

Zastosowanie polimerów naturalnych do uszlachetniania materiału siewnego

Grażyna Korbecka-Glinka^{1), *} (ORCID ID 0000-0002-6358-8230), Maria Wiśniewska-Wrona²⁾ (0000-0001-5666-4138), Ewa Kopania²⁾ (0000-0001-5855-6878)

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2021.1.2](https://doi.org/10.14314/polimery.2021.1.2)

Streszczenie: Biopolimery z grupy polisacharydów, dzięki swoim właściwościom fizykochemicznym, podatności na modyfikację chemiczną i biodegradację oraz wysoką bioaktywność, są wykorzystywane do uszlachetniania materiału siewnego roślin uprawnych. Polimery naturalne, takie jak: chitozan, alginian, celuloza, galaktoglucomannany, lignina oraz guma gellanowa mogą być stosowane jako substancje wiążące w otoczkowaniu nasion lub jako nośnik substancji aktywnych i mikroorganizmów. Biopolimery zawarte w otoczkach lub zaprawach nasiennych mogą ponadto przyczyniać się do ograniczenia niekorzystnego wpływu środowiska i patogenów na kiełkujące nasiona.

Słowa kluczowe: zaprawianie nasion, otoczkowanie nasion, biopolimery, patogeny, biodegradacja, bioaktywność.

The use of natural polymers for treatments enhancing sowing material

Abstract: Biopolymers from a group of polysaccharides are used in treatments enhancing sowing material of crops due to their physical and chemical properties, susceptibility to chemical modification, biodegradability and high bioactivity. Natural polymers, such as: chitosan, alginian, cellulose, galactoglucomannans, lignin and gellan gum, can be used as binders in seed coating or carriers of active substances and microorganisms. Moreover, biopolymers contained in the seed coatings and seed dressings can protect germinating seeds from unfavorable influence of environment and pathogens.

Keywords: seed dressing, seed coating, biopolymers, pathogens, biodegradation, bioactivity.

Kiełkowanie nasion stanowi kluczową fazę rozwojową roślin, od której zależą ich wschody oraz plonowanie. Niekorzystne czynniki środowiskowe i patogeny znajdujące się w nasionach lub glebie mogą powodować zmniejszenie wschodów oraz choroby roślin. Odpowiednie przygotowanie nasion do wysiewu umożliwia zniwelowanie skutków niekorzystnego oddziaływania środowiska i presji patogenów. Uszlachetnianie materiału siewnego obejmuje szereg zabiegów wykonanych na nasionach po zbiorach, ale przed wysiewem, mających na celu poprawę ich kiełkowania i wzrostu siewek. Do takich zabiegów zalicza się obróbkę nasion po zbiorach, czyli czyszczenie, sortowanie, suszenie oraz powlekanie nasion różnymi substancjami w procesie zaprawiania lub otoczkowania [1].

Biopolimery są najbardziej dostępnym i odnawialnym źródłem surowcowym, a ich właściwości biologiczne, w szczególności: podatność na biodegradację, wysoka bioaktywność, bioadhezja, nietoksyczne produkty degradacji oraz duża zdolność do modyfikacji chemicznej,

pozwalają na bezpieczne ich stosowanie zarówno na etapie produkcji, jak i użytkowania w rolnictwie.

W niniejszym przeglądzie literatury omówiono olbrzymi potencjał polimerów naturalnych wykorzystywanych do zaprawiania i otoczkowania nasion roślin uprawnych. Opisano wspomniane zabiegi uszlachetniania nasion oraz scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne i biologiczne różnych biopolimerów mających zastosowanie w tych zabiegach.

ZAPRAWIANIE NASION

Głównym celem zaprawiania jest odkażenie i ochrona kiełkujących nasion przed szkodnikami oraz patogenami zasiedlającymi ich powierzchnię lub przeżywającymi w glebie. Proces uszlachetniania materiału siewnego można przeprowadzać metodami fizycznymi, chemicznymi, fizjologicznymi oraz biologicznymi [2]. Odkazajęco na nasiona mogą działać czynniki fizyczne, takie jak wysoka temperatura lub działanie mikrofal, jednak najczęściej wykorzystuje się metody chemiczne polegające na zastosowaniu środków ochrony roślin. Zaprawianie nasion fungycydami jest rekomendowaną metodą ochrony przed chorobami roślin uprawnych, takimi jak: zgorzel siewek, głównie pyłce i rdze różnych gatunków zbóż, fuzarioza kukurydzy, czern krzy-

¹⁾ Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa-Państwowy Instytut Badawczy, ul. Czartoryskich 8, 24-100 Puławy.

²⁾ Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Biopolimerów i Włókien Chemicznych, ul. Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź.

^{*} Autor do korespondencji: gkorbecka@iung.pulawy.pl

zowych, askochytoza bobiku oraz mączniak prawdziwy zbóż i traw [3]. Zaprawy nasienne mogą być aplikowane w formie proszku, roztworu, zawiesiny, pasty lub żelu, ale stosowanie zapraw w postaci proszku (na sucho) nie jest preferowane ze względu na słabą przyczepność zaprawy do nasion i możliwość skażenia powietrza w czasie zaprawiania [4].

Fizjologiczne zaprawianie nasion, zwane również kondycjonowaniem, polega na kontrolowanym uwodnieniu nasion do poziomu pozwalającego na rozpoczęcie aktywności metabolicznej, ale niewystarczającego do zainicjowania wzrostu zarodka i przebiccia okrywy nasiennej. Po uwodnieniu nasiona są suszone i przechowywane do czasu siewu. Do kondycjonowania, oprócz wody, stosuje się osmotycznie czynne roztwory substancji, takich jak: poli(glikol etylenowy) (PEG), mannitol, glicerol lub sole nieorganiczne. Wykazano, że kondycjonowanie wpływa korzystnie na kiełkowanie nasion i wzrost roślin [5].

Biologiczne zaprawianie polega na dostarczeniu nasionom mikroorganizmów korzystnych dla wzrostu i rozwoju roślin. Najbardziej znanym i szeroko stosowanym przykładem zaprawiania biologicznego jest szczepienie nasion roślin bobowatych bakteriami brodawkowymi *Rhizobium* sp. [6, 7]. W ostatnich latach rośnie zainteresowanie mikrobiologicznym zaprawianiem nasion, które może zastąpić zaprawianie z użyciem pestycydów syntetycznych. Do tego celu wykorzystuje się mikroorganizmy antagonistyczne w stosunku do patogenów roślin. Mogą to być grzyby z rodzaju *Trichoderma*, *Clonostachys* oraz bakterie rodzaju *Pseudomonas*, *Erwinia*, *Bacillus* i *Streptomyces* [2, 8].

