

HENRYK STRUSZCZYK
Politechnika Łódzka

ZASTOSOWANIE CHITOZANU DO MODYFIKACJI WŁAŚCIWOŚCI PŁYNNYCH NAWOZÓW WIELOSKŁADNIKOWYCH

Wstęp

Rozwój produkcji rolniczej uzależniony jest od szeregu czynników, w tym od postępu w zakresie nawozów i środków ochrony roślin. Nowoczesność tego rodzaju środków, oprócz wzrostu efektywności produkcji, wiązać się musi ze zmniejszeniem zagrożenia środowiska ekologicznego, wynikającego ze stosowania standardowych preparatów.

Jednym z nowoczesnych kierunków w tej dziedzinie jest wykorzystanie polimerów, zwłaszcza pochodzenia naturalnego. Interdyscyplinarne połączenie osiągnięć w rolnictwie i chemii polimerów pozwala już obecnie na rozwój i produkcję nowych, efektywnie działających preparatów.

Płynne nawozy wieloskładnikowe w założeniu, oprócz nawożenia powinny spełniać również funkcję środka ochrony roślin przed chwastami, chorobami oraz szkodnikami, a także zastąpić całkowicie nawożenie pogłówne [4]. Istniejące nawozy płynne odznaczają się, oprócz niewątpliwych zalet, również szeregiem cech ujemnych wynikających m. in. z łatwego zmywania przez deszcz, szybkiego wysychania na powierzchni liści uniemożliwiającego wnikanie składników pokarmowych do rośliny, występowania efektu fitotoksyczności czy też skłonności do sedymentacji bądź krystalizacji w przypadku nawozów zawieszinowych [4].

Jednym z polimerów naturalnych, szczególnie predysponowanym do zastosowań w rolnictwie, okazał się chitozan (poli/2-deoksy-2-aminoglukoza) [3]. Możliwość wykorzystywania tego polimeru, zarówno w postaci standardowej jak i mikrokrystalicznej, rozszerza znacznie zakres jego zastosowania [3, 10, 18].

W ramach pracy omówiono zastosowanie chitozanu do modyfikacji własności płynnych nawozów wieloskładnikowych typu „Florogama” o odczynie kwaśnym oraz zasadowym.

Część doświadczalna

Do badań zastosowano płynne nawozy wieloskładnikowe typu „Flo-

rogama" produkcji PZ „Gama” w Poznaniu o odczynie kwaśnym (FG-K) oraz zasadowym (FG-Z).

