

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА С БИОТОЙ И МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТЬЮ ПОЧВ

УДК 631.417.7

### ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО НЕКОТОРЫХ ПОЧВ В МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ

© 2022 г. О. С. Якименко<sup>а</sup>\*, А. Р. Зиганшина<sup>а</sup>, А. А. Степанов<sup>а</sup>, И. Г. Панова<sup>б</sup>, А. А. Ярославов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: iakim@soil.msu.ru

Поступила в редакцию 10.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

Изучено воздействие почвенных модификаторов нового поколения на основе полиэлектролитов (ПЭ) на качественный и количественный состав органического вещества двух почв: опесчаненного агрозема (Dystric Arenosol (Aric) с низким содержанием гумуса) и среднесуглинистой среднегумусированной серой почвы (Abruptic Luvisol (Siltic, Cutanic)). Полимерные рецептуры включали синтетический поликатион, поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) (ПДАДМАХ), полианион гуминовой природы, “Лигногумат” (ЛГ), и катионный интерполиэлектролитный комплекс (ИПЭК) на их основе. В лабораторных экспериментах проанализирован состав почвенного органического вещества (ПОВ) после обработки ПЭ по сравнению с вмещающей почвой. На основе методов гелепроникающей хроматографии и обратно-фазовой гидрофобной хроматографии дана оценка влияния ПЭ на молекулярно-массовое распределение и амфифильные свойства ПОВ. Показано, что воздействие ПЭ зависит как от химической природы полимеров, так и от свойств почв. Обработка ЛГ способствует мобилизации подвижных фракций гумуса; ПДАДМАХ закрепляется в составе более прочносвязанных фракций. ИПЭК занимает промежуточную позицию, увеличивая выход подвижных фракций только в агроземе. Средневесовая молекулярная масса ПОВ незначительно уменьшается с внесением всех полимеров. Воздействие ИПЭК на амфифильность ПОВ зависит от свойств нативного гумуса почв: в серой почве увеличилась доля гидрофильных, а в агроземе – гидрофобных фракций. ПОВ почвы с низким содержанием гумуса и глинистой фракции более подвержено воздействию ПЭ. В более гумусированной, тяжелой почве полимеры эффективней связаны с почвенной органо-минеральной матрицей; их воздействие на ПОВ выражено слабо.

*Ключевые слова:* интерполиэлектролитный комплекс, поли(диаллилдиметиламмоний хлорид), лигногумат, молекулярно-массовое распределение, амфифильность органического вещества почв

DOI: 10.31857/S0032180X22070139

#### ВВЕДЕНИЕ

За последние несколько десятилетий в разработке экологически безопасных агротехнологий особое внимание уделяется гидрофильным полимерным материалам [13, 23, 40]. Современные полимерные составы применяют главным образом в качестве влагоудерживающих агентов [16, 22, 41]; для повышения эффективности пестицидов и удобрений за счет формирования систем с контролируемым высвобождением веществ [42], для стабилизации почвенной структуры и рекультивации почв [7, 11, 27, 31, 33]. В частности, сетчатые макромолекулы при внесении в почву способны оптимизировать ее водный режим, предотвращать вынос питательных элементов; линейные полимеры способны улучшать структуру почвы, повышать стойкость почвы к водной и ветровой эрозии [19, 29, 37, 43, 45].

В последнее время помимо индивидуальных полимеров (например, полиакриламида, альгината, хитозана), в качестве почвенных кондиционеров предложено использовать интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК), продукты взаимодействия двух противоположно заряженных ионногенных полимеров – полиэлектролитов (ПЭ) [11, 26, 27, 35]. Такие поликомплексы представляют собой особый класс ПЭ и являются блок-сополимерами, содержащими протяженные заряженные гидрофильные и незаряженные гидрофобные блоки [5, 50]. За счет присутствия на поверхности почвенных частиц сайтов с различной аффинностью, гидрофильные блоки поликомплексов связываются с противоположно заряженными областями на поверхности частиц почвы и склеивают их. Гидрофобные блоки вызывают тот

же эффект, но только в отношении гидрофобных участков [1, 8, 13].

Эффективность действия ИПЭК в качестве стабилизирующих агентов зависит как от свойств почв (минерального состава, качественного и количественного состава гумуса), так от состава полимерной рецептуры, в том числе соотношения катионных и анионных групп. Катионные полимеры электростатически адсорбируются на отрицательно заряженных сайтах почвенных частиц; анионные ПЭ связываются с катионными сайтами частиц через поливалентные ионы металлов либо адсорбируются на имеющихся в небольшом количестве катионных сайтах [13, 28, 32]. ПЭ с функциональными группами преимущественно взаимодействуют с глинистыми частицами, несущими большой заряд на поверхности [7, 30]. В результате происходит изменение поверхностных и коллоидных свойств почвенных частиц, формирование межчастичных полимерных мостиков, что приводит к закреплению структуры почвенных агрегатов.

При нанесении водного раствора (или дисперсии) ИПЭК на поверхность почвы после ее высыхания происходит формирование полимерно-почвенных композитов (ПК) на поверхности почвы, либо на поверхности почвенных агрегатов [14, 50]. ПК представляют собой своего рода защитные покрытия, которые затрудняют процессы эрозии и дефляции, при этом проницаемые для воздуха и влаги и не препятствующие росту растительности [4, 50].

В недавних работах было показано, что в качестве составляющих ИПЭК могут выступать не только синтетические, но и природные ПЭ, в том числе гуминовые вещества [14, 48]. Являясь природными полиамфолитами, содержащими широкий набор функциональных групп ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  и т. д.), среди которых преобладают карбоксильные, обеспечивающие отрицательный заряд макромолекул, гуминовые вещества подходят для получения поликомплексов [37, 39]. Такой подход отвечает принципам “зеленой химии” и природоподобных технологий, а также привлекателен с экономической точки зрения, поскольку гуминовые вещества разного происхождения, состава и цены широко представлены на рынке в качестве почвоулучшителей и стимуляторов роста растений [20, 34]. Хотя в деталях строения макромолекул промышленные гуматы отличаются от почвенных гуминовых веществ, но в целом за счет генетического сходства являются их аналогами.

Влияние ИПЭК с участием гуматов на водно-физические свойства почв и грунтов в настоящее время активно изучается [2, 14]. Протестированы различные ИПЭК-рецептуры (нейтральные, анионные и катионные с различной плотностью заряда) и показана их эффективность для закрепления

мономинерального кварцевого песка [38], повышения противозерозивной стойкости чернозема [36], улучшения агрегатного состава конструкторов [21].

В то же время вопрос о действии ПЭ-рецептур на химические свойства почв остается мало освещенным. Ряд работ [8, 10, 24] демонстрирует, что модификация почвы полиэлектролитами может оказать влияние на ее поглощательную способность, смачиваемость, кислотно-основную буферность и, как следствие, на миграционную способность катионов и анионов, а также органических молекул в почвах. При этом влияние ПЭ на состав и свойства органического вещества почв (ПОВ) практически не изучено. Лишь в отдельных публикациях, например, [45], дана оценка динамики подвижных фракций ПОВ, темпов его минерализации под воздействием ПЭ. Можно предположить, что модификация органо-минеральных почвенных субстратов поликомплексами, в том числе на основе гуминовых веществ, существенным образом воздействует на подвижность компонентов ПОВ.

