

ПОЛИМЕРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ* (обзор)

Ю.Г. МАКСИМОВА^{1, 2} ✉, В.А. ЩЕТКО³, А.Ю. МАКСИМОВ^{1, 2}

Полимерные гидрогели (ПГГ) формируются при набухании трехмерно сшитых гидрофильных полимеров и характеризуются, как правило, высокой влагоудерживающей способностью (K. Rop с соавт., 2019; N. Singh с соавт., 2021; A. Sikder с соавт., 2021). Влагоемкость и возможность пролонгированного высвобождения удобрений, пестицидов и биопрепаратов делает их перспективными для использования в сельском хозяйстве (P. Rychter с соавт., 2016; A. Sikder с соавт., 2021). ПГГ снижают необходимость частой ирригации, увеличивают скорость прорастания семян, рост растений, приживаемость рассады, усиливают рост корней, предотвращают эрозию почвы, передозировку пестицидов и удобрений (N. Singh с соавт., 2021). По происхождению ПГГ делятся на синтетические и природные; синтетические гидрогели, главным образом полимеры и сополимеры акриламида и акриловой кислоты, обладают значительной влагоудерживающей способностью и прочностью, однако слабо подвергаются деградации в почвах (A.B. Смагин с соавт., 2014; B. Wilke с соавт., 2014). Известно, что микроорганизмы способны использовать ПГГ на основе акриловых полимеров в качестве источника азота и/или углерода для роста (H. Matsuoka с соавт., 2002; M. Bao с соавт., 2010; F. Yu с соавт., 2015) за счет наличия амидазной активности (F. Yu с соавт., 2015; A. Nyuysölä с соавт., 2019), обеспечивая их постепенное разложение в почве. Природные гидрогели, среди которых преобладают ПГГ на основе целлюлозы, обладают меньшей прочностью, но при этом подвержены биоразложению и экологически безопасны (R. Kundu с соавт., 2022). Кроме целлюлозы, в качестве влагоудерживающих сильнонабухающих агентов природного происхождения используют коллаген (Z.-Y. Hu с соавт., 2021), альгинаты (B. Tomadoni с соавт., 2020), хитозаны (A. Zinchenko с соавт., 2022), другие полисахариды. Перспективное направление — применение мочевины (P. Rychter с соавт., 2016; W. Tanap с соавт., 2021), пестицидов (C. Xu с соавт., 2021; C. Bai с соавт., 2015; F.E. Baloch с соавт., 2021; D. Zheng с соавт., 2022), для внесения в почву микробных препаратов, в том числе фосфатмобилизирующих и азотфиксирующих бактерий (C.S. Wu, 2008; A.B. Коврижников с соавт., 2021). Для более активного внедрения ПГГ в практику следует снижать их себестоимость, главным образом за счет создания композиционных материалов на основе отходов сельского хозяйства и биотехнологических производств. Необходимо сочетать положительные качества синтетических и натуральных ПГГ, синтезируя полусинтетические гидрогели, которые подвержены биodeградации и не загрязняют окружающую среду, обладают оптимальной механической прочностью и водопоглощающей способностью. Как влагоудерживающие и антиэрозионные агенты более перспективны гидрогели на основе полимеров и сополимеров акриламида и акриловой кислоты (I.G. Рапова с соавт., 2021; Н.Б. Садовникова с соавт., 2014; A.B. Смагин с соавт., 2014), как носители удобрений и пестицидов — натуральные и «полусинтетические» ПГГ (P. Jungsinyatam с соавт., 2022; A. Di Martino с соавт., 2021). В настоящем обзоре обобщены современные сведения о применении ПГГ различного состава в сельском хозяйстве, приведены данные о положительном влиянии ПГГ на водный баланс почв, урожайность, рост, выживаемость различных сельскохозяйственных культур, прорастание семян и товарные качества корнеплодов, а также обозначены перспективы развития этого направления в сельском хозяйстве.

Ключевые слова: полимерные гидрогели, влагоудерживающая способность, биопрепараты, удобрения, пестициды.

Гидрофильные полимеры со множеством связей между макромолекулами способны поглощать воду в объемах, превышающих их собственную сухую массу в 1000 раз и более. Формирующиеся полимерные гидрогели (ПГГ) сохраняют набухшее состояние даже под давлением. Способность впитывать и удерживать воду связана с присутствием гидрофильных групп —ОН, —CONH—, —CONH₂, —SO₃H, —NH₂, —COOH, —ОН в молекуле полимера. Несмотря на высокую влагоемкость, ПГГ не растворяются благодаря трехмерно сшитой структуре (1, 2).

Цель настоящего обзора — обобщить и проанализировать данные,

* Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/507.

касающиеся использования гидрофильных полимеров в сельском хозяйстве, показать их преимущества и проблемы при внедрении в практику, а также привести примеры применения.

В сельском хозяйстве гидрогели используют в нескольких направлениях: во-первых, в растениеводстве реализуются их суперабсорбирующие качества, главным образом влагоемкость, способность удерживать и постепенно отдавать воду; во-вторых, гидрогели могут быть носителями для минеральных веществ, стимуляторов роста, пестицидов; в-третьих, с гидрогелями в почву вносятся биопрепараты.

ПГГ — кондиционеры почвы, улучшающие ее физические и химические свойства, а следовательно, и плодородие. Будучи резервуаром для воды вблизи корневой зоны растений, гидрогели снижают осмотическое давление почвы и улучшают водоснабжение, причем 95 % поглощенной гидрогелем воды остается доступной для растения (3). В результате внесения ПГГ в почву увеличивается вентиляция и развитие корней, жизнеспособность растений в целом, скорость прорастания семян, урожайность, и, как следствие, снижается стоимость продукции растениеводства (2, 4). ПГГ находят применение как влагоудерживающие агенты в сельском хозяйстве в аридных областях, а также в городском ландшафтном и приусадебных хозяйствах, используются для улучшения приживаемости рассады (5). ПГГ предотвращают коркообразование и эрозию почвы на орошаемых землях (6, 7). Гидрогели перспективны в технологиях культивирования без почвы, при выращивании растений гидропонным способом на вермикулите, перлите, песке и других субстратах (8). Кроме того, гидрогели служат материалом для инкапсуляции минеральных удобрений (9, 10), способствуют их постепенному высвобождению в почвы и обеспечивают пролонгированное действие (11-13).

Различные направления в применении ПГГ в сельском хозяйстве показаны на рисунке 1.

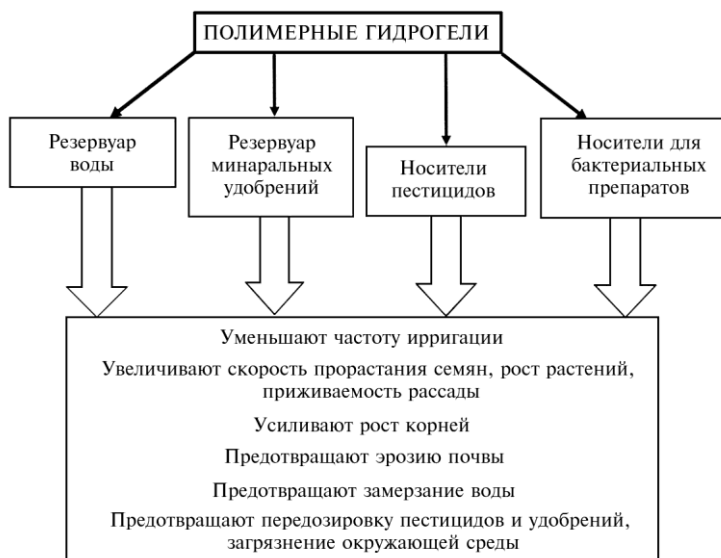


Рис. 1. Направления применения полимерных гидрогелей в сельском хозяйстве.

Классификация гидрогелей. Способы получения. Физико-химические свойства. По своему происхождению ПГГ подразделяются на синтетические и природные. Синтетические ПГГ характеризуются значительной водопоглощающей способностью, длительным

сроком хранения и достаточно высокой механической прочностью. В свою очередь, природные материалы безопасны для окружающей среды, обладают лучшей биоразлагаемостью, но при этом у них меньше механическая прочность и влагоудержание (1, 14, 15).

Синтетические полиакриламидные и полиакрилатные гидрогели. Среди многочисленных почвенных кондиционеров, применяемых на практике для оптимизации физического состояния почв, особый интерес представляют гидрофильные сильнонабухающие полимерные гидрогели на основе полиакриламида и полиакрилатов. Такие гидрогели обладают очень высокой степенью набухания в воде (до 1000 г H₂O/г сухого полимера) и эффективно применяются для регуляции водоудерживающей способности почв легкого гранулометрического состава (16).

Для получения синтетических гидрогелей используют в основном акриламид и акриловую кислоту. Химическую сшивку полимеров осуществляют с помощью различных методов, таких как свободнорадикальная, конденсационная полимеризация, воздействие ультрафиолетовым излучением и сшивка с помощью малых молекул (17).

Гидрогели на основе акриламида используются наиболее часто. Они способны к значительному изменению объема в ответ на физические и химические воздействия. Полиакриламидные гидрогели традиционно получают методом свободнорадикальной полимеризации, для процесса инициации которой используется комбинация персульфата аммония и тетраметилэтилендиамина. Свободные радикалы, которые образуются из инициатора, разрывают двойные связи в мономере. Кроме того, эти радикалы воздействуют на двойную связь сшивающего агента N,N'-метилена-бис-акриламида, в результате чего между ним и мономерами формируются ковалентные связи. Гидролитическую стабильность геля (способность противостоять химическому разложению в присутствии воды) можно дополнительно улучшить введением акриламидов с такими группами, как алкильная и гидроксилалкильная (17).

Акриловая кислота содержит в своем составе винильный радикал, соединенный с карбоксильной группой, что обеспечивает реакцию с электрофильными агентами и свободными радикалами. Полиакрилаты синтезируют методом свободнорадикальной полимеризации из мономеров акриловой кислоты либо при их сочетании с другими мономерами. Полимеризация акриловой кислоты также может происходить в кислой среде с использованием серной кислоты и хлорсульфокислоты. Кроме того, полимеризация возможна в присутствии щелочей, солей железа, высокой температуры, света, соединений пероксидов (17).

