

Научная статья
УДК: 631.414.3
DOI: 10.18101/2542-0623-2021-2/3-64-72

СОРБЦИЯ ФОСФАТ-ИОНА АЛЛЮВИАЛЬНОЙ ДЕРНОВОЙ ПОЧВОЙ

С. Б. Сосорова

© Сосорова Соелма Батожаргаловна

кандидат биологических наук,
Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
soelma_sosorova@mail.ru

Аннотация. В статье рассматривается адсорбция фосфора аллювиальной дерновой почвой Западного Забайкалья (Республика Бурятия). В лабораторных условиях определены параметры сорбции фосфат-иона почвой (Q_{\max} — максимумы адсорбции фосфора и KL-константа адсорбции). Образцы почв были отобраны по генетическим горизонтам каждого профиля. Изотерма адсорбции фосфат-ионов была разработана для каждого из образцов почвы путем уравнивания 3 г воздушно-сухой почвы с 30 мл раствора KH_2PO_4 (концентрация от 0.25 до 5 мМ $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$). Параметры сорбции фосфат-иона рассчитаны по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха, изотермы которых удовлетворительно описывали процесс адсорбции фосфора. Относительно высокими поглощениями фосфат-иона характеризуются гумусовые горизонты и меньшими — минеральные горизонты почвы. Однако при этом минеральные горизонты связывают фосфат-ион прочнее, чем гумусовые. По сравнению с целинной пахотная почва характеризуется высокой сорбционной способностью по отношению к фосфат-иону.

Ключевые слова: адсорбция, фосфор, изотерма, почва, механизм поглощения, аллювиальная дерновая почва.

Благодарности. Работа выполнена в рамках финансирования бюджетной темы госзадания № 121030100228-4.

Для цитирования

Сосорова С. Б. Сорбция фосфат-иона аллювиальной дерновой почвой // Природа Внутренней Азии. Nature of Inner Asia. 2021. № 2-3(18). С. 64–72.
DOI: 10.18101/2542-0623-2021-2/3-64-72

Введение

Фосфор является одним из важнейших биогенных элементов, входящих в состав нуклеопротеидов, сахарофосфатов, фосфатидов и других соединений, активно участвует в процессах обмена веществ и синтеза белка, определяет энергетику клетки, влияет на рост растений. Фосфор содержится в почве в различных формах: органической и неорганической, подвижной и неподвижной. Содержание подвижного фосфора в почве — одна из важнейших характеристик ее плодородия [Шеуджен А. Х., 2003].

В почвах адсорбция фосфора является основным процессом, контролирующим его доступность для растений. В литературе достаточно освещены различные механизмы сорбции фосфатов почвами и особенности этого процесса

[Фокин А. Д., 1963, Возбуждая А. Е., 1968, Ковда В. А., 1985, Орлов Д. С., 1985, Елешев Р. Е., Иванов А. Л., 1986, Иванов А. Л., Елешев Р. Е., 1986, Господаренко Г. М., 2010, Иванова С. Е., Логинова И. В., Тиндалл Т., 2011, Рогова О. Б., Колобова Н. А., Иванов А. Л., 2018, Jentsch S., 2021]. Однако для почв Западного Забайкалья данные по сорбции фосфатов отсутствуют.

Для оптимизации фосфорного питания растений и сохранения плодородия пахотных почв необходимо понимать, как изменяются их свойства и сорбционная способность в отношении фосфора. По мнению О. Б. Роговой, Н. А. Колобовой, А. Л. Ивановой (2018), изучение сорбционных свойств почв расширяет представления о фосфатном режиме, имеет прикладное значение и будет использоваться в комплексной оценке ее состояния при принятии агрохимических решений.

Целью исследования является изучение сорбционных свойств почв по отношению к фосфору. Для этого было проведено в лабораторных условиях исследование закономерностей сорбции фосфат-ионов аллювиальной дерновой почвой Западного Забайкалья.