OTOCZKOWANIE NASION

Otoczkowanie to zabieg przedsiewnego przygotowania nasion, znacznie bardziej zaawansowany niż zaprawianie. Jego zadaniem jest wytworzenie na powierzchni nasion ściśle przylegającej warstwy, złożonej z substancji wiążącej – „kleju” oraz substancji budulcowej – „wypełniacza” [1, 9]. Substancję wiążącą, zapewniającą integralność otoczki, mogą stanowić syntetyczne polimery, np.: poli(chlorek winylu), żywice, poli(tlenek etylenu), poli(chlorek winylidenu), poli(alkohol winylowy) lub polimery naturalne, np.: chitozan i jego pochodne, skrobia, celuloza i jej pochodne, ligniny, alginiany, guma gellanowa. Substancję budulcową mogą stanowić sypkie materiały o charakterze obojętnym, takie jak: wapień, dolomit, ziemia okrzemkowa, gips, perlit lub torf oraz tworzywa polimerowe. Dodatkowo składnikami otoczek mogą być nawozy, barwniki, mikroorganizmy i środki ochrony roślin. Funkcje otoczkowania, poza aplikacją środków ochrony roślin, mogą obejmować: zwiększenie wymiarów małych nasion w celu umożliwienia siewu punktowego, zapewnienie siewkom odpowiedniej ilości składników pokarmowych, dostarczenie mikroorganizmów wspomagających wzrost lub działających antagonistycznie wobec patogenów. Poszczególne kom-

ponenty otoczki są nakładane warstwowo, przy czym warstwy polimerowe mogą rozdzielać składniki (np. środki ochrony roślin i mikroorganizmy), których wzajemne oddziaływanie zmniejsza skuteczność otoczki. Wytworzona otoczka powinna być trwała, ale przepuszczalna dla wody i gazów, jednak nie może stwarzać oporów mechanicznych dla kiełka ani oddziaływać toksycznie na nasiona lub siewki. Grubość nakładanej otoczki może być bardzo zróżnicowana [9]. Najgrubsze otoczki zwiększają masę małych nasion o ponad 500% i nadają im kulisty kształt. Natomiast najcieńsze warstwy otoczki zwiększają masę nasion maksymalnie o 10% i są trudne do zauważenia, jeśli nie zawierają barwników. Według niektórych autorów, proces nakładania takich cienkich warstw jest nazywany inkrustacją, ale ze względu na brak konsekwencji w stosowaniu tego terminu w literaturze oraz dla uproszczenia niniejszego tekstu, traktujemy ten zabieg jedynie jako jeden z rodzajów otoczkowania.

BIOPOLIMERY STOSOWANE W ZAPRAWACH I OTOCZKACH NASIENNYCH

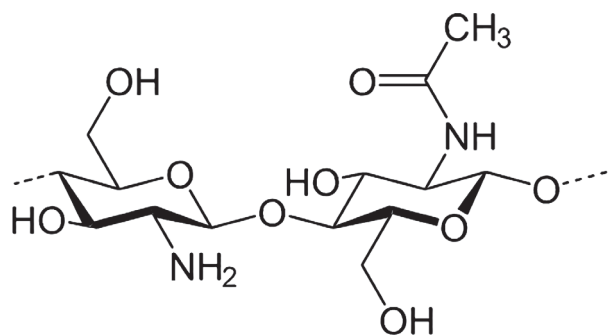
Większość biopolimerów stosowanych w zabiegach uszlachetniania nasion zalicza się do grupy polisacharydów, wielkocząsteczkowych związków zbudowanych z cukrów prostych połączonych ze sobą wiązaniami glikozydowymi, o strukturze prostej lub rozgałęzionej, zawierającej od kilkunastu do kilkudziesięciu tysięcy jednostek monosacharydów. Cukry te występują powszechnie w żywych organizmach i pełnią w nich różnorodne funkcje. Stanowią substancje zapasowe, są składnikiem ścian komórkowych i uczestniczą w procesie wzajemnego rozpoznawania się komórek [10].

Wszystkie polisacharydy ulegają hydrolizie pod wpływem rozcieńczonych kwasów lub enzymów. O wyjątkowości polisacharydów, mimo dużego zróżnicowania, świadczy fakt, że ich właściwości fizykochemiczne oraz funkcje biologiczne w znacznym stopniu determinują licznie występujące wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. Stwierdzono, że niewielka modyfikacja struktury danego polisacharydu może w istotny sposób wpłynąć na jego określone właściwości biologiczne i użytkowe [11]. Spośród polisacharydów najczęściej wykorzystywanych w zabiegach uszlachetniających materiał siewny na szczególną uwagę zasługują: chityna, chitozan, alginiany, guma gellanowa, pochodne celulozy, galaktoglukomannany i ligniny.

Chitozan

Chitozan, poli[β -(1,4)-2-amino-2-deoksy-D-glukopiranoza], to najważniejsza pochodna chityny – biopolimeru, drugiego po celulozie, najbardziej rozpowszechnionego w przyrodzie polisacharydu, wytwarzanego na drodze naturalnej biosyntezy [12]. Chitozan jest liniowym kopolimerem zbudowanym z jednostek $\beta(1\rightarrow4)$ -

2-acetamido-2-deoksy-D-glukopiranozy (GlcNAc) oraz $\beta(1\rightarrow4)$ -2-amino-2-deoksy-D-glukopiranozy (GlcN) [wzór (I)], otrzymywanym w wyniku procesu alkalicznej lub enzymatycznej deacetylacji chityny.



(I)

W strukturze chitozanu można wyróżnić trzy rodzaje grup funkcyjnych: aminową lub acetamidową w pozycji C-2 oraz pierwszo- i drugorzędową grupę hydroksylową w pozycji C-3 i C-6. Większa niż chityny rozpuszczalność chitozanu w roztworach kwasów wiąże się z jego polielektrolitycznym charakterem powstałym w wyniku sprotonowania wolnych grup aminowych.

Chitozan jest szeroko stosowany w rolnictwie ze względu na swoją aktywność biologiczną. Wykazano, że polimer ten pełni rolę elicytora, ponieważ wzbudza naturalne reakcje obronne roślin, takie jak: akumulacja reaktywnych form tlenu, biosynteza związków fenolowych i lignifikacja ściany komórkowej [13]. Poza indukowaniem fizjologicznych mechanizmów obronnych roślin, chitozan bezpośrednio oddziałuje na patogeny, hamując ich wzrost. Dzięki tym właściwościom jest on wykorzystywany w ochronie roślin przed fitopatogenami i roślinożernymi owadami [14]. Chitozan stymuluje ponadto wzrost roślin i zwiększa ich tolerancję na stres powodowany przez czynniki abiotyczne, takie jak: susza, zasolenie lub wysoka temperatura [13, 15].

