

УДК 544.723.21 + 773.432

Н.В. Годинчук, Г.М. Ніковська, Л.О. Керносенко, Ю.М. Самченко

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ АКРИЛОВИХ ГІДРОГЕЛІВ ЯК МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ШТУЧНИХ ҐРУНТІВ

This paper studied the adsorption of cations, anions, nanometric metal-organocomplexes from the individual and binary solutions by acrylic hydrogels. We establish that the efficiency of sorption and strength of retention of metal compounds as cations is higher than of anions. Thus the number of bioelements adsorbed by acrylic hydrogels decreases in the row: $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{MnO}_4^- > (\text{Cu-Humate})^- > (\text{Fe-Humate})^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$, while their desorption obeys an inverse relationship. Adsorption of bioelements is synchronous with swelling of hydrogels, desorption (in acidic medium at pH 4) – with their collapse. By efficiency criteria of bioelements sorption and slow desorption into the environment the hydrogel based on acrylamide-acrylonitrile has optimal parameters and can be used as an active component of the artificial soil or in mixture with a neutral filler (sand). Hydrogel matrix is brought into equilibrium with solutions of bioelements with final treatment by sulphate- and phosphate-containing solutions to form soluble nanocomposites of bioelements in the hydrogel pores which can diffuse into the external solution under the action of organic acids of plant origin. Such system of artificial soil provides accelerated growth and increased plants' productivity.

Вступ

Забрудненість ґрунтів сільськогосподарського призначення токсичними речовинами різної природи (в результаті інтенсифікації виробництва, техногенних катастроф) важкими металами, ксенобіотиками тощо зумовлює необхідність впровадження особливих заходів для отримання екологічно безпечної рослинної продукції [1, 2]. Існуючі заходи поетапної реабілітації земельних ділянок від вказаних забруднень досить недешеві та трудомісткі. В зв'язку з цим актуальним є розроблення штучного ґрунту для вирощування рослин у контрольованих умовах. Для його отримання до природного ґрунту вносять органічні матеріали (солому, сапропель), а також неорганічні компоненти – перліт, цеоліт тощо. Для приготування синтетичних субстратів використовують мінеральну вату, поліакриламідні гелі, іонообмінні смоли, насичені поживними речовинами [3]. Найбільш сучасними та екологічно безпечними є технології формування штучних ґрунтів на основі біобезпечних та біосумісних акрилових гідрогелів [4]. Унікальна властивість останніх – здатність сорбувати речовини різної природи (іони, молекули та нанорозмірні частинки) і пролонговано вивільняти їх за зміни зовнішніх умов, що забезпечує регульовану адресну доставку корисних речовин до живих клітин [5–7]. Вузловим моментом формування штучного ґрунту стала пропозиція використання матриць на основі гідрогелів, здатних ефективно сорбувати біоелементи (мінеральні добрива) – макроелементи (Ca, Mg, N, P, K, S – до 2 г на 1 кг

ґрунту), а також мікроелементи (Cu, Fe, Zn, Co, Mo, Mn, B, J – до 10 мг на 1 кг ґрунту) та пролонговано виділяти їх у зовнішнє кореновмісне середовище [8]. Відомі технології формування штучного ґрунту на основі синтетичних іонообмінних субстратів та природних (кліноптилоліт), насичених елементами мінерального живлення рослин [9]. Такий штучний ґрунт використовується як власне ґрунт або як поживна домішка до, наприклад, піску.

Постановка задачі

Розроблення наукових основ створення штучного ґрунту, активним компонентом якого є сополімерні акрилові гідрогелі, здатні сорбувати біоелементи та пролонговано виділяти їх під дією корневих ексудатів рослин у зовнішнє середовище, є актуальним завданням біотехнології, яке направлене на вдосконалення сучасних підходів до поліпшення якості та підвищення врожаю рослинної продукції. Однак закономірності взаємодії біоелементів з акриловими гідрогелями до сих пір ще мало вивчені. Тому метою даної роботи було вивчення особливостей набрякання акрилових гідрогелів, поглинання ними біоелементів та їх десорбції, розроблення на основі отриманих закономірностей наукової бази та технології формування штучного ґрунту з використанням синтетичних акрилових гідрогелів.

