

## **ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА НА ПРОРАСТАНИЕ ПШЕНИЦЫ И СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В ЕЕ КОРНЯХ**

**В.В. Туров, Е.В. Юхименко**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

*Методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии в условиях послойного вымораживания жидкой фазы изучено состояние воды в корнях пшеницы, пророщенной в воде или в присутствии частиц нанокремнезема А-300 или защитно-стимулирующего состава на основе метилированного кремнезема и минеральных удобрений. Показано, что остаточная вода в корнях с влажностью 7 % масс. присутствует в виде кластеров сильно- и слабоассоциированной воды. Ее характеристики существенно изменяются в зависимости от среды проращивания. Максимальное количество слабоассоциированных форм воды фиксируется для корней, пророщенных в присутствии нанокремнезема А-300. Высказано предположение, что именно присутствие слабоассоциированных форм воды обуславливает улучшение биометрических параметров корней пшеницы.*

### **Введение**

Перспективным направлением использования нанотехнологий для предпосевной обработки семян может стать применение пылеобразных покрытий, созданных на основе наночастиц кремнеземов или их смесей, которые активно влияют на водный баланс развивающихся семян и обеспечивают локальное питание растений (защитно-стимулирующих смесей – ЗСС). Такая защитная обработка может эффективно решать проблемы, возникающие в случае озимого и ранневесеннего посева для многих типов сельскохозяйственных культур [1–3]. В настоящее время ведутся усиленные поиски наноструктурных форм микроэлементов [4–6]. Поскольку кристаллические наноструктуры обладают значительно большей поверхностной энергией, чем объемные, их растворение в почвенной влаге и переход в зону прорастания может осуществляться со значительно меньшими затратами энергии. Еще большую эффективность могут проявлять оксиды металлов, иммобилизованные на наночастицах высокодисперсного кремнезема.

В Институте химии поверхности НАН Украины под руководством академика А.А. Чуйко были разработаны принципиально новые защитно-стимулирующие составы для предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур, которые обеспечивают увеличение всхожести, снижение пораженности ростков и, в конечном счёте, повышение урожайности растений. Они представляют собой наноконпозиты, в состав которых при необходимости может входить полный набор необходимых макроэлементов (азот, фосфор, калий), микроэлементы (В, Mg, Mn, Zn, Cu, Mo, Co и др.), средства защиты растений, стимуляторы их роста, мелиорирующие средства, органические или микробиологические удобрения и адгезив-носители [7].

Механизм воздействия наночастиц кремнеземов на семенной материал на ранних стадиях их прорастания в настоящее время досконально не изучен. В [8] высказано предположение о возможности влияния наночастиц на состояние воды в зоне прорастания и методом низкотемпературной  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии показана возможность формирования на межфазных границах частиц нанокремнезема или ЗСС слоев слабоассоциированной воды, молекулы которой принимают участие в

формировании менее двух водородных связей, приходящихся на каждую молекулу. Большое количество слабоассоциированной воды обнаружено также и в целом ряде слабогидратированных биологических объектов, в том числе и семенах пшеницы [8-10].

Целью настоящей работы являлось изучение состояния воды в корнях пшеницы на ранних стадиях ее прорастания и влияние на него присутствия в зоне контакта семян с водной средой частиц гидрофильного нанокремнезема или защитно-стимулирующей смеси, приготовленной на основе метилированного (гидрофобного) кремнезема и минеральных удобрений.

### **Экспериментальная часть**

Использовался высокодисперсный кремнезём (ВДК) марки А-300, выпускаемый Калушским экспериментальным заводом (Украина), с удельной поверхностью  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ , синтезирован путём высокотемпературного гидролиза  $\text{SiCl}_4$  в пламени кислород-водородной горелки. Метилкремнезем марки АМ-1-300 (Калуш, Украина) синтезированный путем обработки аэросила А-300 метилхлорсиланом. ЗСС готовился путем механохимической активации в шаровой мельнице метилаэросила АМ-1-300 с удельной поверхностью  $300 \text{ м}^2/\text{г}$  в присутствии смеси (1:1:1) калийных, фосфорных и азотных удобрений.

Исследовались семена озимой пшеницы (сорт Киянка), которые прорастивались в чашках Петри при температуре  $(22 \div 25) \text{ }^\circ\text{C}$  в обычной, питьевой воде (контроль, 1), в том же объёме воды, содержащей 1 % масс ВДК (2), и предварительно обработанных ЗСС (3). На дне чашек находилась фильтровальная бумага. Ежедневно фильтровальная бумага увлажнялась, т.е. семена пшеницы находились всё время во влажном состоянии. После трех суток прорастивания половина семян извлекалась и для нее производился подсчёт энергии прорастания, определялась всхожесть, длина и масса корней и проростков. На восьмые сутки такие же измерения проводились для оставшейся части ростков и корней.

Спектры ЯМР получали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения (Varian “Mercury”) с рабочей частотой 400 МГц. Использовали  $90^\circ$  зондирующий импульс, длительностью 3 мкс. Температура в датчике регулировалась термоприставкой Bruker VT-1000 с точностью  $\pm 1 \text{ К}$ . Интенсивности сигналов определялись путем измерения площади пиков с использованием процедуры разложения сигнала на его составляющие в предположении гауссовской формы сигнала и оптимизации его нулевой линии и фазы с точностью, которая для хорошо разрешенных сигналов была не хуже 5 %, а для перекрывающихся сигналов –  $\pm 10\%$ . Для предотвращения переохлаждения воды в исследуемых объектах, измерения концентрации незамерзающей воды проводили при нагревании образцов, предварительно охлажденных до температуры 210 К. Методика ЯМР-измерений и определения термодинамических характеристик и радиуса кластеров межфазной воды подробно описана в [9–12].

При анализе межфазных явлений для изучения процессов, проходящих на границе раздела фаз твердое тело–жидкость–пар используются два основных подхода – методы избыточных величин Гиббса и слоя конечной толщины [13]. В соответствии с первым из этих подходов предполагают, что весь избыток энергии, обусловленный формированием границ раздела фаз, сосредоточен в бесконечно тонком поверхностном слое, в то время как термодинамические параметры всей остальной жидкости не отличаются от объемных. При этом для определения геометрических размеров ограниченных твердой поверхностью наноразмерных агрегатов жидкости может быть использовано уравнение Гиббса–Томпсона, связывающее радиус сферического или цилиндрического водного кластера ( $R$ ) с величиной депрессии температуры замерзания:

$$\Delta T_m = T_m(R) - T_{m,\infty} = \frac{2\sigma_{sl}T_{m,\infty}}{\Delta H_f \rho R}, \quad (1)$$

где  $T_m(R)$  – температура плавления льда, локализованного в порах радиуса  $R$ ,  $T_{m,\infty}$  – температура плавления объемного льда,  $\rho$  – плотность твердой фазы,  $\sigma_{sl}$  – энергия взаимодействия твердого тела с жидкостью и  $\Delta H_f$  – объемная энтальпия плавления. Это уравнение может быть использовано для вычисления распределения пор по размерам из температурной зависимости величины  $C_{uw}$ , полученной на основе метода  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии с послойным вымораживанием воды, для водных суспензий твердых тел или гидратированных биологических объектов, когда применение других методов анализа пористой структуры затруднительно [9]. Для практического использования уравнение (1) можно применять в виде  $\Delta T_m = (k/R)$ , в котором константа  $k$  для многих гетерогенных систем, содержащих воду, близка к 50 [9, 14, 15].