В связи с этим целью данной работы является оценка влияния катионного ИПЭК на основе полианиона гуминовой природы и синтетического поликатиона, поли(диаллилдиметаммоний хлорида) (ПДАДМАХ), на качественный и количественный состав органического вещества двух почв: опесчаненного агрозема с низким содержанием гумуса и среднесуглинистой среднегумусированной серой почвы. В серии лабораторных экспериментов выявлены особенности формирования почвенно-полимерных композитов, проанализирован состав органического вещества ПК и подстилающего слоя по сравнению с вмещающей почвой и дана оценка влияния поликомплекса на молекулярно-массовое распределение и гидрофильно-гидрофобные свойства ПОВ. Полученные результаты сопоставлены с воздействием составляющих ИПЭК полиэлектролитов: ПДАДМАХ и промышленного гуминового препарата “Лигногумат”.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

**Почвы.** Для исследования были выбраны две почвенные разности, различные по содержанию гумуса и гранулометрическому составу: малогумусный опесчаненный агрозем (Dystric Arenosol (Aric) по [6]) и среднегумусная среднесуглинистая серая почва Abruptic Luvisol (Siltic, Cutanic) по [6] (табл. 1).

Пробы агрозема (агрозем светлый бескарбонатный, среднепахотный связнопесчаный на отложениях речных террас по [6]) отбирали в д. Ерохино Куньинского района Псковской области из горизонта Р; пробы серой лесной почвы (серая типичная мелкая среднесуглинистая на покровных су-

Таблица 1. Некоторые свойства почв

Почва	рН		C <sub>общ</sub>	N <sub>общ</sub>	Частицы	
	водный	солевой			>0.01 мм	<0.01 мм
					%	
Серая	5.3	4.1	2.22	0.23	56.7	43.3
Агрозем	4.7	3.8	1.03	0.13	79.6	20.4

глинках по [6]) – в Щекинском районе Тульской области из горизонта АУ.

**Полиэлектролиты.** В работе использовали три типа ПЭ: синтетический поликатион, полианион на основе гуминовых веществ и водорастворимый положительно заряженный поликомплекс, полученный при их взаимодействии. В качестве поликатиона был выбран поли(диаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) (рис. 1), полианиона – промышленный гуминовый препарат Лигногумат (ЛГ).

Оба полимера производятся промышленно; ПДАДМАХ используется как флокулянт и коагулянт в технологиях водоочистки [30] и проходит тестирование в качестве почвенного структурообразователя для закрепления почв различной текстуры [36, 38]. ЛГ широко применяется в агротехнологиях как стимулятор роста растений и почвенный кондиционер [15, 25, 44] и содержит в своем составе гуминовые кислоты (ГК), схожие по свойствам и строению с ГК почв на ранних стадиях почвообразования [33, 49].

Катионный ПДАДМАХ с средневесовой молекулярной массой  $M_w = 2.0\text{--}3.5 \times 10^5$  Da, содержащий 51.4% углерода и 7.4% азота (Sigma-Aldrich) и анионный ЛГ с  $M_w = 6.5\text{--}7.5 \times 10^3$  Da, 36.3% C и 0.53% N (НПО “РЭТ”, Россия) использовали без дополнительной очистки. ИПЭК получали смешением равных объемов 1 мас. % водных растворов ПДАДМАХ и ЛГ, предварительно доведенных на рН-метре рН-420 (Аквилон, Россия) до рН 7. Соотношения ЛГ и ПДАДМАХ были взяты с таким расчетом, чтобы полученный ИПЭК имел нескомпенсированный положительный заряд, обусловленный трехкратным зарядовым избытком ПДАДМАХ [21], обеспечивающим водорастворимость поликомплекса. Подобная “нестехиометричная” композиция демонстрировала наилучший эффект повышения стойкости чернозема к водной эрозии [38]. ИПЭК использованного состава содержал 42.6% C и 4.44% N.

**Обработка почв и отбор проб.** Навески воздушных почв, пропущенных через сито с размером ячеек 2 мм, помещали в сосуды, на поверхность наносили из пульверизатора 1 мас. % растворы полимерных препаратов в дозе 2 л/м<sup>2</sup> и оставляли на воздухе 6 сут. Сформировавшиеся

на поверхности полимер-почвенные композиты (ПК) отделяли от подстилающего слоя почвы. Химические анализы проводили как в пробах ПК, так и подстилающем слое почвы в трех повторностях.

**Химические анализы.** Содержание общего углерода и общего азота в пробах почв и ПЭ определяли на CNHS-анализаторе “Vario EL III” (Elementar, ФРГ). Содержание водорастворимого углерода – в водных вытяжках в соотношении почва : вода 1 : 5. Для измерения содержания ОВ, переходящего в щелочную вытяжку, к почве приливали раствор 0.1н NaOH в соотношении 1 : 20, взбалтывали 1 ч на орбитальном шейкере Loip Ls-210 с частотой 150 об./мин, центрифугировали 5 мин на центрифуге Centrifuge 5804 (Eppendorf, Германия) со скоростью  $12700 \times g$ , после чего в супернатанте измеряли содержание углерода.

Содержание органического углерода в водных и щелочных экстрактах определяли на анализаторе общего органического углерода TOC-L CPN (Shimadzu, Япония) в режиме TOC.

**Гель-проникающая хроматография.** Определение молекулярно-массового распределения ОВ, переходящих в щелочную вытяжку, проводили методом гель-проникающей хроматографии на приборе BioLogic LP (Bio-Rad, США). Условия эксперимента были следующие: гель сефароза G-50; колонка –  $1.84 \times 76$  см (LKB, Farmacia). Элюирующим буфером был раствор 0.05 М Tris-HCl с рН 8.2 и добавлением 0.1%-ого раствора SDS-Na; скорость элюирования – 0.5 мл/мин. Детектирование вели при 206 нм. Чувствительность метода – 0.2% T.

Колонку калибровали после фракционирования стандартной смеси голубого декстрана и бихромата калия и получали значения свободного объема  $V_0$  (13.0 мин) и внутреннего объема  $V_i$

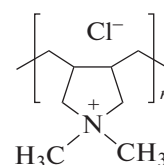


Рис. 1. Структурная формула ПДАДМАХ.

(39.0 мин). Средневесовые молекулярные массы рассчитывали по формуле:

$$\lg M = 4.79 - 0.42 V_e / V_0, \quad (1)$$

где  $M$  – молекулярная масса,  $V_e$  – объем элюации,  $V_0$  – свободный объем.