Методы и объекты исследования

Исследовали образцы аллювиальной дерновой почвы (Иволгинский район, пригород г. Улан-Удэ, координаты N51.7846", E107.4777"). Исследуемая пахотная аллювиальная дерновая находилась под овощным (картофель, капуста) севооборотом. В качестве образца сравнения была взята целинная аллювиальная дерновая почва, расположенная рядом.

Образцы почв отбирали по генетическим горизонтам. В образцах определили следующие показатели: содержание гумуса — по методу Тюрина со спектрофотометрическим окончанием (ГОСТ 26213-91), pH водной суспензии — потенциометрически со стеклянным электродом (ГОСТ 26483-85), содержание обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} — трилометрическим методом (ГОСТ 26483-85), подвижный фосфор — по Мачигину (ГОСТ 26205-91). Фосфор в равновесном растворе определяли колориметрическим методом по Труога — Мейеру [Агрохимические методы... 1975].

Показатели агрохимических свойств исследуемой почвы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Агрохимические свойства аллювиальных дерновых почв

Почва	Разрез, горизонт	Глубина, см	pH _{вод}	Гумус, %	Ca ²⁺	Mg ²⁺	P ₂ O ₅	K ₂ O
					мг/экв на 100 г.		мг/кг по Мачигину	
ААД (пахотная)	1И-18, А _{пах}	0–25(45)	7,2	1,51	9,6	14,4	162,7	90
	А _{пах} В	25(45)–60	7,1	0,43	4,2	6,3	84,3	52
АД (целинная)	2И-18, А	0–15	7,5	1,08	11,8	11,8	157,3	180
	В	15–26(29)	7,6	0,20	6,2	4,1	10,7	54

Примечание: ААД — агроаллювиальная дерновая, АД — аллювиальная дерновая

Исследуемые характеризуются супесчаным и легкосуглинистым гранулометрическим составом. Для установления механизма поглощения проведено сравнительное исследование сорбции фосфат-иона почвой в статических условиях в течение 24 часов. Использованы водный раствор KH_2PO_4 в концентрациях от 0,25 до 2,5 мМ P_2O_5 /л в соотношении почва — раствор 1:10.

Количество сорбированного фосфат-иона было вычислено по разности его содержания в исходных растворах и в фильтратах почвенных суспензий (1):

$$A = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{рав}} \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где A — количество адсорбированного вещества на единицу массы, мг P_2O_5 /кг;
 $C_{\text{исх}}$ — начальная концентрация, мМ P_2O_5 /л;
 $C_{\text{рав}}$ — равновесная концентрация фосфатов, мг P_2O_5 /л;
 m — навеска почвы, г.

Данные по сорбции фосфат-иона почвой обрабатывали с помощью уравнений изотерм Ленгмюра (2) и Фрейндлиха (3).

$$A = A_{\text{max}} \frac{K_L \cdot C_{\text{рав}}}{1 + K_L \cdot C_{\text{рав}}}, \quad (2)$$

$$A = K_F C^{1/n}, \quad (3)$$

где A_{max} — максимальная сорбционная емкость, мМ P_2O_5 /л;
 K_L , K_F — константы сорбционного равновесия;
 n — постоянная, подбираемая опытным путем для наилучшего описания зависимости $A = f(C)$.

Уравнение Фрейндлиха описывает процесс сорбции в узком интервале концентраций и не дает возможность рассчитать максимальную величину поглощения. Уравнение Фрейндлиха при невысоких концентрациях равновесного раствора можно рассматривать как частный случай уравнения Ленгмюра.

Полученные данные аппроксимировали моделью ограниченной сорбции на монослое Ленгмюра из преобразованного в линейную форму уравнения (4):

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\text{max}} K_L} + \frac{C_{\text{рав}}}{A_{\text{max}}}. \quad (4)$$

Термодинамический потенциал G рассчитывали по формуле:

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (5)$$

и использовали для оценки энергии связи фосфатов с почвой в данной модели.