Skuteczność preparatu zależy od ciężaru cząsteczkowego chitozanu, stopnia jego deacetylacji, wartości pH, chemicznej modyfikacji, a także od stężenia oraz gatunków organizmów (patogenicznych mikroorganizmów lub szkodników), na które ma oddziaływać [13, 14]. Stosowane mogą być też produkty enzymatycznego rozkładu chitozanu (oligoaminosacharydy: glukozamina i *N*-acetyloglukozamina) charakteryzujące się wysoką aktywnością biologiczną. W licznych badaniach dotyczących wpływu chitozanu na rośliny często porównuje się działania różnych jego form lub stężeń w celu wybrania opcji najskuteczniejszej.

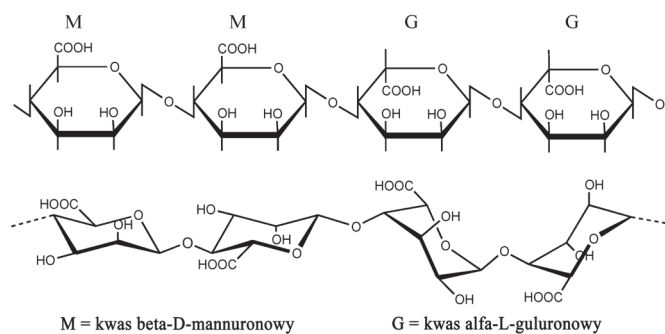
Aplikacja chitozanu na materiał rozmnożeniowy polega najczęściej na zaprawianiu nasion, cebul lub sadzonek przed wysiewem/wysadzeniem poprzez moczenie ich odpowiednio długo w roztworach polimeru. Wykazano, że zabieg ten redukuje porażenie przez grzyby patogeniczne roślin, takich jak: pszenica,

pomidor, tytoń oraz tulipan. Ponadto zaprawianie nasion w roztworach chitozanu poprawia parametry kiełkowania i stymuluje wzrost roślin, również w warunkach stresu powodowanego wysokim zasoleniem lub niską temperaturą (tabela 1, [16–32]).

Chitozan wykazuje również doskonałe właściwości błonotwórcze, dzięki temu jest wykorzystywany jako substancja wiążąca w otoczkowaniu nasion [9]. Otoczki chitozanowe zapewniają dobrą przepuszczalność gazów oraz wody, co ułatwia kiełkowanie nasion i uwalnianie innych składników aktywnych zawartych w otoczce. Wykazano, że otoczkowanie nasion soi roztworem tego biopolimeru ogranicza rozwój i liczebność owadów roślinożernych oraz zwiększa plonowanie [23]. Podobne traktowanie nasion karczocha przyczyniło się do stymulacji kiełkowania i wzrostu siewek, ale nie ograniczyło porażenia nasion przez grzyby rodzaju *Rhizopus*, dlatego w tym wypadku rekomenduje się zastosowanie chitozanu w połączeniu z fungicydem [21]. Chitozan w otoczkach doskonale łączy się z innymi składnikami, takimi jak: polimery syntetyczne, surfaktanty oraz zarodniki grzybów antagonistycznych wobec patogenów roślin [33].

Alginiian

Kolejnym polimerem stosowanym w zabiegach uszlachetniania nasion jest alginian, powszechnie znany polisacharyd pozyskiwany z alg morskich, głównie brunatnic (*Phaeophyceae*), lub produkowany pozakomórkowo przez niektóre bakterie, np.: *Azotobacter vinelandii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens* [34]. Jako strukturalny polisacharyd zapewnia glonom sztywność, a dzięki silnej hydrofilowości i zdolności do wiązania wody zapobiega ich wysychaniu podczas odpływu. Alginian jest liniowym, blokowym kopolimerem zbudowanym z reszt kwasu β -D-mannuronowego (bloki M) i α -L-guluronowego (bloki G) połączonych wiązaniami glikozydowymi [wzór (II)]. Budowa alginianu, zależna od gatunku glonów i warunków wzrostu, decyduje o jego właściwościach żelujących. Cząsteczki kopolimeru z przewagą udziału kwasu mannuronowego tworzą żele elastyczne i miękkie, natomiast z przewagą kwasu guluronowego – żele sztywne. Lepkość koloidalnych roztworów alginianu zależy od jego ciężaru cząsteczkowego.



II

T a b e l a 1. Przykłady zastosowania chitozanu i alginianu do uszlachetniania materiału siewnego roślin uprawnych
T a b l e 1. Examples of the use of chitosan and alginate for treatments enhancing sowing material of crops

| Biopolimer | Gatunek rośliny | Sposób aplikacji biopolimeru na materiał siewny (badane stężenia lub/i ciężary cząsteczkowe)* |
|---|---|--|
| Chitozan | Błoniczka narcyzowa (<i>Hymenocallis narcissiflora</i>) | Zaprawianie łusek roztworem chitozanu (1,25; 2,5 i 5,0 mg/cm ³) |
| | Tulipan odm. Apeldorn' (<i>Tulipa</i> 'Apeldorn') | Zaprawianie cebul roztworem chitozanu (1,25; 2,5 i <u>5,0 mg/cm³</u>) |
| | Słonecznik (<i>Helianthus annuus</i>) | Zaprawianie nasion w roztworach chitozanu (746; 444; 223; 67 i <u>28 kDa</u>) w stężeniach: 0,01; 0,05; 0,1 i <u>0,5% w/v</u> |
| | Fasola wielkokwiatowa (<i>Phaseolus coccineus</i>) | Zaprawianie nasion w 0,1% roztworze chitozanu (<u>118</u> ; 376 kDa) |
| | Tytoń (<i>Nicotiana tabacum</i>) | Zaprawianie nasion w roztworze chitozanu lub <u>hydrolizatu chitozanu</u> (500 mg/dm ³) |
| | Kukurydza (<i>Zea mays</i>) | Zaprawianie nasion w roztworach chitozanu (0,25; <u>0,50</u> ; 0,75% w/v) |
| | Karczoch zwyczajny (<i>Cynara scolymus</i>) | Otoczkowanie nasion w roztworach chitozanu (<u>149</u> i 400 kDa; 3 i <u>4% w/v</u>) |
| | Pomidor zwyczajny (<i>Lycopersicon esculentum</i>) | Zaprawianie nasion w roztworach chitozanu (0,1; <u>0,5</u> ; <u>1,0 mg/cm³</u>) oraz dodatek tego samego roztworu do podłoża |
| | Soja warzywna (<i>Glycine max</i>) | Otoczkowanie nasion w roztworach chitozanu (1%; 2%; 3%; 4%; <u>5% w/v</u>) |
| | Soczewica jadalna (<i>Lens culinaris</i>) | Zaprawianie nasiona w roztworach chitozanu (0, 1, <u>3</u> ; 6 g/dm ³) |
| Pszenica twarda (<i>Triticum durum</i>) | Zaprawianie nasion w roztworach chitozanu (0%; 0,025%; <u>0,5%</u> oraz 1% m/v) | |
| Pszenica zwyczajna (<i>Triticum aestivum</i>) | Zaprawianie nasion w 0,0625% roztworze oligochitozanu | |
| Alginian | Sorgo (<i>Sorghum</i> sp.) | Granulat aplikowany do gleby razem z nasionami, wykonany z inokulum <i>Fusarium</i> sp., alginianu sodu, kaolinu, mąki (pszennej lub z sorgo) lub ekstraktu z drożdży oraz CaCl ₂ |
| | Salata głowiasta (<i>Lactuca sativa</i> L. var. <i>Capitata</i>) | Otoczkowanie nasion za pomocą alginianu sodu, zawiesiny bakterii <i>Pseudomonas aeruginosa</i> oraz CaCl ₂ |
| | Ciecierzycza pospolita (<i>Cicer arietinum</i>) | Otoczkowanie nasion za pomocą alginianu sodu, inokulum bakterii <i>Paenicabillus lentimorbus</i> oraz CaCl ₂ |
| | Pszenica zwyczajna (<i>Triticum aestivum</i>), Pomidor zwyczajny (<i>lycopersicon esculentum</i>) | Zaprawianie nasion mikrokapsułkami (o średnicy 100–200 μm) otrzymanymi z inokulum bakterii <i>Azospirillum brasiliense</i> , alginianu sodu i CaCl ₂ |
| | Eukomis jesienna (<i>Eucomis autumnalis</i>) | Zaprawianie cebul w 1% roztworach oligoalginianów (<u>32000</u> , 42000, 64000 g/mol) |
| Jęczmień zwyczajny (<i>Hordeum vulgare</i>) | Zaprawianie nasion w roztworach oligoalginianów o różnym ciężarze cząsteczkowym i różnym udziale mannuronianu i guluronianu | |

