

УДК 662.73+547.992.2+631.811.98

**С.И. Жеребцов, Н.В. Малышенко, С.Ю. Лырщиков, З.Р. Исмагилов,
О. А. Неверова, Д.А. Соколов, С.Л. Быкова, О.А. Исачкова, В.Н. Пакуль,
Н.А. Лапшинов**

СОСТАВ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГУМАТОВ БУРОГО УГЛЯ КАК СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

Введение

Сложность строения гуминовых веществ определяет широкий спектр их применения: стимуляторы роста, микроудобрения, борьба с химическим загрязнением, улучшение структуры почвы и т.д. В то же время эта сложность предопределяет противоречивость результатов их применения. Как правило, эффективность гуматов заметно проявляется на почвах с низким потенциальным плодородием и слабой степенью окультуренности, напротив, на черноземах, с присущими им содержанием гумуса, структурой и высокой буферностью почвенного поглощающего комплекса, их действие менее выражено. При работе с ними необходимо принимать во внимание видовые и сортовые особенности зерновых культур. В целом же теоретические и прикладные исследования по применению гуматов и созданных на их основе комбинированных препаратов расширяются и углубляются.

Поэтому изучение гуминовых препаратов обладающих комплексным действием при применении их как во время вегетации, так и при обработке семян сельскохозяйственных культур является актуальным направлением исследований.

Целями работы являются определение физико-химических характеристик, группового состава и биологической активности гуматов из различного сырья в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных культур.

Объекты и методы:

Для исследования выбраны лигнит (бурый уголь) Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна (Россия) (TL), его естественно-окисленная форма (NOLF) и гуматы натрия (HumNa) и калия (HumK), полученные из них

(табл. 1). Гуминовые кислоты (НА) получали из гуматов натрия или калия осаждением из раствора при добавлении соляной кислоты [1].

Проведена наработка опытных партий гуматов натрия и калия из бурого угля и его естественно-окисленной формы. Исходные лигниты и гуматы охарактеризованы элементным и функциональным анализом инструментальными методами: ^1H -, ^{13}C - NMR и FTIR-спектроскопией.

ИК-спектры объектов регистрировали на FTIR-спектрометре «Bruker Tenzor-27».

Спектры ^{13}C NMR высокого разрешения в твердом теле регистрировались на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации и вращением под магическим углом (CPMAS). Химический сдвиг отсчитывался от тетраметилсилина. Спектры регистрировались на приборе «Bruker AVANCEIII 300 WB».

Для съема спектров ^{13}C NMR и ^1H NMR в растворе точные навески гуминовых кислот (в границах 50-55 мг) растворяли в 0,6 мл предварительно приготовленного раствора NaOH в D_2O (~ 0,5 N). С этой целью перемешивали их с помощью шейкера в течение 2 часов, а затем фильтровали в NMR ампулы.

Спектры ^{13}C NMR и ^1H NMR в растворе регистрировали на приборе «Bruker DRX-500» (рабочие частоты ^1H : 500,13 МГц, ^{13}C : 125,76 МГц).

Результаты исследования и обсуждение:

По результатам FTIR-спектроскопии полуколичественным методом сравнения относительных значений оптических плотностей (D) для частот в максимумах поглощения [2,3] показаны отличия в составе образцов НА и углей – таблица 2. Исходный тисульский лигнит (TL) в сравнении с естественно-окисленной формой (NOLF) характери-

Таблица 1. Данные технического и элементного анализа углей и гуматов, % масс

Образец	W ^a	A ^d	V ^{daf*}	C ^{daf}	H ^{daf}	O+N+S ^{daf} (по разности)
Тисульский лигнит (TL)	8,04	6,11	48,14	64,34	4,69	30,97
Естественно-окисленная форма тисульского лигнита (NOLF)	13,5	46,64	90,84	55,08	2,66	42,26
Гуминовые кислоты (НА) из гумата калия тисульского лигнита (HumK TL)	4,97	4,01	-	60,84	4,18	34,98
НА HumNa TL	4,92	9,16	-	59,05	4,88	36,07
НА HumK NOLF	4,58	17,01	-	46,15	3,21	50,64
НА HumNa NOLF	6,99	15,15	-	61,58	5,35	33,07

*daf – dryashfree – сухая беззолальная масса угля

зуется меньшей ароматичностью – D 1600/2920 соответственно 1,92 и 3,33 (табл.2), что отражается на характере полученных НА: НА HumK NOLF более ароматичен (4,76) чем НА HumK TL (0,83). Кроме того, образцы НА HumK NOLF и НА HumNa NOLF более окислены, чем таковые из рядового (D1690/2920 соответственно 1,67 и 6,67), и большим отношением содержания гидроксиль-

по отношению друг к другу по характеристическим областям химических сдвигов.

