осаждением в виде гидроксидов или карбонатов [44]. Тем не менее, есть данные, что подвижность меди в почвах может увеличиваться при показателях $pH >7.5$ из-за растворения органических веществ почвы и образования их подвижных комплексов с медью [45–49].

По данным [38], сродство меди к отдельным фракциям почвы уменьшается в следующем порядке: гидроксиды марганца $>$ органическое вещество $>$ гидроксиды железа $>$ глинистые минералы. Другие авторы на первое место в данном ряду ставят органическое вещество. Сильные сорбционные и комплексообразующие свойства делают медь одним из наименее подвижных металлов в почвах с показателем pH, близким к нейтральному. По этой причине многолетнее интенсивное применение солей меди на виноградниках и в садах часто не вызывает каких-либо токсических симптомов у многолетних насаждений. Например, исследования биотического компонента 6-ти европейских ампелоценозов в условиях обогащенной медью почвы не выявили каких-либо признаков токсичности элемента не только для растений, но и для микробного сообщества и почвенных беспозвоночных [50]. Авторы предположили, что это было связано со сниженной биодоступностью меди в почвах виноградников по сравнению с другими обогащенными элементом почвами, хотя известно, что медь от антропогенных источников более подвижна в почве по сравнению с ее соединениями природного происхождения, которые, как правило, прочно связаны с различными почвенными фракциями, недоступными для растений [51]. В почвах виноградников Эльзаса (Франция) и Пиреней (Испания) соответственно 36 и 40% от валового содержания меди, извлекаемой ЭДТА, находилось в составе слабосвязанных, подвижных и биодоступных фракций [52, 53]. В то же время

анализ почвы, взятой из более глубоких горизонтов (ниже 80 см), показал очень низкое содержание не только экстрагируемой ЭДТА формы меди, но и валовой, поскольку определялось главным образом почвообразующей породой.

Результаты опубликованных исследований биодоступности металлов методом последовательных экстракций (фракционирования) химическими реагентами с разной экстрагирующей силой довольно противоречивы. В почвах 170 виноградников Испании, длительное время обрабатываемых МСС, с рН от 4.9 до 6.6 $\approx 48\%$ меди было связано с органическим веществом, 15% — с аморфными оксидами и гидроксидами железа, марганца и алюминия, 12% — с кристаллическими оксидами железа и алюминия и 23% — с остаточной фракцией [48]. В почве виноградников Земли Рейнланд-Пфальц в Германии 42–82% меди обнаружено в составе органического вещества [54]. Аналогичные исследования почв с нейтральной и щелочной реакцией показали сдвиг в сторону преобладания остаточной фракции меди в почве. Например, в почве с рН от 6.8 до 7.9 в Западном Иране $\approx 56\%$ меди было обнаружено в составе остаточной фракции и порядка 20% металла было связано с органическим веществом [55]. Данные о преобладании меди в составе недоступной остаточной фракции были получены и для почвы с рН 7.8 в испанской провинции Риоха [56]. Эти и другие данные ясно свидетельствовали о том, что в целом медь в почве довольно стабильна, а противоречивость данных по ее биодоступности можно объяснить разной природой и содержанием связывающего агента (органическое вещество, оксиды и гидроксиды железа, алюминия и марганца и т.д.), содержанием карбонатов, контрастными показателями рН и емкости катионного обмена.

Природа соединений меди с почвенными компонентами в последние годы хорошо изучена благодаря спектроскопическим и микроскопическим методам: рентгеновской дифракции (XRD), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), методу ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES), методу дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS), рентгенофлуоресцентному анализу (XRF) и сканирующей электронной микроскопии (SEM) [57–60]. С использованием рентгеновских мультианалитических подходов показано, что в образцах 6-ти различных типов почв с высоким содержанием меди независимо от минералогического состава, содержания органического вещества, источника и давности загрязнения медь находилась преимущественно в виде комплексов с органическим веществом в форме устойчивых хелатов с 5-членными циклами [61]. На основании этого авторы сделали вывод, что в почвах, особенно с кислой и нейтральной реакцией среды, биогеохимия меди в значительной степени определяется ее

взаимодействием с органическим веществом, главным образом вследствие его исключительного сродства к Cu(II) по сравнению с другими двухвалентными катионами. В этой связи интересно отметить, что обогащенное медью органическое вещество становится более устойчивым к биодegradации [37]. Как отметили в работе [62], косвенная положительная связь между содержанием органического углерода и биодоступностью меди в загрязненных данным элементом почвах может быть обусловлена снижением микробной активности и, как следствие, скорости разложения органического вещества, что приводит к накоплению в почве органического углерода.

Органическое вещество почвы может двояко влиять на подвижность меди. Твердая фаза выступает сорбентом меди и, вероятно, высвобождает ее при минерализации, тогда как растворимое органическое вещество образует с медью подвижные металлоорганические комплексы, которые имеют повышенную растворимость, особенно в щелочной среде с $\text{pH} > 7.5$ [45, 47, 63]. На примере почв виноградников Пиренейского полуострова установили, что в диапазоне рН между 7.62 и 8.42 ед. происходило одновременное высвобождение меди и растворимого органического вещества при повышенной влажности почвы во время сезона дождей [64]. Такие комплексы способны выступать переносчиками различных форм меди и других металлов, повышая вероятность их инфильтрации, в особенности в возрастных ампельнозонах [16]. В исследовании [54] показано, что поступление меди в донные отложения прилегающего к винограднику водотока наблюдалось только при повышенном содержании в почве растворенного органического вещества и железа и практически не зависело от применяемых агротехнических приемов.

Установлена зависимость между накоплением меди в почве и ее гранулометрическим составом [17, 52], причем этот показатель оказывал влияние на распределение меди по профилю почвы. Как правило, в почвах более тяжелого гранулометрического состава вследствие высокой величины емкости катионного обмена накапливается больше меди, а ее фитотоксичность проявляется при более высоких концентрациях. Например, токсический уровень при $\text{pH} < 6.0$ отмечали при содержании меди в 1 М ацетатно-аммонийной вытяжке на уровне 25 мг/кг почвы в супесчаной почве и > 100 мг/кг — в суглинистой [44]. Интересно, что на глубине 60 см в супесчаной почве содержалось меди больше, чем в суглинистой, хотя в верхних горизонтах наблюдали обратную зависимость [52]. Очевидно, что вследствие большей подвижности в почве легкого гранулометрического состава медь интенсивнее мигрировала в нижележащие горизонты.

Климатические факторы. Многие авторы в своих работах отмечали косвенное влияние локальных

климатических условий региона выращивания винограда на накопление меди в почве посредством изменения частоты обработок медьсодержащими препаратами [44, 65]. Исследования, проведенные в винодельческих областях средиземноморского региона Европы, подтвердили, что в условиях засушливого климата возбудители заболеваний растений не так активны, и частые обработки *МСС* не требуются [44]. Например, в Греции средний уровень содержания меди в почвах виноградников был меньше, чем на севере Франции, и значительного превышения нормативных показателей зафиксировано не было [66], вследствие чего был сделан вывод о том, что применение *МСС* в Греции безопасно даже для органических виноградников. Напротив, в работе [65] обнаружили, что на виноградниках в горных районах Италии с количеством осадков >1200 мм в год уровни содержания меди в почве достигали средних показателей 297 мг/кг и снижались в среднем до 200 и 75 мг/кг на низкогорных и равнинных территориях с количеством осадков соответственно 800–1000 и 400–800 мм/год. В более засушливых восточных и южных регионах Новой Зеландии средняя концентрация меди в почве была меньше, чем в более влажных северных регионах [67]. В почвах виноградников влажных регионов центрального Тайваня обнаружено большее содержание меди, чем в районах с меньшим количеством осадков, вследствие чего экологические риски виноградарства в центральной части острова за более чем 40 лет возросли вследствие повышения частоты противогрибковых обработок лозы [68].

Заслуживают внимания данные содержания меди в почве виноградников, выращиваемых в самом южном штате Бразилии Риу-Гранди-ду-Сул в условиях влажного тропического климата [24]. Выше отмечали, что в почвах виноградников Бразилии установлено рекордное количество меди из тех, что когда-либо упоминались в научных источниках. Это связывают с высоким среднегодовым количеством осадков (≈ 2000 мм) и, как следствие, рекордной частотой

обработок бордоской жидкостью для профилактики поражения виноградной лозы милдью в дозах, в 2–4 раза превышающих их средние дозы для других винодельческих регионов мира [44, 69]. В особенно влажные годы вследствие эффекта Эль-Ниньо обработки винограда в регионе производят с еще большей частотой.

В табл. 2 представлены обобщенные данные из опубликованных источников по содержанию меди в почве виноградников из регионов с разными условиями увлажнения [24], на основании которых можно сделать вывод, что выращивание винограда в хорошо увлажненных районах может быть сопряжено с большими экологическими рисками, связанными с накоплением меди в верхней части почвенного профиля по сравнению с регионами с умеренным количеством осадков и засушливыми.

Несомненно, происходящие глобальные климатические изменения не могут не отразиться на эффективности традиционных схем защиты растений винограда, которые в современных условиях работают не надежно. Например, недавно опубликованная модель распространения ложной мучнистой росы, основанная на прогнозах изменения климата в зависимости от температуры воздуха и влажности листьев и параметризованная с учетом требований к температуре и влажности для возбудителя данного заболевания, предсказывает увеличение заболеваемости ложной мучнистой росой по всей Европе на 5–20% к 2030 г. [70].

К необходимости усиления мер борьбы с возникающими эпифитотиями может привести изменение не только количества, но и интенсивности осадков в винодельческих регионах. Например, в Венгрии в XXI веке прогнозируют меньшее годовое количество осадков, однако существенно возрастет их интенсивность [34]. Тенденция к этому уже отмечена в сербском винодельческом регионе Фрушка гора [71]. Ливневый характер осадков, как предполагают, станет

Таблица 2. Максимальная зарегистрированная концентрация меди в верхнем слое почв виноградников и локальное годовое количество осадков

Страна, регион	Годовое количество осадков (мм)	Концентрация меди, мг/кг	Источник
Италия, юг	350	75	Deluisa et al. (1996)
Греция	350	100	Vavoulidou et al. (2005)
Молдавия	400	230	Mirlean (1989)
Франция, юг	450	250	Brun et al. (1998)
Австралия	500	250	Pietrzak and McPhail (2004)
Италия, север	700	297	Deluisa et al. (1996)
Франция, север	750	500	Drouineau and Mazoyer (1962)
Франция, Бордо	850	1500	Flores-Veles et al. (1996)
Бразилия, юг	1700–2000	3200	Mirlean et al. (2007)

ключевым фактором, провоцирующим почвенную эрозию, особенно на склоновых почвах ампелоценозов. Это, в свою очередь, может спровоцировать повышенную пространственную неоднородность почв под виноградниками, смыв органического вещества, миграцию питательных элементов и тяжелых металлов, включая медь, и, как следствие, загрязнение смежных с ампелоценозами ландшафтов [72].

Возраст виноградника. Определенная зависимость между возрастом виноградника и содержанием меди в почве обусловлена в первую очередь длительностью применения МСС и особенностями агротехнологий. Например, в работе [15] привели данные о том, что медь и цинк накапливались в верхнем слое 0–2.5 см почвы фруктовых садов Канады преимущественно с длительной (18 лет) историей культивирования и, как следствие, высокой фунгицидной нагрузкой медь- и цинксодержащих соединений. Аналогичный вывод сделан при сравнении аккумуляции меди в почве 15- и 4-летних виноградников в штате Санта-Катарина (Бразилия), причем в более возрастных виноградниках большую долю меди обнаруживали в наиболее доступных для растений фракциях – растворимых, связанных с оксидами железа и марганца и органическим веществом, с одновременным снижением доли элемента в остаточной, недоступной для растений фракции на глубине 0–5, 5–10 и 10–20 см. В Новой Зеландии в почве молодых виноградников меди обнаружено меньше, чем возрастных, что побудило авторов признать необходимость проведения постоянного экотоксикологического контроля в хозяйствах, основанных более 40 лет назад, а также тех, в которых виноградники были заложены на месте бывших фруктовых садов, несмотря на в целом благоприятную обстановку по содержанию меди в почве винодельческих хозяйств Новой Зеландии по сравнению с другими регионами мира [67]. Результаты мониторинга почв виноградных насаждений возрастом более и менее 20 лет в районе поселения Бизельско (Словения) выявили содержание меди соответственно 72 и 17.5 мг/кг в верхнем слое 0–20 см, тогда как в фоновой почве содержание элемента находилось на уровне 0.8 мг/кг. Аналогичную тенденцию наблюдали и в горизонтах 20–40 и 40–60 см почвы, но с меньшими абсолютными показателями накопления меди [13].

