



УДК 544.723.21+773.432

© 2012

Г. Н. Никовская, Н. В. Годинчук, Л. А. Керносенко,  
Ю. М. Самченко, З. Р. Ульберг

## Искусственные почвы на основе акриловых гидрогелей

(Представлено академиком НАН Украины А. Г. Наумовцем)

*Исследованы сорбционные характеристики сополимерных гидрогелей акрилового ряда для разработки искусственных почв. Установлено, что количество сорбированных ими биоэлементов уменьшается в ряду:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{MnO}_4^{2-} > (\text{Cu}-\Gamma)^- > (\text{Fe}-\Gamma)^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$ , тогда как десорбция подчиняется обратной зависимости. Выявлен эффект пролонгированной диффузии биоэлементов изученными гидрогелями, оптимальный для сополимера акриламида и акрилонитрила. Система искусственной почвы обеспечивает ускоренный рост и увеличение урожайности растений.*

В последнее десятилетие активно изучаются полиэлектролитные гели, которые при набухании могут многократно увеличиваться в объеме и сорбировать разнообразные вещества, а при изменении условий инкубации сжиматься (коллапсировать) и пролонгированно выделять ранее сорбированные вещества во внешнюю среду [1]. Развиваются исследования, основанные на обратимых фазовых переходах гидрогелей из набухшего состояния в сколлапсированное, по иммобилизации ферментов для биотехнологий, удерживанию влаги в почвах для растениеводства, созданию биосовместимых материалов, депо для “контролируемого высвобождения лекарственных препаратов” и другие [2–4]. Особый интерес в связи с прогрессирующим загрязнением окружающей среды различными токсикантами представляет возможность концентрирования гидрогелями тяжелых металлов (ТМ), многие из которых служат микроэлементами в питании растений, а также других биоэлементов для создания искусственных почв и получения экологически чистой продукции в контролируемых условиях. Целью данного исследования является изучение сорбции–десорбции активных биоэлементов гидрогелями на основе сополимеров акрилового ряда и их использования для создания искусственной почвы.

Тест-объектами исследования служили гидрогели акрилового ряда: гомополиакриламидный гель (ПААГ), сополимерный гидрогель на основе акриламида и акрилонитрила (АА–АН), сополимерный гидрогель на основе акриламида и акриловой кислоты (АА–АК), полученные по методике, детально описанной в статье [3], при концентрации сшивающего

агента N,N'-метилден-бис-акриламида 0,654%. Указанные мономеры являются биосовместимыми и химически устойчивыми в водных растворах. Методом прямого титрования 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина установлено, что содержание карбоксильных групп в этих гидрогелях соотносится как 2 : 3 : 20. Размер пор в таких гидрогелях может достигать 80 нм [4].

Сорбцию–десорбцию гидрогелями биоэлементов оценивали по изменению их концентрации во внешнем растворе на примере меди и железа в виде сульфатов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , фосфора в виде  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , марганца в виде  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KMnO}_4$ , а также отрицательно заряженных гуминовых комплексов (ГК) меди и железа, полученных при соотношении  $\text{Me} : \text{ГК} = 1 : 6$ . Адсорбцию и десорбцию указанных субстратов изучали при перемешивании (228 об/мин) в течение 1 ч.

Определяли также статическую обменную емкость сорбентов (СОЕ) по меди в соответствии с методикой, приведенной в [5], из раствора, содержащего 20 ммоль/л  $\text{CuCl}_2$  и 50 ммоль/л  $\text{NaCl}$  при соотношении объема раствора к массе сорбента 100 : 1 и времени контакта 1 ч. Концентрацию растворов меди, железа и марганца определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии, а фосфора — колориметрическим методом по реакции с молибдатом аммония. Набухание ( $Q$ ) гидрогелей изучали волюметрическим методом.

Были исследованы адсорбция (со)полимерными гидрогелями катионов, анионов, органокомплексов ТМ из индивидуальных растворов, катионов меди и железа из бинарного раствора их сернокислых солей, а также десорбция этих веществ при помещении гелевых носителей с сорбированными субстратами в дистиллированную воду (табл. 1).

Установлено, что все исследованные вещества по сродству к полимерным гелям можно распределить в следующий ряд:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{MnO}_4^{2-} > (\text{Cu}-\Gamma)^- > (\text{Fe}-\Gamma)^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Степень их десорбции подчиняется противоположной зависимости. Из изученных гелей наиболее активным в отношении всех тест-объектов является сополимер АА–АК, содержащий в сравнении с другими использованными сорбентами максимальное количество активных карбоксильных групп. Величины обменной емкости для исследованных гидрогелей, а также описанных в литературе ионообменников составляют, мг-экв · г<sup>-1</sup>: 1,5 ПААГ; 1,9 АА–АК; 1,3 АА–АН; 2,0 ПОЛИОРГ-34 (катионообменник) [5]; 1,7 вермикулит [6]. Это позволяет отнести исследованные гидрогели, особенно АА–АК, к эффективным сорбентам ТМ.

