

УДК 631.81.095.337

UDC 631.81.095.337

**НАНОМАТЕРИАЛЫ В СЕЛЬСКОМ
ХОЗЯЙСТВЕ:
ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ**

**NANOMATERIALS IN AGRICULTURE:
RECEPTION AND APPLICATION**

Шабанова Ирина Вячеславовна
к.х.н.

Shabanova Irina Vyacheslavovna
Cand. Chem. Sci.

Цокур Марина Николаевна
аспирант

Tsokur Marina Nikolaevna
post-graduate student

Долотова Марина Сергеевна
студент
Кубанский государственный аграрный
университет, Краснодар, Россия

Dolotova Marina Sergeevna
student
Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia

В статье предложено применение новых наноматериалов в качестве микроудобрений. На основании предварительного анализа мотивирован состав и форма внесения удобрений. Представлены современные способы получения наноматериалов

In this article application of new nanomaterials as microfertilizers is offered. On the basis of the preliminary analysis the structure and the form of application of fertilizers are motivated. Modern ways of nanomaterials reception are presented

Ключевые слова: НАНОМАТЕРИАЛЫ, ХЕЛТАТЫ, МИКРОУДОБРЕНИЯ, РОСТРЕГУЛЯТОРЫ

Keywords: NANOMATERIALS, CHELATES, MICROFERTILIZERS, GROWTH REGULATORS

Нанотехнология изучает вещества и их взаимодействия на молекулярном и атомарном уровнях. Микроэлементы в растениях также участвуют в процессах окисления-восстановления, катализа и синтеза на атомарном уровне. Зачастую достаточно содержания лишь миллионных долей процента ионов металлов для нормального функционирования растения, а незначительный избыток может вызвать токсическое отравление. Поэтому при изучении наноматериалов, необходимо, прежде всего, отработать методы анализа их содержания в природных объектах. На втором этапе, следует получить такие формы микроудобрений, чтобы они полностью поглощались растением, не загрязняя окружающую среду и не принося вред живым организмам и человеку. Важна также экономическая целесообразность применения микроудобрений на различных культурах, то есть состав удобрения должен зависеть как от вида растения, так и от фазы, в которую проводится обработка. Таким образом, начальный этап применения наноматериалов – это анализ

природных объектов в целях установления необходимых растениям микроэлементов.

1. Определение содержания микроэлементов в растениях

Для определения содержания тяжелых металлов в почве и растениях наибольшее распространение получил атомно-абсорбционный метод, который дает возможность определять одновременно несколько элементов в одной пробе, автоматизировать процесс анализа и измерять концентрации элементов в очень разбавленных растворах.

Для Краснодарского края одной из наиболее важных культур является озимая пшеница. Поэтому изучим содержание таких тяжелых металлов, как Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} , в растениях пшеницы сорта «Нота» в фазе кущения и в зерне. Отбор проб зеленой части растений проводили в апреле месяце 2006, зерна – после сбора урожая. Растительные образцы озоляли способом мокрой минерализации в азотной кислоте и перекиси водорода, и сухим способом, сжигая в муфельной печи в течение 10-15 часов, с последующей обработкой HNO_3 и дополнительным прокаливанием в муфеле ГОСТ 26929-94. В приготовленных вытяжках содержание ионов металлов атомно-абсорбционным методом ГОСТ 30178-96 на спектрометре Квант-2А Т с газовой горелкой. Однако наиболее экономичным и быстрым по времени пробоподготовки можно считать метод сухого озоления модифицированный по ГОСТу.

Метод включает в себя, сниженные массы навески для анализа с 10 г до 2,5 г, что обусловлено возможностями спектрометра. Во-вторых, предложено комбинирование методов сухого и мокрого озоления. Вначале навеску озоляли в муфеле при температуре 490-500°C в течении 10 часов для зерна и 4-5 для зеленой массы, затем смачивали концентрированной азотной кислотой выпаривали до влажных солей, добавляли раствор азотной кислоты 1:1 и перекись водорода до обесцвечивания раствора. Для

зеленой массы, содержащей большое количество ионов щелочных и щелочноземельных металлов, а также кремний, пробу растворяли в 1 % азотной кислоте с последующим фильтрованием на фильтре синяя лента и разводили в колбе на 50 мл. Пробы зерна в фильтровании не нуждались и растворялись в колбе на 25 мл. В отдельных случаях, когда пробы зеленой массы пшеницы плохо растворялись в концентрированной азотной кислоте, после выпаривания до влажных солей кварцевые тигли снова ставили в муфель при 400°C и прокаливали 3-5 часов до исчезновения рыжеватого оттенка. Результаты сравнения, применяемых методов, представлены в таблице 1. Анализировали 3 пробы зерна, каждая в 10 кратной повторности по всем трем методам.

