

УДК 631.41.577.1:541

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЧВ В ПРИСУТСТВИИ ИНТЕРПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА ХИТОЗАН–ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

© 2020 г. Л. К. Оразжанова^а, Ж. С. Касымова^{а, *}, Б. Х. Мусабаева^а, А. Н. Кливенко^а

^аГосударственный университет имени Шакарима города Семей, ул. Глинки, 20а, Семей, 071400 Казахстан

*e-mail: kasymova-z@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2020 г.

После доработки 17.04.2020 г.

Принята к публикации 27.07.2020 г.

Представлены результаты исследования нового структурообразователя почвы — интерполимерного комплекса из биополимера хитозана и синтетического полимера полиакриловой кислоты, который впервые использован для закрепления поверхностного слоя светло-каштановой почвы Восточно-Казахстанской области. Интерполимерный комплекс получен методом смешения эквимольных растворов полимеров. Физико-химическими методами установлен состав комплекса [хитозан] : [полиакриловая кислота] = 1 : 9. Механическая прочность пленки интерполимерного комплекса оказалась больше по сравнению с пленками отдельных полимеров. При внесении интерполимерного комплекса на поверхность почвы двухрастворным способом наблюдается значительное улучшение структуры и противодефляционной стойкости почвы. Образовавшиеся при этом почвенные структуры проявляют выраженную устойчивость к водной эрозии, которая составила около 99%. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения интерполимерных комплексов для оструктурирования и повышения противоэрозионных свойств деградированных почв.

Ключевые слова: эрозия почв, структура почвы, светло-каштановая почва (Kastanozems), интерполимерный комплекс, полиэлектролит

DOI: 10.31857/S0032180X20120096

ВВЕДЕНИЕ

Физическая деградация почвы и, как следствие, нарушение ее плодородия является одной из глобальных проблем современной экологии почв. В настоящее время главный и повсеместно действующий фактор почвенной деградации — ветровая и водная эрозии, в результате которых происходит разрушение и снос верхних, наиболее агрономически ценных агрегатов и плодородных горизонтов почвы, ухудшаются ее значимые физические, микробиологические и водные свойства, уменьшается биогенность [25].

Одним из показателей, характеризующих устойчивость почвы к водной и ветровой эрозиям, является ее структура. Именно оструктуренность делает почву эрозионно-стойкими. Наиболее эрозионно-опасными считаются легкие бесструктурные почвы, которые характеризуются низким содержанием гумуса, ила и коллоидов [10].

В настоящее время под воздействием хозяйственной, агротехнической деятельности происходит трансформация структуры почвы и ее водно-физических свойств, что приводит к активизации эрозионных и деструктивных процессов. Разрушение плодородных земель вследствие деструктуризации почвенного покрова имеет огром-

ное практическое влияние и в условиях Республики Казахстан. На сегодняшний день 60% сельскохозяйственного земельного фонда Казахстана подверглись деградации и практически утратили плодородие [1]. Площадь дефлированных земель составляет 11.3% от общей площади сельскохозяйственных угодий, а подверженных водной эрозии — 2.3% [18].

В условиях прогрессирующих почворазрушающих процессов и техногенной экологической нагрузки на почвенную среду стабилизация почвенной структуры, повышение ее противоэрозионной стойкости и продуктивности являются актуальной и важной задачей почвоведения.

В мировой практике для закрепления поверхности эрозионно-, дефляционно-опасных земель, а также снижения эрозионных процессов и смыва почв успешно используются интерполимерные комплексы (ИПК) [16]. Современные достижения в области полимерного структурирования дисперсных систем позволяют рекомендовать ИПК в качестве эффективных структурообразователей почв. Структурирующее действие ИПК обусловлено высоким сродством его структурных фрагментов к частицам почвы, что обеспечивает их оптимальную адсорбцию на поверхности ча-

стиц почвы и связывающий эффект с образованием более крупных ветро- и водоустойчивых агрегатов.

Технология применения ИПК предполагает использование двух методов нанесения полимерных связующих: дождевания — одномоментное нанесение на поверхность почвы водно-солевых растворов ИПК с последующим вымыванием соли водой [33] и двухрастворный — водные растворы противоположно заряженных полиэлектролитов последовательно наносятся на поверхность почвы [7]. Независимо от метода внесения, в результате обработки почвы раствором ИПК на поверхности почвенных частиц образуется воздухо- и влагопроницаемая полимерно-почвенная корка, устойчивая к воздействию атмосферных явлений, ветропереносу и размывающему действию воды. Обработка поверхности ИПК улучшает макро-структурное состояние почвы, ее водные и воздушные режимы, а также способствует росту и развитию растительности и микробиоты. Закрепление поверхности слабообструктурных почв с помощью ИПК позволяет вводить в сельскохозяйственный оборот низкопродуктивные почвы.

На сегодняшний день в области структурирования почв полимерными композитами применяют ИПК с участием природных полимеров. Высокая агрегирующая способность, долгосрочность действия, нетоксичность, биосовместимость и биодegradируемость — главные преимущества биополимерных комплексов, которые выдвигают их на первый план среди закрепителей — структурообразователей почв.

Из большого разнообразия природных полимеров, используемых для решения агроэкологических и мелиоративных задач, интерес представляет природный полиэлектролит катионного типа — хитозан (ХТЗ). В мировой практике ХТЗ и его комплексы успешно используются в качестве структурообразователей почв для закрепления поверхности эрозионно- и дефляционно-опасных земель [11, 23, 27]. Однако, как показал анализ литературных источников, сведения об ИПК ХТЗ с полиакриловой кислотой (ПАК) и его использовании в качестве структурообразователей почв весьма ограничены [26, 32].

В данной работе для улучшения структуры поверхностного слоя слабообструктурной почвы, повышения ее противозерозионной стойкости, а также улучшения агрофизических свойств использовали ХТЗ в комплексе с анионным синтетическим протондонорным полимером — ПАК.