В методе слоя конечной толщины [13] предполагают, что влияние поверхности границы раздела фаз распространяется на несколько молекулярных слоев вглубь жидкой фазы. Тогда процесс замерзания (размерзания) межфазной воды, локализованной в твердой пористой матрице, проходит в соответствии с изменениями свободной энергии Гиббса, обусловленными влиянием поверхности. Оно тем меньше, чем дальше от поверхности изучаемый слой воды. При  $T = 273$  К замерзает вода, свойства которой не отличаются от объемных, а по мере понижения температуры (без учета эффекта переохлаждения) замерзают слои воды, все ближе расположенные к поверхности, причем для межфазной воды справедливо соотношение:

$$\Delta G_{\text{ice}} = -0,036(273,15 - T), \quad (2)$$

где численный коэффициент представляет собой параметр, связанный с температурным коэффициентом изменения свободной энергии Гиббса для льда [16]. Определяя по величине интенсивности сигнала температурную зависимость концентрации незамерзающей воды  $C_{uw}(T)$  в соответствии с методикой, подробно описанной в [9–12], можно рассчитать количества сильно- и слабосвязанной воды, а также термодинамические характеристики этих слоев.

## Результаты и обсуждение

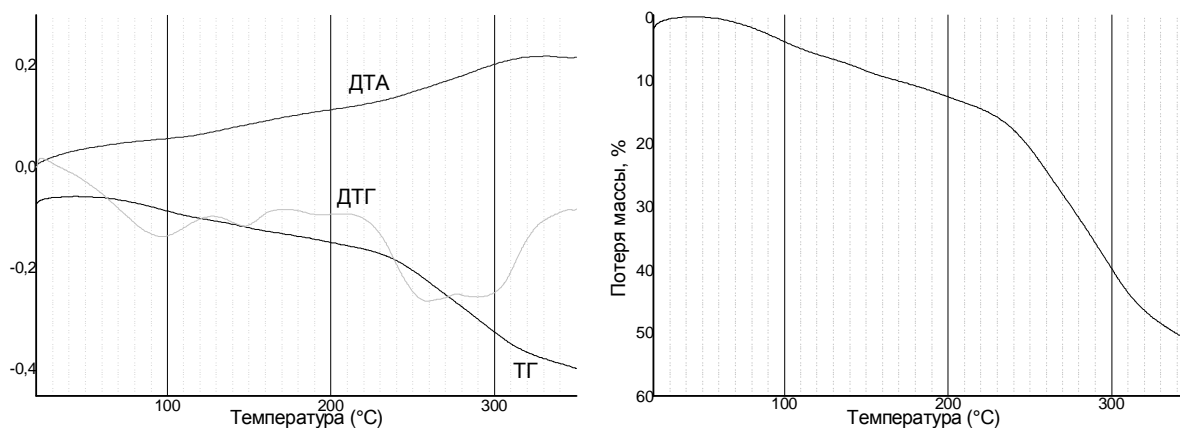
В табл. 1. приведены значения биометрических показателей проросших семян, выращиваемых в разных условиях. Как видно из данных табл. 1, оба наноматериала способны оказывать значительное стимулирующее воздействие на биометрические параметры проросшей пшеницы. Существенно возрастает длина и масса проростков, а также количество корней, приходящихся на одно растение. На всхожесть и сырую массу корней ЗСС оказывает большее влияние, чем нанокремнезем А-300. При этом, однако, следует учитывать, что в состав ЗСС входит комплекс минеральных удобрений, локализация которых вблизи поверхности семян обеспечивается их капсулированием гидрофобной оболочкой, состоящей из частиц метилкремнезема, в то время как стимулирующее воздействие нанокремнезема А-300 может осуществляться лишь за счет взаимодействия наночастиц с биосистемами растения в зоне прорастания.

Исходная влажность дегидратированных корней может быть определена на основе данных термогравиметрии (рис. 1). На кривых ДТГ, снятых при температурном нагреве образцов до  $350^\circ\text{C}$ , присутствуют четыре эндотермических минимума. Первые два (при  $T = 90$  и  $130^\circ\text{C}$ ) могут быть отнесены к десорбции физически адсорбированной воды. Первый из них может быть обусловлен испарением воды, адсорбированной в виде относительно небольших кластеров, десорбция которых проходит без значительных

стерических затруднений, а второй – удалению воды из зазоров между целлюлозными фибриллами. Общая потеря массы за счет физически адсорбированной воды составляет около 7 % мас. Дальнейшая потеря массы при температуре 200–300 °С может быть связана с термодеструкцией биополимерных цепей целлюлозы.

**Таблица 1.** Биометрические показатели прорастания пшеницы в присутствии нанокремнезема А-300 и ЗСС по сравнению с контролем.

Измеряемый параметр	Контроль	1 % SiO <sub>2</sub>	ЗСС
энергия прорастания, %	67	75 (+ 8 %)	88 (+ 21 %)
всхожесть, %	74	81 (+ 7 %)	95 (+ 21 %)
длина проростков, см	7,5	10,7 (+ 42 %)	11,3 (+ 50 %)
сырая масса проростков, г	1,05	1,65 (+ 57 %)	1,66 (+ 58 %)
масса 100 ростков, г	1,54	2,21 (+ 43 %)	1,9 (+ 23 %)
длина корней, см	4,5	3,4 (- 24 %)	8,4 (+ 86 %)
сырая масса корней, г	1,1	1,23 (+ 12 %)	2,0 (+ 82 %)
кол-во корней на 1 растение, шт.	2,6	3,7 (+ 42 %)	4,2 (+ 61 %)

