

РАЗРАБОТКА СИСТЕМ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДОСТАВКИ УДОБРЕНИЙ

**Иваньчикова К.В., Кашина Д.Л.,
научный руководитель канд. биол. наук Бояндин А.Н.
Сибирский федеральный университет**

Бурное развитие химии и переход сельского хозяйства на интенсивные технологии привело к применению огромного разнообразия химических веществ, включая удобрения и препараты для борьбы с вредителями, сорняками и возбудителями болезней культивируемых видов. Поэтому новые направления исследований ориентированы на снижение риска неконтролируемого распространения химических препаратов в биосфере. Один из подходов заключается в использовании биоразрушаемых полимеров в качестве основы для депонирования и адресной доставки препаратов сельскохозяйственного назначения.

Целью данной работы было изучение применимости биоразрушаемых полимеров для конструирования экологически безопасных форм удобрений для сельского хозяйства.

Материалы и методы

В качестве биоразрушаемых полимерных носителей использовались поли-3-гидроксibuтират (ПГБ) микробного происхождения и синтетический поли-ε-капролактон (ПКЛ). Данные полимеры обладают хорошей устойчивостью к воде, маслам и большинству органических растворителей, но различаются по температуре плавления (178-180°C для ПГБ и 58-60°C для ПКЛ). В работе использовали удобрения аммофос и мочевины. Аммофос является высокоэффективным гранулированным азотно-фосфорным удобрением, содержащим 52% фосфора и 12% азота в аммонийной форме. Мочевина (карбамид) содержит 46% азота в амидной форме и является наиболее концентрированным твёрдым азотным минеральным удобрением.

Удобрения депонировались в полимерной матрице в виде пленок и таблетированных форм, при концентрации активного вещества 10%, 20% и 30% от общей массы изделий. Пленочные формы удобрений на основе ПГБ и ПКЛ получали использованием техники испарения растворителя из раствора полимера. 2%-й раствор полимера в хлороформе смешивали с порошком аммофоса и мочевины в заданных соотношениях, выливали на поверхность обезжиренных чашек Петри и высушивали при комнатной температуре в течение 3-4 суток. В связи с различными температурами плавления ПГБ и ПКЛ таблетированные формы получали разными способами. ПГБ в виде предварительно измельченного полимера смешивали с порошком аммофоса и мочевины; далее порошкообразную смесь формовали прямым холодным прессованием под давлением 100 кгс/см² с использованием автоматического пресса Carver 3887/4387 (США). Таблетированные формы из ПКЛ получали путем сплавления полимера с порошком аммофоса и мочевины при 80°C.

Исследование выхода удобрений из полимерных форм в стерильный раствор проводилось с использованием боратного буфера. Для приготовления буфера, брали 500 мл 0,1 М КСl + Н₃ВО₃ (на 1 л раствора 7,455 г КСl и 6,184 г Н₃ВО₃) + 39 мл 0,1 М NaOH и разбавляют Н₂О до 1000 мл. (Растворы по Кларку – Лабсу, рН 8.0 – 10,2). Таблетированные формы препаратов помещались в буферный раствор объемом 10 мл; выход азота и фосфора оценивался через час, через сутки, и далее каждые трое суток после начала экспозиции на протяжении 60 дней.

В экспериментах с модельными растениями использовался редис посевной *Raphanus sativus* сорта «Моховский». В пластиковые контейнеры объемом 300 см³ вносили по 180 г садово-огородной почвы. В опытные образцы добавляли полимерные матриксы с удобрением в виде пленок и таблеток, содержащие 10% и 30% препарата по массе, нормируя количество матриксов на итоговую массу препаратов. Положительным контролем служили контейнеры с такой же почвой, в которые вносились удобрения без полимерного покрытия, при той же массе (90 мг на контейнер). Отрицательным контролем служила почва без внесения удобрений в любой форме. К каждому контейнеру прикрепляли поддоны, содержащие по 100 мл дистиллированной воды, которая в дальнейшем использовалась для полива растений и для определения содержания вымываемых из почвы азота и фосфора. Полив проводили каждый день. Контейнеры с образцами помещали в термостат при температуре 27°C и освещённости 100Вт на 1 м². На протяжении всего эксперимента влажность почвы поддерживали на уровне 60%. После всхода семян, каждые пять суток часть контейнеров отбиралась на анализ. Образцы вынимали из почвы, высушивали при комнатной температуре и взвешивали на аналитических весах IV класса точности. Надземную часть растения срезали и для определения биомассы растения взвешивали на аналитических весах IV класса точности – сразу после срезки и после высушивания в сушильном шкафу в течении 2 суток при температуре 70°C. Содержание количества азота (в виде ионов аммония) и фосфора (в виде фосфат-ионов) в водном растворе определяли по стандартным методикам. Для определения концентрации аммонийного азота пипеткой отбирали по 1 мл исследуемого раствора, помещали в мерную колбу на 25 мл, доводили дистиллированной водой до метки, и добавляли по 0.5 мл раствора Несслера и 2-3 капли раствора сегнетовой соли. Через 10 минут измеряли плотность растворов на фотоэлектроколориметре (ФЭК-56) при длине волны 440 нм, толщина кюветы 1 см). Для определения фосфора пипеткой отбирали 1 мл исследуемого раствора в мерную колбу на 50 мл. Добавляли по 1 мл реактивов: раствор молибдата аммония, 20%-й раствор сульфата натрия, 0.5%-й раствор гидрохинона. Затем в колбу наливали 15-20 мл дистиллированной воды, взбалтывали колбу несколько раз. По истечении 20 минут доводили содержимое колбы до метки дистиллированной водой, интенсивно взбалтывали. Количество фосфора в пробе определяли на ФЭК-56 при длине волны 670 нм (светофильтр №9 (красный)), кювета 20 мл. Концентрации рассчитывали на основе предварительно полученных по известным концентрациям калибровочных кривых.

