

ОСОБЛИВОСТІ ПРИРОДНИХ ЦЕОЛІТІВ — НОСІЇВ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У ЗЕМЛЕРОБСТВІ

Л.І. Моклячук¹, Б.В. Нікітіна¹, А.М. Ліщук¹, М.М. Циба²

¹ Інститут агроекології і природокористування НААН

² Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України

Досліджено можливість використання природних цеолітів у сільському господарстві для пролонгованого надходження мікроелементів до сільськогосподарської продукції. Проаналізовано адсорбційну ємність цеоліту-сокирніту (кліноптилоліту) українських родовищ та його здатність утворювати нанокompозитні матеріали типу «гість-господар». Методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту визначено розміри мікропор цеоліту та встановлено, що їх значення вказують на часткове заповнення мікропористого простору природними катіонами. Диференційна крива, отримана методом функціоналу густини (DFT), має ряд піків, що відповідають мультимодальному розподілу мезопор у цеоліті. Ці пори є основними нанорозмірними ємностями під час імпрегування цеоліту комплексними сполуками металів для отримання пролонгованої дії мікродобрива та збільшення вмісту мікроелементів у сільськогосподарській продукції.

Ключові слова: цеоліти, мікроелементи, сорбція, сільськогосподарська продукція.

Важливим чинником збереження здоров'я та життя людини, особливо дітей, є збалансоване раціональне харчування, основане на оптимально збалансованому надходженні різноманітних поживних речовин, що запобігає виникненню захворювань, дефіциту білків, амінокислот, вітамінів, мікроелементів. Згідно з даними спеціалістів з охорони здоров'я, система харчування дітей в Україні є недосконалою через дефіцит необхідних вітамінів та мікроелементів [1, 2].

Відповідно до Закону України «Про дитяче харчування», виробництво сировини для продукції дитячого харчування здійснюється у господарствах, що мають якісні ґрунти, не забруднені важкими металами, радіонуклідами та стійкими органічними забруднювачами (СОЗ). Під час виробництва сировини для продукції дитячого харчування проводиться ретельний контроль за асортиментом добрив та пестицидів [3]. У таких господарствах передбачено

обмежене використання добрив для покращення якості ґрунту та пестицидів, які можуть шкідливо впливати на довкілля або спричинити накопичення залишків отрутохімікатів у сільськогосподарській продукції. З огляду на такі вимоги, продукція дитячого харчування не повинна містити шкідливих домішок та має бути забезпеченою поживними речовинами і мікроелементами в необхідній кількості.

Крім того, під час виробництва продукції дитячого харчування також рекомендовано використовувати органічну сировину. В Україні у 2011 р. за офіційними статистичними даними Федерації органічного сільськогосподарського руху (IFOAM) зареєстровано понад 120 господарств, що сертифіковані як органічні. Частка сертифікованих органічних площ серед загального обсягу сільськогосподарських угідь України становить близько 0,7% [4]. Важливим критерієм для господарств, що мають статус органічних, та для вирощування сировини для дитячого харчування є забезпеченість ґрунтів необхідною кіль-

кістю мікроелементів, проблема дефіциту яких у сільськогосподарській продукції є надзвичайно актуальною. Саме тому існує необхідність вивчення процесу переходу потрібної кількості мікроелементів із ґрунту в рослини та отримання екологічно безпечних продуктів харчування з високим мінеральним статусом. Одним із шляхів розв'язання цієї проблеми є пролонгування надходження мікроелементів з ґрунту у рослини, джерелом якого можуть бути природні цеоліти.

Природні цеоліти є біологічно активною і екологічно безпечною мінеральною сировиною для покращення кругообігу поживних речовин у ґрунті та сільськогосподарській продукції. За даними авторів використання цеоліту в овочівництві та рослинництві забезпечує високу схожість насіння, прискорює зростання та терміни дозрівання рослин. Завдяки внутрішній пористій будові цеолітів підвищуються аераційні властивості чорнозему і важких глинистих ґрунтів та підтримується необхідна вологість ґрунту. Цеоліти перешкоджають накопиченню в рослинах токсичних речовин (нітратів, радіонуклідів, важких металів), що є важливим для отримання екологічно чистих продуктів [5]. Отже, внесення у ґрунт цеолітів дає подвійну вигоду: забезпечення тривалої дії внесеного добрива і запобігання вимиванню поживних речовин.