Матеріали і методи

Активним компонентом штучних ґрунтів були спеціально синтезовані [6, 7] сополімерні

гідрогелі акрилового ряду з концентрацією зшивального агента (N, N'-метилен-біс-акриламід) 0,654 % у вигляді гранул розміром 1 мм та з діаметром пор до 20 нм: гомополіакриламідний гелі (ПААГ), сополімерний гідрогель на основі акриламиду і акрилонітрилу (АА-АН) та сополімерний гідрогель на основі акриламиду та акрилової кислоти (АА-АК). Використані гідрогелі різнилися за кількістю карбоксильних груп. Їх співвідношення для гідрогелів ПААГ, АА-АН, АА-АК становить 2:3:20. Закономірності сорбції/десорбції гідрогелями біоелементів оцінювали за зміною їх концентрації у зовнішньому розчині на прикладі міді та заліза у вигляді сульфатів ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), фосфору у вигляді KH_2PO_4 , мангану у вигляді $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і KMnO_4 , а також від'ємно заряджених гумінових комплексів міді та заліза, отриманих за співвідношення $\text{Me}:\text{ГК} = 1:6$. Гідрогелеві гранули насичували розчинами макро- та мікроелементів, які були приготовлені відповідно до агрохімічних таблиць [8]. У досліджах щодо десорбції насичені біоелементами гранули гелю відділяли від розчину, заливали аліквотою дистильованої води та перемішували протягом 1 год. Концентрацію міді та заліза визначали методами спектрофотометрії, атомної абсорбції, а концентрацію фосфору – колориметричним методом за реакцією з молібдатом амонію. Набрякання (Q) гідрогелей вивчали гравіметричним методом.

Ефективність отриманого штучного ґрунту – суміші піску та 4 % гідрогелів, насичених біоелементами, – визначали у вегетаційних дослідках вирощування огірка посівного. Як контрольний ґрунт використовували лугово-чорноземний ґрунт, типовий для лісостепової зони України та Полісся.

Результати і їх обговорення

Виконано всебічне дослідження адсорбції полімерними гідрогелями катіонів, аніонів, органокомплексів металів нанорозмірного формату з індивідуальних розчинів (таблиця, № 1–6), катіонів міді та заліза із бінарного розчину їх сірчаноокислих солей (таблиця, № 7), а також десорбції цих речовин з носіїв у дистильованій воді. З вивчених гелів найбільш активним відносно всіх тест-об'єктів є сополімер акриламиду та акрилової кислоти АА-АК – ступінь адсорбції в цьому випадку перевищував 90 % (крім гумінового комплексу заліза – 88 %) за досить низьких показників десорбції. Відміти-

мо, що з бінарного розчину (таблиця, № 7), який містить високі концентрації катіонів Fe^{3+} і Cu^{2+} (2мМ), ступінь адсорбції на гідрогелі АА-АК був нижчий, ніж з індивідуальних розчинів (таблиця, № 3, 5), проте виявився досить високим – до 98,5 % за Fe^{3+} і 92,0 % за Cu^{2+} . Ступінь десорбції в цьому випадку – 1 % за Fe^{3+} і 2,2 % за Cu^{2+} – був вищий, ніж з відповідних індивідуальних розчинів. Показники сорбції-десорбції модельних субстратів для інших гелів подібні, хоча в більшості випадків гомополіакриламідний гелі (ПААГ) був більш ефективним, ніж сополімер акриламиду-акрилонітрилу (АА-АН). Встановлено, що всі вказані речовини за спорідненістю до полімерних гелів можна розподілити в такий ряд: $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{MnO}_4^- > (\text{Cu}-\text{Г})^- > (\text{Fe}-\text{Г})^-$. Ступінь їх десорбції має протилежну залежність: $(\text{Fe}-\text{Г})^- > (\text{Cu}-\text{Г})^- > \text{MnO}_4^- > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$.

