

УДК 547.913

Синтез и свойства биокomпозитных удобрений на основе мочевины и коры березы

С.А. Кузнецова^{*а,б}, Б.Н. Кузнецов^{а,б},

Е.С. Скурыдина^а, Н.Г. Максимов^а,

Г.С. Калачева^в, О.А. Ульянова^г, Г.П. Скворцова^а

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 24*

^б *Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

^в *Институт биофизики СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 50*

^г *Красноярский государственный аграрный университет,
Россия 660049, Красноярск, пр. Мира, 90*

Received 29.07.2013, received in revised form 08.09.2013, accepted 15.11.2013

Методами химического и рентгеноспектрального анализа, РЭМ, ЭПР, а также сорбционными изучен состав и строение биокomпозитных удобрений пролонгированного действия, полученных нанесением мочевины на пористые подложки из коры и луба березы. Установлено, что мочевина достаточно однородно распределена в изученных подложках, причем зарегистрировано наличие парамагнитных фенокси-радикалов, ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} , ферромагнитных наночастиц Fe_3O_4 . Эти парамагнитные центры могут принимать участие в адсорбции мочевины на пористых подложках. Кинетические исследования показали, что скорость сорбции мочевины пористыми подложками из водного раствора значительно превышает скорость ее десорбции из биокomпозитного удобрения в раствор.

Установлено, что наиболее выраженное положительное влияние на рост кресс-салата проявляет биокomпозитное удобрение на основе коры березы. Все изученные биокomпозитные удобрения обладают пролонгированным ростостимулирующим действием.

Ключевые слова: биокomпозитные удобрения, состав, пористые подложки, кора и луб березы, мочевина, ростостимулирующие свойства, кресс-салат.

Древесина березы широко используется в качестве основного сырья во многих отраслях деревообрабатывающей промышленности. Многотоннажным отходом ее переработки явля-

ется кора, значительная часть которой в основном вывозится в отвалы или сжигается. Березовая кора имеет две четко различимые части – внешнюю (береста) и внутреннюю (луб), которые значительно отличаются по химическому составу, причем доля бересты составляет 16-20 % от массы коры. Кора березы содержит разнообразные экстрактивные вещества. В экстрактах внешней коры преобладают пентациклические тритерпеноиды, основным из которых является бетулин, обуславливающий ее белый цвет [1-8]. Внутренний слой березовой коры содержит значительно больше веществ фенольной природы, чем береста, а содержание смолистых веществ в лубе в несколько раз меньше, чем в бересте [9]. Благодаря пористой структуре коры березы разработаны способы получения эффективных энтеросорбентов [10, 11].

Древесная кора применяется и в сельском хозяйстве. Обычной практикой является внесение в почву минеральных удобрений, что приводит к дополнительным потерям гумуса из-за повышения активности почвенной микрофлоры [12]. Положительный баланс органического вещества в почве дает комплексное применение минеральных и органических либо органо-минеральных удобрений. Для улучшения почвы привлекательно использование в виде органических удобрений нативных или модифицированных древесных отходов. В частности, лигнин при внесении в почву частично превращается в гуминовые кислоты, поэтому внесение лигно-целлюлозных компонентов в почву позволяет вернуть ей утраченные в севообороте запасы гумуса, не нарушив сложившейся агроэкосистемы [13]. Основными положительными свойствами гидролизного лигнина и опилок, определяющими их ценность в качестве органического удобрения, является высокое содержание углерода и гумусообразующий потенциал, благоприятные физико-химические свойства, высокая сорбционная способность. По своим агрохимическим свойствам лигнин приближается к верховому торфу, но, в отличие от последнего, в нем содержатся остаточные сахара (10–12 %) и ростовые вещества [14]. Кроме того, применение лигнина уменьшает коркообразование на почве, повышает среднесуточную сумму эффективных температур. За вегетационный период на севере эта прибавка составляет 15–20 %, поэтому урожай сельскохозяйственных культур созревает на 6–8 дней раньше, чем без добавки гидролизного лигнина [15].

Вследствие сокращения гидролизных производств сырьевая база для получения удобрений на основе гидролизного лигнина уменьшается.

Перспективное направление в утилизации отходов коры березы – получение биокomпозитных удобрений пролонгированного действия. Возможным способом их приготовления является пропитка коры (или луба) березы водными растворами азот-, фосфор-, калийсодержащих минеральных солей. После сушки биокomпозитного удобрения мелкие частицы минеральных солей могут локализоваться в порах и на поверхности органической подложки. Можно ожидать, что вследствие затрудненной диффузии минеральных солей из пор подложки в почву биокomпозитные удобрения будут обладать пролонгированным действием. Дозированное выделение минерального удобрения позволит исключить их передозировку в почве и повысить продолжительность действия по сравнению с традиционными способами внесения удобрений. Со временем подложка из коры частично превращается в гуминовые вещества под действием почвенной микрофлоры, что выступает дополнительным фактором повышения урожайности сельскохозяйственных культур.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению новых биокomпозитных азотсодержащих удобрений на основе коры березы.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали кору березы повислой (*Betula pendula* Roth.), заготовленной в окрестностях Красноярска. Кору и отделенный от нее луб сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, измельчали на дезинтеграторе марки “Nossen” (Германия) и отсеивали фракцию 0,25–1 мм.

