

УДК 631.417.2: 631.95

DOI: 10.15372/ChUR2019187

Оценка проявления биологической активности гуминовых препаратов в условиях техногенных ландшафтов

Д. А. СОКОЛОВ¹, В. А. АНДРОХАНОВ¹, С. Ю. КЛЕКОВКИН¹, И. Н. ГОССЕН¹, С. И. ЖЕРЕБЦОВ²¹Институт почвоведения и агрохимии СО РАН,
Новосибирск (Россия)²Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)

E-mail: sokolovdenis@issa-siberia.ru

Аннотация

Посредством фитотестирования в условиях лабораторных и полевых испытаний оценена биологическая активность гуминовых препаратов (гуматов), полученных из бурых углей Канско-Ачинского и Южно-Уральского бассейнов. В серии полевых экспериментов на площадках с условиями, свойственными наиболее распространенным техногенным ландшафтам Сибири, выявлена связь структурно-групповых параметров органических кислот гуминовых препаратов (гуминовых кислот) и их биологической активности. Установлено, что при использовании гуматов на отвалах каменноугольных разрезов, испытывающих дефицит увлажнения, необходимо учитывать гидрофильно-гидрофобные параметры препаратов. Для рекультивации отвалов бурого угольных месторождений более эффективными являются препараты с высокой степенью ароматичности гуминовых кислот.

Ключевые слова: гуминовые препараты, биологическая активность, техногенный ландшафт, рекультивация, индекс фитоактивности

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что рост добычи полезных ископаемых неизбежно приводит к увеличению темпов преобразования естественных ландшафтов в техногенные и, как следствие, к экологическому дисбалансу в угледобывающих регионах [1]. Вместе с тем угли и отходы угольной промышленности могут использоваться для получения гуминовых кислот (ГК), обладающих высокой биологической активностью. Особый интерес в этом плане представляют отходы, являющиеся естественно-окисленными (некондиционными) формами рядовых марок углей [2]. Установлено, что эффективность выделенных из таких углей гуминовых препаратов (ГП), представляющих собой соли ГК (гуматы), выше аналогичных, но полученных из кондиционных углей [3]. Высокая биологическая активность ГП позволяет исполь-

зовать их в качестве стимуляторов роста и развития растений при рекультивации земель [4–6].

Цель исследований – выявление связи биологической активности и структурно-группового состава ГП и оценка ее проявления в условиях техногенных ландшафтов.

Статья является продолжением цикла работ по изучению биологической активности гуминовых веществ, полученных из бурых углей [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оценка биологической активности ГП проводилась с использованием семян пшеницы в два этапа: в лабораторном эксперименте и в условиях техногенных ландшафтов, представленных отвалами угольного разреза “Заречный” АО “СУЭК-Кузбасс”. В ходе исследования для

различных вариантов устанавливались не только эффекты, стимулирующие развитие растений, но и подавление тех или иных тест-функций. Поскольку использование концентрированных растворов ГП оказывает на растения угнетающее действие, их разбавляли до 0.02 %. В лабораторных условиях биологическую активность ГП оценивали по трем тест-функциям: энергия прорастания семян, длина корней и длина проростков. Для формализации полученных величин тест-функций рассчитывали интегральный индекс фитоактивности (ИФ) ГП, который отражает отклонения величины тест-функции от контроля (дистиллированная вода) [8]. Индекс фитоактивности является обобщающим и вычисляется как средняя величина суммы показателей энергии прорастания семян, длин корней и проростков, выраженная в долях единицы.

В условиях полевого опыта семена пшеницы замачивали в растворе ГП на 1 сут, а затем высевали. Выбор участков для проведения полевых экспериментов определялся исходя из тех свойств, которые соответствуют породным отвалам наиболее распространенных техногенных ландшафтов Сибири. Поэтому при закладке экспериментальных площадок выбраны субстраты, представленные техногенным элювием плотных осадочных пород, слагающих основную часть каменноугольных месторождений. В качестве второго варианта субстратов использовались лесовидные карбонатные суглинки (рыхлые осадочные породы, аналогичные тем, которыми формируются отвалы бурогоугольных разрезов). Использование этих субстратов, содержащих незначительное количество углерода органических веществ (менее 3 %), позволяет более достоверно оценить эффект от действия ГП. Для сравнения в качестве третьего варианта выбраны субстраты органогенных пород, обогащенных гуминовыми веществами естественного происхождения (торф). Варианты выбранных

