

Направленный синтез силсесквиоксан-гуминовых систем с заданными мелиоративными свойствами

*Перминова И.В., Воликов А.Б., Куликова Н.А., Жеребкер А.Я.,
Пономаренко С.А., Холодов В.А.*

МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1-3, г. Москва, 119991;
эл. почта: iperm@med.chem.msu.ru

Научная новизна задачи, поставленной в проекте, – воспроизведение природных механизмов поддержания плодородия почв и минерального питания растений в «зеленых» технологических решениях, направленных на конструирование гуминовых мелиорантов и удобрений с оптимизированным высвобождением микроэлементов. В качестве природных механизмов улучшения гумусного состояния почв рассматривается стабилизация пула органического углерода за счет замедления его разложения в результате «экранирования» гидрофобными доменами зрелых биоинертных гуминовых веществ (ГВ). Для воспроизведения данного механизма в виде технологического решения предлагается создать мелиоранты на основе наиболее биоинертных – угольных ГВ, способные эффективно закрепляться в минеральном и органо-минеральном слое, создавая обширные гидрофобные домены.

На данной стадии проекта для получения таких мелиорантов выполнены исследования по специфике молекулярной организации и гидрофобным свойствам ГВ угля. Изучение молекулярного состава ГВ, выделенных из различных типов угля [1], показано преобладание ароматических компонентов в составе выветрелых окисленных углей (леонардитов) по сравнению с бурыми углями (лигнитами), обогащенными алифатическими компонентами. Сравнительная оценка гидрофобности ГВ угля и природных вод на примере взаимодействия с пиреном [2] показала высокое сродство угля к связыванию гидрофобных соединений. Особо следует отметить эксперименты с мечеными тритием препаратами гуминовых кислот угля, выделенных из леонардита, которые показали способность этого типа ГВ проникать в ткани растений и, в частности, накапливаться во внутренней части корня – эндодермисе [3]. Введение тритиевой мугольных ГК и ее детекция с помощью микроавтордиографии позволили впервые получить прямые экспериментальные подтверждения поступления гуминовых веществ в растения и установить картину их распределения в тканях на примере растений пшеницы.

Указанные исследования стали обоснованием для выбора гуминовых кислот высокоокисленного лигнита (леонардита) в качестве гуминовой основы для разработки биоинертных почвенных мелиорантов. При этом для контролируемой иммобилизации в почвенном слое гуминовым кислотам леонардита необходимо было придать способность прочно связываться с почвенными минералами и делать это в заданный момент времени. Для решения указанной задачи была использована модификация гуминовых веществ аминоалкоксиорганосиланами в водной среде, без применения органических растворителей, в полном соответствии с принципами «зеленой» химии [4]. Аминоалкоксиорганосиланы обладают уникальным свойством – замедленным гидролизом в водной среде, что сделало их органосиланами выбора для модификации ГВ. Было показано, что ГВ катализирует гидролиз и полимеризацию аминоорганосиланов с формированием силсесквиоксан-гуминовой супрамолекулярной системы (Рис. 1А). Указанная система обладает способностью образовывать сетки с различной плотностью сшивок и фрактальной размерностью, которые определяются начальными условиями – рН среды и концентрациями реагентов, а так же временем протекания реакции. Проведенные эксперименты позволили установить оптимальные условия иммобилизации силоксан-гуминовой системы на самом сложном объекте - на песке, а так же продемонстрировать способность иммобилизованного мелиоранта к сорбции гидрофобных органических соединений (на примере диазокрасителя) (Рис. 1В,С). Это подтверждает перспективность применения полученных силоксан-гуминовых мелиорантов на основе гуминовых кислот леонардита для создания биоинертных гидрофобных доменов в почве, способных препятствовать быстрому разложению свежего органического вещества.