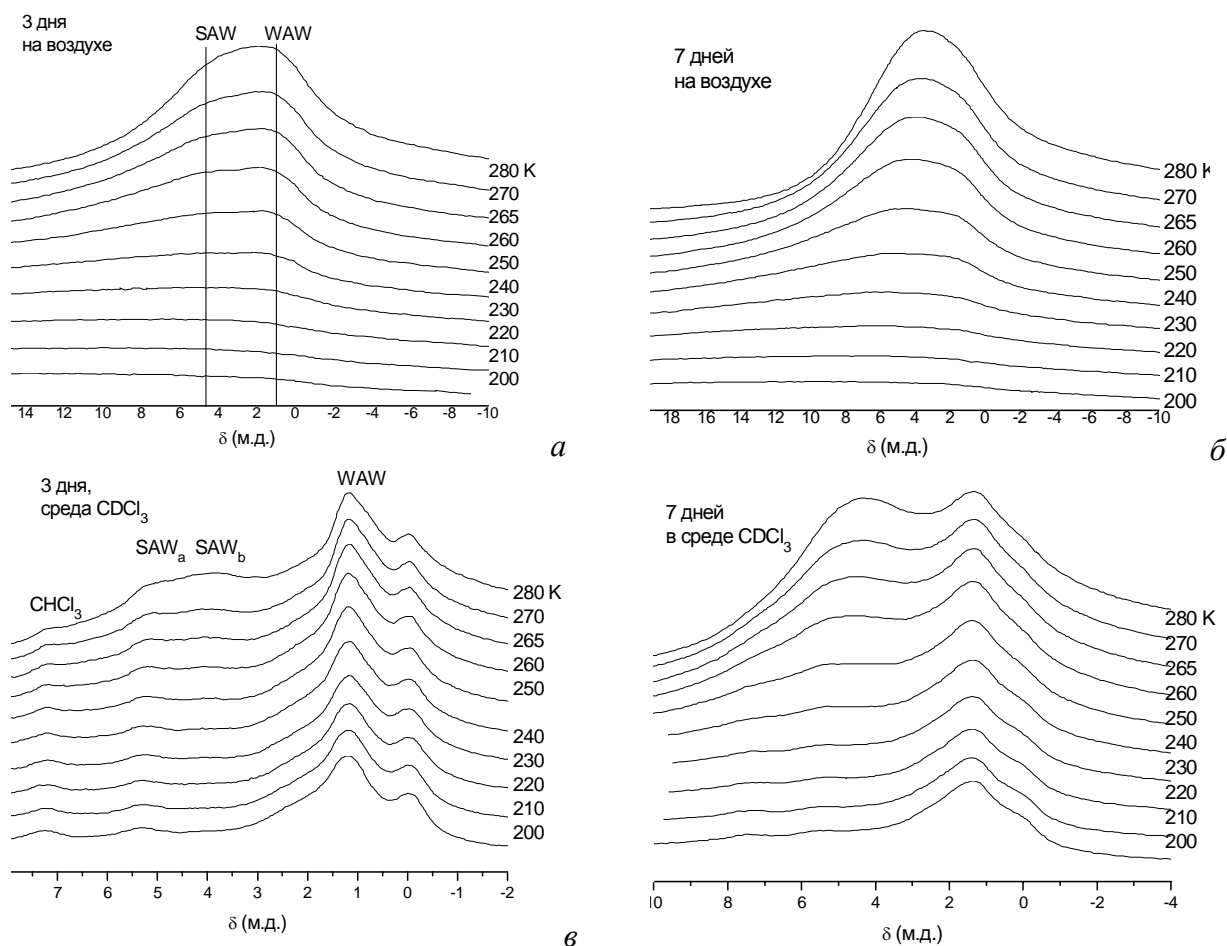


**Рис. 1.** Термогравиметрические исследования потери массы в частично дегидратированных корнях пшеницы.

На рис. 2 приведены снятые при разных температурах спектры <sup>1</sup>H ЯМР воды в частично дегидратированных корнях контрольного образца проросшей пшеницы, снятые на воздухе и в слабополярной среде органического растворителя – дейтерохлороформа (CDCl<sub>3</sub>). Дейтерированный аналог использовался для предотвращения появления в спектрах интенсивного сигнала протонов растворителя. В воздушной среде остаточная вода наблюдается в спектрах в виде двух уширенных сигналов, химические сдвиги которых составляют около 1 и 5 м.д. В соответствии с классификацией, приведенной в [8], их следует относить к слабо- и сильноассоциированной воде (WAW и SAW, соответственно). Слабополярная среда приводит к значительному уменьшению ширины сигналов воды, причем SAW регистрируется в виде двух сигналов – SAW<sub>а</sub> и SAW<sub>б</sub>, различающихся по ширине и химическому сдвигу. При этом в спектрах также наблюдаются остаточный сигнал СН протонов непродейтерированной составляющей хлороформа и СН<sub>3</sub>-групп тетраметилсилана (ТМС), добавляемого в хлороформ в качестве стандарта. Значительное уменьшение ширины сигналов в спектрах следует относить на счет уменьшения неоднородного уширения, связанного с большим различием магнитных восприимчивостей воздуха и биоматериала [17]. Сигналы протонов биополимерных

цепей полисахаридов, составляющих основу дегидратированных корней (как и лед), не наблюдаются в спектрах ввиду очень малого (до  $10^{-6}$  с) времени поперечной релаксации протонов в твердых телах [17].