С целью извлечения экстрактивных веществ и раскрытия пористой структуры коры и луба березы их обрабатывали раствором 1,5 % NaOH по методике, описанной в работе [10].

Для получения биокomпозитного удобрения (БУ) в качестве минеральной добавки к пористым подложкам (ПП) была выбрана мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, содержащая 46 % азота. В почве под влиянием уробактерий, выделяющих фермент уреазу, мочевины за 2–3 дня разлагается с образованием углекислого газа и аммиака, аммиак используется почвенными бактериями для биосинтеза белка.

Для приготовления биокomпозитного удобрения, содержащего 1 % азота, 25 г пористой подложки из коры или луба пропитывали раствором мочевины требуемой концентрации, рассчитанной по влагоемкости пористой подложки. Получаемые образцы помещали в закрытую посуду и выдерживали в течение суток при комнатной температуре с целью достижения равномерного распределения мочевины в пористой подложке.

Влагоемкость образцов определяли по ГОСТ 24160-80, сорбционную активность образцов по йоду (A_{I_2}) и метиленовому синему [16].

Качественный состав экстрактивных веществ коры и луба определяли хромато-масс-спектрометрическим методом с использованием хроматографа Agilent 7890A. Идентификация веществ проводилась в автоматическом режиме методом сравнения экспериментальных масс-спектров с эталонными из базы данных NIST98. Полуколичественный анализ проводили путем вычисления площадей соответствующих пиков на хроматограмме, построенной по полному ионному току.

Спектры ЭПР регистрировали при помощи спектрометра Bruker ELEXSYS E-580 при комнатной и при низкой (85–90 К) температурах с вариацией разверток магнитного поля, величин его модуляции и мощности СВЧ.

Общее количество лигнина в образцах определяли по сернокислому способу в модификации Комарова, а содержание целлюлозы – по методу Кюршнера [17].

Для изучения кинетики сорбции мочевины пористыми подложками из луба и коры березы навеску (5 г) ПП из коры (или из луба) заливали 100 мл раствора мочевины с концентрацией азота 0,270 мг/мл. Эксперимент проводили при постоянном перемешивании, отбирая по 2 мл раствора через промежутки времени. Динамику процесса сорбции изучали по остаточной концентрации мочевины в растворе. Концентрацию азота в пробах определяли по методу Кьельдаля (ГОСТ 26889-86), основанному на разложении анализируемой пробы кипячением с концентрированной серной кислотой.

Процесс десорбции мочевины из биокomпозитного удобрения в водный раствор изучали путем периодического отбора проб при постоянном перемешивании. Количество азота в рас-

творе определяли по методу Кьельдаля и пересчитывали на мочевины. Окончание процесса десорбции фиксировали по выходу кинетической кривой десорбции на плато.

Было проведено шесть серий вегетационных опытов по изучению влияния удобрений из коры и луба березы на проращивание и дальнейший рост семян кресс-салата. 1-я серия – почва без добавок (контроль), 2-я серия – 500 г почвы + 0,54 г мочевины (количество соответствует содержанию мочевины в биокомпозитном удобрении); 3-я серия – 500 г почвы + 25 г подложки из коры березы, 4-я серия – 500 г почвы + 25 г подложки из луба березовой коры, 5-я серия – 500 г почвы + 25 г биокомпозитного удобрения на основе коры березы, 6-я серия – 500 г почвы + 25 г биокомпозитного удобрения на основе луба березовой коры. В каждой параллели в почву сеяли одинаковое количество семян кресс-салата, выращивание проводили в течение трех недель при равномерном поливе и освещении. Результаты оценивали по всхожести семян в каждой серии, длине ростков, а также по зеленой массе растений. Проведена статистическая обработка полученных результатов.

Результаты и обсуждение

Изучение состава исследуемых образцов

Проведенный анализ показал, что кора березы содержит значительное количество лигнина: (в коре березы 59,6 % мас., в лубе 42,5 % мас.) и целлюлозы (в коре 15,8 % мас., в лубе 21,6 % мас.). Соотношение содержания луба к бересте в исследуемых образцах коры березы составляет 55 : 45.

Состав этанольных экстрактов бересты и луба березы изучен методом хромато-масс-спектрометрии [7].

