

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-5-52-60

УДК 662.73: 547.992.2: 631.811.98

ГУМИНОВЫЕ ПРЕПАРАТЫ: СВЯЗЬ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

HUMIC PREPARATIONS: RELATION BETWEEN STRUCTURAL GROUP COMPOSITION AND BIOLOGICAL ACTIVITY

Жеребцов Сергей Игоревич¹

зав. лабораторией, доктор хим. наук, e-mail: sizh@yandex.ru.

Sergey I. Zherebtsov¹, head of laboratory, D.Sc.,

Малышенко Наталья Васильевна¹

научный сотрудник, кандидат хим. наук, e-mail: profkemsc@yandex.ru.

Natalia V. Malysenko¹, Ph.D., researcher.

Вотолин Константин Сергеевич¹

инженер, аспирант, e-mail: kostvot@mail.ru

Konstantin S. Votolin¹, engineer, postgraduate

Андроханов Владимир Алексеевич²

доктор биологических наук, заместитель директора по научной работе.

e-mail: androhan@rambler.ru.

Vladimir A. Androkhanov², D.Sc., deputy director for scientific work.

Соколов Денис Александрович²

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, e-mail: sokolovdenis@mail.ru

Denis A. Sokolov², PhD, senior researcher

Дугаржав Жигжидсүрен³

кандидат хим. наук. Ведущий научный сотрудник, e-mail: dugar21mn@yahoo.com

Jigjidsuren Dugarjav³, PhD, Leading Researcher

Исмагилов Зинфер Ришатович¹

директор, член-корреспондент РАН, профессор, e-mail: zinfer1@mail.ru

Zinfer R. Ismagilov¹, director, corresponding member of RAS, Professor,

¹Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр. 18.

¹Institute of coal chemistry and material science FRC CCC SB RAS, 650000, Russia, Kemerovo, Sovietsky ave., 18.

²Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, Проспект Ак. Лаврентьева, 8/2

²Institute of Soil Science and Agrochemistry of the SB RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, Ac. Lavrentieva ave., 8/2.

³Институт химии и химической технологии Монгольской Академии Наук (МАН), 13330, Монголия, г. Улан-Батор, Проспект мира, 4-е здание МАН.

³Institute of chemistry and chemical technology of Mongolian Academy of Sciences (MAS), 13330, Mongolia, Ulaanbaatar, Mira ave., 4th building MAS.

Аннотация: Процессы опустынивания территорий юга России, стран Центральной Азии, Казахстана и Монголии представляет собой глобальную экологическую проблему. Разработка методов и препаратов для борьбы с опустыниванием является актуальной задачей. В качестве препаратов были изучены нативные и модифицированные гуминовые кислоты (ГК), выделенные из бурых углей России и

Монголии, состав которых охарактеризован с помощью технического и элементного анализов, ^{13}C ЯМР (CPMAS) – спектроскопии. Исследована биологическая активность гуминовых препаратов в виде гуматов натрия и калия в зависимости от структурно-групповых параметров: степени ароматичности (f_a), гидрофильно-гидрофобного параметра (f_{hh}) и параметра, отражающего соотношение ароматических и алифатических фрагментов органической массы ГК ($f_{ar/al}$). Оценку биологической активности нативных и модифицированных ГК проводили на семенах пшеницы и редиса. Исследования показали, что деструктивное алкилирование и последующее дебитуминирование изменяет структурно-групповой состав гуминовых кислот, увеличивает степень ароматичности. Установлено, что биологическая активность ГК прямо пропорциональна следующим структурным параметрам: степени ароматичности f_a , гидрофильно-гидрофобному параметру f_{hh} и параметру, отражающему соотношение ароматических и алифатических фрагментов органической массы ГК (ароматичность/алифатичность) $f_{ar/al}$.

Ключевые слова: опустынивание, гуминовые кислоты, бурый уголь, структурные параметры; биологическая активность.

Abstract: Processes of territories' desertification the South Russia, the countries of Central Asia, Kazakhstan and Mongolia represent a global environmental problem. Development of methods and preparations for combating desertification is a relevant problem. The native and modified humic acids (HA) from brown coals of Russia and Mongolia were studied. All HA have been characterized with the help of technical and elemental analysis, ^{13}C NMR (CPMAS) spectroscopy. The biological activity of humic preparations in the form of humates of sodium and potassium is investigated depending on structural and group parameters: degrees of aromaticity (f_a), hydrophilic-hydrophobic parameter (f_{hh}) and aromaticity/aliphaticity parameter ($f_{ar/al}$). Assessment of biological activity of the native and modified humates was carried out on seeds of wheat and a garden radish. Destructive alkylation and removal of bitumen changes structural group composition of humic acids and increases degrees of aromaticity. The biological activity of HA is directly proportional to the following structural parameters: degrees of aromaticity (f_a), hydrophilic-hydrophobic parameter (f_{hh}) and aromaticity/aliphaticity parameter ($f_{ar/al}$).