*podkreślono najbardziej skuteczne stężenia, ciężary cząsteczkowe lub postaci biopolimerów

Alginian połączony z dwuwartościowymi kationami tworzy produkt o konsystencji żelu, ponieważ dzięki dodatkowym wiązaniom między łańcuchami polisacharydowymi powstaje silnie usieciowana struktura [35]. Alginian wapnia, często stosowany w rolnictwie, jest nie-

toksyczny, biodegradowalny i może być łączony z mikroorganizmami, którym zapewnia ochronę fizyczną oraz związaną dostateczną ilość wody [36]. Jest wykorzystywany jako składnik zapraw i otoczek nasiennych zawierających żywe bakterie lub zarodniki grzybów, stymu-

| Badany czynnik stresowy | Efekty stosowanego zabiegu w porównaniu z próbką kontrolną nietraktowaną polimerem | | | | | | Literatura |
|--|--|--------------------|-------------------|---|---|--|------------|
| | Lepsze parametry kiełkowania/wschodów | Stymulacja wzrostu | Zwiększenie plonu | Redukcja stopnia porażenia przez grzyby | Ograniczenie liczebności szkodników/chwastów pasożytniczych | Zwiększenie tolerancji na stres abiotyczny | |
| Inokulacja grzybem <i>Phoma narcissi</i> | | | | + | | | [16] |
| Inokulacja grzybem <i>Fusarium oxysporum</i> f. sp. <i>tulipae</i> | | | | + | | | [16] |
| - | + | + | | | | | [17] |
| Porażenie przez grzyby chorobotwórcze przeżywające w glebie | + | | + | + | | | [18] |
| Inokulacja grzybem <i>Phytophthora parasitica nicotianae</i> | | | | + | | | [19] |
| Niska temperatura | + | + | | | | + | [20] |
| Grzyby przenoszone za pośrednictwem nasion | + | + | | - | | | [21] |
| Inokulacja grzybem <i>Fusarium oxysporum</i> f. sp. <i>radicis – lycopersici</i> | | | | + | | | [22] |
| Trzy gatunki owadów roślinożernych | + | + | + | | + | | [23] |
| Zasolenie | + | + | | | | + | [24] |
| Inokulacja grzybem <i>Fusarium graminearum</i> | -/+ | | -/+ | + | | | [25] |
| Zasolenie | | + | | | | + | [26] |
| Inokulacja półpasożytniczym chwastem <i>Striga hermonica</i> | | + | | | + | | [27] |
| Inokulacja grzybem <i>Rhizoctonia solani</i> | | | | + | | | [28] |
| Stres suszy | | + | + | | | + | [29] |
| Mała żyzność gleby | | + | | | | | [30] |
| Zasolenie | | + | | | | + | [31] |
| - | | + | | | | | [32] |

lujących wzrost roślin oraz stanowiących biologiczną ochronę przed patogenami grzybowymi lub pasożytniczymi chwastami (tabela 1). W praktyce zamykanie mikroorganizmów w alginianowym żelu odbywa się dwuetapowo. Najpierw roztwór alginianu sodu mie-

sza się z inokulum mikroorganizmów i opcjonalnie z innymi składnikami (np. skrobią, mąką, ekstraktem z drożdży, gliną kaolinową), a następnie otrzymaną mieszaninę wkrapla się do roztworu chlorku wapnia. Tak uzyskany granulat się suszy i łączy z materiałem

siewnym [27]. Alternatywnie, zastosowanie odpowiedniej metody umożliwi powlekanie całych nasion alginianową otoczką z mikroorganizmami (tabela 1, [28, 29]). Nowoczesną modyfikacją tej metody jest wytworzenie hydrożelowych mikrokapsulek zawierających mikroorganizmy. Wykazano, że zaprawa zawierająca mikrokapsułki (o średnicy 100–200 μm) z bakteriami *Azospirillum brasilense* stymuluje wzrost pomidora i pszenicy (tabela 1, [30]). Opracowano też metodę otoczkowania nasion polegającą na przytwierdzeniu w/w mikrokapsulek do powierzchni nasion za pomocą różnych substancji wiążących (m.in. roztworu lecytyny).

Hydrożele na bazie kompleksu alginianu i chitozanu są również stosowane do otoczkowania i kondycjonowania materiału siewnego. Kompleksy te tworzą się w wyniku oddziaływania anionowych grup funkcyjnych polielektrolitu z kationami wielowartościowych metali lub w wyniku reakcji na granicy faz stykających się wodnych roztworów polielektrolitów zawierających grupy funkcyjne o przeciwnych ładunkach [37]. Hydrożele oparte na tych kompleksach są wykorzystywane do otoczkowania różnych organów roślin [38]. Hydrożelowa otoczka zapewnia stałą wilgotność i ochronę przed patogenami/szkodnikami oraz stanowi matrycę, na której są dostarczane składniki nawozowe oraz środki ochrony roślin niezbędne dla prawidłowego kiełkowania nasion.