В экстрактах бересты березы обнаружено более 50 % отн. бетулина и более 30 % отн. лупеола. В этанольном экстракте луба березы обнаружены спирты и кислоты фенольной природы, 83 % и 11 % отн. соответственно, в гексановом экстракте – 64 % отн. лупеола. Также установлено, что березовая кора содержит β -ситостерол и фитостерин, которые, согласно литературным данным, обладают ростостимулирующей активностью [7, 8, 18].

После щелочной обработки коры либо луба происходит удаление фенольных и полифенольных веществ, оказывающих негативное влияние на рост растений. Пористая подложка из коры березы имеет более светлый коричневый цвет, чем подложка из луба, за счет наличия в составе бересты бетулина.

На рис. 1 представлены микрофотографии луба и коры березы, а также пористых подложек на их основе.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, после обработки исходных образцов коры и луба березы водным раствором щелочи происходит развитие их пористой структуры и их поверхность становится более однородной. Пористая подложка из обработанной щелочью коры березы имеет более развитую поверхность, чем подложка из луба березы.

Для полуколичественной оценки содержания азота в образцах приведен рентгено-спектральный микроанализ с помощью рентгеноспектрального анализатора Quantax50. Полученные данные по распределению азота в образцах представлены на рис. 2 и в табл. 1.

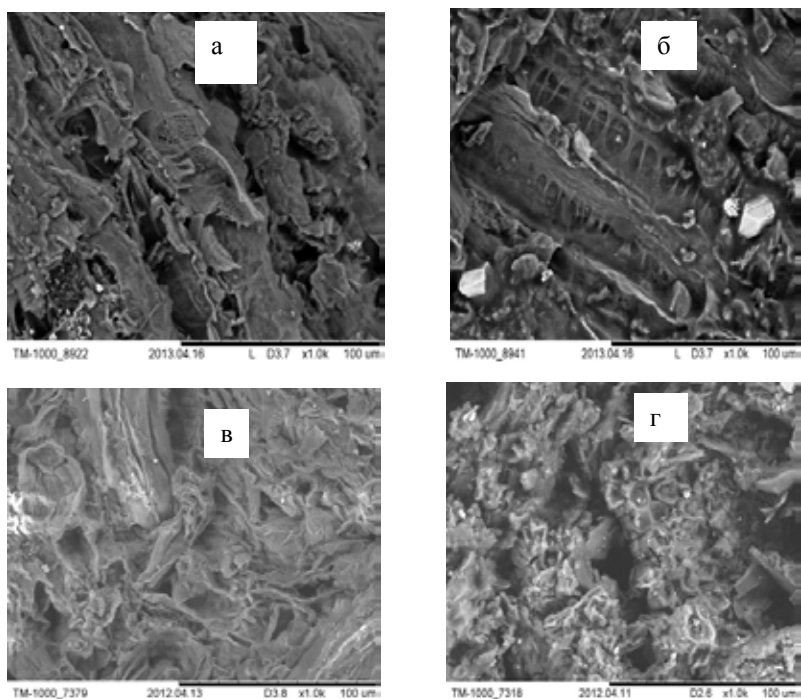


Рис. 1. РЭМ изображения образцов луба (а), коры (б) березы и пористых подложек, полученных обработкой щелочью луба (в) и коры (г) березы

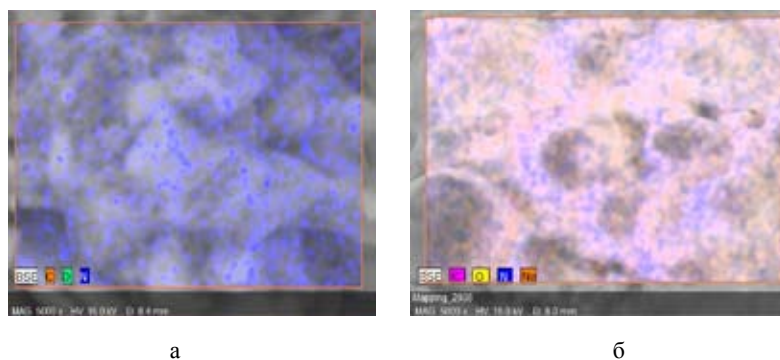


Рис. 2. Распределение азота на поверхности биокомпозитных удобрений из коры (а) и луба (б) березы

Таблица 1. Данные полуколичественной оценки состава поверхности пористых подложек и удобрений методом рентгеноспектрального микроанализа

Образец	Содержание, % (ат.)				
	C	O	N	Na	Ca
Подложка из коры березы	67±6	30±4	2±1	0,21	0,33
Удобрение из коры березы	60±5	32±4	6±1	1,3±0,2	0,3±0,1
Подложка из луба березы	58±5	39±5	3±1	-	-
Удобрение из луба березы	53±5	40±4	7±1	-	-