Таблиця. Порівняння ефективності адсорбції (А, %) сполук важких металів* (у вигляді катіонів, аніонів, гумінових комплексів) гідрогелями та їх десорбції (Д, %) дистильованою водою

№	Сорбат	А/Д, %		
		ПААГ	АА-АН	АА-АК
1	Mn^{2+}	80,5/10,0	76,5/9,5	98,2/1,0
2	MnO_4^-	80,0/12,0	72,0/8,0	95,5/2,5
3	Cu^{2+}	78,5/8,0	70,0/12,5	99,8/0,8
4	$(\text{Cu}-\text{Г})^-$	50,0/39,0	48,0/28,0	92,5/9,5
5	Fe^{3+}	82,5/8,5	80,0/9,5	99,5/0,5
6	$(\text{Fe}-\text{Г})^-$	46,0/40,0	40,0/28,0	78,0/32,0
7	$\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$	–	–	98,5–92,0/ 1,0–2,2
8	H_2PO_4^-	27,5/7,5	35,0/2,0	22,5/4,0

* Вихідна концентрація сполук металів – 2 мМ; “–” – дослідження не проводилися.

Подані в таблиці експериментальні дані дають змогу зробити висновок, що ефективність сорбції та міцність утримування сполук металів у катіонній формі вищі, ніж в аніонній (гумінові комплекси). За своєю спорідненістю до субстратів різної природи гідрогелі утворюють такий ряд: АА-АК > ПААГ > АА-АН.

Коефіцієнти набрякання для гідрогелів ПААГ, АА-АН, АА-АК становлять 5; 4; 6,4. Оскільки консистентний стан гідрогелів, разом із їх хімічним складом, істотно залежить від кислотності водного розчину, було вивчено рН-залежність їх набрякання (рис. 1, а). При

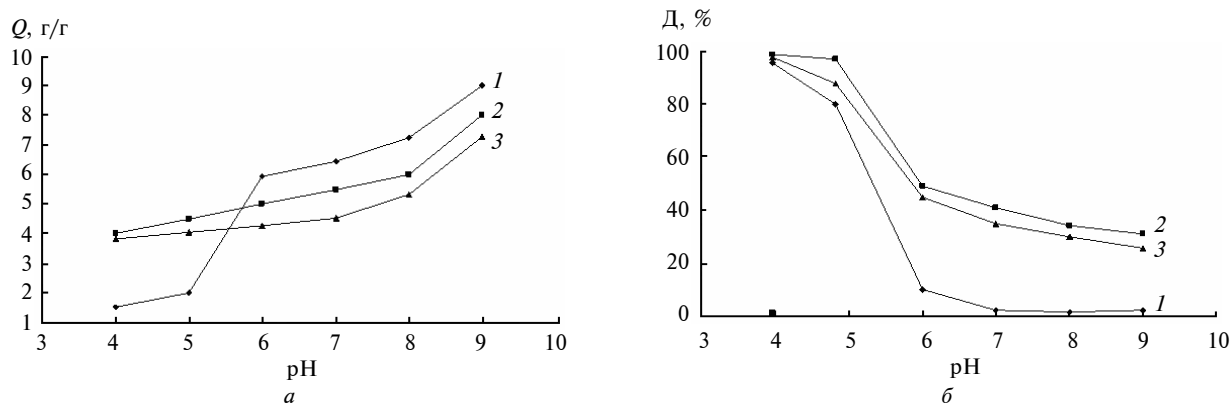


Рис. 1. Залежність коефіцієнта набрякання гідрогелів (а) та ступеня десорбції міді (б) від рН розчину в системі гідрогелів: 1 – АА-АК; 2 – АА-АН; 3 – ПААГ. Вихідна концентрація міді – 170 мг/дм^3 ($\sim 2 \text{ мМ}$)

зниженні величини рН до 4 відбуваються зменшення коефіцієнта набрякання (Q) і колапс всіх гідрогелів. На моделі іону міді досліджено ефективність десорбції мікроелементів з випробуваних гідрогелів в умовах пасивного контакту (без перемішування) сорбенту із зовнішнім розчином (рис. 1, б). Десорбція міді з гідрогелів ПААГ, АА-АН ефективно відбувається у великому діапазоні рН (див. рис. 1, б, криві 2, 3), тоді як гель АА-АК досить міцно утримує метал-іон в області рН нижче 6. Також встановлено, що при зниженні величини рН до 4,0–5,0 відбувається практично повна десорбція іону міді з цього гідрогелю (див. рис. 1, б, крива 1). Випробувані гідрогелі істотно різняться за ступенем десорбції біоелементів. На прикладі міді встановлено, що найбільш міцно їх утримує гель АА-АК. Найбільший ефект пролонгованої десорбції встановлений для сополімеру акриламиду-акрилонітрилу (див. рис. 1, б, крива 1), а найменший у сополімера акриламиду та акрилової кислоти (див. рис. 1, б, крива 3). Саме такий механізм десорбції мікроелементів у кислому середовищі використовують рослини для забезпечення себе поживними речовинами в біодоступній формі (катионів, водорозчинних комплексів) за рахунок прикореневого поступового виділення органічних кислот до ґрунтової системи.