Таблица 1 – СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ОЗОЛЕНИЯ

| № пробы | ион металла | содержание ионов металлов в зерне, мг/кг сухой массы | | | |
|---------|------------------|--|------------|-----------------|---------|
| | | мокрый | сухой | комбинированный | среднее |
| 1 | Cu ²⁺ | 3,47±0,16 | 3,77±0,14 | 3,65±0,02 | 3,63 |
| | Mn ²⁺ | 27,14±0,23 | 28,09±0,72 | 26,87±0,49 | 27,37 |
| | Zn ²⁺ | 22,97±0,13 | 23,44±0,34 | 22,89±0,21 | 23,10 |
| 2 | Cu ²⁺ | 5,21±0,28 | 5,72±0,23 | 5,54±0,05 | 5,49 |
| | Mn ²⁺ | 31,54±0,29 | 32,01±0,18 | 31,94±0,11 | 31,83 |
| | Zn ²⁺ | 35,07±0,02 | 34,85±0,24 | 35,35±0,26 | 35,09 |
| 3 | Cu ²⁺ | 4,38±0,08 | 4,42±0,05 | 4,60±0,13 | 4,47 |
| | Mn ²⁺ | 31,84±0,32 | 32,33±0,17 | 32,30±0,14 | 32,17 |
| | Zn ²⁺ | 28,24±0,36 | 29,12±0,52 | 28,44±0,16 | 28,6 |

Как видно из таблицы 1, результаты, полученные комбинированным модифицированным методом, согласуются с данными, полученными при других способах озоления и его метод можно успешно применять для анализа растительных образцов на содержание тяжелых металлов.

Исследования содержания ионов металлов в пшенице на опытном поле КГАУ проводили на 21 делянке, каждая в двукратной повторности. В таблицах 2 и 3 представлены данные содержания тяжелых металлов в пшенице, полученные в опыте и по литературе.

Таблица 2 - СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЗЕЛЕННОЙ МАССЕ ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ В ФАЗЕ КУЩЕНИЯ, МГ/КГ СУХОГО ВЕЩЕСТВА [3]

| элемент | содержание тяжелых металлов в зеленой массе пшеницы, мг/кг сухого вещества | | | |
|----------|--|-------------|---------|-------------|
| | критическое | оптимальное | опасное | в опыте |
| кадмий | - | 0,05-2 | 5-10 | 0,059-0,182 |
| медь | 2-3 | 5-6 | 15-20 | 2,77-5,57 |
| свинец | - | 0,1-5 | 10-20 | 0,89-1,82 |
| цинк | 5-9 | 30-40 | 150-200 | 13,53-30,06 |
| кобальт | - | 0,2-0,7 | 10-20 | 0,17-0,44 |
| марганец | 9-15 | 25-117 | 120-700 | 43,3-74,45 |

Зерновые культуры наиболее чувствительны к недостатку микроэлементов в начальные фазы роста, когда формируется будущий урожай. Судя по таблице 2 можно сказать, что на данном этапе развития растения испытывают цинковое и медное голодание. Недостаток меди нарушает развитие зерновок, вследствие чего наблюдаются морфологические изменения и отмирание мужских генеративных органов. По мере вегетации растений голодание увеличивается, и даже если метелки и образуются, то зерно в них формируется не полностью. Характерным признаком цинковой недостаточности у растений пшеницы является задержка их роста, что связано с участием цинка в синтезе ростовых веществ (ауксинов). Однако считается, что злаковые нечувствительны к недостатку цинка.