ТАБЛИЦА 1

Основные физические и химические свойства субстратов

Свойства	Субстрат		
	Плотные породы	Рыхлые породы	Органогенные породы
Каменность, %	61	0	0
Плотность, г/см ³	1.6	1.2	0.83
Содержание органического углерода, %	2.7	3.1	30.3
pH _{вод}	7.5	7.2	6.8

субстратов из-за характеристик слагающих их пород различаются физическими и химическими свойствами (табл. 1), которые оказывают влияние на степень увлажненности опытных площадок. Опыт закладывали в трехкратной повторности на делянках площадью 2 м². В качестве контрольных вариантов вместо растворов гуматов использовали дистиллированную воду в тех же объемах, что и в вариантах с препаратами.

Гуминовые препараты получили из бурых углей кондиционных марок и их естественно-окисленных форм. В частности, были выбраны гумусовые бурые угли Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна (БУТС), их естественно-окисленная форма (БУТСО), угли Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна (БУТ). Гуматы натрия (HumNa) или калия (HumK) различных образцов бурых углей получали осаждением из щелочного раствора при добавлении соляной кислоты [9]. Образцы гуматов охарактеризованы методами функционального анализа и спектроскопии ЯМР ¹³C (табл. 2). Спектры ЯМР ¹³C высокого разрешения в твердом теле регистрировались с помощью спектрометра AVANCE III 300 WB (Bruker, Германия) на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации и вращением под магическим углом (CPMAS).

ТАБЛИЦА 2

Интегральные интенсивности спектральных областей и структурные параметры гуминовых препаратов по данным ¹³C ЯМР [7], %

Образец	Химический сдвиг, м. д.							Структурный параметр		
	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}			
HumNa БУТ 30	1.5	6.4	8.5	26.0	5.2	15.2	37.3	34.5	0.6	0.6
HumNa БУТ 31	2.4	7.6	8.5	25.2	4.2	12.2	39.9	33.7	0.5	0.6
HumNa БУТСО	3.5	7.4	8.2	31.7	6.3	14.8	26.8	39.9	0.7	0.8
HumK БУТСО	3.8	6.7	9.5	33.1	6.3	14.0	25.4	42.6	0.7	0.9
HumNa БУТС	1.0	8.2	6.7	51.1	3.4	7.3	22.4	57.8	0.4	1.7

На основании анализа литературных данных [10–12] для выявления связи биологической активности ГП с их структурно-групповым составом нами выбраны три параметра, вычисленные по данным спектров ЯМР ^{13}C (CPMAS):

1) степень ароматичности

$$f_a = C_{\text{Ar-OH}} + C_{\text{Ar}}$$

2) гидрофильно-гидрофобный параметр

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

3) ароматичность/алифатичность

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

Статистическая обработка экспериментальных данных проведена методом определения коэффициента ранговой корреляции Спирмена при помощи пакета программ Microsoft Office Excel 2007.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты лабораторных опытов по оценке влияния ГП на развитие пшеницы показывают, что применение большинства исследуемых соединений положительно сказывается на энергии прорастания семян, длине корней и проростков (рис. 1). Отрицательный эффект на длину корней пшеницы оказали ГП, полученные из бурого угля Тюльганского месторождения (HumNa БУТ 31). В наибольшей степени замачивание семян пшеницы в растворах гуматов сказалось на длине проростков. В результате ИФ ГП составил для HumNa БУТ 30 – 1.30, HumNa БУТ 31 – 0.94, HumNa БУТСО – 1.20, HumK БУТСО – 1.21, HumNa БУТС – 1.38. Максимальные значения свойственны гуматам натрия, полученным из бурых углей Тисульского

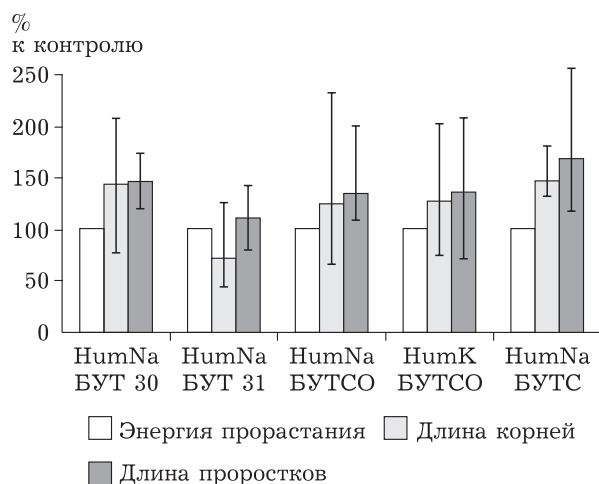


Рис. 1. Величины тест-функций проростков пшеницы.

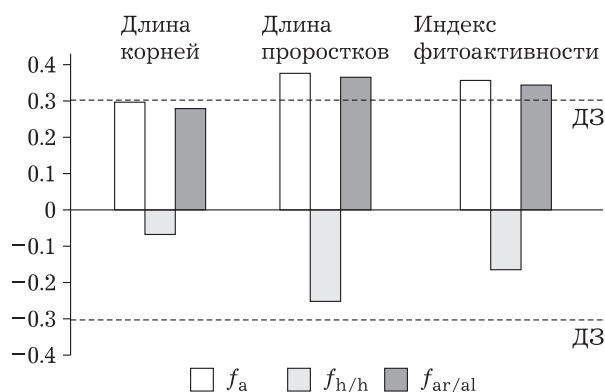


Рис. 2. Коэффициент корреляции Спирмена ($n = 40$, где n – число ранжируемых признаков) между показателями тест-функций пшеницы и структурными параметрами образцов гуминовых препаратов. ДЗ – граница области достоверных значений.

ского (HumNa БУТС) и Тюльганского (HumNa БУТ 30) месторождений.

Статистическая обработка полученных в лабораторных опытах данных показала достоверную связь длины проростков (рис. 2) с параметрами f_a и $f_{\text{ar/al}}$, которые определяются интегральными интенсивностями спектральных областей, отражающих доли углерода C_{Ar} , $C_{\text{Ar-OH}}$ и C_{Alk} (рис. 3). Однако коэффициенты корреляции количества $C_{\text{Ar-OH}}$ и C_{Alk} и величин тест-функций проростков пшеницы характеризуются минимальными значениями пределов достоверности (см. рис. 2, 3).

Оценивая связь свойств ГП с ИФ, следует отметить, что корреляционная зависимость наблюдается только с показателем, определяемым по химическому сдвигу ЯМР спектра в диапазоне 5–48 (C_{Alk}) и 165–187 (C_{Ar}) м. д. (см. рис. 3). Коэффициент корреляции линейной функции, описывающий зависимость, равен 0.36 и 0.37 соответственно.

Результаты полевых испытаний, проводимые на трех видах субстратов, позволили оценить эффективность ГП на всходах пшеницы (табл. 3). Установлено, что большинство ГК оказывают положительное влияние на растения на плотных и рыхлых породах, на которых в период проведения опытов складывались условия дефицитного и оптимального увлажнения соответственно. Количество всходов пшеницы на участке с органомными породами было ниже по сравнению с контролем, на что, по всей видимости, повлияло наличие в почвенном растворе гуминовых веществ торфа. В большей степени положительное влияние на всходы оказали гуматы натрия из углей Тисульского месторождения

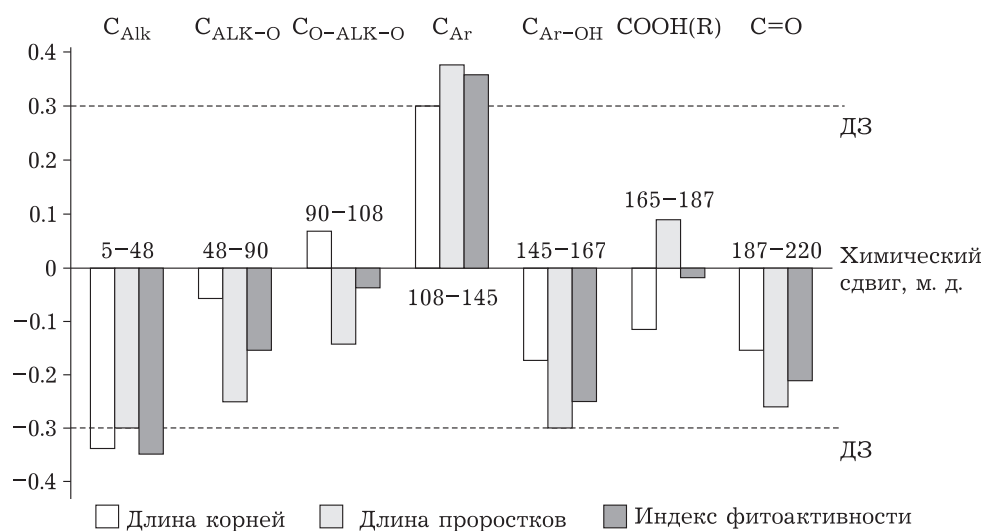


Рис. 3. Коэффициент корреляции Спирмена ($n = 40$, где n – число ранжируемых признаков) между показателями тест-функций пшеницы и интенсивностью спектральных областей гуминовых препаратов. ДЗ – граница области достоверных значений