В спектрах ^{13}C NMR присутствуют 3 основных области «алифатическая» (C_{alk} ; 0-50 м.д.), «ароматическая» (C_{ar} ; 100-150 м.д.) и «карбоксильная» (COOH ; 190-170 м.д.) – таблица 4. Образцы НА HumK TL и НА HumNa TL схожи между собой. Соотношение интегральных интен-

Таблица 2. Характеристика объектов FTIR спектроскопией

Образец	D 1600/2920	D 1690/2920	-OH / -C=O
			D 3400/1690
TL	1,92	-	2,27
HA HumKTL	0,83	0,45	1,49
HA HumNa TL	0,83	1,45	2,33
NOLF	3,33	-	-
HA HumK NOLF	4,76	1,67	9,09
HA HumNaNOLF	2,86	6,67	3,85

Таблица 3. Интегральные интенсивности спектральных областей в спектрах ^{13}C NMR в твердом теле препаратов бурых углей и гуминовых кислот, (%)

Образец	Спектральная область, м.д.						
	220-187 $\text{C}=\text{O}$	187-165 COOH	165-145 $\text{C}_{\text{Ar}-\text{O}}$	145-108 C_{Ar}	108-90 $\text{C}_{\text{O-alk-O}}$	90-48 $\text{C}_{\text{Alk-O}}$	48-5 C_{Alk}
TL	4,4	4,7	4,2	19,1	3,5	7,5	55,6
HA HumK TL	4,4	6,1	5,0	15,1	4,2	8,0	55,2
HA HumNa TL	4,4	7,3	5,4	17,9	3,6	10,8	50,7
NOLF	2,6	6,0	8,9	31,9	5,4	12,7	30,3
HA HumK NOLF	3,8	6,7	9,5	33,1	6,3	14	25,4
HA HumNa NOLF	3,5	7,4	8,2	31,7	6,3	14,8	26,8

Таблица 4. Относительные интегральные интенсивности спектральных областей в спектрах NMR ^{13}C и ^1H в растворах

Образец	^{13}C NMR			^1H NMR
	C_{alk} (0-50 м.д.)	C_{ar} (100-150 м.д.)	COOH (190-170 м.д.)	$\text{H}_{\text{ar}}/\text{H}_{\text{alk}}$
HA HumK TL	1,00	1,20	0,11	0,31
HA HumNa TL	1,00	1,07	0,11	0,30
HA HumK NOLF	1,00	4,02	0,90	0,72
HA HumNa NOLF	1,00	2,38	0,93	0,63

ных групп к карбонильным. На основании приведенных данных можно сделать вывод о преимущественном содержании в структурах образцов серии NOLF ароматических группировок и фенолов и меньшем содержании окисленных алифатических соединений.

Данные ^{13}C ЯМР [3,5] в твердом теле подтверждают общую картину: NOLF и НА из него имеют более ароматический характер (C_{ar}), большее содержание фенольных гидроксилов ($\text{C}_{\text{Ar-O}}$), кислородсодержащих соединений ($\text{C}_{\text{O-alk-O}}$; $\text{C}_{\text{Alk-O}}$) и меньшее – алифатических соединений (C_{alk}) – табл.3.

Данные ^1H NMR и ^{13}C NMR в растворе позволяют сравнить количество функциональных групп

сивностей в соответствующих областях составило: 1,00:1,20:0,11 в первом случае и 1,00:1,07:0,11 во втором. Образцы серии NOLF имеют заметные отличия от предыдущих: соотношение интегральных интенсивностей составило для НА HumK NOLF 1,00:4,02:0,90, и для НА HumNa NOLF – 1,00:2,38:0,93 соответственно.

В спектрах ^1H NMR отношение «ароматической» (6-10 м.д.) к «алифатической» части (0-4 м.д.) составляет 0,31-0,30 для образцов серии TL и 0,72-0,63 для образцов серии NOLF.