Цель работы — исследование закономерностей образования ИПК ХТЗ : ПАК, изучение его структурирующих свойств и противозерозионного действия при внесении на поверхность светло-каштановой почвы Восточно-Казахстанской области.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Отбор проб и агрохимический анализ почвы. Объектом лабораторного исследования являлась солончаковатая светло-каштановая почва (Haplic Kastanozems (Loamic, Aric Endosalic)) сухостепной зоны Восточно-Казахстанской области. Климат области континентальный и засушливый. Среднегодовая температура 2.5–3°C, продолжительность теплого периода 200 дней, за год выпадает 250–300 мм осадков. На этих почвах при проведении мероприятий по накоплению и сохранению влаги и при внесении минеральных и органических удобрений возможно успешное выращивание широкого спектра культур, преимущественно зерновых (пшеница, кукуруза, ячмень).

Образец почвы отобрали из пахотного горизонта (Апах) на пахотном участке агрофирмы “Приречное”, расположенном на левом берегу р. Иртыш в 10 км от г. Семей (50°21' N, 80°25' E). Отбор точечных проб и пробоподготовку почвы проводили соответственно [15].

Анализ структуры почвы проводили методами сухого и мокрого просеивания [3].

Расчет коэффициента структурности ($K_{стр}$) [22] по данным сухого просеивания выполняли по формуле:

$$K_{стр} = \frac{\sum (10 - 0.25 \text{ мм})}{\sum (10 \text{ мм}, < 0.25 \text{ мм})}, \quad (1)$$

где в числителе — масса агрегатов 10–0.25 мм, г; в знаменателе — масса агрегатов > 10, < 0.25 мм, г.

Расчет комковатости почвы (K) — показателя потенциальной ветроустойчивости поверхностного слоя почвы — проводили по данным сухого просеивания по формуле:

$$K = \frac{\sum (> 1 \text{ мм})}{M}, \quad (2)$$

где в числителе — масса агрегатов > 1 мм, г; M — масса навески, взятой для анализа, г [20].

Критерий водоустойчивости агрегатов (АФИ, %) рассчитывали по формуле:

$$АФИ = \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \times 100, \quad (3)$$

где A_1 , A_2 — массы агрегатов 1–0.25 мм по результатам мокрого и сухого просеивания соответственно, г [2].

Определение агрохимических показателей почвы: гигроскопической влажности, влагоемкости, актуальной и обменной кислотности, водопроницаемости, содержания обменного фосфора и аммония, содержания гумуса — проводили в соответствии с [5].

Исследование ИПК ХТЗ : ПАК. Для синтеза ИПК использовали коммерчески доступные об-

разцы полимеров (Sigma-Aldrich, USA): ХТЗ высоковязкий из крабовых панцирей (Chitosan from crab shells highly viscous) и ПАК средневязкостный с молекулярной массой 3.0×10^6 (Poly(acrylic acid)).

Согласно литературным данным, биологическая и физико-химическая активность ХТЗ определяется высокой концентрацией положительных зарядов на макроцепи ХТЗ с максимальной степенью деацетилирования (СД) от 70 до 90%. При этом СД играет решающую роль в адгезии ХТЗ на любой отрицательно заряженной поверхности (мембрана клетки, почвенные частицы) [17]. В нашем исследовании при максимальной СД возможно прочное комплексообразование между ХТЗ и ПАК за счет электростатического взаимодействия свободных положительно заряженных аминогрупп ХТЗ с отрицательно заряженными карбоксильными группами ПАК. В связи с этим у ХТЗ определяли СД.

Определение СД проводили методом потенциометрического титрования с использованием рН-метра Hanna Instruments (HI 2215 pH/ORP Meter, Romania). ХТЗ, растворенный в 0.1 М соляной кислоте, титровали 0.1 М гидроксидом натрия с шагом 0.1 см^3 , измеряя рН раствора. По полученным данным построили график зависимости рН от объемов титранта гидроксида натрия, соответствующий точкам эквивалентности соляной кислоты и солянокислого ХТЗ. СД (%) вычисляли по формуле:

$$\text{СД} = \frac{203.2 \times 100}{\frac{42.0 + 1000 \times m_0}{(C_{\text{NaOH}} \times dV_{\text{NaOH}})}}, \quad (4)$$

где m_0 — масса навески ХТЗ, г; C_{NaOH} — точная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/мл; dV_{NaOH} — объем раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование аминогрупп, мл; 203.2, 42.0, 100, 1000 — пересчетные коэффициенты [13].

Синтез ИПК осуществляли методом смешения исходных макромолекулярных компонентов. Эквивалентные растворы исходных полимеров — кислоторастворимого ХТЗ (в 0.1 М растворе HCl) и ПАК смешивали в мольных соотношениях ХТЗ (HCl) : ПАК = 0 : 10, 1 : 9, 2 : 8, 3 : 7, 4 : 6, 5 : 5, 6 : 4, 7 : 3, 8 : 2, 9 : 1, 10 : 0 при комнатной температуре [11, 28].

Структуру и состав ИПК ХТЗ : ПАК изучали совокупностью физико-химических методов исследования [29]. Экспериментальные данные были представлены в виде графиков зависимости свойство—состав комплекса. Составы ИПК определяли по точкам перегиба или экстремумам на кривых.

Кондуктометрическое исследование ИПК ХТЗ : ПАК осуществляли путем измерения электропроводности растворов ИПК с помощью кондук-

тометра S230 Seven Compact Mettler Toledo (Switzerland).

Заряд частиц ИПК определяли методом динамического лазерного светорассеяния (ДЛС) с помощью прибора Zetasizer Nano ZS 90 (Malvern, UK). Из серии растворов ИПК отбирали по 0.5 мл, переносили в кювету и измеряли ζ -потенциал.

Турбидиметрическое исследование состава ИПК осуществляли с помощью спектрофотометра UF Specord 210 PLUS (Germany). Растворы ИПК переносили в кюветы и измеряли оптическое светопропускание при длине волны 440 нм.

ИК-спектры полимеров и ИПК регистрировали на приборе ИК-Фурье спектрометр Cary 660 Agilent (USA), снабженном ATR-приставкой в области от 400 до 4000 см^{-1} .