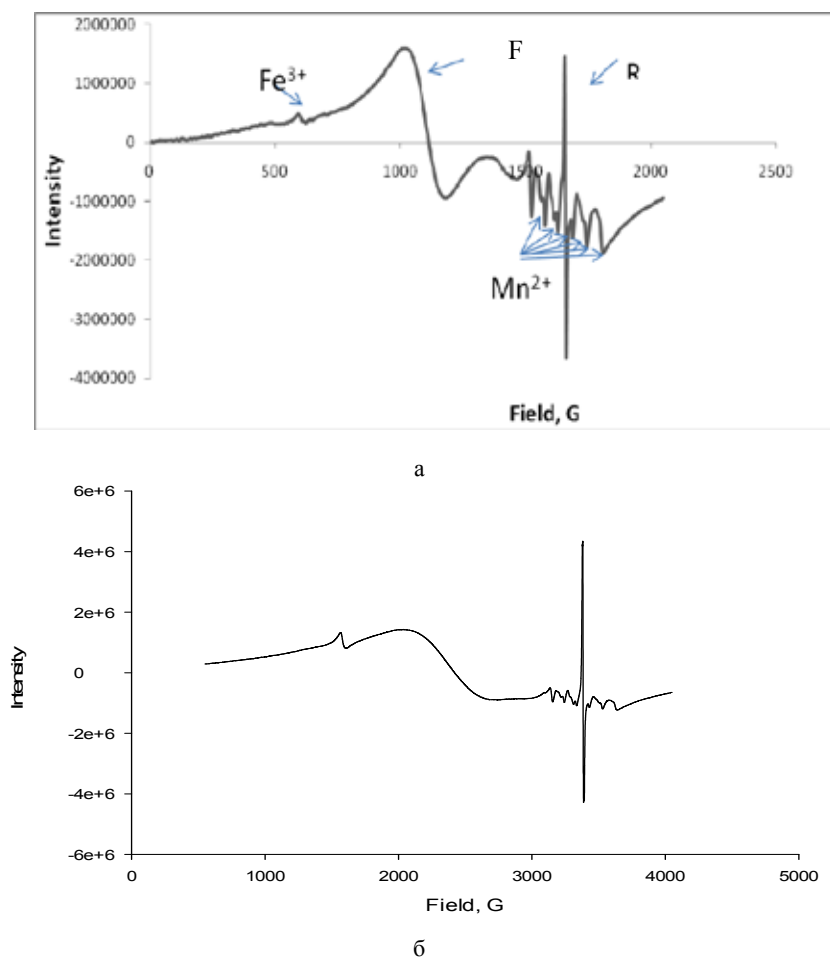


Рис. 3. Спектры ЭПР (а) луба березы и (б) коры березы

Содержание азота в биокomпозитных удобрениях из луба и коры березы в 2–3 раза выше, чем в соответствующих пористых подложках.

В спектрах ЭПР коры и луба березы (рис. 3 а,б) присутствуют узкие переходы от органических радикалов (R), сигналы, соответствующие катионам Mn^{2+} и Fe^{3+} , и дополнительно наблюдаются широкие линии с различными значениями эффективного g-фактора, обусловленные ферромагнитными частицами. Катионы Mn^{2+} и Fe^{3+} распределены в системе однородно и находятся в различном координационном окружении.

Известно, что растения накапливают марганец из почвы, так как он необходим им для осуществления процесса фотосинтеза [19], именно поэтому содержание марганца в лубе березы, выполняющего транспортную и накопительную функции, значительно больше, чем в коре. Следует отметить, что уширенные линии от ферромагнитных частиц в ЭПР спектрах образцов по своим характеристикам соответствуют известным из литературных данных [20] синтезированным наночастицам магнетита (Fe_3O_4), обладающим высокой химической активностью. Из спектров видно, что содержание ферромагнитных наночастиц в коре березы больше, чем в лубе. А после обработки коры и луба березы водным раствором щелочи или мочевиной их интенсивности в

спектрах ЭПР уменьшаются, что свидетельствует о химической активности этих частиц. Радикалы в спектре ЭПР дают симметричный сигнал с формой линии, более близкой к Лоренцовой.

В табл. 2 и 3 приведены характеристики линии от радикалов в спектрах ЭПР в образцах коры и луба березы, пористых подложек и биокomпозитных удобрений на их основе.

Ширина линии определяется неразрешенной сверхтонкой структурой и соответствует ширинам аналогичных радикалов феноксильной природы, наблюдаемых в других биологических системах. Значение g-фактора определяется двумя факторами: числом феноксильных групп в локальной области неспаренного электрона и степенью ароматичности радикалсодержащих соединений. Следовательно, измеряя значения g-фактора, можно качественно характеризовать степень ароматичности и окисленности органической системы.

