УДК 576.1:631.8

Л. Г. Сивакова

ВЛИЯНИЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ ТОРФА И БУРОГО УГЛЯ НА БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Гуминовыми удобрениями называется широкий ассортимент продуктов, получаемых из торфа и углей, содержащих гуминовые кислоты. Гуминовые вещества представляют собой стимуляторы роста и развития растений. Их используют в предпосевной обработке семян для увеличения урожайности и ускорения роста растений. Эффективность гуминовых удобрений колеблется в зависимости от почвенно-климатических условий района, вида растений и природы торфа или угля, которые неравноценны по содержанию и составу гуминовых кислот [1].

Гуминовые кислоты (ГК) – это природные соединения, которые входят в состав торфа, бурых углей, почв и сапропелей. По химическому строению ГК относят к высокомолекулярным ароматическим оксикарбоновым кислотам [2]. Основой их строения являются конденсированные системы, включающие алициклические и ароматические кольца, боковые цепи различной степени разветвления и гидрофильные функциональные группы при ядре и в боковых цепях. В зависимости от стадии углефикации, петрографического состава и степени окисленности они имеют определенные различия по элементному составу, степени конденсированности молекул, количеству функциональных групп, молекулярной массе, соотношению гидрофобных и гидрофильных фрагментов. Полифункциональный характер ГК и их солей определяют широкое применение их в качестве биологически-активных веществ. Их активность определяется главным образом составом кислородсодержащих функциональных групп.

Актуальной задачей является комплексная переработка твёрдых горючих ископаемых. Низкотемпературное алкилирование, как один из путей переработки, используется для увеличения выходов восков, смол из торфа и бурого угля. Алкилирование бутиловым спиртом (бутилирование) гумусовых углей в условиях кислотного катализа приводит к модифицированию угольного вещества, что сказывается на увеличении количества экстрагируемых веществ, изменении их группового состава. Показано, что бутилирование торфа увеличивает выход ГК, а состав в них кислых функциональных групп зависит от условий модифицирования [3]. Наибольшее влияние оказывают концентрация и время алкилирования. В большей степени изменяется содержание фенольных групп. Бутилирование бурого угля повышает выход восков и смол, но уменьшает выход ГК и повышает содержание в них кислых функциональных групп. В зависимости от условий бутилирования торфа и бурого угля изменяется соотношение фенольных и карбоксильных групп ГК.

Соли одновалентных катионов ГК растворимы в воде. На этом основано их выделение из гумусосодержащих объектов. При подкислении раствора гуматов до pH = 1–2 образуется бурый аморфный осадок гуминовых кислот. В растворе остается водорастворимая фракция, называемая фульвокислотами. При обработке ГК спиртом растворяются гиматомелановые кислоты. Гумусовые кислоты нерастворимы в спирте. Щелочная вытяжка из гумусосодержащего ископаемого, так называемый щелочной реагент (ЩР), содержит все фракции ГК. В работе [4] отмечается, что наибольшим эффектом обладает суммарный продукт, что свидетельствует о наличии синергизма действия его составляющих.

Цель настоящей работы – исследование влияния алкилирования торфа и бурых углей на биологическую активность гуминовых веществ.

Объектами исследования были гуминовые вещества, выделенные из верхового торфа Крапивинского месторождения Кемеровской области (обменная кислотность pH 5,0; степень разложения R = 25%) и бурых углей различных месторождений. "Свободные" гуминовые вещества выделяли по ГОСТ 9517-76 раствором щелочи из воздушно-сухих образцов торфа и угля крупностью менее 0,2 мм. Суммарное содержание кислых групп ГК определяли по методу Драгунова [5]. В табл. 1 приведены данные по выходу и содержа-

Таблица 1. Характеристики гуминовых кислот торфа и бурого угля

Источник ГК	Выход, % на *daf*	Содержание кислых групп, мг-экв/г на *daf*
Крапивинский торф	32,4	6,5
Барзасский сапромиксит	49,4	4,8
Кайчакский бурый уголь	16,9	6,7
Естественно окисленный Кайчакский бурый уголь	68,3	8,5
Кумертау-маяный бурый уголь	73,5	5,0
Итатский бурый уголь	28,3	6,0

нию кислых групп ГК, полученных из торфа и бурых углей и сапромиксита.