Исследования реологических свойств растворов ИПК проводили на ротационном вискозиметре RheolabQC, AntonPaar (Austria). Растворы ИПК с концентрацией полимеров 0.01 М переносили в стакан реовискозиметра и проводили измерение динамической вязкости при скорости сдвига от 1 до 100 с^{-1} и 600 измерительных точках.

Полимерные пленки получали на полимерной подложке из растворов исходных полимеров и ИПК путем испарения растворителя при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Изучение механических характеристик пленок проводили при комнатной температуре на приборе TAxT plus Texture analyzer (Stable Micro Systems, UK) в режиме сжатия с использованием P/5S со скоростью 0.1 мм/с.

Исследование противоэрозионной устойчивости почвы, обработанной ИПК

Обработку поверхностного слоя почвы ИПК осуществляли двухрастворным способом путем последовательного нанесения разбавленных растворов полимеров по поверхности почвы при помощи пульверизатора. На поверхность почвы путем разбрызгивания наносили 0.01 М раствор ХТЗ (в 0.1 М HCl), после впитывания первого полимера на обрабатываемую почвенную поверхность равномерно разбрызгивали 0.01 М раствор ПАК. Растворы полимеров вносили в мольном соотношении [ХТЗ] : [ПАК] = 1 : 9 [8]. Для получения структуратов в чашку Петри насыпали фракцию почвы 0.25–0.5 мм слоем 1.5 см. Обработку почвы полимерами и ИПК проводили в следующих вариантах по три повторности:

1. Контроль (почва, обработанная дистиллированной водой).
2. Почва, обработанная кислоторастворимым ХТЗ (0.02% от массы воздушно-сухой почвы).

3. Почва, обработанная водорастворимым ПАК (0.01% от массы воздушно-сухой почвы).

4. Почва, обработанная ИПК (0.01% от массы воздушно-сухой почвы с мольным соотношением [ХТЗ] : [ПАК] = 1 : 9).

Полученные структураты высушивали при комнатной температуре в течение 3 сут, затем проводили испытания механической прочности с помощью прибора TAxT texture analyzer (StableMicroSystems, UK) в режиме сжатия со скоростью 0.01 мм/с с использованием насадки P5/S.

Определение устойчивости к смыву водой почвенных структуратов, образовавшихся в результате обработки почвы ИПК ХТЗ : ПАК, проводили по методике, описанной в работе Пановой с соавт. [30]. В данной работе авторы для исследования устойчивости верхнего слоя дерново-подзолистой почвы к водной эрозии наполнили чашки Петри 60 г почвы, просеянной через сито 1.5 мм и обработали по вариантам: 1) контроль; 2) 1% ИПК; 3) 1% гуминовой кислотой; 4) 1% полидиаллилдиметиламмоний хлоридом. Чашки Петри с пятидневными высохшими почвенно-полимерными пленками наклоняли на 15° и опрыскивали 175 мл воды. Смывные воды собирали в стеклянные сосуды и сравнивали мутность по вариантам. Одновременно остатки почвы в чашках Петри сушили и взвешивали для нахождения потерь от смыва водой. В нашем эксперименте чашки Петри наполняли навеской светло-каштановой почвы 50 г, пропущенной через сито с отверстиями $d = 0.25$ мм, толщина почвенного слоя составила 0.5 см. Обработку почвы полимерами ХТЗ, ПАК и ИПК [ХТЗ] : [ПАК] проводили по выше указанным вариантам. Почву с полимерами и ИПК в чашках Петри оставляли высыхать в течение 5 дней. Далее проводили аналогичное испытание почвенных образцов на устойчивость к смыву водой.

Расчет устойчивости (R, %) почвы к смыву проводили по формуле:

$$R = \frac{m}{M} \times 100, \quad (5)$$

где m — масса оставшейся почвы после испытания, г; M — масса взятой навески почвы, г.

Способность почвенных структуратов к самоагрегированию изучали до и после обработки почвы полимерами и ИПК [19]. Образец почвы пропускали через сито с диаметром отверстий 0.25 мм, 3—1 мм. Почвенные агрегаты 3—1 мм размельчали в ступке и пропускали через сито 0.25 мм (частицы агрегатов). В чашки Петри переносили по 20 г почвы и добавляли в каждую по 20 мл воды (контрольный вариант), ХТЗ, ПАК и ИПК. Высушивали на воздухе при комнатной температуре 20°C в течение двух дней. Таким же образом обрабатывали и высушивали почву, пропущенную вначале через сито 0.25 мм (свободные частицы).

Для разделения самособравшихся агрегатов и неплотно сцепленных почвенных частиц, почвенные навески из чашки Петри переносили в центрифужные пробирки, затем встряхивали на ротаторе LOIP LS-110 (Russia) в течение 90 мин при 25 об./мин, после чего почву переносили на сито 0.25 мм, просеивали и взвешивали оставшуюся на сите почву. Данное значение использовали для расчета их содержания в общей навеске.

Полученные самособравшиеся агрегаты переносили на предварительно увлажненное сито 0.25 мм и ждали, когда вода, удерживаемая между ячейками сита, увлажнит навеску агрегатов, затем сито с агрегатами погружали в воду на 10 мин. Далее агрегаты просеивали в воде, двигая сито вверх—вниз и влево—вправо по 10 раз. На сите оставались водоустойчивые агрегаты, способные к самосборке после механического разрушения. Полученные водоустойчивые агрегаты высушивали при температуре 105°C и взвешивали. Суспензию с прошедшими через сито частицами <0.25 мм высушивали и взвешивали.

Количество способных к самосборке агрегатов (η_c , %) рассчитывали согласно формуле:

$$\eta_c = \frac{m}{M} \times 100, \quad (6)$$

где m — масса самособравшихся агрегатов почвы, г; M — масса взятой навески почвы, г.

