

УДК 591.1; 66.02.661

Лапінський А.В., Астрелін І.М., Бондарець Ю.А., Богомол Є.В., Натина Ю.І.

(Україна, Київ)

ВИКОРИСТАННЯ БІОТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ У ПЕРЕРОБЦІ НИЗЬКОЯКІСНОЇ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ З ОТРИМАННЯМ МІНЕРАЛЬНО – ОРГАНІЧНИХ ФОСФОРНИХ ДОБРІВ

Вступ

Фосфор – це один з основних елементів живлення рослин і важливий показник родючості ґрунтів. Оптимізація фосфорного живлення сільськогосподарських культур є однією з найбільш актуальних проблем землеробства України. Забезпеченість рослин достатньою кількістю фосфатів залежить від їх запасів у ґрунті, ступеню рухомості та ряду умов, що впливають на споживання фосфатів з ґрунтів та добрив. Проте переважна кількість українських ґрунтів має недостатній вміст неорганічного фосфору [1-5]. Незворотному зменшенню запасів рухомого фосфору сприяють регулярне вилучення його з урожаєм та втрати внаслідок ерозійних процесів. Нестача фосфору компенсується внесенням відповідних мінеральних добрив. Проте виробництво власних фосфорвмісних добрив в Україні переживає скрутні часи через брак високоякісної сировини [6]. Власні ж фосфоритові і апатитові поклади в нашій державі, хоча і є в кожному регіоні, в теперішній час не розробляються [7-9]. Один з чинників такого ставлення до вітчизняних фосфоритів полягає в тому, що через високий вміст супутніх і викривних глинистих і особливо карбонатних домішок такі фосфатні мінерали не піддаються розкладанню сильними кислотами в традиційних екстракційних технологіях [6, 7]. Разом з тим, такі фосфорити можуть безпосередньо вноситися до ґрунтів у формі борошна, до того ж наявність в перших супутніх мінералів сприяє меліорації самих ґрунтів. Проте постійне багаторічне введення добрив, хоча і компенсує винесення мінеральних елементів, все ж призводить до зменшення родючості ґрунтів. Причина полягає в тому, що хімізація не компенсує збіднення ґрунтів на органічні речовини [1-3]. Для підтримання високого рівня родючості ґрунтів і балансу між мінеральними і органічними речовинами значно доцільніше використовувати не мінеральні, а мінерально-органічні або органо-мінеральні добрива [2, 7]. При такому підході як до складу фосфатвмісних добрив, так і до методів їх застосування в промисловому рослинництві більшість недоліків вітчизняних низькоякісних фосфоритів або суттєво нівелюються, або ж навіть, стають перевагою. По-перше, вони у вигляді фосфоритового борошна є самі по собі достатньо ефективним добривом (і водночас меліорантом), особливо на кислих ґрунтах [10]. По-друге, той факт, що вони не підходять для екстракції з них рухомого фосфору сильними мінеральними кислотами (сульфатною, нітратною), не позбавляє доцільності і можливості їх переробки менш сильними кислотами – органічними [2, 7]. Таким чином, в одному технологічному процесі може бути вирішена актуальна задача отримання фосфорних мінеральних добрив, які містять також органічну складову. Безумовно, такі добрива будуть віддавати фосфор до ґрунтового розчину повільніше і в менших кількостях, однак, з іншого боку, цим гарантується поповнення запасу фосфору в ґрунті з пролонгованою живильною дією [11-13].

Мета роботи

Метою роботи є доведення можливості використання відходів біотехнологічних виробництв, які містять слабкі органічні кислоти-продуценти, для мобілізації фосфору з отриманням мінерально-органічних добрив, а також з «вбудовуванням» фосфоритового борошна в біогумус при використанні вермікультури.

Обробка нерозчинних у воді фосфоритових мінералів органічними кислотами-продуцентами, які утворюються внаслідок життєдіяльності мікроорганізмів, відноситься до процесів біовилуговування. Мікроорганізми безпосередньо фосфорит не споживають і не розкладають в процесах метаболізму, отже в цих обставинах об'єктом біовилуговування є вторинна взаємодія між фосфоритом і органічною (або і мінеральною) кислотою, що утворилася внаслідок біологічного бродіння [11-13]. Механізм біовилуговування в даному випадку є хімічним, нейтралізаційно-осаджувальним, теоретичні засади якого розроблені на кафедрі технології неорганічних речовин та

загальної хімічної технології Національного технічного Університету України «Київський політехнічний інститут» [14, 15]. До речі, в умовах ґрунтових розчинів має місце такий самий нейтралізаційно-осаджувальний механізм розчинення фосфатних природних мінералів: спочатку утворюються органічні (або мінеральні) кислоти-продуценти, потім мінерал взаємодіє з цими кислотами, власне в цьому і полягає природна мобілізація фосфору [16, 17].

