

Перспективные органоминеральные композиции с наноразмерным железом для растениеводства

В. М. Староверов, В. П. Апраксин, А. И. Чечепко, Г. Э. Фолманис

Предложена методика экспресс-изучения в лабораторных условиях влияния компостов различного состава и происхождения на растения с целью оптимизации их состава для обеспечения наивысшей урожайности. Методика основана на спектрофотометрическом совокупном измерении накопления основных растительных пигментов. Предложен также хемометрический метод оценки эффективности органоминеральных удобрений (ОМУ), основанный на классификационной гипотезе, включающей кластерный и факторный анализы. На основе многомерного регрессионного анализа определены функции отклика изучаемых компостов на их состав и получены модельные уравнения, описывающие эти функции. На этой основе, а также методами дисплейных представлений трехмерных зависимостей решены задачи синтеза квазиоптимальных составов компостов. Установлено, что наиболее эффективное содержание наноразмерного железа должно составлять 0,005 – 0,025 % в пахотном слое почвы.

Введение

Биологически активные нанопорошки железа получали химико-металлургическим методом, предусматривающим низкотемпературное водородное восстановление наноразмерного гидроксида железа. Удельная поверхность нанопорошков достигла значений 95 м²/г и не менее 75 % частиц имели размеры от 7,5 до 20,5 нм [1]. Нанопорошки железа использовались в качестве биокатализаторов, повышающих эффективность ОМУ.

Эксперименты заключались в выборе наиболее перспективной формы ОМУ, то есть это должны быть либо продукты переработки высокой технологии (туннельные, электрохимические, электронно-ионные, радиационные и др.), в какой-то мере требующие больших затрат энергии на производство тонны продукта, или продукты “ленивой”, энергетически малозатратной переработки — вермикюльтивированием или ферментацией.

Широко известна методика быстрой оценки урожайности сельскохозяйственных культур по фотосинтетической активности пигментов высших растений — хлорофиллов типа а и b и каротиноидов [2]. Эта оценка относится к изучению влияния добавок к ОМУ на урожайность сельскохозяйственных культур, оцениваемую *in vivo* по активности накопления растительных пигментов на начальной стадии

роста. Абсолютные показатели содержания хлорофиллов и каротиноидов еще не прогнозируют массу готового сельскохозяйственного продукта — урожайность, но свидетельствуют о потенциальных возможностях растений в накоплении такой массы.

Цель настоящей работы — моделирование композиций, состоящих из почвы белгородских черноземов, ОМУ различной переработки как основного компонента питания растений, агро-мелиоранта, улучшающего структуру почвы и регулирующего ионный обмен, и суспензии наноразмерного железа, являющейся биокатализатором. Этот анализ должен непредвзято раскрыть влияние основных компонентов компостов на факторы роста и развития растений.

Для получения скрытых сведений об изучаемой системе нами широко применен хемометрический подход. Методы хемометрики используют дисперсионный, регрессионный, кластерный и факторный анализы, относящиеся к разделу математической статистики, но с химической интерпретацией полученных результатов.

Экспериментальная часть

Растения выращивали в фитотроне с круглосуточно регулируемые параметрами температуры, освещенности и влажности. Результаты испытаний

оценивали фотометрически по накоплению фотосинтезирующих пигментов по Вернону [2]. Этот метод позволяет проводить одновременные измерения содержания хлорофиллов а, b (X_a , X_b) и каротиноидов (K). Нами были проведены опыты *in vivo* на редиске 1-й фазы вегетации и на озимой пшенице сорта Синтетик на стадии трилистной вегетации.

В качестве ОМУ выступали следующие продукты:

- 1) биогумус, полученный по вермитехнологии;
- 2) жидкий гумат из биогумуса, полученный щелочным гидролизом биогумуса;
- 3) твердый криптогумин, полученный по критической технологии электронно-ионного окисления;
- 4) жидкий гумат из криптогумина, полученный методом щелочного гидролиза криптогумина;
- 5) серия ОМУ под торговой маркой “Парадокс”, полученная методом туннельной сушки при градиенте нагрева 1200 град/0,2 с.

В качестве агромелиоранта использовали нерудное ископаемое карбосил — смешанные карбонаты-силикаты щелочноземельных металлов цеолитного типа из естественного месторождения (рудник А. Поддубного в Губкинском районе Белгородской обл.).

ОМУ и агромелиорант вводились смешиванием с черноземной почвой. Наноразмерный порошок железа (УДП Fe) использовали в виде суспензии для полива семян непосредственно в компосте, концентрация в промилле суспензии нанопорошка железа (масс.) — доза УДП — на один полив однократно при посадке.

Подготовку проб проводили смешиванием навесок карбосила и почвы и поливом 100 мл УДП железа на 250 г компоста суммарно однократно после посадки семян. Содержание дозы УДП железа в конечном компосте получено расчетным путем.