Из табл. 2 и 3 видно, что у пористых подложек коры березы после ее обработки водным раствором щелочи и мочевиной наблюдается рост интенсивности линии радикалов за счет образования дополнительного числа менее ароматичных (соответственно, и менее стабильных) феноксильных радикалов, повышение g-фактора, свидетельствующее об уменьшении ароматичности системы в целом.

После обработки луба березы мочевиной уменьшается интенсивность сигнала радикала почти в шесть раз (Трегис. 296 К). Это свидетельствует о высокой химической активности радикалсодержащих соединений по отношению к мочеvine. Для коры после обработок характе-

Таблица 2. Характеристики линии радикалов в спектрах ЭПР образцов коры и луба березы, пористых подложек и биокomпозитных удобрений на их основе (Трегис. $\approx 296\text{K}$)

Образец	Интенсивность	Ширина, Гс	g-фактор
Луб	243	6,3	2,0037
Подложка из луба	207	7,0	2,0036
Удобрение из луба	42,5	5,8	2,0035
Кора	167	6,0	2,0035
Подложка из коры	410	6,4	2,0036
Удобрение из коры	476	6,7	2,0038

Таблица 3. Характеристики линии радикалов в спектрах ЭПР образцов коры и луба березы, пористых подложек и биокomпозитных удобрений на их основе (Трегис. $\approx 88\text{K}$)

Образец	Интенсивность	Ширина, Гс	g-фактор
Луб	502	7,2	2,0037
Подложка из луба	547	8,0	2,0039
Удобрение из луба	277	7,2	2,0037
Кора	352	7,2	2,0034
Подложка из коры	880	7,6	2,00395
Удобрение из коры	777	7,7	2,0040

Таблица 4. Интенсивность линий Fe^{3+} и Mn^{2+} в спектрах ЭПР для образцов на основе коры и луба березы

Образец	Интенсивность (отн. ед.)		
	Fe^{3+}	Mn^{2+} (T = 298 K)	Mn^{2+} (T = 88 K)
Луб	14,9	6,2	29,8
Подложка из луба	16,6	2,7	17,2
Удобрение из луба	27	1,8	41,3
Кора	-	-	9,0
Подложка из коры	51,6	2,2	13,1
Удобрение из коры	86	2,1	15,7

рен рост интенсивности сигналов радикалов и увеличение значений их g-факторов, что указывает на активацию окислительных процессов. Активацию окислительных процессов можно связать с более высокой концентрацией ферромагнитных наночастиц в исходных образцах.

В табл. 4 приведены данные по интенсивности линий от катионов Fe^{3+} и Mn^{2+} в спектрах ЭПР для образцов коры и луба березы, пористых подложек и биокомпозитных удобрений на их основе соответственно.

После обработки коры и луба березы водным раствором щелочи и последующей обработки мочевиной ферромагнитные частицы (Fe_2O_3) разрушаются, о чем свидетельствует снижение их интенсивности в спектрах ЭПР. При этом часть ионов Fe^{3+} после разрушения частиц переходит в подвижную гомогенную часть, способствуя возрастанию сигнала ЭПР от катионов Fe^{3+} .

Интенсивность линии марганца увеличивается при обработках коры и луба березы водным раствором щелочи и мочевиной, поскольку ионы Mn^{2+} , так же как ионы Fe^{3+} , переходят в более гомогенное состояние. Уменьшение ширины линий от Mn^{2+} в сигналах ЭПР можно связать с их более симметричным координационным окружением. Спад сигнала ЭПР от Mn^{2+} в образце пористой подложки из луба можно объяснить образованием низкосимметричных состояний катионов марганца за счет комплексообразования с появляющимися при обработках активными координационными группами. Значительное увеличение интенсивности линий Mn^{2+} при изменении температуры регистрации спектров ЭПР от комнатной до 88 К можно связать с наличием внутренней подвижности в полученных образцах и, соответственно, с лабильностью координационных состояний катионов марганца при комнатной температуре относительно внешнего магнитного поля.

Изучение сорбции и десорбции мочевины пористыми подложками из коры и луба березы

Проведены кинетические исследования процессов сорбции и десорбции мочевины пористыми подложками из коры и луба березы в среде воды, из которых видно, что максимальное количество мочевины, которое может сорбировать 1 г подложки, соответствует примерно 230 мг (рис. 4).

При этом скорость сорбции мочевины подложкой из луба заметно выше, чем подложкой из коры березы. Основное количество мочевины (80 %) сорбируется на подложке из луба в течение 4 мин, а на подложке из коры – в течение 10 мин.

