

ВИКОРИСТАННЯ БІОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ, ПРИ ВИРОЩУВАННІ ЗЕРНОВИХ

К.Г. Лопатько, кандидат технічних наук

Досліджено структуру та властивості наночастинок, отриманих електроіскровим диспергуванням у воді та показана їх ефективність у технології вирощування озимої пшениці.

Наночастинка, водні дисперсії металів, біологічна функціональність.

Постановка проблеми. На сьогоднішній день накопичено значний науковий потенціал по різноманітним методам і способам отримання наноматеріалів відповідних металів та сплавів, цілеспрямованого створення композитів та комплексів [1], проведено дослідження їх фізичних та хімічних властивостей [2], з'являються перші позитивні результати застосування наноматеріалів та препаратів на їх основі у медицині та біотехнологіях [3]. Ефективність впливу наночастинок металів істотно залежить від їх розмірів, оскільки при зменшенні розмірів наночастинок збільшується поверхнева енергія, що зумовлює інтенсифікацію процесу взаємодії наночастинок з навколишнім середовищем. Для отримання максимального ефекту застосування наноматеріалів у біотехнологіях, крім суто фізичних властивостей (розміри, структура, гранулометричний склад, значення електричного заряду на поверхні частинки), вони повинні мати зручну препаративну форму, бути біологічно доступними та не мати домішок. Крім того, природа та походження наноматеріалів впливатиме на токсикологічні характеристики [4], що значно обмежує їх використання на біологічних об'єктах. Існуючі способи отримання наноматеріалів можна поділити на дві основні групи – хімічні та фізичні, що за технологічним принципом отримання означає консолідацію атомарних та молекулярних форм у більш крупні системи – кластери і наночастинки, або диспергування масиву до нанорозмірного діапазону. Маючи свої переваги та недоліки, на сьогоднішній день ні один із способів не може бути виділений як універсальний, особливо з огляду на майбутню галузь застосування, зокрема біотехнології. Виходячи з того, що основні властивості наноматеріалів формуються на стадії їх отримання, при аналізі способів отримання наноматеріалів необхідно враховувати природу

основного процесу, в наслідок якого відбувається синтез наноматеріалів. Крім того, ефективність застосування наноматеріалів пов'язана з відповідною препаративною формою та можливістю тривалого зберігання хіміко-біологічної активності.

Аналіз останніх досліджень. Аналіз існуючих методів і способів отримання наноматеріалів виділяє метод об'ємного електроіскрового диспергування металів (ОЕІДМ) у рідині як одного із найбільш ефективних методів отримання частинок з розмірами від декількох нм до >100 нм. Технології, які основані на цьому методі, мають переваги перед технологіями, в яких використовуються вибух провідників, випаровування-конденсація, механічне, хімічне, електронно-променево та газотермічне диспергування матеріалів. Середня температура робочої рідини може бути низькою, але в мікроплазмових об'ємах іскрінь короткочасно (протягом 10–100 мкс) виникають надвисокі температури $(7-10) \times 10^3$ °К, що дозволяє отримувати частинки із матеріалів, які мають суттєво різні температури плавлення. Великі швидкості охолодження в рідині дисперсних іскроерозійних частинок призводять до значної модифікації їх структури та утворення матеріалів з унікальними властивостями [5].

Для забезпечення продуктивності іскроерозійного диспергування використовували шар струмопровідних гранул срібла (5-10 мм) у розрядній камері, виконаної з діелектрику. Для ОЕІДМ формували розрядні імпульси (PI) зі струмом 1–10 кА, що в 5–500 разів більше від середнього струму електромережі. Електричний опір шару гранул (0,1-1 Ом) залежить від напруги та частоти розрядних імпульсів і може стохастично змінюватись в межах 0,01-10 Ом із збільшенням розрядного струму в 1,5–5 разів (без іскрінь між гранулами), або зменшенням в 2–100 разів (при відповідному збільшенні тривалості PI теж без електроіскрінь між гранулами шару) [6].