Таким образом, по данным NMR- и FTIR-спектроскопии исходные угли и полученные из них гуматы обладают различным структурно-групповым составом. Естественно-окисленная

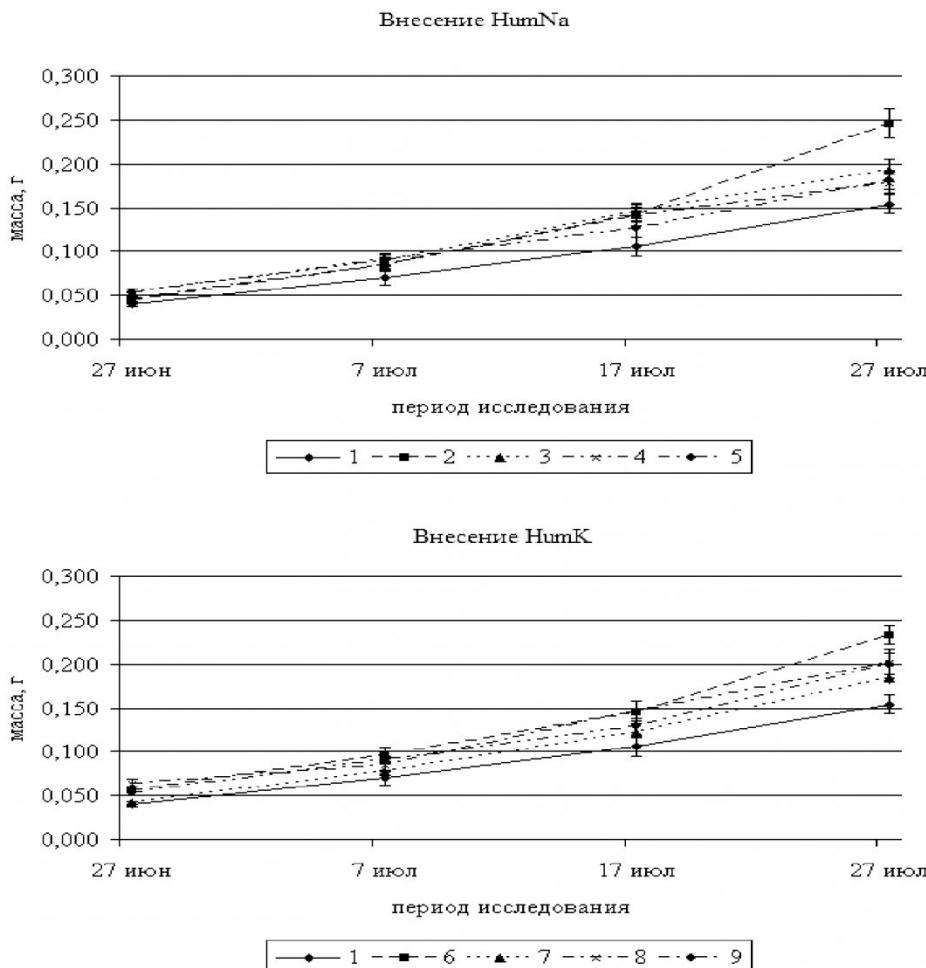


Рис. 1. Динамика накопления сухой массы овса в течение вегетации
 1 – контроль (полив водой); 2 – HumNa TL 0,01%; 3 – HumNa TL 0,005%; 4 – HumNa NOLF 0,01%; 5 – HumNa NOLF 0,005%; 6 – HumK TL 0,01%; 7 – HumK TL 0,005%; 8 – HumK NOLF 0,01%; 9 – HumK NOLF 0,005%.

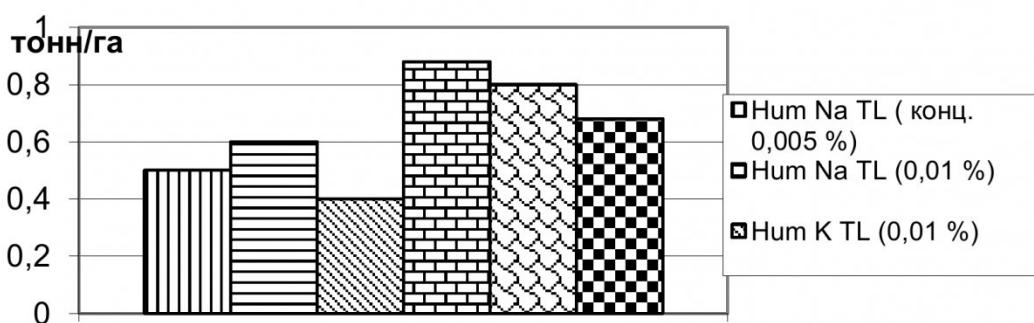


Рис. 2. Превышение урожайности пшеницы (сорт «Новосибирская 89») над контролем при различных концентрациях гуматов натрия и калия, извлеченных из TL и NOLF.

форма угля и извлеченные из нее гуматы имеют более ароматический характер и большее содержание фенольных гидроксилов[6].