(HumNa БУТСО и HumNa БУТС). Отрицательный эффект на всхожесть пшеницы был зафиксирован при использовании гумата калия (HumK БУТСО) и ГП, выделенного из углей Тюльганского месторождения (HumNa БУТ 30).

Отмеченная тенденция разнонаправленного влияния ГП проявилась также в фазы третьего листа и кущения. Систематизация полученных результатов и соотнесение их со свойствами гуматов выявили ряд зависимостей (табл. 4). Так, гидрофильно-гидрофобный параметр $f_{h/h}$ ГК демонстрировал отрицательную корреляционную зависимость с высотой стеблей пшеницы на площадках с плотными осадочными породами каменноугольных месторождений. В условиях менее выраженного дефицита влаги на рыхлых осадочных породах достоверные положительные значения связи этого показателя были зафиксированы только в фазу всходов. Минимальная корреляционная связь $f_{h/h}$ с фазовыми показателями

ТАБЛИЦА 3

Влияние солей гуминовых кислот бурых углей на количество всходов пшеницы на субстратах техногенных ландшафтов (% к контролю)

Вариант	Субстрат		
	Плотные породы	Рыхлые породы	Органогенные породы
HumNa БУТС	134.2	168.2	96.5
HumNa БУТСО	489.5	236.4	90.7
HumNa БУТ 30	76.3	81.8	65.3
HumNa БУТ 31	118.4	136.4	78.4
HumK БУТСО	78.9	70.5	65.6

телями пшеницы была получена для субстратов органогенных пород.

Степень ароматичности f_a , а также параметр $f_{ar/al}$, характеризующий отношение ароматической и алифатической составляющих гуминовых кислот, демонстрировали достоверную связь с высотой всходов пшеницы в фазу третьего листа в условиях, аналогичных отвалам бурого углей разрезов, сложенных рыхлыми осадочными породами, а также во всех вариантах с органи-

ТАБЛИЦА 4

Коэффициент корреляции Спирмена ($n = 15$, где n – число ранжируемых признаков) между показателями по фазам развития пшеницы и структурными параметрами образцов солей гуминовых кислот

Фаза развития	Структурный параметр		
	$f_{h/h}$	f_a	$f_{ar/al}$
Плотные породы			
Всходы	-0.50	0.18	0.23
3-й лист	-0.72	0.04	0.11
Кущение	-0.09	0.25	0.27
Рыхлые породы			
Всходы	0.58	-0.33	-0.35
3-й лист	-0.22	0.76	0.74
Кущение	0.37	-0.02	-0.04
Органогенные породы			
Всходы	0.49	-0.97	-0.95
3-й лист	-0.02	0.65	0.62
Кущение	-0.52	0.64	0.66

Примечание. Жирным шрифтом выделены достоверные значения.

генными породами в условиях избыточного увлажнения (см. табл. 4). В последнем случае отмеченная связь меняет свой знак с отрицательного на положительный, что, вероятно, является результатом пролонгированного действия испытываемых ГП.

В целом полученные в результате полевых испытаний данные позволяют отметить, что предпосевная обработка семян исследуемыми препаратами влияет на рост и развитие пшеницы. В условиях техногенных ландшафтов при достаточном и избыточном увлажнении поверхности биологическая активность определяется степенью ароматичности f_a ГК. В техногенных ландшафтах, испытывающих дефицит увлажнения, наиболее явно проявляется связь фазовых показателей проростков пшеницы с гидрофильно-гидрофобным параметром $f_{h/h}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования по оценке проявления биологической активности гуминовых препаратов в условиях техногенных ландшафтов показали, что большинство испытываемых веществ способно оказывать положительное влияние на рост и развитие семян пшеницы. Наиболее явно биологическую активность препараты продемонстрировали в условиях лабораторного эксперимента, по результатам которого максимальную эффективность проявили гуматы натрия, выделенные из бурого угля Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна (HumNa БУТС) и из углей Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна (HumNa БУТ 30). Проведенные лабораторные опыты выявили влияние препаратов на увеличение длины корней и проростков пшеницы. Статистическая обработка полученных данных показала достоверную связь длины проростков со степенью ароматичности f_a и параметром, характеризующим отношение ароматических и алифатических групп $f_{ar/al}$, определенным для исследованных образцов бурых углей.