Key words: desertification, humic acids, brown coal, structural parameters, biological activity.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы опустынивания в настоящее время угрожают обширным территориям на юге России, в Центральной Азии, в частности Казахстане и Монголии. Опустынивание может стать для этих и соседних стран угрозой успешного социально-экономического развития и представляет собой глобальную экологическую и социально-экономическую проблему. В России этому процессу подвержена территория в 50 млн га, в том числе «Черные земли» в Калмыкии [1]. В настоящее время из 182 млн га пастбищных земель Казахстана 14 млн га полностью выведены из оборота, а общая площадь деградации превысила 50 млн га [2]. В Монголии площадь неопустыненных земель занимает 22%, слабо опустыненных 35%, средне опустыненных 26%, сильно опустыненных 7% и очень сильно опустыненных 10 % от территории страны [3]. По сегодняшним данным 46% площади всех пахотных земель подвержены эрозии, что доказывает актуальность особого внимания к изучению восстановления деградированных земель и разработке методов и препаратов для этой цели.

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой особый класс природных соединений, образующиеся из остатков отмерших организмов с отбором и накоплением устойчивых к биоразложению структур. Их ежегодный прирост на планете [4] составляет от 0,6 до $2,5 \cdot 10^9$ тонн в год. Они при-

сутствуют в почвах, водах, твердых горючих ископаемых. Твердые горючие ископаемые низкой степени углефикации содержат в своей структуре значительные количества гуминовых веществ. ГВ характеризуются нестехиометричностью состава, нерегулярностью и гетерогенностью строения и полидисперсностью [5]. Несмотря на давнюю историю исследований, структура гуминовых веществ пока рассматривается только гипотетически.

Причина интереса к гуминовым веществам и гуминовым кислотам - наличие у них разнообразных специфических свойств, открывающих возможности их широкого практического использования во многих областях. Наибольшее внимание в настоящее время привлекает биологическая активность гуминовых кислот и препаратов на их основе.

Наряду с множеством функций, таких как аккумулятивная, транспортная и протекторная, ГВ выполняющие также регуляторную и физиологическую функции [4]. К регуляторной функции, прежде всего, относится формирование почвенной структуры и водно-физических свойств и, как следствие, теплового режима почвы. Обработка гуматами повышает влагонасыщение почвы. Это имеет особо важное значение для песчаных грунтов, влагоудерживающая способность которых под действием гуматов увеличивается более чем в 10 раз. На этих же принципах основано применение

ние гуминовых препаратов в качестве мелиорантов. Гуматы калия, натрия и аммония оказывают существенное положительное влияние на водно-физические и физико-химические свойства почв: повышают влагоёмкость легких почв (в среднем на 30%), способствуя образованию агрономически ценной комковато-зернистой структуры; улучшают порозность и водопроницаемость тяжелых почв, препятствуя образованию трещин, корок; регулируют реакции ионного обмена между почвой и водными растворами; влияют на буферную емкость почв, тем самым способствуя поддержанию естественного уровня pH даже при избыточном поступлении кислых или щелочных агентов. Важнейшей задачей сегодняшнего дня является восстановление плодородия почв, предотвращение опустынивания.

Большое внимание привлекает способность гуминовых веществ повышать устойчивость растений к неблагоприятным факторам внешней среды: избыточным дозам минеральных удобрений, высоким или низким температурам, химическим средствам защиты растений, радиации и др. [4]. Отмечено [6-13] стимулирующее действие малых доз гуминовых веществ на развитие растений, на использование ими азота минеральных удобрений. Большие дозы гуматов (выше 0,1%) угнетают развитие растений.

К физиологической функции относят воздействие гуминовых веществ на различные организмы. При использовании гуматов в сельском хозяйстве отмечают следующее: увеличивается урожайность зерновых, кормовых и овощных культур в среднем на 10-30%; повышается всхожесть семян и их прорастание; улучшается обмен веществ у растений, повышается поглощение минеральных веществ, усиливается корнеобразование. Гуминовые кислоты в виде водорастворимых форм принимают активное участие в окислительно-восстановительных процессах клетки, являясь с одной стороны источником активированного кислорода, с другой - акцептором водорода [14].

На основании проведенных ранее экспериментов [15] не удалось обнаружить прямую зависимость биологической активности гуминовых кислот от содержания в них карбоксильных и фенольных гидроксильных групп. С другой стороны, считается [16], что биологическая активность ГК определяется способностью участвовать в окислительно-восстановительных реакциях в растительной клетке и усилением этих процессов согласно теории Баха - Паладина - Сент-Дьёрди. Биологическую активность, таким образом, связывают со структурным параметром «степень ароматичности» f_a , отражающим содержание хиноидных групп, фенольных гидроксильных групп, а также содержанием свободных радикалов. Испытания применения гуминовых препаратов по отношению к зерновым культурам - овсу и пшенице привели к выводу о прямо пропорциональной зависимости биологиче-

ской активности ГК не только от f_a , но и от других структурно-групповых параметров, таких как гидрофильно-гидрофобного параметра f_{hh} и параметра, отражающего соотношение ароматических и алифатических фрагментов органической массы ГК (ароматичность/алифатичность) $f_{ar/al}$ [17].

Биологическая активность также была протестирована на ряде природных и модифицированных гуминовых веществ, полученных из различных источников [18], и которая была оценена по изменениям в строении корня на примере томата и кукурузы. В целях модифицирования были применены реакции гидролиза, восстановления, алкилирования метилом, отщепления алкильных фрагментов. Обнаружено, что окисленные перманганатом калия, а также алкилированные метилом гуминовые вещества являются самыми эффективными. Предположено, что гидрофобный домен гуминового вещества включает внутри себя биологически активные молекулы, подобные ауксинам. При контакте с органическими кислотами, поступающими из корня, нарушается гидрофобная оболочка и высвобождаются биологически активные компоненты.