Производные полиакриламида подразделяются на катионные, анионные, неионогенные и полиамфолиты. Дополнительный стабилизирующий эффект может быть достигнут при связывании анионного и катионного полимеров. Такой интерполиэлектrolитный комплекс стабилизирован электростатическим взаимодействием катионных и анионных звеньев и содержит гидрофобные и гидрофильные сегменты. Первые представлены блоками со взаимно нейтрализованными зарядами обоих полимеров, вторые — свободными фрагментами полимерных цепей. Модификация анионного гидрогеля линейным катионным полимером повышает прочность полимерно-почвенных образований, лишь незначительно снижая способность гидрогеля набухать и удерживать влагу. Наиболее перспективными для подавления эрозионных процессов в почве и создания благоприятных условий для развития растений, особенно в районах с недостаточным увлажнением, представляются микроразмерные гидрогели такого типа (7).

При внесении синтетических полиакрилатных и полиакриламидных гидрогелей в дозах 0,2-0,3 % выявлено увеличение водоудерживающей способности различных по генезису, составу и дисперсности почв и утяжеление их гранулометрического состава, причем наибольший эффект достигался в незасоленных песчаных субстратах. В этом случае водоудерживание увеличилось в 3-5 раз, достигая уровня в природных супесях и суглинках (18).

Дегградация ПГГ в почвах — один из основных факторов, ограничивающих его эффективность. Биодегградация зависит от климатических условий и типа почв. Так, в гумидных климатических условиях деструкция ПГГ протекает медленнее, чем в аридных поливных почвах, и за вегетационный сезон теряется 10-13 % внесенного количества. Наибольшая стабильность ПГГ отмечается при 20 °С, при этом период 95 % разложения гидрогеля, внесенного в концентрации 0,05-0,2 %, составляет соответственно 2-15 лет, тогда как при 37 °С — 1,7-7,5 лет (19).

Гидрогели на основе биополимеров. Суперабсорбирующие гидрогели могут быть синтезированы на основе полисахаридов — целлюлозы, крахмала, гуаровой камеди, циклодекстрина, ксантана (15, 20, 21), алгината, хитозана, κ-каррагинана (22-24). Биоразлагаемость, биосовместимость, нетоксичность и нерастворимость в большинстве растворителей, а также возможность получения из природного и возобновляемого сырья делает целлюлозу привлекательным источником получения гидрогелей. Гидрогели целлюлозы используются в сельском хозяйстве благодаря их суперабсорбирующим свойствам и экологической безопасности. Обычно их синтезируют методом свободнорадикальной полимеризации с использованием производных целлюлозы, таких как карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и ее натриевая соль (25). ПГГ на основе целлюлозы могут быть синтезированы из лигноцеллюлозной биомассы, рисовой соломы, отходов целлюлозно-бумажной промышленности и сельского хозяйства (25-27). В структуре растительной целлюлозы выделяют элементарные фибриллы, организованные в более крупные микрофибриллы. Растительная целлюлоза — кристаллизующийся полимер с кристаллическими и аморфными областями (28). Кроме того, ПГГ могут быть получены из бактериальной целлюлозы, и в этом случае материал имеет ряд преимуществ перед целлюлозными гидрогелями растительного происхождения благодаря своей кристаллической нанофибрилярной структуре, увеличивающей его прочность. Целлюлоза этого типа продуцируется внеклеточно представителями рода *Gluconacetobacter* и некоторых других бактерий, характеризуется высокой чистотой, поскольку не содержит гемицеллюлозы и лигнина, прочностью на разрыв, более значительной водоудерживающей способностью. В среднем длина нановолокна составляет 100-1000 нм, диаметр — 20-100 нм, кристалличность — 50-60 % (29).

Кроме функции набухания и удержания воды, ПГГ на основе целлюлозы могут выполнять функцию медленного высвобождения некоторых азотных удобрений. Так, был синтезирован анионный гидрогель из нановолокон целлюлозы, окисленных 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилоксирадикалом, в водном растворе NaOH/мочевины и эпихлоргидрина в качестве сшивателя. Такой гидрогель обладал микропористой структурой и высокой гидрофильностью, отличными водопоглощающими свойствами с контролируемым выделением мочевины, поддерживал процесс прорастания семян и рост растений (30).

Было предложено гидрогелевое удобрение на основе отходов кожи для контролируемого высвобождения минерального вещества. Добавление

гидролизата отходов кожи способствовало формированию пористой структуры без какой-либо последующей обработки или применения специального порообразователя. Такой гидрогель обладал высокой скоростью набухания, подвергался биологическому разложению микроорганизмами в почве, что приводило к постепенному высвобождению удобрения при выращивании растений. Гидрогелевое удобрение на основе коллагена продемонстрировало высокую водопоглощающую способность, достигающую 2208 г/г, а также контролируемое высвобождение азота и калия в течение более чем 40 сут (31).

Альгинат натрия — биополимер природного происхождения, линейный полисахарид, состоящий из (1-4)-связанных остатков β -D-маннуроната и α -L-гулурунрата с двумя основными функциональными группами ($-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$), обладающий гидрофильностью, биосовместимостью и биоразлагаемостью. Катионы кальция связывают остатки гулуруновой кислоты через карбоксильные группы, что приводит к гелеобразованию. Концентрация CaCl_2 и время сшивания были наиболее важными переменными, влияющими на свойства набухания гидрогелей на основе альгината. Степень набухания альгинатного гидрогеля, приготовленного из 2-3 % раствора альгината, сшитого 0,2 % CaCl_2 в течение 10 мин, составляла 55 г дистиллированной воды на 1 г сухого гидрогеля за 24 ч. В эксперименте была показана способность этого ПГГ контролировать влажность почвы и поддерживать рост латука в условиях засухи (32).

Для предотвращения ветровой и водной эрозии почвы был разработан способ, основанный на *in situ* гелеобразовании полиионного комплекса, образованного из хитозана и КМЦ. Такой гель готовили, последовательно добавляя к 1 % раствору КМЦ порошок хитозана и D-(+)-глюконо- δ -лактон при интенсивном перемешивании. Гидролиз подкисляющего агента, глюконо- δ -лактона, снижает рН дисперсии с нейтрального до слабнокислого, инициируя постепенное растворение хитозана, вызванное протонированием его аминогрупп. Постепенно растворяющийся катионный хитозан электростатически взаимодействует с отрицательно заряженной КМЦ и образует полимерную сеть КМЦ-хитозан. Частицы почвы образовывали композит с полимерными пленками и микроволокнами за счет электростатических взаимодействий. Механические свойства таких грунтов зависели от структуры и стабильности полиионной сетки карбоксиметилцеллюлозы и хитозана и контролировались степенью полимеризации макромолекул. Показано, что гидрогелеподобная полимерная сетка одинаково подходит как для механического улучшения почвы, содержащей большое количество воды, так и для сухого почвенного материала (33).

Гидрогели смешанной природы («полусинтетические» ПГГ). В случае использования синтетических материалов как носителей для удобрений можно отметить два их основных недостатка: во-первых, для их получения используются невозобновляемые ресурсы, во-вторых, остатки покрывающих оболочек не поддаются биологическому разложению и могут быть потенциально вредными для почвенной среды. В связи с этим возникает необходимость в недорогих биоразлагаемых материалах на основе возобновляемых ресурсов, обеспечивающих контролируемое выделение минеральных удобрений (34, 35). Макромолекулы природного происхождения сополимеризуют с химическими соединениями для улучшения технических характеристик полимерных сеток и применяют для влагоудержания и пролонгированного выделения питательных соединений и средств защиты растений (36-39). Разработаны новые коммерчески доступные биодеструктурируемые сополимеры крахмала кассавы, акриловой кислоты, натуральной резины и

винилового спирта (ВС) посредством варьирования соотношения крахмала и акриловой кислоты, но с фиксированным соотношением резины и ВС. Среди свойств такого материала можно отметить хорошую водоудерживающую способность, высокую способность к набуханию, приемлемую термическую стабильность и удовлетворительную способность к биологическому разложению (40). При увеличении соотношения резины к ВС предел прочности при растяжении, водопоглощение и биоразлагаемость гидрогелей имеют тенденцию к снижению, но появляются такие преимущества, как более высокая термическая стабильность и более плотная структура. Эти гидрогели использовали для медленного высвобождения мочевины (41).

Разработаны суперабсорбирующие композиты на основе жмыха сахарного тростника (багассы), полиакриламида и аттапульгита для контролируемого выделения мочевины. Композиты были приготовлены посредством привитой сополимеризации акриламида на багассе в присутствии аттапульгита с использованием N,N'-метилден-бис-акриламида в качестве сшивающего агента и персульфата калия в качестве инициатора полимеризации (42).

Для высаживания гуавы в условиях засухи применяли ПГГ на основе натурального продукта — гуаровой камеди, ковалентно сшитой с различными акрилатными мономерами (акриламидом, акриловой кислотой и N-изопропилакриламидом) (43), а для посевов сахарного тростника — ПГГ на основе гуаровой камеди с полиэтиленгликолем (44). Композит гидрогеля с мочевиной и биоуглем, полученным медленным пиролизом проса, обладал высокой водопоглощающей способностью и обеспечивал постепенное выделение азота. Для приготовления ПГГ смешивали мочевины, целлюлозу, акриламид, персульфат калия, N,N'-метилден-бис-акриламид, биоуголь (2,5-7,5 %), продували газообразным азотом и облучали в микроволновой печи при мощности 495-825 Вт. Между биоуглем и другими материалами в композите не было очевидного сшивания, и биоуголь, связанный с мочевиной, постепенно высвобождался во время набухания композита. Способность поглощать воду возрастала при увеличении дозы биоугля. При внесении в почву такие композиты могут высвобождать питательные вещества вместе с частью биоугля, одновременно повышая влажность почвы (45). Гидрогель на основе целлюлозы, экстрагированной из жома сахарного тростника серной кислотой и гидроокисью натрия, модифицированный поливиниловым спиртом и сшивающим агентом глутаровым альдегидом, быстро набухал (по сравнению с регенерированной целлюлозой без добавок), обладал структурой, устойчивой к механическому разрушению, и способностью к биодеградации. Степень набухания составляла 135 % (46).

Синтезированный из целлюлозы, акриламида и акриловой кислоты ПГГ обеспечивал контролируемое выделение мочевины и суперфосфата кальция. Гранулы этих удобрений опрыскивали раствором эпоксидной смолы в ацетоне, чтобы улучшить адгезию гидрогеля, после чего гидрогель распыляли, получая двухслойное покрытие. Комбинированный ПГГ имел высокий коэффициент набухания (88,8 %) и не только высвобождал питательные вещества, но и увеличивал доступность воды для растений (47).