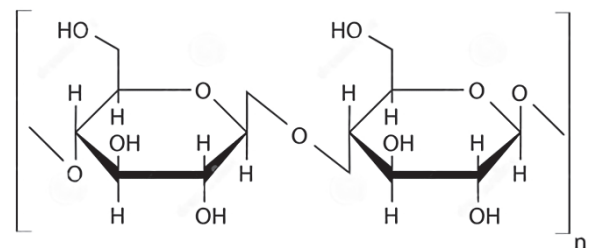
Alginian pełni także rolę biostymulatora, przy czym najbardziej skuteczne są oligosacharydowe produkty rozpadu tego biopolimeru. Udowodniono, że alginian sodu w postaci zdepolimeryzowanej wpływa pozytywnie na wzrost i jakość plonu roślin, a także zwiększa ich tolerancję na suszę i toksyczne działanie metali ciężkich [39]. Oligosacharydy te najczęściej stosuje się w formie dolistnego opryskiwania, a nieliczne przykłady uszlachetnienia materiału siewnego za ich pomocą dotyczą zaprawiania nasion jęczmienia oraz cebul rośliny ozdobnej *Eucomis autumnalis* (tabela 1, [31, 32]).

Celuloza i jej pochodne

Celuloza, należąca do grupy polisacharydów roślinnych powstających w złożonym procesie fotosyntezy z ditlenku węgla i wody, jest najbardziej rozpowszech-

nionym w przyrodzie polimerem naturalnym. W organizmach żywych pełni rolę strukturalną [10]. Naturalnymi źródłami celulozy są drewno, bawełna, len, konopie. Surowce otrzymane z tych źródeł różnią się między sobą zawartością celulozy i czystością.

Celuloza tworzy długie, liniowe, nierozgałęzione łańcuchy składające się z reszt β -D-glukopiranozowych połączonych wiązaniem β -1,4-glikozydowym, utworzonym między atomami węgla C1 a C4 sąsiadujących ze sobą merów [wzór (III)].

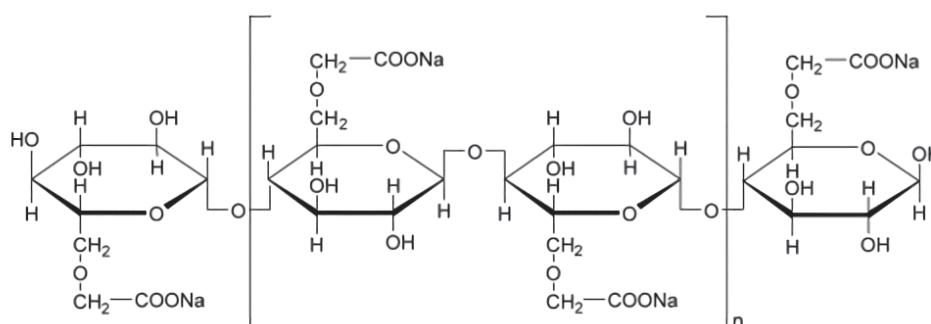


III

Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność celulozy zakres jej stosowania jest zawężony, dlatego jest konieczna jej modyfikacja do odpowiednich pochodnych.

Spośród pochodnych celulozy mających duże znaczenie należy wymienić etery celulozy, takie jak: metyloceluloza (MC), etyloceluloza (EC), hydroksyetyloceluloza (HEC), hydroksypropyloceluloza (HPC) i karboksymetyloceluloza (CMC). Wymienione pochodne charakteryzują się większą niż celuloza rozpuszczalnością w wodzie lub/i w rozpuszczalnikach organicznych. Najbardziej rozpowszechnionym eterem celulozy jest CMC, która stanowi około 47% całego rynku pochodnych tego polimeru [40]. CMC jest najczęściej wykorzystywana w postaci soli sodowej [wzór (IV)].

W różnych gałęziach przemysłu CMC stosuje się jako koloid ochronny, zagęstnik, stabilizator emulsji i zawieszin, plastyfikator oraz czynnik wiążący i błonotwórczy [40]. CMC znajduje również zastosowanie w zaprawach nasiennych zawierających mikroorganizmy. Dzięki swoim wiążącym właściwościom zapewnia powleczenie nasion odpowiednią liczbą komórek bakterii lub zarodni-



IV

ków grzybów [36]. Zawiesiny mikroorganizmów wymieszane z roztworem o małym stężeniu CMC (1% lub 0,1%) wykorzystywano do zaprawiania nasion pszenicy oraz życicy trwałej w celu ochrony biologicznej przed chorobami grzybowymi [41, 42].

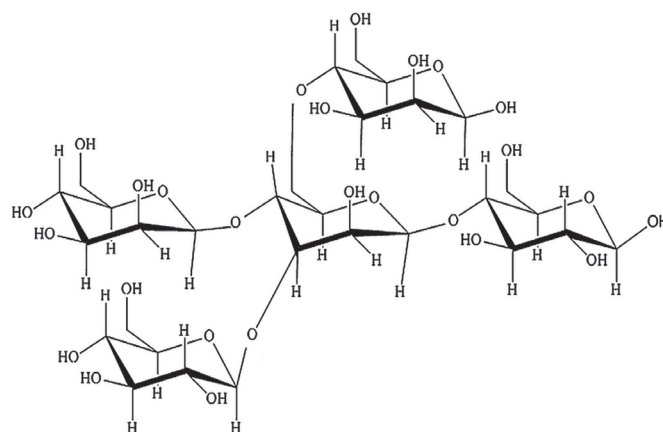
Pochodne celulozy stosowane są jako substancja wiążąca w procesie otoczkowania nasion. Wykazano, że około 20% otoczek o znanym składzie zawiera te pochodne, przy czym najczęściej są to różne etery (MC, EC, HEC, HPC lub CMC) [9]. Trzy z wymienionych związków (EC, HEC, MC) zastosowano do otoczkowania nasion soi w celu poprawy ich jakości i żywotności. Po sześciu miesiącach przechowywania, w porównaniu z nasionami niepoddanymi otoczkowaniu, otoczkowane nasiona wykazywały lepsze parametry kiełkowania, mniejszą wilgotność oraz mniejszy stopień porażenia przez grzyby, a w doświadczeniu wazonowym stwierdzono ich wyższe wschody [43].

Galaktoglukomannany (GGM)

W wielu gałęziach przemysłu (m.in. celulozowo-papierniczego, włókienniczego, farmaceutycznego, spożywczego) oraz w rolnictwie ważną rolę odgrywiają galaktoglukomannany (GGM), wchodzące w skład hemiceluloz w drewnie iglastym. O ich przydatności decyduje przede wszystkim wzajemny stosunek ilości reszt galaktozy, glukozy i mannozy [wzór (V)], średni stopień polimeryzacji oraz ich zdolność do osadzania się na powierzchni materiałów celulozowych [44, 45].