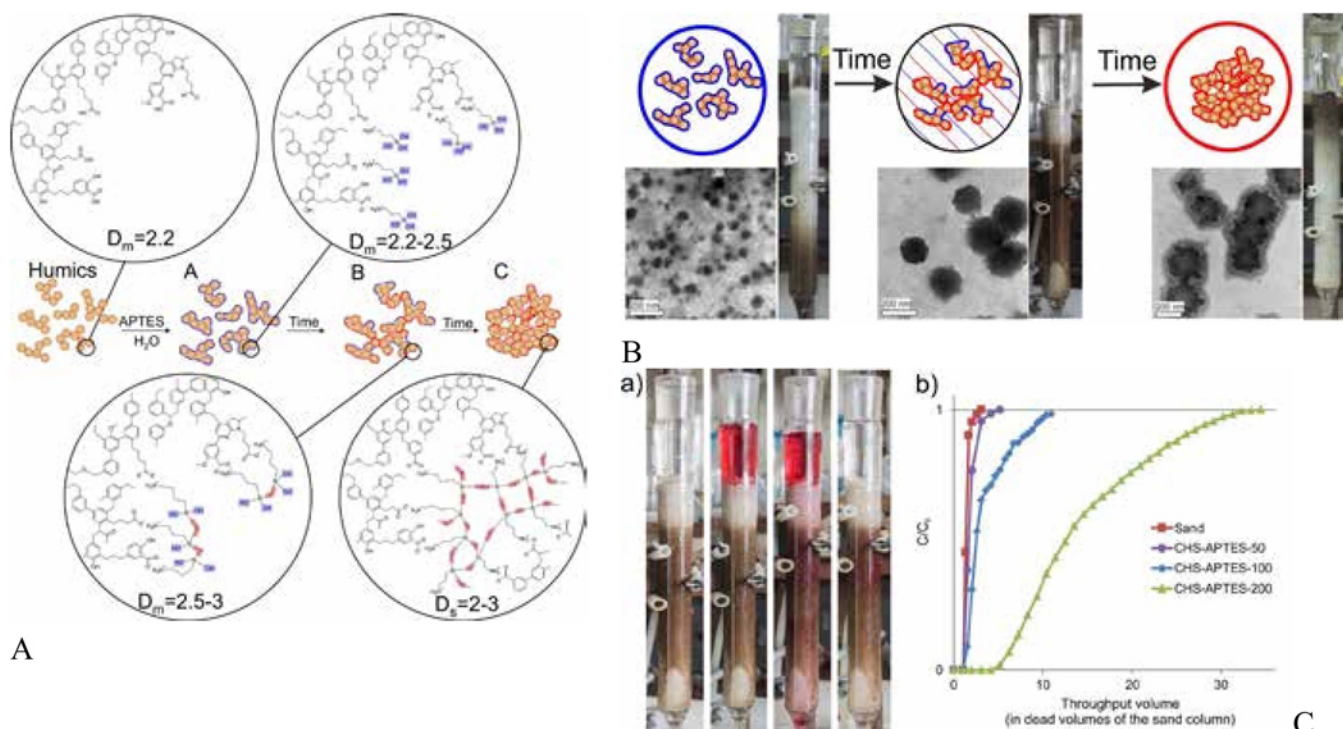


Рис. 1. Формирование силсесквиоксан-гуминовой системы и ее иммобилизация на кварцевом песке. А) концептуальная модель эволюции силсесквиоксан-гуминовой сетки (СГС) во времени; В) определение оптимальных условий иммобилизации СГС на песке; С) сорбция гидрофобного диазокрасителя на иммобилизованной СГС.

В проекте показано, что дополнительным преимуществом использования аминоорганосиланов для модификации ГВ является их питательная ценность как источников азота замедленного высвобождения для растений [5].

Применение разрабатываемых кремнийгуминовых препаратов как мелиорантов комплексного действия для повышения деградационной устойчивости почв и их плодородия позволит разработать новые агротехнологии, нацеленные на развитие устойчивого сельского хозяйства, что является ключевой задачей при обеспечении стабильной высокой урожайности сельскохозяйственных культур и, как следствие, неотъемлемым компонентом программ, направленных на оптимизацию питания населения России.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-14-00167.

Публикации по гранту

- [1] Zherebker A.Ya, Kostyukevich Yu I., Kononikhin A.S., Nikolaev E.N., Perminova I.V. Mendeleev Commun., 2016, 26, 446 (doi: 10.1016/j.mencom.2016.09.028).
- [2] Shirshin E.A., Budylin G.S., Grechischeva N.Yu, Fadeev V.V., Perminova I.V. Photochem. Photobiol. Sci., 2016, 15, 889 (doi: 10.1039/C6PP00052E).
- [3] Kulikova N.A., Abroskin D.P., Badun G.A., Chernysheva M.G., Korobkov V.I., Beer A.S., Tsvetkova E.A., Senik S.V., Klein O.I., Perminova I.V. Sci. Rep., 2016, 6, 28869 (doi: 10.1038/srep28869).
- [4] Volikov A.B., Ponomarenko S.A., Gutsche A., Nirschl H., Hatfield, K., Perminova I.V. RSC Adv., 2016, 6, 48222 (doi: 10.1039/C6RA08636E).
- [5] Kulikova N.A., Filippova O.I., Volikov A.B., Perminova I.V. J. Soils Sedim., 2016 (doi: 10.1007/s11368-016-1507-1).