Органічні кислоти-продуценти можуть бути цільовим або ж побічним продуктом (відходом) біотехнологічних виробництв [18, 19]. Зокрема, органічні відходи бродильних біотехнологічних виробництв містять слабкі органічні кислоти (лимонну, молочну, оцтову) і є перспективним органічним реагентом для кислотного розкриття фосфоритів.

Експериментальна частина

Для вивчення можливості біовилуговування фосфоритів була використана спиртова барда - відход виробництва етанолу бродильним методом. В лабораторних умовах піддавали фосфоритово-глауконітовий мінерал (Амбросієвське родовище) взаємодії зі спиртовою бардою, і для порівняння, - з молочною кислотою з концентрацією 0,05 моль/дм³. Експерименти проводилися при кімнатній температурі за визрівальною (суперфосфатною) технологією. Розрахунки кількості фосфору, достатнього для створення початкової дози, необхідної для живлення рослин, показують, що для розкладання мінералу прийнятним є значення рН = 3,5. В технологічному середовищі це відповідає концентрації вказаних органічних кислот 0,001-0,01 моль/дм³ [14, 20]. Природне значення рН для спиртової барди складало 2,6, отже кислотний резерв для вивчення біовилуговування був достатнім.

Суміш фосфориту із спиртовою бардою або із розчином молочної кислоти піддавали протягом 6 годин струшуванню на апараті. Потім в отриманій масі визначалося значення рН і концентрація водорозчинної форми Р₂О₅. Результати вимірювань довели, що вже через 60-90 хвилин реакційні маси й в випадку зі спиртовою бардою, й в випадку з молочною кислотою містять кількість водорозчинної форми Р₂О₅ в 3-6 разів більшу, аніж необхідна рослинам. Водночас витяжка з отриманої реакційної маси була рН-нейтральною. Останнє має суттєве значення, бо доводить той факт, що отримане мінерально-органічне добриво є достатньо «дружнім» щодо ґрунтів і не змінюватиме ґрунтові кислотно-основні і буферні властивості щонайменше в момент внесення.

Мікроскопічні спостереження продемонстрували, що гранулометричний склад отриманих зразків після біовилуговування змінюється: з мінералу зникають карбонатні породи, а фосфорвмісні утворення набувають приблизно однакових розмірів та форми. Це вказує на те, що в процесах біовилуговування розчиняються маже усі побічні компоненти фосфатної сировини.

Отже, технології біовилуговування можна вважати найбільш перспективними щодо переробки вітчизняної фосфоритної сировини, а мінерально-органічні добрива, отримані в результаті таких технологій, очікуються як найменш шкідливі по відношенню до ґрунтів і бажаними до застосування з агрохімічної та екологічної точки зору.

Однак і споживчі властивості таких мінерально-органічних добрив можна вдосконалити. Незважаючи на те, що вони створюють на ґрунти значно менше хімічне навантаження, органічна частина в наведених добрив є такою, що недостатньо доступна для рослин. Тому мінерально-органічні добрива, отримані в результаті біовилуговування фосфору, в умовах ґрунтів будуть віддавати рослинам поживні речовини за різними механізмами. Мінеральний мобілізований фосфор може жити рослини безпосередньо після внесення, а органічна частина має за певний час перетворитися у гумусові речовини і лише потім почати жити рослини. Удосконалити мінерально-органічні добрива (синхронізувати живлення рослин як мінеральною, так і органічною складовою) можна шляхом їх попередньої гуміфікації. Для цього традиційно використовують процеси вермікомпостування органічних речовин або відходів. В результаті утворюється біогумус – продукт життєдіяльності вермікультури *Eisenia fetida* (каліфорнійських дощових хробаків) [21, 22].