Galaktoglukomannany mogą być wykorzystywane jako substancje bioaktywne, np. do modyfikacji materiałów opatrunkowych, modyfikacji papierniczych mas włóknistych w celu polepszenia właściwości barierowych wobec wody i powietrza, a także do modyfikacji środków ochrony roślin [46]. Wyodrębnione z surowców roślinnych hemicelulozy pod postacią galaktoglukomannanów mogą tworzyć, np. z chitozanem, nowe naturalne biokompozyty polimerowe. Stwierdzono, że aktywność biologiczna galaktoglukomannanów zależy przede wszystkim od ich struktury chemicznej, a zwłaszcza od długości łańcucha galaktozyloвого w GGM, oraz stopnia deacetylacji. Czynniki te wpływają w istotnym stopniu na zwiększenie aktywności GGM przeznaczonych do zastosowania jako składniki preparatów stymulujących wzrost roślin.

Galaktoglukomannany, które, podobnie jak chitozan, wykazują się biozgodnością i biodegradowalnością, mogą być związane z chitozanem za pomocą wiązań wodorowych. Chitozan, chętnie reagujący w środowisku kwaśnym z GGM, tworzy wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe między grupą aminową chitozanu i grupą karboksylową galaktoglukomannanu. Reakcja wymienionych grup prowadzi do powstania nierozpuszczalnego w wodzie kompleksu, którego aktywność zależy przede wszystkim od stopnia deacetylacji chitozanu – im wyższy, tym większa aktywność biologiczna kompleksu [47, 48].



V

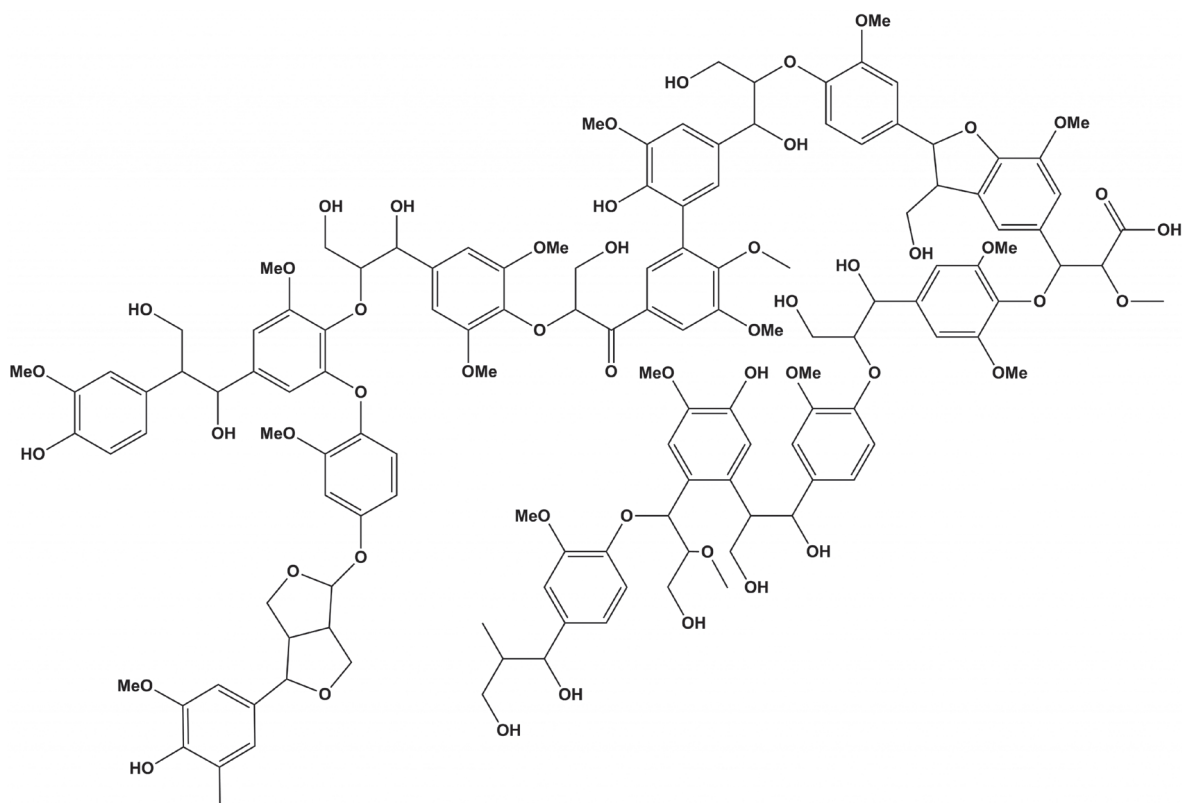
Wykazano, że opracowane na bazie wybranych postaci użytkowych chitozanu oraz galaktoglukomannanów kompozycje polimerowe, stosowane jako zaprawy nasienne, stymulowały wzrost siewek oraz hamowały rozwój czynników chorobotwórczych przenoszonych przez nasiona [49].

Lignina

Wartościowym produktem otrzymywanym w procesie biorafinacji ługu warzelnego jest lignina, której podstawowymi elementami strukturalnymi są pochodne fenylopropanu. Występujące w ligninie makrocząsteczki są związane wiązaniami eterowymi oraz wiązaniami węgiel-węgiel. Lignina jest polimerem związków aromatycznych, wyodrębnione preparaty lignin wykazują ciężar cząsteczkowy w granicach 1000–4000 [wzór (VI)].

Zdolność do rozpuszczania ligniny zależy od ilości utworzonych wiązań wodorowych. Maksymalną rozpuszczalność lignina wykazuje w następujących rozpuszczalnikach organicznych: dioksan, sulfotlenek metylowy (DMSO), etanol, tetrahydrofuran (THF). Ilość wyodrębnionych z surowców roślinnych materiałów ligninowych oraz ich rozpuszczalność zależy od ich ciężarów cząsteczkowych, struktury, a przede wszystkim zmian, jakim uległy w danym procesie wyodrębniania (np. ilość wyekstrahowanej ligniny z ługu czarnego wynosi 10–15%). Reaktywność i chemiczne właściwości ligniny zależą od obecności grup funkcyjnych: $-OCH_3$, $-OH$ oraz grup karbonylowych [50, 51]. Obecnie na świecie na skalę przemysłową produkuje się handlowe ligniny w postaci lignosulfonianów, tiolignin i ligniny hydrolizowanej.