Таким образом, применение гуминовых препаратов позволит улучшить структуру почвы, повысить урожайность растений и их устойчивость к негативным факторам и является одним из способов решения проблемы опустынивания почв, хотя в настоящее время нет единого мнения о действующем факторе (или совокупности факторов) и механизме биологического стимулирования растений и почвенных микроорганизмов ГК и его связи со их свойствами. В связи с этим необходимо выполнять систематические фундаментальные исследования, направленные на получение зависимостей «структура-свойство» между элементарным и структурно-групповым составом, строением гуминовых веществ, их физико-химическими характеристиками и наличием у гуминовых веществ биологической активности.

Цель данной работы – определение физико-химических характеристик ряда углей и ГК, выбор факторов структурно-группового состава ГК, связанных с биологической активностью; обоснование характеристик ГК для последующего отбора сырьевых источников и получения физиологически активных препаратов-предшественников для борьбы с опустыниванием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были выбраны ряд гумусовых бурых углей месторождений: Багануур и Шивээ-Овоо (Монголия); Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна (БУТС), его естественно-окисленная форма (БУТСО); Тюльганского (БУТ) и Маячного (БУМ) месторождений Южного Урала (Россия); торф Крапивинского месторождения Кемеровской области

Таблица 1. Результаты технического и элементного анализа исследуемых образцов, %
Table 1. The results of the technical and elemental analysis of samples, %

Образец	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	(O+N+S) ^{daf} по разности	H/C атомн.	(HA) _t ^{daf}
Багануур, 2Б (БАГ)	–	26,3	52,6	67,5	4,4	28,1	0,78	31,2
ГумNa БАГ	6,9	17,9	–	60,5	3,8	35,7	0,75	52,8
Шивээ-Овоо, 2Б (ШО)	–	31,6	52,2	70,5	4,4	25,1	0,75	34,0
ГумNa ШО	16,2	24,8	–	66,8	4,5	28,7	0,81	58,9
Тисульский, 2Б (БУТС)	8,3	10,3	48,3	61,4	5,0	33,5	0,98	22,1
ГК ГумК БУТС	5,0	4,0	–	60,8	4,2	35,0	0,83	–
ГК ГумNa БУТС	3,8	1,9	–	59,8	3,5	36,7	0,70	–
Тисульский 2Б естественно-окисленный (БУТСО)	10,0	43,5	80,3	69,3	6,0	24,7	1,04	60,9
ГК ГумК БУТСО	4,6	17,0	–	46,2	3,2	50,6	0,83	–
ГК ГумNa БУТСО	10,6	10,9	–	59,7	6,2	34,0	1,25	–
Тюльганский, 1Б (БУТ)	6,5	23,5	67,3	66,2	7,0	26,8	1,27	39,1
ГК ГумNa БУТ	3,63	7,57	–	62,9	5,82	31,3	1,11	–
Маячный, 1Б (БУМ)	5,3	20,0	63,6	58,6	6,8	34,6	1,39	73,5
ГК ГумNa БУМ	–	–	–	57,3	7,4	35,3	1,55	–
Торф Крапивинский, R=25%, (ТК)	11,2	12,3	72,6	46,8	5,9	47,3	1,51	32,4
ГК ГумNa ТК	–	–	–	45,1	5,5	49,4	1,46	–

Таблица 2. Содержание активных кислород-содержащих групп в гуминовых кислотах углей месторождений Багануур и Шивээ-Овоо

Table 2. Content of active oxygen-containing groups in humic acids of coal deposits Baganuur and Shivee-ovo

Образец	Содержание кислых групп, мг-экв/г			Хиноидные группы, мг-экв/г
	Карбоксильные группы	Фенольные гидроксилы	Сумма	
ГумNa БАГ	4,33	3,42	7,75	2,75
ГумNa ШО	5,13	3,52	8,65	3,17

(ТК). Гуминовые кислоты получали из гуматов натрия (ГумNa) или калия (ГумК) осаждением из раствора при добавлении соляной кислоты [19]. Ряд ГК был получен из последовательно алкилированных спиртами и дебитуминированных образцов углей в соответствии с методиками [20-22].

Проведена наработка опытных образцов гуматов натрия и калия из бурого угля и его естественно-окисленной формы. Исходные лигниты и образцы гуматов охарактеризованы элементно-техническим и функциональным анализами (табл.1 и 2), ¹³C ЯМР-спектроскопией (табл.3).

Спектры ¹³C-ЯМР высокого разрешения в твердом теле регистрировались на приборе «Bruker AVANCE III 300 WB» на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации и вращением под магическим углом (CPMAS).