Ввиду длительной истории применения МСС особый интерес представляют исследования поведения меди в экосистемах виноградников возрастом >100 лет. На фоне большого объема данных, полученных при изучении ампелоценозов возрастом до 25 лет, исследования на старых лозах довольно редки. На их примере продемонстрированы признаки фитотоксичности меди, которые проявляются в виде морфологических изменений корней – уменьшения корневого чехлика, образования боковых корней вблизи верхушки корня, уменьшения длины

и диаметра корня, разрывов эпидермиса [73]. Если корни молодых растений винограда удерживали большую часть поглощенной меди, предотвращая ее поступление в надземную часть [74], в возрастных виноградниках эффективность этого механизма могла снижаться. Об этом свидетельствовали опубликованные факты накопления меди в значительных количествах в листьях и продукции – ягодах [75], вине и особенно виноградном соке, где концентрация элемента достигала 908% от установленного допустимого уровня [76]. Кроме меди, в почве разновозрастных виноградников отмечали различия в содержании органического вещества, которого в почве столетнего ампелоценоза было больше, чем молодого, что авторы связали с особенностями примененных агротехнических приемов, а также негативным влиянием накопленных меди и цинка на процессы микробиологического разложения органического вещества [48, 77].

Большой интерес представляют результаты исследования ризосферной зоны почвы 123-летних виноградников, культивируемых в муниципалитете Пинту-Бандейра, штат Риу-Гранди-ду-Сул на юге Бразилии [25]. При чрезвычайно высоком уровне накопления в почве меди, в 26 раз превышающем содержание элемента в фоновой почве, в ризосфере растений выявлено соосаждение меди с рядом других ионов (сульфатами, кальцием, калием) и их последующая кристаллизация, чему благоприятствовали нейтральный уровень pH и специфика биогеохимических условий. В результате методом рентгеновской дифракции (XRD) был обнаружен медьсодержащий минерал цианохроит – водная двойная медно-калиевая соль серной кислоты $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Другие авторы сообщали о возможности образования в обогащенной медью почве нескольких видов медьсодержащих минералов в зависимости от присутствия тех или иных ионов и термодинамических условий, например, паратакамита $Cu_2Cl(OH)_3$, халькантита $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, коннеллита $Cu_{36}(SO_4)(OH)_{62}Cl_8 \cdot 6H_2O$, тенорита CuO , купрориваита $CaCuSi_4O_{10}$, монтеризита $Cu_6(SO_4)(OH)_{10} \cdot 2H_2O$ [25, 78, 79]. Проведенные исследования показали, что изменение минералогического состава и геохимических свойств почв, обогащенных медью в результате длительного применения бордоской смеси, является одной из причин их деградации и источником экологического риска для соседних ландшафтов.

В последние 2 десятилетия во многих западных странах становится актуальной проблема избытка меди в почве старых виноградников в контексте смены землепользования. При перепрофилировании старых виноградников и плодовых садов накопленная за время их культивирования медь и другие металлы могут проявлять негативный эффект последствия на те культуры, которые планируются к выращиванию на их месте [80]. Например, с 2000 г. многие

старые виноградники во Франции по экономическим причинам прекратили свое существование, и большая часть этих земель была использована для выращивания пшеницы. При этом повышенные концентрации меди в почве в результате длительного использования фунгицидов стали причиной проявлений фитотоксичности и снижения урожайности данной культуры [81]. Проведенные почвенные и экотоксикологические исследования на значительной площади освобожденных за последние 20 лет старых австралийских виноградных плантаций продемонстрировали потенциальную опасность высоких концентраций меди для ряда зерновых, овощных культур и многолетних трав [82]. Наши исследования на залежных почвах Крыма, ранее порядка 40–60 лет использовавшихся в виноградарстве с применением химической системы защиты растений, выявили низкие показатели микробной биомассы и дыхательной активности почвы, а также выходящие за пределы оптимальных величин экофизиологические индексы, что косвенно указывало на неблагоприятные условия функционирования микробного сообщества почв в многолетнем залежном состоянии, даже на фоне общего накопления в почве органического вещества [83]. Возможность подобных негативных эффектов, несомненно, необходимо учитывать при возврате залежных почв под бывшими виноградными насаждениями в сельскохозяйственный оборот. Вместе с тем загрязненные медью почвы можно относительно безопасно использовать под посев технических и энергетических культур, таких как конопля [84].

Агрогенные факторы. Управление виноградниками включает в себя различные агротехнические приемы, которые оказывают значительное влияние на свойства почвы и выполняемые ею экосистемные услуги. Например, удаление сорных растений механическим способом может снизить содержание органического углерода в почве [85], вызвать физическую деградацию почв виноградников [86] или изменить эколого-трофическую структуру микробных сообществ почвы [87].

В виноградарстве медь вносят из расчета до 80 кг/га/год. Поскольку в течение одного вегетационного периода производят многократное применение медьсодержащих фунгицидов, общее количество этих соединений за год может быть очень высоким. Например, в условиях северного побережья Нового Южного Уэльса в Австралии против антракноза в плантационных агроэкосистемах МСС применяли до 15 раз в год [88].

Физико-химические свойства меди, поступившей в почву в результате применения разных видов МСС, отличаются [89]. Например, обнаружено, что биодоступность и подвижность меди в составе оксихлорида больше, чем в составе бордоской жидкости, что необходимо учитывать при выборе препаративной формы для обработки [90, 91].

В исследованиях, посвященных проблемным ситуациям, связанным с виноградарством, получил широкое освещение вопрос необходимости механической обработки междурядий. Сторонники системы черного пара утверждают, что она необходима для снижения конкуренции со стороны сорных растений за воду, в особенности в регионах с недостаточным количеством атмосферной влаги, создания условий для лучшего проникновения и сохранения влаги в почве, облегчения контроля численности возбудителей заболеваний и вредителей [92]. Их оппоненты призывают к введению экологически обоснованных приемов обработки почв междурядий виноградников или даже полному отказу от них для улучшения физических и биологических свойств почвы, создания более благоприятных микроклиматических условий для растений винограда, повышения их устойчивости к болезням и вредителям [93–95]. В качестве аргументов они приводят результаты исследований, подтверждающих, что вспашка и культивация наносят вред почвенной микро- и макрофауне, снижают биологическую активность и способствуют ускоренной минерализации органического вещества, эрозии и потере плодородного слоя почв в агроэкосистемах виноградников [96, 97]. Это в значительной степени снижает эффективность выполнения почвами ампелоценозов экосистемных функций и в целом их устойчивость, что критически важно для длительной бессменной монокультуры винограда.

Залужение междурядий виноградников оказывает как прямой, так и косвенный эффект на накопление, трансформацию и миграцию пестицидов, в том числе МСС, в почве ампелоценозов. Косвенное воздействие данного приема проявляется посредством закрепления почвы корнями растений и предотвращения склонового стока. Плодородный слой почвы под черным паром в значительной степени подвержен смыву с поверхностным стоком, особенно при повышении интенсивности осадков. И хотя медь обладает ограниченной подвижностью в почве и имеет тенденцию к накоплению в поверхностных горизонтах, вследствие усиления эрозионных процессов она может мигрировать в поверхностные и подземные воды, влияя на экологическое состояние сопредельных водных экосистем [98]. В работе [99] обнаружили, что с участков под виноградниками с поверхностным стоком вместе с частицами почвы вымывалось >95% от общего выноса меди и цинка, который значительно усиливался в годы с интенсивными и продолжительными осадками в течение вегетационного периода после механической обработки почвы. О существенном влиянии уплотнения почвы в междурядьях при движении тракторов на способность почвы к инфильтрации воды, приводящее к увеличению поверхностного стока и усилению эрозии почвы, указывали также в работе [100]. Для снижения потерь почвы, вымывания

меди и загрязнения водных источников предложено избегать любых механических воздействий на почву в случае прогнозирования периодов с неблагоприятными погодными явлениями и заменять черные пары в междурядьях на сидеральные.

Прямое воздействие растительности в междурядьях на поведение токсикантов в почве заключается в их поглощении, изменении химической формы, временном закреплении в растительной биомассе. Авторы работы [101] рекомендуют применять почвопокровную культуру в междурядьях виноградников для повышения деградации органических и медьсодержащих пестицидов с целью предотвращения их выщелачивания и попадания в грунтовые воды. Данное исследование демонстрирует по сути применение в амелопеннозах методов фиторемедиации, а именно фитостабилизации и ризосферной биоремедиации (ризосферной биодеградации, ризодеградации) для закрепления и разложения в прикорневой зоне растений органических соединений при совместном действии растений и ризосферных микроорганизмов. Результаты проведенных исследований на почвенных колонках показали, что содержание почвы на основе залужения междурядий может выступить в качестве перспективной стратегии для защиты поверхностных и грунтовых вод от загрязнения в результате применения фунгицидов: внесение 6-ти препаративных форм фунгицидов приводило к выщелачиванию 3-х из них (хлорокиси меди 50%, зоксамида и диметоморфа) из супесчаной почвы, хлорокиси меди — из суглинистой, однако использование почвопокровных культур на 30% снизило количество вымытых из корнеобитаемого слоя фунгицидов при их внесении за 1 сут до выпадения осадков и на 5–467% повысило эффективность их деградации. В то же время медь оказывала фитотоксическое действие на рост наиболее распространенных почвопокровных культур из семейств Капустных и Бобовых в диапазоне содержания элемента в почве от 90 до 204 мг/кг, а уровень поглощения меди этими растениями делал малоэффективной ее фитоэкстракцию и не мог компенсировать ее количество, поступающее с МСС [102].

Важно понимать, что кроме пестицидов существуют и другие источники поступления меди в почвы агроэкосистем. Например, орошение почв виноградников загрязненной водой и вносимые в почву органические и минеральные удобрения также являются источниками накопления в ней меди и других элементов, таких как бор, никель, хром, цинк, кобальт, барий и стронций [34]. Сами медьсодержащие агрохимикаты при определенных условиях могут выступить источниками тяжелых металлов. Например, сульфат меди, используемый для приготовления бордоской смеси, может содержать значительные количества цинка, свинца и кадмия [24]. Поскольку соединения меди используют в качестве

кормовой добавки для стимуляции роста сельскохозяйственных животных, а также для санитарных обработок на фермах, в навозе может наблюдаться избыточное количество данного элемента, что также может стать причиной его накопления в почве [103].

Система землепользования. В настоящее время винодельческие хозяйства практикуют различные подходы к управлению виноградниками, которые в целом сводятся к 3-м системам — традиционной, органической и биодинамической. Из 8 млн га виноградников в мире 90% культивируются традиционным способом, 9% — по органической системе и 1% — по биодинамической [104]. В традиционном виноделии используют широкий спектр химических препаратов различных классов и степени опасности как для профилактических обработок, так и для лечения растений винограда. Интерес к альтернативному виноградарству и виноделию в последние годы возрос в связи с вниманием общества к проблемам охраны окружающей среды, сохранению плодородия почвы и повышением спроса на экологически безопасную продукцию [105].

Органическое земледелие исходит из принципа сохранения здоровья почвы и пополнения запасов органического вещества без применения синтетических химикатов, но и продуктивность органических виноградников, как правило, меньше. На долю органических виноградников приходится $\approx 4.5\%$ всей площади земель, обрабатываемых в мире по органической системе, в Европейском союзе данный показатель составляет 7.8%. Странами с наибольшей площадью органических виноградников являются Испания (84 381 га), Италия (72 361 га) и Франция (66 211 га), в которых данное направление развивается в последние 25 лет очень динамично. Например, во Франции вино составляет важную часть рынка органической продукции, доля которой достигает $>10\%$ [106].

Основная идея биодинамического земледелия заключается в том, что каждый обрабатываемый участок рассматривается как живая, сложная, саморегулируемая экосистема, неразрывно связанная с космосом и являющаяся его частью. Виноградную лозу обрабатывают исключительно натуральными веществами (компостом, навозом животных, минералами и растительными экстрактами) в строгом соответствии с астрологическим календарем. Про биодинамическую систему говорят, что она является высшей эволюционной стадией развития органического земледелия, но, в отличие от последнего, находится вне сферы государственного регулирования.

Логично было бы ожидать, что избыточное накопление меди в почве не является проблемой для органических винодельческих хозяйств. Действительно, многие авторы отмечают более низкое накопление меди и других загрязняющих веществ в почве органических виноградников по сравнению

с традиционными [107]. Однако согласно некоторым опубликованным результатам мониторинга почв органических хозяйств, аккумуляция меди в заметных концентрациях нередко выявляется и в этой категории хозяйств [54, 108–110]. Это происходит по причине того, что медь-, а также серосодержащие фунгициды являются практически единственными разрешенными для применения в органическом сельском хозяйстве в большинстве стран мира и России средствами защиты, с которыми по эффективности против мильды на винограде пока не может сравниться ни один биологический препарат [111, 112]. Наши исследования в автономном крае Воеводина Республики Сербия показали, что даже в заброшенных 100-летних виноградниках, на которых МСС не применяли в течение последних 40 лет, наблюдали эффект последействия применения медьсодержащих пестицидов спустя десятки лет после окончания промышленной эксплуатации виноградника, который заключался не только в накоплении меди в почве больше установленных нормативных величин, но и в опасных количествах — в ягодах винограда [75]. Поэтому наличие последействия применения МСС необходимо учитывать при переводе виноградников с традиционной на органическую систему земледелия, а также введении в сельскохозяйственный оборот залежных почв после длительного возделывания на них виноградных насаждений ранее.