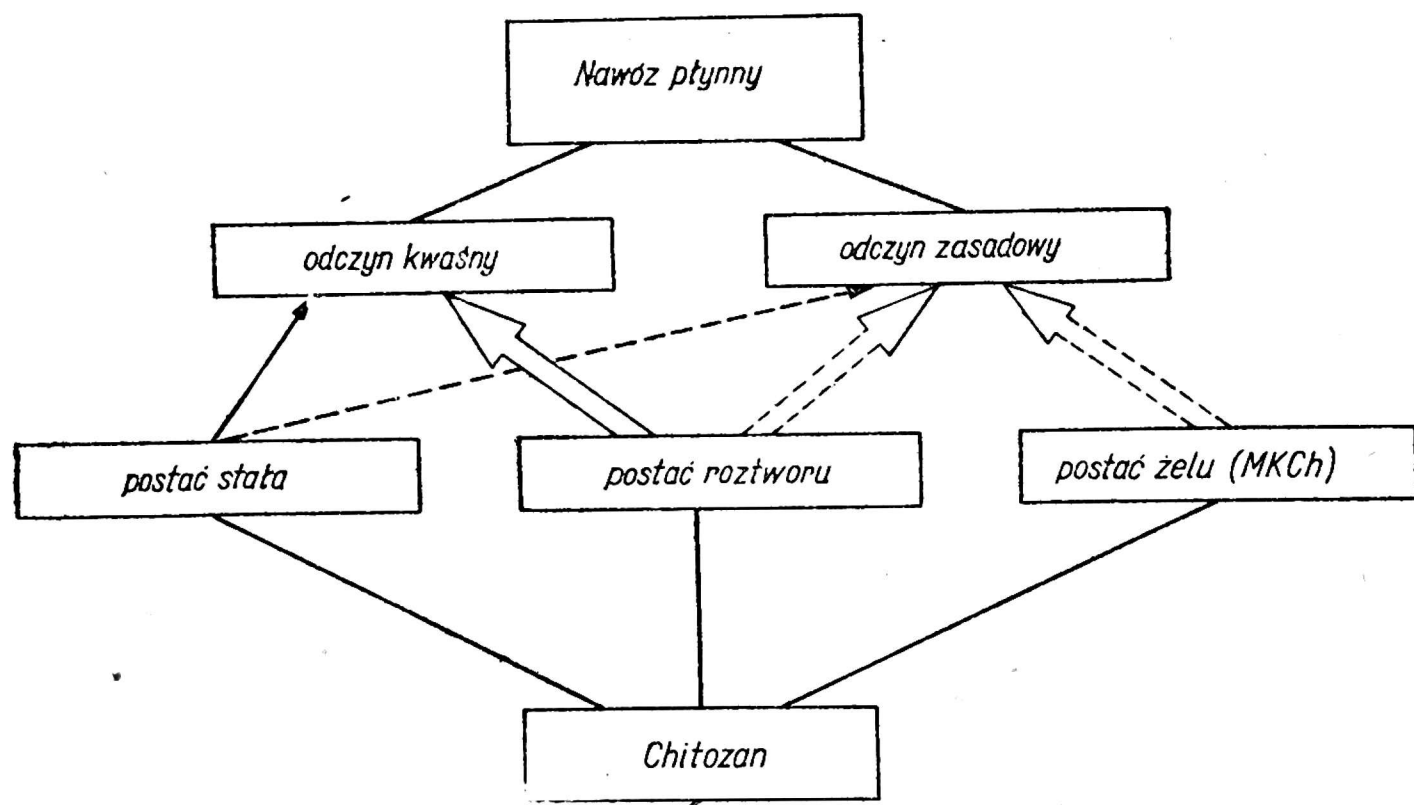
W charakterze substancji pomocniczej modyfikującej właściwości nawozów płynnych stosowano chitozan, zarówno w postaci standardowej jak i mikrokrystalicznej [7—8].

Chitozan standardowy, charakteryzujący się średnią masą cząsteczkową $\bar{M}_w = 0,05 \cdot 10^5$, stopniem deacetylacji 64,0% oraz wskaźnikiem wtórnego pęcznienia $WRV = 123,5\%$, otrzymany był ze skorupki kryla (Antarctic krill) w Morskim Instytucie Rybackim w Gdyni.

Mikrokrystaliczny chitozan, w postaci wodnej zawiesiny zawierającej 7,5% polimeru, otrzymany został zgodnie z oryginalną metodą [9, 17]. Charakteryzował się on średnią masą cząsteczkową $\bar{M}_w = 0,98 \cdot 10^5$, stopniem deacetylacji równym 65% oraz wskaźnikiem wtórnego pęcznienia $WRV_g = 1500\%$.

Z uwagi na swe właściwości chitozan może być wprowadzany w postaci stałej (w etapie wytwarzania) bądź w roztworze kwasu octowego do nawozu Florogama o odczynie zarówno kwaśnym jak i zasadowym oraz w postaci zawiesiny mikrokrystalicznego polimeru do nawozu Florogama o odczynie zasadowym (rys. 1). Wprowadzania chitozanu do płynnych nawozów wieloskładnikowych realizowano w drodze procesu mieszania do całkowitego rozpuszczenia lub rozprowadzania polimeru.

Wpływ chitozanu na przyczepność nawozu do podłoża oceniano za pomocą testu polegającego na określeniu czasu odpadania 1 g nawozu, w przeliczeniu na suchą masę, naniesionego na szlifowaną płytkę szklaną



Rys. 1. Schemat modyfikacji nawozów płynnych na pomoc chitozanu

i wysuszonego w temperaturze 30°C, umieszczonego w 100 ml wody destylowanej.

Ocenę szybkości wydzielania składników pokarmowych nawozów typu Florogama do wody określano w drodze pomiaru jej SEM (siły elektromotorycznej) za pomocą pehametru typu N-517.

Szybkość ubytku wody z płynnych nawozów wieloskładnikowych Florogama określano metodą wagową w drodze suszenia w temperaturze 30°C.

Metody charakteryzujące właściwości chitozanu zostały przez autora opisane uprzednio [17].