Результаты и обсуждение

В предварительных экспериментах с использованием стерильного боратного буфера показано, что наиболее быстрый выход азота и фосфора в среду происходил в начальный период эксперимента (в пределах одних суток), очевидно, вследствие смыва находившейся на поверхности части удобрения. В дальнейшем выход элементов из полимерного матрикса замедлился; максимумы концентрации были достигнуты к 3-15 дням эксперимента, вероятно, за счет диффузии удобрений из более глубоко расположенных слоев, и в дальнейшем практически не изменялись. В целом, поскольку как ПГБ, так и ПКЛ не практически не подвержены химическому гидролизу при нормальных значениях температуры и pH, частичное высвобождение удобрений можно объяснить смывом их микровключений из поверхностных слоев препаратов, напрямую доступных для водного раствора.

В эксперименте с модельными растениями, в зависимости от типа использованного удобрения, способа его иммобилизации и концентрации в исходном

полимерном матриксе, отмечены существенные различия как по динамике концентраций вносимых в почву питательных элементов, так и по приросту биомассы растений.

При внесении в почву свободного гранулированного аммофоса наибольшие концентрации как фосфора (рис. 1а), так и азота (рис. 1б) отмечались в начале эксперимента, постепенно снижаясь на всем его протяжении. При использовании таблетированных (плавленных) форм первоначальные концентрации данных элементов были существенно ниже. В основном они постепенно возрастали до 3-4 точки (10-15 суток), оставаясь затем на практически постоянном уровне, значительно превышавшем показатели для положительного контроля к концу эксперимента. Исключение составили значения концентраций азота в пленочных образцах (рис. 1б), достигавшие пиковых концентраций ко 2-й точке (5 суток), а затем спадавшие до относительно постоянного уровня. Такое отличие может быть связано с меньшей толщиной полимерных пленок по сравнению с таблетками и, как следствие, с большим количеством находящегося на поверхности удобрения, подвергавшемуся вымыванию в первую очередь. В то же время последующая стабилизовавшаяся концентрация азота к концу эксперимента для пленок с 30%-м содержанием аммофоса также превышала показатели для положительного контроля. Для образцов с 10%-м содержанием препаратов наблюдались похожие, но менее явно выраженные зависимости, возможно, вследствие более медленной деградации образцов и, соответственно, замедленным выходом из них действующих веществ.

Аналогичные закономерности по соотношению и динамике концентраций азота в почве для контрольных и полимерных препаратов наблюдались и для мочевины, с той разницей, что первоначальный пик концентрации азота на 2-й точке (5 суток) отмечался и для пленочных, и для таблетированных форм (рис. 2).