В настоящее время как в целом в сельскохозяйственной отрасли, так и в органическом сельском хозяйстве европейских стран реализуется стратегия сокращения использования средств защиты растений на основе меди с конечной целью постепенного отказа от них. Подсчитано, что в 12-ти европейских странах (Бельгии, Болгарии, Дании, Эстонии, Франции, Германии, Венгрии, Италии, Норвегии, Испании, Швейцарии и Великобритании) ≈ 3258 т в расчете на металлическую медь в год используется только в органическом сельском хозяйстве, что составляет 52% от разрешенной годовой дозы. Около 30% от этого количества приходится на систему защиты виноградной лозы (990 т/год) [113]. И хотя в большинстве исследованных хозяйств виноградары не применяли МСС в полной разрешенной законодательством об органическом сельском хозяйстве дозе, признается, что на данный момент полный отказ от медьсодержащих фунгицидов не представляется возможным, т.к. приведет к большим потерям урожая не только винограда, но и многих других культур.

Орографические факторы. Риски поступления меди в базовые компоненты экосистем. Длительное поступление меди в составе МСС в почвы ампелоценозов может быть связано не только с опасностью их накопления в компонентах агроэкосистем, но и соседних с виноградниками природных экосистем. По мнению ряда исследователей, содержание меди в верхнем слое почвы (0–10 см) не отражает количественно статьи

поступления меди в почву и, соответственно, возраст виноградника, поскольку элемент подвергается выщелачиванию и процессам водной и ветровой эрозии [10, 53]. Результаты исследований путей и масштабов переноса меди в системе почва–водные источники–донные отложения свидетельствуют о вероятности попадания меди в поверхностные водоемы, которое может значительно усиливаться в условиях специфических локальных почвенно-климатических особенностей территорий, занятых виноградными насаждениями, и применяемых систем управления виноградниками [114]. Частота выпадения и сезонное распределение ливневых осадков, морфологические характеристики склонов, длительность культивирования виноградной лозы на данной территории, гранулометрический состав почв и содержание в них органического вещества, расположение рядов винограда относительно склона, наличие почвопокровных культур в междурядьях и интенсивность механической обработки почвы в них в значительной степени влияют на развитие эрозионных процессов, которые на виноградниках, ввиду их частого расположения на склонах для увеличения общей величины приходящей солнечной радиации, развиваются чаще, чем в других агроэкосистемах [16, 25, 115, 116].

Как было указано выше, радиальную и латеральную миграцию меди по склону сильно ограничивает ее адсорбция органическими и неорганическими функциональными группами почвы, в результате чего медь иммобилизуется в поверхностном слое почвы виноградников. Однако многие исследователи склонны рассматривать этот по сути естественный процесс детоксикации меди в почве как формирование резервного пула данного элемента, представляющий потенциальную опасность для окружающей среды. Действительно, при смене в силу тех или иных причин геохимической обстановки может происходить десорбция меди из органического вещества и/или глинистых минералов почвы и пополнение ее подвижных, доступных растениям фракций [117, 118]. Вероятность таких процессов необходимо принимать во внимание при оценке экологической обстановки на соседних с виноградниками территориях с более низкой абсолютной высотой, особенно если это водные экосистемы [119].

Поверхностный сток на примыкающих к гидрографической сети землях под виноградниками с уклонами до 10° и более нередко приводит к усилению смыва почвы и образованию мелкоструйчатых размывов, приуроченных к естественным ложбинам, технологическим дорогам и незадерненным междурядьям в случае их расположения вдоль склона (рис. 1, 2).

Частицы верхнего слоя почвы, в котором главным образом накапливается медь в результате применения МСС, начавшие движение в какой-либо части



Рис. 1. Мелкоструйчатый размыв почвы на колесах магистральной дороги виноградника в автономном крае Воеводина Республики Сербия после продолжительных ливневых осадков (фото И.В. Андреевой).



Рис. 2. Наносы в нижней части склона виноградника в автономном крае Воеводина Республики Сербия после продолжительных ливневых осадков (фото И.В. Андреевой).

склона, перемещаются к его подножию, где часто оказываются в зоне воздействия иных факторов денудации — рек или временных русловых потоков. Анализ почвы подошвы склона и донных отложений таких рек показал преобладание валового содержания меди и крайне низкое содержание ее подвижных форм, что косвенно свидетельствовало о перемещении элемента по склону не в составе легкоподвижных веществ, а вместе с частицами почвы в форме соединений с высокой химической стабильностью [99, 120]. Очевидно, что медь может перемещаться с наносами почвы с территории виноградников, расположенных на водосборных площадях, и может стать источником диффузного загрязнения водных объектов.

В научной литературе часто можно встретить спорный тезис о том, что в целях более адекватного отражения экологической ситуации и нормирования содержания тяжелых металлов в почве валовое содержание необходимо дополнять данными о содержании подвижных форм как наиболее полно отражающих экологические риски, связанные с миграцией металлов в системе “почва—растение—человек”. В контексте загрязнения медью водных источников, напротив, использование только содержания растворимых форм меди в качестве параметра качества окружающей среды может оказаться неэффективным для оценки потенциального загрязнения данным элементом водного бассейна. Если богатые медью отложения попадут в благоприятную для десорбции окислительно-восстановительную обстановку бентической зоны водоемов, они выступят вторичным источником загрязнения, что создаст угрозу жизнедеятельности гидробионтов [38]. Например, показано, что богатые медью отложения потенциально опасны для рыб, поскольку способны повысить уровень кортизола и вызвать аномалии их поведения [121]. Сорбированная в донных отложениях медь вносила основной вклад в токсичность для бентических беспозвоночных, негативно воздействуя на процессы их размножения [122].

Высокая токсичность меди, попадающей в открытые водотоки и представляющей опасность для окружающей среды, является еще одной причиной необходимости предотвращения загрязнения медью почв виноградников [114]. Стратегией в данном контексте является использование всевозможных приемов замедления или прекращения развития почвенно-эрозионных процессов в ампелоценозах [52, 123, 124].

СОВРЕМЕННЫЕ СТРАТЕГИИ СНИЖЕНИЯ ПОСТУПЛЕНИЯ МЕДИ В ПОЧВЫ АГРОЭКОСИСТЕМ ВИНОГРАДНИКОВ

Введение ограничительных мер. Как и в случае с другими пестицидами и агрохимикатами, обладающими токсическим действием, медьсодержащие

фунгициды подпадают под регулирование со стороны государственных контролирующих органов, что прежде всего выражается в ограничениях использования отдельных препаративных форм и норм внесения для предотвращения потенциальных рисков для окружающей среды и здоровья человека. В настоящее время многие страны отказались от применения сульфата меди вследствие его хорошей растворимости и токсичности для биоты и человека [9]. Вместо него рекомендуется использовать менее растворимые соединения, в частности, гидроксид и оксихлорид меди.

В Европейском союзе ограничительные меры в использовании соединений меди начали вводить с начала 2000-х гг. в соответствии с базовым стандартом Международной федерации движений за органическое сельское хозяйство (IFOAM), предполагавшим снижение ежегодно вносимой в почву дозы меди до 8 кг/га. Впоследствии в регламенте Европейского союза (Reg. 473/2002 от 15.03.2002 г.) это ограничение было снижено до 6 кг/га/год, а с введением Исполнительного регламента Еврокомиссии 2018/1981 с 01.01.2019 г. медь в статусе кандидата на замену разрешено применять в целом за 7 лет в количестве 28 кг/га, т.е. не более 4 кг меди/га/год.

Помимо Европейского союза, использование медьсодержащих пестицидов в органическом земледелии ограничено во многих других странах. Например, в Австралии сертифицирующие органы разрешают использование смесей сульфата меди и гашеной извести, гидроксида меди и сульфатов меди в количестве, не превышающем 8 кг/га/год, но использование оксихлорида меди запрещено. В США медьсодержащие фунгициды включены в Национальный список разрешенных и запрещенных веществ (7 CFR Part 205 Subpart G — The National List of Allowed and Prohibited Substances) и они могут использоваться в качестве средств борьбы с болезнями только в том случае, если будет сведено к минимуму накопление меди в почве. При этом этикетки к данным препаратам не содержат информации об их потенциальном негативном воздействии на почвенную биоту, а также продуктивность экосистем вследствие длительного использования в сельском хозяйстве [125].

Таким образом, применение МСС вызывает много вопросов, особенно в органическом земледелии, и некоторые авторы предсказывают, что их использование в этой системе землепользования может быть запрещено уже в ближайшем будущем [82, 126]. В некоторых европейских странах, таких как Нидерланды и Дания, препараты меди уже находятся под запретом не только в органическом, но и в традиционном земледелии.

Оптимизация регламентов применения медьсодержащих фунгицидов. В целом среднее количество обработок медьсодержащими препаратами за сезон

сильно варьирует в зависимости от применяемой системы земледелия, принятых в хозяйстве агротехнологий, культуры и стадии ее развития, сорта, условий окружающей среды, и может достигать 15. При этом установлено, что частые опрыскивания в более высоких дозах не обязательно приводят к усилению контроля над заболеванием растений [127], в особенности при их несвоевременном применении. Поэтому совершенствование регламентов применения препаратов на основе меди и внедрение оптимизированных методов ведения культуры рассматривается как перспективная стратегия существенного сокращения кратности обработок и снижения пестицидной нагрузки на единицу площади плантационно-садовых агроэкосистем.

За последние 2 десятилетия с использованием систем мониторинга и прогнозирования удалось достигнуть более эффективного использования меди, например, за счет выбора оптимального времени внесения, совершенствования технологии распыления *МСС* и улучшения их химического состава [88]. При этом было показано, что эффективное лечение болезней растений может быть достигнуто и при использовании небольших доз меди. Предполагается, что эти решения будут стимулировать сельхозтоваропроизводителей к более экономному расходованию препаратов меди, что выгодно не только с экономической точки зрения, но и с позиции снижения риска проявлений токсичности данного элемента для растений и почвенного микробиома. Уже предложены новые рецептуры *МСС* с уменьшенной дозой меди, например, Glutex CU90 с содержанием меди 10%, которые показали свою эффективность при регистрационных испытаниях [128].

Помимо концентрации раствора, на общее количество вносимой меди существенное влияние оказывает расход рабочей жидкости. Как правило, при выращивании многолетних культур используют заранее известные нормы расхода действующего вещества и рабочей жидкости, которые применяют по единой схеме в садах и виноградниках независимо от их возраста и размера, что приводит к непроизводительным расходам агрохимикатов, воды, топлива, а также к загрязнению окружающей среды. В то же время применение меди на этих культурах должно учитывать площадь поверхности листостебельной массы или количество обрабатываемых междурядий на 1 га [129–131]. Тщательный подбор плотности и размера капель препаратов меди для подавления развития и размножения целевого патогена потенциально может уменьшить норму расхода, рекомендуемую производителями для контроля конкретного заболевания. Эффективность регулировки расхода рабочей жидкости в соответствии с требуемой дисперсностью распыла и степенью покрытия листовой поверхности с учетом ее характеристик для снижения уровня нагрузки *МСС* на единицу площади

также была подтверждена результатами исследований [132, 133]. Например, в Бразилии оптимизация приемов распыления препаратов меди для борьбы с цитрусовой язвой позволила снизить рекомендуемые нормы расхода более чем на 2/3 без ущерба для эффективности контроля за заболеванием [127, 131].

Есть мнение, что правильно выбранное время обработок является решающим фактором как для уменьшения их кратности, так и для повышения эффективности [3]. Поскольку медь обладает контактным действием и не проникает во внутренние ткани растений, применение *МСС* должно быть рассчитано так, чтобы совпадать с периодами максимальной восприимчивости хозяина к заражению патогеном [134]. Например, применение фунгицида с защитным (профилактическим) действием за неделю до цветения с последующей обработкой системным фунгицидом при формировании ягод показало наиболее высокую эффективность в предотвращении заражения винограда мучнистой росой и благоприятно сказалось на продуктивности растений [135].

Подбор рецептур для баковых смесей с *МСС* также рассматривают как один из возможных способов повышения эффективности обработок и сокращения их числа. Например, добавление к *МСС* препаратов железа [136], их сочетание с фунгицидами на основе этилен-бис-дитиокарбаматов, таких как манеб и манкоцеб, увеличивало доступность ионов меди [137]. Использование в качестве добавок к баковым смесям малых молекул типа 2-аминоимидазола [138], действующих веществ фамоксадона и цимоксанила [139, 140] эффективно для лечения бактериальных заболеваний, в особенности для борьбы со штаммами, устойчивыми к меди.

Повышение устойчивости ампелоценозов на экосистемном уровне. Увеличение биоразнообразия в междурядьях и вокруг виноградника поможет снизить пестицидную нагрузку на ампелоценозы. Приоритетное значение имеет поддержание популяций полезных насекомых, которые не только борются с патогенными организмами, но и являются переносчиками полезных дрожжей, принимающих участие в ферментации и во многом определяющих уникальный вкус вина конкретного терруара [141, 142]. Кроме того, выращивание местных или экзотических видов растений вокруг виноградника, создание обилия цветущих видов, которые привлекают полезных насекомых, создание укрытий для них могут улучшить не только борьбу с вредителями, но и видовое разнообразие дрожжей [143].

Применение биологических средств защиты винограда. Средства защиты растений, потенциально способные заменить *МСС* не только в органическом, но и в традиционном виноградарстве, могут иметь растительное, животное и микробное происхождение. В основе их действия могут лежать различные

механизмы, например, антибиоз, индукция резистентности или гиперпаразитизм. Также в исследованиях в качестве потенциальных биологических средств борьбы упоминается глина [144], растительное или минеральное масло, силикат калия.