Z doniesień literaturowych wiadomo, że lignina, a zwłaszcza produkty jej enzymatycznej hydrolizy, mogą tworzyć kompleksy z chitozanem. Wynika to z faktu, że lignina, dzięki obecności w strukturze grup karboksylowych, jest obdarzona dużym ładunkiem ujemnym. Chitozan natomiast to poliasacharyd o charakterze kationowym [52]. Ponadto stwierdzono możliwość tworzenia wiązań wodorowych między grupami karbonyłowymi oraz hydroksylowymi ligniny, a grupami aminowymi chitozanu [53].



VI

Praktyczne wykorzystanie lignin zwiększa się w wyniku jej modyfikacji. Modyfikowana lignina znalazła zastosowanie np. w ochronie środowiska naturalnego, w przemyśle tworzyw polimerowych i włókien chemicznych oraz w rolnictwie. Zaobserwowano też, że wykazuje ona silne właściwości biostymulujące wzrost roślin. Podjęto badania nad opracowaniem preparatu z udziałem handlowych lignin i chitozanu, wykazującego jednocześnie funkcje ochronne i biostymulujące wzrost roślin [54]. Uzyskano biodegradowalny preparat, którego efektywność biologiczna była większa niż aktywność poszczególnych komponentów zastosowanych samodzielnie (efekt synergiczny). Preparat ten, charakteryzujący się dużą skutecznością w zwalczaniu groźnych patogenów, nie powodował zanieczyszczenia gleby i wód powierzchniowych, a jego składniki po mineralizacji stanowiły dodatkowe źródło pokarmowe dla roślin.

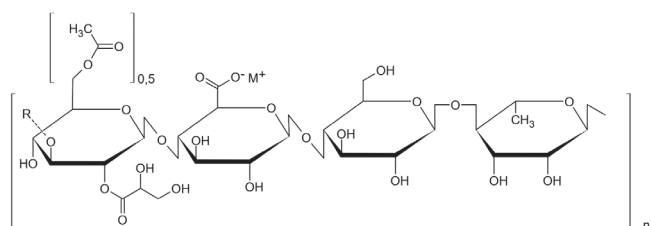
Guma gellanowa

Innym przyjaznym dla środowiska biopolimerem jest guma gellanowa [wzór (VII)], rozpuszczalny w wodzie anionowy polisacharyd wytwarzany w wyniku fermentacji tlenowej przez bakterie *Sphingomonas elodea*. Udowodniono, że guma gellanowa, stosowana jako alternatywa dla agaru w mikrorozmnażaniu, miała pozytywny wpływ na potencjał regeneracyjny niektórych roślin [55, 56].

Polisacharyd ten wykazuje również stymulujący wpływ na wzrost i rozwój roślin, może też być stosowany do tworzenia hydrożelowych otoczek na powierzchni organów roślinnych (np. ozdobnych roślin cebulowych z rodzaju *Eucomis*) w celu ich ochrony przed niekorzystnym wpływem czynników zewnętrznych [57].

PODSUMOWANIE

Polimery naturalne pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego mogą być zastosowane do uszlachetniania materiału siewnego. Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne biopolimery z grupy polisacharydów są wykorzystywane jako nośniki w zaprawach nasennych oraz jako substancje wiążące otoczki наносzone na nasiona. Wiele z tych biopolimerów wykazuje bioaktywne działanie, stymuluje wzrost roślin lub zapewnia kiełkującym nasionom i siewkom dodatkową ochronę przed szkodliwymi czynnikami środowiska lub patogenami.



VII

Biodegradowalność, nietoksyczne produkty degradacji oraz możliwość aplikacji niewielkiej ilości bezpośrednio na nasiona sprawiają, że materiały te są przyjazne dla środowiska i mogą być wykorzystywane do uszlachetniania materiału siewnego dla rolnictwa ekologicznego.

Prace nad tym przeglądem literatury były realizowane w ramach projektu BIOSOYCOAT finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych „Środowisko naturalne, rolnictwo i leśnictwo”-BIOSTRATEG. Umowa nr BIOSTRATEG3/346390/4/NCBR/2017.

LITERATURA

- [1] Duczmal K.W., Tucholska H.: „Nasiennictwo tom 1”, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań 2000.
- [2] Tylkowska K., Dorna H., Szopińska D.: „Patologia nasion”, Wydawnictwo Akademii Rolniczej im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu, Poznań 2007.
- [3] Kryczyński S., Weber Z.: „Fitopatologia tom 2: choroby roślin uprawnych”, Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań 2011.
- [4] Banaszekiewicz T.: „Chemiczne środki ochrony roślin – zagadnienia ogólne”, Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego, Olsztyn 2003.
- [5] Lutts S., Benincasa P., Wojtyła L. i in.: “Seed priming: new comprehensive approaches for an old empirical technique” w “New challenges in seed biology – basic and translational research driving seed technology” (red. Araujo S., Balestrazzi A.), IntechOpen, 2016, str. 1.
<http://dx.doi.org/10.5772/64420>
- [6] Deaker R.: *Soil Biology and Biochemistry* **2004**, 36 (8), 1275.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2004.04.009>
- [7] Jarecki W., Bobrecka-Jamro D.: *Legume Research* **2019**, 42 (5), 688. <http://dx.doi.org/10.18805/lr-485>
- [8] O’Callaghan M.: *Applied Microbiology and Biotechnology* **2016**, 100 (13), 5729. <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-016-7590-9>
- [9] Pedrini S., Merritt D.J., Stevens J. i in.: *Trends in Plant Science* **2017**, 22 (2), 106.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tplants.2016.11.002>
- [10] Berg J.M., Stryer L., Tymoczko J.L. i in.: „Biochemia”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2019.
- [11] Mastalerz P.: „Chemia organiczna”, Wydawnictwo Chemiczne, Wrocław 2000.
- [12] Struszczyk M.H.: *Polimery* **2002**, 47, 316.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2002.316>
- [13] Pichyangkura R., Chadchawan S.: *Scientia Horticulturae* **2015**, 196, 49.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.031>
- [14] Badawy M.E.I., Rabea E.I.: “Chitosan and its derivatives as active ingredients against plant pests and diseases – chapter 7” (red. Bautista-Baños S., Romanazzi G., Jiménez-Aparicio A.), Academic Press, USA 2016, str. 179.
<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-802735-6.00007-0>
- [15] Malerba M., Cerana R.: *Polymers* **2018**, 10 (2), 118.
<http://dx.doi.org/10.3390/polym10020118>
- [16] Saniewska A.: *Acta Agrobotanica* **2001**, 54 (1), 17.
- [17] Cho M.H., No H.K., Prinyawiwatkul W.: *Journal of Food Science* **2008**, 73 (1), S70.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00607.x>
- [18] Pięta D., Pastucha A., Struszczyk H.: *Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu. Ogrodnictwo* **2000**, 31 (1), 409.
- [19] Falcón A.B., Cabrera J.C., Costales D. i in.: *World Journal of Microbiology & Biotechnology* **2008**, 24 (1), 103.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11274-007-9445-0>
- [20] Guan Y.J., Hu J., Wang X.J. i in.: *Journal of Zhejiang University-Science B* **2009**, 10 (6), 427.
<http://dx.doi.org/10.1631/jzus.B0820373>
- [21] Ziani K., Ursua B., Mate J.I.: *Crop Protection* **2010**, 29 (8), 853.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cropro.2010.03.002>
- [22] Benhamou N., Lafontaine P.J., Nicole M.: *Phytopathology* **1994**, 84 (12), 1432.
<http://dx.doi.org/10.1094/Phyto-84-1432>
- [23] Zeng D., Luo X., Tu R.: *International Journal of Carbohydrate Chemistry* **2012**, 2012, 1.
<http://dx.doi.org/10.1155/2012/104565>
- [24] Al-Tawaha A.R.M., Al-Ghzawi A.L.A.: *Research on Crops* **2013**, 14 (2), 489.
- [25] Orzali L., Forni C., Riccioni L.: *Seed Science and Technology* **2014**, 42 (2), 132.
<http://dx.doi.org/10.15258/sst.2014.42.2.03>
- [26] Ma L.J., Li Y.Y., Yu C.M. i in.: *Protoplasma* **2012**, 249 (2), 393.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00709-011-0290-5>
- [27] Zahran E., Sauerborn J., Elmagid A.A. i in.: *Journal of Plant Diseases and Protection* **2008**, 115 (4), 178.
<http://dx.doi.org/10.1007/bf03356257>
- [28] Heo K.R., Lee K.Y., Lee S.H. i in.: *Plant Pathology Journal* **2008**, 24 (1), 67.
<http://dx.doi.org/10.5423/ppj.2008.24.1.067>
- [29] Khan N., Mishra A., Chauhan P.S. i in.: *Annals of Applied Biology* **2011**, 159 (3), 372.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7348.2011.00502.x>
- [30] Bashan Y., Hernandez J.P., Leyva L.A. i in.: *Biology and Fertility of Soils* **2002**, 35 (5), 359.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00374-002-0481-5>
- [31] Salachna P., Grzeszczuk M., Meller E. i in.: *Molecules* **2018**, 23 (4), 812.
<http://dx.doi.org/10.3390/molecules23040812>
- [32] Yang J.R., Shen Z.P., Sun Z.Y. i in.: *Journal of Plant Growth Regulation* **2020**.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00344-020-10078-4>
- [33] Chandrika K.S.V.P., Prasad R.D., Godbole V.: *International Journal of Biological Macromolecules* **2019**, 126, 282.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.208>