Wyniki badań i ich dyskusja

Specyficzne właściwości chitozanu [3], a zwłaszcza jego odmiany mikrokrystalicznej [9, 17] charakteryzującej się wartością wskaźnika wtórnego pęcznienia WRV w zakresie 500—2000⁰%, zdolnością do inkorporowania wprowadzanych substancji i tworzenia silnych wiązań wodorowych czy też możliwością wytwarzania błony polimerowej [10], stwarzają warunki do zastosowania tego polimeru do modyfikacji nawozów płynnych, zarówno o odczynie kwaśnym jak i zasadowym.

W ramach przeprowadzonych badań oceniono możliwość modyfikacji szeregu właściwości użytkowych nawozów płynnych Florogama jak stabilności, przyczepności do podłoża, kontrolowanego wydzielania składników pokarmowych czy retencji wilgóci.

Zastosowanie diskutowanego polimeru modyfikującego nawozy płynne, posiadające charakter stosunkowo niestabilnych zawiesin, wpływa na zwiększenie ich trwałości już przy użyciu powyżej 0,1% chitozanu, w stosunku do masy nawozu (tab. 1). Otrzymane produkty modyfikacji, w tym również o charakterze trwałego żelu, poddawane rozcieńczeniu tworzą stosunkowo klarowne roztwory. Konieczność rozcieńczania nawozów typu Florogama wynika bezpośrednio z techniki ich stosowania.

Zwiększenie przyczepności składników pokarmowych nawozów płynnych do roślin i podwyższenie ich odporności na zmywanie przez wodę ma zasadniczy wpływ na efektywność działania tych preparatów w warunkach praktycznych. Modyfikowane za pomocą chitozanu płynne nawozy wieloskładnikowe Florogama charakteryzują się znacznym zwiększeniem ich przyczepności do podłoża w środowisku wodnym, w porównaniu do preparatów standardowych. Przy zastosowaniu już 0,5% wagowych chitozanu, zarówno w postaci standardowej jak i mikrokrystalicznej, obserwuje się wyraźnie działanie zastosowanego środka pomocniczego (tab. 2).

Tabela 1

Wpływ chitozanu na stabilność nawozu typu Florogama

Symbol próby	Rodzaj nawozu	Ilość chitozanu, % w stosunku do masy nawozu	Uzyskany efekt *
OOK	FG-K	0	rozwarstwia się (30%)
KF-1	FG-K	0,10	nieznacznie rozwarstwia się (10%)
KF-2	FG-K	0,50	nie rozwarstwia się
KF-3	FG-K	1,00	nie rozwarstwia się
KF-4	FG-K	2,00	nie rozwarstwia się
OOZ	FG-Z	0	rozwarstwia się (25%)
ZF-1	FG-Z	0,10	nieznacznie rozwarstwia się (10%)
ZF-5	FG-Z	0,25	nie rozwarstwia się ^a
ZF-2	FG-Z	0,50	nie rozwarstwia się ^a
ZF-3	FG-Z	1,00	nie rozwarstwia się ^a