С начала 2000-х гг. в ряде европейских стран было профинансировано несколько проектов, в рамках которых были проведены поисковые исследования по подбору альтернатив МСС из числа биологических средств: Blight MOP (2001–2005), REPCO (2003–2007), CO-FREE (2012–2016) и ProLarix (2013–2015). Например, против ложной мучнистой росы на виноградной лозе в проекте REPCO осуществлен скрининг эффективности более 130 растительных экстрактов или других соединений, пригодных для использования в органическом земледелии (<https://cordis.europa.eu/project/id/501452/reporting>, дата обращения: 30.07.2024), в проекте ProLarix протестирован и показал хорошую эффективность экстракт из коры лиственницы европейской (*Larix decidua*) под торговой маркой Larixyne® (<https://cordis.europa.eu/article/id/170092-plant-protection-from-tree-extract>, дата обращения: 30.07.2024) [145]. Удовлетворительный уровень борьбы с ложной мучнистой росой на винограде был достигнут при использовании экстрактов юкки шидигеры и шалфея лекарственного, а также штаммов гриба триходермы (*Trichoderma harzianum*) [146]. Снижения дозы меди на 63 и 47% удалось добиться на виноградниках Каталонии посредством замены традиционного оксихлорида меди на соответственно экстракт хвоща полевого (*Equisetum arvense* L.) и альтернативные препараты с гептаглюконовой кислотой и медью в очень низкой концентрации [147].

Вместо использования фунгицидов для борьбы с патогенными грибами на винограднике в качестве “биопротекторов” предлагается применять антагонистические виды дрожжей и/или бактерий [148]. Действительно, многие изоляты, чувствительные к остаточному содержанию фунгицидов, потенциально могут быть эффективны против видов, для уничтожения которых и предназначены фунгициды. Внедрение бактерий, таких как молочнокислая бактерия *Lactobacillus plantarum* [149] или штаммов дрожжей, обладающих биоконтролирующей активностью, является многообещающей альтернативой традиционному использованию МСС. Перспективными кандидатами для использования в качестве средств биологической борьбы на винограде хорошо показали себя штаммы *Rhizopus stolonifer*, *Aspergillus niger*, *A. carbonarius*, *A. pullulans* [150, 151]. Последний к тому же обладает устойчивостью к воздействию меди и серы, разрешенных в органическом виноградарстве.

В настоящее время для создания микроорганизмов, способных продуцировать биопестициды, используются такие технологии, как RNAi или

CRISPR-Cas9 [152]. Однако требуется большое количество дополнительных исследований и продуманной стратегии по выводу этих продуктов на рынок, поскольку пока их эффективность слишком зависит от целого ряда факторов. Например, необходимо организовать производство большого количества организмов с длительным сроком хранения, создать необходимые условия для их хранения, эффективность этих продуктов может изменяться в зависимости от климатических условий предполагаемого региона применения, вида сельскохозяйственной культуры, плотности популяции патогена, используемых агротехнических приемов, вносимых удобрений и т.п. [153]. Кроме того, необходимо принимать во внимание вероятность антагонистических отношений между микроорганизмами в составе биопрепаратов и полезной автохтонной микрофлорой почв ампелоценозов и растений винограда, которая является неотъемлемой частью терруарных вин, во многом определяющая здоровье и продуктивность растений, а также аромат и вкусовые качества получаемых напитков [154, 155]. Поэтому неудивительно, что сельхозтоваропроизводители предпочитают использовать для обработки многолетних насаждений проверенные годами, эффективные и недорогие медьсодержащие препараты [156].

Использование наночастиц в качестве альтернативных противогрибковых средств. Применение наночастиц в сельском хозяйстве — относительно новый подход повышения эффективности пестицидов против фитопатогенов [157–159]. Испытания в тепличных и полевых условиях показали, что препараты на основе наночастиц серебра и цинка не уступают или даже более эффективны, чем МСС, в снижении бактериальных и грибковых заболеваний томатов и цитрусовых [160–162]. Это связано с тем, что большинство МСС, используемых в сельском хозяйстве (гидроксид меди, оксид меди или оксихлорид меди), содержат нерастворимые соединения металлической меди микронного размера. Более того, поскольку частицы меди являются гидрофобными, они агрегируются в воде и уменьшают площадь активной поверхности частиц металла, тем самым снижая их антибактериальную активность [163]. Наночастицы, напротив, обладают уникальными физическими и химическими свойствами на атомарном, молекулярном и клеточном уровнях [164]. Меньший размер и более высокое отношение поверхности к объему наноразмерных соединений позволяют металлическим частицам проникать в биологические мембраны и высвобождают ионы металлов в раствор более эффективно, чем соединения микронного размера [165], что придает соединениям металлов нанометрового размера более высокую антибактериальную активность [166].

Наночастицы могут использоваться в качестве носителей для других соединений [167]. Например, успешное применение наночастиц мезопористого

кремнезема в качестве переносчика пестицидов в растениях позволило рассматривать его как новый метод сокращения неизбирательного применения обычных пестицидов. Кроме того, наночастицы с пестицидами пролонгируют эффективность последних, что потенциально приводит к снижению количества обработок. Например, карбендазим, нанесенный на наночастицы, снижал проявления симптомов фитотоксичности, улучшал всхожесть и рост корней огурцов, томатов и кукурузы [168]. В работе [169] пириметанил, нанесенный на наночастицы мезопористого кремнезема, минимизировал риск накопления фунгицида в плодах огурца. Если применить подобную стратегию на виноградной лозе, то она может улучшить как экологическую обстановку на виноградниках, так и экологическую безопасность и качество вин. Так, специфичная для патогена система доставки наночастиц с азоксистробиноном, пираклостробиноном, тебуконазолом и боскалидом более эффективна для борьбы с *Phaeomoniella chlamydospora* и *Phaeoacremonium minimum*, вызывающими эску виноградной лозы [170]. Однако, несмотря на большие перспективы, влияние этой технологии на почвенную микрофлору, а также возможные риски для здоровья человека еще предстоит определить. Тщательные систематические исследования следует провести в отношении характера накопления и распределения загруженных пестицидами наночастиц в тканях и органах растений, особенно съедобной их части, для выяснения потенциала их дальнейшего поступления в пищевую цепь. В любом случае, пока ни в одной стране не создана правовая база для оценки воздействия таких соединений на окружающую среду и здоровье человека, поэтому перспективу применения нанопестицидов на практике можно считать весьма отдаленной.

Создание устойчивых к патогенам сортов и укрепление иммунной системы растений. Одна из наиболее многообещающих стратегий постепенного отказа от МСС заключается в переходе от лечения грибковых заболеваний к их профилактике путем выведения устойчивых к патогенным грибам сортов. Подтвержденная восприимчивость традиционных сортов *V. vinifera* к наиболее распространенным заболеваниям, таким как мучнистая роса, ложная мучнистая роса и серая гниль, является серьезной проблемой в виноградарстве и, в первую очередь, органическом из-за строго ограниченного ассортимента разрешенных для использования препаратов [171, 172]. Введение новых устойчивых к болезням сортов принесло бы значительные выгоды производителям как органической, так и традиционной продукции, включая сокращение количества обработок за сезон, повышение урожайности винограда и производительности труда. Отмечается, что в первую очередь это позволит значительно сократить использование фунгицидов на основе меди, особенно в районах с высоким уровнем заболеваемости, — во

влажных регионах типа французского Бордо и северных регионах Европы [173, 174].

В XX веке был достигнут значительный прогресс в селекции устойчивости виноградной лозы, когда только в Европе было зарегистрировано более 6000 гибридов. Однако потомство большинства из этих сортов не прижилось на рынке из-за низкого качества получаемого на их основе вина или других факторов [175]. Несмотря на то что в 1960 г. были представлены доказательства того, что устойчивость к болезням не обязательно сопровождается снижением качества вин из этих сортов, они по-прежнему не принимались европейскими виноделами, которые отдавали предпочтение традиционным сортам, выращиваемым в Европе много веков и распространившимся на другие континенты. Однако за последние несколько десятилетий на рынке появились новые сорта винограда, демонстрирующие сочетание хорошей устойчивости к грибковым заболеваниям и высокого качества вина, не уступающего традиционным сортам [176]. Включение 20-ти гибридных сортов винограда (например, Regent, Bronner, Solaris) в Национальный каталог сортов винограда Италии (Catalogo Viti) и 4-х сортов (Floreal, Voltis, Artaban и Vidoc) — в официальный французский каталог (Official French Catalogue) свидетельствует о признании результатов многолетних исследований и постепенном переходе на нетрадиционные, устойчивые к болезням сорта [177]. Несмотря на большой потенциал использования патогеноустойчивых сортов в органическом виноградарстве и виноделии, на данный момент они распространены главным образом в традиционных европейских винодельческих хозяйствах, расположенных в районах с проблемными условиями выращивания, например с влажным летом и холодной зимой [171].

Новые сорта являются результатом межвидового скрещивания средиземноморского вида *V. vinifera* с североамериканскими и азиатскими видами *Vitis*, такими как *V. riparia*, *V. amurensis* и *V. rupestris*, которые обладают высокой устойчивостью к грибковым заболеваниям, включая мучнистую росу, ложную мучнистую росу и серую гниль. Первые такие сорта, полученные в результате традиционной селекции, содержали в своей генетике значительную долю видов, не относящихся к *V. vinifera*, и поэтому рассматривались как межвидовые гибриды [173]. Однако современные методы селекции с использованием маркеров в сочетании с многократным обратным скрещиванием (беккроссингом) с сортами *V. vinifera* позволили вывести сорта, несущие как гены устойчивости к болезням, так и значительную долю (более 85%) *V. vinifera* в своей родословной. Такие сорта в западной литературе принято называть “PIWI” (от немецкого “Pilzwiderstandsfähige”) — “устойчивый к грибковым заболеваниям”. Они включены в европейские каталоги как сорта *V. vinifera* (VIVC. Table of Loci for Traits in Grapevine Relevant

for Breeding. URL: http://www.vivc.de/docs/dataon-breeding/20180122_Table%20of%20Loci%20for%20Traits%20in%20Grapevine.pdf.

Опросы потребителей показали, что вина, произведенные из PIWI сортов, как минимум эквивалентны по качеству винам из *V. vinifera* и часто оцениваются даже как превосходящие их по ароматическим и вкусовым характеристикам [171]. Результаты исследований, проведенных за последние 30 лет, показали, что управление зеленым пологом на винограднике и некоторые технологические винодельческие приемы могут повысить качество вина из винограда устойчивых сортов. Исследования по данной тематике продолжаются, поскольку большой генетический фонд таких сортов требует тщательного изучения оптимальных методов их выращивания и производства вин из PIWI сортов как в рамках традиционного, так и органического виноградарства. Также важно выявить потенциальные побочные эффекты, связанные с устойчивостью к болезням, которые способны помешать производству высококачественных вин, например присутствие патоген-зависимых (*PR*) белков. Очевидно, успех дальнейшей коммерциализации вин из устойчивых сортов, особенно органических, зависит, с одной стороны, от понимания виноградарями особенностей агротехнологий их культивирования и признания виноделами их вкусовых достоинств, а с другой стороны, от преодоления негативного мнения потребителей об этих продуктах.

Кроме селекции патогеноустойчивых сортов винограда, в настоящее время разрабатывается новый подход к защите растений, направленный на усиление реакции на патогены с помощью “антител”, выделенных из растений, имеющих симптомы заболевания. Этот метод, основанный на естественных защитных механизмах, превращает чувствительное растение в устойчивое [178], а его эффективность зависит от фенологии растения и его восприимчивости к инфекциям. Процесс включает сбор тканей зараженного растения, из которого извлекают антитела с помощью органических растворителей. В отличие от иммунной системы человека, защитные реакции которой специфичны для конкретного возбудителя, действие прайминга защитных реакций в растениях с участием природных индукторов устойчивости имеет широкий спектр действия в защите от болезней и насекомых-вредителей.

К природным индукторам устойчивости относят вещества растительного происхождения, которые растения распознают в качестве сигнала атаки со стороны патогенных организмов. Рецепторы растений способны узнавать собственные, эндогенно произведенные в ответ на активность ферментов микроорганизмов молекулы, которые, как и неспецифические элиситоры микроорганизмов, выступают индукторами базовой устойчивости [179]. Подобные

механизмы вследствие их универсальности и низкой токсичности потенциально могут скорректировать традиционные стратегии защиты растений в сторону снижения количества обработок и доз *МСС* и органических пестицидов на винограде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на протяжении более 140 лет медь-содержащие соединения (*МСС*) остаются одними из наиболее эффективных и доступных средств профилактики и борьбы с возбудителями многих заболеваний виноградной лозы и других культур не только в традиционной, но и в органической системах земледелия. Однако во второй половине XX в. начали появляться многочисленные свидетельства негативных эффектов применения данных средств, связанных с накоплением меди в верхних горизонтах почв многолетних насаждений, в особенности виноградников, в количествах, значительно превышающих законодательно установленные допустимые уровни. На наш взгляд, долгое время серьезность данной проблемы в определенной степени нивелировалась тем, что визуальные признаки фитотоксичности часто не проявлялись даже при высоком содержании меди в почве вследствие исключительной ее способности к комплексообразованию, что значительно ограничивает ее биодоступность и миграцию в компонентах агроэкосистем и системе “почва—растение”. В то же время результаты исследований, проведенных в последние годы, показали, что недооценка проблемы накопления меди в почве плантационно-садовых агроэкосистем может привести к множеству очевидных и скрытых отрицательных экологических последствий как для устойчивого производства экологически безопасной продукции виноградарства и виноделия, так и для качества окружающей среды. Широкое освещение проблемы накопления меди в почве виноградников в научном сообществе за рубежом и региональный охват публикаций свидетельствуют, с одной стороны, об остроте проявления отдаленных последствий многолетнего применения *МСС* в сельском хозяйстве, а с другой стороны, о назревшей необходимости принятия действенных мер по ее решению. В европейских странах с начала 2000-х гг. на государственном уровне реализуется стратегия последовательного снижения доз применяемых средств защиты растений на основе меди, в особенности в органическом виноградарстве, а в некоторых странах применение этих препаратов уже запрещено. И хотя эксперты признают, что полный отказ от использования *МСС* приведет к существенным потерям продукции и снижению его качества, взятый курс на сокращение или полный отказ от использования меди, в первую очередь в сфере органического виноградарства, вряд ли изменится и будет сопровождаться максимально полной

реализацией всего спектра профилактических стратегий, интенсификацией селекционных программ и постепенным выводом на рынок доступных альтернативных продуктов.