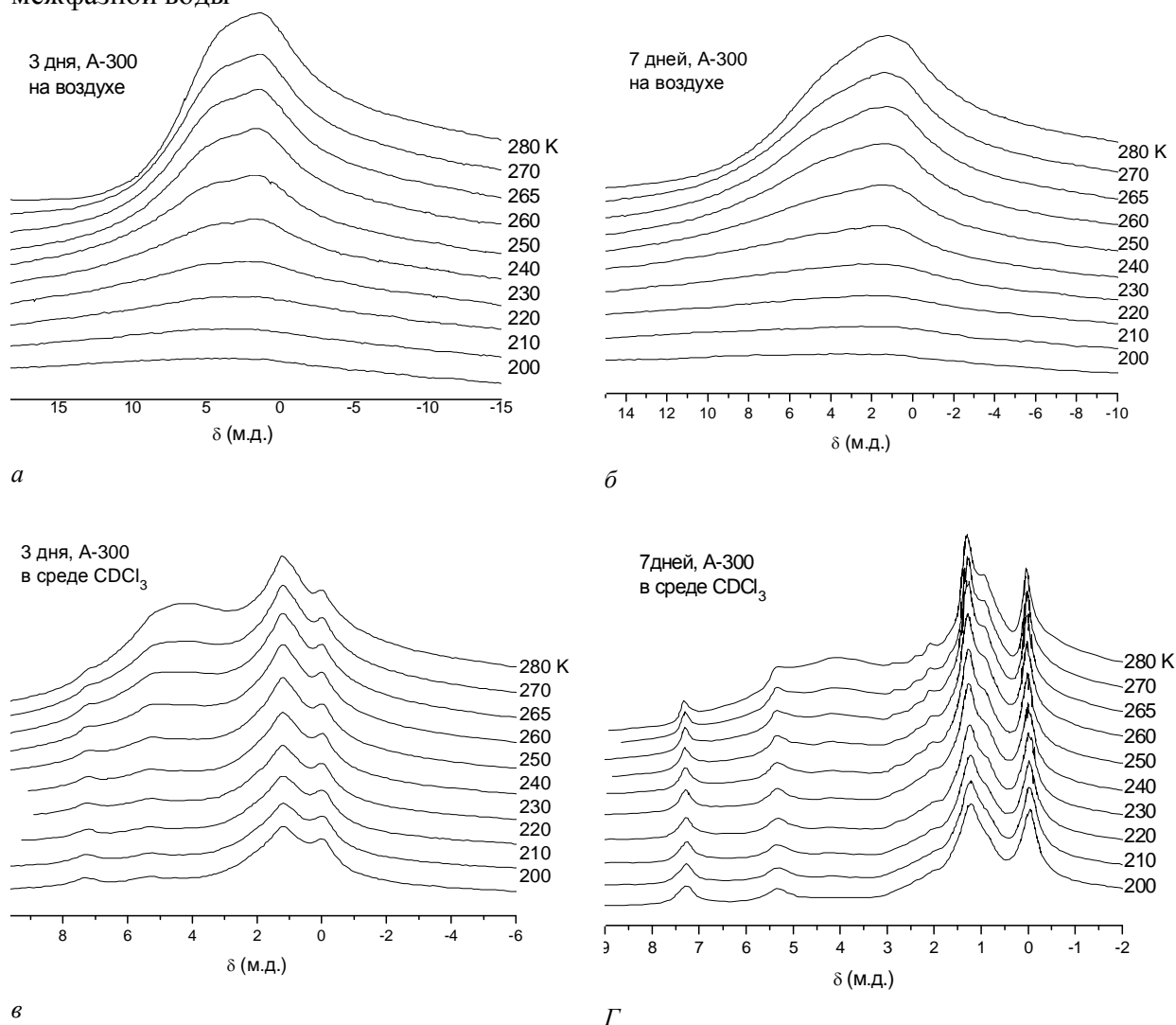
Из рис. 2, а, б следует, что с понижением температуры интенсивность сигнала SAW уменьшается значительно сильнее, чем WAW, т.е. слабоассоциированная вода преимущественно является сильносвязанной (способной замерзнуть при  $T < 250$  К [8]). Слабополярная среда хлороформа в еще большей степени уменьшает способность WAW к замерзанию (рис. 2, в, г). Соотношение интенсивностей слабо- и сильноассоциированной воды может существенно изменяться при увеличении времени проращивания, причем этот эффект зависит от среды измерения. Так, на воздухе (рис. 2, а, б) после 3 сут проращивания фиксируется несколько большая интенсивность сигнала WAW, а после 7 сут проращивания – сигнала SAW. Напротив, в среде  $\text{CDCl}_3$  (рис. 2, в, г) с ростом времени проращивания резко увеличивается количество SAW. Отсюда следует, что даже гидрофобная органическая среда не является инертной по отношению к воде, локализованной во внутренних полостях, заключенных в биополимерную (целлюлозную) матрицу материала дегидратированных корней, и способна оказывать влияние как на соотношение количества разных форм воды, так и на энергетические параметры ее связывания с внутренними границами раздела фаз.



**Рис. 2.** Снятые при разных температурах спектры  $^1\text{H}$  ЯМР воды в корнях пшеницы при их влажности 7 % масс. на воздухе (а, б) и в среде  $\text{CDCl}_3$  (в, г) в случае их проращивания в течении 3 (а, в) и 7 (б, г) сут.

На рис. 3, 4 приведены результаты  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопических измерений гидратационных свойств частично дегидратированных корней пшеницы, которые

проращивались в присутствии нанокремнезема А-300 (рис. 3) и ЗСС (рис. 4). В соответствии с данными рисунков в спектрах присутствуют те же сигналы, что и в случае проращивания семян в чистой воде. Однако соотношения разных форм межфазной воды

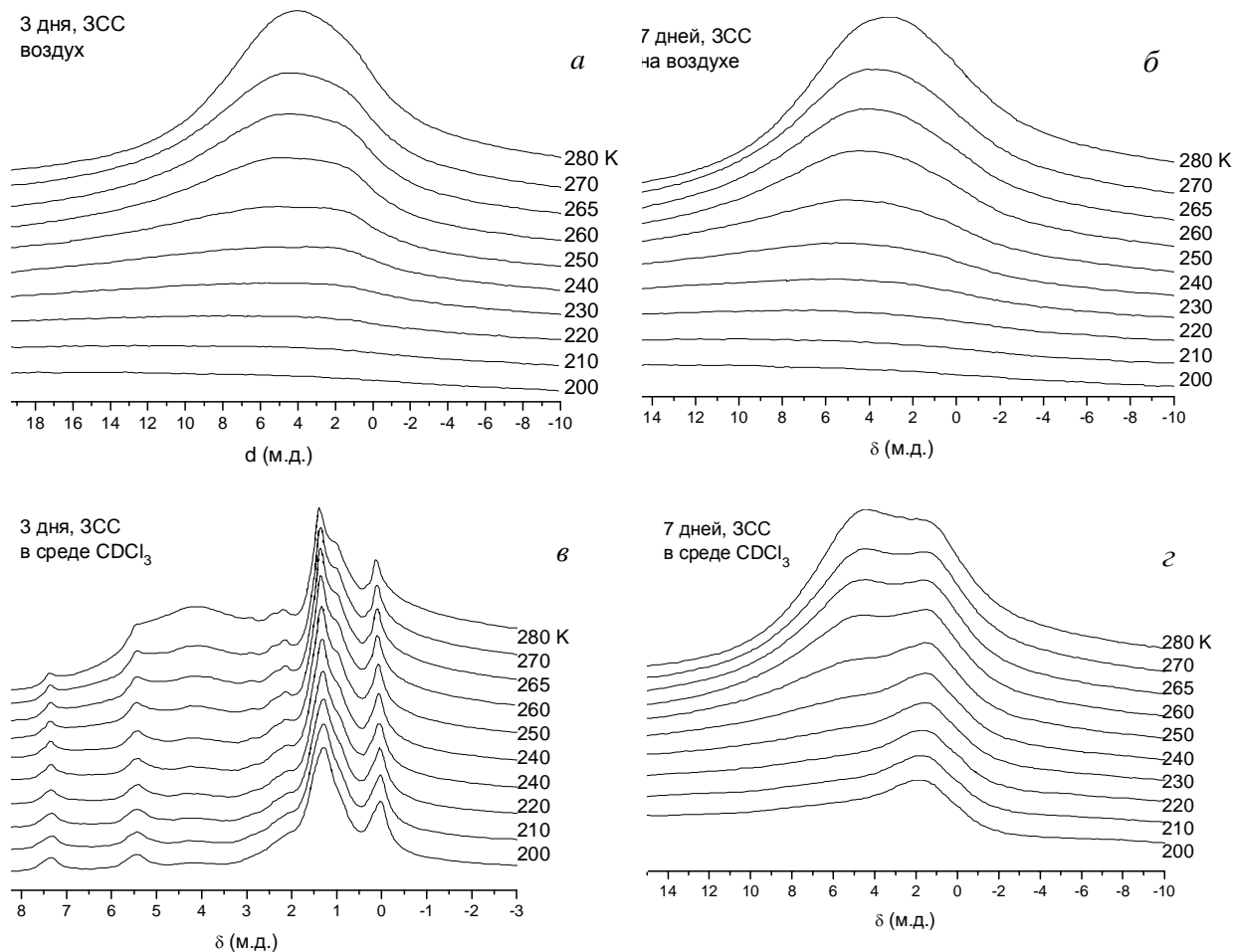


**Рис. 3.** Снятые при разных температурах на воздухе (*a*, *б*) и в среде  $\text{CDCl}_3$  (*в*, *г*) спектры  $^1\text{H}$  ЯМР остаточной воды в корнях пшеницы при проращивании ее в присутствии нанокремнезема А-300 через 3 сут (*a*, *в*) и 7 сут (*б*, *г*) проращивания.