Сополимеризация крахмала с акриламидом или акриловой кислотой позволяет получить суперабсорбенты с большой водопоглощающей способностью. Привитая сополимеризация — широко используемый химический метод получения гидрогелей на основе крахмала. Молекулы крахмала и мономеры акриламида или акриловой кислоты ковалентно прививаются под действием инициатора (персульфата калия) и сшивающего агента N,N'-метилден-бис-акриламида.

Акриламидный гидрогель с привитым крахмалом набухал на 905 % при рН 11 (48). Суперабсорбенты на основе модифицированного карбоксиметилированного кукурузного крахмала и частично нейтрализованной акриловой кислоты были получены посредством радикальной сополимеризации ее мономеров и модифицированного крахмала в соотношении частей 3,75:1. При наибольшей степени карбоксиметилирования крахмала и снижении концентрации сшивающего агента N,N'-метилтен-бис-акриламида с 0,0480 до 0,0047 моль% водопоглощение возрастало от 232 до 1203 г/г, то есть количество абсорбированной воды увеличивалось с уменьшением количества сшивающего агента (49).

Проблемы биодеструкции ПГГ. Полимерные гидрогели, в том числе на основе полимеров и сополимеров полиакриламида и полиакриловой кислоты, при внесении в почвы должны выполнять функцию удержания влаги и постепенного снабжения растений водой, но в то же время подвергаться постепенному разложению в почве, не загрязняя окружающую среду. При использовании гелей на основе полимеров и сополимеров акриламида и акриловой кислоты это особенно актуально, поскольку мономеры акриламид и акриловая кислота высокотоксичны для живых организмов (50-52). При этом возникает вопрос, будут ли такие гели подвергаться разложению с высвобождением мономеров и является ли их деградация исключительно физико-химическим процессом либо дополняется биодegradацией с участием микроорганизмов.

В процессе биодegradации полимеров можно выделить следующие этапы: фрагментация полимеров под влиянием различных физическо-химических и биологических факторов; образование олигомеров, димеров и мономеров под воздействием ферментов микроорганизмов; проникновение малых молекул в цитоплазму микробных клеток; биоассимиляция — интеграция молекул в микробный метаболизм для получения энергии и синтеза новых макромолекул биомассы; минерализация — высвобождение простых и сложных метаболитов в окружающую среду, выделение воды и простых соединений углерода и азота (53).

До настоящего времени микробная деградация полиакриламидных и полиакрилатных гелей остается недостаточно исследованной. Известно, что стабильность структуры суперабсорбирующих полимеров увеличивается с возрастанием плотности трехмерных сшивок (17). Сообщалось, что полиакрилатные ПГГ практически не подвергаются биодegradации и основная цепь полиакрилата разлагается в суглинистых почвах со скоростью не более 0,12-0,24 % за 6 мес (54). Однако существует противоположное мнение, заключающееся в том, что эти синтетические гидрогели подвергается физико-химической деградации, после чего короткие отрезки полимера разрушаются микробиотой почвы (19, 55). Немногочисленные сведения о штаммах бактерий, разлагающих полиакриламид, подтверждают возможность использования микроорганизмами этого полимера как источника углерода и азота и его полной утилизации (56-58) либо углерода (56, 59-61) для роста. Очевидно, что возможность утилизации полиакриламида в качестве источника энергии и/или азотного питания связана с наличием амидазной активности (61-63). Было показано, что из эукариотических организмов только возбудитель белой гнили *Phanerochaete chrysosporium* может использовать полиакриламид и полиакрилат как источник углерода и азота. По-видимому, эти полимеры разрушаются под действием ферментов, окисляющих лигнин (в частности, пероксидаз), и в дальнейшем происходит образование растворимых продуктов деградации полимеров — гидроксильированных производ-

ных карбоновых кислот и аминопроизводных, их последующее использование как субстрата и минерализация прокариотами и растениями. Токсичные акриловые производные при этом не образуются (63, 64).

Гидрогели на основе биополимеров разлагаются ферментами почвенных микроорганизмов. Крахмал в основном расщепляется гликозидгидролазами — большой группой ферментов, катализирующих гидролиз гликозидных связей. Фермент α -амилаза осуществляет первичное расщепление длинных полимеров крахмала с образованием более коротких фрагментов, которые затем гидролизуются β -амилазой, глюкоамилазой и α -глюкозидазой. Ферменты, гидролизующие крахмал, присутствуют в различных почвах и продуцируются как бактериями, так и грибами. Помимо гликозидгидролаз, осуществлять окислительное расщепление крахмала способны полисахаридмонооксигеназы (65). За деградацию внеклеточной целлюлозы ответственны ферменты целлюлазы, катализирующие расщепление β -гликозидных связей. Различают эндоглюканазы, гидролизующие внутренние связи целлюлозы, и целлобиогидролазы, которые действуют только на концевые группы. Эти ферменты продуцируются целлюлозолитическими микроорганизмами, среди которых преобладают грибы и зубактерии (66).

Хитозан и альгинат также подвергаются биодеструкции. Демполимеризация хитозана осуществляется гидролазами — высокоспецифичными хитозаназами и неспецифическими ферментами, такими как липазы и целлюлазы. Микробные хитозаназы — внеклеточные индуцибельные ферменты, секретируемые в окружающую среду как бактериями, так и грибами (67). Альгинат-лиазы также широко распространены в природе: они синтезируются у морских водорослей, беспозвоночных, бактерий, грибов. Эндоальгинат-лиазы подразделяются на полигулуронат-лиазы, полиманнуронат-лиазы и бифункциональные альгинат-лиазы, специфичные к 1→4-гликозидным связям между остатками как маннуроновой, так и гулуруновой кислот. Экзоальгинатлиазы (олигоуронид-лиазы) расщепляют олигосахариды альгиновых кислот до моносахаридов (68).

Таким образом, в отличие от синтетических ПГГ, биодеструкция гидрогелей природного происхождения не подвергается сомнению. Биодegradация гидрогелей смешанной природы зависит от соотношения натуральных и синтетических компонентов, и первым этапом этого процесса служит разложение такого полимера на более короткие звенья. При этом как способность к набуханию и удержанию воды, так и скорость биодegradации зависят от типа сшивающего агента. Например, в работе P. Jungsinyatam с соавт. (69) было показано, что глутаровый альдегид, но не диметакрилат этиленгликоля или N,N'-метиленисакриламид может считаться наиболее предпочтительным сшивающим агентом при синтезе ПГГ из крахмала маниоки, акриловой кислоты, натурального каучука и винилового спирта, который обеспечивает наилучшую способность этого ПГГ к биодegradации.

Гидрогели с биологически активными наполнителями. Проблема низкой эффективности использования удобрений может быть решена за счет создания новой технологии их контролируемого высвобождения, что позволит повысить эффективность потребления азота, фосфора, калия и других элементов растениями и снизить загрязнение окружающей среды. В этом случае удобрения инкапсулируются в оболочки из полимерных материалов и высвобождаются при их постепенном разрушении (рис. 2).

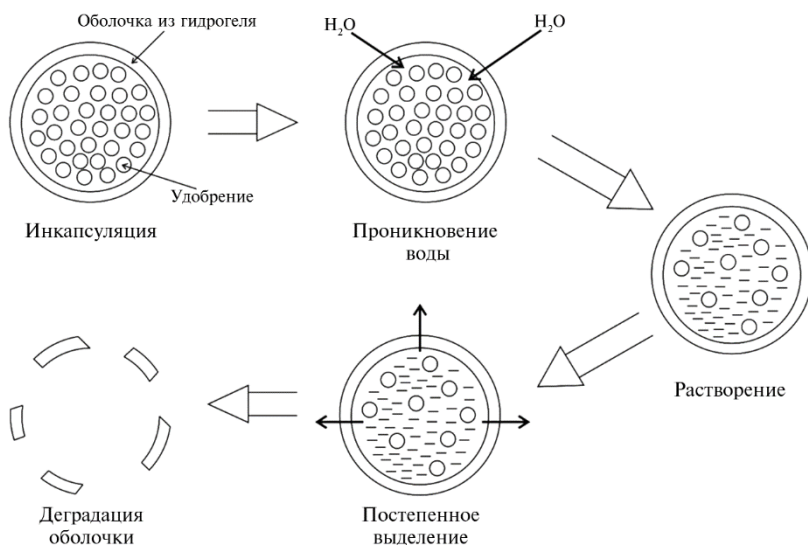


Рис. 2. Механизм выделения соединений, инкапсулированных в оболочку полимерного гидрогеля.

Существуют два метода загрузки гидрогеля питательными веществами: во время синтеза сетчатого сополимера (загрузка *in situ*) и после получения гидрогеля (загрузка *ex situ*) (31). Нитрат аммония, фосфат аммония, хлорид калия, включенные в гидрогелевую матрицу, доступны для растений в течение гораздо более длительного времени, чем при непосредственном внесении этих минеральных веществ в почвы (70). Мочевина — повсеместно используемое азотное удобрение, имеющее достаточно низкую эффективность из-за высокой скорости разложения и улетучивания. Одним из решений такой проблемы может быть постепенное выделение мочевины в почву из гидрогелей, в этом случае достигаются две цели — удержание воды и снабжение сельскохозяйственных культур азотным удобрением.

Удобрения, сочетающие водоудерживающую способность, пролонгированное высвобождение и безопасность для бактерий ризосферы, были разработаны на основе гидрогелей полиакрилонитрила и акриловой кислоты. Гранулы мочевины покрывали олеиновой кислотой, соевым и льняным маслом, а внешней оболочкой служил акрилонитрил, полимеризованный отдельно или в сочетании с акриловой кислотой (71).

Новые композитные гидрогели были синтезированы из альгината натрия, целлюлозных нановолокон и поливинилового спирта с добавлением удобрения, содержащего азот, фосфор и калий. Такие гидрогели обладали хорошей способностью к набуханию в воде и медленному высвобождению минеральных веществ (72). Почвенные кондиционеры на основе гидрогеля альгиновой кислоты с молочной сывороткой были разработаны для влагоудержания и пролонгированного высвобождения мочевины (73).

Для контролируемого высвобождения минеральных удобрений и пестицидов могут быть применены наночастицы из биополимеров. Наноразмерные носители могут использоваться для доставки пестицидов с контролируемым и постепенным профилем высвобождения, что позволит достичь целей так называемого точного земледелия, имеющего своей целью доставку определенного вещества непосредственно к растению и не приводящего при этом к загрязнению воды и почвы (74). Полимер природного происхождения хитозан может быть использован в сельском хозяйстве в качестве матрицы для инкапсуляции питательных веществ для растений. Так, было продемонстрировано ускорение роста пшеницы с повышением уро-

жайности и сокращением жизненного цикла со 170 до 130 сут при использовании наночастиц хитозана с азотом, фосфором и калием, которые наносились на поверхность листьев и проникали в устьица при поглощении газа. При этом исключалось прямое взаимодействие этих наночастиц с почвой (75).