С целью определения влияния гуминовых препаратов на продуктивность ряда сельскохозяйственных культур в 2011-2013 гг. проведены серии делячочных опытов на территории Ботаниче-

ского сада КемНЦ СО РАН (рис.1.), отвалах угольных разрезов «Кедровский», «Листянский» и Атамановском стационаре ИПА СО РАН, моделирующих почвенные условия Монголии, а также лабораторные исследования по всхожести семян сидеральных культур.

В условиях породного отвала «Южный» ОАО

разреза «Кедровский» установлено, что гуматы Na и K из TL и NOLF стимулируют у овса (сорт «Ровесник») рост вегетативной массы (в среднем на 60 % в сравнении с контролем). Масса зерен с одного растения превышала контроль на 21-113%, масса 1000 зерен – на 4-81% (рис.1).

Применение гуматов Na и K в условиях черноземов вызвало стимулирование ростовых процессов и урожая у гороха: количество бобов с 1 растения превосходит контроль на 102 и 84% соответственно, масса бобов с 1 растения – на 49 и 57% соответственно. Внесение гуматов Na и K вызывает на черноземах стимуляцию общей биологической активности почвы [7].

Выявлен стимулирующий эффект действия гуматов K, полученных из TL на активность гидролитических ферментов и всхожесть семян некоторых сидератов [8].

Эффективность препаратов более заметна на почвах с выраженным ксероморфизмом. Гумат Na способствует агрегированию частиц субстрата. При использовании препаратов в качестве стимуляторов роста (при замачивании семян пшеницы) наибольший эффект достигается в почвах не испытывающих острый дефицит влаги. Таким образом, особого внимания заслуживают адаптогенные свойства гуматов – они повышают способность сельскохозяйственных культур противостоять неблагоприятным факторам среды. Наиболее эффективны гуматы K, что можно объяснить дополнительным источником калийного питания для сельскохозяйственных культур. Образцы гуматов K и Na из NOLF на 13-17% эффективнее гуматов из TL (рис. 2) [9,10].

В результате полевых испытаний установлено, что использование гуматов натрия и калия в различных концентрациях на породных отвалах, представленных лессовидным суглинком и техногенным элювием, стимулирует полевую всхожесть, накопление вегетативной массы, улучшение качества получаемого урожая, сельскохозяйственных культур и многолетних трав, вызывает повышение общей биологической активности почв, и таким образом, является важным фактором общего восстановления почв.

В вегетационные периоды 2011-2013 гг. на

опытных полях ГНУ Кемеровский НИИСХ в условиях черноземов Западной Сибири (Кемеровская область) испытание гуматов выявило стимуляцию роста и урожайности голозерного овса сорта Тайдон. Предпосевная обработка семян гуминовыми препаратами оказала положительное влияние на формирование продуктивности овса. Повышение урожайности на 0,36-0,40 т/га (в среднем по 2011-2013 гг. – на 14-24%) при использовании данного агроприема было обусловлено увеличением количества продуктивных стеблей на 10,5-26,3 %, что зависело от полевой всхожести и выживаемости растений, а также увеличением массы зерна с растения на 8 % и озерненности метелки на 3,5-5,2 % по сравнению с контролем [11].

Выводы:

- Исходные угли и полученные из них гуматы обладают различным структурно-групповым составом. Естественно-окисленная форма угля и полученные из нее гуматы имеют более ароматический характер и большее содержание фенольных гидроксилов.

• Наиболее эффективны HumK, которые способствуют улучшению калийного питания растений. Образцы HumK NOLF, HumNa NOLF на 13-17% эффективнее, чем HA HumK TL и HumNa TL .

• Использование HumK и HumNa стимулирует всхожесть, накопление вегетативной массы, прирост массы зерен и урожайность ряда сельскохозяйственных культур.

В работе использовалось аналитическое оборудование Центра коллективного пользования КемНЦ СО РАН. Авторы выражают глубокую признательность за съем и интерпретацию спектров ^{13}C NMR и ^1H NMR в растворе сотрудникам НИОХ СО РАН Маматюку В.И. и Нефедову А.А.

Работа выполнена при поддержке Интеграционной программы Сибирского отделения РАН по конкурсу совместных научных проектов СО РАН с Академией наук Монголии и Министерством образования, культуры и науки Монголии (первый цикл проектов 2011 – 2013 гг.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Д.С. Практикум по биохимии гумуса / Гришина Л.А., Ерошичева Н.Л. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 156 с.
2. Тер-Акопянц Л.Д. О составе гуминовых кислот бурых углей Грачевского месторождения / Половников И.А. // Химия твердого топлива. – 1980. – №1. – С. 49-53.
3. Silverstein R.M. Spectrometric identification of organic compounds / Webster F.X., Kiemle D.J. // Seventh edition. – NJ. : John Wiley & Sons. Inc. 2005. – 502 p.
4. Kalaitzidis S. Early coalification features as approached by solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy / Georgakopoulos A., Christanis K., Iordanidis A. // Geochemical et Cosmochimica Acta. – 2006. – V. 70. – P. 947–959.