У органічному землеробстві застосування цеолітів дозволено без обмежень, тому їх можна використовувати, зокрема як депо мікроелементів [4]. У разі низького забезпечення ґрунтів мікроелементами (бор, мідь, залізо, марганець, молібден, цинк) необхідність їх використання має бути визнана органом сертифікації. Завдяки своїм адсорбційним властивостям цеоліт може бути носієм есенційних сполук, необхідних як для рослин, так і для людського організму, зокрема — комплексних сполук мікроелементів.

Метою роботи було дослідити здатність природних цеолітів утримувати мікроелементи міді і цинку у вигляді комплексних сполук для забезпечення пролонгованої

дії мікродобрива та збільшення вмісту мікроелементів у сільськогосподарській продукції.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для вирощування сільськогосподарської продукції та зниження рухомості сполук есенційних мікроелементів у ґрунті як пролонгатор було обрано сокирніт — мінерал вулканічно-гідротермального походження, родовище якого розробляється в Закарпатській обл. України, що є одним із найчистіших мінералів кліноптилолітового типу у світі [6]. Невисока ціна сокирніту і простота застосування є основними перевагами економічної ефективності цеолітових технологій. Хімічна формула сокирніту — $(\text{Na}, \text{K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \times 24\text{H}_2\text{O}$ [6]. Кристалічна структура цеоліту утворена тетраедричними групами SiO_2^{4-} і AlO_2^{5-} , що об'єднані загальними вершинами в тривимірний каркас, пронизаний порожнинами і каналами. Використання цеолітів допускається навіть в органічному сільському господарстві без будь-яких обмежень [7].

Пористу структуру сокирніту досліджували методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту при температурі 77,4 К на високошвидкісному газовому сорбційному аналізаторі Autosorb-6 (фірми Quantachrome, США). Перед вимірюванням ізотерм зразки дегазували впродовж 20 год. при температурі 473 К у вакуумі $6,58 \cdot 10^{-5}$ Торр. Обробку отриманих результатів адсорбції-десорбції азоту проводили в автоматичному режимі, використовуючи програму ASiQwin version 3.0 (Quantachrome, США). Як показники пористої структури цеоліту було обрано питому поверхню ($S_{\text{ВЕТ}}$), розраховану відомим методом С. Брунауера, П. Еммета та Е. Теллера (ВЕТ) [8]; питомий об'єм (V_{DFT}) та середній радіус (R) пор визначали розрахунковим методом функціоналу густини (density functional theory DFT) [9, 10].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вихідною експериментальною базою для наступних теоретичних розрахунків було ізотерма адсорбції (рис. 1). Залеж-

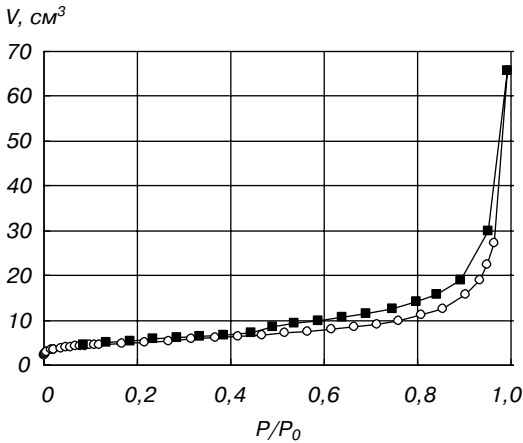


Рис. 1. Ізотерма адсорбції-десорбції азоту для природного цеоліту

ність розподілу об'єму пор від радіуса визначали двома розрахунковими методами – BET та DFT (таблиця).