Для данных образцов строились изотермы сорбции по модели Ленгмюра (рис. 1 и 2) и рассчитывались максимальная адсорбция (A_{\max}), константа адсорбции (K_L), энергия связи фосфатов с почвой (ΔG) (табл. 2).

Статистическую обработку провели с использованием программы Excel.

Результаты и обсуждение

Гумусовые горизонты исследуемой почвы характеризуются очень высоким содержанием подвижного фосфора (табл. 1). Известно, что фосфор обычно обогащает самый верхний горизонт почвенного профиля, где его содержание значительно выше, чем в нижележащих горизонтах [Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Рыбина Н. В., 2020]. Относительно повышенное содержание фосфора в верхнем слое почв обуславливается, с одной стороны, извлечением P_2O_5 растениями из нижних горизонтов, минерализацией в дальнейшем растительных остатков и слабой способностью образовавшихся фосфатов к передвижению, фосфаты накапливаются в верхних горизонтах [Чумаченко И. Н., 2002], с другой — внесением в пахотный слой почв органических и минеральных удобрений.

Изотерма сорбции фосфатов является важнейшей сорбционной характеристикой почвы, так как не только выражает зависимость $Q = f(C_p)$, но и отражает условия течения сорбционного процесса [Фокин А. Д., 1963].

Полученные нами экспериментальные изотермы сорбции P_2O_5 в диапазоне исследуемых концентраций (рис. 1, 2) в целом относятся к L-типу по Джайлсу, что характеризует высокое сродство поверхности к сорбируемому веществу при его низких концентрациях [Соколова Т. А., Трофимов С. Я., 2009]. При невысоких концентрациях фосфат ионов в исходных растворах они интенсивно поглощаются почвой. И только при увеличении концентрации фосфат-ионов в исходных растворах происходит относительное насыщение поверхности почвы ими, и дальнейшая сорбция протекает согласно уравнению Ленгмюра, что следует из монотонного возрастания конечных частей кривых. Однако при концентрации выше 5–7 мМ P_2O_5 /л дальнейшее поглощение фосфат-ионов резко снижается.

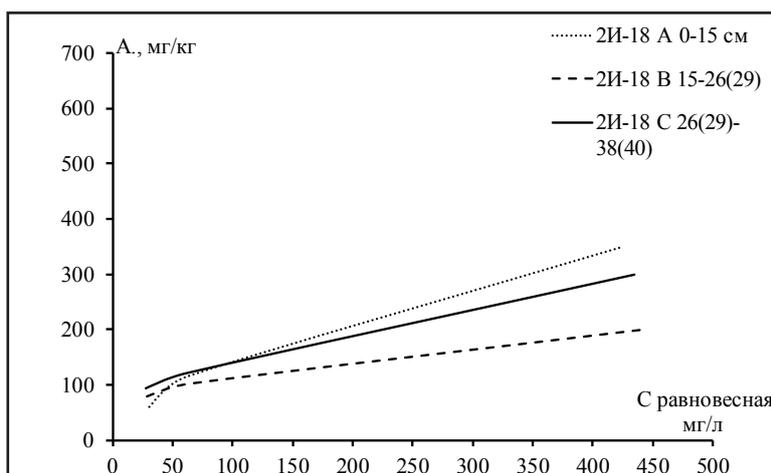
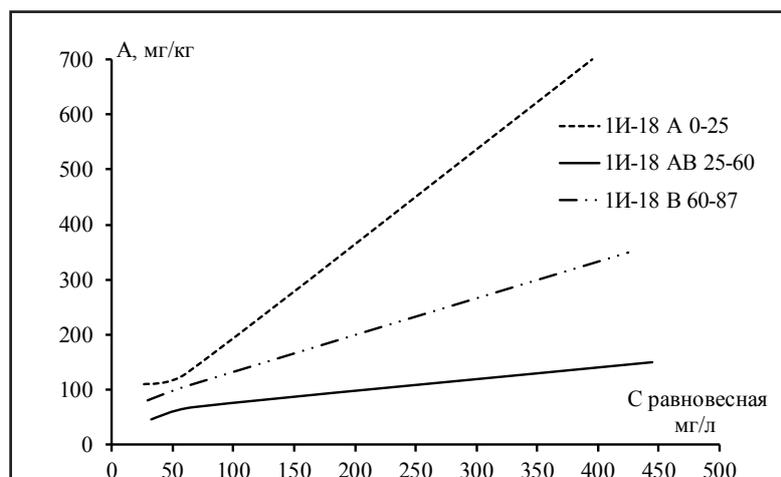