За счет контролируемого высвобождения пестицидов из матрицы гидрогеля можно повысить эффективность их использования (76). Были разработаны композитные гидрогели на основе альгината и акриламида для контролируемого выделения глифосата (77), акриловые нанокompозитные гидрогели крахмала с монтмориллонитом и хлорпирифосом (78) и гидрогели, состоящие из альгината кальция, аттапульгита, полидофамина, с рН-чувствительным контролируемым выделением этого инсектицида (79). Синтезированы ПГГ на основе крахмала для контролируемого выделения фунгицида карбендазима (80), а также содержащие инсектицид тиаметоксам полимеры КМЦ, сшитые борной кислотой (81), и гидрогелевые композиты, полученные посредством сшивания КМЦ с лимонной кислотой в присутствии бентонита (82).

В процессе получения полиакриламидных и полиакрилатных гидрогелей могут быть использованы различные наполнители. Так, биотехнологический синтез акриламида из акрилонитрила осуществляется биокатализатором на основе нитрилгидролизующих бактерий (83), а отходом этого процесса становится отработанный шлам биокатализатора. При использовании в качестве наполнителя ПГГ шлама биокатализатора можно достичь нескольких целей, среди которых удешевление влагоудерживающего препарата, утилизация отходов биотехнологического производства и внесение дополнительного органического источника питания для почвенных бактерий (16, 84).

Гидрогели как носители бактериальных препаратов (биоудобрения). Использование биоудобрений становится альтернативной практикой, которая способствует ведению устойчивого сельского хозяйства и восстановлению деградировавших почв. Биоудобрения, основанные на живых микроорганизмах, вносят в семена или почву для последующей колонизации ими ризосферы. Для иммобилизации бактерий, стимулирующих рост растений, требуются инертные носители, которые будут защищать микроорганизмы от неблагоприятных воздействий окружающей среды, обеспечивать их постепенное высвобождение и возможность длительного хранения такого препарата без потери жизнеспособности иммобилизованных микроорганизмов.

Наиболее распространенным способом изоляции микроорганизмов от окружающей среды служит их инкапсуляция. Микроорганизмы покрывают полупроницаемым полимером, через который в определенных условиях происходит их высвобождение. Как пример можно привести разработку биоразлагаемого и биосовместимого гидрогеля с ионными сшивками на основе смеси хитозана и крахмала для иммобилизации бактерий: клетки бактерий прикреплялись к внешней поверхности гранул и стенкам каналов этого поликомплекса, образуя агломераты и многослойные биопленки. Гидрогель получали следующим образом: анион триполифосфата взаимодействовал с протонированными аминогруппами хитозана, который затем смешивали с крахмалом, предварительно желатинизированным нагреванием (85).

В качестве матрицы для инкапсуляции азоспирилл был предложен альгинат кальция. Такие иммобилизованные бактериальные препараты сохраняли пролиферативную функцию и метаболическую активность (86).

Был предложен композит из полибутиленсукцината, привитого акриловой кислотой, и крахмала, содержащий фосфат и инкапсулированное бактериальное удобрение на основе фосфат-мобилизующей бактерии *Bacillus* sp. PG01. Крахмал, введенный в состав матрицы, улучшал ее биоразлагаемость. Выделение бактерий в почву происходило при деструкции композита, поэтому скорость этого процесса и количество высвобождаемого бактериального удобрения можно регулировать, изменяя соотношение крахмала и полибутиленсукцината в составе гидрогеля (87).

Микробиота почвы значительно влияет на рост растений, их продуктивность и устойчивость к стрессам, поэтому возникает закономерный вопрос о воздействии ПГГ различного происхождения на средообразующие микроорганизмы почвы. Было показано, что синтетические полиакрилатные гидрогели не оказывают отрицательного влияния на микробиоту (84). Внесение в почву гидрогелей на основе рисовой соломы улучшало микробный состав почвы, при этом увеличивалась доля *Azotobacter* spp., а также бактерий, мобилизующих фосфат, грибов и актиномицетов (88), однако полимер на акриловой основе не влиял на содержание в почве актиномицетов и грибов (89). Также было показано, что добавление ПГГ на основе альгината положительно влияет на микробиоту почвы: внесение этого полимера в количестве 5 % приводило к увеличению обилия грибов, бактерий и актиномицетов соответственно на 28, 30 и 38 % (32).

Влияние гидрогелей на рост сельскохозяйственных культур и декоративных растений. В таблице показано влияние некоторых гидрогелей, применяемых в качестве влагоудерживающих агентов, на рост растений, выживаемость и продуктивность сельскохозяйственных культур.

Влияние полимерных гидрогелей (ПГГ) на рост и развитие растений

Гидрогель	Растение	Наблюдаемый эффект	Ссылка
Сополимер полиакриламида Ритин-10 (ООО «РИТЭК-ЭНПЦ», Россия), сополимер акриламида и акрилата калия Aquasorb («SNF s.a.s.», Франция)	Яровая пшеница (<i>Triticum aestivum</i> L.), сорт Эстер	Достоверное увеличение урожайности зерна до 35,70 ц/га при применении геля вместе с внесением азотного удобрения	(90)
ПГГ гранулированный (состав и производитель не указан)	Озимая пшеница (<i>Triticum aestivum</i> L.), сорт Донской сюрприз	При внесении ПГГ в дозе 80 кг/га урожайность составила 3,047-3,222 т/га (прибавка 0,210-0,280 т/га по отношению к контролю), содержание сырой клейковины повысилось на 0,8-1,0 %	(91)
Полиакриламид Праестол 650 (ООО «ВатерХим», Россия)	Озимая пшеница (<i>Triticum aestivum</i> L.), сорт Безенчукская 308; яровой ячмень (<i>Hordeum vulgare</i> L.), сорт Нутанс 553; горох (<i>Pisum</i> L.), сорт Флагман 12	Прибавка к контролю урожайности озимой пшеницы — 0,24-0,72 т/га, ярового ячменя — 0,14-0,41 т/га, гороха — 0,02-0,07 т/га. В сочетании с навозом и минеральными удобрениями прибавка к контролю урожайности пшеницы — 1,30-1,56 т/га, ячменя — 1,20-1,29 т/га, гороха — 0,19-0,23 т/га	(92)
Ритин-10 (ООО «РИТЭК-ЭНПЦ», Россия)	Озимая пшеница (<i>Triticum aestivum</i> L.), сорт Багира	Увеличение продуктивности посевов при совместном применении гидрогеля (200-300 кг/га) и удобрений на 8,1-17,4 ц/га (31,9-68,6 %); возрастание содержания сырой клейковины на 0,2-3,6 %	(93)
ПГГ (состав и производитель не указаны)	Озимая пшеница (<i>Triticum aestivum</i> L.), сорт Багира	На 4-й год после применения ПГГ (400 кг/га) урожайность увеличилась на 6,1-6,5 ц/га	(94)
ПГГ (состав и производитель не указаны)	Озимая пшеница (<i>Triticum aestivum</i> L.), сорт Багира	На 3-й год после внесения ПГГ (100-400 кг/га) урожайность увеличивалась на 4,0-24,7 ц/га (8,8-44,0 %)	(95)
Pusa Hydrogel (Индия) на основе целлюлозы и анионного полиакрилата	Пшеница (<i>Triticum aestivum</i> L.)	Увеличение темпов роста	(114)

ПГГ на основе акриламида и акрилатов, 0,1-0,3 % (синтезирован в лаборатории полимеризацией N,N-метил-бис-акриламида и смеси солей Na и K акриловой кислоты)	Ячмень обыкновенный (<i>Hordeum vulgare</i> L.)	Увеличение скорости прорастания семян	(96)
Гидрогель лигнина (синтезирован в лаборатории из щелочного лигнина и диглицидилового эфира полиэтиленгликоля)	Кукуруза (<i>Zea mays</i> L.)	Увеличение высоты растений, биомассы и содержания фосфора при использовании гидрогеля в условиях засухи	(97)
Гидрогель карбамата фосфата крахмала с мочевиной (синтезирован в лаборатории)	Кукуруза (<i>Zea mays</i> L.)	Увеличение числа листьев, средней длины листа и ширины стебля проростков	(98)
Поперечносшитый гидрогель полиакрилата калия (производитель не указан)	Кукуруза (<i>Zea mays</i> L.)	Увеличение высоты растений на 26,3 % на суглинистой почве при внесении 0,5 % ПГГ, более чем в 2 раза — на песчаной почве при внесении 1 % ПГГ	(99)
Полимер акриламида водопоглощающий серия АК-639 (ООО «Акрипол», Россия)	Морковь (<i>Daucus carota</i> L.)	Повышение полевой всхожести на 33 %, густоты стояния растений — на 24 %, урожая — на 32 %, выхода товарных корнеплодов — на 12 %	(100)
Ритин-10 (ООО «РИТЭК-ЭНПЦ», Россия)	Морковь (<i>Daucus carota</i> L.), сорт Самсон (сортотип Нантская)	При инкрустации семян гелем прибавка урожайности относительно контроля — 93,7 ц/га	(101)
Полимер акриламида водопоглощающий серия АК-639, марка В-415К (ООО «Акрипол», Россия)	Морковь (<i>Daucus carota</i> L.), свекла (<i>Beta vulgaris</i> L.)	Увеличение полевой всхожести моркови более чем в 3 раза, урожайности — до 90,5 т/га, товарности корнеплодов — до 84,3 % (контроль — соответственно 57,2 т/га и 77,1 %). Урожайность свеклы — 55,4 т/га при товарности корнеплодов 87,5 % (контроль — 35,6 т/га и 75,0 %)	(102)
ПГГ (состав и производитель не указаны)	Картофель (<i>Solanum tuberosum</i> L.), сорта Жуковский ранний, Удача и Невский	Увеличение урожайности сорта Жуковский ранний до 31,0-33,0 т/га (на 3,6-11,2 % от контроля), сорта Удача — до 33,4-36,9 т/га (на 13,2-25,2 %), сорта Невский — до 28,5-31,6 т/га (на 9,9-22,0 %)	(103)
Ритин-10 (ООО «РИТЭК-ЭНПЦ», Россия)	Белокачанная капуста (<i>Brassica oleracea</i> L.), сорт Куизор	При обработке корней гелем прибавка урожайности относительно контроля — 20,2 ц/га, при внесении геля в почву — 6,0 ц/га	(101)
ПГГ на основе целлюлозы (синтезирован в лаборатории)	Огурец обыкновенный (<i>Cucumis sativus</i> L.)	Увеличение скорости роста и высоты растений, сырого веса и площади листовых пластинок	(104)
ПГГ на основе хиозана с наночастицами меди (синтезирован на опытном предприятии Научно-исследовательского центра прикладной химии, Мексика)	Томат (<i>Lycopersicon esculentum</i> L.)	Увеличение урожая и улучшение вкусовых качеств	(105)
Полиуретановый гидрогель (синтезирован в лаборатории)	Томат (<i>Lycopersicon esculentum</i> L.)	Увеличение высоты растения к 90-м сут вегетации по отношению к контролю (240 см): 1-2 % ПГГ — 300 см, ПГГ с удобрением — 505 см	(106)
Полиакриламидный гель Акрилекс П-150 (АО «ВЕКТОН», Россия)	Редис (<i>Raphanus sativus</i> var. <i>radicula</i> Pers.)	Всхожесть семян при орошении (светло-каштановая почва) и применении ПГГ — 82,5 % (контроль — 45 %), повышение содержания органического углерода в дождевой аквакультуре, отсутствует деформация корнеплода в варианте ПГГ с орошением. Всхожесть семян с ПГГ на солончаке — 90 % (контроль — 5 %), на солонце — 50 % (контроль — 0).	(107, 108)
ПГГ на основе сыворотки, производных целлюлозы и полиакрилата (синтезирован в лаборатории)	Редька посевная (<i>Raphanus sativus</i> L.), фасоль обыкновенная (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.)	Увеличение скорости роста и выживаемости на 20 % при внесении 1-2 % ПГГ в условиях засухи по сравнению с контролем	(109)