Основні параметри пористої структури цеоліту

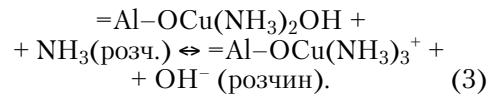
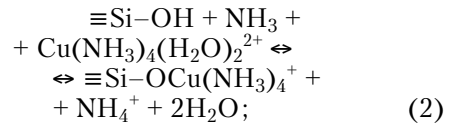
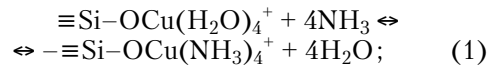
Метод BET	Метод DFT		
$S_{\text{BET}}, \text{м}^2/\text{г}$	$R, \text{нм}$	$V_{\text{DFT}}, \text{см}^3/\text{г}$	$R, \text{нм}$
18,49	18,77	0,044	2,64

За отриманими даними побудовано ізотеру адсорбції-десорбції азоту (рис. 1), яка відноситься до IV типу кривих з петлею гістерезису H3-типу за офіційною класифікацією Міжнародного союзу фундаментальної та прикладної хімії (ІЮПАК) [9]. Отримана ізотера свідчить про мезопористу структуру цеоліту, а її різке зростання за відносно низького тиску ($P/P_0 = 10^{-5} - 10^{-4}$) зумовлено наявністю мікропор. Низьке значення об'єму мікропор у цеоліті вказує на часткове заповнення мікропористого простору природними катіонами. Слід наголосити, що величини питомої поверхні, отримані двома різними методами (BET и DFT), тотожні.

Диференційна крива, отримана методом DFT [10] (рис. 2),

має ряд піків, які відповідають радіусам 20, 80, 120 Å, і широке плече в діапазоні радіусів 120–220 Å, що свідчить про мультимодальний розподіл мезопор у зразку. Ці пори є основними за імпрегнування цеоліту аміаками міді й цинку.

Так, методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [11] було досліджено механізм взаємодії аміачних комплексів міді з поверхнею алюмосилікатів Allophane і Imogolite, що є аналогами цеоліту, та обґрунтовано, що в процесі сорбції аміачних комплексів на поверхні алюмосилікатів утворюється декілька типів комплексів, в чому беруть участь алюмосилікатні групи носія ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$ і $=\text{Al}-\text{OH}$) (1–3):



Слід зауважити, що хімічний склад аміачного комплексу міді з поверхнею алюмосилікату і його гідролітична стійкість залежать від співвідношення концентрацій катіонів міді та аміаку ($\text{Cu}^{2+}/\text{NH}_3$, розчин). За нестачі останнього рівновага в реакції (1) зсувається ліворуч, а за еквімолярного співвідношення і надлишку аміаку – пра-

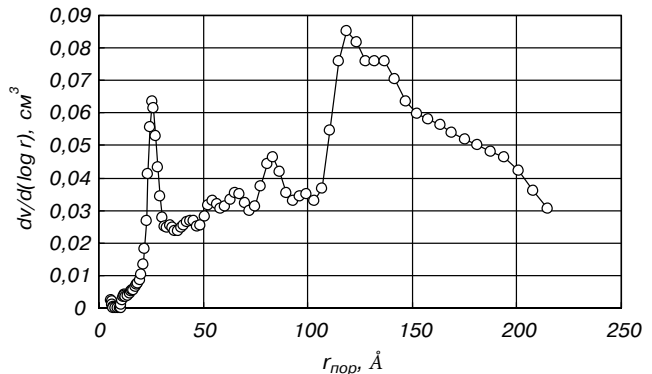


Рис. 2. Розподіл об'єму пор за розмірами в природному цеоліті (методом DFT)

воруч. Крім того, за надлишку аміаку можливі реакції — (2) і (3). Іони амонію, що утворюються внаслідок реакції, сорбуються алюмосилікатами.

Параметри кристалічної решітки $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (міжатомні відстані a_0 , b_0 , c_0), визначені рентгеноструктурним аналізом ($a_0 = 10,313\text{\AA}$, $b_0 = 11,986\text{\AA}$ і $c_0 = 7,069\text{\AA}$) [12], підтвердили, що комплексний катіон $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ може сорбуватися цеолітами за іонообмінним механізмом (реакції 1–3), а молекула $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ — за допомогою сил міжмолекулярної та міжатомної взаємодії Ван-дер-Ваальса у великих мезопорах. Отже, експериментально доведено, що мікропористий простір сокирніту частково заповнений природними катіонами, які є джерелом мікроелементів, що сприяє позитивному впливу цеолітів на сільськогосподарську продукцію. Крім того, існування незаповнених пор уможливує імпрегнування цеоліту комплексними сполуками есенційних мікроелементів.

ВИСНОВКИ

Методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту досліджено пористу структуру сокирніту (кліноптилоліту). Продемонстровано, що мікропористий простір цеоліту частково заповнений природними катіонами, що обумовлює здатність цеолітів бути джерелом мікроелементів. Диференційна крива, отримана методом DFT, має ряд піків, що відповідають радіусам 2, 8, 12 нм, а також широке плече в діапазоні радіусів 12–22 нм, що свідчить про мультимодальний розподіл мезопор, які повністю не заповнені катіонами і тому уможливають імпрегнування цеоліту комплексними сполуками міді та цинку. Внесення у ґрунт цеолітів дає подвійний позитивний результат: забезпечує пролонговану дію внесеного мікродобрива і запобігає вимиванню поживних речовин, що обумовлено значним сумарним об'ємом пор і адсорбційною здатністю цеолітів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Скорук О.В. Стимулювання виробництва якісних та безпечних продуктів дитячого харчування / О.В. Скорук // Вісник аграрної науки Причорномор'я. — 2010. — № 4. — С. 118–123.
2. Юрик Я.І. Промислове виробництво продуктів дитячого харчування в Україні / Я.І. Юрик // Наукові праці Національного університету харчових технологій: Додаток до журналу. — 2004. — № 15. — С. 133.
3. Закон України «Про дитяче харчування» від 14 вересня 2006 року № 142-V [Електронний ресурс]. — Режим доступу: <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/142-16>
4. IFOAM. The Directory of Affiliates 2012 [Електронний ресурс]. — Режим доступу: http://www.ifoam.org/organic_world/directory/index.html
5. Мотылева С.М. Влияние цеолита Хотынецкого месторождения на некоторые физиологические показатели и урожайность крыжовника / С.М. Мотылева, С.В. Резвяков // Вестник Орловского государственного аграрного университета. — 2010. — № 3. — Т. 24. — С. 17–21.
6. Фізичні та хімічні властивості Закарпатського цеоліту та його застосування в якості фільтруючого матеріалу в водопідготовці / Ю.І. Тарасевич та ін. // Хімія і технологія води. — 1979. — № 1. — С. 66–69.
7. Кодекс Алиментаріус. Органические пищевые продукты / Пер. с англ. ФАО, ВОЗ. — М.: Вест Мир, 2006. — 72 с.
8. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. — Новосибирск: Наука, 1999. — 470 с.
9. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem. — 1972. — Vol. 31. — P. 578.
10. Paul Webb. Analytical Methods / Paul Webb, Clyde Orr // Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation. — Norcross, GA, USA, 1997. — P. 172–173.
11. Clark C.J. Chemisorption of Cu(II) and Co(II) on Allophane and Imogolite / C.J. Clark and M.B. McBride // Clays and Clay Minerals. — 1984. — August. — Vol. 32, No. 4. — P. 300–310.
12. Morosin B. The crystal structures of copper tetrammine complexes. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SeO}_4$ / B. Morosin // Acta Cryst. — 1969. — Vol. B25. — P. 19–30.

REFERENCES

1. Skoruk O.V. (2010). *Stymuliuvannia vyrobnytstva yakisnykh ta bezpechnykh produktiv dytyachoho kharchuvannia* [Encouraging the production of quality and safe food products for children]. *Visnyk ahrarnoi nauky Prychornomor'ia* [Bulletin of Agricultural Science of the Black Sea]. No. 4. pp. 118–123. (in Ukrainian).
2. Yuryk Ya.I. (2004). *Promyslove vyrobnytstvo produktiv dytyachoho kharchuvannia v Ukraini* [Industrial production of baby food in Ukraine]. *Naukovi pratsi*

- Natsionalnoho universytetu kharchovykh tekhnolohii: Dodatok do zhurnalu* [Proceedings of the National University of Food Technologies: Application log.]. No. 15. pp. 133 «Pro dytiache kharchuvannia» vid 14 veresnia 2006 roku, No. 142-V [The Law of Ukraine «On the baby food» from September 14, 2006 № 142-V] Vidomosti Verkhovnoi Rady Ukrainy, 2006, No. 44, p. 433 [Electronic resource]. available at: <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/142-16>. (in Ukrainian).
4. IFOAM. The Directory of Affiliates 2012. [Electronic resource]. Available at: http://www.ifoam.org/organic_world/directory/index.html
 5. Motyleva S.M., Rezyvokov S.V. (2010). *Vliyanie tseolita Khotynetsкого mestovozhdeniya na nekotorye fiziologicheskie pokazateli i urozhaynost kryzhovnika* [Influence of zeolite deposits Hotynetsкого some physiological parameters and yield of gooseberries]. *Vestnik Orlovskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Herald of Orel State Agrarian University]. No. 3, Vol. 24, pp. 17–21 (in Russian).
 6. Tarasevych Yu.I., Rudenko H.H. (1979). *Fizychni ta khimichni vlastyosti Zakarpatskoi tseolitu ta yoho zastosuvannia v yakosti filtriuchoho materialu v vodo pidhotovtsi* [Physical and chemical properties Transcarpathian zeolite and its use as filtering material in water preparation]. *Khimiia i tekhnolohiia vody* [Chemistry and technology of water]. No. 1. pp. 66–69 (in Ukrainian).
 7. Kodeks Alimentarius. *Organicheskie pishchevye produkty* [Codex Alimentarius. Organic foods], Translated by FAO, VOZ, Moskva: Publ. Ves Mir, 2006, 72 p. (in Russian).
 8. Karnaukhov A.P. (1999). Adsorbtsiya. *Tekstura dispersnykh i poristykh materialov* [Adsorption. The texture of dispersed and porous materials]. Novosibirsk: Publ. Nauka, 70 p. (in Russian).
 9. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem (1972). Vol. 31, p. 578 (in English).
 10. Paul Webb, Clyde Orr. (1997). Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA. USA. pp. 172–173 (in English).
 11. Clark C.J., McBride M.B. (1984). Chemisorption of Cu(II) and Co(II) on Allophane and Imogolite, Clays and Clay Minerals, August, Vol. 32, No. 4, pp. 300–310 (in English).
 12. Morosin B. (1969). The crystal structures of copper tetrammine complexes. A. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SeO}_4$. Acta Cryst, Vol. B25, pp. 19–30 (in English).

УДК 58.084.1:631.895

МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КІМНАТНИХ ДЕКОРАТИВНИХ РОСЛИН ЗА ВПЛИВУ РІДКИХ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ

Н.А. Корнілова¹, О.І. Мінералов¹, Л.В. Вагалюк¹, Н.Л. Колесник²

¹ Інститут агроєкології і природокористування НААН

² Інститут рибного господарства НААН

Розглянуто проблеми підвищення росту та розвитку кімнатних декоративних рослин в умовах закритого приміщення. Проаналізовано понад 30 видів рідких добрив з мікроелементами, зареєстрованими в Україні, та розроблено збалансований склад рідких добрив для досліджень на кімнатних декоративних рослинах різної життєвої форми. Обґрунтовано ефективність кореневого і позакореневого підживлення досліджуваних рослин та виявлено їх морфологічні зміни. Встановлено, що за основними показниками рідке комплексне добриво із збалансованим складом мікроелементів виявилось високоефективним і екобезпечним удобрювальним засобом, яке можна рекомендувати для впровадження і широкого використання в практиці вирощування кімнатних декоративних рослин.

Ключові слова: кімнатні декоративні рослини, рідке добриво, мікроелементи.

Рослини, як і всі живі організми, завжди чутливо реагують на найменші зміни

стану навколишнього природного середовища. Кімнатні рослини адаптуються та пристосовуються до впливу синтетичних матеріалів, залізобетонних стін, побутової техніки й електроніки тощо, що виділяють