заметно изменяются. Детальный анализ этих изменений наиболее наглядно прослеживается на температурных зависимостях изменения разных форм межфазной воды, приведенных на рис. 5.

Для спектров снятых в воздушной среде рассчитывались лишь общие количества сильно- и слабоассоциированной воды ( $C_{\text{SAW+WAW}}$ ), поскольку разделение широких, близко расположенных сигналов приводило к значительной погрешности вычислений. В среде  $\text{CDCl}_3$ , когда это было возможно, рассчитывались концентрации двух типов сильноассоциированной воды ( $C_{\text{SAW(a)}}$ ,  $C_{\text{SAW(b)}}$ ) и слабоассоциированной воды ( $C_{\text{WAW}}$ ). Вертикальная черта на рис. 5, расположенная при  $T = 250$  К позволяет для каждой изученной системы оценить содержание сильно- и слабосвязанной воды (WBW, которая замерзает при  $T > 250$  К).

Из приведенных на рис. 5 результатов следует, что в воздушной среде (рис. 5, *a*, *б*) в образцах присутствует значительное количество как слабо- так и сильносвязанной воды. Вклад от WAW уменьшается для образца, пророщенного в присутствии А-300. В присутствии ЗСС через 3 сут проращивания соотношение WBW/SBW изменяется незначительно, а после 7 сут количество WBW несколько возрастает.



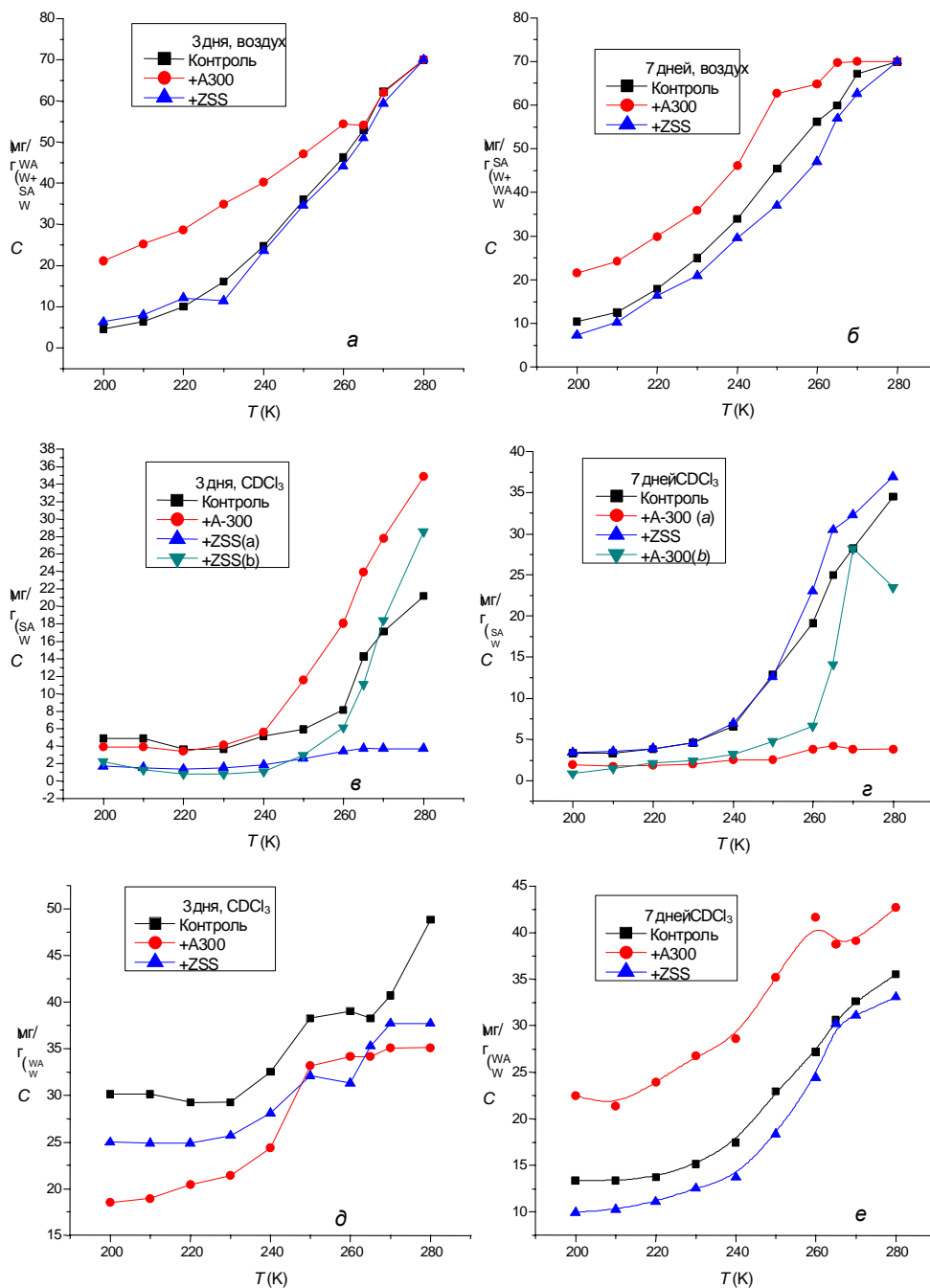
**Рис. 4.** Снятые при разных температурах на воздухе (*a*, *б*) и в среде  $\text{CDCl}_3$  (*в*, *г*) спектры  $^1\text{H}$  ЯМР остаточной воды в корнях пшеницы при проращивании ее в присутствии нанокремнезема ЗСС через 3 сут (*a*, *в*) и 7 сут (*б*, *г*) проращивания.

В среде  $\text{CDCl}_3$  большая часть сильноассоциированной воды, регистрируемой в спектрах как сигнал (*б*), является слабосвязанной (рис. 5, *в*, *г*). В то же время практически вся вода, наблюдающаяся как сигнал (*б*), относится к сильносвязанной. Через 3 сут проращивания в среде А-300 в слое SAW доля слабосвязанной воды уменьшается, а после 7 сут – возрастает.