5. *Mao J.-D.* Structural Features of a Bituminous Coal and Their Changes during Low-Temperature Oxidation and Loss of Volatiles Investigated by Advanced Solid-State NMR Spectroscopy / SchimmelmannA., MastalerzM., HatcherP. G., LiY. // Energy Fuels. – 2010. –V.24. –P. 2536-2544.
6. *Zherebtsov S. I.*The results of advanced agricultural field test experiments of sodium and potassium humates derived from lignite / Ismagilov Z.R. // Turkey I. National Humic Substance Congress –Sakarya. – 2012. – P. 719-724.
7. *Неверова О.А.* Оценка влияния гуминовых препаратов на рост и урожай гороха на черноземах Кузбасса / Мосиячина Н.Н., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р.// Современные проблемы науки и образования (электронный журнал). – 2012. – №6. Режим доступа: <http://www.science-education.ru/106-7519>. – [26.11.2012].
8. *Неверова О.А.* Влияние гуминовых препаратов на процесс прорастания и активность амилолитических ферментов семян Sinapis Alba L. / Егорова И.Н., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2013. – № 6. – С. 43-46.
9. *Соколов Д.А.* Оценка эффективности применения гуматов Na и K в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных культур в условиях техногенных ландшафтов / Быкова С.Л., Нечаева Т.В., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. // Вестник НГАУ. – 2012. – №3 (24). – С.25-30.
10. *Быкова С.Л.* Агроэкологическая оценка применения гуматов при мелиорации техногенно нарушенных ландшафтов / Соколов Д.А., Нечаева Т.В., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. // Вестник КузГТУ. – 2013. – №5. – С.58-61.
11. *IsachkovaO.A.* Forming Elements of Productivity Naked Oats for Treatment of Humic Preparations Seed / GanichevB.L., LapshinovN. A.,PakulV.N., ZherebtsovS.I., Ismagilov Z.R. // Eastern European Scientific Journal. – 2014. –№ 3. – P. 20-27.

Авторы статьи:

Жеребцов

Сергей Игоревич,
канд. хим. наук, зав. лабораторией
химии бурых углей Института угле-
химии и химического материаловеде-
ния СО РАН

E-mail: sizh@yandex.ru .

Малышенко

Наталья Васильевна,
канд. хим. наук, научный сотрудник
Института углехимии и химического
материаловедения СО РАН

E-mail: profkemsc@yandex.ru

Лырщиков

Сергей Юрьевич,
канд. хим. наук, научный сотрудник
Центра коллективного пользования
Кемеровского научного центра СО
РАН,

E-mail: serstud@mail.ru

Неверова

Ольга Александровна,
д-р биол. наук, профессор, зав. лабо-
раторией экологического биомони-
торинга Института экологии человека
СО РАН

E-mail: nev11@yandex.ru

Соколов

Денис Александрович,
канд. биол. наук, научный сотрудник
лаборатории рекультивации почв
Института почвоведения и агрохи-
мии СО РАН

E-mail: sokolovdenis@mail.ru

Быкова

Светлана Леонидовна,
младший научный сотрудник лабо-
ратории рекультивации почв Инсти-
тута почвоведения и агрохимии СО
РАН

E-mail: slb85@bk.ru

Исачкова

Ольга Александровна,
канд. с.-х. наук, канд. с.-х. наук, учес-
тный секретарь, селекционер по голо-
зерным формам овса и ячменя Кеме-
ровского научно-исследовательского
института сельского хозяйства СО
РАН,

E-mail: isachkova2410@mail.ru

Пакуль

Вера Никоноровна,
д-р с.-х. наук, старший научный со-
трудник, заместитель директора по
научной работе Кемеровского науч-
но-исследовательского института
сельского хозяйства СО РАН,

E-mail: vpakul@mail.ru

Лапшинов

Николай Алексеевич,
д-р с.-х. наук, доцент, директор Ке-
меровского научно-
исследовательского института сель-
ского хозяйства СО РАН,
E-mail: kemniish@mail.ru

Исмагилов

Зинфер Ришатович,
член-корреспондент РАН, профес-
сор, директор Института углехимии
и химического материаловедения
СО РАН; зав. каф. углехимии, пла-
стмасс и инженерной защиты окру-
жающей среды Института химиче-
ских и нефтегазовых технологий
КузГТУ.

E-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru