

УДК 662.73: 547.992.2: 631.811.98

DOI: 10.15372/KhUR2019121

Исследование биологической активности гуминовых веществ для создания препаратов против опустынивания

С. И. ЖЕРЕБЦОВ¹, Н. В. МАЛЫШЕНКО¹, К. С. ВОТОЛИН¹, В. А. АНДРОХАНОВ², Д. А. СОКОЛОВ², Ж. ДУГАРЖАВ³, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,4}

¹Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово (Россия)

E-mail: sizh@yandex.ru

²Институт почвоведения и агрохимии Сибирского отделения РАН,
Новосибирск (Россия)

³Институт химии и химической технологии Монгольской академии наук,
Улан-Батор (Монголия)

⁴Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск (Россия)

(Поступила 14.02.19, после доработки 28.02.19)

Аннотация

Изучены нативные и модифицированные гуминовые кислоты (ГК), выделенные из бурых углей России и Монголии, состав которых охарактеризован техническим и элементным анализом и методом ¹³C ЯМР (CPMAS)-спектроскопии. Проведено деструктивное алкилирование гуминовых кислот бутанолом и последующее удаление алифатических фрагментов, способствовавшее повышению относительного содержания ароматических групп в составе ГК. Исследована биологическая активность гуминовых препаратов в виде гуматов натрия и калия в зависимости от структурно-групповых параметров: степени ароматичности f_a , гидрофильно-гидрофобного параметра $f_{h/h}$ и параметра, отражающего соотношение ароматических и алифатических фрагментов органической массы гуминовых кислот $f_{ar/al}$. Показано, что увеличение степени ароматичности ГК (f_a) приводит к повышению их биологической активности.

Ключевые слова: опустынивание, гуминовые кислоты, структурные параметры, биологическая активность

ВВЕДЕНИЕ

Опустынивание – это процесс необратимого изменения почвы и растительности, который может привести к полному разрушению биосферного потенциала и превращению территории в пустыню. На территории, подверженной опустыниванию, ухудшаются физические свойства почв, гибнет растительность, засоляются грунтовые воды, резко падает биологическая продуктивность, подрывается способность эко-

систем восстанавливаться. Всего в мире подвержено опустыниванию более 1 млрд га практически на всех континентах. Процессы опустынивания в настоящее время угрожают обширным территориям на юге России, в Центральной Азии, в частности в Казахстане и Монголии. В России этому процессу подвержена территория в 50 млн га, в том числе государственный природный биосферный заповедник “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 [1]. В Монголии площадь неопустыненных земель занимает 22 %, слабо опустыненных 35 %, средне опустыненных 26 %, сильно опустыненных 7 % и очень сильно опустыненных – 10 % от территории страны [2]. Для этих и соседних стран опустынивание может стать угрозой успешному социально-экономическому развитию и представляет собой глобальную экологическую проблему: 46 % площади всех пахотных земель подвержены эрозии. Противодействие опустыниванию включает ряд мероприятий: рекультивацию техногенно-нарушенных земель, борьбу с эрозией почв, разработку и освоение систем земледелия, обеспечивающих высокую и устойчивую продуктивность, совершенствование структуры посевных площадей. В настоящее время важнейшей задачей является разработка методов и препаратов для этой цели.

Применение специальных гуминовых препаратов, обеспечивающих рекультивацию почвенного покрова и стимулирование продуктивности сельскохозяйственных и пастбищных культур, – перспективный метод борьбы с опустыниванием. Гуминовые вещества (ГВ) вызывают особый интерес благодаря наличию у них биологической активности к растениям и почвенным организмам, а также ряду специфических свойств, улучшающих состояние почвы.