Рис. 1. Изотермы сорбции P_2O_5 аллювиальной дерновой почвой



Д. Е. Тесфайе (2009) подчеркивает, что на первой стадии сорбции поглощение фосфатов носит химический характер и идет по мономолекулярному типу. По их данным время установления сорбционного равновесия изменяется от 0,19 до 0,53 ч в зависимости от генетического горизонта. Начиная с 30 минут, кинетика сорбции обусловлена диффузией фосфата внутрь почвенных частиц.

В своей работе А. Д. Фокин (1965) [цит. по Антипина Л. П., 1991] отмечает, что поверхностно сорбированные фосфаты образуются в течение первых 5–10 минут взаимодействия почвы с монофосфатами кальция низкой концентрации. После насыщения поверхности почвенных частиц процесс протекает медленно за счет диффузий фосфора в межпакетное пространство глинистых минералов до наступления сорбционного равновесия.

Значения рассчитанных нами параметров сорбции фосфора различались (табл. 2). Так, Д. Кизас, Н. Лазаридис (2020), V. Antoniaadis, R. Kolinati, P. Petroulos (2014) отмечают, что сорбция фосфора почвами зависит от ряда свойств почвы, важнейшими из которых являются рН, глина, органическое вещество, катионообменная емкость, CaCO_3 , аморфные оксиды Fe, Al и Mn, аллофаны, гетиты, а также Fe и Al на поверхности гуминовых веществ. Как оксианион, фосфат образует устойчивый межсферический поверхностный комплекс с функциональными группами почвенных минералов.

Кроме этого, сорбция фосфора определяется составом твердой фазы почвы, она прямо пропорциональна содержанию илстой фракции и несиликатных соединений железа и обратно пропорциональна содержанию органического вещества [Хелленурме В. А., 1974]. Chimdi A. и др. (2013) отмечают, что почвы с высоким содержанием глины, содержащие оксиды и гидроксиды Al и Fe, обладают высокой сорбционной способностью по отношению к фосфору, что приводит, в свою очередь, к снижению его подвижности и дефициту фосфора в почвах.

Значение A_{max} в органогенных горизонтах аллювиальной дерновой почвы колеблется в пределах 3,91–10,89 мМ/кг P_2O_5 , в нижележащих горизонтах ниже — 1,32–2,31 мМ/кг P_2O_5 (табл. 2).

Таблица 2

Параметры сорбции P₂O₅ почвами Западного Забайкалья

Образец. Горизонт	Глубина, см	Почва	Степень сорбции при концентрации P ₂ O ₅ 0,5 мг/л	Параметры уравнения Ленгмюра			Параметры уравнения Фрейндлиха			
				A _{max} , мг/кг	K _L , л/кг	R ²	-ΔG, кДж/моль	K _p , л/кг	1/n	R ²
1И-18 А _{пах}	0–25	Агроаллювиальная дерновая	17,6	0,2877	0,6089	+3,055	8,902	0,72	0,9482	8,90С ^{0,71}
1И-18 А _{пах} В	25–60		9,1	1,2858	0,9987	0,616	9,313	0,45	0,9958	9,31С ^{0,45}
2И-18 А	0–15	Аллювиальная дерновая	15,5	0,5733	0,9986	+1,364	25,93	0,30	0,7661	25,93С ^{0,30}
2И-18 В	15–26(29)		13,8	2,1540	0,9971	1,882	25,52	0,34	0,9996	25,52С ^{0,34}
2И-18 С	26(29)–8(40)		16,5	3,7619	0,9813	3,242	22,44	0,42	0,9941	22,44С ^{0,42}