Привабливим є отримання мінерально-органічних або органо-мінеральних добрив шляхом введення фосфоритового борошна в середовище, в якому діє вермікультура. Очікуваним результатом такого підходу має бути біогумус, який містить розподілений в ньому фосфорит. Однак нам не зустрічалися впевнені наукові дані щодо 2-х питань:

- як фосфоритові добавки впливають на самих дощових хробаків?
- чи відбувається хоча б часткова мобілізація Р₂О₅ в травному тракту дощових хробаків?

Перше питання є вельми важливим. Внесення фосфоритів до ґрунту обумовлює не тільки постачання поживного фосфору, але й може призводити до накопичення в орному шарі фторидів і

важких металів [6, 7, 10]. Ці полютанти потенційно здатні пригнічувати життєдіяльність живих організмів [2, 3, 20].

Отже було поставлено серію експериментів, які б могли відповісти на поставлені запитання. До штучної універсальної ґрунтової суміші (дернова земля, торф верховий та низовий, кора соснова, вермікулит, пісок, листова земля, ТУ-У-10-3-30507601-003-2003), була підселена колонія дощових хробаків *Eisenia fetida* з 25 осіб, з середньою довжина осіб 5 см. Температура досліду в клімат-камері підтримувалася на рівні 294 К. Після адаптації хробаків (протягом 7 діб) в ґрунт було розподілене фосфоритово-глауконітове борошно (Амбросієвське родовище) середньою масовою часткою загального P_2O_5 5,46%. До контрольного зразка ґрунту із колонією дощових хробаків фосфоритове борошно не додавалося. Харчування колонії було забезпечено відвареним картопляним лушпинням із залишками картоплі.

Спостереження за життєдіяльністю обох колоній і мікроскопічні спостереження показали, що вже через 14 діб фосфоритове борошно було повністю і рівномірно розподілено в ґрунтовій масі. Цей факт свідчить про те, що, по-перше, фосфоритово-глауконітове борошно проходило через травний тракт дощових хробаків; по-друге, використання вермікультури є належним і енергозощаджуючим біотехнологічним прийомом, який дозволяє рівномірно розподіляти різні за властивостями компоненти у мінерально-органічних або органо-мінеральних добривних сумішах. Фактично, часточки фосфоритового борошна (або іншого мінералу) під час травних процесів дощових хробаків рівномірно „вбудовуються” в продукційну масу біогумусу, причому хімічний склад за поживними елементами в результаті стає однаковим, без градієнтів концентрацій. Крім того, ґрунт, до якого додали фосфоритово-глауконітове борошно, став більш в'язким і однорідним на дотик. Це можна пояснити тим, що глинистий мінерал глауконіт також рівномірно розподілився у ґрунтовій суміші, покращивши її структуру. В контрольному досліді подібної зміни структури ґрунту не спостерігалося. Отже, потенційно, вермікультура є засобом не лише утворення біогумусу, але й меліорації ґрунтів.

Інші дані щодо життєдіяльності колонії у порівнянні з контролем (без внесення мінералу) наведені у таблиці.

Таблиця

Результати спостереження за колонією *Eisenia fetida*.

Об'єкт спостереження	Вихідний стан об'єкту, по 25 особей			Стан об'єкту після 21 доби, залишилося по 24 особі		
	Середня довжина хробака, см	Кількість коконів у полі зору	Кількість ювенільних осіб	Середня довжина хробака, см	Кількість коконів у полі зору	Кількість ювенільних осіб
Ґрунтосуміш із колонією <i>Eisenia fetida</i> з додаванням фосфоритово-глауконітового борошна	5,0	0	0	5,6	6	1
Контроль (ґрунтосуміш із колонією <i>Eisenia fetida</i> без додавання фосфоритово-глауконітового борошна)	5,2	0	0	6,3	7	1

Висновки

З результатів проведеного дослідження можна зробити висновки, що додавання до середовища, в якому за допомогою вермікультури виробляють біогумус, фосфоритового борошна не впливає негативним чином як на самих дощових хробаків *Eisenia fetida*, так і на їх репродуктивну здатність.