Количество водоустойчивых агрегатов, способных к самосборке (η_b , %) рассчитывали по формуле:

$$\eta_b = \frac{m}{M} \times 100, \quad (7)$$

где m — масса водоустойчивых самособравшихся агрегатов почвы, г; M — масса взятой навески почвы, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В нашем исследовании ИПК ХТЗ : ПАК впервые использован в качестве почвенного структурообразователя. В связи с этим на первом этапе необходимо было осуществить процесс получения ИПК ХТЗ : ПАК, изучить его структуру и определить состав.

Для характеристики количества реакционно-способных положительно заряженных аминогрупп в ХТЗ определили СД, ее среднее значение из трех параллельных измерений составило 71%:

$$СД = \frac{203.2 \times 100}{\frac{42.0 + 1000 \times 0.2}{(0.1 \times 8.5)}} = 71\%.$$

Из полученных результатов следует, что ХТЗ представляет собой катионный полиэлектролит. Катионная природа ХТЗ обуславливает способ-

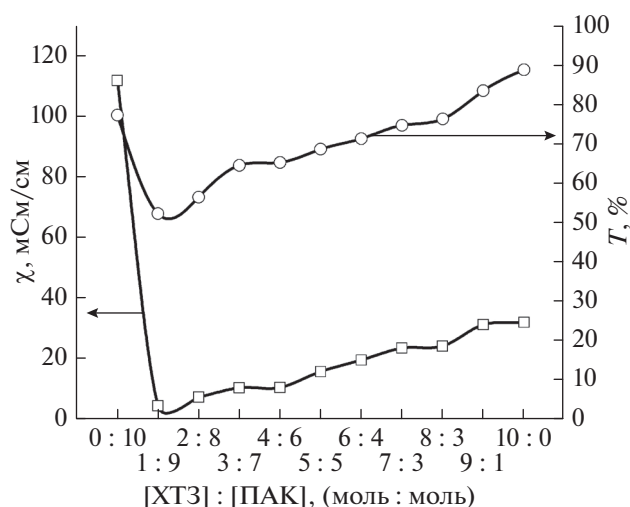


Рис. 1. Кривые кондуктометрического и турбидиметрического исследований комплексообразования в системе ХТЗ : ПАК.

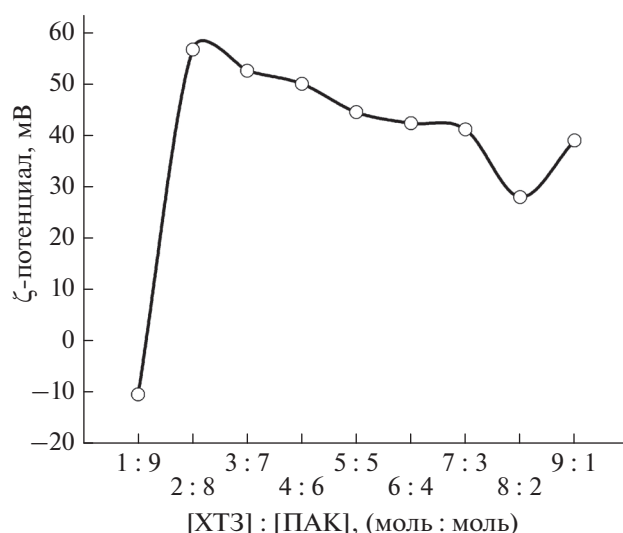


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала частиц ИПК от мольного соотношения в системе ХТЗ : ПАК.

ность полимера к взаимодействию с анионными полиэлектролитами, в том числе и с ПАК, с образованием ИПК.

Результаты физико-химических исследований структуры и состава ИПК ХТЗ : ПАК представлены на рис. 1–4.

Как видно из рис. 1, добавление раствора ПАК к раствору солянокислого ХТЗ сопровождается резким снижением электропроводности и оптического светопропускания растворов. На кривых наблюдается отклонение от аддитивности, что свидетельствует об образовании полимерного комплекса ХТЗ : ПАК. Положение экстремума на кривых соответствует нестехиометрическому

комплексу с составом $n = \text{ХТЗ} : \text{ПАК} = 1 : 9$. Обогащение ИПК ПАК может быть связано с подавлением диссоциации карбоксильных групп в сильноокислой среде (ниже собственной pH), создаваемой солянокислым раствором ХТЗ. Как известно, в кислой среде ПАК принимает свернутую конформацию и обладает склонностью к ассоциации [6, 14] вследствие возникновения межцепных водородных связей между карбоксильными группами ПАК в ИПК.

Данные кондуктометрии и турбидиметрии подтверждаются результатами ДЛС, гравиметрии, ИК-спектроскопии и реовискозиметрии.

На рис. 2 представлена зависимость ζ -потенциала от мольного соотношения полимерных составляющих. Видно, что при соотношении ХТЗ : ПАК = 1 : 9 ζ -потенциал достигает нулевого значения, что указывает на нейтрализацию положительного заряда ХТЗ отрицательным зарядом карбоксильной группы ПАК, и является свидетельством электростатического взаимодействия между молекулами поликатиона и полианиона, а также подтверждает кооперативный характер комплексообразования.

В ИК-спектре ХТЗ (рис. 3, кривая 1) имеются полосы поглощения, характерные для всех полисахаридов: 3000–3600 (колебания ОН-групп), 2900–2950 (колебания СН₂-групп), 1651 см⁻¹ (колебания NH₂-групп). В ИК-спектре ПАК (рис. 3, кривая 2) наблюдаются полосы поглощения в области 2880–2900 см⁻¹ (колебания СН-групп), а также в области 1610 и 1750 см⁻¹ обусловленные наличием СОСО-групп. В ИК-спектрах ИПК (рис. 3, кривая 3) наблюдается смещение колебаний карбоксильных групп в более низкочастотную область ($\nu_{\text{C=O}}^{\text{sym}}$ 1590 см⁻¹, $\nu_{\text{C=O}}^{\text{asym}}$ 1738 см⁻¹) и исчезновение колебаний аминогруппы (1651 см⁻¹), что указывает на электростатическое взаимодействие NH₂-групп ХТЗ и СООН-групп ПАК.