Результати досліджень. Параметри розрядної цепі змінювались у наступних межах: ємність робочого конденсатору $C = 25-200$ мкФ, напруга заряду конденсатору $U_z = 50-250$ В, індуктивність розрядного контуру L не перевищувала 1мкГн. Процес диспергування вели у розрядній камері, заповненою деіонізованою водою. В результаті накопиченої електричної енергії на конденсаторній батареї, відбувається збудження розряду. У цей момент у між електродному проміжку виникає іскровий розряд, який являє собою плазмовий канал (рис. 1), що існує вкрай обмежений час. Тривалість розрядів знаходиться у діапазоні $10^{-3} - 10^{-6}$ сек. Висока температура плазми забезпечує плавлення та випаровування металу, який швидко охолоджується у дисперсійному

середовищі. Конденсація парів металу призводить до формування наночастинок, що утворюють з дисперсійним середовищем колоїдний розчин.



Рис. 1. Утворення плазмових каналів між металевими гранулами.

Фізико-хімічні методи дослідження, кількісний та якісний аналізи отриманих водних дисперсій та самих частинок дають уявлення про їх структуру та властивості. Методами електронної мікроскопії - іонний гелієвий (СiМ) (Zeiss ORION) и електронний (СЭМ) (Zeiss SUPRA 40VP), визначали морфологію дисперсної фази (рис.2). Оцінка форми частинок, що наближається до кристалічної, свідчить про кінетику їх утворення, а саме кристалізацію з парової фази. Наявність частинок кулястої форми в загальній масі отриманого порошку (рис.3) є результатом розбризування рідкої фази. При розмірах 1-10 мкм вони мають не тільки іншу будову але й властивості, що принципово відрізняє їх від нанорозмірної фракції. Однак, не виключається їх біологічна дія на макрорівні. У першу чергу, такі частинки можуть виступати у якості сорбційних центрів і навіть генерувати іони. Але їх ефективність та реакційна здатність не може бути порівняна з наночастинками і кластерами, умови утворення яких є різко не рівноважними. Розміри, форма та структурно-фазовий склад багато в чому визначає біофункціональність та токсичність дисперсних матеріалів.

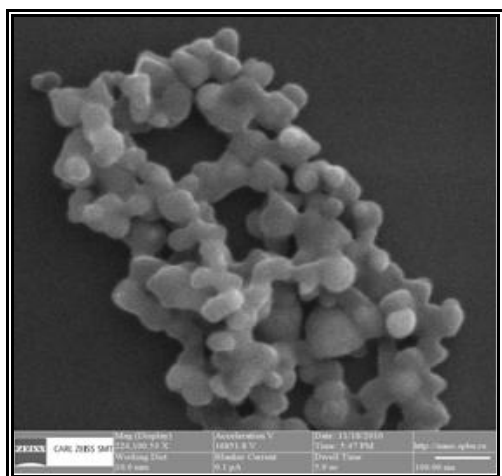


Рис. 2 Наночастинки срібла.

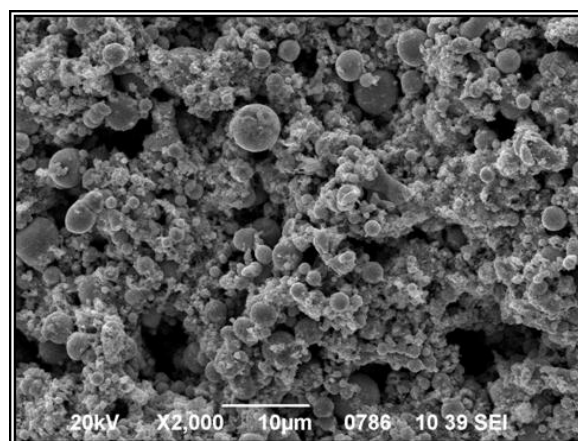


Рис. 3. Мікрочастинки срібла.