**Оценка амфифильных свойств ОВ.** Определение степени гидрофильности ОВ (то есть соотношения в составе препарата гидрофобных и гидрофильных фракций) проводили методом обратной-фазовой гидрофобной хроматографии [3, 17, 18, 46, 47]. В основе метода лежит прямое взаимодействие молекул вещества с гидрофобными фрагментами (алифатической или ароматической природы), фиксированными на поверхности твердой матрицы. Для увеличения интенсивности взаимодействия с матрицей чаще всего увеличивают полярность элюента; при этом происходит экспонирование гидрофобных участков, спрятанных внутрь молекулы. Для уменьшения интенсивности взаимодействия экранируют гидрофобные участки, вводя детергенты. Таким образом, первыми из колонки выходят наиболее гидрофильные фракции, тогда как наиболее гидрофобные фракции максимально долго удерживаются на колонке.

В качестве рабочей матрицы применяли вариант модифицированной “сшитой” агарозы Octil-Sepharose CL 4B фирмы “Pharmacia”. Для оптимального разделения ОВ использовали следующий режим смены буферов, последовательно изменяющих сродство органического вещества элюата к материалу колонки и к друг другу:

0–20 мин: Трис-НCl +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;

20–40 мин: Трис-НCl;

40–120 мин: Трис-НCl + SDS-Na (0–0.3%).

Скорость элюирования – 1 мл/мин. Высокая концентрация сульфата аммония в стартовом буфере увеличивает эффективность гидрофобного связывания ГК с матрицей геля благодаря солевому эффекту.

Степень гидрофильности и гидрофобности ОВ, была рассчитана как соотношение площадей под графиками гидрофильных и гидрофобных фракций:

$$hph = S_{\text{фил}} / S_{\text{фоб}}, \quad (2)$$

где  $hph$  – степень гидрофильности,  $S_{\text{фил}}$  – сумма площадей гидрофильных фракций со временем выхода до 40 мин;  $S_{\text{фоб}}$  – сумма площадей гидрофобных фракций со временем выхода 40–120 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Под воздействием полимерных рецептур на поверхности почвы сформировались ПК разной степени выраженности в зависимости как от свойств почв, так и от природы ПЭ. Наиболее мощные и устойчивые композиты формирова-

лись на низкогумусном опесчаненном агроземе (рис. 2а). При этом обработка ПДАДМАХ и ЛГ приводила к формированию хрупких, но хорошо отделяемых ПК, тогда как при внесении ИПЭК на поверхности образовывалась довольно прочная “корка” мощностью около 1 см.

На серой лесной почве формирование ПК было выражено значительно слабее (рис. 2б). ПДАДМАХ и ЛГ обеспечивали лишь некоторое уплотнение поверхностного слоя почвы, а при обработке ИПЭК формировалось хрупкое, но устойчивое покрытие.

**Содержание азота и углерода.** Все внесенное с полимерами вещество сосредоточилось в верхнем слое, образующем ПК. Несмотря на тот факт, что при используемой дозе в составе ПЭ было внесено не более 2–2.5 мг/г углерода, в составе органического вещества ПК выявлены небольшие различия по сравнению с ОВ исходных почв (табл. 2).

По содержанию общего азота в составе ПК различий с контролем не обнаружено, за исключением варианта с внесением ПДАДМАХ, который содержит 7.4% азота в виде четвертичных аминогрупп. Содержание общего углерода в ПК увеличилось по сравнению с контролем и подстилающими слоями на 0.4–1.2 мг/г в агроземе и на 0.9–1.6 мг/г в серой почве. В итоге обогащенность гумуса азотом несколько уменьшается при обработке ЛГ (отношение C/N расширяется от 8.7–9.3 до 9.7–9.8), и увеличивается в вариантах с ПДАДМАХ.

Более интересную информацию позволяет получить анализ содержания подвижных фракций гумуса, переходящих в водную и щелочную вытяжки. В малогумусном опесчаненном агроземе содержание водорастворимого С увеличилось по сравнению с контролем в 1.4–2.1 раза, что свидетельствует об увеличении лабильных фракций ПОВ под воздействием ПЭ. В серой почве накопление водорастворимого ОВ наблюдается только при внесении ЛГ. Вероятно, из-за более высокого содержания гумуса и глинистой фракции в составе серой почвы поликатион ПДАДМАХ и положительно заряженный ИПЭК могли быть связаны в составе почвенно-поглощающего комплекса и не переходить в водную вытяжку. В отличие от них, ЛГ представляет собой полиамфолит с преобладанием отрицательно заряженных функциональных групп и обладает наибольшей подвижностью в составе почвенной водной вытяжки.

В щелочных экстрактах наблюдается сходная, но более слабо выраженная тенденция: увеличение содержания С в агроземе во всех вариантах опыта, а в серой почве – только при внесении ЛГ. Этот факт указывает на эффективное связывание (сорбцию) положительно заряженных ПДАДМАХ и ИПЭК с органо-минеральным комплексом почвы, за счет чего и происходит уменьшение подвижности ОВ щелочной вытяжки. Высказанное