На рис. 4 представлены кривые напряжения сдвига от соотношения ХТЗ : ПАК. Видно, что наибольшая величина напряжения сдвига наблюдается в растворе ИПК при мольном соотношении ХТЗ : ПАК = 1 : 9, что объясняется высокой степенью ассоциации и интенсивностью межмолекулярных взаимодействий полимерных компонентов [9], которые приводят к росту прочности ассоциатов ИПК.

Совокупность результатов исследования позволяет сделать вывод о том, что электростатическое взаимодействие функциональных групп ХТЗ и ПАК приводит к образованию нестехиометрического полиэлектролитного комплекса ХТЗ : ПАК, стабилизированного преимущественно системой ион-ионных связей.

С целью дальнейшего применения ИПК ХТЗ : ПАК в качестве структурообразователей почв

изучены механические свойства полимерных пленок ХТЗ, ПАК и ИПК ХТЗ : ПАК. Значение модуля упругости полимерной пленки на основе ИПК ХТЗ : ПАК (6.21 ± 0.02) больше в ~ 1.5 раза по сравнению с пленкой ПАК (4.07 ± 0.03) и в 3 раза — с пленкой ХТЗ (2.09 ± 0.04 Па), что демонстрирует повышенные механические свойства ИПК.

Следующим этапом исследования было изучение структурирующих свойств и противозерозионного действия ИПК ХТЗ : ПАК в отношении поверхностного слоя солончаковой светло-каштановой почвы Восточно-Казахстанской области. Солончаковая светло-каштановая почва пахотного горизонта характеризуется следующими агрохимическими показателями: легкий суглинистый гранулометрический состав (содержание физической глины 20%), оптимальная влагоемкость ($34.5 \pm 0.5\%$) и удовлетворительная водоустойчивость почвенных агрегатов (40%), очень низкое содержание гумуса ($0.75 \pm 0.03\%$), слабощелочная реакция почвенного раствора (рН 7.8), очень низкое содержание подвижного азота (10.2 ± 0.5 мг/кг), низкое содержание обменного фосфора (80.9 ± 0.8 мг/кг). Окраска верхнего горизонта почвы светло-бурая. Мощность гумусового горизонта 8–12 см.

Исследовано структурное состояние почвы до и после обработки ИПК ХТЗ : ПАК, результаты которого представлены в табл. 1.

Оценка гранулометрического состава пахотного горизонта исходной почвы проводилась в соответствии с агрономической классификацией Качинского [22]. Доля физической глины в исследуемой почве составляет 20%. Отсюда следует, что светло-каштановая почва Восточно-Казахстанской области относится к легкосуглинистой (почве степного почвообразования). Согласно [4], легкосуглинистые почвы характеризуются слабовыраженной структурностью.

На основании результатов сухого просеивания значение $K_{стр}$ составило 1.5. Согласно существующим критериям, структура почвы оценивается как хорошая [22]. В то же время расчет комковатости исследуемой почвы показал неустойчи-

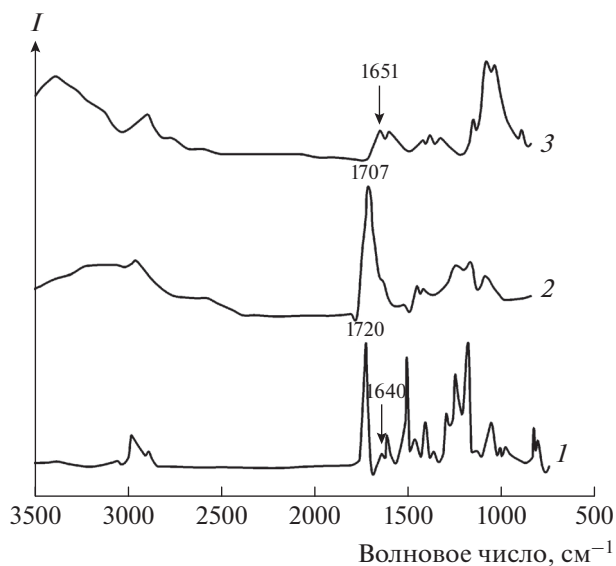


Рис. 3. ИК-спектры ПАК (1), ИПК ХТЗ : ПАК (2) и ХТЗ (3).

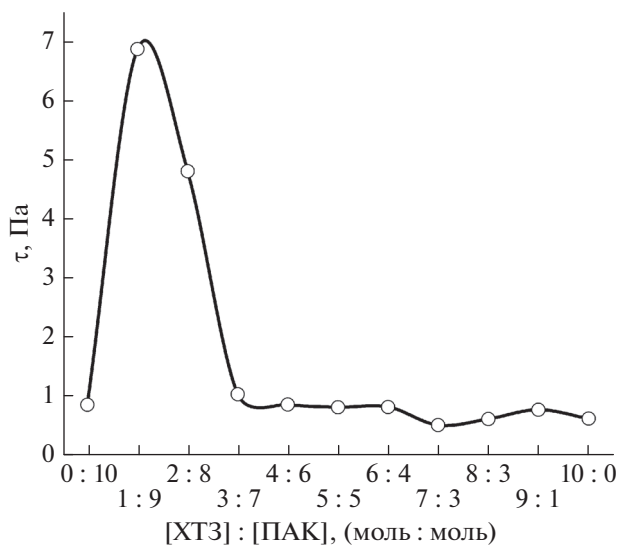


Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига (τ , Па) от отношения ХТЗ : ПАК.

Таблица 1. Структурное состояние светло-каштановой почвы Восточно-Казахстанской области до и после обработки ИПК ХТЗ : ПАК

Вариант	Содержание агрегатов, %					$K_{стр}$	K , %	АФИ, %
	воздушно-сухих			водоустойчивых				
	>10 мм	10—0.25 мм	<0.25 мм	>1 мм	>0.25 мм			
Контроль	4.0 ± 0.2	60.3 ± 2.0	35.7 ± 1.5	25.3 ± 1.3	40.0 ± 1.5	1.5	29	73.6
ИПК	6.7 ± 0.4	89.0 ± 1.5	4.3 ± 0.2	78.7 ± 2.0	90.7 ± 2.5	8.1	77	91.2

Примечание. Коэффициент вариации при определении содержания агрегатов не превышал 10%.