Фотометрические измерения проводились на спектрофотометре марки Spekol – 221. ИК-спектры ГК регистрировали на спектрометре *" Perkin-Elmer FT-IR 2000".*

ИК-спектры имеют характерный для ГК набор полос поглощения. Установлено присутствие карбоксильных и карбонильных (1720–1700 $см^{-1}$), гидроксильных групп (3400, 1256 $см^{-1}$), эфирного кислорода (1650 $см^{-1}$), CH_3 и CH_2-групп (2930 и 2860, 1465 $см^{-1}$), ненасыщенных и ароматических C=C-связей (1600 $см^{-1}$). Сопоставление отношений оптических плотностей полос поглощения кислородсодержащих групп при 3400 $см^{-1}$ (связанные водородной связью гидроксилы), 1720 $см^{-1}$ (карбоксильные группы) и при 1256 $см^{-1}$ (фенольные гидроксилы) показывают, что основной формой активности кислорода в ГК являются гидроксилы. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о меньшем содержании в составе ГК торфа алифатических фрагментов по сравнению с ГК бурого угля и о более значительном содержании ароматических структур.

Отработана методика приготовления биологически активных препаратов гуминовых веществ. Исходные гумусосодержащие объекты обрабатывали 1%-ным раствором NaOH при 90°С в течение 2 часов. После охлаждения фильтрат отделяли фильтрованием на воронке Бюхнера. В аликвоте фильтрата определяли количество гуминовых кислот в единице объема приготовленного гумата натрия.

Литературные данные показывают, что эффективны низкие концентрации гуматов в растворе (0,0001–0,05%), а более высокие подавляют жизнедеятельность растения [6]. Оптимальные концентрации зависят от состава гуминовых кислот. Для исследования готовили серию растворов с концентрациями гуминовых кислот: 0,0005%; 0,001%; 0,005%; 0,01%; 0,02%. Контрольный опыт проводился на дистиллированной воде. Растениям нужна нейтральная или слабокислая среда, поэтому pH гуминовых растворов доводили до 6,8. Рассчитанный по концентрации гуминовых кислот объем раствора гумата натрия, вносили в мерную колбу емкостью 250$см^3$. Доливали дистиллированной воды, не доводя до метки около 5$см^3$. Далее по каплям добавляли 0,1М HCl.

Биологическую активность гуминовых веществ в лабораторных условиях оценивали по их воздействию на семена. Для выбора оптимальных концентраций гуминовых препаратов была проведена серия испытаний на семенах быстро-редиса сорта «Жара». Определялась энергия прорастания через сутки после замачивания, всхожесть на третьи сутки, длина корешка на третьи сутки. Энергия прорастания определялась в чашках Петри по стандартной методике [7]. Целые не поврежденные семена раскладывались на фильтровальной бумаге и смачивались раствором гуминовых веществ до равномерного намокания подложки. В контрольном опыте фильтровальная бумага подложки смачивалась дистиллированной водой. Все опыты проводились при комнатной температуре.

Подсчёт нормально проросших семян проводился дважды: через сутки определялась энергия прорастания семян, на третьи сутки – всхожесть. Длина корешков измерялась на масштабной бумаге, рассчитывалось среднее значение. Результаты испытаний показали, что концентрация гуминовых препаратов должна быть от 0,005% и до 0,02%. Растворы с концентрацией 0,0005% не дают какого-либо эффекта в сравнении с контрольным опытом, а с концентрацией более 0,02% действуют угнетающе на прорастание семян.