Обсуждение результатов

Исследуемая нами химико-биологическая система “естественная черноземная почва с компостами – растение” должна быть оптимизирована на максимальную фотосинтетическую активность пигментов высших растений — потенциальную урожайность. Изначально мы имеем систему с тремя входами (содержание ОМУ, содержание УДП железа, содержание карбосила) и пятью выходами (концентрации хлорофиллов а и b, сумма концентраций хлорофиллов а и b, концентрация каротиноидов, отношение концентраций суммы хлорофиллов к концентрации каротиноидов). Схематически эта система отображена на рис. 1. Схему можно рассматривать как приспособление, цель которого

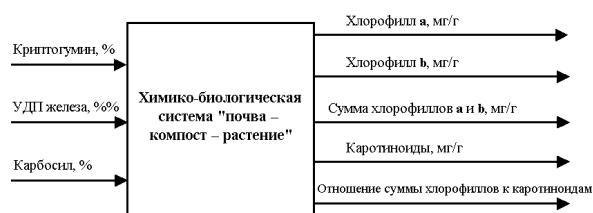


Рис. 1. Схема системы “почва–компост–растение” для целей регулирования и оптимизации.

— регулирование нескольких инструментальных входных параметров для того, чтобы достичь оптимизации выхода — максимальной урожайности при варьировании содержания компонентов ОМУ.

Для получения максимальной информации об испытываемой системе все данные проведенных нами в фитотроне опытов были сведены в единую матрицу совокупности исследовательских данных. В этой матрице строки составляют номера опытов, а столбцы — изучаемые переменные, зависимые и независимые.

Факторный анализ

Цель факторного анализа в хемометрике — извлечение из массивов экспериментальных данных скрытой информации о внутренних и внешних факторах, определяющих поведение системы и снижение числа переменных, взятых для анализа. Факторный анализ рассматривался в различных вариантах извлечения фактора: анализ главных компонент, минимизация общности по R^2 , максимизация числа вероятных факторов; метод главных осей. Различными методами анализа выявлено два фактора, связанных с накоплением растительных пигментов (основной фактор) и УДП железа (вторичный фактор). Данные факторного анализа при их достоверности формально должны быть подтверждены результатами кластерного анализа [3].

Кластерный анализ

Формальный подход заключается в представлении всего массива данных с целью получения дерева классификации (дендрограммы). Данные сравнивают по расстояниям Евклида или иным расстояниям между введенными или измеренными величинами. Рассмотрим иерархический кластерный анализ в варианте Q-кластеризации (кластеризация по признакам). Выберем точку анализа. Общее расстояние между парами точек задается формулой

$$d_{ij} = \left[\sum (x_{ik} - x_{jk})^N \right]^{1/N}, \quad k = 1 \dots NV, \quad (1)$$

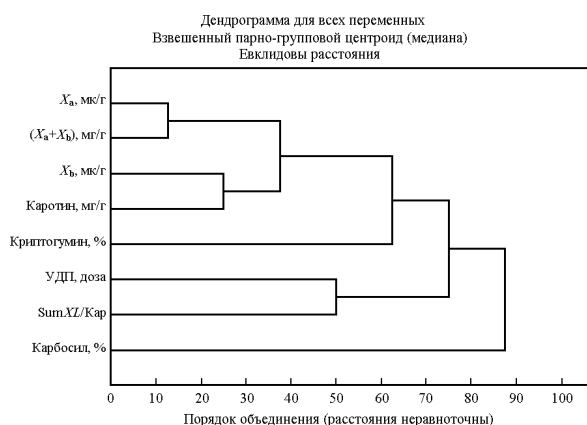


Рис. 2. Кластерный анализ результатов на пшенице с использованием компоста с твердым криптогумином.

где i, j — попарно сравниваемые результаты для k -го опыта (наблюдения), NV — число опытов, N — показатель степени в метрике анализа. При $N = 2$ получаем известное евклидово расстояние.

Другая задача — нормировка, возникающая в связи с различными масштабами и размерностями представления величин (ОМУ, карбосил в единицах — десятках процентов, доза УДП в суспензии — в промилле, концентрация пигментов в десятых долях мг/г), их необходимо нормировать по максимальному значению евклидовых дистанций D_{max} . С этой целью используется отношение расстояний связывания (D_{link}) и D_{link}/D_{max} .

Далее выбираем путь кластеризации точек. Метод взвешенного центроида использует расстояния точек до центра тяжести точек кластера с учетом их дисперсий. На рис. 2 в качестве примера представлен результат кластерного анализа на пшенице с использованием компоста, содержащего твердый криптогумин.

Из дендрограммы следуют наиболее тесные связи между содержанием выходных сигналов — хлорофилла а (X_a) и суммой содержаний хлорофилла а и b ($X_a + X_b$), а также между содержанием хлорофилла b (X_b) и содержанием каротиноидов (K). Такая классификация подтверждает естественные связи между содержаниями пигментов и их роли в фотосинтезе и накоплении биомассы растений.