Таблица 3 - СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЗЕРНЕ ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ, МГ/КГ СУХОГО ВЕЩЕСТВА [1-2]

| элемент | содержание тяжелых металлов в зерне пшеницы, мг/кг сухого вещества | | | |
|----------|--|-------------|---------|-------------|
| | критическое | оптимальное | опасное | в опыте |
| кадмий | - | 0,05-2 | 5-10 | 0,093-0,152 |
| медь | 2-3 | 3-8 | 15-20 | 3,32-5,66 |
| свинец | - | 0,1-5 | 10-20 | 0,18-0,36 |
| цинк | 7-10 | 20-48 | 150-200 | 21,35-31,33 |
| кобальт | - | 0,3-0,8 | 10-20 | 0,28-0,58 |
| марганец | 10-19 | 21-71 | 120-700 | 28,88-38,53 |

В зерне озимой пшеницы содержание тяжелых металлов находится в норме (табл. 3), однако по кобальту, марганцу, цинку и меди ближе к критическим значениям.

Для отражения четкой картины влияния содержания микроэлементов на урожайность озимой пшеницы рассчитали коэффициенты корреляции, представленные в таблице 4.

Таблица 4 - КОЭФФИЦИЕНТЫ КОРРЕЛЯЦИИ В СИСТЕМЕ УРОЖАЙНОСТЬ - СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТЕНИЯХ ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ

| катион металла | Mn ²⁺ | Cu ²⁺ | Zn ²⁺ | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ | Co ²⁺ |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| коэффициент корреляции | | | | | | |
| урожайность-наземная часть в фазу кущения | 0,196 | 0,459 | 0,531 | 0,091 | 0,292 | 0,139 |
| урожайность-зерно | 0,763 | 0,120 | -0,274 | -0,266 | 0,020 | -0,273 |

Как видно из таблицы 4, чем больше содержание меди и цинка в зеленой части растения в фазе кущения, тем больше урожайность. А вот по

марганцу корреляции не наблюдается и вызвано это, тем фактором, что во всех случаях содержание марганца оптимально для роста и развития пшеницы и даже несколько выше. Недостаток цинка восполнил кадмий, имеющий сходные физиологические и биологические свойства. По литературным данным небольшие количества кадмия стимулируют рост ячменя и влияют на процессы биосинтеза в зародыше уже на начальных этапах онтогенеза [4]. По зерну наблюдается четкая корреляция только марганцу, и незначительная по меди. По цинку же можно наблюдать обратную зависимость, что подтверждает литературные данные о нечувствительности злаковых к Zn^{2+} .

Таким образом, на основании проведенного анализа можно сказать, что озимая пшеница нуждается цинке и меди в начальной фазе роста и марганце и меди в фазе формирования зерна и восковой спелости. Внесение микроэлементов в почву в виде неорганических солей будет малоэффективным вследствие того, что черноземы выщелоченные Западного предкавказья имеют рН среды 6,5-6,9. При данных значениях большинство металлов, находятся в малорастворимых формах, не усваиваемых растениями. Поэтому следующий этап исследований будет связан с подбором форм и способов внесения биометаллов.

2. Формы и способы обработки наноматериалами растений

Поскольку применение неорганических солей микроэлементов как в виде подкормочной, так и некорневой обработки малоэффективно [5], то возникает вопрос о новых формах удобрений. В качестве таких веществ предлагаются наноматериалы на основе хелатов микроэлементов с биоактивными лигандами. К наноматериалам предъявляются следующие требования:

- 1) низкая себестоимость исходных реактивов;
- 2) не токсичность для человека и растений;
- 3) хорошая растворимость в воде;

- 4) биологическая активность;
- 5) устойчивость при хранении, как в твердом виде, так и в растворах;
- 6) устойчивость к воздействию различных средств защиты (гербицидов);
- 7) устойчивость в широком диапазоне pH;
- 8) воздействие на растения при очень низких концентрациях;
- 9) наличие разработанного метода получения комплекса, заданного состава и свойств.

В ряде работ предложены способы внесения комплексных соединений микроэлементов с этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА), оксиэтилендифосфорной (ОЭДФК), диэтилентриамин-пентауксусной кислотой (ДТПУ) кислотами и рядом других лигандов [6] в почву. Однако, результаты внесения оказались малоэффективными, что связано с влиянием микроорганизмов на органическую часть соединения и малой диффундирующей способностью хелатов.

Поэтому предлагается некорневая обработка растений микроудобрениями. В качестве хелатообразующих агентов используются янтарная кислота, этилендиаминтетрауксусная и лимонная кислоты.

Для выяснения влияния природы лиганда на эффективность некорневой обработки растений микроэлементами проводили следующие исследования. Растения винограда обрабатывали композициями хелатов микроэлементов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} (0,005%) с лимонной, янтарной и этилендиаминтетрауксусной кислотами, калия, кальция и борной кислоты. Оптимальное для комплексообразования значение pH $\approx 7,5-8,5$ регулировали гидроксидом калия. Для предотвращения выпадения осадка гидроксидов кальция и магния, находящихся в водопроводной воде, вносили 10-15 % избыток лиганда. Исследования проводились на белом техническом сорте винограда, произрастающем в Темрюкском районе на

черноземе Западного Предкавказья, со слабощелочной реакцией водной вытяжки. Некорневые обработки кустов растворами хелатов были проведены трехкратно: перед цветением, после цветения и при достижении ягод размеров с горошину.

Таблица 5 – ВЛИЯНИЕ НЕКОРНЕВОЙ ОБРАБОТКИ ВИНОГРАДА ХЕЛАТАМИ БИОМЕТАЛЛОВ НА СОДЕРЖАНИЕ САХАРА В СОКЕ ЯГОД

| вариант | контроль | комплексы с кислотами | | |
|--|----------|-----------------------|----------|------|
| | | янтарной | лимонной | ЭДТА |
| содержание сахара, г/100 см ³ | 22,0 | 22,3 | 23,6 | 21,2 |

Наблюдение за накоплением сахаров в соке ягод показали, что наиболее интенсивно этот процесс проходил в вариантах, где в качестве лиганда использовали лимонную кислоту (табл. 5). Это согласуется со значениями констант устойчивости (табл. 6) и литературными данными. Константы устойчивости комплексов с янтарной кислотой в большинстве случаев не определены в связи с низкой растворимостью соединений.

Таблица 6 – ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ПО ПЕРВОЙ СТУПЕНИ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ [7]

| элемент | константа устойчивости комплексного иона | |
|------------------|--|-------|
| | лимонная кислота | ЭДТА |
| Cu ²⁺ | 5.90 | 18.86 |
| Fe ³⁺ | 11.40 | 25.10 |
| Mn ²⁺ | 3.72 | 13.94 |
| Zn ²⁺ | 4.89 | 16.68 |
| Ca ²⁺ | 4.68 | 10.7 |

Как видно из таблицы 6 комплексные ионы с ЭДТА более устойчивы, чем с лимонной кислотой. Исходя, из этого можно предположить, что при обработке растений хелатами лучше усвоятся

микроэлементы, внесенные с лимонной кислотой. Ряд ученых, исследуя поступление железа в растения, полагают, что при поступлении из питательной среды Fe его вытеснение происходит на поверхности растения. Затем, поглощенное железо перемещается по растению в виде хелатов, образованных с естественными комплексообразователями, а исходный лиганд в растение не поступает. Проводимые опыты, в которых, меченный атом ^{59}Fe вносили в виде хелата с ЭДТА, показали, что транслокация является метаболическим процессом и железо может передвигаться по растению главным образом в виде цитрата [6]. Это позволяет высказать предположение о том, что подвижные цитраты микроэлементов проникают в растения в большей степени, чем этилендиаминтетрацетаты и малорастворимые сукцинаты.

Таким образом, в качестве лигандов предложена кислота, входящая в группу поликарбонновых низших оксикислот, соли которых, как правило, хорошо растворимы в воде, а сами кислоты (яблочная, винная и др.) участвуют в цикле Кребса.

3. Разработка методов синтеза наноматериалов с заданным составом и свойствами

В качестве современного метода получения наноматериалов на основе комплексных соединений биоактивных металлов с поликарбонновыми органическими оксикислотами предложен способ электрохимического синтеза с растворяющимся анодом, в котором для предотвращения адгезии к аноду использовался переменный ассиметричный ток, регулируемый программируемым реле времени.

Принципиальная схема установки для синтеза описана в патентах [8,9]. Электрическая цепь, содержащая в качестве источника тока регулируемый понижающий трансформатор на 220 В, электролизер, включенное последовательно реле времени УТ-34, амперметр на 200 мА, вольтметр на 100 В. Электролизер, составленный из стеклянного сосуда

(термостатируемый химический стакан (298 К), в который помещены два электрода – один из растворяемого металла, другой из платины или графита, заполняют электролитом, содержащим органическую кислоту, пиридин или перхлорат лития, для улучшения электропроводности и ацетонитрил или этиловый спирт в качестве электролита.