Проведена серия испытаний биологической активности препаратов из исходных гумусосодержащих объектов: низинный Крапивинский торф, Барзасский сапромиксит, естественно окисленный в пластах Кайчакский бурый уголь, Кумертау-маячный бурый уголь, Итатский бурый уголь. Испытания проведены на томате «Барнаульский» и огурце «Изящный». Повторность испытаний двукратная, количество семян в повторности 50. Определялась энергия прорастания на шестые сутки, всхожесть на седьмые сутки, длина первичного корня на восьмые сутки. Результаты испытаний показали, что гуминовые препараты из естественно окисленного в пластах Кайчакского и Итатского бурых углей положительно влияют на всхожесть и энергию прорастания огурца, а при

Таблица 2. Результаты биологической активности гуминовых веществ из алкилированных источников на огурце «Изящный»

Алкилированный источник гуминовых веществ	Содержание фенольных групп в ГК, мг-экв/г	Содержание карбоксильных групп в ГК, мг-экв/г	Энергия прорастания, % на третьи сутки	Длина первичного корня, мм на третьи сутки
Торф	6,6	1,7	84	21,8±0,8
Барзасский сапромиксит	4,2	1,7	88	26,8±1,0
Кумертау-маяный бурый уголь	6,6	1,9	88	33,6±1,8
Контрольный опыт			86	34,1±2,3

Таблица 3. Результаты биологической активности гуминовых веществ из немодифицированных источников на сортовой пшенице «Ирэнь»

Источник гуминовых веществ	Концентрация, %	Энергия прорастания, %	Длина первичного корня, мм	Всхожесть, %
Торф	0,005	62	19,8±1,4	91
	0,01	92	20,4±1,5	92
	0,02	87	24,1±2,7	90
Барзасский сапромиксит	0,005	91	18,6±0,6	94
	0,01	87	22,4±0,8	90
	0,02	84	25,1±1,4	87
Естественно окисленный Кайчакский бурый уголь	0,005	84	31,5±2,2	84
	0,01	86	30,5±1,3	89
	0,02	81	30,3±0,6	87
Кумертау-маяный бурый уголь	0,005	83	28,5±1,1	89
	0,01	88	29,6±2,4	90
	0,02	88	23,5±1,5	90
Кайчакский бурый уголь	0,005	89	26,0±1,8	93
	0,01	80	25,1±2,5	85
	0,02	92	27,1±1,2	95
Итатский бурый уголь	0,005	60	27,0±2,4	71
	0,01	90	28,7±1,9	92
	0,02	85	32,1±1,6	90
Контрольный опыт	-	92	23,2±2,1	92

Таблица 4. Результаты биологической активности гуминовых веществ из алкилированных источников на сортовой пшенице «Ирэнь»

Алкилированный источник гуминовых веществ	Концентрация, %	Энергия прорастния, %	Длина первичного корня, мм	Всхожесть, %
Торф	0,005	82	52,0±2,1	84
	0,01	86	59,5±1,6	88
	0,02	84	58,3±2,0	90
Барзасского сапромиксит	0,005	86	60,7±1,8	90
	0,01	79	57,8±1,2	80
	0,02	87	53,7±1,5	88
Кумертау-маячный бурый уголь	0,005	80	61,3±2,4	90
	0,01	80	61,9±2,1	86
	0,02	79	60,7±1,6	86
Контрольный опыт	-	76	53,6±1,7	90

концентрации гуматов 0,02% почти все увеличивают длину первичного корня. Также практически все гуминовые препараты при концентрации 0,02% имеют положительное действие на всхожесть и рост корешков томатов.

Проведены испытания биологической активности гуминовых препаратов, полученных из алкилированных объектов. В соответствии с матрицей изменения параметров модифицирования (концентрация кислоты, продолжительность алкилирования) [3] для исследования выбраны гуминовые вещества с наибольшим содержанием функциональных групп. Поскольку для гуминовых препаратов из немодифицированных объектов были получены положительные результаты с концентрацией 0,02% на огурце «Изящный», такие же испытания проведены для ГК из модифицированных торфа и углей. Повторность испытаний двукратная, количество семян в повторности 50. Результаты представлены в табл. 2. В данных условиях эксперимента ГК из модифицированных торфа и углей показали слабое положительное действие на энергию прорастания. Длина первичного корня не превышает уровня контрольного опыта.