В условиях полевого эксперимента наибольшую биологическую активность продемонстрировали гуматы натрия, выделенные из естественно-окисленной формы бурого угля Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна (HumNa БУТСО), в меньшей степени их рядовые аналоги (HumNa БУТС), а также гуминовые препараты, полученные из углей Тюльган-

ского месторождения Южно-Уральского бассейна (HumNa БУТ 31). При этом достоверный положительный эффект отмеченные препараты проявили в условиях дефицитного и оптимального увлажнения – на плотных и рыхлых осадочных породах соответственно. В условиях избыточного увлажнения, сложившихся на площадках с органомогенными породами, в период всходов эффективность испытываемых гуматов была отрицательна или близка к контрольным вариантам.

Установленные зависимости параметров структурно-группового состава гуминовых препаратов и их биологической активности, проявляемой в различные фазы развития пшеницы, позволяют заключить, что выбор сырья и способов получения препаратов, используемых в целях рекультивации, должен быть направлен на формирование свойств, отвечающих эдафическим и климатическим условиям территории их применения. При этом при использовании гуматов на отвалах каменноугольных разрезов, испытывающих дефицит увлажнения, необходимо учитывать свойства препаратов, определяющие их гидрофильно-гидрофобные параметры. В условиях отвалов бурого углей месторождений, как правило, характеризующихся оптимальным и избыточным увлажнением субстратов, более эффективными являются препараты с высокой степенью ароматичности гуминовых кислот.

Работа выполнена в рамках базового проекта ИПА СО РАН и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-55-91033).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Андроханов В. А., Куляпина Е. Д., Курачев В. М. Почвы техногенных ландшафтов: генезис и эволюция. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 151 с.
- 2 Патраков Ю. Ф. Состояние и перспективы процессов глубокой переработки углей // Химия уст. разв. 2005. Т. 13, № 4. С. 581–585.
- 3 Быкова С. Л., Соколов Д. А., Нечаева Т. В., Жеребцов С. И., Исмагилов З. Р. Агроэкологическая оценка применения гуматов при мелиорации техногенно нарушенных ландшафтов // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. 2013. № 5. С. 58–61.
- 4 Жеребцов С. И. Нетопливное использование Итатского бурого угля // Опыт и перспективы наукоемких технологий в угольной промышленности Кузбасса: матер. науч.-техн. конф. Кемерово, 1998. С. 258–262.
- 5 Zhrebtsov S. I., Ismagilov Z. R. Effect of the alkylation of brown coal and peat on the composition and properties of humic acids isolated from them // Solid Fuel Chemistry. 2012. Vol. 46, No. 6. P. 339–351.

- 6 Комиссаров И. Д. Гуминовые препараты. Науч. тр. Тюмен. СХИ. Тюмень, 1971. Т. 14. 265 с.
- 7 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Андрюханов В. А., Соколов Д. А., Дугаржав Ж., Исмагилов З. Р. Исследование биологической активности гуминовых кислот для создания препаратов против опустынивания // Химия уст. разв. 2019. Т. 27, № 2. С. 155–163.
- 8 Воронина Л. П., Якименко О. С., Терехова В. А. Оценка биологической активности промышленных гуминовых препаратов // Агрехимия. 2012. № 6. С. 45–52.
- 9 Тайц Е. М., Андреева И. А. Методы анализа и испытания углей. М.: Недра, 1983. 301 с.
- 10 Кухаренко Т. А. Структура гуминовых кислот, их биологическая активность и последствие гуминовых удобрений // Химия тв. топлива. 1976. № 2. С. 24–31.
- 11 Dobbs L. B., Canellas L. P., Olivares F. L., Aguiar N. O., Azevedo M., Peres L. E. P., Spaccini R., Piccolo A., Façanha A. R. Bioactivity of chemically transformed humic matter from vermicompost on plant root growth // J. Agricult. Food Chem. 2010. Vol. 58. № 6. P. 3681–3688.
- 12 Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.