Большую роль в поглощении фосфора играют органоминеральные коллоиды в виде пленок на структурных агрегатах. При этом погложительная способность аморфной гидроокиси железа гораздо выше (до 10–13% от массы), чем окристаллизованной (0,02–0,05%) [Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Рыбина Н. В., 2020]. Однако Макаров М. И. (1997) подчеркивает, что поглощение P₂O₅ гумусом значительно ниже, чем полуторными окислами и щелочноземельными основаниями, в связи с чем увеличение гумуса в почве уменьшает погложительную способность почв. Это, возможно, связано с тем, что органические вещества почвы способствуют растворению фосфатов.

По данным З. С. Артемьевой (2015), влияние органического вещества на динамику в почве фосфора проявляется двояко: посредством снижения сорбционной способности почв по отношению к фосфору и как прямой источник фосфатов, образующихся при минерализации фосфорорганических соединений. Так, при исследовании фосфатного состояния пахотных горизонтов эрозивно-деградированных агродерново-подзолистых почв данным автором установлено, что органические и органико-минеральные фракции пахотных горизонтов несмытых почв характеризуются низкой сорбционной способностью по отношению к фосфат-иону (P_{сorb} 96,06 ± 0,53 мг/кг почвы) по сравнению с эродированными почвами.

В пахотной почве значение $A_{\max} P_2O_5$ выше, чем в целинной (табл. 2). Д. Е. Тесфайе (2009) было установлено, что наибольшее количество фосфора поглощается почвами высокой степени окультуренности и с низкой обеспеченностью подвижными соединениями фосфора. При этом объем сорбированного фосфора изменяется пропорционально норме P_2O_5 удобрений. При одинаковой их норме он снижается с повышением содержания фосфатов в почве [Господаренко Г. М., 2010]. Так, Whalen J., Chang C. (2002) отмечают, что сорбционная способность карбонатных почв, где вносились фосфаты в виде органического удобрения (навоз КРС) в течение 25 лет, в целом была ниже, чем у неудобренных почв. Wang R. et al. (2015) установили, что с увеличением концентрации фосфора в почве значения K_L и A_{\max} уменьшались, тогда как степень сорбции фосфора увеличивалась.

Нами выявлено, что в пахотном горизонте значение энергии связи фосфатов с почвой ниже, чем в подпахотных (минеральных) горизонтах (табл. 2). Согласно Г. Спозито (1984), значения $\Delta G > 0$ свидетельствуют об неустойчивости образующихся органофосфатных соединений. Уменьшение энергии связи фосфатов с почвой можно объяснить увеличением количества пленок органического вещества на поверхности тех минералов, в основном несиликатного железа, которые являются основными агентами прочного связывания фосфатов. При этом органическое вещество и фосфаты являются конкурентами в борьбе за сорбционные места. В общем виде, чем больше доза и длительность внесения удобрений, тем меньше активных сорбционных позиций и больше доступность фосфора для растений [Рогова О. Б., Колобова Н. А., Иванов А. Л., 2018].

Заключение

Полученные параметры сорбции фосфат-иона свидетельствуют о различии поглотительной способности пахотной и целинной почв по отношению к фосфат-ионам. По сравнению с целинной пахотная почва характеризуется высокой сорбционной способностью по отношению к фосфат-иону.