Одной из целей опубликования представленного обзора было привлечение внимания широкого круга отечественных специалистов и общественности к проблеме аккумуляции меди в почвах виноградников, которая является актуальной и для нашей страны. Подробное обсуждение наиболее дискуссионных внешних факторов, влияющих на уровень накопления меди в почве ампелоценозов, показало существенную неопределенность в прогнозировании их воздействия на продуктивность виноградных насаждений, что требует разработки рамочных критериев для количественной оценки краткосрочных и долгосрочных последствий поступления меди в почвы ампелоценозов на экологическую безопасность получаемой винодельческой продукции и качество окружающей среды с учетом региональных и локальных климатических, геоморфологических, гидрологических и педологических условий. С учетом принятого государством курса на развитие отечественного виноградарства и виноделия, расширения площадей под виноградниками повышение исследовательского интереса к обозначенной проблеме было бы весьма желательным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Günter J., Kundig K.J. Copper: its trade, manufacture, use, and environmental status. ASM International, 1999. 451 p.
2. Попов С.Я., Дорожкина Л.А., Калинин В.А. Основы химической защиты растений / Под ред. Попова С.Я. М.: Арт-Лион, 2003. 208 с.
3. Lamichhane J.R., Osdaghi E., Behlau F., Köhl J., Jones J., Aubertot J.-N. Thirteen decades of antimicrobial copper compounds applied in agriculture. A review // *Agron. Sustain. Develop.* 2018. V. 38. DOI: 10.1007/s13593-018-0503-9
4. Schoffer J., Sauvé S., Neaman A., Ginocchio R. Role of leaf litter on the incorporation of copper-containing pesticides into soils under fruit production: a Review // *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 2020. V. 20. DOI: 10.1007/s42729-020-00186-1
5. Komárek M., Čadková E., Chrastný V., Bordas F., Bollinger J.-C. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects // *Environ. Inter.* 2010. V. 36. Iss. 1. P. 138–151. DOI: 10.1016/j.envint.2009.10.005
6. Merrington G., Rogers S.L., Van Zwieten L. The potential impact of long-term copper fungicide usage on soil microbial biomass and microbial activity in an avocado orchard // *Austral. J. Soil Res.* 2002. V. 40(5). P. 749–759. DOI: 10.1071/SR01084
7. Besnard E., Chenu C., Robert M. Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils // *Environ. Pollut.* 2001. V. 112(3). P. 329–337. DOI: 10.1016/S0269-7491(00)00151-2
8. Pijl A., Wang W., Straffellini E. Soil and water conservation in terraced and non-terraced cultivations – a massive comparison of 50 vineyards // *Land Degrad. Develop.* 2021. V. 33. P. 596–610. DOI: 10.1002/ldr.4170
9. Mackie K.A., Müller T., Kandeler E. Remediation of copper in vineyards – a mini review // *Environ. Pollut.* 2012. V. 167. P. 16–26. DOI: 10.1016/j.envpol.2012.03.023
10. Wightwick A., Mollah M., Smith J., MacGregor A. Sampling considerations for surveying copper concentrations in Australian vineyard soils // *Austral. J. Soil Res.* 2006. V. 44. P. 711–717.
11. Adriano D.C. Trace elements in the terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. N.Y.–Berlin–Heidelberg–Tokyo: Springer-Verlag, 2001. 867 p.
12. Brunetto G., Ferreira P., Melo G., Ceretta C., Toselli M. Heavy metals in vineyards and orchard soils // *Revista Brasileira de Fruticultura.* 2017. V. 39. № 2. P. 263. DOI: 10.1590/0100-29452017-263
13. Pavlovic M. A review of agribusiness copper use effects on environment // *Bulgar. J. Agricult. Sci.* 2011. V. 17. № 4. P. 491–500.
14. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. 4th ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2010. 548 p. ISBN: 9781420093681
15. Brunetto G., Bastos de Melo G.W., Terzano R., Del Buono D., Astolfi S., Tomasi N., Pii Y., Mimmo T., Cesco S. Copper accumulation in vineyard soils: Rhizosphere processes and agronomic practices to limit its toxicity // *Chemosphere.* 2016. V. 162. P. 293–307. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.104
16. Korchagin J., Moterle D.F., Escosteguy P.A.V., Bortoluzzi E.C. Distribution of copper and zinc fractions in a Regosol profile under centenary vineyard // *Environ. Earth Sci.* 2020. V. 79. P. 439. DOI: 10.1007/s12665-020-09209-7
17. Lorenzoni P., Valboa G., Papini R., Paone R., Aramini G., Colloca C., Corea A.M. Soil copper and zinc accumulation and bioavailability under a long term vineyard cultivation in South Italy // *Ital. J. Agron.* 2007. V. 2. № 1. P. 31. DOI: 10.4081/IJA.2007.31
18. Ballabio C., Panagos P., Lugato E., Huang J., Orgiazzi A., Jones A., Fernandez-Ugalde O., Borrelli P., Montanarella L. Copper distribution in European topsoils: An assessment based on LUCAS soil survey // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 636. P. 282–298.

19. Kovačič G.R., Lesnik M., Vrščič S. An overview of the copper situation and usage in viticulture // *Bulgar. J. Agricult. Sci.* 2013. V. 19. P. 50–59.
20. Vázquez-Blanco R., González-Feijoo R., Campillo-Corra C., Fernández-Calviño D., Arenas-Lago D. Risk assessment and limiting soil factors for vine production. Cu and Zn Contents in vineyard soils in Galicia (Rías Baixas D.O.) // *Agronomy*. 2023. V. 13. P. 309. DOI: 10.3390/agronomy13020309
21. Flores-Veles L.M., Ducaroir J., Jaunet A.M., Robert M. Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods // *Europ. J. Soil Sci.* 1996. V. 47. P. 523–532.
22. Nogueirol R.C., Alleoni L.R., Nachtigall G.R., de Melo G.W. Sequential extraction and availability of copper in Cu fungicide-amended vineyard soils from Southern Brazil // *J Hazard Mater.* 2010. V. 181(1–3). P. 931–937. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.102
23. Resolution No. 420, 28/12/2009, providing for criteria and guiding values of soil quality regarding the presence of chemical substances and establishing guidelines for the environmental management of areas contaminated by these substances as a result of anthropic activities. URL: <https://faolex.fao.org/docs/pdf/bra196968.pdf> (режим доступа: 25.05.2023).
24. Mirlean N., Roisenberg A., Chies J.O. Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil) // *Environ. Pollut.* 2007. V. 149. P. 10–17. DOI: 10.1016/j.envpol.2006.12.024
25. Bortoluzzi E.C., Korchagin J., Moterle D.F., Santos D.R., Caner L. Accumulation and precipitation of Cu and Zn in a centenarian vineyard // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 2019. V. 83. P. 492–502. DOI: 10.2136/sssaj2018.09.0328
26. Волкова А.А. Экологизированное производство винограда на Кубани в условиях применения медьсодержащих препаратов // *Краснодар: Сев.-Кавказ. зонал. НИИ сад-ва и виноград-ва*, 2009. 120 с.
27. Андреева И.В., Габечая В.В., Волков Я.А., Кузьмин А.В., Морев Д.В. Выявление и анализ лимитирующих агроэкологических факторов урожайности и качества винограда в условиях Крыма // *Цифровые технологии агроэкологического мониторинга и оптимизация земледелия* / Под ред. Васенева И.И. М.: РГАУ–МСХА им. К.А. Тимирязева, 2022. 240 с.
28. СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания” (с изменениями на 30 декабря 2022 г.)
29. Красильников А.А., Руссо Д.Э., Хорошкин А.Б. Интенсификация минерального питания виноградарей (методические рекомендации). Краснодар: Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия, 2019. 64 с.
30. Кобечинская В.Г., Вышкин В.Б., Ульицкая В.Н. Оценка качества почв под виноградниками с учетом применения удобрений и химических средств защиты в степном Крыму // *Уч. зап. Крым. фед. ун-та им. В.И. Вернадского. Биол. Химия*. 2020. Т. 6(72). № 2. С. 85–98.
31. Fernandez-Calvino D., Soler-Rovira P., Polo A., Díaz-Ravina M., Arias-Estévez M., Plaza C. Enzyme activities in vineyard soils long-term treated with copper-based fungicides // *Soil Biol. Biochem.* 2010. V. 42. P. 2119–2127. DOI: 10.1016/j.soilbio.2010.08.007
32. NEPC – National Environment Protection Council (1999) National Environment Protection (Assessment of Site Contamination) Measure. URL: <https://faolex.fao.org/docs/pdf/aus197207.pdf> (дата обращения: 25.05.2023).
33. Decree on limit values, alert thresholds and critical levels of dangerous substances in soil, 1996. Official Gazette of the Republic of Slovenia. No. 68/1996. URL: <https://www.fao.org/faolex/results/details/en/c/LEX-FAOC197254> (дата обращения: 16.01.2024).
34. Samdandorj M., Farsang A., Barta K., Tobak Z., Juhász S., Balling P., Babcsányi I. The Impact of soil erosion on the spatial distribution of soil characteristics and potentially toxic element contents in a sloping vineyard in Tállya, Ne Hungary // *J. Environ. Geogr.* 2021. V. 14. № 1–2. P. 47–57. DOI: 10.2478/jengeo-2021-0005
35. Joint Decree No. 6/2009. (IV. 14) KvVM-EÜM-FVM of the Ministers of environmental protection and water management, public health, agriculture and regional development on the limit values necessary to protect the quality of geological medium and the groundwater and on measurement of pollution.
36. Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih, štetnih i opasnih materija u zemljištu “Sl. glasnik RS”, br. 30/2018 i 64/2019. URL: <https://www.paragraf.rs/propisi/uredba-granicnim-vrednostima-zagadjujucih-stetnih-opasnih-materija-zemljistu.html> (дата обращения: 12.08.2024).
37. Parat C., Chaussod R., Lévêque J., Dousset S., Andreux F. The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron // *Eur. J. Soil Sci.* 2002. V. 53. P. 663–669. DOI: 10.1046/j.1365-2389.2002.00478.x
38. Bradl H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 277. P. 1–18.
39. Fernández-Calviño D., Pérez-Novo C., Nóvoa-Muñoz J.C., Arias-Estévez M. Copper fractionation and release from soils devoted to different crops // *J. Hazard Mater.* 2009. V. 167. P. 797–802.
40. Li L., Wu H., van Gestel C.A.M., Peijnenburg W.J.G.M., Allen H.E. Soil acidification increases