Дисплейные представления частных зависимостей

Дисплейные представления приведены на основе выводов факторного анализа, который утверждает, что для получения полной картины влияния содержаний компоста достаточно представлений отношения $(X_a + X_b) / K$ как уникальной зависимой

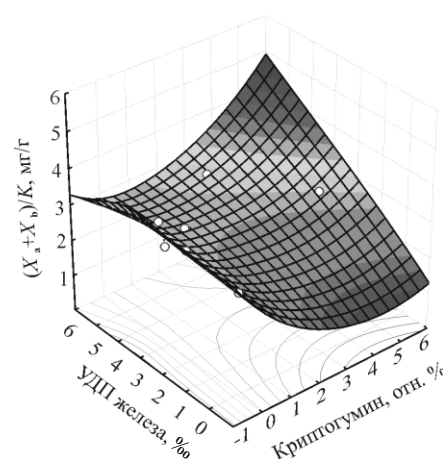


Рис. 3. Аппроксимация влияния твердого криптогумина и УДП железа на отношение хлорофиллов (сумма) к каротиноидам в опытах на пшенице.

переменной и суммы $X_a + X_b$ — как следующей переменной.

На рис. 3 представлена в качестве примера аппроксимация экспериментальных данных 3-D в виде квадратичной поверхности, полученной по методу наименьших квадратов взвешенных расстояний для криптогумина и УДП железа в опытах на пшенице. Для практических выводов не следует брать экстраполяционные области, связанные с максимальными содержаниями криптогумина, карбосила и УДП железа.

Исследуем проекции на плоскости, раскрывающие сущность действия компонентов сложных компостов. Проекция на $Z - Y$ на рис. 3 показывает влияние УДП железа при отсутствии криптогумина. Проекция характеризуется плавной кривой с максимумом УДП железа 3 – 4 промилле. Проекция $Z - X$ показывает влияние криптогумина при отсутствии УДП железа. Наблюдается подавление накопления пигментов в точке с локальным минимумом 4 – 5 % криптогумина. Аналогичные картины мы наблюдаем для остальных связанных пигментов. В принципе, аналогичные зависимости наблюдаются и для трехмерных представлений с влиянием карбосила. Наблюдается депрессивное влияние или отсутствие влияния криптогумина и локальный максимум с содержанием карбосила 20 – 25 %.

На рис. 3 “седло” должно соответствовать реальной картине применения ОМУ в открытом грунте. В противном случае, такие выводы об эффективности применения сложных компостов будут пригодны только для теплиц или гидропонике.

Поверхности УДП железа и карбосила характеризуются наличием вершин, пограничных вершин

и пограничных впадин. Седловины имеют традиционную оптимальную координату: УДП железа — 3–5 %, а по карбосилу 0–5 %. Это свидетельствует о том, что применение агромелиоранта не оказывает действия на биокаталитические процессы, связанные с УДП железа. Такие же выводы следуют из факторного анализа, для которых карбосил не является дискриминирующим фактором.

УДП железа вызывает накопление пигментов даже при потере содержания естественной почвы. В силу коррелированности связей остальных пигментов с X_a получаются аналогичные картины влияния, которые в данной публикации не приводятся.

Рассмотрено поведение самой “сильной” функции отношения “сумма хлорофиллов /каротиноиды” от содержаний УДП железа и карбосила. Поверхность имеет координаты центра седловины 3,4 % УДП железа, 5 % карбосила. Такое содержание биокатализатора и агромелиоранта — оптимально для исследуемых систем.

Выводы

1. Разработана методика экспресс-изучения в лабораторных условиях влияния компостов различного состава и происхождения на урожайность растений. Методика основана на спектрофотометрическом измерении накопления основных растительных пигментов.

2. Разработан хемометрический метод оценки эффективности органоминеральных удобрений, основанный на классификационной гипотезе, включающей кластерный и факторный анализы.

3. Наиболее эффективное содержание наноразмерного железа составляет 0,005 – 0,025 % в пахотном слое почвы. Суммарное содержание вносимого наноразмерного железа вычисляется по массе железа, диспергированного в водной среде.

4. Для продуктов ОМУ в жидкой форме, полученных по технологии неглубокой переработки, норма внесения составляет 20–30 % в пахотном слое почвы; полученных по технологии глубокой переработки, норма внесения составляет 0,5 – 2 %. Последние могут быть внесены при опрыскивании посевов совместно с суспензией наноразмерного железа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Грант № 07-08-00171а и № 07-08-00066а.

Литература

1. Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Биологически активные нанопорошки железа. М.: Наука, 2006, с. 124.
2. Малый практикум по физиологии растений. Под ред. М.В. Гусева, М.: Изд. МГУ, 1982, 283 с.
3. Шараф М.А., Иллман Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. Л.: Химия, 1981, 272 с.

***Староверов Владимир Михайлович** — НИИ технологий медицинской промышленности (НИИ ТМП) (г. Белгород), кандидат химических наук, директор. Специалист в области физико-химического анализа и органического синтеза.*

***Апраксин В.П.** — НИИ технологий медицинской промышленности (НИИ ТМП) (г. Белгород), кандидат биологических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физико-химического анализа и органического синтеза.*

***Чепенко Анатолий Иванович** — НИИ технологий медицинской промышленности (НИИ ТМП) (г. Белгород), научный сотрудник. Специалист в области физико-химического анализа и органического синтеза.*

***Фолманис Гундар Эдуардович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области технологии получения наноразмерных функциональных материалов.*