Изотермы сорбции фосфат-иона указывают на высокое сродство почвенного поглощающего комплекса к исследуемому иону. Относительно высокими поглощениями фосфат-иона характеризуются гумусовые горизонты исследуемых почв и меньшими — минеральные горизонты. Однако при этом минеральные горизонты связывают фосфат-ион прочнее, чем гумусовые.

Характеристики сорбции фосфат-иона изученными почвами могут быть использованы при оценке их фосфатного состояния.

Литература

1. Агрохимические методы исследования почв / под редакцией А. В. Соколова, Д. Л. Аскинази. Москва : Наука, 1965. 658 с. Текст : непосредственный.
2. Антипина Л. П. Фосфор в почвах Сибири : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора сельскохозяйственных наук. Омск, 1991. 34 с. Текст : непосредственный.
3. Артемьева З. С. Роль органических и органо-минеральных составляющих в формировании фосфатного режима пахотных горизонтов эрозионно-деградированных агродерново-подзолистых почв // Бюллетень Почвенного института им. В. В. Докучаева. 2015. Вып. 78. С. 70–86. Текст : непосредственный.

4. Возбуждая А. Е. Химия почвы. Москва : Высшая школа, 1968. 428 с. Текст : непосредственный.
5. Господаренко Г. М. Агрохимия : учебное пособие. Киев : ІАЕ, 2010. 400 с. Текст : непосредственный.
6. Кизас Д., Лазаридис Н. Процессы и факторы, влияющие на сорбцию фосфора в почвах. URL: <https://www.intechopen.com/books/sorption-in-2020s/processes-and-factors-affecting-phosphorus-sorption-in-soils> (дата обращения: 01.06.2021). Текст : электронный.
7. Елешев Р. Е., Иванов А. Л., Айтхожаева Т. А. Фосфатный режим орошаемых карбонатных почв Юго-Восточного Казахстана и его изменение в связи с применением удобрений. Сообщение 2. Сорбция фосфатов почвами // Агрохимия. 1986. № 8. С. 24–31. Текст : непосредственный.
8. Иванов А. Л., Елешев Р. Е. Фосфатный режим орошаемых карбонатных почв Юго-Восточного Казахстана и его изменение в связи с применением удобрений. Сообщение 1. Качественный состав фосфатного фонда орошаемого светлого серозема и эффективность фосфорных удобрений на искусственно созданных фосфатных фонах // Агрохимия. 1986. № 2. С. 25–29. Текст : непосредственный.
9. Иванова С. Е., Логинова И. В., Тиндалл Т. Фосфор: механизмы потерь из почвы и способы их снижения // Питание растений. 2011. № 2. С. 9–12. Текст : непосредственный.
10. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. Москва : Наука, 1985. 264 с. Текст : непосредственный.
11. Макаров М. И. Соединения фосфора в гумусовых кислотах почвы // Почвоведение. 1997. № 4. С. 458–466. Текст : непосредственный.
12. Орлов Д. С. Химия почвы. Москва : Изд-во Моск. ун-та, 1985. 376 с. Текст : непосредственный.
13. Рогова О. Б., Колобова Н. А., Иванов А. Л. Сорбционная способность серой лесной почвы в отношении фосфора в зависимости от системы удобрения // Почвоведение. 2018. № 5. С. 573–579. Текст : непосредственный.
14. Соколова Т. А., Трофимов С. Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен. Тула : Гриф и К, 2009. 174 с. Текст : непосредственный.
15. Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов. Ленинград : Гидрометеоиздат, 1984. 237 с. Текст : непосредственный.
16. Тесфайе Д. Е. Агроэкологические особенности трансформации фосфатов в дерново-подзолистой почве при загрязнении её тяжёлыми металлами : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук. Москва, 2009. 23 с. Текст : непосредственный.
17. Фокин А. Д. Изотермы сорбции фосфатов на подзолистой почве // Докл. ТСХА. 1963. Вып. 89. С. 230–236. Текст : непосредственный.
18. Хелленурме В. А. О сорбции фосфатов бурой типичной и бурой псевдоподзолистой почвами // Почвоведение. 1974. № 9. С. 88–93. Текст : непосредственный.
19. Чумаченко И. Н. Фосфор в жизни растений и плодородии почв. Москва : ЦИНАО, 2002. 124 с. Текст : непосредственный.
20. Шеуджен А. Х. Биогеохимия. Майкоп, 2003. 1028 с. Текст : непосредственный.
21. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Рыбина Н. В. Геохимия фосфора. Сыктывкар : ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2020. 512 с. Текст : непосредственный.
22. Antoniadis V., Koliniati R., Golia E., Petropoulos P. Effect of soil properties on phosphorus sorption in 13 soils with varying degree of weathering // Почвоведение и агрохимия. 2014. № 4. С. 63–68. Текст : непосредственный.
23. Chimdi A., Gebrekidan H., Tadesse A., Kibret K. Phosphorus Sorption Patterns of Soils from Different Land Use Systems of East Wollega, Ethiopia // American-Eurasian Journal of Scientific Research. 2013. № 8 (3). P.109–116. DOI: 10.5829/idosi.ajejsr. 2013.8.3.12056

