

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КРЕМНЕЗОЛЯ И МАГНИТНЫХ
НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА НА СЕМЕНА ЯЧМЕНЯ
ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДНОЙ СРЕДОЙ

© 2020 г. С. В. Мякин^{a, b}, А. М. Николаев^{c, *}, Т. В. Хамова^c, О. А. Шилова^{a, c, d}, Г. Г. Панова^e

^aСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^bИнститут аналитического приборостроения РАН, Рижский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190103 Россия

^cИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^dСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

^eАгрофизический научно-исследовательский институт, Гражданский пр-т, 14, Санкт-Петербург, 195220 Россия

*e-mail: floijan@gmail.com

Поступила в редакцию 22.11.2019 г.

После доработки 30.11.2019 г.

Принята к публикации 02.12.2019 г.

Показано, что модифицирование поверхности семян ячменя микродобавками кремнезоля на основе гидролизованного тетраэтоксисилана в сочетании с различными количествами (0.001–10000 мг/л) магнитных наночастиц, отвечающих составу твердого раствора маггемит–магнетит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{–Fe}_3\text{O}_4$) с преобладанием фазы маггемита, оказывает влияние на взаимодействие семян с водной средой. Установлена нелинейная зависимость увеличения массы (водопоглощения) семян от количества введенного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{–Fe}_3\text{O}_4$ с максимумом при его содержании в кремнезоле ~ 0.1 мг/л, что способствует проявлению более выраженной тенденции к повышению всхожести семян. Кроме того, обнаружено стабилизирующее (буферное) действие семян на кислотно-основные характеристики водной среды на протяжении 5 мин после их погружения в воду: при исходном значении $\text{pH} < 7$ взаимодействие с семенами вызывает некоторое увеличение, а при исходном значении $\text{pH} > 7$ – снижение pH .

Ключевые слова: кислотно-основные характеристики, водопоглощение, маггемит

DOI: 10.31857/S0044457X20040121

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных подходов, применяемых в агрохимии для улучшения целевых показателей (всхожести, скорости роста, прироста биомассы, урожайности) сельскохозяйственных культур, является предпосевная обработка семян биологически активными стимуляторами, в которых в последнее время стали использовать микроколичества различных оксидов в наноразмерном состоянии (SiO_2 , ZnO , TiO_2 , Fe_xO_y и др.) [1–7]. В серии ранее выполненных исследований [8–12] показано, что ряд целевых характеристик таких сельскохозяйственных культур, как пшеница или ячмень, может быть существенно улучшен при использовании соединений кремния, в частности кремнезольей, получаемых методом золь-гель синтеза [13], в сочетании с дополнительными дисперсными оксидными (FeO_x) [14] или углеродными наночастицами. Вместе с тем влияние наночастиц на биологические объекты является

неоднозначным и малоизученным [15, 16], что определяет необходимость всестороннего изучения механизмов влияния модифицирующих добавок на растения на уровне межфазных взаимодействий, приводящих к структурно-химическим изменениям на поверхности растения, в его объеме, а также в непосредственно прилегающей к растению среде. Особое значение имеет влияние операции модифицирования поверхности семян на характер их взаимодействия с водной средой, включая водопоглощение (набухание), водоудержание и кислотно-основные взаимодействия.

В настоящей работе изучено влияние модифицирования поверхности семян ячменя кремнезольем на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) с добавлением различных количеств магнитных наночастиц оксидов железа на характеристики взаимодействия семян с водой (pH среды, водопоглощение), рассматриваемого в качестве модельной системы для

прогнозирования возможных факторов, влияющих на прорастание семян в реальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кремнезольей. Для обработки семян ярового ячменя сорта “Ленинградский” были приготовлены кремнезоли на основе гидролизованного в кислой среде тетраэтилового эфира ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OEt})_4$ – тетраэтоксисилана. В качестве прекурсоров кремнезольей использовали тетраэтиловый эфир ортокремниевой кислоты – тетраэтоксисилан ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) марки “ос. ч.”, соляную кислоту (HCl) марки “ос. ч.” в виде 0.25 н водного раствора и дистиллированную воду. Методика приготовления зольей заключалась в последовательном смешивании воды, $\text{Si}(\text{OEt})_4$ и 0.25 н раствора HCl при следующем соотношении компонентов (об. %): $\text{Si}(\text{OEt})_4$: 0.25 н раствор HCl : H_2O = 1 : 0.5 : 98.5. Полученные кремнезоли выдерживали в течение 1 сут перед дальнейшим использованием.