В слое слабоассоциированной воды (рис. 5, *д*, *е*) после 3 сут проращивания в присутствии обоих наноматериалов наблюдается уменьшение общего количества WAW, причем минимальные значения  $S_{\text{WAW}}$  фиксируются в присутствии ВДК А-300, однако именно для этого образца через 7 сут проращивания  $S_{\text{WAW}}$  становится максимальной и составляет более 60 % от общего содержания воды в биоматериале. Более половины от общего количества слабоассоциированной воды следует относить к сильносвязанной воде.

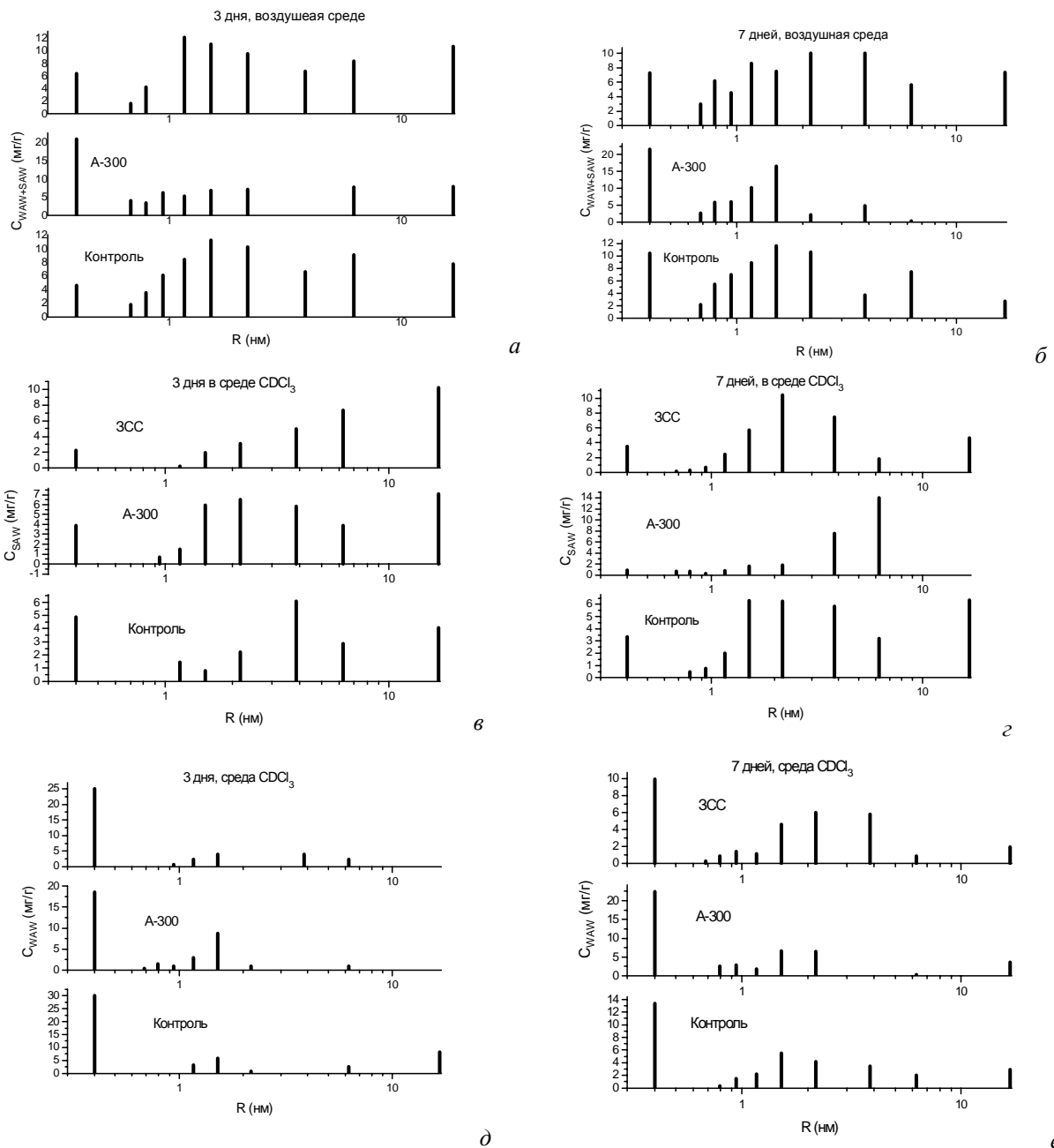
На основе данных рис. 5 могут быть рассчитаны распределения по размерам кластеров межфазной воды, локализованной в наноразмерных пустотах внутри частично дегидратированных корней (рис. 6). Эти распределения построены путем измерения

изменения концентрации незамерзающей воды в процессе ее размораживания. Поскольку полного замерзания воды в доступном диапазоне температур не происходит, остаточная вода при  $T < 200$  К была отнесена к водным структурам со средним радиусом  $R = 0.4$  нм. В действительности левая колонка в распределениях может отвечать как одиночным молекулам, так и небольшим кластерам межфазной воды. Правая колонка распределения, полученная при  $T = 270$  К и отвечающая кластерам с размером 16,6 нм, отражает также водные агрегаты, размерение которых происходит при более высоких температурах. Их размер может достигать до 30–40 нм, но точность установки температуры в ЯМР-спектрометре не позволяет надежно фиксировать параметры таких агрегатов.



**Рис. 5.** Температурные зависимости интенсивности сигналов разных форм межфазной воды, снятые на воздухе и в среде  $\text{CDCl}_3$  в частично дегидратированных корнях пшеницы при разных сроках ее проращивания.





**Рис. 6.** Распределения по размерам кластеров межфазной воды в частично дегидратированных корнях пшеницы, пророщенной в течении 3 сут (а, в, д) и 7 сут (б, г, е)