На основании анализа литературных данных [16, 18, 24] для обнаружения связи структурно-группового состава ГК с их биологической активностью нами были выбраны три параметра, вы-

численных по данным ¹³C ЯМР (CPMAS):

- степень ароматичности

$$f_a = C_{Ar-OH} + C_{Ar};$$

- гидрофильно-гидрофобный параметр

$$f_{h/h} = (C=O + COOH(R) + C_{Ar-OH} + C_{O-Alk-O} + C_{Alk-O}) / (C_{Ar} + C_{alk});$$

- ароматичность/алифатичность

$$f_{ar/al} = (C_{Ar-OH} + C_{Ar}) / (C_{O-Alk-O} + C_{Alk-O} + C_{alk}).$$

Были проведены тесты по определению биологической активности гуминовых кислот в виде гуматов Na и K (концентрация 0,02%), полученных из исходных образцов угля и торфа (ГК) и модифицированных последовательным алкилированием (ГКА) и дебитуминированием образцов.

Деструктивное О-алкилирование твердых горючих ископаемых (ТГИ) спиртами деполимеризует органическую массу угля и, с одной стороны, увеличивает выход битумоидов преимущественно алифатического характера, с другой – приводит к повышению ароматичности дебитуминированного исследуемого образца [20-23]. ГК, извлекаемые из такого объекта, соответственно более ароматич-

ные, чем извлеченные из исходных ТГИ. Таким образом, существуют предпосылки, что эти гуминовые кислоты должны иметь повышенную био-

логическую активность. В табл. 4 представлены данные структурно-группового состава образцов гуминовых кислот, полученных из исходных уг

Таблица 3. Интегральные интенсивности спектральных областей и структурные параметры образцов углей и гуминовых кислот по данным ^{13}C ЯМР, %

Table 3. The integral value of spectral regions and the structural parameters of the samples of coals and humic acids according to ^{13}C NMR, %

Образец	Химический сдвиг, м.д.							Структурные параметры		
	220-187	187-165	165-145	145-108	108-90	90-48	48-5	f_a	$f_{h/h}$	$f_{ar/al}$
	C=O	COOH(R)	C _{Ar-OH}	C _{Ar}	C _{O-Alk-O}	C _{Alk-O}	C _{Alk}			
БУТС	4,4	4,7	4,2	19,1	3,5	7,5	55,6	23,3	0,3	0,3
ГК ГумК	4,4	6,1	5,0	15,1	4,2	8,0	55,2	20,1	0,4	0,3
ГК ГумNa	4,4	7,3	5,4	17,9	3,6	10,8	50,7	23,3	0,5	0,4
БУТСО	2,6	6,0	8,9	31,9	5,4	12,7	30,3	40,8	0,6	0,8
ГК ГумК	3,8	6,7	9,5	33,1	6,3	14,0	25,4	42,6	0,7	0,9
ГК ГумNa	3,5	7,4	8,2	31,7	6,3	14,8	26,8	39,9	0,7	0,8
БУТ	4,2	5,8	3,6	25,1	19,6		41,6	28,7	0,5	0,5
ГК ГумNa	4,3	7,9	6,8	22,5	4,9	16,3	36,5	29,3	0,7	0,5
БУМ	4,3	4,1	4,5	28,3	6,1	12,5	40,2	32,8	0,5	0,6
ГК ГумNa	4,7	4,9	3,7	26,1	5,9	13,7	41,1	29,8	0,5	0,5
ТК	2,7	8,2	4,8	11,4	55,7		17,2	16,2	2,5	0,2
ГК ГумNa	3,4	8,0	7,0	15,8	9,2	38,5	18,1	22,8	1,9	0,3

Таблица 4. Интегральные интенсивности спектральных областей образцов ГК и ГКА по данным ^{13}C ЯМР, %

Table 4. The integral value of spectral regions of the samples of HA and HAA according to ^{13}C NMR, %

Образец ГК	Химический сдвиг, м.д.							Степень ароматичности
	220-187 C=O	187-165 COOH(R)	165-145 C _{Ar-O}	145-108 C _{Ar}	108-90 C _{O-Alk-O}	90-48 C _{Alk-O}	48-5 C _{Alk}	f_a
Бурий уголь Тисульского месторождения								
ГК	4,4	7,3	5,4	17,9	3,6	10,8	50,7	23,3
ГКА	1,3	6,3	6,9	25,0	4,3	10,6	45,6	31,9
Бурий уголь Тисульского месторождения, естественно-окисленный в пласте								
ГК	3,5	7,4	8,2	32,7	6,3	14,8	26,8	40,9
ГКА	1,6	5,3	10,2	32,9	5,1	11,0	33,8	43,1
Бурий уголь Тюльганского месторождения								
ГК	4,3	7,9	6,8	22,5	4,9	16,3	36,5	29,3
ГКА	3,8	8,6	8,5	28,2	5,8	16,9	27,9	36,7
Бурий уголь Маячного месторождения								
ГК	4,7	4,9	3,7	26,1	5,9	13,7	41,1	29,8
ГКА	4,1	8,2	7,4	34,8	7,5	16,5	20,9	42,2
Торф Крапивинский								
ГК	3,4	7,9	6,7	15,9	8,6	35,4	22,2	22,6
ГКА	3,4	8,0	7,0	15,8	9,2	38,5	18,1	22,8