- metal extractability and bioavailability in old orchard soils of Northeast Jiaodong Peninsula in China // *Environ. Pollut.* 2014. V. 188. P. 144–152.
41. *Trentin E., Cesco S., Pii Y., Valentinuzzi F., Celletti S., Feil S., Yorlady Alzate, Zuluaga M., Ademar Avelar, Ferreira P., Ricachenevsky F.K., Stefanello L.O., De Conti L., Brunetto G., Mimmo T.* Plant species and pH dependent responses to copper toxicity // *Environ. Exp. Bot.* 2022. V. 196. P. 104791–104791. DOI: 10.1016/j.envexpbot.2022.104791
 42. *Pham N., Babcsanyi I., Balling P., Farsang A.* Accumulation patterns and health risk assessment of potentially toxic elements in the topsoil of two sloping vineyards (Tokaj-Hegyalja, Hungary) // *J. Soil Sediments.* 2022. V. 19. DOI: 10.1007/s11368-022-03252-6
 43. *Nóvoa-Muñoz J.C., Queijeiro J.M., Blanco-Ward D., Alvarez-Olleros C., Martínez-Cortizas A., García-Rodriguez E.* Total copper content and its distribution in acid vineyards soils developed from granitic rocks // *Sci. Total. Environ.* 2007. V. 378(1–2). P. 23–27. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.01.027
 44. *Brun L., Maillet J., Richarte J., Herrmann P.A., Remy J.* Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils // *Environ. Pollut.* 1998. V. 102. P. 151–161.
 45. *Arias M., Paradelo M., López E., Simal-Gándara J.* Influence of pH and soil copper on adsorption of metalaxyl and penconazole by the surface layer of vineyard soils // *J. Agric. Food Chem.* 2006. V. 54. P. 8155–8162.
 46. *Karlsson T., Persson P., Skyllberg U.* Complexation of copper (II) in organic soils and in dissolved organic matter — EXAFS evidence for chelate ring structures // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 2623–2628.
 47. *Fernández-Calviño D., Pateiro-Moure M., López-Periago E., Arias-Estévez M., Nóvoa-Muñoz J.C.* Copper distribution and acid-base mobilization in vineyard soils and sediments from Galicia (NW Spain) // *Eur. J. Soil Sci.* 2008. V. 59. P. 315–326.
 48. *Fernández-Calviño D., Nóvoa-Muñoz J.C., Díaz-Raviña M., Arias-Estévez M.* Copper accumulation and fractionation in vineyard soils from temperate humid zone (NW Iberian Peninsula) // *Geoderma.* 2009. V. 153. P. 119–129. DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.07.024
 49. *Amery F., Degryse A., Van Moorleghe C., Duyck M., Smolders E.* The dissociation kinetics of Cu-dissolved organic matter complexes from soil and soil amendments // *Anal. Chim. Acta.* 2010. V. 670(1–2). P. 24–32. DOI: 10.1016/j.aca.2010.04.047
 50. *Ruyters S., Salaets P., Oorts K., Smolders E.* Copper toxicity in soils under established vineyards in Europe: a survey // *Sci. Total Environ.* 2013. V. 443. P. 470–477.
 51. *Herrero-Hernández E., Andrades M.S., Rodríguez-Cruz M.S., Arienzo M., Sánchez-Martín M.J.* Long-term variability of metals from fungicides applied in amended young vineyard fields of La Rioja (Spain) // *Environ. Monit. Assess.* 2012. V. 184. № 5. P. 3359–3371. DOI: 10.1007/s10661-011-2194-4
 52. *Duplay J., Semhi K., Errais E., Imfeld G., Babcsanyi I., Perrone T.* Copper, zinc, lead and cadmium bioavailability and retention in vineyard soils (Rouffach, France): The impact of cultural practices // *Geoderma.* 2014. V. 230–231. P. 318–328. DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.04.022
 53. *Fernández-Calviño D., Nóvoa-Muñoz J.C., López-Periago E., Arias-Estévez M.* Changes in copper content and distribution in young, old and abandoned vineyard acid soils due to land use changes // *Land Degrad. Develop.* 2008. V. 19. P. 165–177. DOI: 10.1002/ldr.831
 54. *Steinmetz Z., Kennigott K., Azeroual M., Schäfer R., Schaumann G.* Fractionation of copper and uranium in organic and conventional vineyard soils and adjacent stream sediments studied by sequential extraction // *J. Soil Sediment.* 2017. V. 17. P. 1092–1100. DOI: 10.1007/s11368-016-1623-y
 55. *Khanlari Z.V., Jalali M.* Concentrations and chemical speciation of five heavy metals (Zn, Cd, Ni, Cu, and Pb) in selected agricultural calcareous soils of Hamadan Province, western Iran // *Arch. Agron. Soil Sci.* 2008. V. 54. P. 19–32. DOI: 10.1080/03650340701697317
 56. *Herrero-Hernandez E., Andrades M.S., Rodríguez-Cruz M.S., Sanchez-Martín M.J.* Effect of spent mushroom substrate applied to vineyard soil on the behavior of copper-based fungicide residues // *J. Environ. Manag.* 2011. V. 92. P. 1849–1857. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.03.011
 57. *Boudesocque S., Guillon E., Aplincourt M., Marceau E., Stievenano L.* Sorption of Cu(II) onto vineyard soils: macroscopic and spectroscopic investigations // *J. Colloid. Interface Sci.* 2007. V. 307. P. 40–49.
 58. *Sipos P., Németh T., Kis V.K., Mohai I.* Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases // *Chemosphere.* 2008. V. 7. P. 461–469.
 59. *Strawn D.G., Baker L.L.* Speciation of Cu in a contaminated agricultural soil measured by XAFS, μ -XAFS, and μ -XRF // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. P. 37–42.
 60. *Sayen S., Mallet J., Guillon E.* Aging effect on the copper sorption on a vineyard soil: column studies and SEM-EDS analysis // *J. Colloid. Interface Sci.* 2009. V. 331. P. 47–54.
 61. *Strawn D.G., Baker L.L.* Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy // *Environ. Pollut.* 2009. V. 157. P. 2813–2821. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.04.018
 62. *Chaignon V., Sanchez-Neira I., Herrmann P., Jailard B., Hinsinger P.* Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area // *Environ.*

- Pollut. (Barking, Essex.: 1987). 2003. V. 123. P. 229–238. DOI: 10.1016/S0269-7491(02)00374-3
63. *Martínez-Villegas N., Martínez C.E.* Solid- and solution-phase organics dictate copper distribution and speciation in multicomponent systems containing ferrihydrite, organic matter, and montmorillonite // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. P. 2833–2838.
 64. *Fernández-Calviño D., Rodríguez-Suárez J.A., López-Periago E., Arias-Estévez M., Simal-Gándara J.* Copper content of soils and river sediments in a winegrowing area, and its distribution among soil or sediment components // *Geoderma*. 2008. V. 145. P. 91–97.
 65. *Deluisa A., Giandon P., Aichner M., Bortolami P., Bruna L., Lupetti A., Nardelli F., Stringari G.* Copper pollution in Italian vineyard soils // *Commun. Soil Sci. and Plant Anal.* 1996. V. 27. P. 1537–1548. DOI: 10.1080/00103629609369651
 66. *Vavoulidou E., Avramides E.J., Papadopoulos P., Dimirkou A., Charoulis A., Konstantinidou-Doltsinis S.* Copper content in agricultural soils related to cropping systems in different regions of Greece // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2005. V. 36. № 4–6. P. 759–773. DOI: 10.1081/CSS-200043367
 67. *Morgan R.K., Taylor E.* Copper accumulation in vineyard soils in New Zealand // *Environ. Sci.* 2004. V. 1. № 2. P. 139–167. DOI: 10.1080/15693430512331342602
 68. *Hung Yu L., Kai-Wei J., Bo-Ching C.* Copper concentrations in grapevines and vineyard soils in central Taiwan // *Soil Sci. Plant Nutr.* 2010. V. 56. P. 601–606. DOI: 10.1111/j.1747-0765.2010.00494.x
 69. *Pietrzak U., McPhail D.C.* Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia // *Geoderma*. 2004. V. 122. P. 151–161.
 70. *Bregaglio S., Donatelli M., Confalonieri R.* Fungal infections of rice, wheat, and grape in Europe in 2030–2050 // *Agron. Sustain. Develop.* 2013. V. 33. P. 767–776.
 71. *Babić V., Krstić M.* Climate characteristics of the sessile oak forest belt on Fruška Gora // *Шумарство*. 2014. V. 3–4. P. 49–62 (in Serb.).
 72. *Андреева И.В., Габечая В.В., Морев Д.В.* Экологическая оценка накопления и миграции меди в почве возрастных ампелоценозов в результате длительного применения медьсодержащих фунгицидов в регионе Фрушка Гора Республики Сербия // *АгроЭкоИнфо: Электр. научн.-произв. журн.* 2023. № 5. URL: http://agroecoinfo.ru/STATYI/2023/5/st_547.pdf. DOI: 10.51419/202135547
 73. *Kopittke P.M., Blamey F.P.C., Menzies N.W.* Toxicities of soluble Al, Cu, and La include ruptures to rhizodermal and root cortical cells of cowpea // *Plant Soil*. 2008. V. 303. P. 217–227.
 74. *Tiecher T.L., Tiecher T., Cereta C.A., Ferreira P.A.A., Nicoloso F.T., Soriani H.H., De Conti L., Kulmann M.S.S., Schneider R.O., Brunetto G.* Tolerance and translocation of heavy metals in young grapevine (*Vitis vinifera*) grown in sandy acidic soil with interaction of high doses of copper and zinc // *Sci. Hortic.* 2017. V. 222. P. 203–212. DOI: 10.1016/j.scienta.2017.05.026
 75. *Андреева И.В., Габечая В.В., Морев Д.В., Таллер Е.Б.* Эколого-геохимическая оценка накопления тяжелых металлов в почве разновозрастных ампелоценозов в условиях склонового ландшафта горной гряды Фрушка гора Республики Сербия // *Тимирязев. биол. журн.* 2023. № 1(3). С. 3–28. DOI: 10.26897/2949-4710-2023-3-13-28
 76. *Hummes A.P., Bortoluzzi E.C., Tonini V., da Silva L.P., Petry C.* Transfer of copper and zinc from soil to grapevine-derived products in young and centenarian vineyards // *Water Air Soil Pollut.* 2019. V. 230. P. 150. DOI: 10.1007/s11270-019-4198-6
 77. *Brunetto G., Miotto A., Ceretta C.A., Schmitt D.E., Heinzena J., de Moraes M.P., Cantone L., Tiechera T.L., Cominc J.J., Girotto E.* Mobility of copper and zinc fractions in fungicide-amended vineyard sandy soils // *Arch. Agron. Soil Sci.* 2014. V. 60(5). P. 609–624. DOI: 10.1080/03650340.2013.826348
 78. *Husson O.* Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems. A transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy // *Plant Soil*. 2013. V. 362. P. 389–417. DOI: 10.1007/s11104-012-1429-7
 79. *Majzlan J., Zittlau A.H., Grevel K.-D., Schliesser J., Woodfield B.F., Dachs E., Števkó M., Chovan M., Plášil J., Sejkora J., Milovská S.* Thermodynamic properties and phase equilibria of the secondary copper minerals libethenite, olivenite, pseudomalachite, kröhnkite, cyanochroite, and devilline // *Can. Mineral.* 2015. V. 53. P. 937–960. DOI: 10.3749/canmin.1400066
 80. *Wightwick A.M., Reichman S.M., Menzies N.W., Allison G.* Industry wide risk assessment: a case study of Cu in Australian vineyard soils // *Water Air Soil Pollut.* 2013. V. 224. P. 1–8. DOI: 10.1007/s11270-013-1702-2
 81. *Michaud A., Bravin M., Galleguillos M., Hinsinger P.* Copper uptake and phytotoxicity as assessed in situ for durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.) cultivated in Cu-contaminated, former vineyard soils // *Plant and Soil*. 2007. V. 298. P. 99–111.
 82. *Wightwick A.M., Mollah M.R., Partington D.L., Allison G.* Copper fungicide residues in Australian vineyard soils // *J. Agric. Food Chem.* 2008. V. 56. P. 2457–2464. DOI: 10.1021/jf0727950
 83. *Gabechaya V., Andreeva I., Morev D., Yaroslavtsev A.M., Neaman A., Vasenev I.I.* Exploring the influence of diverse viticultural systems on soil health metrics in the northern Black Sea region // *Soil Systems*. 2023. V. 7. № 3. P. 73. DOI: 10.3390/soilsystems7030073