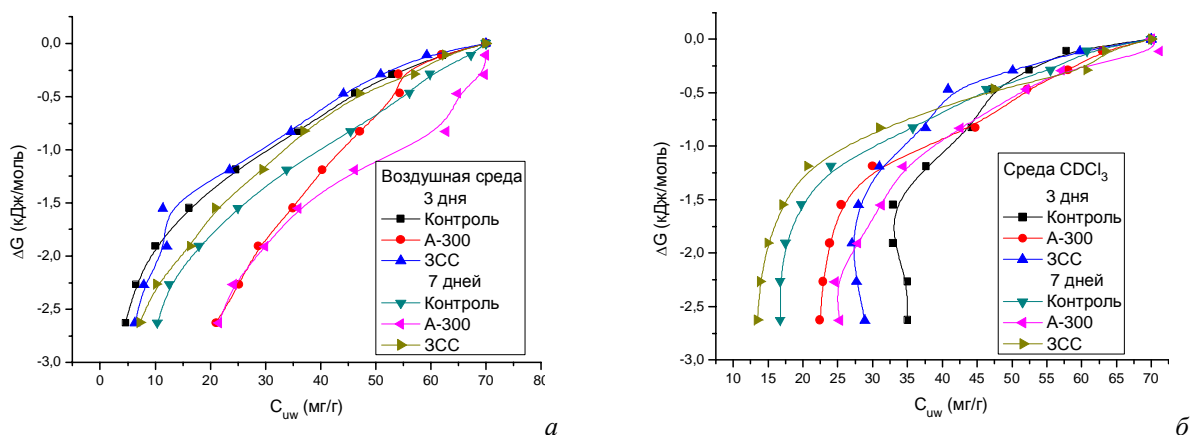
Как видно из данных рис. 6, а, б, при проведении ЯМР измерений в воздушной среде максимум распределений по радиусам водных агрегатов в контрольном образце корней пшеницы, полученном после 3 и 7 сут проращивания составляет 1,1 нм. Вклад малых кластеров или одиночных молекул воды возрастает, а больших водных агрегатов ( $R \geq 16.6$  нм) уменьшается с ростом времени проращивания. Сопоставляя данные рис. 6 и 2, можно заключить, что левая часть распределения  $C_{WAW+SAW}(R)$  относится преимущественно к кластерам слабоассоциированной воды. Проращивание семян пшеницы в присутствии нанокремнезема А-300 приводит к значительному росту вклада малых кластеров (или одиночных молекул) межфазной воды и уменьшению вклада от больших водных агрегатов. Такой эффект не наблюдается в случае использования для проращивания ЗСС.

В гидрофобной среде хлороформа могут быть отдельно получены распределения для кластеров сильно- (рис. 6, в, з) и слабоассоциированной (рис. 6, д, е) воды. Для SAW максимум распределения после 3 сут проращивания находится при  $R = 1,3$  нм. С ростом времени проращивания он несколько смещается в область меньших значений  $R$ . Одновременно происходит некоторое уменьшение вклада от малых и рост вклада больших кластеров воды. Присутствие в зоне проращивания частиц нанокремнезема А-300 приводит к существенному изменению формы распределения  $C_{SAW}(R)$ , которое наиболее значительно после 7 сут проращивания. При этом на рис. 6,г фиксируется полное исчезновение больших водных агрегатов и значительное уменьшение вклада от малых кластеров воды. Заметное изменение на распределения  $C_{SAW}(R)$  способно оказывать присутствие в зоне проращивания гидрофобных частиц ЗСС.

Основной вклад в слабоассоциированную воду вносят малые кластеры или одиночные молекулы воды (рис. 6, д, е). Тем не менее, для WAW также наблюдаются и кластеры значительно большего размера, вплоть до 16,6 нм. Поскольку к слабоассоциированной воде относится та ее часть, молекулы которой участвуют в образовании в среднем менее одной водородной связи в качестве протонодонора, следует предположить, что относительно большие агрегаты WAW формируются с участием протоактивных групп твердой фазы, которые взаимодействуют с атомами кислорода молекул воды. В ограниченном пространстве пор целлюлозной матрицы дегидратированных корней вода, адсорбированная на близко расположенных электронодонорных центрах поверхности, может образовывать компактные структуры, в которых взаимодействие между отдельными молекулами воды осуществляется преимущественно за счет диполь-дипольного связывания. В них водородные связи могут быть либо сильно искажены, либо неэффективны по стерическим соображениям.

С помощью преобразований, выполненных в соответствии с уравнением (2), рассчитаны термодинамические характеристики водных агрегатов (кластеров, нанодоменов) содержащихся внутри пустот в частично дегидратированных корнях пшеницы (рис. 7). Как видно из данных рис. 7, зависимости  $\Delta G(C_{uw})$  сильно изменяются при варьировании времени и условий проращивания (присутствия в зоне проращивания наночастиц). Эти изменения относятся, прежде всего, к количеству незамерзающей воды, остающейся в образцах при минимальной доступной для измерения температуре. Согласно [9–11] экстраполяция этих зависимостей к нулевому значению  $C_{uw}$  отвечает минимальному понижению свободной энергии в слое сильносвязанной воды, т.е. к ближайшему к поверхности монослою воды. Однако в изучаемой системе вода находится в кластерном состоянии, причем одновременно сосуществуют кластеры сильно- и слабоассоциированной воды. При этом WAW может присутствовать как в виде кластеров, так и отдельных молекул, связанных с электронодонорными центрами поверхности. Экстраполяция к очень малым значениям  $\Delta G$  может вносить ощутимую ошибку. Тем не менее, сопоставление межфазных энергий ( $\gamma_s$ ) для разных образцов может быть выполнено путем определения площади под кривыми  $\Delta G(C_{uw})$  при экстраполяции графиков зависимостей  $\Delta G(C_{uw})$  к некоторому значению  $\Delta G_{min}$ , фиксированному для всех образцов, находящихся в одной среде. В качестве оптимальных, нами были выбраны значения  $\Delta G_{min} = -6$  и  $-8$  для воздушной среды и среды хлороформа, соответственно.

Следует отметить, что некоторые из рассчитанных таким способом значений  $\gamma_s$  могут быть несколько занижены, поскольку часть воды остается незамерзающей даже при очень низких температурах. Результаты расчетов приведены в табл. 2.



**Рис. 7.** Зависимости изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающе воды в частично дегидратированных корнях пшеницы.

**Таблица 2.** Термодинамические характеристики водных агрегатов, адсорбированных в частично дегидратированных корнях пшеницы, пророщенных в присутствии наночастиц А-300 и ЗСС

Время проращивания	Среда проращивания и измерения	$C_{uw}^s$ , мг/г	$C_{uw}^w$ , мг/г	$\gamma_s$ , Дж/г
3 сут	контроль, воздух	47	23	4
	А-300, воздух	57	13	6,6
	ЗСС, воздух	44	24	3,9
	контроль, $CDCl_3$	44	26	11,1
	А-300, $CDCl_3$	52	18	8,6
	ЗСС, $CDCl_3$	40	30	9,4
7 сут	контроль, воздух	55	15	5,3
	А-300, воздух	65	5	7,4
	ЗСС, воздух	47	23	4,6
	контроль, $CDCl_3$	46	24	6,9
	А-300, $CDCl_3$	52	18	9,3
	ЗСС, $CDCl_3$	47	23	6,1

Примечание:  $C_{uw}^s$  и  $C_{uw}^w$  – концентрации сильно- и слабосвязанной воды соответственно.

Из приведенных в табл. 2 результатов видно, что среда хлороформа приводит к значительному возрастанию величины межфазной энергии, которое в соответствии с данными рис 2–4, обусловлено увеличением количества слабоассоциированных форм воды. В воздушной среде максимальное значение  $\gamma_s$  фиксируется для корней пророщенных в присутствии нанокремнезема А-300. В случае проведения измерений в среде хлороформа это справедливо только для образца корней через 7 сут проращивания, в то время как для образца, отвечающего 3 сут проращивания, максимальное значение  $\gamma_s$  наблюдается для контрольного образца. Соотношения концентрация сильно- и слабосвязанной воды не выявляют особых закономерностей при варьировании среды измерений и времени проращивания семян. Вероятно, это обусловлено особенностями формирования кластеров воды с разными геометрическими параметрами, которые отражены на распределениях  $C_{SAW}(R)$  (рис. 5).