* — po 20 h w temp. 20°C

^a — postać żelu

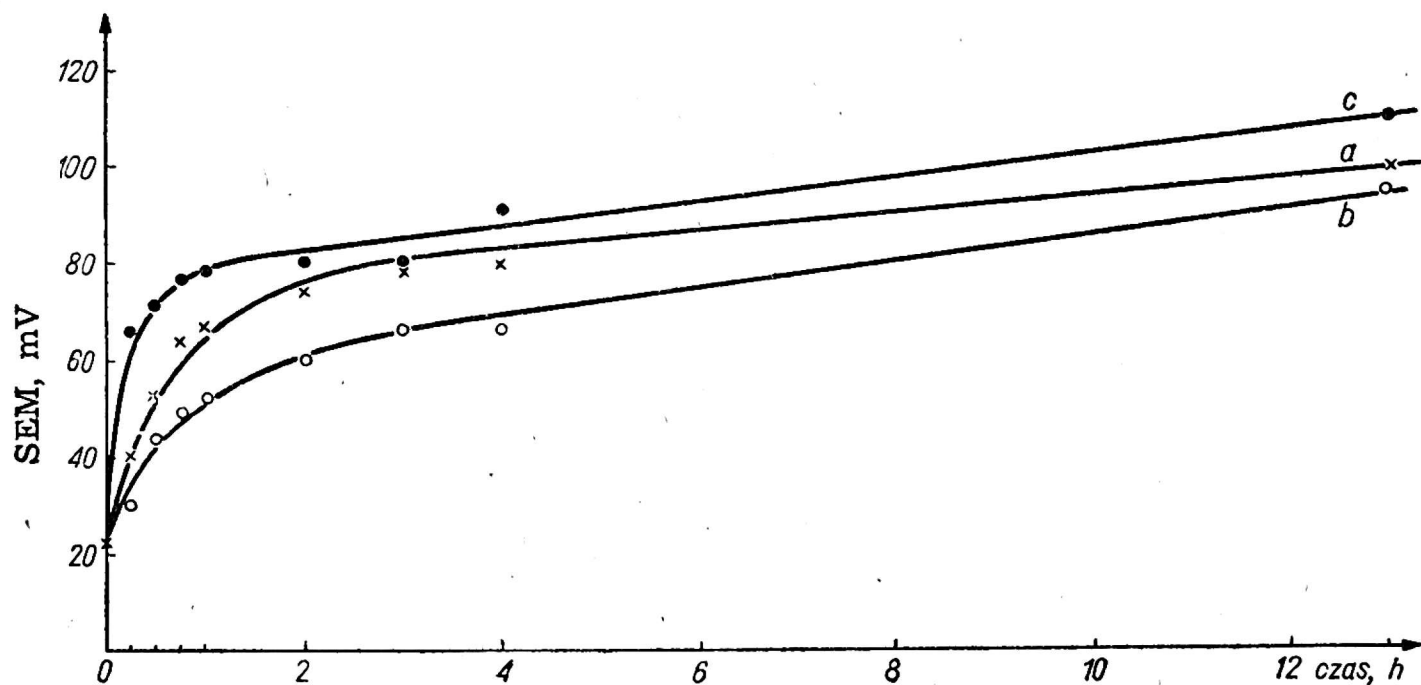
Tabela 2

Przyczepność nawozu typu Florogama do podłoża

Typ nawozu	Ilość chitozanu, % w stosunku do masy nawozu	Rozcieńczenie	Test przyczepności
FG-K	0	—	40s
		1:10	50s
		1:100	300s
FG-K	0,1	—	240s
		1:10	180s
FG-K	0,5	—	144h
		1:10	120h
FG-Z	0	—	15s
		1:10	15s
		1:100	120s
FG-Z	0,10	—	90s
		1:10	75s
		1:100	150s
FG-Z	0,5	1:10	120h
		1:100	120h
FG-Z	1,0	1:10	120h
		1:100	120h

Chitozan użyty do modyfikacji nawozów płynnych typu Florogama spełnia również funkcję nośnika polimerowego kontrolującego wydzielanie składników pokarmowych. Na rys. 2 i 3 przedstawiono zależności pomiędzy SEM wodnych roztworów otrzymywanych w trakcie oceny przyczepności nawozów typu Florogama i czasem trwania procesu wydzielania składników pokarmowych. Przeprowadzone badania zmiany SEM wodnych roztworów nawozów w funkcji czasu trwania procesu wydzielania (rys. 2 i 3) wskazują wyraźnie na występowanie efektu kontrolowanego działania ocenianych produktów, osiąganego w wyniku zastosowania chitozanu. Szybkość dyskutowanego procesu uzależniona jest od ilości użytego środka pomocniczego pełniącego funkcję nośnika polimerowego. Należy zwrócić także w tym przypadku uwagę na efektywne działanie mikrokryształicznego chitozanu, jako nośnika kontrolującego wydzielanie składników pokarmowych, w porównaniu ze standardowym chitozanem (rys. 2, 3).