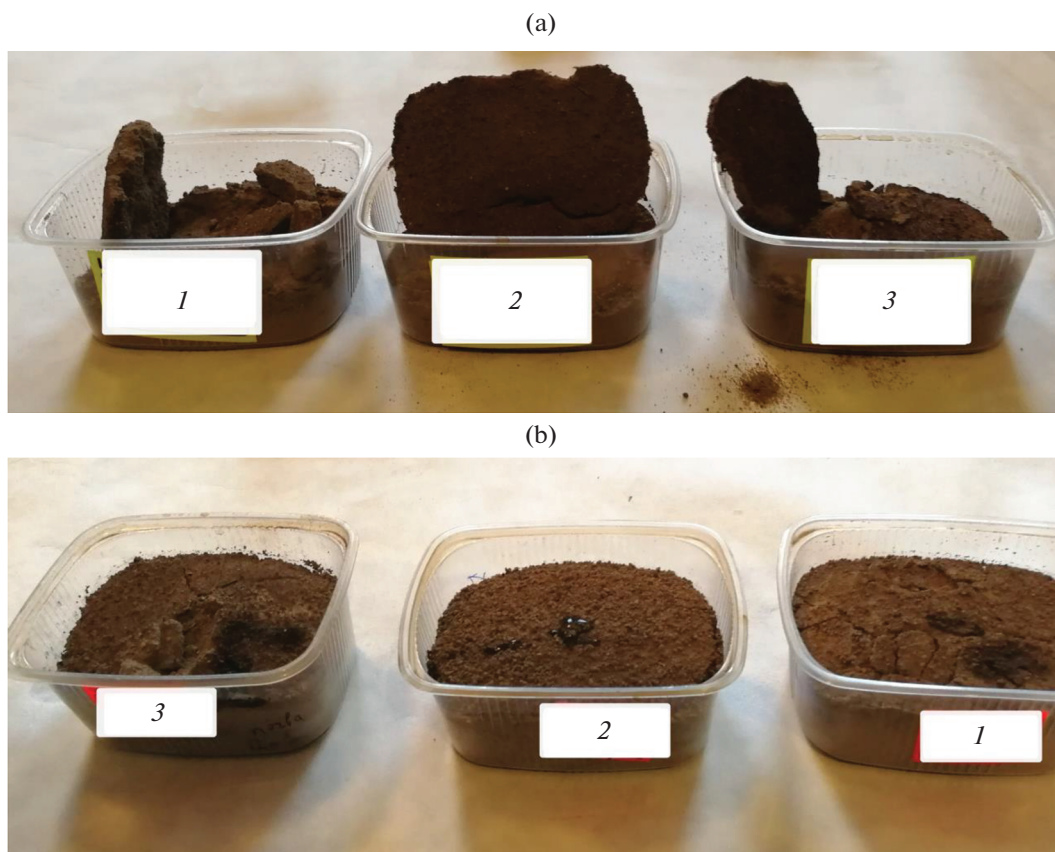


Рис. 2. Формирование почвенно-полимерных композитов на агрозем (а) и серой лесной почве (б) при обработке ПДАДМАХ (1), ИПЭК (2) и ЛГ (3).

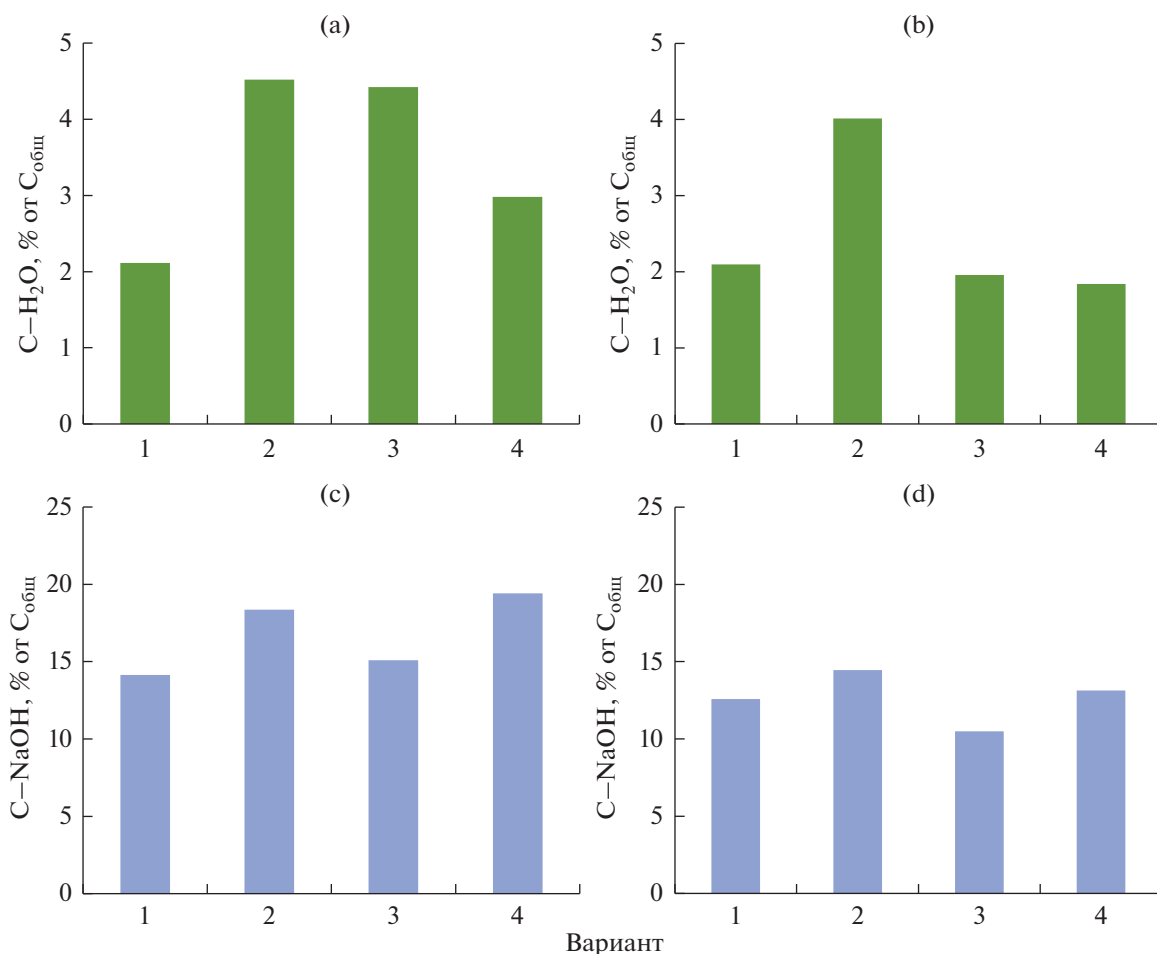
предположение хорошо согласуется с данными работ Курочкиной с соавт. [8, 9], в которых отмечено, что образование органо-минеральных соединений за счет взаимодействия ПЭ с алюмосиликатами в очень большой степени зависит от характера поверхности твердой фазы – присутствия

на ней положительно и отрицательно заряженных ареалов, а также строения и состава функциональных групп ПЭ.

Указанные закономерности иллюстрирует рис. 3, на котором приведена доля водорастворимого и щелочнорастворимого углерода в составе гу-

Таблица 2. Содержание общего азота ( $N_{\text{общ}}$ ) и общего углерода ( $C_{\text{общ}}$ ) в водной ( $C_{\text{H}_2\text{O}}$ ) и щелочной ( $C_{\text{NaOH}}$ ) вытяжках) в почвенно-полимерных композитах

Вариант	C/N	$N_{\text{общ}}$	$C_{\text{общ}}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$C_{\text{NaOH}}$
Агрозем					
Контроль	8.7	$1.2 \pm 0.1$	$10.4 \pm 0.5$	$0.22 \pm 0.09$	$1.47 \pm 0.36$
ЛГ	9.8	1.1	10.8	0.47	1.91
ПДАДМАХ	8.8	1.3	11.5	0.46	1.57
ИПЭК	8.9	1.3	11.6	0.31	2.02
Серая почва					
Контроль	9.3	$2.4 \pm 0.1$	$22.4 \pm 0.3$	$0.47 \pm 0.06$	$2.82 \pm 0.22$
ЛГ	9.7	2.4	23.3	0.90	3.24
ПДАДМАХ	7.7	3.1	23.9	0.44	2.35
ИПЭК	9.2	2.6	24.0	0.41	2.94



**Рис. 3.** Доля водорастворимого (а, б) и щелочнорастворимого (с, д) углерода в составе гумуса ПК агрозема (а, с) и серой почвы (б, д) в контроле (1) и при обработке ЛГ (2), ПДАДМАХ (3) и ИПЭК (4).

муса. В обеих почвах внесение ЛГ способствует двукратному увеличению доли водорастворимого С, тогда как для ПДАДМАХ такая тенденция выявлена только для агрозема (рис. 3а, 3б). ИПЭК занимает промежуточную позицию, проявляя подвижность только в водной вытяжке из агрозема.