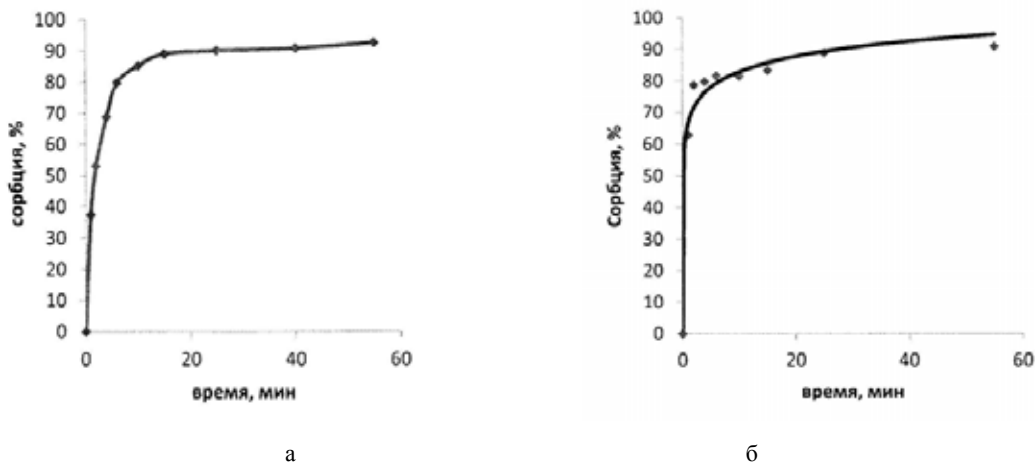


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции мочевины подложками из коры (а) и луба (б) березы

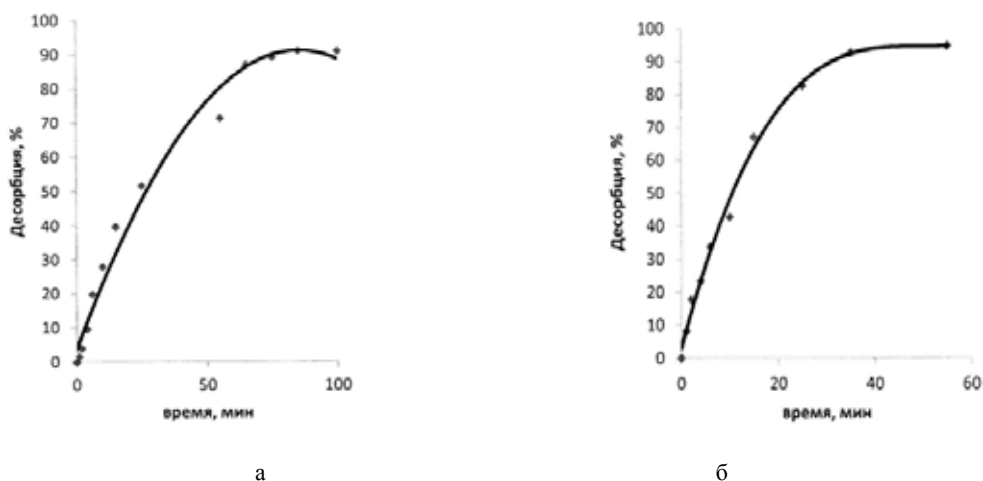


Рис. 5. Кинетическая кривая десорбции мочевины из удобрения на основе коры (а) и луба (б)

Скорость десорбции мочевины из пористых подложек гораздо меньше, чем адсорбции (рис. 5 а,б).

Из биокomпозитного удобрения на основе коры березы основная часть мочевины (89 %) десорбируется в течение 70 мин. Максимальное количество мочевины, десорбируемое водой из 1 г этого биокomпозитного удобрения, составляет 213 мг.

Десорбция мочевины из биокomпозитного удобрения на основе луба березы проходит быстрее, чем из удобрения на основе коры. Уже через 30 мин десорбируется 90 % от содержащейся в образце мочевины. Максимальное количество мочевины, десорбируемой водой из 1 г биокomпозитного удобрения из луба березы, составляет 217 мг.

Согласно полученным данным после обработки образцов щелочью их сорбционная активность по метиленовому синему увеличилась более чем в 2 раза, что свидетельствует об увеличении их пористости, однако сорбционная емкость по йоду практически не изменилась.

Изучение ростостимулирующего действия биокомпозитных удобрений

В качестве тест-объекта для оценки влияния удобрений из коры и луба березы на рост растений использовался кресс-салат (*Lepidium sativum*), характеризующийся быстрым ростом, хорошей всхожестью, а также большой чувствительностью к воздействующим факторам. Результаты оценивали по всхожести семян в каждой серии, длине растений и их сухой фитомассе. Все измерения сравнивали относительно контроля. Результаты исследований представлены на рис. 6 и в табл. 5.

Наиболее заметное влияние на рост кресс-салата оказывает биокомпозитное удобрение из коры березы. При добавлении этого удобрения в почву наблюдается 100 %-ная всхожесть семян, увеличение средней длины растений на 24 % и увеличение сухой фитомассы на 89 % относительно контроля. В серии опытов с добавлением в почву мочевины наблюдается ингибирование роста кресс-салата из-за превышенной концентрации азота, а в сериях с добавлением биокомпозитных удобрений – улучшение показателей роста. Для оценки пролонгированного



Рис. 6. Растения кресс-салата на 22-й день после посева семян: 1) почва (без удобрений) – контроль; 2) почва + мочевина; 3) почва + удобрение на основе луба; 4) почва + подложка из луба; 5) почва + удобрение на основе коры березы; 6) почва + подложка из коры березы

Таблица 5. Влияние ПП и БУ на основе коры и луба березы на рост кресс-салата

Серия вегетационного опыта	Всхожесть на 5-й день, %	Средняя длина растений, см	Увеличение длины растений относительно контроля, %	Сухая фитомасса растений, г/сосуд	Увеличение сухой фитомассы растений относительно контроля, %
Контроль	73	6,6	0	0,09	0
Мочевина	82	4,9	-26	0,08	-11
Подложка из коры	91	8,0	21	0,16	78
Удобрение из коры	100	8,2	24	0,17	89
Подложка из луба	87	7,0	6	0,08	-11
Удобрение из луба	87	7,1	8	0,13	44

Таблица 6. Влияние азотсодержащих удобрений и подложек из коры и луба березы на рост кресс-салата при повторной посадке в ту же почву

Серия вегетационного опыта	Всхожесть на 5-й день, %	Средняя длина растений, см	Увеличение длины растений относительно контроля, %	Сухая фитомасса растений, г/сосуд	Увеличение сухой фитомассы растений относительно контроля, %
Контроль	78	6,2	0	0,08	0
Мочевина	70	6,1	-2	0,10	25
Подложка из коры	87	7,9	27	0,15	88
Удобрение из коры	98	7,9	27	0,16	100
Подложка из луба	89	7,0	13	0,12	50
Удобрение из луба	87	8,0	29	0,15	88

действия удобрений в той же почве была проведена повторная посадка кресс-салата. Результаты повторных вегетационных опытов представлены в табл. 6.

Проведенные исследования показали, что при повторном посеве семян кресс-салата в почве с биокomпозитными удобрениями из коры и луба березы по всем параметрам (всхожесть, увеличение средней длины растений и сухой фитомассы) были получены лучшие результаты по сравнению с контролем. Таким образом, изученные биокomпозитные удобрения обладают пролонгированным действием.

Заключение

Изучены физико-химические свойства биокomпозитных удобрений, полученных нанесением мочевины на пористые подложки из коры и луба березы.

Установлено, что после обработки коры и луба березы водным раствором щелочи увеличивается их пористость и сорбционная активность по метиленовому синему. Максимальное количество мочевины, адсорбируемое 1 г пористых подложек из коры и луба березы, варьируется в пределах 230 мг, а максимальное количество мочевины, десорбируемое водой из 1 г удобрения, находится в пределах 215 мг.

В спектрах ЭПР коры и луба березы обнаружены линии от органических радикалов, катионов Mn^{2+} и Fe^{3+} , дополнительно присутствуют сигналы, обусловленные ферромагнитными наночастицами магнетита. Наличие значительных изменений их параметров в спектрах ЭПР (интенсивности, ширины и значения g-факторов сигналов) после обработки образцов указывает на протекание различных физико-химических процессов при формировании минерально-органического композита.

Скорость адсорбции мочевины пористыми подложками из водного раствора значительно превышает скорость ее десорбции из биокomпозитного удобрения в раствор.

В экспериментах с кресс-салатами все изученные биокomпозитные удобрения на основе мочевины проявляют повышенные ростостимулирующие свойства и обладают пролонгированным действием.

Авторы выражают благодарность за помощь в физико-химических исследованиях сотрудникам центра коллективного пользования Красноярского научного центра: д.х.н. А.И. Рубайло, д.х.н. Ю.Л. Михлину, к.х.н. Е.В. Мазуровой, а также научным сотрудникам ИХХТ СО РАН Е.В. Веприковой и И.П. Иванову.