Значительные количества ГВ содержат твердые горючие ископаемые (ТГИ) низкой степени углекислотности. Наряду со множеством функций, таких как аккумулятивная, транспортная и протекторная, ГВ выполняют также регуляторную и физиологическую функции [4]. К регуляторной функции относится формирование структуры и водно-физических свойств почвы, таких как образование агрономически ценной комковато-зернистой структуры, улучшение порозности и водопроницаемости тяжелых почв, препятствие образованию трещин, корок; регулирование реакций ионного обмена между почвой и водными растворами; влияние на буферную емкость и тепловой режим почвы. При обработке гуматами (ГумNa, ГумK, ГумNH₄) влагоудерживающая способность почвы повышается более чем в 10 раз. Это явление имеет особенно большое значение для песчаных грунтов. Внимание привлекает и способность ГВ повышать устойчивость растений к неблагоприятным факторам внешней среды: избыточным дозам минеральных удобрений, высоким или низким температурам, химическим средствам защиты растений, радиации и др. [5]. Отмечено [5–9]

стимулирующее действие малых доз ГВ на развитие растений, использование ими азота минеральных удобрений. Большие дозы гуматов (выше 0.1 %) угнетают развитие растений.

К физиологической функции относят воздействие ГВ на различные организмы, в том числе на почвенные микроорганизмы. При использовании гуматов в сельском хозяйстве увеличивается урожайность зерновых, кормовых и овощных культур – в среднем на 10–30 %. Кроме того, повышается всхожесть семян и их прорастание, улучшается обмен веществ у растений, повышается поглощение минеральных веществ, усиливается корнеобразование.

Наиболее подвижной и реакционноспособной частью ГВ являются гуминовые кислоты (ГК), которые в виде водорастворимых форм принимают активное участие в окислительно-восстановительных процессах в клетке, будучи, с одной стороны, источником активированного кислорода, с другой – акцептором водорода [10].

На основании проведенных ранее экспериментов [11] прямую зависимость биологической активности ГК от содержания в них карбоксильных и фенольных гидроксильных групп обнаружить не удалось. Предполагается [12], что их биологическая активность зависит от концентрации свободных радикалов и содержания хиноидных групп и фенольных гидроксильных групп и определяется способностью участвовать в окислительно-восстановительных реакциях в растительной клетке и усилением этих процессов согласно теории Баха–Паладина–Сент-Дьерди. Гуминовые кислоты с более низким содержанием хиноидных групп – биологически менее активные. Для ГК бурых и окисленных углей содержание карбоксильных групп составляет 1.8–5.5, фенольных гидроксильных – 0–6.0, хиноидных групп – 0.6–4.0 мг-экв/г [12]. Результаты испытаний гуминовых препаратов по отношению к зерновым культурам указывают на прямо пропорциональную зависимость биологической активности не только от степени ароматичности f_a , но и от других структурно-групповых показателей, таких как гидрофильно-гидрофобный параметр $f_{h/h}$ и параметр $f_{ar/al}$, отражающий соотношение ароматических и алифатических фрагментов органической массы ГК [13].

Биологическая активность также была протестирована на ряде природных и модифицированных ГВ, полученных из различных источников [14]. В целях модифицирования были применены реакции гидролиза, восстановления, алкилирования метилом, отщепления алкильных фрагментов. Обнаружено, что окис-

ленные перманганатом калия и алкилированные метанолом ГВ – самые эффективные.

Таким образом, применение ГВ позволяет улучшить структуру почвы, восстановить и повысить ее плодородие, увеличить урожайность, всхожесть растений, их устойчивость к негативным факторам и является одним из способов решения проблемы опустынивания почв. В настоящее время нет единого мнения о действующем факторе и механизме биологического стимулирования растений и почвенных микроорганизмов ГВ и его связи со свойствами ГВ. Поэтому необходимо выполнять систематические фундаментальные исследования, направленные на получение зависимостей “структура – свойство” между элементарным и структурно-групповым составом ГВ и наличием биологической активности.