24. Jentsch S. Phosphate dynamics in soil. URL: <https://www.researchgate.net/publication/351250696> (accessed: 18.06.2021). DOI: 10.13140/RG.2.2.16937.52328

25. Wang R., Guo S., Li N., Li R., Zhang Y., Jiang J., et al. Phosphorus Accumulation and Sorption in Calcareous Soil under Long-Term Fertilization // PLoS ONE. 2015. № 10(8). P. 135–160. URL: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0135160>

26. Whalen J. K., Chang C. Phosphorus sorption capacities of calcareous soils receiving cattle manure applications for 25 years // Commun Soil Sci. and Plan. 2002. V. 33. P. 1011–1026.

Статья поступила в редакцию 24.09.2021; одобрена после рецензирования 03.10.2021; принята к публикации 08.11.2021.

SORPTION OF PHOSPHATE ION BY ALLUVIAL SOD SOIL

S. B. Sosorova

Soelma B. Sosorova

Cand. Sci. (Biol.),

Institute for General and Experimental Biology SB RAS

6 Sakhyanovoy St., Ulan-Ude 670047 Russia

soelma_sosorova@mail.ru

Abstract. The article discusses the adsorption of phosphorus by alluvial sod soil of Western Transbaikalia (the Republic of Buryatia). We have determined the parameters of phosphate ion sorption by soil in a laboratory environment (Q_{\max} — the maxima of phosphorus adsorption and K_L — the adsorption constant). Soil samples were selected according to the genetic horizons of each profile. We have developed the phosphate ion adsorption isotherm for each of the soil samples by balancing 3 g of air-dry soil with 30 ml of KN_2PO_4 solution (its concentration is from 0.25 to 5 mM $\text{P}_2\text{O}_5/\text{l}$). We have calculated the parameters of the phosphate ion sorption using the Langmuir and Freundlich equations, which isotherms satisfactorily describe the process of phosphorus adsorption. Humus horizons are characterized by relatively high phosphate ion uptake, and mineral horizons — by smaller uptake. However, mineral horizons bind the phosphate ion more strongly than humus ones. In comparison with virgin soil, cultivated soil is characterized by a high sorption capacity toward phosphate ion.

Keywords: adsorption, phosphorus, isotherm, soil, absorption mechanism, alluvial sod soil.

Acknowledgments. The work was funded by a state assignment No. 121030100228-4.

For citation

Sosorova S. B. Sorption of Phosphate Ion by Alluvial Sod Soil. *Nature of Inner Asia*. 2021; 2–3(18). P. 64–72. DOI: 10.18101/2542-0623-2021-2/3-64-72

The article was submitted 24.09.2021; approved after reviewing 03.10.2021; accepted for publication 08.11.2021.