ПГГ на основе целлюлозы (синтезирован в лаборатории)	Редька посевная (<i>Raphanus sativus</i> L.)	Увеличение скорости прорастания семян	(104)
Stockosorb® («Evonik Industries AG», Германия)	Нут (турецкий горох) (<i>Cicer arietinum</i> L.)	Не обнаружено влияния на урожайность	(116)
ПГГ (состав и производитель не указаны)	Нут (турецкий горох) (<i>Cicer arietinum</i> L.)	Повышение урожайности гороха до 1555 кг/га (контроль — 1306 кг/га), соломы — до 2053 кг/га (контроль — 1593 кг/га) при внесении 10 кг/га ПГГ	(117)
Гидрогель агарозы с селеном (синтезирован в лаборатории)	Бобы мунг (<i>Vigna radiata</i> L.)	Получение растений, обогащенных селеном	(113)
Pusa hydrogel (Индия)	Сенна александрийская (<i>Cassia angustifolia</i> Vahl.)	Увеличение урожайности листьев и стручков (соответственно 2324,7 и 675,7 кг/га) при дозе гидрогеля 3 кг/га по сравнению с контролем (1611,6 и 433,5 кг/га)	(115)
Альгинат (синтезирован в лаборатории)	Латук (<i>Lactuca sativa</i> L.)	Увеличение биомассы	(32)
Ритин-10 (ООО «РИТЭК-ЭНПЦ», Россия)	Редька масличная (<i>Raphanus sativus</i> L. var. <i>Oleifera</i> Metzg.), сорт Тамбовчанка	Прирост урожайности на 15-27 % при использовании 200 и 300 кг/га гидрогеля	(110)
Ритин-10 (ООО «РИТЭК-ЭНПЦ», Россия) и В415-К (ООО «Акрипол», Россия)	Многолетние травы	Прибавка урожая сена при внесении Ритин-10 (200 кг/га) на 1,2 т/га, В-415К (300 кг/га) — на 2,9 т/га	(111)
Водопоглощающий полимер PR3005 («SNF Holding Comranu», Франция)	Розелла (<i>Hibiscus sabdariffa</i> L.)	Увеличение индекса содержания хлорофилла, площади листа, числа чашечек в условиях засухи	(118)
Полимер акриловой кислоты Аквасин (ООО «Тампомеханика-Москва», Россия)	Пилея Кадье (<i>Pilea cadierei</i>), традесканция полосатая (<i>Tradescantia zebrina</i>)	При внесении 5 г/кг ПГГ высота пилеи Кадье увеличилась более чем в 2 раза относительно контроля. При внесении 4 г/кг ПГГ выявлен прирост количества побегов и листьев традесканции по отношению к контролю	(112)

В качестве тестируемых растений использовали зерновые культуры: яровую (90) и озимую пшеницу (91-95), ячмень обыкновенный (96), кукурузу (97-99); овощные культуры: морковь (100-102), картофель (103), белокочанную капусту (101), огурец (104), томат (105, 106), редис (107, 108), редьку (104, 109). Среди ПГГ протестированы синтетические полимеры на основе акриламида и акриловой кислоты (90, 92, 93, 96, 99-102, 107, 108, 110-112), полимеры на основе натурального сырья: целлюлозы (104), хитозана (105), агарозы (113), альгината (32), лигнина (97), полусинтетические гидрогели (114). В подавляющем большинстве экспериментов показано положительное влияние гидрогелей на урожайность сельскохозяйственных культур (90-95, 100-103, 110, 111, 115), прорастание семян и рост растений (96, 97, 99, 102, 104, 106-108, 114), особенно в условиях засухи. Показано, что при недостатке влаги ПГГ обеспечивали значительную прибавку урожая по сравнению с контролем (до 70 %).

Итак, основное свойство полимерных гидрогелей заключается в способности удерживать количество воды, во много раз превышающее их по массе, что позволяет постепенно отдавать влагу растению. Кроме того, гидрогели используют как депо минеральных удобрений, пестицидов (гербицидов, инсектицидов, фунгицидов) с возможностью их пролонгированного высвобождения. Внедрение ПГГ в практику сельского хозяйства, несмотря на их положительное влияние на химико-физические свойства почвы, окружающую среду, водный баланс почв и урожайность, происходит недостаточными темпами. Это связано, главным образом, со стоимостью ПГГ, снизить которую возможно за счет включения различных добавок, в том числе отходов (например, органической массы отработанного биокатализатора биотехнологических производств), в состав гидрогелей. Как у синтетиче-

ских, так и у натуральных ПГГ есть свои недостатки: синтетические гидрогели медленно разлагаются из-за невысокой способности к биодegradации, в то же время натуральные ПГГ, характеризующиеся высокой скоростью биодеструкции, не обладают достаточной механической прочностью и влагоемкостью. В этом случае решением проблемы может быть создание ПГГ смешанной природы, содержащих синтетические и натуральные компоненты. При этом как влагоудерживающие и антиэрозионные агенты более перспективны гидрогели на основе полимеров и сополимеров акриламида и акриловой кислоты, а как носители удобрений и пестицидов — натуральные и полусинтетические ПГГ. Достаточно перспективным направлением можно считать внесение в почвы бактериальных препаратов, иммобилизованных в гидрогелевых матрицах, для последующего размножения бактерий в почве, однако это направление недостаточно освещено в научной литературе и пока слабо внедряется в практику.

¹Институт экологии и генетики микроорганизмов
УрО РАН — филиал ФГБУН Пермского федерального
исследовательского центра УрО РАН,
614081 Россия, г. Пермь, ул. Голева, 13,
e-mail: yul_max@mail.ru ✉, almaks1@mail.ru;

²ФГАОУ ВО Пермский государственный
национальный исследовательский университет,
614990 Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15;

³ГНУ Институт микробиологии НАН Беларуси,
220141 Беларусь, г. Минск, ул. Купревича, 2,
e-mail: vental@yandex.ru

Поступила в редакцию
27 июля 2022 года

Sel'skokhozyaistvennaya biologiya [Agricultural Biology], 2023, V. 58, № 1, pp. 23–42

POLYMER HYDROGELS IN AGRICULTURE (review)

Yu. G. Maksimova^{1, 2} ✉, *V. A. Shchetko*³, *A. Yu. Maksimov*^{1, 2}

¹*Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms UB RAS*, 13, ul. Goleva, Perm, 614081 Russia, e-mail yul_max@mail.ru (✉ corresponding author), almaks1@mail.ru;

²*Perm State National Research University*, 15, ul. Bukireva, Perm, 614990 Russia;

³*Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2, ul. Kuprevich, Minsk, 220141 Belarus, e-mail vental@yandex.ru

ORCID:

Maksimova Yu.G. orcid.org/0000-0003-1870-1369

Maksimov A.Yu. orcid.org/0000-0003-2591-3351

Shchetko V.A. orcid.org/0000-0002-6322-5755

The authors declare no conflict of interests

Acknowledgements:

The work was supported financially by the Government of the Perm Territory within the framework of scientific project No. S-26/507.