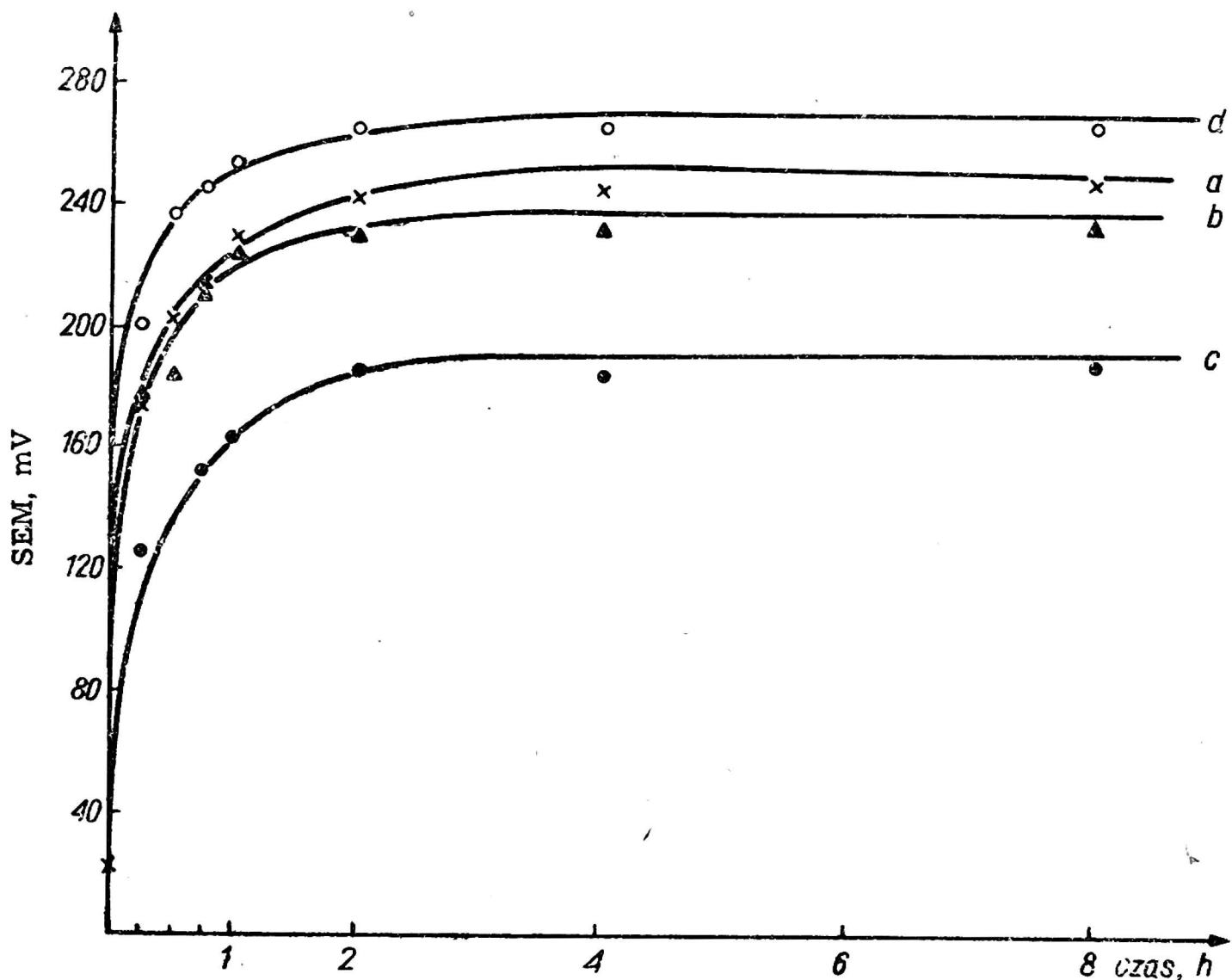
Istotnym parametrem określającym efektywność działania nawozu płynnego jest zdolność do retencji wody po naniesieniu na powierzchnię roślin. Zachowanie wilgoci warunkuje możliwość wnikania składników pokarmowych do komórek roślinnych. Modyfikacja nawozów płynnych typu Florogama za pomocą chitozanu prowadzi do zmniejszenia szybkości ubytku wody po ich zastosowaniu, co wpływa bezpośrednio na przedłużenie przebywania nawozu w postaci płynnej. Na rys. 4 przedstawio-



Rys. 2. Wpływ nośnika chitozanowego na kontrolowane wydzielanie składników nawozu typu Florogama (FG-K); oś x — SEM; oś y — czas
 a — 0,1% wagowych chitozanu
 b — 2,0% wagowych chitozanu
 c — bez chitozanu

no przykładowe krzywe ubytku wody następującego w drodze parowania z nawozu typu Florogama (FG-K) modyfikowanego chitozanu w funkcji czasu. Dla porównania na tym samym rysunku przedstawiono również analogiczną zależność charakterystyczną dla nawozu nie poddanego modyfikacji.