Дані експериментів по біовилуговуванню фосфоритових мінералів кислими продуцентами біотехнологічних виробництв дають підставу вважати, що поєднання біовилуговування з подальшими процесами із застосуванням вермікультури дають можливість отримувати з низькоякісних фосфоритових мінералів якісне фосфоровмісне мінерально-органічне добриво, або фосфоровмісний біогумус с пролонгованим фосфатним живленням рослин.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Панас Р.М. Ґрунтознавство. – Львів: Новий Світ-2000, - 2006. – 372 с.
2. Охорона ґрунтів/ М.К. Шикула, О.Ф. Ігнатенко, Л.Р. Петренко, М.В. Капштик. – К.: Т-во „Знання”, КОО, 2001. – 398 с.
3. Канівець В.І. Життя ґрунту. – К.: Аграрна наука, 2001, 132 с.
4. Система застосування добрив/ А.П. Лісовал, В.П. Макаренко, С.М. Кравченко. – К.: Вища школа, 2002. – 317 с.
5. Біологічне рослинництво./ О.І. Зінченко, О.С. Алексєєва, П.М. Приходько та ін.; За ред. О.І. Зінченка – К.: Вища школа, 1996. – 239 с.
6. Виробництво фосфоровмісних мінеральних добрив підприємствами України та їх використання у сільському господарстві: Монографія/ В.Г. Заречений, Є.О. Карпович, І.П. Воробйова та ін.; За ред. В.Г. Зареченого. – Суми: ВТД „Університетська книга”, 2004. – 189 с.
7. Сучасний стан фосфатно-тукової промисловості України./ С.В. Вакал, І.М. Астрелін, М.О. Трофіменко та ін. - Суми: Собор, 2005.- 80 с.
8. В.А. Вешницький. Ресурси українських родовищ фосфоритів в аспекті сталого розвитку в агроєкосистемах (аналітичний огляд) // Тези доп. міжнар. науково-практ. конф. «Фосфор і калій у землеробстві. Проліми мікробіологічної мобілізації». – Чернігів-Харків: 2004. – С. 10-20.
9. Сеньковський Ю.Н., Глушко В.В., Сеньковський А.Ю. Фосфорити Запада України. – К.: Наукова думка, 1989. – 132 с.
10. Дмитревський Б.А., Юрьєва В.И. Получение фосфорсодержащих и калийных удобрений. – СПб.: Химия, 1993. – 288 с.
11. Черненко В.Ю., Астрелін І.М., Лапинський А.В. Современные тенденции переработки фосфоритовых минералов методами биовыщелачивания// Тез. доп. IV Української науково-техн. конференції з технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин» – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008.– С. 147-148.
12. Екологічески безопасная технология биовыщелачивания фосфоритов/ В.Ю. Черненко, И.М. Астрелін, Т.А. Донцова, А.В. Лапинський // Тез. докл. междунар. научно-техн. конференції. «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» – Минск: 2008. – ч. 1. – С. 137-138.
13. Нехорошева Н.А., Бондарець Ю.А. Фосфорні мінерально-органічні добрива на основі відходів органічних виробництв // Тези доп. II Міжнар. конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – К.: НТУУ «КПІ», 2009. – С. 202.
14. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин /І.М. Астрелін, А.К. Запольський, В.І. Супрунчук та ін.; За ред. А.К. Запольського. – К.: Вища школа, 1992. – 39 с.
15. Астрелін І.М. Физико-химические основы и технология переработки фосфатного сырья с использованием фторсодержащих соединений. Докт. диссертация. . – Киев.: КПИ, 1989. – 694 с.
16. Мікроорганізми і альтернативне землеробство/ В.П. Патики, І.А. Тихонович, І.Д. Філіп'єв та ін.; За ред. В.П. Патики. – К.: Урожай, 1993. – 176 с.
17. Мікробні препарати у землеробстві. Теорія і практика: Монографія./ В.В. Волкогон, О.В. Надкернична, Т.М. Ковалєвська та ін.; За ред. В.В. Волкогона. – К.: Аграрна наука, 2006.- 312 с.
18. Волова Т.Г. Биотехнология. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. – 252 с.
19. Елинов Н.П. Основы биотехнологии. - СПб.: Наука, 1996. – 600 с.
20. Юрин В.М. Основы ксенобиологии. – Минск: Новое знание, 2002. – 267 с.
21. Шалапенюк Е.С., Буга С.В. Практикум по биологии беспозвоночных.. Минск: Новое знание, 2002. - - 272 с.
22. Попов В.В. Дошові черви (Oligochaeta, Lumbricidae) лівобережної України: фауна, таксономія, екологія). – Автореферат канд. дис. К.: НАНУ, 2008. – 25 с.