В щелочных вытяжках также наблюдается накопление С–NaOH в вариантах с внесением ЛГ и ИПЭК (рис. 3с, 3д). Обработка ПДАДМАХ, напротив, не привела к увеличению этой фракции, что также свидетельствует о связывании поликатиона и его возможном закреплении в составе более прочносвязанных фракций гумуса.

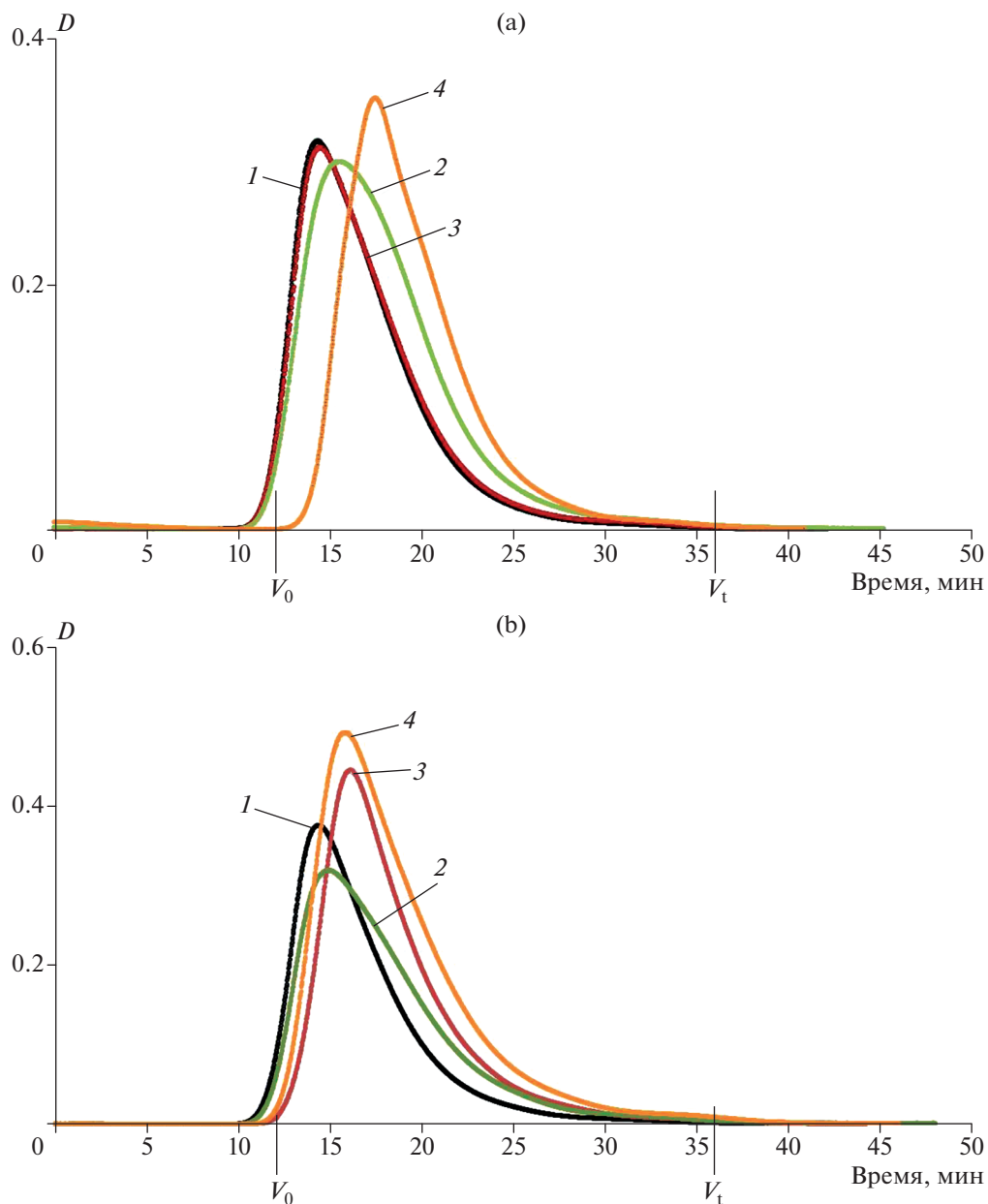
*Влияние полиэлектролитов на молекулярно-масовое распределение органического вещества.* Полученные графики элюирования представляют собой широкий максимум, что означает, что органическое вещество щелочных вытяжек из почв, вступивших во взаимодействие с ПЭ, гомогенно по составу (рис. 4).

При внесении ПЭ во всех вариантах опыта наблюдается небольшое уменьшение средневесовой

молекулярной массы ПОВ (табл. 3). Вероятно, воздействие ПЭ приводит к полному или частичному разрушению ассоциатов молекул ОВ за счет разрыва слабых связей – ионных, Ван-дер-Ваальсовых, гидрофобного взаимодействия. Сходный механизм воздействия на гуминовые вещества почв описан ранее для различных детергентов [10, 12].

*Влияние полиэлектролитов на амфифильные свойства органического вещества.* При помощи обратно-фазовой гидрофобной хроматографии были получены кривые элюирования ПЭ, по которым рассчитаны степень гидрофильности и гидрофобности ОВ. Распределение амфифильных фракций в щелочных вытяжках из почвенно-полимерных композитов представлено на рис. 5, а количественные изменения в соотношениях гидрофильных и гидрофобных фракций по показателю степени гидрофильности  $hph$  – в табл. 4. Как видно из графиков, состав элюатов разделяется на 2 гидрофильные и 1–4 гидрофобные фракции.

Амфифильные свойства гумуса исследуемых почв различны: в ОВ агрозема преобладают гид-



**Рис. 4.** Молекулярно-массовое распределение ОВ щелочных вытяжек из ПК агрозема (а) и серой почвы (б) в контроле (1) и при обработке ПДАДМАХ (2), ЛГ (3) и ИПЭК (4).