Синтез нанопорошков. В качестве магнитных наночастиц использовали нанопорошки с размером частиц ~20–25 нм, отвечающие составам твердых растворов маггемит–магнетит, которые синтезировали методом химического осаждения из водных растворов солей хлоридов железа(II, III) водным раствором аммиака с использованием ультразвукового воздействия (240 Вт, 40 кГц) по методике, описанной в [17]. Поскольку полученные порошки являются наноразмерными, а маггемит и магнетит имеют общую структуру кристаллической решетки, точно идентифицировать их состав простым сравнением рентгенограмм не представляется возможным, так как положения широких дифракционных пиков у них практически совпадают. Однако, ориентируясь на рассчитанный размер элементарной ячейки кристаллической решетки $a = 8.341(4) \text{ \AA}$ [17] и сравнивая этот параметр с литературными данными (для маггемита $a = 8.336\text{--}8.339 \text{ \AA}$, для магнетита $a = 8.396\text{--}8.397 \text{ \AA}$ [18–20]), можно заключить, что полученный нанопорошок по составу существенно ближе к маггемиту. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать нанопорошок как маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Синтез суспензий. Нанопорошки смешивали с кремнезольями в соотношении 10000, 5000, 100, 10, 1, 0,1, 0.01, 0.001 мг порошка на 1л кремнезоля, затем полученные смеси подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 10 мин, в результате чего получали устойчивые суспензии, которые использовали для предпосевной обработки семян.

Предпосевная обработка семян (модифицирование поверхности семян). Обработку семян осуществляли посредством их перемешивания в ем-

костях с описанными выше суспензиями с маггемитом, кремнезолью без магнитных наночастиц, а также с дистиллированной водой в течение 10 мин простым взбалтыванием. После обработки семена сушили при комнатной температуре на воздухе (до высыхания), а затем при 30°C в течение 60 мин в сушильном шкафу, далее обработанные семена хранили при комнатной температуре до посева.

Методика изучения взаимодействия семян с водной средой. Для изучения взаимодействия семян с водной средой предварительно взвешенную порцию семян в количестве 10 шт. общей массой 350–400 мг погружали в стеклянный стакан с дистиллированной водой объемом 30 мл и с помощью рН-метра “Мультитест” ИПЛ-301 при перемешивании в течение 5 мин регистрировали изменение рН воды. Затем семена извлекали, при помощи фильтровальной бумаги удаляли поверхностную влагу и повторно взвешивали, определяя прирост массы в результате взаимодействия с водой и ее относительное увеличение по формуле:

$$\delta = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%,$$

где m_0 и m_1 – значения массы образцов соответственно до погружения в воду и после извлечения из нее с последующим удалением воды с поверхности.

В качестве контрольных образцов использовали аналогичные порции по 10 семян, обработанных кремнезолью, не содержащим добавки маггемита, а также по 10 семян, обработанных только дистиллированной водой, используемой для приготовления кремнезольей. Кроме того, в отдельном эксперименте определяли изменение рН воды при погружении в нее навески нанопорошка маггемита массой 20 мг.

Определение всхожести семян проводили в соответствии с общепринятыми методами и правилами Международной ассоциации тестирования семян (ISTA) [21, 22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений массы образцов (табл. 1) показывают, что обработка кремнезолью, не содержащим добавки маггемита, практически не приводит к изменению водопоглощения (относительного увеличения массы) семян по сравнению с контрольным образцом, обработанным водой (табл. 1). Введение маггемита в состав кремнезоля в количестве 0.001–0.1 мг/л приводит к росту водопоглощения вплоть до максимума при 0.1 мг/л с последующим снижением до минимума при 5000 мг/л и увеличением при максимальной концентрации (10000 мг/л).

Следует отметить, что в варианте обработки семян кремнезольями с 0.1 мг маггемита/л, где на-

Таблица 1. Относительное увеличение массы (после выдержки в дистиллированной воде в течение 5 мин и удаления воды с поверхности) образцов семян и изменение их всхожести в зависимости от концентрации вводимого в кремнезоль маггемита

Показатель	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, мг/л								
	контроль (обработка водой)	0 (ТЭОС без $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0.001	0.01	0.1	1	100	5000	10000
Δm семян после выдерживания в воде в течение 5 мин, %	16.7	16.8	15.7	16.5	19.6	16.2	13.7	11.6	13.9
Всхожесть семян, отклонение от контроля, %	–	–2	–1	–1	+4	0	0	+2	–2

Таблица 2. Изменение рН дистиллированной воды с различными исходными значениями рН после контакта с семенами и маггемитом в течение 5 мин

Образец	10 семян, обработанных ТЭОС с различным содержанием наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4$, мг/л								Порошок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4$ (20 мг)
	0	1	10	100	0	0.001	0.01	0.1	
pH_0 (до погружения)	7.51	7.47	7.53	7.49	6.41	6.43	6.42	6.44	6.34
рН (5 мин)	7.37	7.39	7.44	7.38	6.45	6.48	6.47	6.50	4.81
ΔpH	–0.14	–0.08	–0.09	–0.11	0.04	0.05	0.05	0.06	–1.53

блюдалось более интенсивное водопоглощение и увеличение массы семян, всхожесть семян изменялась в виде тенденции в более высокую сторону по сравнению с контрольным образцом.