Final revision received July 27, 2022

doi: 10.15389/agrobiology.2023.1.23eng

Accepted August 26, 2022

Abstract

Polymer hydrogels (PHGs) are formed by swelling three-dimensionally cross-linked hydrophilic polymers and are usually characterized by high water-holding capacity (K. Rop et al., 2019; N. Singh et al., 2021; A. Sikder et al., 2021). Moisture capacity and a prolonged release of fertilizers, pesticides and bio-preparations make them promising for use in agriculture (P. Rychter et al., 2016; A. Sikder et al., 2021). PHGs reduces the need for frequent irrigation, increases seed germination, plant growth, seedling survival, enhances root growth, prevents soil erosion, pesticide and fertilizer overdose (N. Singh et al., 2021). According to their origin, PHGs are divided into synthetic and natural ones: synthetic hydrogels, mainly polymers and copolymers of acrylamide and acrylic acid, have a high water-holding capacity and strength, however, they are weakly degraded in soils (A.V. Smagin et al., 2014; B. Wilske et al., 2014). It is known that microorganisms are able to use PHGs based on acrylic polymers as a source of nitrogen and/or carbon for growth (H. Matsuoka et al., 2002; M. Bao et al., 2010; F. Yu et al., 2015) due to the presence of amidase activity (F. Yu et al., 2015; A. Nyyslä et al., 2019), ensuring gradual decomposition of PHGs in the soil. Natural hydrogels, among which

cellulose-based PHGs predominate, have less strength, but are biodegradable and are environmentally friendly (R. Kundu et al., 2022). In addition to cellulose, collagen (Z.-Y. Hu et al., 2021), alginates (B. Tomadoni et al., 2020), chitosan (A. Zinchenko et al., 2022), and other polysaccharides are used as water-retaining strongly swelling agents of natural origin. Hydrogels are promising as carriers for the prolonged release of fertilizers, mainly urea (P. Rychter et al., 2016; W. Tanan et al., 2021), pesticides (C. Xu et al., 2021; C. Bai et al., 2015; F.E. Baloch et al., 2021; D. Zheng et al., 2022), for the introduction of microbial preparations into the soil, including phosphate-mobilizing and nitrogen-fixing bacteria (C.S. Wu, 2008; A.V. Kovrizhnikov et al., 2021). For a more active introduction of PHGs into practice, it is necessary to reduce their cost, mainly by the creation of composite materials based on agricultural and biotechnology industries waste. It is necessary to combine the positive qualities of synthetic and natural PHGs, synthesizing semi-synthetic hydrogels that are biodegradable and do not pollute the environment, have optimal mechanical strength and water-absorbing capacity. As water-retaining and anti-erosion agents, hydrogels based on polymers and copolymers of acrylamide and acrylic acid are more promising (I.G. Panova et al., 2021; N.B. Sadovnikova et al., 2014; A.V. Smagin et al., 2014), and natural and semi-synthetic PHGs are more promising as carriers of fertilizers and pesticides (P. Jungsinyatam et al., 2022; A. Di Martino et al., 2021). This review summarizes current information on the use of PHGs of various compositions in agriculture, provides data on the positive effect of PHGs on soil water balance, productivity, growth, survival of various crops, seed germination and commercial quality of root crops, as well as the prospects for the PHGs development.

Keywords: polymer hydrogels, water-retaining capacity, biological preparations, fertilizers, pesticides.

REFERENCES

1. Rop K., Mbui D., Njomo N., Karuku G.N., Michira I., Ajayi R.F. Biodegradable water hyacinth cellulose-graft-poly(ammonium acrylate-co-acrylic acid) polymer hydrogel for potential agricultural application. *Heliyon*, 2019, 5(3): e01416 (doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01416).
2. Singh N., Agarwal S., Jain A., Khan S. 3-Dimensional cross linked hydrophilic polymeric network "hydrogels": an agriculture boom. *Agricultural Water Management*, 2021, 253: 106939 (doi: 10.1016/j.agwat.2021.106939).
3. Al-Jabari M., Abu Ghaydah R., Alokely R. Recovery of hydrogel from baby diaper wastes and its application for enhancing soil irrigation management. *Journal of Environmental Management*, 2019, 239: 255-261 (doi: 10.1016/j.jenvman.2019.03.087).
4. Sikder A., Pearce A.K., Parkinson S.J., Napier R., O'Reilly R.K. Recent trends in advanced polymer materials in agriculture related applications. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(3): 1203-1217 (doi: 10.1021/acsapm.0c00982).
5. Nascimento C.D.V., Simmons R.W., de Andrade Feitosa J.P., dos Santos Dias C.T., Cristina M., Costa G. Potential of superabsorbent hydrogels to improve agriculture under abiotic stresses. *Journal of Arid Environments*, 2021, 189: 104496 (doi: 10.1016/j.jaridenv.2021.104496).
6. Green V.S., Stott D.E. Polyacrylamide: a review of the use, effectiveness, and cost of a soil erosion control amendment. In: *Sustaining the global farm*. D.E. Stott, R.H. Mohtar, G.C. Steinhardt (eds.). USA, West Lafayette, 2001.
7. Panova I.G., Ilyasov L.O., Khaidapova D.D., Bashina A.S., Smagin A.V., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A.A. Soil conditioners based on anionic polymer and anionic micro-sized hydrogel: a comparative study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610: 125635 (doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125635).
8. Cao L., Li N. Activated-carbon-filled agarose hydrogel as a natural medium for seed germination and seedling growth. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 177: 383-391 (doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.097).
9. Rychter P., Kot M., Bajer K., Rogacz D., Šišková A., Kapuśniak J. Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137: 127-138 (doi: 10.1016/j.carbpol.2015.10.051).
10. Kiran, Tiwari R., Krishnamoorthi S., Kumar K. Synthesis of cross-linker devoid novel hydrogels: Swelling behaviour and controlled urea release studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(4): 103162 (doi: 10.1016/j.jece.2019.103162).
11. Guo Y., Guo R., Shi X., Lian S., Zhou Q., Chen Y., Liu W., Li W. Synthesis of cellulose-based superabsorbent hydrogel with high salt tolerance for soil conditioning. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 209(Part A): 1169-1178 (doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.04.039).
12. Lin X., Guo L., Shaghaleh H., Hamoud Y.A., Xu X., Liu H. A TEMPO-oxidized cellulose nanofibers/MOFs hydrogel with temperature and pH responsiveness for fertilizers slow-release. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 191: 483-491 (doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.09.075).
13. Wang Y., Shaghaleh H., Hamoud Y.A., Zhang S., Li P., Xu X., Liu H. Synthesis of a pH-responsive nano-cellulose/sodium alginate/MOFs hydrogel and its application in the regulation

- of water and N-fertilizer. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 187: 262-271 (doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.154).
14. Zhang Z., Wang X., Liu T., Liu L., Yu C., Tian Y., Zhang X., Shen J. Al³⁺ coordinated chitosan hydrogel with ultrahigh water absorbency and environmental response. *Materials & Design*, 2022, 214: 110390 (doi: 10.1016/j.matdes.2022.110390).
 15. Qureshi M.A., Nishat N., Jadoun S., Ansari M.Z. Polysaccharide based superabsorbent hydrogels and their methods of synthesis: a review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2020, 1: 100014 (doi: 10.1016/j.carpta.2020.100014).
 16. Sadovnikova N.B., Smagin A.V., Sidorova M.A. *Pochvovedenie*, 2014, 4: 455-465 (doi: 10.7868/S0032180X14040066) (in Russ.).
 17. Sennakesavan G., Mostakhdemin M., Dkhar L.K., Seyfoddin A., Fatihhi S.J. Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties — a review. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 180: 109308 (doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109308).
 18. Smagin A.V., Sadovnikova N.B., Nikolaeva E.I. *Pochvovedenie*, 2014, 2: 192-202 (doi: 10.7868/S0032180X14020117) (in Russ.).
 19. Smagin A.V., Sadovnikova N.B., Smagina M.V. *Pochvovedenie*, 2014, 6: 716-723 (doi: 10.7868/S0032180X14060100) (in Russ.).
 20. Bauli C.R., Lima G.F., de Souza A.G., Ferreira R.R., Rosa D.S. Eco-friendly carboxymethyl cellulose hydrogels filled with nanocellulose or nanoclays for agriculture applications as soil conditioning and nutrient carrier and their impact on cucumber growing. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 623: 126771 (doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126771).
 21. Rather R.A., Bhat M.A., Shalla A.H. An insight into synthetic and physiological aspects of superabsorbent hydrogels based on carbohydrate type polymers for various applications: a review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2022, 3: 100202 (doi: 10.1016/j.carpta.2022.100202).
 22. Wang Y., Liu M., Ni B., Xie L. K-carrageenan-sodium alginate beads and superabsorbent coated nitrogen fertilizer with slow-release, water-retention, and anticompaction properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(3): 1413-1422 (doi: 10.1021/ie2020526).
 23. Arafa E.G., Sabaa M.W., Mohamed R.R., Elzanaty A.M., Abdel-Gawad O.F. Preparation of biodegradable sodium alginate/carboxymethylchitosan hydrogels for the slow-release of urea fertilizer and their antimicrobial activity. *Reactive and Functional Polymers*, 2022, 174: 105243 (doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105243).
 24. Arafa E.G., Sabaa M.W., Mohamed R.R., Kamel E.M., Elzanaty A.M., Mahmoud A.M., Abdel-Gawad O.F. Eco-friendly and biodegradable sodium alginate/quaternized chitosan hydrogel for controlled release of urea and its antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 291: 119555 (doi: 10.1016/j.carbpol.2022.119555).
 25. Kundu R., Mahada P., Chhirang B., Das B. Cellulose hydrogels: green and sustainable soft biomaterials. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 2022, 5: 100252 (doi: 10.1016/j.crgsc.2021.100252).
 26. Meng Y., Liu X., Li C., Liu H., Cheng Y., Lu J., Zhang K., Wang H. Super-swelling lignin-based biopolymer hydrogels for soil water retention from paper industry waste. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 135: 815-820 (doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.05.195).
 27. Li S., Chen G. Agricultural waste-derived superabsorbent hydrogels: Preparation, performance, and socioeconomic impacts. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 251: 119669 (doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119669).
 28. Voskoboinikov I.V., Konstantinova S.A., Korotkov A.N., Mikhaylov A.I., Nikol'skiy S.N. *Lesnoy vestnik*, 2010, 6: 151-153 (in Russ.).
 29. Ventura-Cruz S., Tecante A. Nanocellulose and microcrystalline cellulose from agricultural waste: review on isolation and application as reinforcement in polymeric matrices. *Food Hydrocolloids*, 2021, 118: 106771 (doi: 10.1016/j.foodhyd.2021.106771).
 30. Zhang H., Yang M., Luan Q., Tang H., Huang F., Xiang X., Yang C., Bao Y. Cellulose anionic hydrogels based on cellulose nanofibers as natural stimulants for seed germination and seedling growth. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(19): 3785-3791 (doi: 10.1021/acs.jafc.6b05815).
 31. Hu Z.-Y., Chen G., Yi S.-H., Wang Y., Liu Q., Wang R. Multifunctional porous hydrogel with nutrient controlled-release and excellent biodegradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106146 (doi: 10.1016/j.jece.2021.106146).
 32. Tomadoni B., Salcedo M.F., Mansilla A.Y., Casalongué C.A., Alvarez V.A. Macroporous alginate-based hydrogels to control soil substrate moisture: effect on lettuce plants under drought stress. *European Polymer Journal*, 2020, 137: 109953 (doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109953).
 33. Zinchenko A., Sakai T., Morikawa K., Nakano M. Efficient stabilization of soil, sand, and clay by a polymer network of biomass-derived chitosan and carboxymethyl cellulose. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(1): 107084 (doi: 10.1016/j.jece.2021.107084).
 34. Zhang S., Yang Y., Gao B., Wan Y., Li Y.C., Zhao C. Bio-based Interpenetrating network polymer composites from locust sawdust as coating material for environmentally friendly controlled-release urea fertilizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(28): 5692-5700 (doi: 10.1021/acs.jafc.6b01688).