Список литературы

1. Кислицын А.Н. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение // Химия древесины. 1994. № 3. С. 3-28.
2. Jaaskebainen P. Betulinol and its utilization // Paperi ja puu. 1981. V. 63, № 10. P. 599-603.
3. Шарков В.И., Беляевский И.А. К вопросу о химическом составе древесной коры. Кора березы // Лесохимическая промышленность. 1932. № 3-4. С. 30-33.
4. Похилло Н.Д., Уварова Н.И. Изопреноиды различных видов рода *Betula* // Химия природных соединений. 1988. № 3. С. 325-341.
5. Nyek E.W.H., Jordis U., Moche W., Sauter F. A Bicentennial of Betulin // Phytochemistry. 1989. V. 28. P. 2229-2242.
6. Абышев А.З., Агаев Э.М., Гусейнов А.Б. Методы стандартизации качества субстанций бетулинола и его лекарственных форм // Химико-фармацевтический журнал. 2007. Т. 41. С. 22-26.
7. Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Калачева Г.С., Зайбель И.А., Ханчич О.А. Изучение состава этанольного экстракта бересты и его токсико-фармакологических свойств // Химия растительного сырья. 2010. № 1. С. 137-141.
8. Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Веселова О.Ф. Изучение состава гексанового экстракта бересты и его токсико-фармакологических свойств // Химия растительного сырья. 2008. № 1. С. 45-49.
9. Pulkkinen E., Nurmesniemi H. Studies on the chemical composition of the inner bark of *Betula Verrucosa* // Paperi ja Puu. 1980. V. 62. № 4. P. 285-288.
10. Кузнецова С.А., Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Веприкова Е.В., Ковальчук Н.М. Получение и свойства энтеросорбентов из луба березовой коры // Химия растительного сырья. 2004. № 2. С. 25-29.
11. Веприкова Е.В., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н. Получение энтеросорбентов из отходов окорки березы // Химия растительного сырья. 2005. № 1. С. 65-70.
12. Фокин Д.В., Дмитраков А.М., Соколов О.А. Участие микроорганизмов в трансформации гумуса почв // Агрохимия. 1999. №9. С. 79-90.
13. Азаркин Н.М. Лигнин как источник органических удобрений // Химия в сельском хозяйстве. 1987. № 9. С. 76-77.
14. Арчегова И.Б., Маркарова М.Ю., Громова О.В. Переработка гидролизного лигнина и получение на его основе материала для рекультивации техногенно-нарушенных территорий Крайнего Севера // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. Т. 6. № 4. С. 303-309.
15. Пат 2054404 РФ. Органо-минеральное удобрение / М.И. Лясковский, К.Н. Овчинникова, Л.З. Назирова. № 5056400/26; Заяв. 27.07.1992; Опубл. 20.02.1996. 4 с.
16. Решетников В.И. Оценка адсорбционной способности энтеросорбентов и их лекарственных форм // Химико-фармацевтический журнал. 2003. Т. 37. Вып. 5. С. 28-32.

17. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. С. 96-107.
18. Тарабанько В.Е., Ульянова О.А., Калачева Г.С. Исследование динамики содержания терпеновых соединений в компостах на основе сосновой коры и их ростостимулирующей активности // Химия растительного сырья. 2010. №1. С. 121-126.
19. Blankenship R.B, Sauer K. Manganese in photosynthetic oxygen evolution. I. Electron paramagnetic resonance study of the environment of manganese in Tris-washed chloroplasts // Biochim Biophys Acta. 1974. V. 357. P. 252-266.
20. Zhu H., Han J., Jin Y. Uptake, translocation and accumulation of manufactured iron oxide nanoparticles by pumpkin plants // Journal of Environmental monitoring. 2008. V10. №6. P.713-717.

Synthesis and Properties of Biocomposite Fertilizers on the Basis of Urea and Birch Bark

**Svetlana A. Kuznetsova^{a,b},
Boris N. Kuznetsov^{a,b}, Evgeniya S. Skurydina^a,
Nikolai G. Maksimov^a, Galina S. Kalacheva^c,
Olga A. Ulyanova^d and Galina P. Skvortsova^a**

^a *Institute of Chemistry and Chemical Technology,
Russian Academy of Sciences,
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

^b *Siberian Federal University,
79 Svobodnii, Krasnoyarsk, 660130 Russia*

^c *Institute of Biophysics, Russian Academy of Sciences,
50/50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

^d *Krasnoyarsk Agricultural University,
90 Mira, Krasnoyarsk, 660049 Russia*

Composition and structure of biocomposite fertilizers on the basis of urea and birch bark were studied with the use of chemical and x-ray spectral analysis, SEM, EPR, and adsorption-desorption methods. It was found that urea is homogeneously distributed in studied supports. They also contain paramagnetic phenoxy-radicals, ions Fe^{3+} and Mn^{2+} , ferromagnetic nanoparticles Fe_3O_4 . This paramagnetic centers can participate in adsorption of urea on porous supports. Kinetic studies show that the rate of urea adsorption on porous supports from water solution exceeds significantly the rate of urea desorption from biocomposite fertilizer into solution.

It was found that the strongly pronounced positive influence on the growth of watercress show biocomposite fertilizer on the basis of birch bark. All studied biocomposite fertilizers have a prolong action on the watercress growth.

Keywords: biocomposite fertilizers, composition, porous supports, birch bark and inner bark, urea, prolong properties, watercress.