Кроме того, обнаружено, что при погружении образцов в воду с различными исходными значениями рН, определяемыми временем контакта со стеклянной посудой после получения в одном и том же дистилляторе, взаимодействие семян с водой при $\text{pH}_{\text{исх}} > 7$ приводит к некоторому снижению, а при $\text{pH}_{\text{исх}} < 7$ – к повышению величины рН на 0.05–0.15 (табл. 2). Вместе с тем погружение навески маггемита приводит к более выраженному снижению рН воды даже при исходном значении рН < 7. Полученные результаты свидетельствуют о буферном действии веществ, содержащихся в составе семян, стабилизирующем рН водной среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные показывают, что взаимодействие семян ячменя с водной средой на протяжении 5 мин имеет характер буферного действия со стабилизацией рН на уровне, близком к нейтральной среде (~7). Модифицирование поверхности семян кремнеземом на основе гидролизованного тетраэтоксисилана в сочетании с микродобавками наночастиц, отвечающих составу твердого раствора магнетит–маггемит с преобладанием маггемита, оказывает значительное влияние на рассматриваемое взаимодействие, что

проявляется в изменении водопоглощения семян в зависимости от количества вводимой добавки нанопорошка. Изучение наблюдаемых эффектов перспективно в отношении определения оптимальных условий предпосевной подготовки и проращивания семян с целью повышения всхожести и урожайности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-13-00442)

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tripathi D.K., Gaur S., Singh S. et al.* // Plant Physiol. Biochem. 2017. V. 110. P. 2. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.07.030>
2. *Singh A., Singh N.B., Hussain I. et al.* // Int. J. Pharmaceutical Sci. Invent. 2015. V. 4. № 8. P. 25.
3. *Brittenham G.M.* // Curr. Opin. Hematol. 1994. V. 1. P. 101.
4. *Hodges S.C.* Soil Fertility Basics Soil. North Carolina: State University, Soil Science Extension, 1996. 75 p.
5. *Miller G.W., Huang I.J., Welkie G.W. et al.* // Iron Nutrition in Soils and Plants / Ed. Abadia J. Dordrecht: Kluwer, 1995. P. 19.
6. *Zhu H., Han J., Xiao J.Q., Jin Y.* // J. Environ. Monit. 2008. № 10. P. 713.

7. *Altavilla C., Ciliberto E.* Inorganic nanoparticles: synthesis, applications, and perspectives. An overview // *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspective* / Eds. Altavilla C., Ciliberto E. Boca Raton (FL): CRC Press, 2011. P. 1.
8. *Mukhtar A., Umara Q., Zammurad Iqbal A. et al.* // *Archives of Agronomy and Soil Science*. 2016. V. 62. № 3. P. 299.
<https://doi.org/10.1080/03650340.2015.1048235>
9. *Shilova O.A., Khatova T.V., Panova G.G. et al.* // *Glass Phys. Chem.* 2018. V. 44. № 1. P. 26. [*Шилова О.А., Хатова Т.В., Панова Г.Г. и др.* // *Физика и химия стекла*. 2018. Т. 44. № 1. С. 39.]
<https://doi.org/10.1134/S108765961801011X>
10. *Панова Г.Г., Семенов К.Н., Шилова О.А. и др.* // *Агрофизика*. 2018. № 3. С. 48.
<https://doi.org/10.25695/AGRPH.2018.03.09>
11. *Панова Г.Г., Шилова О.А., Николаев А.М. и др.* // *Агрофизика*. 2019. № 3. С. 40.
12. *Сластя И.В.* // *Агрохимия*. 2012. № 10. С. 51.
13. *Hoang H.T., Sertsova A.A., Marakulin S.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. 63. № 11. P. 1414. [*Хоанг Х.Т., Серцова А.А., Маракулин С.И. и др.* // *Журн. неорганической химии*. 2018. Т. 63. № 11. С. 1388.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618110074>
14. *Zaytseva M.P., Muradova A.G., Sharapaev A.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 12. P. 1684.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618120239>
15. *Moralez-Diaz A.B., Ortega-Ortiz H., Juarez-Maldonado A. et al.* // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2017. V. 8. P. 13.
<https://doi.org/10.1088/2043-6254/8/1/013001>
16. *Yang J., Cao W., Rui Y.* // *J. Plant Int.* 2017. V. 12. № 1. P. 158.
<https://doi.org/10.1080/17429145.2017.1310944>
17. *Шилова О.А., Николаев А.М., Коваленко А.С. и др.* // *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 3 (в печати).
18. *Nasrazadani S., Raman A.* // *Corrosion Science*. 1993. V. 34. № 8. P. 1355.
19. *Pecharroman C., Gonzalez-Carreno T., Iglesias J.E.* // *Phys. Chem. Minerals*. 1995. V. 22. P. 21.
20. *Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W.* *Handbook of Mineralogy*. Chantilly, VA: Mineralogical Society of America, 2018. 333 p.
21. ГОСТ 12038-84 Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М., 1985. 58 с.
22. *ISTA, International Rules for Seed Testing*. 2016.
<https://doi.org/10.15258/istarules>