Przeprowadzone badania wykazały równocześnie, iż chitozan, tworzący po wysuszeniu błonę polimerową przenikalną dla wody i tlenu, zmniejsza fitotoksyczność oddziaływania składników pokarmowych, zwłaszcza przy wyższym ich stężeniu. Ważną zaletą stosowanego w charakterze środka pomocniczego chitozanu jest jego biodegradowalność i odtwarzalność [3].



Rys. 3. Wpływ działania nośnika chitozanowego (mikrokryształiczny chitozan) na kontrolowane wydzielanie składników nawozu typu Florogama (FG-Z); oznaczenia osi x i y — jak na rys. 2

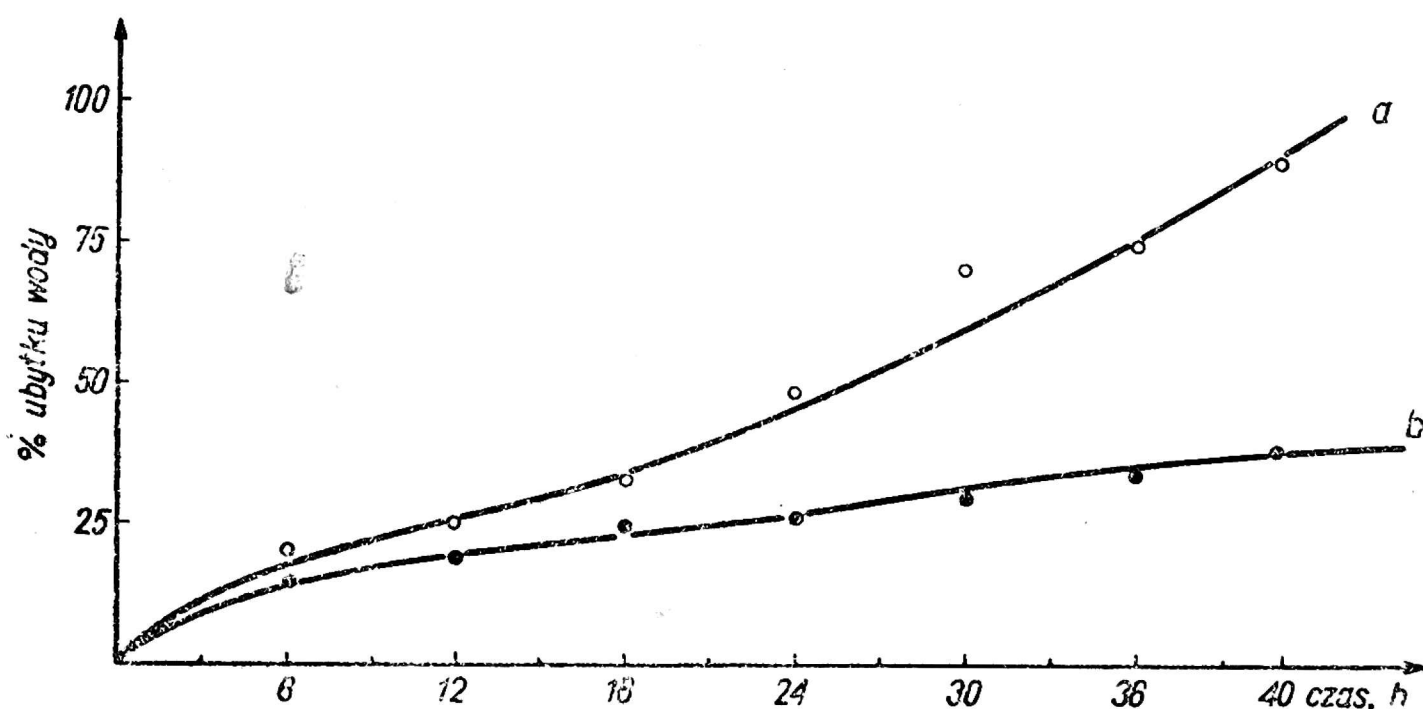
b. — 0,50% wagowych mikrokryształicznego chitozanu