84. *Quagliata G., Celletti S., Coppa E., Mimmo T., Cesco S., Astolfi S.* Potential use of copper-contaminated soils for hemp (*Cannabis sativa* L.) cultivation // *Environments*. 2021. V. 8. P. 1–14. DOI: 10.3390/environments8110111
85. *Mazzonecini M., Sapkota T., Bàrberi P., Antichi D., Risaliti R.* Long-term effect of tillage, nitrogen fertilization and cover crops on soil organic carbon and total nitrogen content // *Soil Till. Res.* 2011. V. 114. P. 165–174. DOI: 10.1016/j.still.2011.05.001
86. *Coulouma G., Boizard H., Gwenn T., Lagacherie P., Richard G.* Effect of deep tillage for vineyard establishment on soil structure: A case study in Southern France // *Soil Till. Res.* 2006. V. 88. P. 132–143. DOI: 10.1016/j.still.2005.05.002
87. *Sánchez-Moreno S., Minoshima H., Ferris H., Jackson L.E.* Linking soil properties and nematode community composition: Effects of soil management on soil food webs // *Nematology*. 2006. V. 8. P. 703–715. <https://doi.org/10.1163/156854106778877857>
88. *Van Zwieten L., Rust J., Kingston T., Merrington G., Morris S.* Influence of copper fungicide residues on occurrence of earthworms in avocado orchard soils // *Sci. Total. Environ.* 2004. V. 329. P. 29–41. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.02.014
89. *Pose Juan E., Rial-Otero R., Paradelo M., López-Periago J.* Influence of soil characteristics on copper sorption from a copper oxychloride fungicide // *J. Agricul. Food Chem.* 2009. V. 57. P. 2843–2848. DOI: 10.1021/jf803275k
90. *Wang Q.Y., Sun J.Y., Xu X.J., Yu H.W.* Distribution and availability of fungicide-derived copper in soil aggregates // *J. Soil Sediment.* 2020. V. 20. P. 816–823. DOI: 10.1007/s11368-019-02441-0
91. *Komárek M., Vaněk A., Chrástný V., Száková J., Kubová K., Drahotka P., Balík J.* Retention of copper originating from different fungicides in contrasting soil types // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 166(2–3). P. 1395–1402. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.061
92. *Sharma P., Singh A., Kahlon C.S., Brar A.S., Grover K.K., Dia M., Steiner R.L.* The role of cover crops towards sustainable soil health and agriculture – a review paper // *Am. J. Plant Sci.* 2018. V. 9. P. 1935–1951. DOI: 10.4236/ajps.2018.99140
93. *Finney D.M., Buyer J.S., Kaye J.P.* Living cover crops have immediate impacts on soil microbial community structure and function // *J. Soil Water Conserv.* 2017. V. 724. P. 361–373.
94. *Chapagain T., Lee E.A., Raizada M.N.* The Potential of multi-species mixtures to diversify cover crop benefits // *Sustainability (Switzerland)*. 2020. V. 12. № 5. P. 2058. DOI: 10.3390/su12052058
95. *Delpuech X., Metay A.* Adapting cover crop soil coverage to soil depth to limit competition for water in a Mediterranean vineyard // *Eur. J. Agron.* 2018. V. 97. DOI: 10.1016/j.eja.2018.04.013
96. *Linares R., de la Fuente M., Junquera P., Lissarague J.R., Baeza P.* Effects of soil management in vineyard on soil physical and chemical characteristics // *BIO Web Conf.* 2014. V. 3. P. 01008.
97. *Laudicina V.A., Palazzolo E., Catania P., Vallone M., García A.D., Badalucco L.* Soil quality indicators as affected by shallow tillage in a vineyard grown in a semiarid mediterranean environment // *Land Degrad. Dev.* 2017. V. 28. P. 1038–1046.
98. *Estrany J., Garcia C., Batalla R.J.* Suspended sediment transport in a small Mediterranean agricultural catchment // *Earth Surf. Proc. Landform.* 2009. V. 34. P. 929–940. DOI: 10.1002/esp.1777
99. *Imfeld G., Guyot B., Wiegert C., Payraudeau S.* Soil management drives copper and zinc export in runoff from vineyard plots // *Water Air Soil Pollut.* 2023. V. 234. P. 357. DOI: 10.1007/s11270-023-06352-2
100. *Biddoccu M., Ferraris S., Opsi F., Cavallo E.* Long-term monitoring of soil management effects on runoff and soil erosion in sloping vineyards in Alto Monferrato (North-West Italy) // *Soil Till. Res.* 2016. V. 155. P. 176–189. DOI: 10.1016/j.still.2015.07.005
101. *Ortega P., Sánchez E., Gil E., Matamoros V.* Use of cover crops in vineyards to prevent groundwater pollution by copper and organic fungicides. Soil column studies // *Chemosphere*. 2022. V. 303. Part 1. P. 134975. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134975
102. *Eon P., Robert T., Goutouly J.-P., Aurelle V., Cornu J.-Y.* Cover crop response to increased concentrations of copper in vineyard soils: Implications for copper phytoextraction // *Chemosphere*. 2023. V. 329. P. 138604. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138604
103. *Yamamoto K., Hashimoto Y., Kang J., Kobayashi K.* Speciation of phosphorus zinc and copper in soil and water-dispersible colloid affected by a long-term application of swine manure compost // *Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 52(22). P. 13270–13278. DOI: 10.1021/acs.est.8b02823
104. *Soustre-Gacougnolle I., Lollier M., Schmitt C., Perin M., Buvens E., Lallemand J.-F., Mermet M., Henaux M., Thibault Carpentier C., Dembelé D.* Responses to climatic and pathogen threats differ in biodynamic and conventional vines // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. P. 1–14.
105. *Sumby K.M., Caliani N.S., Jiranek V.* Yeast diversity in the vineyard: how it is defined, measured and influenced by fungicides // *Austral. J. Grape Wine Res.* 2021. V. 27(2). P. 169–193. DOI: 10.1111/ajgw.12479
106. *Castellini A., Mauracher C., Troiano S.* An overview of the biodynamic wine sector // *Inter. J. Wine Res.* 2017. V. 9. P. 1–11. DOI: 10.2147/IJWR.S69126
107. *Miličević T., Aničić U.M., Relić D., Vuković G., Nikolić D., Vergel K., Popović A.* Environmental pollution influence to soil–plant–air system in organic vineyard: bioavailability, environmental, and health

- risk assessment // *Environ. Sci. Pollut. Res. Inter.* 2021. V. 28. DOI: 10.1007/s11356-020-10649-8
108. Jez E., Pellegrini E., Contin M. Copper bioavailability and leaching in conventional and organic viticulture under environmental stress // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. P. 2595. DOI: 10.3390/app13042595
 109. Colautti A., Civilini M., Contin M., Celotti E., Iacumin L. Organic vs. conventional: impact of cultivation treatments on the soil microbiota in the vineyard // *Front. Microbiol.* 2023. V. 14. DOI: 10.3389/fmicb.2023.1242267
 110. Габечая В.В., Смирнова Е.С., Андреева И.В. Содержание меди в почве ампелоценозов Крыма в условиях органической и традиционной систем земледельства // *Аграрная наука – 2022: Мат-лы Всерос. конф. молод. исслед. М.: РГАУ–МСХА им. К.А. Тимирязева, 2022. С. 659–663.*
 111. Beni C., Rossi G. Conventional and organic farming: estimation of some effects on soil, copper accumulation and wine in Central Italy vineyard // *Agrochimica -Pisa.* 2009. V. 53. P. 145–159.
 112. Hendgen M., Döring J., Stöhrer V., Schulze F., Lehnart R., Kauer R. Spatial differentiation of physical and chemical soil parameters under integrated, organic, and biodynamic viticulture // *Plants.* 2020. V. 9. P. 1361. DOI: 10.3390/plants9101361
 113. Tamm L., Thuerig B., Apostolov S., Blogg H., Borgo E., Corneo P., Fittje S., Palma M., Donko A., Experton C., Marín É., Pérez Á., Pertot I., Rasmussen A., Steinshamn H., Vetemaa A., Willer H., Herforth R.J. Use of copper-based fungicides in organic agriculture in twelve European countries // *Agronomy.* 2022. V. 12. P. 673. DOI: 10.3390/agronomy12030673
 114. Ninkov J., Vasin J., Milić S., Sekulic P., Zeremski T., Milenkovic S. Copper content and distribution in vineyard soils of central Serbia // *Euras. J. Soil Sci.* 2014. V. 3. P. 131–137. DOI: 10.18393/ejss.81212
 115. Prosdoci M., Cerdà A., Tarolli P. Soil water erosion on Mediterranean vineyards: A review // *CATENA.* 2016. V. 141. P. 1–21. DOI: 10.1016/j.catena.2016.02.010
 116. Ha Nhung P.T., Viet N.Q. Assessing the impact of erosion and farming practices on the spatial distribution of topsoil characteristics in a sloping vineyard using an open-source QGIS software // *VNU J. Sci.: Earth Environ. Sci.* 2023. V. 39. № 4. P. 91–101. DOI: 10.25073/2588-1094/vnuees.5016
 117. Cela-Dablanca R., Barreiro A., Ferreira-Coelho G., Campillo-Cora C., Pérez-Rodríguez P., Arias-Estévez M., Núñez-Delgado A., Álvarez-Rodríguez E., Fernández-Sanjurjo M.J. Cu and As(V) adsorption and desorption on/from different soils and bio-adsorbents // *Materials.* 2022. V. 15. № 14. P. 5023. DOI: 10.3390/ma15145023
 118. Morais G., Comin J., Lourenzi C., Tiecher T., Soares C., Gatiboni L., Loss A., Couto R., Ferreira G., Severgni ni M., Trapp T., Brunetto G. Copper and zinc transfer limits to soil solution of mixtures containing different clay and organic matter contents // *PREPRINT (Vers. 1) available at Research Square.* 2023. DOI: 10.21203/rs.3.rs-2553496/v1
 119. Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajan R., Kumpiene J., Park J., Makino T., Kirkham M.B., Scheckel K. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – to mobilize or to immobilize? // *J. Hazard. Mater.* 2014. V. 266. P. 141–166. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.018
 120. Tonello M., Moterle D., Tiecher T., Merten G., Petry C., Bortoluzzi E. Copper transfer from vineyard watershed: mineralogy and copper forms // *J. Sediment. Environ.* 2023. V. 8. P. 1–14. DOI: 10.1007/s43217-023-00134-w
 121. Pompermaier A., Varela A.C.C., Fortuna M., Mendonça-Soares S., Koakoski G., Aguirre R., Oliveira T.A., Sordi E., Moterle D.F., Pohl A.R., Rech V.C., Bortoluzzi E.C., Barcellos L.J.G. Water and suspended sediment runoff from vineyard watersheds affecting the behavior and physiology of zebra fish // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 757. P. 143794. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143794
 122. Campana O., Spadaro D.A., Blasco J., Simpson S.L. Sublethal effects of copper to benthic invertebrates explained by changes in sediment properties and dietary exposure // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 6835–6843.
 123. Vanacker V., Ameijeiras-Mariño Y., Schoonejans J., Cornélis J.T., Minella J.P.G., Lamouline F., Vermeire M.L., Campforts B., Robinet J., Van De Broek M., Delmelle P., Opfergelt S. Land use impacts on soil erosion and rejuvenation in Southern Brazil // *CATENA.* 2019. V. 178. P. 256–266. DOI: 10.1016/j.catena.2019.03.024
 124. Xu C., Yang Z., Qian W., Chen S., Liu X., Lin W., Xiong D., Jiang M., Chang C.-T., Huang J.-C., Yang Y. Runoff and soil erosion responses to rainfall and vegetation cover under various afforestation management in subtropical montane forest // *Land Degrad. Develop.* 2019. V. 30(14). P. 1711–1724. DOI: 10.1002/ldr.3377
 125. Epstein L., Bassein S. Pesticide applications of copper on perennial crops in California, 1993 to 1998 // *J. Environ. Qual.* 2001. V. 30(5). P. 1844–1847.
 126. Tamm L., Pertot I., Gubler W.D. Organic grape disease management / Eds. Finckh M.R., van Bruggen A.H.C., Tamm L. *Plant Dis. their Manag. Org. Agric.* APS Press, 2015. P. 335–350.
 127. Behlau F., Scandellai L.H.M., da Silva Junior G.J., Lanza F.E. Soluble and insoluble copper formulations and metallic copper rate for control of citrus canker on sweet orange trees // *Crop Prot.* 2017. V. 94. P. 185–191. DOI: 10.1016/j.cropro.2017.01.003