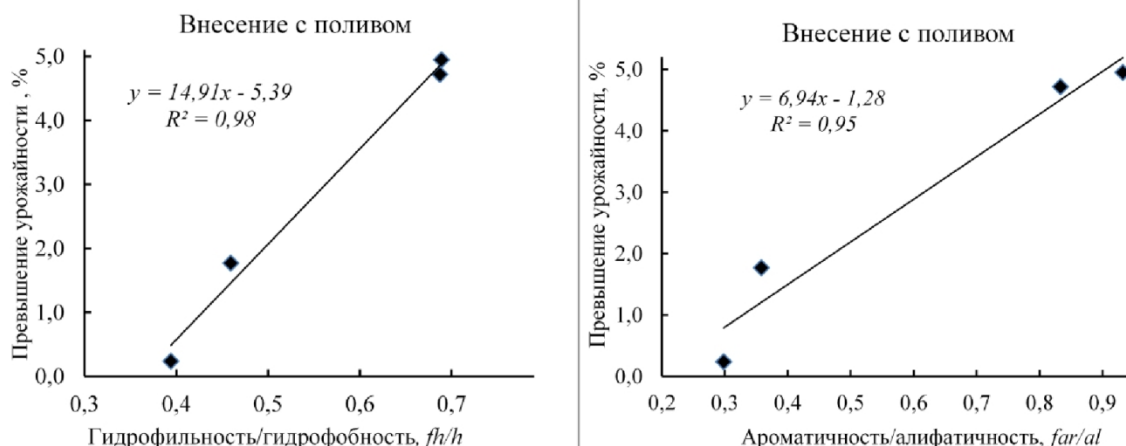


Рис. 1. Связь структурных параметров (^{13}C ЯМР) и биологической активности
Fig. 1. Relation between structural parameters (^{13}C NMR) and biological activity

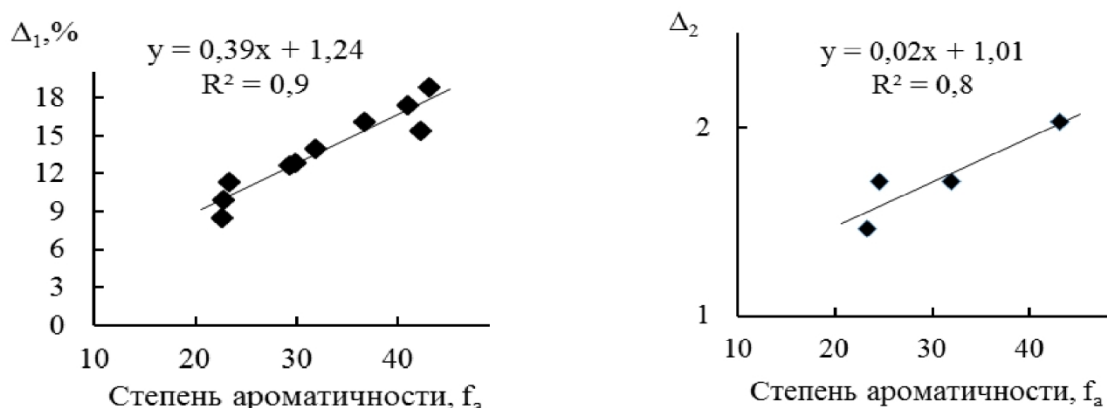


Рис. 2. Зависимость длины корней пшеницы (превышение над контролем Δ_1 , %) от степени ароматичности f_a образцов ГК

Fig. 2. The dependence of the root length of wheat (the excess over the control of Δ_1 , %) the degree of aromaticity f_a of the samples HA

Рис. 3. Зависимость индекса фитоактивности семян редиса Δ_2 от степени ароматичности f_a образцов ГК

Fig. 3. The dependence of the index photoactivity seeds of radish Δ_2 the degree of aromaticity f_a of the sample HA

лей (ГК) и после деструктивного алкилирования и дебитуминирования (ГКА), имеющие значимый разброс показателя f_a . Действительно, данные табл. 4 иллюстрируют увеличение степени ароматичности ГКА по сравнению с соответствующими ГК, для всех изученных ТГИ гумусовой природы. Так, для ГК, извлеченных из бурого угля Тисульского месторождения, f_a составляет 23,3. ГКА, извлеченные из того же угля, но предварительно алкилированного бутанолом и затем дебитуминированного, имеют показатель f_a равный 31,9. В то же время минимальное увеличение степени ароматичности наблюдается для гуминовых кислот, выделенных из Крапивинского торфа - для ГК $f_a=22,6$; для ГКА $f_a=22,8$.

Для установления зависимости «структурное свойство» были проведены ряд экспериментов по методикам [25,26] в соответствии с ГОСТ 12038-84 и ГОСТ 54221-2010. В экспериментах использовали сортовые пшеницы «Новосибирская 89», «Ирень» и редис сорта «Смак». Было обнаружено, что биологическая активность ГК, оцененная по

увеличению урожайности, прямо пропорциональна выбранным структурным параметрам. На рис. 1 представлены зависимости, из которых видно, что увеличение степени ароматичности и гидрофильности ГК приводит к повышению урожайности на примере пшеницы сорта «Новосибирская 89».