вость агрегатов >1 мм в слое 0–5 см почвы к воздействию ветра. Значение K составило 29% [20].

Оценку водоустойчивости почвенных агрегатов производили по критерию АФИ и по результатам мокрого просеивания. Критерий АФИ контрольного образца почвы составил 73.6%, суммарное количество агрегатов >0.25 мм – 40%. Согласно полученным результатам, водоустойчивость агрегатов является удовлетворительной.

Таким образом, результаты определения структурного состояния пахотного слоя светло-каштановой почвы Восточно-Казахстанской области демонстрируют ее слабую оструктуренность и подверженность к деградациям.

Внесение на поверхность почвы раствора ИПК ХТЗ : ПАК привело к выраженному агрегированию почвенных частиц с последующим перераспределением фракций по размерам в сторону увеличения содержания агрономически ценных агрегатов размером >1 мм (табл. 1). Так, содержание воздушно-сухой фракции <0.25 мм уменьшилось в 8 раз (с 35.7 до 4.3%), а содержание макро- (>10 мм) и мезоагрегатов (0.25–10 мм) увеличилось в ~ 1.5 раза (с 4.0 до 6.7% для макроагрегатов и с 60.3 до 89.0% для мезоагрегатов). $K_{стр}$ почвы, обработанной ИПК, возрос в 5 раз. Значение K увеличилось более чем в 2.5 раза. Наблюдалось и увеличение водоустойчивых агрегатов. Так, количество водоустойчивых агрегатов >0.25 мм увеличилось в 2 раза, критерий АФИ возрос на 17.6%.

Полимерная стабилизация почв под действием ИПК может быть следствием одновременно протекающих процессов: коагуляции, адсорбции, действия вторичных валентностей [21]. Основной вклад из этих процессов вносит адсорбция ИПК на поверхности дисперсных частиц. Процесс адсорбции может происходить за счет образования водородных и ионных связей между свободными функциональными группами ИПК и активными участками поверхности почвенных частиц. При этом макромолекулы ИПК способны изменять свое конформационное состояние, приводящее к перераспределению гидрофильных и гидрофобных участков при внесении ИПК на поверхность почвы. В результате конформационных превращений гидрофильные положительно заряженные сегменты ИПК притягиваются к отрицательно заряженным участкам поверхности частиц дисперсной фазы (например, включения кремнезема, на поверхности частиц которого находятся ОН-группы), напротив, отрицательно заряженные сегменты притягиваются к положительно заряженным участкам поверхности дисперсных частиц, а гидрофобные сегменты ИПК прилипают к гидрофобным поверхностям. Таким образом, осуществляется самонастройка ИПК, в результате которой достигается оптимальное вза-

имодействие ИПК с дисперсными коллоидными системами [7, 24].

Обработка поверхности почвы ИПК привела к следующим изменениям агрохимических показателей: увеличению содержания подвижного азота (на 3.0) и обменного фосфора (на 0.3), росту влагоемкости (на 1.2) и водоустойчивости (на 50.7%). Увеличение содержания макроэлементов может быть связано для аммонийного азота с наличием аминогрупп в макромолекулах ХТЗ – резерва азотного питания, для обменного фосфора – с образованием нерастворимого ортофосфата кальция в щелочной среде (рН 7.8), а также насыщением и удерживанием азота и фосфора водоустойчивыми агрегатами в результате склеивания почвенных частиц полимерным комплексом. Улучшение водных свойств почвы может быть связано с выраженной влагоудерживающей способностью ИПК на основе ХТЗ. Как известно, ХТЗ обладает свойством образовывать пленку, которая препятствует испарению влаги из порового пространства почвы [23].

Таким образом, внесение в почву ИПК улучшает водно-физические свойства почвы, увеличивает содержание азота и фосфора, что положительно влияет на рост и развитие сельскохозяйственных культур.

Исследована устойчивость к смыву почвенных структуратов, образованных в результате обработки почвы индивидуальными полимерами – ХТЗ, ПАК и ИПК ХТЗ : ПАК. Максимальный смыв почвенных частиц водой, как и мутность смывных вод, наблюдаются в чашке с контролем. Потери почвы в случае смыва водой необработанной почвы составили 9.6 ± 1.0 г (19.1%). В чашке с почвой, обработанной водным раствором ПАК, потери почвы – 1.4 ± 0.3 г (2.9%). Смыв водой почвы, обработанной раствором ПАК, может быть вызван одинаковым зарядом макромолекул ПАК и частиц почвы, что приводит к дезагрегации почвенных частиц и их неустойчивости к действию воды [31]. В образце почвы, обработанной ХТЗ, смываемость почвы и мутность смывных вод меньшая в сравнении с контролем. Потери почвы составляют 0.6 ± 0.1 г (1.3%). Повышение эрозионной устойчивости почвы, обработанной ХТЗ, можно объяснить образованием ионной связи между положительно заряженными участками биополимера и отрицательно заряженными частицами почвы, что приводит к агрегации почвенных частиц и повышает их устойчивость к действию воды. Образец почвы, обработанной ИПК ХТЗ : ПАК, сохраняет свою поверхностную целостность по отношению к размывающему действию воды, дефектов в поверхностном слое почвы и потери почвы практически не наблюдаются. Потери почвы, обработанной ИПК ХТЗ : ПАК, составили 0.5 ± 0.1 г (1.1%), а доля устойчивости

Таблица 2. Способность свободных частиц и частиц агрегатов светло-каштановой почвы к самосборке

Вариант обработки почвы	Доза, % от массы воздушно-сухой почвы	Самособравшиеся агрегаты, %	
		из свободных частиц <0.25 мм	из частиц агрегатов 3–1 мм
Контроль	0	18.2 ± 0.6 (6)	31.5 ± 2.0 (10)
ПАК	0.01	20.9 ± 0.6 (5)	66.8 ± 3.5 (9)
ХТЗ	0.02	62.6 ± 1.0 (3)	67.1 ± 4.0 (10)
ИПК	0.01	73.1 ± 1.8 (4)	67.2 ± 3.7 (10)
НСР _{0.05}		1.5	2.5

Примечание. В скобках представлен коэффициент вариации, %.