Одним з найважливіших параметрів, що характеризують агрегативну стійкість колоїдної системи та її функціональність є електрокінетичний потенціал (ζ – потенціал), який вимірювали за допомогою Malvern ZETA SIZER. Враховуючи умови отримання водного розчину срібла, вода розглядається не тільки як середовище диспергування, але і як активним чинником, що приймає участь у формуванні міцелярної будови дисперсної фази. При досягнених температурах плазми у каналі розряду близько 8×10^3 °K, відбувається дисоціація води з утворенням атомарних та молекулярних форм: O_2 , H_2 , O^- , H^+ , OH^- . Отримані результати вимірювання ζ – потенціалу (рис. 4), свідчать про якісний склад адсорбційного шару, який разом із агрегатом, утворює колоїдну частинку. Від'ємний заряд формується за рахунок адсорбції атомів кисню та гідроксильної групи. Величина ζ – потенціалу складає близько 30 mV, що є достатнім для забезпечення агрегативної стійкості системи та проведення подальших біологічних аналізів та випробувань.

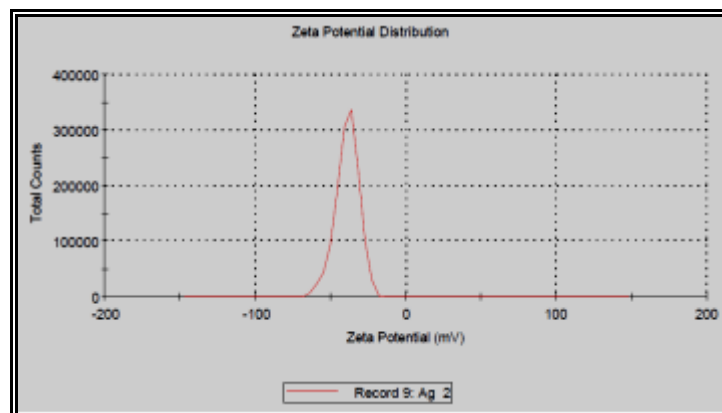


Рис. 4. Результати вимірювання ζ – потенціалу колоїду срібла.

Попередня атестація отриманих матеріалів дає підстави говорити про імовірну біологічну функціональність наночастинок та можливість їх використання у біотехнологіях, зокрема технології вирощування зернових.

Усім без винятку рослинам для побудови ферментних систем - біокатализаторів – необхідні мікроелементи, серед яких найбільше значення мають залізо, марганець, цинк, мідь, бор, молібден, кобальт та інші. Їх називають "елементами життя", як би підкреслюючи, що за відсутності зазначених елементів життя рослин і тварин стає неможливою. Нестача мікроелементів у ґрунті не призводить до загибелі рослин, але є причиною зниження швидкості і узгодженості протікання процесів, відповідальних за розвиток організму. Зрештою рослини не реалізують своїх можливостей і дають низький і не завжди якісний урожай.

На протязі трьох років (2008 – 2010 рр.) проводилися випробування нанопрепаратів в модельних і стаціонарних дослідах для підвищення стійкості рослин пшениці для оптимізації норм, строків і способів використання нанодисперсних порошків і колоїдних розчинів біологічно активних металів для підвищення стійкості рослин пшениці, до біотичних та абіотичних факторів [7]. Дослідження проводились у наукових лабораторіях та стаціонарній сівозміні кафедри рослинництва у ВП «АДС» Національного університету біоресурсів і природокористування України, яка розміщена в с. Пшеничному Васильківського району Київської області. Проведено визначення польової схожості насіння; внесення пестицидів та розчинів нанодисперсних біогенних металів по вегетуючим рослинам; фенологічні спостереження та оцінка стійкості рослин до основних хвороб; визначення біометричних показників рослин; збирання та проведення післязбиральної обробки насіння. Об'єктом досліджень були процеси росту, розвитку та особливості формування продуктивності пшениці озимої при застосуванні нанорозмірних біогенних металів.

Помітний вплив наноматеріалів спостерігався вже на сході посівів пшениці озимої (рис. 5) у порівнянні з контрольними сходами, що не були обробленими. Випередження у рості та добре сформований вузол кущення створюють умови для кращого зимування та початку вегетаційного періоду у весні. Водні розчини наночастинок біогенних металів, створюючи пролонговану дію, забезпечують фізіологічну потребу рослин у мікроелементах, які перш за все мають ферментативну функцію.