В ряде опытов биологическую активность ГК определяли по увеличению длины корней пшеницы Δ_1 (превышение над контролем, %) и по величине индекса фитоактивности (ИФ) с учетом энергии прорастания семян (ЭП), длине корня (ДК) и высоте проростка (ВП). Величина ИФ является обобщающим индексом и вычисляется как средняя величина суммы показателей ЭП, ДК и ВП, выраженная в долях единицы:

$$\text{ИФ} = \frac{(\text{ЭП} + \text{ДК} + \text{ВП})}{3 \cdot 100},$$

где ЭП, ДК и ВП средние величины по 3-м лоткам (% к контролю, Δ_2).

На рис. 2 и 3 приведены результаты экспериментов с семенами пшеницы и редиса, а именно зависимости превышения длины корней семян пшеницы над контрольным опытом Δ_1 и индекса фитоактивности Δ_2 семян редиса от степени ароматичности f_a используемых гуминовых кислот.

Из рис. 2,3 видно, что биологическая активность ГК и ГКА, оцененная по параметрам Δ_1 и Δ_2 по отношению к испытанным культурам – пшенице и редису также прямо пропорциональна структурному параметру «степень ароматичности» f_a . Гуминовые кислоты, выделенные из углей, предварительно алкилированных и дебитуминированных, по степени ароматичности близки к высокоактивным природным гуминовым веществам естественно-окисленных углей (табл.4) бурогоугольной стадии зрелости и проявляют повышенную биологическую активность по сравнению с ГК, выделенными из исходных углей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходные угли и полученные из них ГК обладают различным структурно-групповым составом. Естественно-окисленная форма угля и полученные из нее ГК имеют более ароматический характер и большее содержание фенольных гидроксидов. Установлено, что физиологическая активность ГК прямо пропорциональна следующим структурным параметрам: степени ароматичности f_a , гидрофильно-гидрофобному параметру f_{hb} , и параметру, отражающему соотношение ароматических и алифатических фрагментов органической массы ГК (ароматичность/алифатичность) $f_{ar/al}$.

Показано, что последовательное алкилирование и дебитуминирование гумусовых бурых углей

приводит к увеличению содержания ароматических структур в получаемых из модифицированных источников гуминовых кислотах. Данные гуминовые кислоты близки по составу к высокоактивным природным гуминовым веществам естественно-окисленных углей бурогоугольной стадии зрелости и проявляют повышенную биологическую активность.

Полученные результаты помогут планировать выбор сырьевой базы бурых углей для получения активных ГК. В этом плане для условий Монголии перспективными углями являются гумусовые бурые угли месторождений Багануур и Шивээ-Овоо Монголии – согласно высоким значениям содержания фенольных и хиноидных функциональных групп.

Кроме того, является перспективным целенаправленное изменение функционального состава гуминовых препаратов с помощью предварительного алкилирования и дебитуминирования первоисточника с целью получения субстанций с определенным структурно-групповым составом, высоким содержанием фенольных и хиноидных функциональных групп, а также степени ароматичности, связанной с биологической активностью. Полученные результаты могут быть использованы для прогноза биологической активности ГК.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-55-91033 «Разработка научных основ модифицирования гуминовых препаратов с целью повышения их биологической активности и применения в борьбе с опустыниванием».

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Опустынивание [Электронный ресурс] // – Режим доступа: <http://www.grandars.ru/shkola/geografiya/opustynivanie.html>. – [06.11.2018].
2. Есимова К.А. Опустынивание как важная экологическая проблема Казахстана [Электронный ресурс] / К. А. Есимова, Д. Н. Сагандыкова // Издәністер, нәтижелер. Исследования, результаты. – 2012. – Режим доступа: <https://articlekz.com/article/12800/> – [06.06.2018].
3. Мандах Н. Система индикаторов и оценка опустынивания земель / Н. Мандах, Ж. Цогтбаатар, Д. Даш, С. Ходолмор // Аридные экосистемы. 2016. – Т. 22. – № 1. – С. 93-105.
4. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский образовательный журнал. 1997. – № 2. – С. 56-63.
5. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дисс. докт. хим. наук. – МГУ. М. 2000. 359 с.
6. Христева Л.А. Действие физиологически активных гуминовых кислот на растения при неблагоприятных внешних условиях // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. 1973. – № 4. – С.5-23.
7. Горová А.И. Клеточные механизмы природной и модифицированной физиологически активными веществами сопротивляемости сельскохозяйственных растений к повреждающему действию пестицидов / А.И. Горová, А.Ф. Кулик // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. 1980. – № 7. – С. 74-106.
8. Александрова И.В. О физиологической активности гумусовых веществ и продуктов метаболизма микроорганизмов // Органическое вещество целинных и освоенных почв. – М.: Наука, 1972. – С.30-69.