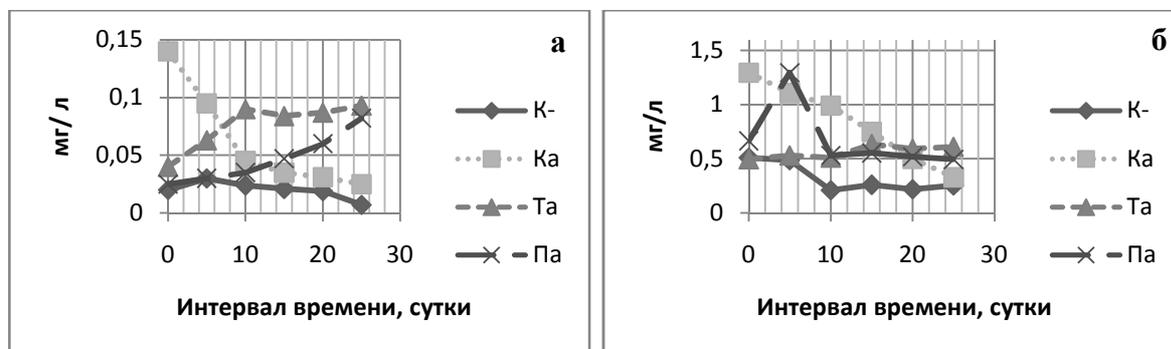


Рисунок 1. Динамика выхода фосфора (а) и азота (б) из препаратов аммофоса в почву; К- – отрицательный контроль, К_а – положительный контроль (внесение свободного аммофоса), Т_а – таблетки с 30%-ным содержанием аммофоса, П_а – пленки с 30%-ным содержанием аммофоса.



Рисунок 2. Динамика выхода азота из препаратов мочевины в почву; К- – отрицательный контроль, К_м – положительный контроль (внесение свободной мочевины), Т_м – таблетки с 30%-ным содержанием мочевины, П_м – пленки с 30%-ным содержанием мочевины.

Была проведена оценка прироста растений, в зависимости от использованного удобрения и способа его иммобилизации. Во всех случаях прирост биомассы редиса при внесении удобрений превышал соответствующий показатель для отрицательного контроля. В то же время, в эксперименте с аммофосом (рис. 3а) к концу эксперимента отмечен сопоставимый прирост модельного растения в образцах с депонированными формами удобрения и в положительном контроле. Возможно, это связано со сравнительно медленным выходом депонированного удобрения в почву и, как следствие, недостаточной продолжительностью измерений для проявления отличий по приросту биомассы. Это подтверждается и тем, что концентрации азота в опыте с депонированным аммофосом превысили таковые в положительном контроле только после 5-й точки (20 суток) (рис.2), т.е. к концу эксперимента.

Напротив, в эксперименте с мочевиной (рис. 3б) отмечалось существенное превышение прироста биомассы редиса после 4-й точки (15 суток) при использовании обоих видов депонированных удобрений по сравнению как с отрицательным, так и с положительным контролем, что свидетельствует о возможности повышения урожайности растений с помощью применения систем контролируемой доставки удобрений.

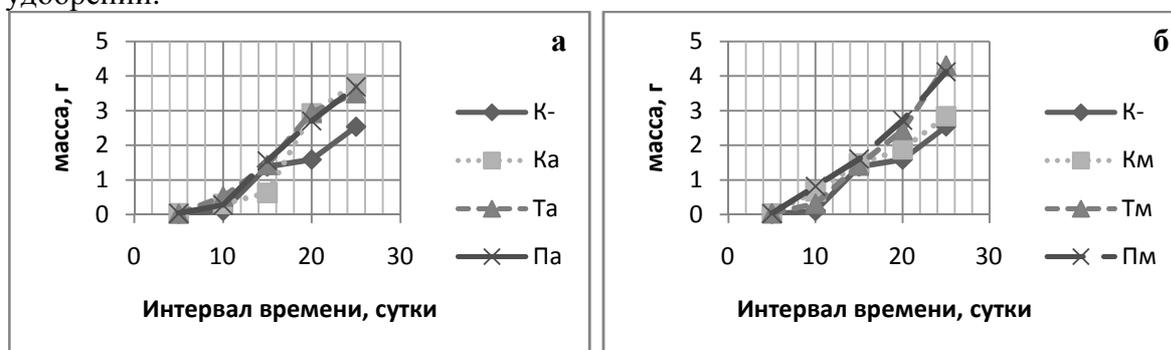


Рисунок 3. Прирост биомассы растений на среде с аммофосом (а) и мочевины (б): К⁻ – отрицательный контроль, К_а, К_м – положительный контроль (внесение свободных аммофоса или мочевины, соответственно), Т_а, П_а, Т_м, П_м – таблетки и пленки с 30%-ным содержанием аммофоса или мочевины, соответственно.

Заключение

Проведенные исследования показали, что депонирование удобрений в полимерный матрикс способно существенно повлиять на динамику их высвобождения и обеспечить их поддержание в почве в течение долгого времени на относительно постоянных уровнях. Для депонированных в полимерный матрикс препаратов с мочевиной показана их эффективность в отношении модельного растения редиса посевного в сравнении с удобрением, вносимом в свободной форме. Полученные данные позволяют утверждать о перспективности данного подхода для разработки пролонгированных форм препаратов сельскохозяйственного назначения.