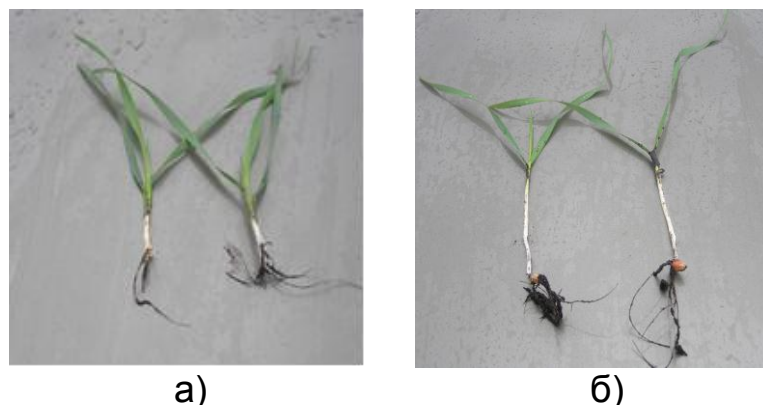


Рис. 5. Вплив наноматеріалів на розвиток сходів посівів пшениці озимої: а) насіння оброблено; б) насіння не оброблено.

Проведення польових досліджень дозволило встановити, що ферментативна активність залежить як від удобрення так і від погодних умов, які склались під час вегетації. Але досить суттєвим чинником є мікроелементи. Дослідження показали, що в варіанті

обробки насіння колоїдним розчином нанометалів активність пероксидази і каталази була вищою ніж в варіанті обробки протруйником Вітаваксом 200ФФ. Так, обробка насіння колоїдом металів сприяла зростанню активності пероксидази в контрольному варіанті на 20% IV етапі органогенезу, на 15% VII етапі та на 10% X етапі, а в варіанті з внесенням $N_{30}P_{150}K_{150}+N_{30(II)}+N_{60(IV)}+N_{30(VII)}$ – на 20% IV етапі, на 5-25% VII етапі та на 10% X етапі. Нанометали сприяли зростанню активності пероксидази на VII етапі органогенезу, коли відбувається підвищення інтенсивності окисно-відновних процесів у рослині.

Веgetативний ріст є важливою характеристикою продуктивності посівів пшениці озимої. Чим більша листостеблова маса рослин, тим більший в ній запас пластичних речовин для утворення репродуктивних органів і формування врожаю. Вивчення динаміки наростання вегетативної маси (табл. 1) а також її добовий приріст, визначали за зміною маси проб рослин пшениці озимої сорту Національна на фоні різних елементів технології вирощування за основними етапами органогенезу. Істотні прирости вегетативної маси залежно від досліджуваних чинників спостерігались, починаючи з VI етапу органогенезу і максимального значення досягала на VIII етапові.

1. Динаміка наростання вегетативної маси пшениці озимої сорту Національна залежно від удобрення і передпосівної обробки насіння, т/га.

Назва варіанту	Етапи органогенезу								
	VIII				X				
	Органи рослин								
	листя	стебла	колосся	разом	листя	стебла	колосся	разом	
КОНТРОЛЬ	контроль	57	178	15	250	17	140	66	223
	$N_{30}P_{30}K_{30}$	93	221	41	355	35	190	110	335
	$N_{150}P_{150}K_{150}$	150	309	72	531	57	263	180	500
Обробка насіння препаратом (на основі наночастинок)									
	контроль	71	195	25	291	27	153	78	258
	$N_{30}P_{30}K_{30}$	113	240	51	404	42	203	125	370
	$N_{150}P_{150}K_{150}$	164	323	80	567	65	273	199	537
Обробка насіння препаратом і Вітаваксом 200Ф									
	контроль	65	189	20	274	23	149	76	248
	$N_{30}P_{30}K_{30}$	109	232	47	388	39	199	121	359
	$N_{150}P_{150}K_{150}$	159	319	78	556	63	270	191	524
Обробка насіння протруйником – Вітаваксом 200Ф									
	контроль	60	186	17	263	21	146	74	241
	$N_{30}P_{30}K_{30}$	101	226	44	371	37	194	118	349
	$N_{150}P_{150}K_{150}$	154	314	76	544	60	267	187	514