9. Physiological Indices, Biomass and Economic Yield of Maize Influenced by Humic Acid and Nitrogen Levels / Kamran Azeem., Shaheen Shah, Naveed Ahmad at al. // Russian Agricultural Sciences. 2015. – Vol. 41, – No. 2–3. – P. 115–119.
10. Incorporation of humic-derived active molecules into compound NPK granulated fertilizers: main technical difficulties and potential solutions / J. Erro, O. Urrutia, R. Baigorri, M. Fuentes, A. M. Zamarreño and J. M. Garcia-Mina // Chemical and Biological Technologies in Agriculture. 2016. – No 3:18. 15 p.
11. Behzad Sani. Foliar Application of Humic Acid on Plant Height in Canola // APCBEE Procedia. 2014. – No 8. – P. 82-86.
12. Growth and metabolism of onion seedlings as affected by the application of humic substances, mycorrhizal inoculation and elevated CO₂ / Marcelle M. Bettonia, Átila F. Mogora, Volnei Paulettia, Nieves Goicoechea. // Scientia Horticulturae. 2014. – No 180. – P. 227-236
13. Humic-Like Water-Soluble Lignins from Giant Reed (*Arundo donax* L.) Display Hormone-Like Activity on Plant Growth / D. Savy, , L. Canellas, , G. Vinci , V. Cozzolino, , A. Piccolo // Journal of Plant Growth Regulation. 2017. – Vol. 36, – No 4. – P. 995-1001.
14. Драгунов С.С. Химическая характеристика гуминовых кислот и их физиологическая активность // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. 1980. – № 7. – С.5-21.
15. Апраксина С. М. Гуматы бурых углей различных месторождений, их получение и свойства / С.М. Апраксина, И.Н. Думбай, В.И. Дуленко // Пути переработки углей Украины. – Киев: Наук.думка, 1988. – С.98-106.
16. Кухаренко Т.А. Структура гуминовых кислот, их биологическая активность и последствие гуминовых удобрений // Химия твердого топлива. 1976. – № 2. – С.24-31.
17. Структурно-групповой состав гуминовых кислот бурых углей и их физиологическая активность / С.И. Жеребцов [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. – Т. 23. – № 4. – С.439-444.
18. Bioactivity of Chemically Transformed Humic Matter from Vermicompost on Plant Root Growth / L.B. Dobbs, L.P. Canellas, F.L. Olivares at al. // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2010. – Vol. 58. – No 6. – P.3681-3688.
19. Тайц Е.М. Методы анализа и испытания углей / Е.М. Тайц, И.А. Андреева. –М.: Недра, 1983. – 301 с.
20. Жеребцов С.И. Влияние алкилирования бурого угля и торфа на состав извлекаемых из них гуминовых кислот / С.И. Жеребцов, З.Р. Исмагилов // Химия твердого топлива. 2012. – № 6. – С. 7-19.
21. Сивакова Л.Г. Влияние алкилирования торфа и бурого угля на состав кислых групп гуминовых кислот / Л.Г. Сивакова, С.И. Жеребцов, О.В. Смотрина // Химия твердого топлива. 2005. – № 5. – С.24-30.
22. Жеребцов С.И. Состав восковой фракции битумоидов метилированных бурых углей / С.И. Жеребцов, А.И. Моисеев // Химия твердого топлива. 2009. – № 2. – С. 12-21.
23. Жеребцов С.И. Влияние алкилирования на состав и выход битумоидов торфа / С.И. Жеребцов, Ю.В. Мусин, А.И. Моисеев // Химия растительного сырья. 2009. – № 2. – С. 125-130.
24. Калабин Г.А. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки / Г.А. Калабин, Л.В. Каницкая, Д.Ф. Кушнарев. – М.: Химия, 2000. – 408 с.
25. Воронина Л.П. Оценка биологической активности промышленных гуминовых препаратов / Л.П. Воронина, О.С. Якименко, В.А. Терехова // Агрохимия. 2012. – № 6. – С. 50-57.
26. Вавилова П.П. Практикум по растениеводству / П.П. Вавилова, В.В. Гриценко, В.С. Кузнецова. – М.: Колос, 1983. – 352 с.

REFERENCES

1. Opustynivanie. URL: <http://www.grandars.ru/shkola/geografiya/opustynivanie.html>. (accessed: 06.11.2018).
2. Esimova K.A., Sagandykova D.N. Opustynivanie kak vazhnaya ekologicheskaya problema Kazakhstana. 2012. URL: <https://articlekz.com/article/12800/> (accessed: 06.06.2018).
3. Mandakh N., Tsogtbaatar Zh., Dash D., Khodolmor S. The system of indicators and assessment of desertification in Mongolia. Arid Ecosystems. 2016. Vol. 22. No 1. pp. 93-105.
4. Orlov D.S. Guminovye veshchestva v biosphere. Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal. 1997. No 2. pp. 56-63.
5. Perminova I.V. Analiz, klassifikatsiya i prognoz svoystv gumusovykh kislot. Moscow. Lomonosov Moscow State University. 2000. 359 p.
6. Khristeva L.A. Deystvie fiziologicheski aktivnykh guminovykh kislot na ras-teniya pri neblagopriyatnykh vneshnikh usloviyakh. Guminovye udobreniya. Teoriya i praktika ikh primeneniya. 1973. No 4. pp. 5-23.