рофобные фракции ( $hph$  составляет 0.8), тогда как гумус серой почвы почти поровну представлен гидрофильными и гидрофобными фракциями. В обеих почвах внесение ПДАДМАХ увеличивает гидрофильность ОВ. Представляя собой поликатион с высокой плотностью заряда, ПДАДМАХ является высоко гидрофильным веществом и передает это свойство почвенному ОВ. В природных условиях такая гидрофилизация может приводить к усилению миграции гумуса по почвенному профилю. ЛГ, напротив, способствует гидрофобизации ОВ, сильнее выраженной на малогумусном песча-

**Таблица 3.** Средневесовые молекулярные массы ОВ щелочных вытяжек из почв с внесением ПЭ, кДа

Вариант опыта	Агрозем	Серая почва
Контроль	23.3	23.4
ЛГ	23.1	20.8
ПДАДМАХ	21.6	22.5
ИПЭК	18.9	21.3

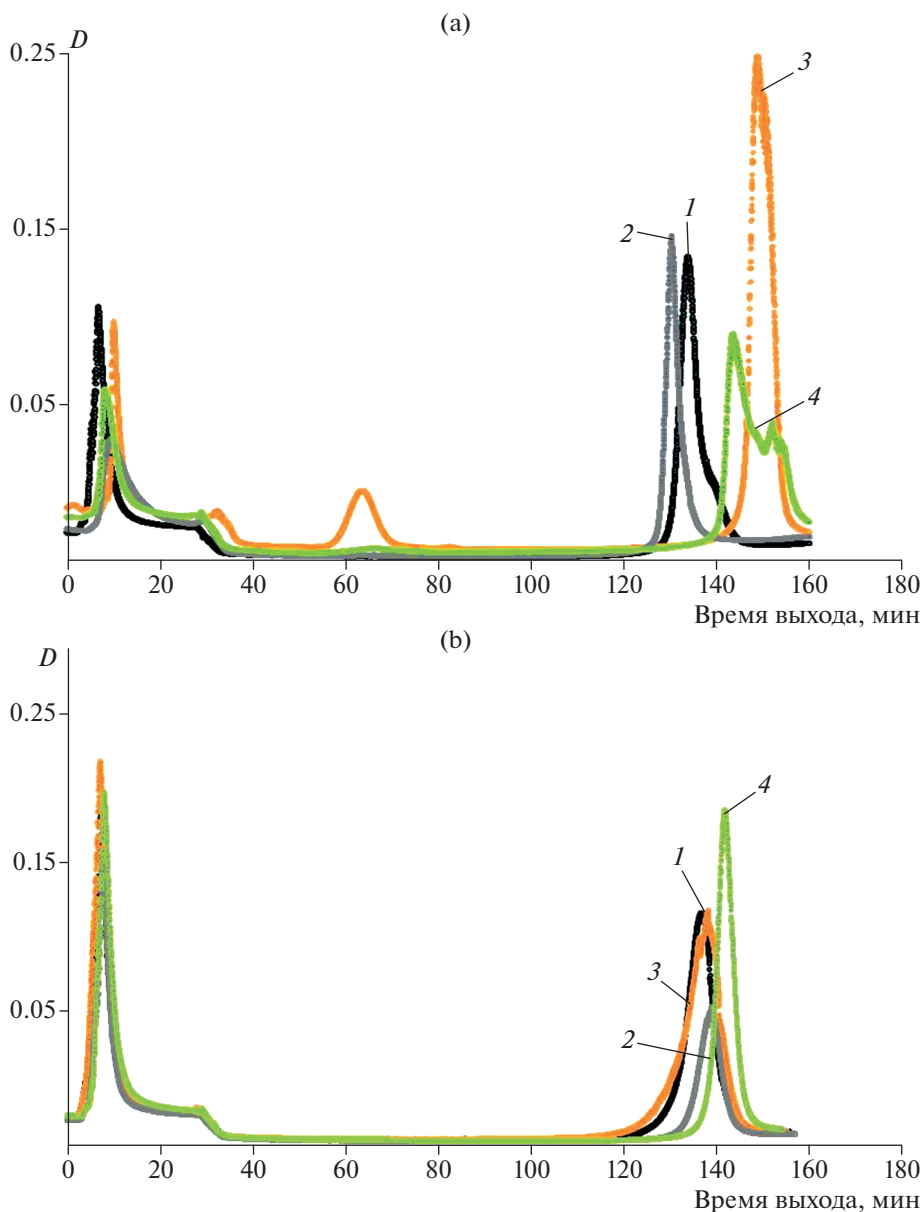


Рис. 5. Распределение амфифильных фракций ОВ почвенно-полимерных композитов агрозеома (а) и серой почвы (б) в контроле (1) и при обработке ПДАДМАХ (2), ЛГ (3) и ИПЭК (4).

Таблица 4. Доля гидрофильных, гидрофобных фракций (%), степень гидрофильности (*hph*) ОВ щелочных вытяжек из ПК

Вариант опыта	Гидрофильность	Гидрофобность	<i>hph</i>
Агрозем			
Контроль	45.2	54.8	0.82
ЛГ	33.3	66.7	0.50
ПДАДМАХ	47.8	52.2	0.92
ИПЭК	41.5	58.5	0.71
Серая почва			
Контроль	50.9	49.1	1.04
ЛГ	49.0	51.0	0.96
ПДАДМАХ	62.1	37.9	1.64
ИПЭК	54.2	45.8	1.18



ненном агроземе и в природных условиях, может закреплять ОВ в верхнем слое.

Воздействие ИПЭК было различным для двух почв: в серой лесной увеличивалась доля гидрофильных фракций, а в агроземе — гидрофобных. Подобное изменение, вероятно, обусловлено особенностями строения и свойств (прежде всего — адгезионной способностью) минеральных частиц и органического вещества почв. Накопление гидрофобных компонентов в составе ОВ опесчаненного низкогумусного агрозема при внесении ИПЭК может способствовать формированию хорошо агрегированной структуры и/или прочного ПК на поверхности. В более гумусированной серой почве с гидрофильным составом исходного ОВ еще большее увеличение показателя гидрофильности, напротив, может сигнализировать о потенциальном ухудшении ее физических свойств при обработке ИПЭК, таких как плотность и структурный состав. Возможно, именно качественный состав гумуса (степень гидрофильности) наряду с содержанием гумуса и минеральным составом, определяют особенности формирования ПК на поверхности почв при их обработке ПЭ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Модифицирование поверхностного слоя почв путем обработки изучаемыми ПЭ-составами с формированием почвенно-полимерного композита приводит к небольшим изменениям в количественном и качественном составе ПОВ.

2. Воздействие ПЭ различно в зависимости как от химической природы и состава функциональных групп полимеров, так и от свойств почв. В целом обработка полианионным ЛГ способствует мобилизации подвижных фракций ПОВ, тогда как поликатион ПДАДМАХ закрепляется в составе более прочносвязанных фракций гумуса. Положительно заряженный ИПЭК занимает промежуточную позицию, увеличивая выход подвижных фракций ПОВ только в агроземе. Средневесовая молекулярная масса ПОВ (веществ щелочной вытяжки) незначительно уменьшается с внесением всех полимеров. В обеих почвах обработка ПДАДМАХ приводит к увеличению гидрофильности ПОВ, тогда как ЛГ способствует его гидрофобизации. Воздействие ИПЭК на амфифильность ПОВ зависит от свойств нативного гумуса почв: в серой увеличивает долю гидрофильных фракций, а в агроземе — гидрофобных.

3. ПОВ почвы с низким содержанием гумуса и глинистой фракции (агрозем с 1% С и 20% физической глины) более подвержено воздействию ПЭ и все указанные выше эффекты выражены наиболее отчетливо. В более гумусированной и тяжелой почве (серая с 2% С и 43% физической глины) полимеры иммобилизованы за счет свя-

зывания с почвенной органоминеральной матрицей и их воздействие на ПОВ выражено слабо.