Испытание гуминовых препаратов из исходных объектов и алкилированных с ортофосфорной кислотой проведены на сортовой пшенице «Ирэнь». Число параллельных испытаний для каждой концентрации равно четырём, количество семян в повторности 100. Подсчёт нормально проросших семян проводился дважды: на третьи сутки определялась энергия прорастания семян и длина первичного корня, на седьмые сутки – всхожесть. Результаты представлены в табл.3 и 4.

Наибольшую биологическую активность про-

явили гуминовые препараты из естественно окисленного Кайчакского, Кумертау-маячного и Итатского бурого углей. Для них получены данные по увеличению длины первичного корня по сравнению с контрольным опытом.

Гуминовые препараты из алкиллированных объектов показали повышение биологической активности по сравнению с дистиллированной водой. Условия алкилирования источников гуминовых веществ соответствуют наибольшему содержанию фенольных групп [3]. Для них повышается энергия прорастания и длина первичного корня при всех концентрациях гуминовых веществ. Эффект зависит от концентрации гуминовых веществ в препарате и максимуме составляет 119% от контрольного опыта.

Исследования показали, что биологическая активность гуминовых веществ, полученных из природных и модифицированных алкилированием торфа и бурых углей, по-разному проявляется в поведении обработанных семян. На овощных культурах томата и огурца ГК из модифицированных источников не показали биологической активности. На семенах пшеницы эффект проявился в увеличении длины первичного корня, а для ГК из модифицированных источников и в энергии прорастания.

Итак, рассматривая вопрос комплексной переработки природных ископаемых, впервые исследовано влияние извлечения восков и смол низкотемпературным алкилированием из торфа и бурых углей на биологическую активность гуминовых веществ. Увеличение числа активных функциональных групп ГК после алкилирования не всегда отвечает увеличению биологической активности. Появляются факторы, связанные с групповым составом гуминовых веществ, которые также влияют на поведение семян при их прорастании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бямбагар Б., Кушнарёв Д. Ф., Новикова Л. Н.* Взаимосвязь фрагментного состава гуминовых кислот с их физиологической активностью // Химия твёрдого топлива, 2003. – №1. – С. 83–90.

2. *Русьянова Н. Д.* Углехимия. – М.: Наука, 2000. 316 с.

3. *Сивакова Л. Г., Жеребцов С. И., Смотрина О. В.* Влияние алкилирования торфа и бурого угля на состав кислых групп гуминовых кислот // Химия твёрдого топлива, 2005. – №5. – С. 24–30.

4. *Наумова Г. В.* Торф в биотехнологии. – Мн.: Наука и техника, 1987. 151 с.

5. *Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ерощичева Н. Л.* Практикум по биохимии гумуса.– М.: Из-во МГУ, 1969. 156 с.

6. *Кухаренко Т. А.* Структура гуминовых кислот, их биологическая активность и последствие гуминовых удобрений // Химия твёрдого топлива, 1976.– №2.– С. 24–30.

7. Практикум по растениеводству / П. П. Вавилов, В. В. Грищенко, В. С. Кузнецова. – М: Колосю, 1983. – 352с.

Автор статьи:

Сивакова
Лариса Григорьевна
– канд. хим. наук, доц. каф. технологии переработки пластмасс КузГТУ,
Email: slg.tpp@kuzstu.ru,
Тел. 8-913-286-30-70.

УДК 620.193.56

Е.Ю. Старикова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИСЛОТНУЮ КОРРОЗИЮ СТАЛИ

Целью проведенной работы являлось экспериментальное определение влияния температуры на скорость коррозии стали в растворах серной кислоты.

Температура оказывает в большинстве случаев значительное влияние на скорость электрохимической коррозии металлов, так как изменяет скорость диффузии, перенапряжение электродных процессов, степень анодной пассивности, растворимость деполяризатора (например, кислорода) и вторичных продуктов коррозии. С повышением температуры скорость коррозии обычно возрастает, причем температурная зависимость, как правило, имеет экспоненциальный характер, как, например, при растворении металлов в неокислительных минеральных кислотах. Скорость коррозии возрастает вследствие уменьшения перенапряжения водорода [1].

При растворении металлов в минеральных кислотах зависимость скорости коррозии от