Оскільки одним із найбільш цінних компонентів комплексних добрив є фосфор, було вивчено його сорбцію гідрогелями у вигляді фосфорнокислого калію із 2 мМ розчину та міцність утримування фосфат-іону (рис. 2). Встановлено, що найбільш ефективна сорбція фосфору забезпечується сополімером АА-АН, натомість міцність його утримування була невеликою порівняно з іншими випробуваними

гідрогелями. Цей ефект є досить цінним з позицій пролонгованої десорбції.

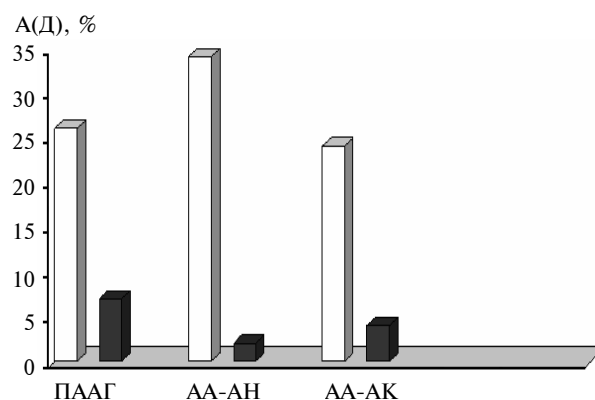


Рис. 2. Ефективність адсорбції (A , %) фосфат-іону гідрогелями та його десорбції (D , %) дистильованою водою. Вихідна концентрація $\text{KН}_2\text{PО}_4$ – 274 мг/дм^3 ($\sim 2 \text{ мМ}$): □ – адсорбція; ■ – десорбція

Подані результати показали, що адсорбція біоелементів відбувається синхронно з набряканням гідрогелів, десорбція – з їх колапсом. В умовах пасивного контакту встановлено пролонговану десорбцію біоелементів міді та фосфору, найбільш оптимальну у випадку АА-АН. Тому можна очікувати на те, що цей гель із сорбованими біоелементами виявиться найбільш придатним для використання як поживного середовища (ґрунту) для вирощування рослин.

Взаємодія рослини та ґрунту має складний характер: ґрунт забезпечує рослини біогенними елементами, а рослина (через корінь) виділяє натомість продукти повного (CO_2) і неповного (аміно- та карбонові кислоти) розпаду речовин, синтезованих у процесі фотосинтезу. Поживні речовини ґрунту потрапляють у вільний простір рослинних клітин у результаті дифузії (не-

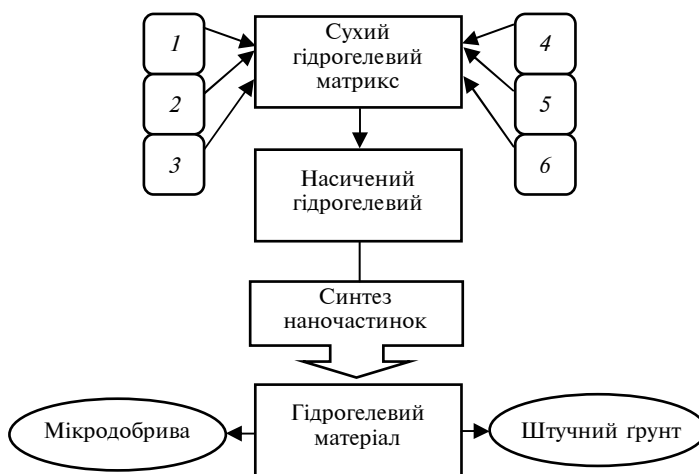


Рис. 3. Технологія отримання активного гідрогелевого компонента для штучного ґрунту обробкою розчинами біоелементів у такій послідовності: 1 – Fe-гумат; 2 – мікроелементи; 3 – KNO_3 ; 4 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 5 – MgSO_4 ; 6 – KH_2PO_4

метаболічний шлях) та іонного обміну між ґрунтом та кореневою системою (метаболічний шлях). В останньому випадку відбувається селекція рослиною необхідних їй біоелементів у допустимих концентраціях [8].