Цель данной работы – исследование биологической активности ГК, выделенных из ряда бурых углей и торфа, и обоснование выбора сырьевых источников ГК для получения препаратов-предшественников для борьбы с опустыниванием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были выбраны гумусовые бурые угли следующих месторождений: Багануур (БАГ) и Шивээ-Овоо (ШО) (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 обл. (ТК). Гуминовые кислоты в твердом виде получали из гуматов натрия (ГумNa) или калия (ГумК) осаждением соляной кислотой [15]. Ряд модифицированных гуминовых кислот (ГКА) был выделен из алкилированных образцов углей и торфа с использованием методик, описанных в [16, 17].

Исходные угли, торф и образцы ГК охарактеризованы элементно-техническим и функциональным анализом (табл. 1 и 2), а также ^{13}C ЯМР-спектроскопией (табл. 3).

Спектры ^{13}C 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).

Для определения общего содержания кислых групп (карбоксильных и гидроксильных) использовали баритовый метод. Содержание карбоксильных групп определяли ацетатным методом [18], а гидроксильных – как разность общего содержания кислых и карбоксильных групп. Содержание хиноидных групп определяли восстановлением их хлоридом олова (II) в щелочной среде с последующим оттитровыванием его избытка раствором бихромата калия [19]. Расчет

ТАБЛИЦА 1

Данные технического и элементного анализа исследуемых образцов, мас. %

Образец	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	$(O + N + S)^{daf}$ по разности	$(HA)_t^{daf}$
БАГ	–	26.3	52.6	67.5	4.4	28.1	31.2
ГумNa БАГ	6.9	17.9	–	60.5	3.8	35.7	52.8
ШО	–	31.6	52.2	70.5	4.4	25.1	34.0
ГумNa ШО	16.2	24.8	–	66.8	4.5	28.7	58.9
БУТС	8.3	10.3	48.3	61.4	5.0	33.5	22.1
ГК ГумК БУТС	5.0	4.0	–	60.8	4.2	35.0	–
ГК ГумNa БУТС	3.8	1.9	–	59.8	3.5	36.7	–
БУТСО	10.0	43.5	80.3	69.3	6.0	24.7	60.9
ГК ГумК БУТСО	4.6	17.0	–	46.2	3.2	50.6	–
ГК ГумNa БУТСО	10.6	10.9	–	59.7	6.2	34.0	–
БУТ	6.5	23.5	67.3	66.2	7.0	26.8	39.1
ГК ГумNa БУТ	3.63	7.57	–	62.9	5.8	31.3	–
БУМ	5.3	20.0	63.6	58.6	6.8	34.6	73.5
ГК ГумNa БУМ	–	–	–	57.3	7.4	35.3	–
ТК	11.2	12.3	72.6	46.8	5.9	47.3	32.4
ГК ГумNa ТК	–	–	–	45.1	5.5	49.4	–

Примечания. 1. W^a – аналитическая влажность; A^d – зольность; V – выход летучих компонентов; C, H, O, S, N – содержание элементов; $(HA)_t^{daf}$ – выход свободных гуминовых кислот; daf – dry ash free – сухая беззольная масса угля. 2. Прочерк – не определялось.

ТАБЛИЦА 2

Содержание активных кислородсодержащих групп в ГК углей месторождений Багануур (БАГ) и Шивээ-Овоо (ШО), мг-экв/г

Образцы	Содержание кислых групп			Хиноидные группы
	Карбоксильные группы	Фенольные гидроксилы	Сумма	
ГК ГумNa БАГ	4.33	3.42	7.75	2.75
ГК ГумNa ШО	5.13	3.52	8.65	3.17

ТАБЛИЦА 3

Интегральные интенсивности спектральных областей и структурные параметры образцов углей и ГК по данным ^{13}C ЯМР, %

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	32.7	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	22.6	1.95	0.3

содержания функциональных групп проводили с учетом результатов холостых опытов.