Таблица 1. Сравнение эффективности адсорбции (А, %) биоэлементов\* (в форме катионов, анионов, гуматных комплексов) гидрогелями и их десорбции (Д, %) дистиллированной водой

Сорбат	А / Д, %		
	ПААГ	АА–АН	АА–АК
$\text{Mn}^{2+}$	80,5 / 10,0	76,5 / 9,5	98,2 / 1,0
$\text{MnO}_4^{2-}$	80,0 / 12,0	72,0 / 8,0	95,5 / 2,5
$\text{Cu}^{2+}$	78,5 / 8,0	70,0 / 12,5	99,8 / 0,8
$(\text{Cu}-\Gamma)^-$	50,0 / 39,0	48,0 / 28,0	92,5 / 9,5
$\text{Fe}^{3+}$	82,5 / 8,5	80,0 / 9,5	99,5 / 0,5
$(\text{Fe}-\Gamma)^-$	46,0 / 40,0	40,0 / 28,0	78,0 / 32,0
$\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$	—	—	98,5–92,0 / 1,0–2,2
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	27,5/7,5	35,0/2,0	22,5/4,0

\* Исходная концентрация биоэлементов — 2 ммоль/л.

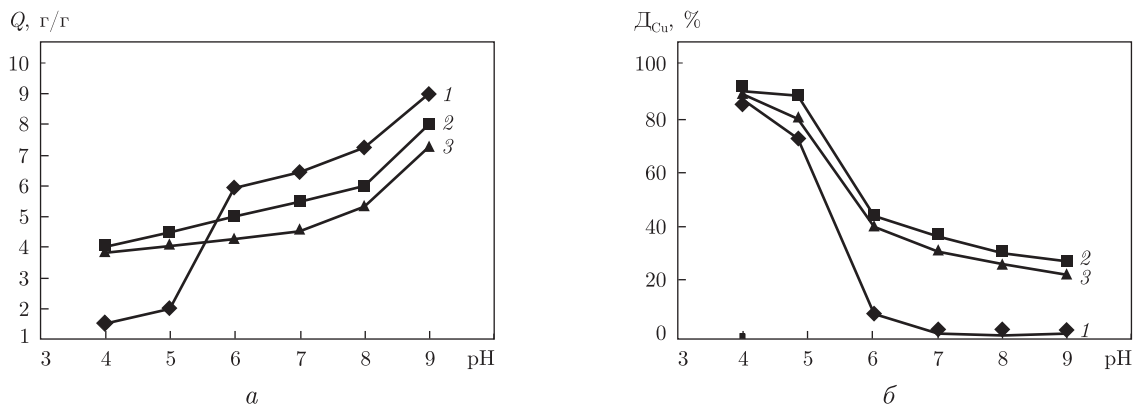


Рис. 1. Зависимость коэффициента набухания гидрогелей (а) и степени десорбции меди (б) от рН раствора: 1 – АА–АК; 2 – АА–АН; 3 – ПААГ

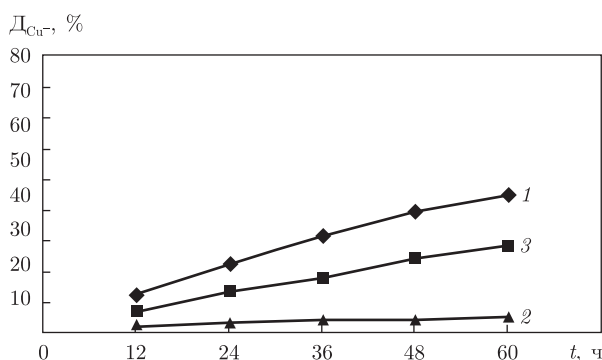


Рис. 2. Кинетика десорбции иона меди в дистиллированной воде с гидрогелями: 1 – АА–АК; 2 – АА–АН; 3 – ПААГ

Десорбция биоэлементов, в частности, меди из гидрогелей ПААГ, АА–АН достаточно эффективно происходит во всем диапазоне рН, в то время как гель АА–АК прочно удерживает металл-ион в области рН ниже 6 (рис. 1). Однако при снижении рН до 5,0–4,0 происходит практически полная десорбция иона меди с этого и других гидрогелей. Изучена динамика изменения коэффициента  $Q$  гидрогелей при различных величинах рН в условиях пассивного контакта — без перемешивания (см. рис. 1). В области рН 5,0–6,0 они претерпевают фазовый переход между набухшим и сколлапсированным состоянием — в кислой среде происходит подавление ионизации кислотных групп поверхности гидрогелей, коллапс гидрогелей за счет образования системы водородных связей и, как следствие, выделение ранее сорбированных веществ во внешний раствор. Адсорбция биоэлементов происходит синхронно с набуханием гидрогелей, десорбция — с их коллапсом. В условиях пассивного контакта установлена пролонгированная (замедленная) десорбция модельного биоэлемента (меди), наиболее выраженная в случае АА–АН (рис. 2).

На основе этого гидрогеля была приготовлена искусственная почва путем последовательного его насыщения растворами микро- и макроэлементов в соответствии с агрохимическими таблицами [7] с заключительной обработкой сульфат- и фосфатсодержащими растворами. Это обеспечивало формирование гидрогелевых нанокмозитов с малорастворимыми наночастицами биоэлементов, локализованными в порах гидрогеля и способных по-

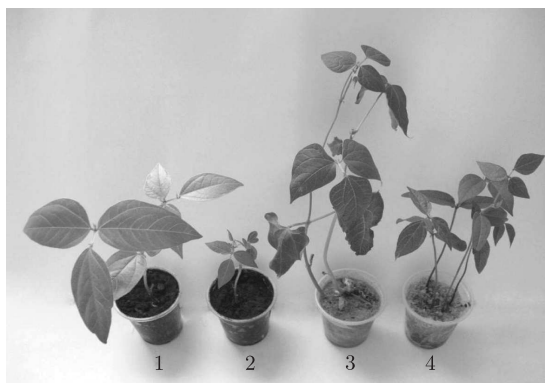


Рис. 3. Влияние типа почвы на рост бобовых: 1 — черноземная почва; 2 — то же +4% АА-АН с комплексом биоэлементов; 3 — искусственная почва — песок +4% АА-АН с комплексом биоэлементов; 4 — искусственная почва — АА-АН с комплексом биоэлементов. Экспозиция — 30 сут

степенно диффундировать во внешнюю среду под воздействием корневых выделений растений. Взаимодействие растений и почвы имеет сложный характер [7]: питательные вещества поступают в растение путем диффузии и активного транспорта в процессе метаболизма. Установлено (рис. 3), что по сравнению с природной черноземной почвой искусственная почва обеспечивает ускоренное развитие и повышение урожая растений при использовании в качестве микроудобрения (добавка к песку/почве) либо самостоятельной питательной среды.

Таким образом, показана возможность эффективной сорбции акриловыми гидрогелями биоэлементов различной химической природы, их пролонгированной десорбции во внешнюю среду, интенсивного роста растений на полученной искусственной почве. Результаты проведенных исследований могут быть положены в основу разработки искусственной почвы для получения экологически чистой растительной продукции.

1. Самченко Ю. М., Пасмурцева Н. А., Ульберг З. Р. Гидрогелевые нанореакторы медицинского назначения // Доп. НАН Украины. — 2007. — № 2. — С. 146–150.
2. Самченко Ю. М. Соплимерные гидрогели медицинского назначения. Синтез. Свойства и применение. — Saarbrücken: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2011. — 340 р.
3. Самченко Ю. М., Атаманенко И. Д., Полторацкая Т. П., Ульберг З. Р. Состояние воды в мелкодисперсных гидрогелях на основе акриламида и акриловой кислоты // Коллоид. журн. — 2006. — **68**, № 5. — С. 670–673.
4. Samchenko Yu., Ulberg Z., Korotych O. Multipurpose smart hydrogel systems // Adv. Colloid and Interface Sci. — 2011. — **168**. — P. 247–262.
5. Мясоедова Г. В., Никашина В. А., Молочникова Н. П. Свойства новых типов волокнистых сорбентов с амидоксимными и гидразиновыми группами // Журн. аналит. химии. — 2000. — **55**, № 6. — С. 611–615.
6. Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Ионнообменные равновесия и термодинамика ионного обмена на вермикулите с участием ионов переходных металлов // Укр. хим. журн. — 1975. — **41**, № 7. — С. 689–692.
7. Солдатов В. С., Перышкина Н. Г., Хорошко И. Г. Ионитные почвы. — Минск: Наука и техника, 1978. — 420 с.

Институт биокolloидной химии  
им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 16.01.2012

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

### Штучні ґрунти на основі акрилових гідрогелів

*Досліджено сорбційні характеристики співполімерних гідрогелів акрилового ряду для розробки штучних ґрунтів. Встановлено, що кількість сорбованих ними біоелементів зменшується в такому ряді:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{MnO}_4^{2-} > (\text{Cu}-\Gamma)^- > (\text{Fe}-\Gamma)^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$ , тоді як десорбція підпорядковується зворотній залежності. Виявлено ефект пролонгованої дифузії біоелементів вивченими гідрогелями, оптимальний для співполімеру акриламідю та акрилонітрилу. Система штучного ґрунту забезпечує прискорений ріст і підвищену продуктивність рослин.*

G. N. Nicovskaya, N. V. Godinchuk, L. A. Kernosenko, J. M. Samchenko,  
Z. R. Ulberg

### Artificial soils based on acrylic hydrogels

*Sorption parameters of acrylic copolymer hydrogels for the development of artificial soils are investigated. It is established that the amount of bioelements adsorbed by them decreased in the row:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{MnO}_4^{2-} > (\text{Cu}-\Gamma)^- > (\text{Fe}-\Gamma)^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$ , whereas their desorption had reverse dependence. The prolonged effect of the diffusion of bioelements, which is optimal for acrylamide and acrylonitrile copolymer is revealed. The artificial soil system provides the enhanced plant growth and yield.*