35. Chiaregato C.G., França D., Messa L.L., dos Santos Pereira T., Faez R. A review of advances over 20 years on polysaccharide-based polymers applied as enhanced efficiency fertilizers. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 279: 119014 (doi: 10.1016/j.carbpol.2021.119014).
36. Raafat A.I., Eid M., El-Arnaouty M.B. Radiation synthesis of superabsorbent CMC based hydrogels for agriculture applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2012, 283: 71-76 (doi: 10.1016/j.nimb.2012.04.011).
37. Guo L., Wang Y., Wang M., Shaghaleh H., Hamoud Y.A., Xu X., Liu H. Synthesis of bio-based MIL-100(Fe)@CNF-SA composite hydrogel and its application in slow-release N-fertilizer. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 324: 129274 (doi: 10.1016/j.jclepro.2021.129274).
38. Chaudhuri S.D., Dey A., Urganlar S., Chakrabarty D. Influence of clay concentration on the absorption and rheological attributes of modified cellulose /acrylic acid based hydrogel and the application of such hydrogel. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 282: 125942 (doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.125942).
39. Zhang Y., Tian X., Zhang Q., Xie H., Wang B., Feng Y. Hydrochar-embedded carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid) hydrogel as stable soil water retention and nutrient release agent for plant growth. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2022, 7(2): 116-127 (doi: 10.1016/j.jobab.2022.03.003).
40. Tanan W., Panichpakdee J., Saengsuwan S. Novel biodegradable hydrogel based on natural polymers: Synthesis, characterization, swelling/reswelling and biodegradability. *European Polymer Journal*, 2019, 112: 678-687 (doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.10.033).
41. Tanan W., Panichpakdee J., Suwanakood P., Saengsuwan S. Biodegradable hydrogels of cassava starch-g-polyacrylic acid/natural rubber/polyvinyl alcohol as environmentally friendly and highly efficient coating material for slow-release urea fertilizers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 101: 237-252 (doi: 10.1016/j.jiec.2021.06.008).
42. Kenawy E.-R., Seggiani M., Cinelli P., Elnaby H.M.H., Azaam M.M. Swelling capacity of sugarcane bagasse-g-poly(acrylamide)/attapulgite superabsorbent composites and their application as slow release fertilizer. *European Polymer Journal*, 2020, 133: 109769 (doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109769).
43. Abdel-Raouf M.E., El-Saeed S.M., Zaki E.G., Al-Sabagh A.M. Green chemistry approach for preparation of hydrogels for agriculture applications through modification of natural polymers and investigating their swelling properties. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2018, 27(4): 1345-1355 (doi: 10.1016/j.ejpe.2018.09.002).
44. Songara J.C., Patel J.N. Synthesis of guar gum-based hydrogel for sugarcane field solid conditioning. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2021, 98(11): 10022 (doi: 10.1016/j.jics.2021.100220).
45. Wu Y., Brickler C., Li S., Chen G. Synthesis of microwave-mediated biochar-hydrogel composites for enhanced water absorbency and nitrogen release. *Polymer Testing*, 2021, 93: 106996 (doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106996).
46. Ban M.T., Mahadin N., Karim K.J.A. Synthesis of hydrogel from sugarcane bagasse extracted cellulose for swelling properties study. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 50: 2567-2575 (doi: 10.1016/j.matpr.2021.08.342).
47. Rizwan M., Gilani S.R., Durrani A.I., Naseem S. Kinetic model studies of controlled nutrient release and swelling behavior of combo hydrogel using *Acer platanoides* cellulose. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2022, 131: 104137 (doi: 10.1016/j.jtice.2021.11.004).
48. Cui C., Jia Y., Sun Q., Yu M., Ji N., Dai L., Wang Y., Qin Y., Xiong L., Sun Q. Recent advances in the preparation, characterization, and food application of starch-based hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 291: 119624 (doi: 10.1016/j.carbpol.2022.119624).
49. Kowalski G., Ptaszek P., Kuterasiński Ł. Swelling of hydrogels based on carboxymethylated starch and poly(acrylic acid): nonlinear rheological. *Approach Polymers*, 2020, 12: 2564 (doi: 10.3390/polym12112564).
50. Kusnin N., Syed M.A., Ahmad S.A. Toxicity, pollution and biodegradation of acrylamide — a mini review. *Journal of Biochemistry, Microbiology and Biotechnology*, 2015, 3(2): 6-12.
51. Tepe Y., Çebi A. Acrylamide in environmental water: a review on sources, exposure, and public health risks. *Expo Health*, 2019, 11: 3-12 (doi: 10.1007/s12403-017-0261-y).
52. Khan H., Iram, Gul K., Ara B., Khan A., Ali N., Ali N., Bilal M. Adsorptive removal of acrylic acid from the aqueous environment using raw and chemically modified alumina: Batch adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 103927 (doi: 10.1016/j.jece.2020.103927).
53. Chen J., Wua J., Raffa P., Picchioni F., Koning C.E. Superabsorbent Polymers: From long-established, microplastics generating systems, to sustainable, biodegradable and future proof alternatives. *Progress in Polymer Science*, 2022, 125: 101475 (doi: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101475).
54. Wilske B., Bai M., Lindenstruth B., Bach M., Rezaie Z., Frede H.-G., Breuer L. Biodegradability of a polyacrylate superabsorbent in agricultural soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21: 9453-9460 (doi: 10.1007/s11356-013-2103-1).
55. Smagin A.V. *Teoriya i praktika konstruirovaniya pochv* [Theoretical and practical soil engineering]. Moscow, 2012 (in Russ.).
56. Matsuoka H., Ishimura F., Takeda T., Hikuma M. Isolation of polyacrylamide-degrading microorganisms from soil. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2002, 7: 327-330 (doi: 10.1016/j.jobab.2022.03.003).

10.1007/BF02932844).

57. Bao M., Chen Q., Li Y., Jiang G. Biodegradation of partially hydrolyzed polyacrylamide by bacteria isolated from production water after polymer flooding in an oil field. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1-3): 105-110 (doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.011).
58. Maksimova Yu.G., Gorshkova A.A., Demakov V.A. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya biologiya*, 2017, 2: 200-204 (in Russ.).
59. Wen Q., Chen Z., Zhao Y., Zhang H., Feng Y. Biodegradation of polyacrylamide by bacteria isolated from activated sludge and oil-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1-3): 955-959 (doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.102).
60. Sipulinov R.B., Karagaycheva Yu.V., Kozulina T.N., Rogacheva S.M., Otradnova M.I. *Uchenye zapiski Tavricheskogo natsional'nogo universiteta im. V. I. Vernadskogo*, 2014, 27(66)(2): 150-156 (in Russ.).
61. Yu F., Fu R., Xie Y., Chen W. Isolation and characterization of polyacrylamide-degrading bacteria from dewatered sludge. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2015, 12(4): 4214-4230 (doi: 10.3390/ijerph120404214).
62. Kay-Shoemaker J.L., Watwood M.E., Sojka R.E., Lentz R.D. Soil amidase activity in polyacrylamide-treated soils and potential activity toward common amide-containing pesticides. *Biology and Fertility of Soils*, 2000, 31: 183-186 (doi: 10.1007/s003740050643).
63. Nyssölä A., Ahlgren J. Microbial degradation of polyacrylamide and the deamination product polyacrylate. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2019, 139: 24-33 (doi: 10.1016/j.ibiod.2019.02.005).
64. Xiong B., Loss R.D., Shields D., Pawlik T., Hochreiter R., Zydney A.L., Kumar M. Polyacrylamide degradation and its implications in environmental systems. *npj Clean Water*, 2018, 1: 17 (doi: 10.1038/s41545-018-0016-8).
65. Polman E.M.N., Gruter G.-J.M., Parsons J.R., Tietema A. Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bioplastics: a review. *Science of the Total Environment*, 2021, 753: 141953 (doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141953).
66. Pérez J., Muñoz-Dorado J., de la Rubia T., Martínez J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *International Microbiology*, 2002, 5(2): 53-63 (doi: 10.1007/s10123-002-0062-3).
67. Aktuganov G.E., Melent'ev A.I., Varlamov V.P. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*, 2019, 55(4): 315-337 (doi: 10.1134/S0555109919040020) (in Russ.).
68. Belik A.A., Sil'chenko A.S., Kusaykin M.I., Zvyagintseva T.N., Ermakova S.P. *Bioorganicheskaya khimiya*, 2018, 44(4): 382-393 (doi: 10.1134/S0132342318040048) (in Russ.).
69. Jungsinyatam P., Suwanakood P., Saengsuwan S. Multicomponent biodegradable hydrogels based on natural biopolymers as environmentally coating membrane for slow-release fertilizers: Effect of cross-linker type. *Science of the Total Environment*, 2022, 843: 157050 (doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.157050).
70. Ni B., Liu M., Lü S. Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 155(3): 892-898 (doi: 10.1016/j.cej.2009.08.025).
71. Ghobashy M.M., Mousaa I.M., El-Sayyad G.S. Radiation synthesis of urea/hydrogel core shells coated with three different natural oils via a layer-by-layer approach: an investigation of their slow release and effects on plant growth-promoting rhizobacteria. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 151: 106022 (doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.106022).
72. Liu S., Wu Q., Sun X., Yue Y., Tubana B., Yang R., Cheng H.N. Novel alginate-cellulose nanofiber-poly(vinyl alcohol) hydrogels for carrying and delivering nitrogen, phosphorus and potassium chemicals. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 172: 330-340 (doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.01.063).
73. Di Martino A., Khan Y.A., Durpekova S., Sedlarik V., Elich O., Cechmankova J. Ecofriendly renewable hydrogels based on whey protein and for slow release of fertilizers and soil conditioning. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 285: 124848 (doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124848).
74. Sampathkumar K., Tan K.X., Loo S.C.J. Developing nano-delivery systems for agriculture and food applications with nature-derived polymers. *iScience*, 2020, 23(5): 101055 (doi: 10.1016/j.isci.2020.101055).
75. Abdel-Aziz H.M.M., Hasaneen M.N.A., Omer A.M. Nano chitosan-NPK fertilizer enhances the growth and productivity of wheat plants grown in sandy soil. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 2016, 14(1): e0902 (doi: 10.5424/sjar/2016141-8205).
76. Xu C., Cao L., Bilal M., Cao C., Zhao P., Zhang H., Huang Q. Multifunctional manganese-based carboxymethyl chitosan hydrogels for pH-triggered pesticide release and enhanced fungicidal activity. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 262: 117933 (doi: 10.1016/j.carbpol.2021.117933).
77. Zheng D., Wang K., Bai B., Hu N., Wang H. Swelling and glyphosate-controlled release behavior of multi-responsive alginate-g-P(NIPAm-co-NDEAm)-based hydrogel. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 282: 119113 (doi: 10.1016/j.carbpol.2022.119113).
78. Baloch F.E., Afzali D., Fathirad F. Design of acrylic acid/nanoclay grafted polysaccharide hydrogels as superabsorbent for controlled release of chlorpyrifos. *Applied Clay Science*, 2021, 211: 106194 (doi: 10.1016/j.clay.2021.106194).