Рівень накопичення посівами сухої речовини за вегетаційний період характеризує рівень їх продуктивності. Тому, в період формування зернівки та наливу зерна важливе значення має трансформація продуктів фотосинтезу і темпи накопичення сухої речовини. В цей час підсистеми продукуюча та запасуюча – тісно взаємопов'язані і врожай зерна формується як результат взаємодії зернівок та фотосинтезуючого апарату. Спрямованість процесу накопичення сухої речовини та перерозподіл між продукуючою та запасуючою системами є однією з оцінок рівня продуктивності. Система удобрення є одним з швидкодіючих факторів, які здатні впливати на хід даних процесів. Тому дослідження динаміки накопичення сухої речовини посівами пшениці залежно від систем удобрення та застосування в обробці насіння наноматеріалу викликає закономірний інтерес.

Вміст сухої речовини в органах рослин визначали за основними етапами органогенезу. Найбільш інтенсивне накопичення сухої речовини рослинами пшениці відмічалось в період проходження VI-VIII етапів органогенезу.

Результати досліджень накопиченню сухої речовини під впливом різних систем удобрення та обробки насіння свідчать про чутливість рослин пшениці до цих елементів технології вирощування. Внесення добрив в дозі $N_{150}P_{150}K_{150}$ забезпечувало найбільше нагромадження сухої речовини – 104-124 ц/га на VIII етапі органогенезу. Дещо нижчими були показники в варіанті, де застосовували добрива в дозі $N_{120}P_{120}K_{120}$. Абсолютний контроль значно поступався вказаним варіантам у накопиченню сухої маси в рослинах – 74,5-72,5 ц/га. Застосування препарату в основі якого наночастинки металів на фоні удобрення збільшувало вміст сухої речовини, що в свою чергу збільшувало продуктивність рослин і сприяло формуванню вищої врожайності зерна пшениці озимої.

Внесення добрив сприяло інтенсивному наростанню листової поверхні. Тому в варіанті з внесенням добрив в дозі $N_{150}P_{150}K_{150}$ в фазу колосіння спостерігалось найбільше накопичення сухої речовини в листі пшениці озимої – 31,3-36,0 ц/га. Внесення добрив в дозі $N_{30}P_{30}K_{30}$ сприяло формуванню посівів з дещо нижчим накопиченням сухої речовини листя – 23,8-25,2 ц/га. В контрольному варіанті накопичувалось 16,0-16,8 ц/га сухої речовини в листі. Обробка посівного матеріалу наночастинками сприяла більшому накопиченню сухої речовини в листі на 4,4-14,1% в порівнянні з абсолютним контролем, комплексний вплив Вітаваксу 200Ф і наночастинок – на 1,6-13,2 % і обробка Вітаваксом сприяла накопиченню листової частини на 1,1-12,6%. Застосування препарату на основі нанодисперсних розчинів металів сприяло більш інтенсивному накопиченню сухої речовини в репродуктивних органах і зменшенню в стеблах. Інтенсивне накопичення сухої речовини в рослинах спостерігалось до X етапу органогенезу.

Внесення добрив в дозі $N_{150}P_{150}K_{150}$ збільшувало накопичення сухої речовини в 2,2 рази (204 ц/га), $N_{30}P_{30}K_{30}$ в 1,7 рази (155 ц/га). Застосування наночастинок на фоні добрив сприяло збільшенню накопичення сухої речовини посівами ще додатково на 3,2-6,2 ц/га.

Накопичення більшої кількості сухої речовини має важливе значення на пізніх етапах органогенезу, так як вона є джерелом постачання зернівок, що формуються, поживними речовинами. На X етапі органогенезу спостерігається зменшення вмісту сухої речовини в листі та зростання в колосках. При цьому внесення добрив сприяло більшому накопиченню сухої речовини в листі пшениці з 10,8 до 32,1 ц/га, в колосках – з 31,8 до 84,8 ц/га. Застосування в обробці насіння наноматеріалу сприяло збільшенню сухої речовини листя до 67,2% та до 56% в колосках. На X етапі органогенезу в варіантах з застосуванням наноматеріалу відмічено більш інтенсивне накопичення сухої речовини в органах рослин, особливо листі та в стеблах.