Для установления зависимости “структура – свойство” проведены тесты (фитотестирование) по определению биологической активности ГК в виде водорастворимых гуматов калия и натрия (концентрация 0.02 %), полученных как из исходных, так и модифицированных алкилированием образцов углей и торфа в полевых и лабораторных условиях. В экспериментах использовали семена сортовой пшеницы “Новосибирская 89”, редиса сорта “Смак” по методикам, описанным в [20, 21] и в соответствии с ГОСТ 12038–84 и ГОСТ 54221–2010 [22, 23]. Биологическую активность ГК и ГКА также определяли по увеличению длины корней пшеницы Δ (превышение над контролем, %) и по величине индекса фитоактивности (ИФ) (% к контролю) с учетом энергии прорастания семян (ЭП), длины корня (ДК) и высоты проростка (ВП). Для этого семена проращивали при постоянной температуре 20 °С в темноте в специальных растительных-лотках. Величина ИФ – обобщающий индекс, который отражает отклонения от контроля и вычисляется как средняя величина суммы показателей ЭП, ДК и ВП, выраженная в долях единицы:

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

где ЭП, ДК и ВП – средние значения по трем лоткам, измеренные на пятые сутки после начала эксперимента.

Для контрольного теста использовали дистиллированную воду. Относительная ошибка во всех экспериментах составляла 3–5 % для уровня значимости $\alpha = 0.05$.

Статистическая обработка экспериментальных данных проведена методом определения коэффициента ранговой корреляции Спирмена с помощью пакета программ Microsoft Office Excel 2007 [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании анализа литературных данных [12, 14, 25] для обнаружения связи структурно-группового состава ГК с их биологической активностью выбраны три параметра (см. табл. 3), вычисленных по данным ^{13}C ЯМР (CPMAS) спектров образцов углей, торфа, ГК:

1) степень ароматичности:

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

ТАБЛИЦА 4

Индекс фитоактивности гуминовых препаратов в опыте с редисом

Вариант	% к контролю			Индекс фитоактивности
	Энергия прорастания	Длина корней	Длина проростков	
ГумNa БУТ	100.8	135.8	113.6	1.17
ГумNa БУТСО	112.0	183.4	137.3	1.44
ГумK БУТСО	112.0	165.3	124.3	1.34
ГумNa БУТС	112.0	185.5	120.9	1.39

2) гидрофильно-гидрофобный параметр:

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

3) ароматичность/алифатичность:

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

Результаты лабораторных опытов по оценке влияния ГК на развитие растений показывают, что применение всех исследуемых препаратов положительно сказывается на энергии прорастания семян, длине корней и проростков (табл. 4 и 5). В наибольшей степени влияние замачивания семян редиса в растворах ГК сказывается на длине их корней (см. табл. 4). В результате интегральный ИФ ГК находится в пределах 1.17–1.44 по сравнению с контролем. При этом максимальное значение свойственно гуматам, полученным из естественно-окисленной формы бурого угля Тисульского месторождения (ГумNa БУТСО). Статистическая обработка полученных данных показала достоверную связь ИФ с параметрами f_a и $f_{ar/al}$ структурно-группового состава ГК, которая определяется интенсивностью ЯМР-спектральных областей C_{Ar} и C_{Alk} , а также C_{Ar-OH} и C_{Alk-O} . В меньшей степени, но на достаточно высоком уровне на длину корней редиса влияет количество карбоксильных групп ГК, фиксируемых по химическому сдвигу ЯМР-спектра в области 165–187 м. д. Однако коэффициент корреляции линейной функции, описывающий зависимость ИФ ГК от содержания карбоксильных групп, равен 0.66.

Наибольшая эффективность влияния ГК на развитие злаковых растений на примере семян пшеницы проявляется в отношении длины про-

ростков (см. табл. 5). Поэтому именно этот показатель вместе с интегральным ИФ демонстрирует связь с параметрами f_a и $f_{ar/al}$ структурно-группового состава. Как и в варианте с редисом, корреляционная зависимость ИФ от свойств ГК определяется интенсивностью спектральных областей, отражающих содержание углерода C_{Ar} и C_{Alk} . Индекс фитоактивности ГК находится в пределах 0.94–1.38. Максимальное значение соответствует гуматам, полученным из бурого угля Тисульского месторождения (ГумNa БУТС).