почвы к действию водной эрозии – 99%. Таким образом, обработка почвы растворами индивидуальных полимеров и ИПК ХТЗ : ПАК способствует закреплению поверхности почвы, предотвращая смыв плодородного слоя и нарушение почвенной структуры. По противозерозионной эффективности полимерные структурообразователи располагаются в ряду: ИПК ХТЗ : ПАК > ХТЗ > ПАК.

Изучено влияние ИПК на способность почвенных агрегатов самоагрегироваться. Способность к самосборке является одним из важных показателей, характеризующих структуру почвы. Самособирающиеся агрегаты сохраняют органическое вещество и улучшают структуру почвы. Следствием снижения способности почвенных частиц к самосборке является ухудшение физико-химических свойств почвы и подавление микробиологических процессов [12].

В табл. 2 приведены результаты самосборки агрегатов почвы естественного сложения <0.25 мм (свободных частиц – СЧ) и из предварительно разрушенных структурных отдельностей 3–1 мм (частиц агрегатов – ЧА), обработанных полимерами и ИПК, после увлажнения–высушивания.

Согласно табл. 2, в необработанной почве частицы агрегатов, полученные с помощью механического разрушения агрегатов 3–1 мм, обладают хорошо выраженной способностью самоагрегироваться. Так, количество самособравшихся агрегатов из СЧ составляет 18.2, в то время как из ЧА – 31.5%. Внесение в почву полимеров и ИПК усиливает способность к самосборке и СЧ, и ЧА. Обработка СЧ раствором ПАК увеличила самосборку на 2.7, ХТЗ – 44.4, ИПК ХТЗ : ПАК – 54.9 по сравнению с контролем (18.2%). Повышение самосборки ЧА в сравнении с контролем (31.5) составило 35.3 (обработка раствором ПАК), 35.6 (обработка раствором ХТЗ) и 35.7% (обработка ИПК ХТЗ : ПАК). Важно отметить, что внесение на поверхность почвы растворов полимеров и ИПК значительно повышает способность бесструктурных частиц самопроизвольно собираться в агрегаты до размеров >0.25 мм. Тем самым улуч-

шается структура почвы и усиливается ее способность противостоять действиям эрозионных процессов.

Внесение на поверхность почвы полимеров также увеличивает водоустойчивость самособравшихся агрегатов. Обработка СЧ раствором ХТЗ увеличила водоустойчивость на 18, ПАК и ИПК – на 20 в сравнении с контролем (5%). Повышение водоустойчивости для ЧА составляет 30 (обработка раствором ПАК), 36 (раствором ХТЗ) и 37 (ИПК) по сравнению с контролем (25%).