c. — 1,00% wagowych mikrokryształicznego chitozanu

d. — bez chitozanu

Szereg właściwości chitozanu [3, 17] przyczynia się do możliwości jego wykorzystania do modyfikacji płynnych nawozów wieloskładnikowych. Zdolności błonotwórcze, jakimi charakteryzuje się chitozan w postaci standardowej jak i mikrokrystalicznej [3, 17], pozwalają na wytworzenie odpowiedniej błony polimerowej zmniejszającej szybkość ubytku wody oraz zwiększającej przyczepność nawozu do powierzchni roślin. Błona chitozanowa otrzymana po naniesieniu modyfikowanego nawozu na rośliny staje się z kolei nośnikiem polimerowym kontrolującym wydzielanie składników pokarmowych. Właściwości chitozanu, związane z oddziaływaniami elektrostatycznymi, odpowiedzialne są za tworzenie stabilnych zawiesin produktu.

Przeprowadzone w niniejszej pracy badania nad przydatnością chitozanu do modyfikacji własności nawozów typu Florogama wykazały efektywne jego działanie jako środka pomocniczego. W dalszym etapie prac realizowane będą badania testowe w warunkach praktycznych.



Rys. 4. Szybkość ubytku wody (w temp. 30°C) z nawozu płynnego typu Florogama (FG-K) (rozcieńczenie 1:10)

a — nie poddanego modyfikacji

b — modyfikowanego chitozaniem (0,1% wagowych)

Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań można stwierdzić, że chitozan zastosowanych do modyfikacji właściwości nawozów płynnych typu Florogama spełnia następujące funkcje:

— nośnika polimerowego kontrolującego wydzielanie składników pokarmowych,

- składnika zwiększającego przyczepność nawozu do podłoża oraz zapobiegającego zmywaniu przez wodę,
- składnika zmniejszającego szybkość parowania wody i zwiększającego retencję wilgoci,
- składnika zapobiegającego krystalizacji oraz poprawiającego stabilność zawiesiny nawozu,
- środka zmniejszającego fitotoksyczność składników pokarmowych nawozu.

LITERATURA

1. Allan G.G. i in.: *Macromolecules as Drugs and as Carriers for Biologically Active Materials*, t. 446, str. 14, 1985.
2. Kotliński S., Struszczyk H.: *Ochrona Roślin*, 1, 7, 1988.
3. Muzzarelli R.A.A., „Chitin”, Pergamon Press, New York, 1977.
4. Nowosielski O.: „Nowe kierunki w nawożeniu i w produkcji nawozów uwzględniających ochronę środowiska i zdrowia”, Zjazd PTCh i SITPCh, Opole, 1986.
5. Nowosielski O., Struszczyk H., Bereśniewicz A.: *Proceedings of Sixth International Congress on Soiless Culture*, Lunteren (Holandia), 1984.
6. Pat. pol. 126678, 1981.
7. Pat. pol. P-254485, 1985.
8. Pat. pol. 140667, 1985.
9. Pat. pol. 125995, 1981.
10. Struszczyk H.: 1987, „Modification of Natural Polymers”, 31 IUPAC Symposium, Merseburg (NRD), 1987.
11. Struszczyk H., Nowosielski O., Bereśniewicz A.: *Acta Horticulturae*, 145, 112, 1984.
12. Struszczyk H.: „Zastosowanie nośników polimerowych do wytwarzania preparatów o kontrolowanym działaniu”, I Krajowa Konferencja n.t. „Nośniki polimerowe substancji biologicznie czynnych”, Łódź, 1985.
13. Struszczyk H.: „Nośniki polimerowe w rolnictwie”, Zjazd Naukowy PTCh i SITPCh, Opole, 1986.
14. Struszczyk H. i in.: „Nawozy o przedłużonym działaniu na nośnikach organicznych”, I Krajowa Konferencja n.t. „Nośniki polimerowe substancji biologicznie czynnych”, Łódź, 1985.
15. Struszczyk H., Wrześniewska-Tosik K.: „Some Aspects of Lignins Modification”, *International Symposium on Fibre Science and Technology*, Hakone (Japonia), 1985.
16. Struszczyk H.: „Pestycydy o kontrolowanym działaniu na nośnikach polimerowych”, *Materiały XXV Sesji Naukowej IOR*, cz. I., str. 211, Poznań 1980.
17. Struszczyk H.: *Journal of Applied Polymer Science*, 33, 177, 1982.

Materiały nadesłano do redakcji w lutym 1986 r.