- [34] Pieleś A.: „Algi i alginiany. Leczenie, zdrowie i uroda”, Wydawnictwo internetowe e-bookowo, 2012.
- [35] Wang B., Wan Y.S., Zheng Y.L. i in.: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2019**, 49 (4), 318. <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2018.1547621>
- [36] Bashan Y., de-Bashan L.E., Prabhu S.R. i in.: *Plant and Soil* **2014**, 378 (1–2), 1. <http://dx.doi.org/10.1007/s11104-013-1956-x>
- [37] Wyreńska Ł., Szuster L.H.S.: *Technologia i Jakość Wyrobów* **2014**, 59, 3.
- [38] Pat. PL 197 101 B1 (2008).
- [39] Idrees M., Ul Hassan I., Naikoo G.A. i in.: *International Journal of Applied Environmental Sciences* **2016**, 11 (2), 467.
- [40] Szymański Ł., Grabowska B., Kaczmarska K. i in.: *Archives of Foundry Engineering* **2015**, 15 (4), 129.
- [41] Dal Bello G.M., Monaco C.I., Simon M.R.: *World Journal of Microbiology & Biotechnology* **2002**, 18 (7), 627. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1016898020810>
- [42] Viji G., Uddin W., Romaine C.P.: *Biological Control* **2003**, 26 (3), 233. [http://dx.doi.org/10.1016/s1049-9644\(02\)00170-6](http://dx.doi.org/10.1016/s1049-9644(02)00170-6)
- [43] Kumar J., Nisar K., Arun Kumar M.B. i in.: *Indian Journal of Agricultural Sciences* **2007**, 77 (11), 738.
- [44] Willfor S., Sundberg K., Tenkanen M. i in.: *Carbohydrate Polymers* **2008**, 72 (2), 197. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.006>
- [45] Xu C.L., Eckerman C., Smeds A. i in.: *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2011**, 26 (2), 167.
- [46] Mestechkina N.M., Egorov A.V., Anulov O.V. i in.: *Applied Biochemistry and Microbiology* **2005**, 41 (3), 283. <http://dx.doi.org/10.1007/s10438-005-0048-y>
- [47] Kopania E., Wiśniewska-Wrona M.: *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its Derivatives* **2015**, 20, 110. <http://dx.doi.org/10.15259/pcacd.20.10>
- [48] Ye X., Kennedy J.R., Li B. i in.: *Carbohydrate Polymers* **2006**, 64 (4), 532. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.11.005>
- [49] Orlikowski L.B., Niekraszewicz A., Wiśniewska-Wrona M.: *Progress in Plant Protection* **2012**, 52 (4), 1033.
- [50] Spiridon I.: *Cellulose Chemistry and Technology* **2018**, 52 (7–8), 543.
- [51] Naseem A., Tabasum S., Zia K.M. i in.: *International Journal of Biological Macromolecules* **2016**, 93, 296. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.030>
- [52] Rodrigues P.C., Muraro M., Garcia C.M. i in.: *European Polymer Journal* **2001**, 37 (11), 2217. [http://dx.doi.org/10.1016/s0014-3057\(01\)00104-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0014-3057(01)00104-5)
- [53] Rodrigues P.C., Cantao M.P., Janissek P. i in.: *European Polymer Journal* **2002**, 38 (11), 2213. [http://dx.doi.org/10.1016/s0014-3057\(02\)00114-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0014-3057(02)00114-3)
- [54] Niekraszewicz A., Wiśniewska-Wrona W.: „Opracowanie kompozycji wybranej formy chitozanu z ligninami jako preparatu do ochrony i stymulacji wzrostu roślin”, Sprawozdanie z badań statutowych, IBWCh, Łódź 2001.
- [55] Chevreau E., Mourgues F., Neveu M. i in.: *In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant* **1997**, 33 (3), 173.
- [56] Masondo N.A., Aremu A.O., Finnie J.F. i in.: *In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant* **2015**, 51 (1), 102. <http://dx.doi.org/10.1007/s11627-014-9646-9>
- [57] Salachna P.: *Ecological Engineering* **2016**, 46, 143. <http://dx.doi.org/10.12912/23920629/61477>

Otrzymano 5 VI 2020 r.