На VI і VIII етапах проходить швидке нагромадження сухої речовини в листях та стеблах. Максимальну кількість сухої речовини за вегетацію як в органах, так і в рослині в цілому накопичували рослини варіантів, де застосовували наноматеріали для обробки насіння на високому фоні удобрення – 204 ц/га, матеріал посівний оброблений Вітаваксом 200Ф – 199 ц/га (табл. 2).

2. Накопичення сухої речовини посівами пшениці озимої сорту Національна залежно від застосування наночастинок та протруєння насіння Вітаваксом 200Ф, ц/га.

Назва варіанту	Етапи органогенезу							
	VIII				X			
	Органи рослин							
	листя	стебла	колосся	разом	листя	стебла	колосся	разом
контроль	16,0	40,4	8,1	64,5	10,8	65,4	38,8	90,0
$N_{30}P_{30}K_{30}$	23,8	39,7	13,4	76,9	16,7	67,0	53,3	137
$N_{150}P_{150}K_{150}$	31,3	55,9	16,8	104	18,8	69,2	54,0	142
Обробка насіння препаратом (на основі наночастинок)								
контроль	16,8	46,6	9,1	72,5	11,2	41,8	40,2	93,2
$N_{30}P_{30}K_{30}$	25,2	40,0	15,2	80,4	17,9	78,2	58,9	155
$N_{150}P_{150}K_{150}$	36,0	69,4	18,6	124	32,1	87,1	84,8	204
Обробка насіння препаратом і Вітаваксом 200Ф								
контроль	16,3	46,2	8,5	71,0	11,1	40,5	39,5	91,1
$N_{30}P_{30}K_{30}$	24,6	39,8	14,6	79,0	17,7	77,3	55,0	150
$N_{150}P_{150}K_{150}$	35,7	68,3	18,0	122	31,6	85,9	81,5	199
Обробка насіння протруйником – Вітаваксом 200Ф								
контроль	16,2	45,5	8,3	70,1	11,0	39,9	39,8	90,7
$N_{30}P_{30}K_{30}$	24,4	39,3	14,4	78,1	17,6	76,3	55,0	148,9
$N_{150}P_{150}K_{150}$	35,5	67,0	17,5	120	31,1	85,8	80,1	197,0

Застосовуючи для обробки насіння наноматеріал прослідковується тенденція до збільшення вмісту каротиноїдів в листі пшениці озимої. Обробка насіння наноматеріалами сприяла збільшенню вмісту каротиноїдів на 13,5 - 18,8%, Вітавакс 200Ф – на 5,8 - 6,3%, обробка насіння комплексом (водні розчини мікроелементів + Вітавакс 200Ф) відповідно на 9,6-10,9%. Накопичення каротиноїдів, яке відмічене під впливом мікроелементів у вигляді наночастинок сприяє підвищенню стійкості рослин до стресових умов середовища - високих температур, оскільки каротиноїди захищають біомембрани від фотоокислення під дією підвищених температур. Отримані результати досліджень свідчать, що вміст пігментів під впливом наночастинок металів збільшується. Це сприяє розвитку такої адаптивної ознаки, як підвищена водоутримуюча здатність тканин, що особливо важливо в стресових ситуаціях, коли рослини зазнають впливу високої температури та атмосферної посухи.



Рис. 6. Рослини (пшениця озима) у фазі воскової стиглості, оброблені відповідно: а) розчином на основі наночастинок; б) розчином наночастинок і Вітаваксом 200Ф; в) протруйником - Вітаваксом 200Ф.

3. Урожайність пшениці озимої залежно від методу обробки насіння 2010р.