79. Xiang Y., Zhang G., Chen C., Liu B., Cai D., Wu Z. Fabrication a pH-responsively controlled-release pesticide using an attapulgite-based hydrogel ACS. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(1): 1192-1201 (doi: 10.1021/acsschemeng.7b03469).
80. Bai C., Zhang S., Huang L., Wang H., Wang W., Ye Q. Starch-based hydrogel loading with carbendazim for controlled-release and water absorption. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 125: 376-383 (doi: 10.1016/j.carbpol.2015.03.004).
81. Sarkar D.J., Singh A. pH-triggered Release of boron and thiamethoxam from boric acid cross-linked carboxymethyl cellulose hydrogel based formulations. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2019, 58(1): 83-96 (doi: 10.1080/03602559.2018.1466165).
82. Sarkar D.J., Singh A. Base triggered release of insecticide from bentonite reinforced citric acid crosslinked carboxymethyl cellulose hydrogel composites. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 156: 303-311 (doi: 10.1016/j.carbpol.2016.09.045).
83. Debabov V.G., Yanenko A.S. Biocatalytic hydrolysis of nitriles. *Review Journal of Chemistry*, 2011, 1(4): 385-402 (doi: 10.1134/S2079978011030010).
84. Maksimova Yu.G., Maksimov A.Yu., Demakov V.A., Budnikov V.I. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya Biologiya*, 2010, 1(1): 45-49.
85. Perez J.J., Francois N.J., Maroniche G.A., Borrajo M.P., Pereyra M.A., Creus C.M. A novel, green, low-cost chitosan-starch hydrogel as potential delivery system for plant growth-promoting bacteria. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 202: 409-417 (doi: 10.1016/j.carbpol.2018.07.084).
86. Kovrizhnikov A.V., Pylaev T.E., Zakharevich A.M., Konnova S.A., Kupryashina M.A. *Seriya: Khimiya. Biologiya. Ekologiya*, 2021, 21(3): 298-303 (doi: 10.18500/1816-9775-2021-21-3-298-303) (in Russ.).
87. Wu C.-S. Controlled release evaluation of bacterial fertilizer using polymer composites as matrix. *Journal of Controlled Release*, 2008, 132(1): 42-48 (doi: 10.1016/j.jconrel.2008.08.015).
88. El-Saied H., El-Hady O.A., Basta A.H., El-Dewiny C.Y., Abo-Sedera S.A., Bio-chemical properties of sandy calcareous soil treated with rice straw-based hydrogels. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 2016, 15(2): 188-194 (doi: 10.1016/j.jssas.2014.11.004).
89. Mikiciuk G., Mikiciuk M., Hawrot-Paw M. Influence of superabsorbent polymers on the chemical composition of strawberry (*Fragaria × ananassa* Duch.) and biological activity in the soil. *Folia Horticulturae*, 2015, 27: 63-69 (doi: 10.1515/fhort-2015-0015).
90. Danilova T.N., Tabynbaeva L.K. Polymer gels to manage water availability for wheat (*Triticum aestivum* L.) under various environment conditions. *Sel'skokhozyaistvennaya biologiya [Agricultural Biology]*, 2019, 54(1): 76-83 (doi: 10.15389/agrobiology.2019.1.76eng).
91. Tibir'kov A.P., Filin V.I. *Izvestiya Nizhnevolzhskogo agrouniversitetskogo kompleksa*, 2012, 3(27): 1-5 (in Russ.).
92. Kuzin E.N., Aref'ev A.N. *Zemledelie*, 2013, 2: 12-14 (in Russ.).
93. Godunova E.I., Gundyryn V.N., Shkabarda S.N. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK*, 2014, 1: 24-27 (in Russ.).
94. Godunova E.I., Gundyryn V.N., Shkabarda S.N. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK*, 2017, 31(5): 16-19 (in Russ.).
95. Gundyryn V.N., Godunova E.I., Shkabarda S.N. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK*, 2016, 30(8): 37-39 (in Russ.).
96. Akhter J.A., Akhter J., Mahmood K.A., Malik K.A., Mardan A., Ahmad M., Iqbal M.M. Effects of hydrogel amendment on water storage of sandy loam and loam soils and seedling growth of barley, wheat and chickpea. *Plant, Soil and Environment*, 2004, 50(10): 463-469 (doi: 10.17221/4059-pse).
97. Mazloom N., Khorassani R., Zohury G.H., Emami H., Whalen J. Lignin-based hydrogel alleviates drought stress in maize. *Environmental and Experimental Botany*, 2020, 175: 104055 (doi: 10.1016/j.envexpbot.2020.104055).
98. Dong G., Mu Z., Liu D., Shang L., Zhang W., Gao Y., Zhao M., Zhang X., Chen S., Wei M. Starch phosphate carbamate hydrogel based slow-release urea formulation with good water retentivity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 190: 189-197 (doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.08.234).
99. Albalasmeh A.A., Mohawesh O., Gharaibeh M.A., Alghamdi A.G., Alajlouni M.A., Alqudah A.M. Effect of hydrogel on corn growth, water use efficiency, and soil properties in a semi-arid region. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 2022, 21(8): 518-524 (doi: 10.1016/j.jssas.2022.03.001).
100. Azopkov M.I. *Kartofel' i ovoshchi*, 2012, 7: 21 (in Russ.).
101. Danilova T.N. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2018, 52: 47-53 (in Russ.).
102. Bykovskiy Yu.A., Azopkov M.I., Fefelova S.V., Akimov D.S., Bagrov R.A. *Kartofel' i ovoshchi*, 2018, 1: 18-21 (in Russ.).
103. Starovoytov V.I., Starovoytova O.A., Manokhina A.A. *Vestnik Federal'nogo gosudarstvennogo obrazovatel'nogo uchrezhdeniya vysshego professional'nogo obrazovaniya «Moskovskiy gosudarstvennyy agroinzhenernyy universitet imeni V.P. Goryachkina»*, 2015, 1(65): 15-19 (in Russ.).
104. Montesano F.F., Parente A., Santamaria P., Sannino A., Serio F. Biodegradable superabsorbent

- hydrogel increases water retention properties of growing media and plant growth. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 2015, 4: 451-458 (doi: 10.1016/j.aaspro.2015.03.052).
105. Hernández H.H., Benavides-Mendoza A., Ortega-Ortiz H., Hernández-Fuentes A.D., Juárez-Maldonado A.D. Cu nanoparticles in chitosan-PVA hydrogels as promoters of growth, productivity and fruit quality in tomato. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 2017, 29(8): 573-580.
 106. Tanasić J., Erceg T., Tanasić L., Baloš S., Klisurić O., Ristić I. The influence of reaction conditions on structural properties and swelling kinetics of polyurethane hydrogels intended for agricultural purposes. *Reactive and Functional Polymers*, 2021, 169: 105085 (doi: 10.1016/j.reactfunct-polym.2021.105085).
 107. Okolelova A.A., Rachimova N.A., Egorova G.S., Kasterina N.G., Zaikina V.N. Influence of hydrogels on productivity of light-brown soils. *International Journal of Environmental Problems*, 2015, 2(2): 117-135 (doi: 10.13187/ijep.2015.2.117).
 108. Voskoboinikova T.G., Okolelova A.A., Manov R.O. *Nauchnye vedomosti. Seriya Estestvennye nauki*, 2015, 9(31): 37-42 (in Russ.).
 109. Durpekova S., Bergerova E.D., Hanusova D., Dusankova M., Sedlarik V. Ecofriendly whey/polysaccharide-based hydrogel with poly(lactic acid) for improvement of agricultural soil quality and plant growth. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 212: 85-96 (doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.05.053).
 110. Gundryin V.N., Godunova E.I., Shkabarda S.N. *Zemledelie*, 2014, 6: 37-38 (in Russ.).
 111. Danilova T.N., Olenchenko E.A. *Melioratsiya i vodnoe khozyaystvo*, 2016, 2: 22-25 (in Russ.).
 112. Voropaeva E.V., El'shaeva I.V. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2021, 2(63): 84-91 (doi: 10.24412/2078-1318-2021-2-84-91) (in Russ.).
 113. Cao L., Zhu J., Li N. Selenium-agarose hybrid hydrogel as a recyclable natural substrate for selenium-enriched cultivation of mung bean sprouts. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 194: 17-23 (doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.11.091).
 114. Suman A., Verma P., Yadav A.N., Srinivasamurthy, Singh A., Prasanna R. Development of hydrogel based bio-inoculant formulations and their impact on plant biometric parameters of wheat (*Triticum aestivum* L.). *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 2016, 5(3): 890-901 (doi: 10.20546/ijemas.2016.503.103).
 115. Jnanesha A.C., Kumar A., Lal R.K. Hydrogel application improved growth and yield in Senna (*Cassia angustifolia* Vahl.). *Industrial Crops & Products*, 2021, 174: 114175 (doi: 10.1016/j.indcrop.2021.114175).
 116. Farjam S., Kenarsari M.J., Rokhzadi A., Yousefi B. Effects of inter-row spacing and superabsorbent polymer application on yield and productivity of rainfed chickpea. *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences*, 2014, 5(3): 316-320.
 117. Kumar M.S., Kumar G.V.S., Mrudula K.A., Kumar G.V. Effect of hydrophilic polymer and farmyard manure on yield attributes and yields of rainfed chickpea. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 2020, 9(8): 4003-4007 (doi: 10.20546/ijemas.2020.908.461).
 118. Besharati J., Shirmardi M., Meftahizadeh H., Ardakani M.D., Ghorbanpour M. Changes in growth and quality performance of Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) in response to soil amendments with hydrogel and compost under drought stress. *South African Journal of Botany*, 2022, 145: 334-347 (doi: 10.1016/j.sajb.2021.03.018).