Следовательно, использование ХТЗ, ПАК и ИПК ХТЗ : ПАК усиливает самоагрегирование почвенных агрегатов и увеличивает их водоустойчивость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследования демонстрирует возможность использования ИПК ХТЗ : ПАК для агрегирования бесструктурных пахотных светло-каштановых почв, предрасположенных к действию ветровой и водной эрозии. Полимерное структурирование почв с помощью ИПК позволяет существенно улучшить почвенную структуру, придать почве противозерозионную стойкость, улучшить агрохимические показатели почвы, и, как следствие, повысить ее плодородие. Результаты применения ИПК в качестве структурообразователей почв представляют интерес для дальнейшего изучения их эффективности на различных сельскохозяйственных почвах и создания благоприятных условий роста, развития и повышения урожайности растительной продукции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гранта AP05134681 Министерства образования и науки Республики Казахстан.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байшанова А.Е., Кедельбаев Б.Ш. Проблемы деградации почв. Анализ современного состояния плодородия орошаемых почв Республики Казахстан // Научное обозрение. Биологические науки. 2016. № 2. С. 5–13.
2. Бойцова Л.В. Структурный состав дерново-подзолистых почв различного землепользования // Агрофизика. 2017. № 1. С. 10–19.
3. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.
4. Воеводина Л.А. Структура почвы и факторы, изменяющие ее при орошении // Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации. 2016. № 1(21). С. 134–154.
5. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 272 с.
6. Изумрудов В.А., Касаикин В.А., Ермакова Л.Н., Зезин А.Б. Исследование водорастворимых полиэлектролитных комплексов неэквивалентного состава // Высокомолекулярные соединения. А. 1978. Т. 20(2). С. 400–406.
7. Изумрудов В.А., Мусабаева Б.Х., Касымова Ж.С., Кливленко А.Н., Оразжанова Л.К. Интерполиэлектронитные комплексы: достижения и перспективы // Успехи химии. 2019. Т. 88(10). С. 1046–1062.
8. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касаикин В.А., Ярославов А.А., Топчиев Д.А. Полиэлектролиты в решении экологических проблем // Успехи химии. 1991. Т. 60(3). С. 595–601.
9. Кабанов В.А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. 2005. Т. 74(1). С. 5–23.
10. Карпачевский Л.О. Структура почв и современные подходы к ее изучению // Почвоведение. 2009. № 12. С. 1525–1527.
11. Касымова Ж.С., Оразжанова Л.К., Кливленко А.Н., Мусабаева Б.Х., Асержанов Д.К. Получение и свойства интерполимерных комплексов, способных к структурообразованию почв // Журн. прикладной химии. 2019. Т. 92(2). С. 208–217.
12. Куришбаев А.К., Звягин Г.А. Способность почвенных частиц к самосборке при различных системах обработки почв в Северном Казахстане // Международный научно-исследовательский журнал. 2017. № 2(56). С. 76–80.
<https://doi.org/10.23670/IRJ.2017.56.001>
13. Кучина Ю.А., Долгопятова Н.В., Новиков В.Ю., Сагайдачный В.А., Морозов Н.Н. Инструментальные методы определения степени деацетилирования хитина // Вестник МГТУ. 2012. Т. 15(1). С. 107–113.
14. Литманович Е.А., Захарченко С.О., Стойчев Г.В., Зезин А.Б. Фазовое разделение в системе полиакриловая кислота – поликатион в кислых средах // Высокомолекулярные соединения. 2009. Т. 51(6). С. 940–945.
15. Минеев В.Г. Практикум по агрохимии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 689 с.
16. Мусабаева Б.Х., Кливленко А.Н., Касымова Ж.С., Оразжанова Л.К. Применение интерполимерных комплексов в экологических целях // Химический журн. Казахстана. 2018. № 4. С. 187–204.
17. Попова Э.В., Домнина Н.С., Коваленко Н.М., Борисова Е.А., Колесников Л.Е., Тюттерев С.Л. Биологическая активность хитозана с разной молекулярной массой // Вестник защиты растений. 2017. № 3(93). С. 28–33.
18. Сводный аналитический отчет о состоянии и использовании земель Республики Казахстан за 2017 год. Астана: Комитет по управлению земельными ресурсами, 2018. 273 с.
19. Холодов В.А. Способность почвенных частиц самопроизвольно образовывать макроагрегаты после цикла увлажнения и высушивания // Почвоведение. 2013. № 6. С. 698–706.
20. Чурсин А.И., Незванова К.В. Методы борьбы с деградацией почв в РФ // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 6(1). С. 88–91.
21. Шарипова А.Ш., Артикова Г.Н., Сейтназарова О.М., Ажиянйазова Ш.С. О природе закрепления макромолекул полиэлектролита на почвенных частицах // Наука, техника и образование. 2016. № 6(24). С. 19–21.
22. Шеин Е.В. Физика почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 432 с.
23. Aguilar R., Nakamatsu J., Ramírez E., Elgegren M., Ayarza J., Kim S., Pando M.A., Ortega-San-Martin L. The potential use of chitosan as a biopolymer additive for enhanced mechanical properties and water resistance of earthen construction // Construction and Building Materials. 2016. V. 114. P. 625–637.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.218>
24. Aidarova S., Bekturganova N., Kerimkulova M., Musabekov K., Sharipova A. Structure formation of the surface layer of soil as a way to prevent a wind and water erosion // Euras. Chem.-Technol. J. 2012. V. 14. P. 321–325.
<https://doi.org/10.18321/ectj129>
25. Alsanad A. Novel Biopolymer Treatment for Wind Induced Soil Erosion. Arizona: State University, 2011. 233 p.
26. Gümüşoğlu T., Ari G.A., Deligöz H. Investigation of salt addition and acid treatment effects on the transport properties of ionically cross-linked polyelectrolyte complex membranes based on chitosan and polyacrylic acid // J. Membrane Sci. 2011. V. 376 (1–2). P. 25–34.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.040>
27. Hataf N., Ghadir P., Ranjbar N. Investigation of soil stabilization using chitosan biopolymer // J. Cleaner Production. 2018. V. 170. P. 1493–1500.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.256>
28. Kassymova Zh.S., Orazzhanova L.K., Bayakhmetova B.B., Gaisina B.S., Kassenova N.B., Yelemessova G.T. Preparation of interpolymer complexes of chitosan and sodium alginate // Bulletin University Karaganda-Chemistry. 2019. V. 93(1). P. 17–24.
<https://doi.org/10.31489/2019Ch1/17-24>
29. Mukhamedov G.I., Xafizov M.M., Inagamov S.Ya. Interpolymer complexes. Structure, properties, application. LAP Lambert Academic Publishing, 2018. 200 p.

30. *Panova I., Drobyazko A., Spiridonov V.* Humics-based interpolyelectrolyte complexes for antierosion protection of soil: Model investigation // *Land Degradation Development*. 2019. V. 30. № 3. P. 337–347. <https://doi.org/10.1002/ldr.3228>
31. *Panova I.G., Sybachina A.V., Spiridonova V.V.* Non-stoichiometric interpolyelectrolyte complexes: Promising candidates for protection of soils // *Geoderma*. 2017. V. 307. P. 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.08.001>
32. *Zakharova L.Ya., Vasilieva E.A., Gaynanova G.A., Mirgorodskaya A.B., Ibragimova A.R., Salnikov V.V., Uchegbu I.F., Kononov A.I., Zuev Yu.F.* The polyacrylic acid/modified chitosan capsules with tunable release of small hydrophobic probe and drug // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015. V. 471. P. 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.02.016>
33. *Zezin 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 // *Adv. Coll. Interf. Sci*. 2015. V. 226. P. 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.06.006>

Soil Structuring in the Presence of the Chitosan–Polyacrylic Acid Interpolymer Complex

L. K. Orazzhanova¹, Zh. S. Kassymova^{1,*}, B. Kh. Mussabayeva¹, and A. N. Klivenko¹

¹*Shakarim State University of Semey, Semey, 071400 Kazakhstan*

**e-mail: kassymova-z@mail.ru*

This article presents the results of the study of a new soil structuring agent an interpolymer complex of chitosan biopolymer and a synthetic polymer of polyacrylic acid which was first used for fixing the surface layer of light chestnut soil in the East Kazakhstan region. The interpolymer complex was obtained by mixing equimolar polymer solutions. The composition of the [chitosan] : [polyacrylic acid] complex was determined by the physical and chemical methods and was equal to [1] : [9]. The mechanical strength of the interpolymer complex film was higher in comparison with the films of individual polymers. When applying the interpolymer complex to the soil surface using a two-solution method, a significant improvement in the structure and anti-deflation resistance of the soil was observed. The resulting soil structures showed significant resistance to water erosion, which was about 99%. The obtained results indicate the possibility of using interpolymer complexes for structuring and improving the anti-erosion properties of degraded soils.

Keywords: soil erosion, soil structure, light chestnut soil (Kastanozems), interpolymer complex, polyelectrolyte