Сорт	Варіант	т/га	Порівняно до контролю	%
Національна	Насіння не оброблене	5,15	-	-
	Насіння оброблене + кущення	5,28	0,13	3,1
	Насіння оброблене + кущення + вихід в трубку	5,40	0,25	6,0
	Насіння оброблене + кущення + вихід в трубку + колосіння	5,55	0,40	9,6
Бриліант	Насіння не оброблене	3,88	-	-
	Насіння оброблене + кущення	4,05	0,17	4,4
	Насіння оброблене + кущення + вихід в трубку	4,17	0,29	7,5
	Насіння оброблене + кущення + вихід в трубку + колосіння	4,35	0,47	12,1

Висновок. Використання принципово нової препаративної форми мікроелементів, а саме водних розчинів нанодисперсних частинок металів, забезпечує більшу ефективність проти хвороб зернових культур (кореневі гнилі, борошниста роса, септоріоз), високу біологічну активність біогенних металів, виключає негативні наслідки застосування хімічних препаратів. Використання мікроелементів при передпосівній обробці насіння та позакоренева обробка вегетуючих рослин дозволяє не тільки стимулювати ріст і розвиток рослин, прискорювати дозрівання, підвищувати стійкість до захворювань, а й забезпечувати морозо- і посухостійкість зеленої маси.

Список літератури

1. *Наноструктурные материалы*. Учебное пособие для студ. высш. учебн. заведений // Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр "Академия", 2005. – 192 с.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2009. – 416 с.
3. Коршунов А.В. Биологическая активность нанопорошков металлов, полученных с помощью электрического взрыва проводников / А.В. Коршунов, А.П. Ильин // Физика и химия обработки материалов. – 2007. – № 3. – С. 70–75.
4. *Использование биологических активных препаратов на основе наночастиц металлов в медицине и сельском хозяйстве* / [И.П. Арсентьева, Н.Н. Глущенко, Г.В. Павлов и др.]. – М.: Государственный Открытый Университет, 2000. – С. 17.
5. Лопатько К.Г. Структура та властивості наночастинок, отриманих електроіскрової обробки міді та срібла / К.Г. Лопатько, Є.Г. Афтандіянц, Я.В. Зауличний, М.В. Карпець // Металознавство та обробка металів. – 2009. – №3. – С. 57–62.

6. Щерба А.А. Разрядно-импульсные системы производства нанокolloидных растворов биологически активных металлов методом ОЭИД / [Щерба А.А., Захарченко С.Н., Лопатко К.Г. и др.] // Праці інституту електродинаміки НАН України. – 2010. – Вип. №26. – С. 152–160.

7. Каленська С.М. Науково-практичні рекомендації по застосуванню препаратів на основі водних розчинів наночастинок біогенних металів для вирощування озимої пшениці / [Каленська С.М., Лопатко К.Г., Афтандіянц Є.Г. та ін.]. – К.: НУБіП України, 2010. – С. 20.

Исследована структура и свойства наночастиц, полученных электроискровым диспергированием в воде и показана их эффективность в технологии выращивания озимой пшеницы.

Наночастицы, водные дисперсии металлов, биологическая функциональность.

The structure and properties of nanoparticles produced by electric dispersion in water and demonstrate their effectiveness in technology of winter wheat growing.

Nanoparticle aqueous dispersions of metals, biological functionality.

УДК 664.3.032.1:665.3.002.7

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЖИРІВ У ДИЗЕЛЬНЕ БІОПАЛИВО

М.М. Муштрук, аспірант*

Ю.Г. Сухенко, доктор технічних наук

В.Ю. Сухенко, кандидат технічних наук

Наведені математичні моделі, що описують процес перетворення технічних тваринних жирів під дією спирту і каталізатора у дизельне біопаливо.

Математичне моделювання, метиловий ефір, переестерифікація, тваринний жир.

Постановка проблеми. Моделювання стало одним з найбільш потужних засобів прийняття інженерних рішень у сучасному технічному переозброєнні виробництва. З його застосуванням і впровадженням отримані незаперечні переваги у скороченні термінів експериментальних досліджень і економія ресурсів у науці і техніці.

*Науковий керівник – доктор технічних наук Ю.Г. Сухенко

© М.М. Муштрук, Ю.Г. Сухенко, В.Ю. Сухенко, 2012