## Выводы

Таким образом, наноструктурированный высокодисперсный кремнезем А-300 и ЗСС, полученный на основе метилированного кремнезема, могут оказывать существенное влияние на биометрические параметры прорастания пшеницы, увеличивать объем и массу формирующихся проростков и корней. Обнаружено, что вода в частично дегидратированных корнях пшеницы на разных стадиях ее прорастания находится в кластерном состоянии и присутствует в виде сильно- и слабоассоциированных форм, которые регистрируются в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР в виде отдельных сигналов, различающихся по величине химического сдвига. Сильноассоциированная вода находится в виде системы кластеров, средний радиус которых составляет 2–3 нм. Для слабоассоциированной воды характерны более мелкие кластеры или не связанные между собой молекулы воды, однако некоторая ее часть способна образовывать кластеры, размер которых близок к размеру кластеров сильноассоциированной воды. Большие значения межфазной энергии для воды, адсорбированной корнями проросшей пшеницы в среде хлороформа, обусловлено повышением вклада от слабоассоциированной воды. Проращивание семян в присутствии наноматериалов изменяет соотношение концентраций разных форм воды. Величина эффекта зависит от типа используемого материала и времени проращивания. В присутствии ВДК А-300 через 7 сут после начала проращивания в образцах корней фиксируется максимальное количество слабоассоциированной воды. Вероятно, это служит одним из основных факторов, определяющих высокую биологическую активность этого нанокремнезема, который способен стимулировать развитие растений даже при отсутствии вносимых извне питательных веществ.

## Литература

1. Егоров М.А. Биорегуляторы с наноконпонентами как перспективные биопрепараты // Нанотехника. – 2006. – № 4. – С. 74–76.
2. Шабанова И.В., Цокур М.Н., Долотова М.С. Наноматериалы в сельском хозяйстве: получение и применение // Науч. журн. КубГАУ. – 2007. – № 27 (3). – С.1-11.
3. Крылов С.В., Рогачова И.Н. Осенние посевы лука-чернушки с гидрофобизированными семенами // Докл. Москов. СХА им. Тимирязева. – 1968. – Вып. 148. – С. 129–134.
4. Селиванов В.Н., Зорин Е.В., Сидорова Е.Н., Дзидзигури Э.Л., Фолманис Г.Э. Пролонгированное воздействие ультрадисперсных порошков металлов на семена злаковых культур // Перспектив. материалы. – 2001. – № 4. – С.66–69.
5. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия кластеров, наноструктур и наноматериалов. – Москва: Ком-Книга, 2006. – 592 с.
6. Егоров Н.П., Шафронов О.Д., Егоров Д.Н., Сулейманов Е.В. Разработка и проведение экспериментальной оценки эффективности применения в растениеводстве новых видов удобрений, полученных с использованием нанотехнологий // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. – 2008. – № 6. – С. 94–99.
7. Патент 4705 Україна, МКВ А 01 С 1/00, а 01 N 59/00. Засіб для обробки насіння перед сівбою / О.О.Чуйко, В.І.Богомаз, О.В.Юхименко. – №94240425; Заявл. 06.05.93; Опубл. 28.12.94; Бюл. № 7–1.
8. Юхименко Е.В., Гунько В.М., Туров А.В., Горбик П.П., Туров В.В. Гидратные структуры в наноструктурированных системах на основе высокодисперсного кремнезема и влияние их на биомолекулы растительного происхождения // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2008. – Т.6. – № 1. – С.303-313.
9. Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. – Киев: Наук. думка, 2009. – 694 с.

10. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M., Zarko V.I., Leboda R., Goncharuk E.V., Novza A.A., Turov A.V., Chuiko A.A. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic Interfaces // Adv. Colloid Interface Sci. – 2005. – V. 118, N 1–3. – P. 125–172.
11. V.V. Turov, R. Leboda Application of  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy Method for Determination of Characteristics of Thin Layers of Water Adsorbed on the Surface of Dispersed and Porous Adsorbents // Adv. Colloid Interf. Sci. – 1999. – V. 79. – P. 173–211.
12. Turov V.V., Kerus S.V., Gun'ko V.M. Behaviour of water bound in bone marrow cells affected by organic solvents of different polarity // Cryobiology. – 2009. – V. 59, N 1. – P. 102–112.
13. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Москва: Химия. – 1982. – 400 с.
14. J.H. Strange, M. Rahman, E.G. Smith: Characterisation of porous solids by NMR // Phys. Rev. Lett. – 1993. – V. 71. – P. 3589-3591.
15. Petrov O.V., Furo I. NMR cryoporometry: Principles, application and potential // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. – 2009. – V.54, N 2. – P. 97–122.
16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушкова.- Москва: Наука, 1978. – 495 с.
17. Abragam A. The Principles of Nuclear Magnetism.–Oxford: Univer. Press. – 1961. – 650 p.

## **ВПЛИВ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМУ НА ПРОРОСТАННЯ ПШЕНИЦІ ТА СТАН ВОДИ В ЇЇ КОРЕНЯХ**

**В.В. Туров, О.В. Юхименко**

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

*Методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії в умовах пошарового виморожування рідкої фази вивчено стан води в коренях пшениці, пророщуваної у воді в присутності частинок нанокремнезему А-300 або захисно-стимулюючої суміші, створеної на основі метильованого кремнезему та мінеральних добрив. Показано, що залишкова вода в коренях з вологістю 7% мас. присутня у вигляді кластерів сильно- та слабоасоційованої води. Їх характеристики суттєво змінюються в залежності від середовища пророщування. Максимальна кількість слабкоасоційованих форм води фіксується для коренів, пророщуваних в присутності нанокремнезему А-300. Висунуто припущення про те, що лише наявність слабоасоційованих форм води обумовлює покращення біометричних параметрів коренів пшениці.*

## **EFFECT OF FUMED SILICA ON GERMINATION OF WHEAT AND STATE OF WATER IN THEIR ROOTS**

**V.V. Turov, E.V. Yukhymenko**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

*By  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy in conditions of layer by layer freezing out of liquid phase the state of water in the roots of wheat, germinated in water or in the presence of nanoparticles of silica A-300 or the protective-stimulating composition based on methylated silica and mineral fertilizers were studied. It is shown that the residual water in the roots with a moisture content 7 wt% are present in the form of clusters of strongly and weakly associated water. Its characteristics vary significantly on medium of germination. The maximum numbers of weakly associated forms of water are fixed for the roots germinated in the presence of nanosilica A-300. It is assumed that the presence of weakly associated forms of water causes the improvement in biometric parameters of wheat roots.*