7. Gorovaya A.I. Kulik A.F. Kletochnye mekhanizmy prirodnoy i modifitsirovannoy fiziologicheskoy aktivnosti veshchestvami soprotivlyayemosti sel'skokhozyaystvennykh rasteniy k povrezhdayushchemu deystviyu pestitsidov. Guminovye udobreniya. Teoriya i praktika ikh primeneniya. 1980. No 7. pp. 74-106.
8. Aleksandrova I.V. O fiziologicheskoy aktivnosti guminovykh veshchestv i produktov metabolizma mikroorganizmov. Organicheskoe veshchestvo tselinnykh i osvoennykh pochv. Moscow. *Nauka*, 1972. pp. 30-69.
9. Kamran Azeem., Shaheen Shah, Naveed Ahmad et al. Physiological Indices, Biomass and Economic Yield of Maize Influenced by Humic Acid and Nitrogen Levels. Russian Agricultural Sciences. 2015. Vol. 41, No. 2-3. pp. 115-119.
10. Erro J., Urrutia O., Baigorri R., Fuentes M., Zamarreño A. M. and Garcia-Mina J. M. Incorporation of humic-derived active molecules into compound NPK granulated fertilizers: main technical difficulties and potential solutions. Chemical and Biological Technologies in Agriculture. 2016. No 3:18. 15 p.
11. Behzad Sani. Foliar Application of Humic Acid on Plant Height in Canola. APCBEE Procedia. 2014. No 8. pp. 82-86.
12. Marcelle M. Bettonia, Átila F. Mogora, Volnei Paulettia, Nieves Goicoechea. Growth and metabolism of onion seedlings as affected by the application of humic substances, mycorrhizal inoculation and elevated CO₂. Scientia Horticulturae. 2014. No 180. pp. 227-236
13. Savy D., Canellas L., Vinci G., Cozzolino V., Piccolo A. Humic-Like Water-Soluble Lignins from Giant Reed (*Arundo donax* L.) Display Hormone-Like Activity on Plant Growth. Journal of Plant Growth Regulation. 2017. Vol. 36, No 4. pp. 995-1001.
14. Dragunov S.S. Khimicheskaya kharakteristika guminovykh kislot i ikh fiziologicheskaya aktivnost'. Guminovye udobreniya. Teoriya i praktika ikh primeneniya. 1980. No 7. pp. 5-21.
15. Apraksina S. M. Dumbay I.N., Dulenko V.I. Gumaty burykh ugley razlichnykh mestorozhdeniy, ikh polucheniye i svoystva. Puti pererabotki ugley Ukrainy. Kiev: *Nauk.dumka*. 1988. pp. 98-106.
16. Kukhareno T.A. Struktura guminovykh kislot, ikh biologicheskaya aktivnost' i posledeystvie guminovykh udobreniy. Khimiya tverdogo topliva [Solid Fuel Chemistry]. 1976. No 2. pp. 24-31.
17. Zhrebtsov S.I., Malysheko N.V., Smotrina O.V., Iyrshchikov S. Y., Bryukhovetskaya I.V., Ismagilov Z.R. Strukturno-gruppovoy sostav guminovykh kislot burykh ugley i ikh fiziologicheskaya aktivnost' [Structural group composition of humic acids in brown coal and their physiological activity]. Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya. [Chemistry for Sustainable Development]. 2015. No. 23. pp. 439-444.
18. Dobbs L.B., Canellas L.P., Olivares F.L. et al. Bioactivity of Chemically Transformed Humic Matter from Vermicompost on Plant Root Growth. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2010. Vol. 58. No 6. pp. 3681-3688.
19. Tayts E.M., Andreeva I.A. Metody analiza i ispytaniya ugley. Moscow. *Nedra*, 1983. 301 p.
20. Zhrebtsov S.I., Ismagilov Z.R. Vliyanie alkilirovaniya burogo uglya i torfa na sostav izvlekaemykh iz nikh guminovykh kislot [Effect of the Alkylation of Brown Coal and Peat on the Composition and Properties of Humic Acids Isolated from Them]. Khimiya tverdogo topliva [Solid Fuel Chemistry]. 2012. No 6. pp. 7-19.
21. Sivakova L.G. Zhrebtsov S.I., Smotrina O.V. Vliyanie alkilirovaniya torfa i burogo uglya na sostav kislolykh grupp guminovykh kislot [Effect of alkylation of peat and brown coal on the composition of acid groups of humic acids]. Khimiya tverdogo topliva [Solid Fuel Chemistry]. 2005. No 5. pp. 24-30.
22. Zhrebtsov S.I. Moiseev A.I. Sostav voskovoy fraktsii bitumoidov metilirovannykh burykh ugley [Composition of the wax fraction of bitumen from methylated brown coals]. Khimiya tverdogo topliva [Solid Fuel Chemistry]. 2009. No 2. pp. 12-21.
23. Zhrebtsov S.I., Musin Yu.V., Moiseev A.I. Vliyanie alkilirovaniya na sostav i vykhod bitumoidov torfa. Khimiya rastitel'nogo syr'ya [Chemistry of plant raw material]. 2009. No 2. pp. 125-130.
24. Kalabin G.A. Kanitskaya L.V., Kushnarev D.F. Kolichestvennaya spektroskopiya YaMR prirodnogo organicheskogo syr'ya i produktov ego pererabotki. Moscow. *Khimiya*. 2000. 408 p.
25. Voronina L.P. Yakimenko O.S., Terekhova V.A. Otsenka biologicheskoy aktivnosti promyshlennykh guminovykh preparatov. Agrokimiya [Agricultural Chemistry]. 2012. No 6. pp. 50-57.
26. Vavilova P.P., Gritsenko V.V., Kuznetsova Praktikum po rastenievodstvu. Moscow. *Kolos*, 1983. 352 p.

Поступило в редакцию 03.12.2018

Received 03 December 2018