128. *La Torre A., Mandalà C., Caradonia F., Battaglia V.* Natural alternatives to copper and low-rate copper formulations to control grape downy mildew in organic farming // *Hellenic Plant Protect. J.* 2012. V. 5. P. 13–21.
129. *Pergher G., Petris R.* Pesticide dose adjustment in vineyard spraying and potential for dose reduction // *Agricult. Engin. Inter.: the CIGR Ejournal. Manuscript ALNARP 08 011.* 2008. V. 10. P. 1–9.
130. *Sanchez-Hermosilla J., Paez F., Rincon V.J., Perez-Alonso J.* Volume application rate adapted to the canopy size in greenhouse tomato crops // *Sci Agric.* 2013. V. 70. P. 390–396.
DOI: 10.1590/S0103-90162013000600003
131. *Da Silva Scapin M., Behlau F., Scandellai L.H.M., Fernandes R.S., Silva Junior G.J., Ramos H.H.* Tree-row-volume-based sprays of copper bactericide for control of citrus canker // *Crop Prot.* 2015. V. 77. P. 119–126.
DOI: 10.1016/j.cropro.2015.07.007
132. *Walklate P.J., Cross J.V., Richardson G.M., Baker D.E.* Optimising the adjustment of label-recommended dose rate for orchard spraying // *Crop Prot.* 2006. V. 25. P. 1080–1086.
DOI: 10.1016/j.cropro.2006.02.011
133. *Solanelles F., Escolà A., Planas S., Rosell J.R., Camp F., Gràcia F.* An electronic control system for pesticide application proportional to the canopy width of tree crops // *Biosyst. Eng.* 2006. V. 95. P. 473–481.
DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2006.08.004
134. *Kennelly M.M., Cazorla F.M., De Vicente A., Ramos C., Sundin G.W.* *Pseudomonas syringae* diseases of fruit trees: progress toward understanding and control // *Plant Dis.* 2007. V. 91. P. 4–17.
DOI: 10.1094/PD-91-0004
135. *Uddin M., Khan T., Ahmed F., Babar J., Ejaz M., Adnan F., Fareed R., Kakar H.* Optimizing fungicide sprays to tackle powdery mildew (*Uncinula necator*) at the right time for healthy grapes production // *Bio Sight.* 2023. V. 4. P. 28–40.
DOI: 10.46568/bios.v4i4.154
136. *Lee Y.A., Schroth M.N., Hendson M., Lindow S.E., Wang X.-L., Olson B., Buchner R.P., Teviotdale B.* Increased toxicity of iron-amended copper-containing bactericides to the walnut blight pathogen *Xanthomonas campestris* pv. *juglandis* // *Phytopathology.* 1993. V. 83. P. 1460–1465. DOI: 10.1094/Phyto-83-1460
137. *Marco G.M., Stall R.E.* Control of bacterial spot of pepper initiated by strains of *Xanthomonas campestris* pv. *vesicatoria* that differ in sensitivity to copper // *Plant Dis.* 1983. V. 67. P. 779–781.
138. *Worthington R.J., Rogers S.A., Huigens R.W.I., Melander C., Ritchie D.F.* Foliar-applied small molecule that suppresses biofilm formation and enhances control of copper-resistant *Xanthomonas euvesicatoria* on pepper // *Plant Dis.* 2012. V. 96. P. 1638–1644.
DOI: 10.1094/PDIS-02-12-0190-RE
139. *Roberts P.D., Momol M.T., Ritchie L., Olson S.M., Jones J.B., Balogh B.* Evaluation of spray programs containing famoxadone plus cymoxanil, acibenzolar-S-methyl, and *Bacillus subtilis* compared to copper sprays for management of bacterial spot on tomato // *Crop Prot.* 2008. V. 27. P. 1519–1526.
DOI: 10.1016/j.cropro.2008.06.007
140. *Fayette J., Roberts P.D., Pernezny K.L., Jones J.B.* The role of cymoxanil and famoxadone in the management of bacterial spot on tomato and pepper and bacterial leaf spot on lettuce // *Crop Prot.* 2012. V. 31. P. 107–112.
DOI: 10.1016/j.cropro.2011.09.006
141. *Madden A.A., Epps M.J., Fukami T., Irwin R.E., Shepard J., Sorger D.M., Dunn R.R.* The ecology of insect-yeast relationships and its relevance to human industry // *Proceed. Royal So. B: Biol. Sci.* 2018. V. 285. P. 20172733.
142. *Liu D., Zhang P., Chen D., Howell K.* From the vineyard to the winery: how microbial ecology drives regional distinctiveness of wine // *Front. Microbiol.* 2019. V. 10. P. 2679.
143. *Retallack M.* Vineyard biodiversity and insect interactions - establishing and monitoring insectariums // *Australia: Crafers, SA,* 2011. 75 p.
144. *Sholberg P., Harlton C., Boulé J., Haag P.* Fungicide and clay treatments for control of powdery mildew influence wine grape microflora // *Hort Sci.* 2006. V. 41. P. 176–182.
145. *James E.E., Mulholland D.A., Langat M.K., Kleeberg I., Treutwein J., Hokkanen H.M.T., Thürig B., Schärer H.J., Tamm L.* Development of a botanical plant protection product from *Larix* by-products // *Planta Med.* 2016. V. 82 (S 01). P. S1–S381.
DOI: 10.1055/s-0036-1596140
146. *Dagostin S., Schärer H.-J., Pertot I., Tamm L.* Are there alternatives to copper for controlling grapevine downy mildew in organic viticulture? // *Crop Prot.* 2011. V. 30. Iss. 7. P. 776–788. DOI: 10.1016/j.cropro.2011.02.031
147. *Roda R., Prats-Llinàs M.T., Forcadell S., Mazzieri M., Calvo-Garrido C., Nadal M., Lamo S., Ferrer-Gallego R.* The effect of copper reduction on the control of downy mildew in Mediterranean grapevines // *Eur. J. Plant Pathol.* 2024. V. 169(3).
DOI: 10.1007/s10658-024-02845-w
148. *Bleve G., Grieco F., Cozzi G., Logrieco A., Visconti A.* Isolation of epiphytic yeasts with potential for biocontrol of *Aspergillus carbonarius* and *A. niger* on grape // *Inter. J. Food Microbiol.* 2006. V. 108. P. 204–209.
149. *Gobbi A., Kyrkou I., Filippi E., Ellegaard-Jensen L., Hansen L.H.* Seasonal epiphytic microbial dynamics on grapevine leaves under biocontrol and copper fungicide treatments // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. P. 681.
150. *Schena L., Nigro F., Pentimone I., Ligorio A., Ippolito A.* Control of postharvest rots of sweet cherries and table grapes with endophytic isolates of *Aureobasidium pullulans* // *Postharvest Biol. Technol.* 2003. V. 30. P. 209–220.

151. Dimakopoulou M., Tjamos S., Antoniou P., Pietri A., Battilani P., Avramidis N., Markakis E., Tjamos E. Phyllosphere grapevine yeast *Aureobasidium pullulans* reduces *Aspergillus carbonarius* (sour rot) incidence in wine-producing vineyards in Greece // *Biol. Control*. 2008. V. 46. P. 158–165.
152. Borel B. When the pesticides run out // *Nature*. 2017. V. 543. P. 302–304.
153. Lupwayi N.Z., Brandt S.A., Harker K.N., O'Donovan J.T., Clayton G.W., Turkington T.K. Contrasting soil microbial responses to fertilizers and herbicides in a canola–barley rotation // *Soil Biol. Biochem.* 2010. V. 42. P. 1997–2004.
154. Ambrosini A., de Souza R., Passaglia L.M.P. Ecological role of bacterial inoculants and their potential impact on soil microbial diversity // *Plant and Soil*. 2016. V. 400. P. 193–207.
155. Belda I., Zarraonaindia I., Perisin M., Palacios A., Acedo A. From vineyard soil to wine fermentation: microbiome approximations to explain the “terroir” concept // *Front. Microbiol.* 2017. V. 8. P. 821. DOI: 10.3389/fmicb.2017.00821
156. Schütz L., Gattinger A., Meier M., Müller A., Boller T., Mäder P., Mathimaran N. Improving crop yield and nutrient use efficiency via biofertilization – a global meta-analysis // *Front. Plant Sci.* 2018. V. 8. P. 2204.
157. Jayaseelan C., Rahuman A.A., Kirthi A.V., Marimuthu S., Santhoshkumar T., Bagavan A., Gaurav K., Karthik L., Bhaskara Rao K.V. Novel microbial route to synthesize ZnO nanoparticles using *Aeromonas hydrophila* and their activity against pathogenic bacteria and fungi // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosci.* 2012. V. 90. P. 78–84. DOI: 10.1016/j.saa.2012.01.006
158. Khot L.R., Sankaran S., Maja J.M., Ehsani R., Schuster E.W. Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: a review // *Crop Prot.* 2012. V. 35. P. 64–70. DOI: 10.1016/j.cropro.2012.01.007
159. Krishnaraj C., Ramachandran R., Mohan K., Kalaiichelvan P.T. Optimization for rapid synthesis of silver nanoparticles and its effect on phytopathogenic fungi // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosci.* 2012. V. 93. P. 95–99. DOI: 10.1016/j.saa.2012.03.002
160. Ochoy I., Paret M.L., Ochoy M.A., Kunwar S., Chen T., You M., Tan W. Nanotechnology in plant disease management: DNA-directed silver nanoparticles on graphene oxide as an antibacterial against *Xanthomonas perforans* // *ACS Nano*. 2013. V. 7. P. 8972–8980. DOI: 10.1021/nn4034794
161. Young M., Ozcan A., Myers M.E., Johnson E.G., Graham J.H., Santra S. Multimodal generally recognized as safe ZnO/nanocopper composite: a novel antimicrobial material for the management of citrus phytopathogens // *J. Agric. Food Chem.* 2017. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b02526
162. Strayer-Scherer A., Liao Y.Y., Young M., Ritchie L., Vallad G.E., Santra S., Freeman J.H., Clark D., Jones J.B., Paret M.L. Advanced copper composites against copper-tolerant *Xanthomonas perforans* and tomato bacterial spot // *Phytopathology*. 2018. V. 108. P. 196–205. DOI: 10.1094/PHYTO-06-17-0221-R
163. Bae E., Park H.-J., Lee J., Kim Y., Yoon J., Park K., Choi K., Yi J. Bacterial cytotoxicity of the silver nanoparticle related to physicochemical metrics and agglomeration properties // *Environ. Toxicol. Chem.* 2010. V. 29. P. 2154–2160. <https://doi.org/10.1002/etc.278>
164. Emerich D.F., Thanos C.G. The pinpoint promise of nanoparticle-based drug delivery and molecular diagnosis // *Biomol. Eng.* 2006. V. 23. P. 171–184. <https://doi.org/10.1016/j.bioeng.2006.05.026>
165. Panacek A., Kvitek L., Prucek R., Kolar M., Vecerova R., Pizúrova N., Sharma V.K., Nevecna T., Zboril R. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 16248–16253. <https://doi.org/10.1021/jp063826h>
166. Jiang W., Mashayekhi H., Xing B. Bacterial toxicity comparison between nano- and micro-scaled oxide particles // *Environ. Pollut.* 2009. V. 157. P. 1619–1625. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.12.025>
167. Worrall E.A., Hamid A., Mody K.T., Mitter N., Pappu H.R. Nanotechnology for plant disease management // *Agronomy*. 2018. V. 8. P. 285.
168. Kumar S., Kumar D., Dilbaghi N. Preparation, characterization, and bio-efficacy evaluation of controlled release carbendazim-loaded polymeric nanoparticles // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017. V. 24. P. 926–937.
169. Zhao P., Cao L., Ma D., Zhou Z., Huang Q., Pan C. Synthesis of pyrimethanil-loaded mesoporous silica nanoparticles and its distribution and dissipation in cucumber plants // *Molecules*. 2017. V. 22. P. 817.
170. Machado T.O., Beckers S.J., Fischer J., Müller B., Sayer C., de Araújo P.H.H., Landfester K., Wurm F.R. Bio-based lignin nanocarriers loaded with fungicides as a versatile platform for drug delivery in plants // *Biomacromolecules*. 2020. V. 21. P. 2755–2763. DOI: 10.1021/acs.biomac.0c00487
171. Pedneault K., Provost C. Fungus resistant grape varieties as a suitable alternative for organic wine production: Benefits, limits, and challenges // *Sci. Hortic.* 2016. V. 208. P. 57–77. DOI: 10.1016/j.scienta.2016.03.016
172. Fragoulis G., Trevisan M., Di Guardo A., Sorce A., Van Der Meer M., Capri E. Development of a management tool to indicate the environmental impact of organic viticulture // *J. Environ. Qual.* 2009. V. 38. P. 826–835. DOI: 10.2134/jeq2008.0182

173. *Sivcev B.V., Sivcev I.L., Rankovic-Vasic Z.Z.* Natural process and use of natural matters in organic viticulture // *J. Agric. Sci.* 2010. V. 55. P. 195–215.
174. *Fuller K.B., Alston J.M., Sambucci O.S.* The value of powdery mildew resistance in grapes: evidence from California // *Wine Econ. Pol.* 2014. V. 3. P. 90–107. DOI: 10.1016/j.wep.2014.09.001
175. *Pacifico D., Gaiotti F., Giusti M., Tomasi D.* Performance of interspecific grapevine varieties in north – east Italy // *Agricult. Sci.* 2013. V. 4. P. 91–101.
176. *Basler P., Pfenninger H.* Disease-resistant cultivars as a solution for organic viticulture // *ISHS Acta Horticulturae.* 2003. V. 603. P. 681–685.
177. *Vezzulli S., Vecchione A., Stefanini M., Zulini L.* Downy mildew resistance evaluation in 28 grapevine hybrids promising for breeding programs in Trentino region (Italy) // *Eur. J. Plant Pathol.* 2018. DOI: 10.1007/s10658-017-1298-2
178. *Gabel B.* New concept of vine grape protection—knowledge-based approach & high tech // *BIO Web of Conferences.* 2019. V. 15. 01020.
179. *Кабашиникова Л.Ф.* Прайминг защитных реакций в растениях при патогенезе: приобретенный иммунитет // *Журн. БелГУ. Экология.* 2020. № 4. С. 19–29. DOI: 10.46646/2521-683X/2020-4-19-29

Copper in the Soil of Agroecosystems of Vineyards: a Modern View of the Problem

I. V. Andreeva^{a,#}, V. V. Gabechaya^a

^a*Russian State Agrarian University K.A. Timiryazev Agricultural Academy,
Timiryazevskaya ul. 49, Moscow 127434, Russia*

[#]*E-mail: i.andreeva@rgau-msha.ru*

The problem of copper in the soils of vineyards and other types of plantation and garden agroecosystems is not new, however, having loudly declared itself in scientific research in the second half of the 20th century, it has remained unresolved. In recent decades, the severity of this problem has not only not disappeared, but also acquired some new features. On the one hand, significant changes have taken place in Russia and the world in the socio-economic sphere, modern scientific and technological approaches have appeared that have changed the structure of the wine industry, formed new trends in supply and demand, contributed to the introduction of alternative types of land use, modernized agrotechnologies for growing grapes and processing. On the other hand, old environmental challenges have worsened and new ones have appeared, such as global climate change, which has a significant impact on the sustainability of the production of high-quality viticulture and winemaking products, to mitigate the consequences of which comprehensive adaptation approaches and innovative agrotechnological solutions are required. In this review, we discussed the results of research over the past 25 years, mainly by foreign authors, which allow us to look at the problem of copper in the soil of vineyards, based on modern ideas about the ways and scales of its accumulation, physico-chemical transformations and migration in the soil of ampelocenes. The most relevant and discussed issues in the scientific literature regarding the influence of certain natural and agrogenic factors on the amount of copper accumulation in ampelocenes soils are presented. The article considers already implemented and potential ways to mitigate the negative effects of soil pollution with copper, aimed at limiting and optimizing the use of copper-containing drugs, the introduction of soil-saving agrotechnologies in viticulture, the reclamation of copper-contaminated soils, as well as the replacement of copper-based fungicides with alternative drugs to implement sustainable plant protection strategies that are safe for the environment.

Keywords: pollution, copper-containing fungicides, viticulture, winemaking, environmental risk, land use system.