4. В аспекте потенциального практического применения изученных ПЭ наиболее перспективным препаратом можно считать ИПЭК.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”. Почвенные анализы выполнены по госзаданию № 121040800154-8.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акимхан А.М.* Адсорбция полиакриловой кислоты и полиакриламида на монтмориллоните // Журн. физической химии. 2013. Т. 87. № 11. С. 1898.
2. *Демидов В.В., Панова И.Г., Шульга П.С., Ильясов Л.О., Ярославов А.А.* Противозерозионные свойства чернозема, обработанного полиэлектролитными комплексами на основе гуматов калия // Проблемы и перспективы научно-инновационного обеспечения агропромышленного комплекса регионов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2019. С. 503–507.
3. *Заварзина А.Г., Ванифатова Н.Г., Степанов А.А.* Фракционирование гуминовых кислот по относительной гидрофобности, размеру и заряду методом высаливания // Почвоведение. 2008. № 12. С. 1466–1474.
4. *Изумрудов В.А., Мусабаева Б.Х., Касимова Ж.С., Кливленко А.Н., Оразжанова Л.К.* Интерполиэлектrolитные комплексы: достижения и перспективы применения // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 10. С. 1046–1062.
5. *Кабанов В.А.* Полиэлектrolитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 5–23.
6. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 341 с.
7. *Кульман А.* Искусственные структурообразователи почвы. М.: Колос, 1982.
8. *Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л.* Влияние преадсорбированных полиэлектролитов на гидрофильно-гидрофобные свойства синтетических алюмосиликатов // Журн. физической химии. 2010. Т. 84. № 1. С. 87–96.
9. *Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л.* Формирование минерало-органической матрицы при адсорбции полиэлектролитов на почвенных минералах и почвах // Почвоведение. 2012. № 11. С. 1199.
10. *Милановский Е.Ю., Шейн Е.В., Степанов А.А.* Лиофильно-лиофобные свойства органического ве-

- щества и структура почвы // Почвоведение. 1993. № 6. С. 122–126.
11. Оразжанова Л.К., Касымова Ж.С., Мусабаяева Б.Х., Кливенко А.Н. Структурирование почв в присутствии интерполимерного комплекса хитозан–полиакриловая кислота // Почвоведение. 2020. № 12. С. 1498–1507.
  12. Орлов Д.С., Милановский Е.Ю. Гель-хроматография в почвоведении – возможности и ограничения метода // Современные физические и химические методы исследования почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. С. 94.
  13. Панова И.Г., Ильясов Л.О., Ярославов А.А. Поликомплексные рецептуры для защиты почв от деградации // Высокомолекулярные соединения. 2021. Т. 63. № 2. Сер. С. С. 232–244.
  14. Панова И.Г., Хайдапова Д.Д., Ильясов Л.О., Кушов И.И., Умарова А.Б., Сыбачин А.В., Ярославов А.А. Полиэлектrolитные комплексы гуматов калия и поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) для закрепления песчаного грунта // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2019. Т. 61. № 6. С. 1–6.
  15. Поздняков Л.А., Степанов А.Л., Гасанов М.Э., Семенов М.В., Якименко О.С., Суада А.К., Рай А.Н., Шеголькова Н.М. Влияние лигногумата на биологическую активность почвы о. Бали, Индонезия // Почвоведение. 2020. № 5. С. 601–609.
  16. Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Николаева Е.И. Термодинамический анализ влияния сильнонабухающих полимерных гидрогелей на физическое состояние образцов почв и грунтов // Почвоведение. 2014. № 2. С. 192–192.
  17. Степанов А.А. Получение амфифильных фракций гуминовых кислот и их характеристика // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2008. № 3. С. 29–32.
  18. Трубецкой О.А., Трубецкая О.Е. Обратно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография стабильных электрофоретических фракций почвенных гуминовых кислот // Почвоведение. 2015. № 2. С. 166–174.  
<https://doi.org/10.7868/S0032180X15020124>
  19. Хабиров И.К., Сайфуллин Р.Р. Влияние высокомолекулярных водорастворимых полимеров на агрофизические свойства почв и продуктивность сельскохозяйственных культур при их применении // Известия Оренбургского государственного аграрного ун-та. 2018. Т. 74. № 6. С. 8–11.
  20. Якименко О.С., Терехова В.А. Гуминовые препараты и оценка их биологической активности для целей сертификации // Почвоведение. 2011. № 11. С. 1334–1343.
  21. Якименко О.С., Грузденко Д.А., Степанов А.А., Бутылкина М.А., Кушов А.А., Панова И.Г. Полиэлектrolиты для конструирования искусственных почв // Высокомолекулярные соединения. Сер. С. 2021. Т. 63. № 2. С. 245–252.
  22. Behera S., Mahanwar P.A. Superabsorbent polymers in agriculture and other applications: A review // Polymer-Plastics Technology and Materials. 2020. V. 59. № 4. P. 341–356.
  23. Curcio M., Picci N. Polymer in agriculture: a review // Am. J. Agric. Biol. Sci. 2008. V. 3. № 1. P. 299–314.
  24. Deng Y., Dixon J.B., White G.N. Adsorption of polyacrylamide on smectite, illite, and kaolinite // Soil Sci. Soc. Am. J. 2006. V. 70. № 1. P. 297–304.
  25. Ertani A., Francioso O., Tugnoli V., Righi V., Nardi S. Effect of commercial lignosulfonate-humate on Zea mays L. metabolism // J. Agricultural and Food Chemistry. 2011. V. 59. P. 11940–11948.
  26. Kassymova Z.S., Orazzhanova L.K., Klivenko A.N., Mussabayeva B.K., Aserzhanov D.K. Preparation and properties of interpolymer complexes capable of soil structuring // Russian J. Applied Chemistry. 2019. V. 92. № 2. P. 208–217.
  27. Klivenko A., Orazzhanova L., Mussabayeva B., Yel-messova G., Kassymova Z. Soil structuring using interpolyelectrolyte complexes of water-soluble polysaccharides // Polymers for Advanced Technologies. 2020. V. 31. № 12. P. 3292–3301.
  28. Laird D.A. Bonding between polyacrylamide and clay mineral surfaces // Soil science. 1997. V. 162. № 11. P. 826–32.
  29. Lasareva E.V., Parfenova A.M., Azovtseva N.A. Formation of soil aggregates via clay flocculation with organic polyelectrolytes // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2020. V. 10. № 4. P. 5765–5771.
  30. Lee S.H., Shin M.C., Choi S.J., Shin J.H., Park L.S. Improvement of flocculation efficiency of water treatment by using polymer flocculants // Environmental technology. 1998. V. 19. № 4. P. 431–436.
  31. Mamedov A.I., Tsunekawa A., Haregeweyn N., Tsubo M., Fujimaki H., Kawai T., Kebede B., Mulualet T., Abebe G., Wubet A., Levy G.J. Soil structure stability under different land uses in association with polyacrylamide effects // Sustainability. 2021. V. 13. № 3. P. 1407.
  32. Nishimura T., Yamamoto T., Suzuki S., Kato M. Effect of gypsum and polyacrylamide application on erodibility of an acid Kunigami Mahji soil // Soil Science & Plant Nutrition. 2005. V. 51. № 5. P. 641–644.
  33. Novak F., Sestauberova M., Hrabal R. Structural features of lignohumic acids // J. Molecular Structure. 2015. V. 1093. P. 179–185.
  34. Olk D.C., Dinnes D.L., Scoresby J.R., Callaway C.R., Darlington J.W. Humic products in agriculture: potential benefits and research challenges-a review // J. Soils and Sediments. 2018. V. 18. № 8. P. 2881–2891.
  35. Panova I.G., Sybachin A.V., Spiridonov V.V., Kydralievа K., Jorobekova Sh., Zezin A.B., Yaroslavov A.A. Non-stoichiometric interpolyelectrolyte complexes: Promising candidates for protection of soils // Geoderma. 2017. V. 307. P. 91–97.
  36. Panova I.G., Demidov V.V., Shulga P.S., Ilyasov L.O., Butilkina M.A., Yaroslavov A.A. Interpolyelectrolyte complexes as effective structure-forming agents for Chernozem soil // Land Degradation & Development. 2021. V. 32. P. 1022–1033.
  37. Panova I., Drobyazko A., Spiridonov V., Sybachin A., Kydralievа K., Jorobekova S., Yaroslavov A. Humics-based interpolyelectrolyte complexes for antierosion protection of soil: Model investigation // Land Degradation & Development. 2019. V. 30. P. 337–347.