Процес насичення вивчених гідрогелів корисними для рослин речовинами проводили відповідно до агрохімічних таблиць [8] обробкою водними розчинами біоелементів з проміжним відстоюванням та сепарацією збагачених біоелементами гідрогелевих гранул. Принципова схема технології отримання штучного ґрунту подана на рис. 3. Для обробки гідрогелів були використані розчини біоелементів у такій послідовності: гумат заліза, мікроелементи, нітрат кальцію, нітрат калію, бура, сульфат магнію, фосфат калію. Така послідовність обробки гідрогелевого матриксу забезпечувала хімічне зв'язування біоелементів активними групами гідрогелю поряд із заповненням ними внутрішньогелевого простору за механізмом фізичної сорбції. В результаті фінішної обробки гелевого матриксу сульфатом магнію і фосфатом калію відбувалось утворення в порах гідрогелю комплексного мікродобрива у вигляді мало розчин

них у воді нанорозмірних сполук, здатних поряд із біоелементами у формі катіонів та аніонів до дифузії через нанопори гідрогелю в зовнішній простір під дією органічних кислот рослинного походження.

У вегетаційних дослідах вирощування огірка посівного найкращі результати було отримано на гідрогелі АА-АН. Збагачений вказаними вище біоелементами гідрогель сополімеру акриламід–акрилонітрилу (АА-АН) був ефективно використаний також у вигляді 4 %-ної домішки до піску. Порівняно з природним ґрунтом за використання гідрогелю із сорбованими поживними біоелементами як активного компонента штучного ґрунту було отримано підвищення схожості насіння, п'ятикратне прискорення росту та двократне збільшення врожайності рослинної продукції.

Висновки

Показано можливість ефективної сорбції акриловими гідрогелями макро- і мікроелементів різної хімічної природи та їх пролонгованої десорбції в зовнішнє середовище, що є науковою базою для створення штучного ґрунту з використанням цих синтетичних субстратів.

Найкращі результати вирощування рослин отримані для штучного ґрунту на основі акриламід і акрилонітрилу, який може бути використаний як штучний ґрунт, або в суміші з нейтральним наповнювачем (піском).

Застосування штучного ґрунту на основі акрилових гідрогелів дає можливість вирощування рослин у контрольованих умовах, забезпечує поліпшення схожості насіння, прискорення росту та збільшення врожайності рослин.

Використання штучного субстрату на основі як аніон-, так і катіоноактивних гідрогелів дає змогу регулювати іонний склад мінеральних добрив, багаторазово підвищити агрохімічну ефективність вирощуваних сільськогосподарських культур і є перспективним напрямом подальших досліджень.

1. *Національна доповідь "Про стан родючості ґрунтів України"* // Мін. аграрної політики та продовольства України, Держ. технологічний центр охорони родючості ґрунтів. – К., 2010. – 111 с.
2. *Ладонин Д.В.* Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. – 2002. – № 6. – С. 682–692.
3. *Борисовская Е.А., Федотов В.В.* Использование природных и синтетических материалов в качестве ком-

- понентов искусственных почвенных субстратов // Науковий вісник НГУ. – 2011. – №1. – С. 84–88.
4. *Yu. Samchenko et al.*, “Multipurpose smart hydrogel systems”, *Advances in Colloid and Interface Sci.*, vol. 168, pp. 247–262, 2011.
 5. *Самченко Ю.М.* Сополімерні гідрогелі медичного призначення. Синтез. Свойства и применение. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 340 p.
 6. *Самченко Ю.М., Полторацкая Т.П., Ульберг З.Р.* Наногелевые реакторы для формирования гидрогсиапата // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – К.: РВВІМФ, 2007. – С. 93–101.
 7. *Самченко Ю.М., Пасмурцева Н.А., Ульберг З.Р.* Гидрогелевые нанореакторы медицинского назначения // Доповіді АН України. – 2007. – № 2. – С. 146–150.
 8. *Солдатов В.С., Перышкина Н.Г.* Искусственные почвы для растений. – Минск: Наука и техника, 1985. – 64 с.
 9. *Грузинов В.* Эффект “Бионы” // Беларусь сегодня. – 2002. – № 199. – С. 1–3.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
7 червня 2012 року