Таблица 7 - ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

| № | Вещество | Потенциал начала образования, В | Выход по току, % | Плотность тока, А/см ² | | Площадь, см ² | |
|-----|---------------------------------------|---------------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------|--------------------------|--------|
| | | | | анодного | катодного | анода | катада |
| I | Бис(2-оксипропионат) пентааквамеди | 0,121 | 66,7 | 0,084 | 0,05 | 3 | 5 |
| II | Бис(2-оксипропионат) диаквацинка | 0,059 | 105,3 | 0,075 | 0,015 | 2 | 10 |
| III | 2-окси-2.3-дибутанат пентааквамеди | 0,135 | 42,8 | 0,066 | 0,04 | 3 | 5 |
| IV | 2-окси-2.3-дибутанат диаквацинка | 0,068 | 93,5 | 0,05 | 0,01 | 2 | 10 |
| V | 3-окси-2,3,4-трипентанатпентааквамеди | 0,128 | 44,6 | 0,058 | 0,035 | 3 | 5 |
| VI | 3-окси-2,3,4-трипентанатдиаквацинка | 0,071 | 87,8 | 0,037 | 0,0075 | 2 | 10 |
| VII | 4-окси-2-бутенат трисакваникеля | 0,326 | 32,7 | 0,075 | 0,05 | 2 | 3 |

Используя представленную схему был осуществлен электрохимический синтез комплексных соединений меди(II), цинка(II) и железа (III) с рядом кислот молочной, яблочной, лимонной и γ-оксибутеновой (табл. 7) при описанных условиях. Синтезированные комплексные соединения меди - ярко окрашенные вещества сине-зелёной палитры, комплексные соединения цинка - порошкообразные вещества белого цвета, а железные комплексы - буро-зеленого оттенка.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны модифицированные методики анализа тяжелых металлов в природных объектах на примере озимой пшеницы. На основании исследования определены необходимые для нормального роста и развития пшеницы микроэлементы в различные фазы роста
2. На основании анализа литературных данных и проведенных исследований определены способ внесения и состав наноматериалов, которые можно использовать в качестве современных микроудобрений.
3. Разработан принципиально новый способ получения наноматериалов на основе карбоксилатов биометаллов, с использованием электрохимического синтеза с растворяющимся анодом и ассиметричным переменным током.

Литература

1. Ягодин Б.А., Торшин С.П., Кокурин Н.Л. Вариабельность микроэлементного состава зерна основных злаковых культур и факторы, ее определяющие // *Агрохимия*, 1989 № 3. С.125-135
2. Григорьева И.Т., Присянникова О.И. Содержание тяжелых металлов в зерне яровой пшеницы. // *Агрохимический вестник*, 2005 № 5. С.15-16
3. Практикум по агрохимии / под ред. Минеева В.Г./ М.: Изд-во «МГУ», 2001. 689 с.
4. Мельничук Ю.П. Влияние ионов кадмия на клеточное деление рост растений. Киев. Наукова думка, 1990. 148 с.
5. Некоторые аспекты поведения в почвах и действия на растения микроэлементов – металлов в комплексонах / Потатаева Ю.А., Сомова И.К., Селиверстова И.А. и др // *Агрохимия*, 1985. № 11. С.76-81
6. Ткаченко В.М. Изучение механизма поглощения почвами ионов меди, связанных с различными лигандами // *Агрохимия*, 1986. № 3. С.74-77
7. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев. Наукова думка, 1987. С.335-343
8. Пат. 2237749/С2 РФ Способ получения разнолигандных комплексов редкоземельных элементов с ацетилацетоном и цис- или транс-бутендиовой кислотой / Панюшкин В.Т., Зеленев В.И., Фролов В.Ю., Шабанова И.В. - № 2002 130883, Заявлено 18.11.02, Опубл. 10.10.04, Приоритет 18.11.02 // БИПМ № 6
9. Пат. 2255082 РФ Гетерометаллический малат неодима(III) и железа(III) и способ его получения / Панюшкин В.Т., Зеленев В.И., Стороженко Т.П., Фролов В.Ю., Шабанова И.В. - № 2003 114554, Заявлено 27.05.03, Опубл. 2.02.05. Приоритет 27.05.03 // БИПМ-№18