38. *Panova I.G., Khaydarova D.D., Ilyasov L.O., Umarova A.B., Yaroslavov A.A.* Polyelectrolyte complexes based on natural macromolecules for chemical sand/soil stabilization // *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. 590 p.
39. *Perminova I.V.* From green chemistry and nature-like technologies towards ecoadaptive chemistry and technology // *Pure and Applied Chemistry*. 2019. V. 91. № 5. P. 64–851.
40. *Puoci F., Iemma F., Spizzirri U.G., Cirillo G., Curcio M., Picci N.* Polymer in agriculture: a review // *Am. J. Agricultural and Biological Sciences*. 2008. V. 3. № 1. P. 299–314.
41. *Saha A., Sekharan S., Manna U.* Superabsorbent hydrogel (SAH) as a soil amendment for drought management: A review // *Soil and Tillage Research*. 2020. V. 204. P. 104736.
42. *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. V. 3. № 3. P. 1203–1217.
43. *Smagin A., Panova I., Ilyasov L., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A.* Water retention in sandy substrates modified by cross-linked polymeric microgels and their complexes with a linear cationic polymer // *J. Applied Polymer Science*. 2021. V. 138. № 31. P. 50754.
44. *Suada K., Rai N., Budiasa W., Santosa G.N., Sunarta N., Adnyana G.M., Yakimenko O.* Effect of Lignohumate on yield and quality of rice in a paddy field in Bali, Indonesia // *Вода: химия и экология*. 2017. № 5. С. 3–11.
45. *Tian X., Fan H., Wang J., Ippolito J., Li Y., Feng S., An M., Zhang F., Wang K.* Effect of polymer materials on soil structure and organic carbon under drip irrigation // *Geoderma*. 2019. V. 340. P. 94–103.
46. *Trubetskaya O., Trubetskoj O., Richard C.* Hydrophobicity of electrophoretic fractions of different soil humic acids // *J. Soils Sediments*. 2013. V. 132. P. 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.06.00>
47. *Trubetskoj O.A., Richard C., Guyot G., Voyard G., Trubetskaya O.* Analysis of electrophoretic soil humic acids fractions by reversed-phase high performance liquid chromatography with on-line absorbance and fluorescence detection // *J. Chromatography A*. 2012. V. 1243. P. 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.04.043>
48. *Volikov A.B., Kholodov V.A., Kulikova N.A., Philippova O.I., Ponomarenko S.A., Lasareva E.V., Parfyonova A.M., Hatfield K., Perminova I.V.* Silanized humic substances act as hydrophobic modifiers of soil separates inducing formation of water-stable aggregates in soils // *Catena*. 2016. V. 137. P. 229–236.
49. *Yakimenko O., Stepanov A., Patsaeva S., Khundzhua D., Osipova O., Gladkov O.* Formation of humic-like substances during the technological process of Lignohumate® synthesis as a function of time // *Separations*. 2021. V. 8. № 7. P. 1–13.
50. *Zežin A.B., Mikheikin S.V., Rogacheva V.B., Zansokhova M.F., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A.* Polymeric stabilizers for protection of soil and ground against wind and water erosion // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015. V. 226. P. 17–23.

## Effect of Polyelectrolytes on Soil Organic Matter in Model Experiments

O. S. Yakimenko<sup>1,\*</sup>, A. R. Ziganshina<sup>1</sup>, A. A. Stepanov<sup>1</sup>, I. G. Panova<sup>2</sup>, and A. A. Yaroslavov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Soil Science, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup> Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: iakim@soil.msu.ru

**Abstract**—Effect of polyelectrolyte-based soil conditioners on the qualitative and quantitative composition of soil organic matter (SOM) was studied for two soils: sandy Dystric Arenosol (Aric) with 1% of C and clay loam Abruptic Luvisol (Siltic, Cutanic) with 2% of C. The investigated polymer formulations included a synthetic polycation poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC); a humic-based polyanion (commercial humic product Lignohumate, LH) and the interpolyelectrolyte complex (IPEC), prepared from PDADMAC and LH. In laboratory experiments, soils were treated with polymers and the composition of SOM was analyzed and compared with control. The effect of polyelectrolytes on the molecular weight distribution and amphiphilic properties of SOM was evaluated using low-pressure size-exclusion chromatography and reversed-phase hydrophobic interaction chromatography. It is shown that the effect of polyelectrolytes was different depending both on the chemical nature and composition of polymers' functional groups, and from the soil properties. Polyanionic LH promoted mobilization of labile humic fractions, whereas polycationic PDADMAC was adsorbed in non-labile fractions. Positively charged IPEC occupied an intermediate position, increasing the yield of mobile fractions only in sandy soil. The weight-average molecular weight of SOM slightly decreased with the application of all the polymers. The impact of IPEC on distribution of hydrophobic and hydrophilic fractions depended on the native humus properties. In clay loam it increased the proportion of the hydrophilic fraction, whereas in sandy soil the proportion of hydrophobic fractions was higher. SOM of sandy and low-humified soil provided more distinct effects of polymer application. In contrast, in more humified and loamy soil polymers were immobilized by binding with soil organo-mineral matrix and their effect on SOM was weak.

**Keywords:** interpolyelectrolyte complex, poly(diallyldimethylammonium chloride), Lignohumate, molecular weight distribution, hydrophobic fractions, hydrophilic fractions