Деструктивное О-алкилирование ТГИ спиртами с одной стороны увеличивает выход битумоидов преимущественно алифатического характера, с другой – приводит к повышению ароматичности дебитуминированного образца [16, 26]. Гуминовые кислоты, извлекаемые из алкилированного образца (ГКА), соответственно имеют более высокую степень ароматичности, чем извлеченные из исходных ТГИ. Таким образом, существуют предпосылки, что эти ГКА должны иметь повышенную биологическую активность. В табл. 6 представлены данные структурно-группового состава образцов гуминовых кислот, полученных из исходных углей и торфа (ГК) и после деструктивного алкилирования и дебитуминирования (ГКА). Данные табл. 3 и 6 иллюстрируют увеличение степени ароматичности ГКА по сравнению с соответствующими ГК для всех изученных ТГИ гумусовой природы. Так, для ГК, выделенных из бурого угля Тисульского месторождения, f_a составляет 23.3. Для ГКА, выделенных из того же угля, но предварительно алкилированного бутанолом и затем дебитумини-

ТАБЛИЦА 5

Индекс фитоактивности гуминовых препаратов в опыте с пшеницей

Вариант	% к контролю			Индекс фитоактивности
	Энергия прорастания	Длина корней	Длина проростков	
ГумNa БУТ	100.0	71.5	111.3	0.94
ГумNa БУТСО	100.0	125.7	133.8	1.20
ГумK БУТСО	100.0	127.2	135.4	1.21
ГумNa БУТС	100.0	146.7	168.5	1.38

ТАБЛИЦА 6

Интегральные интенсивности спектральных областей образцов ГКА по данным ^{13}C ЯМР, %

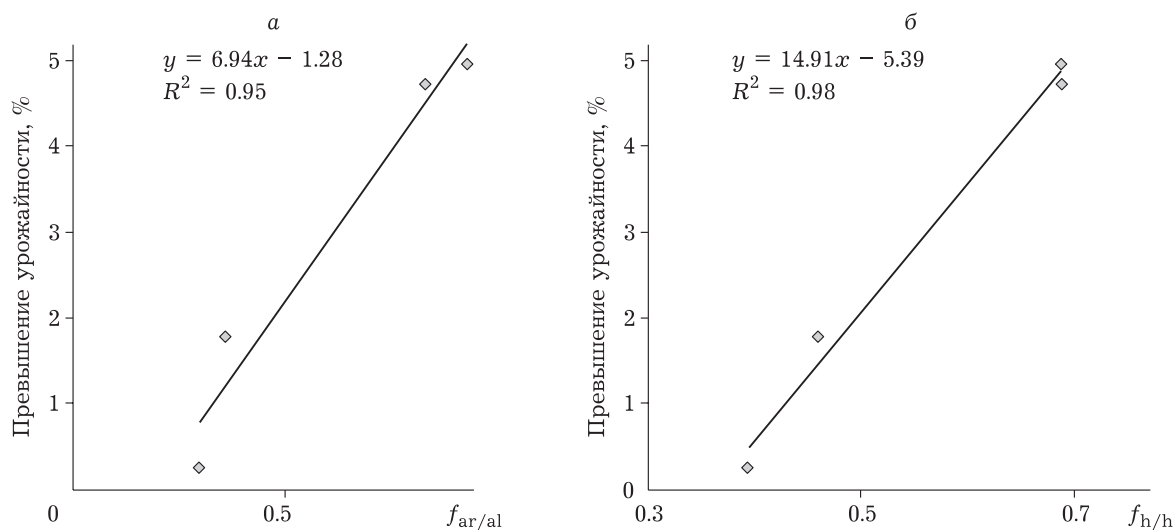
Образец	Химический сдвиг, м. д.							Степень ароматичности f_a
	220–187 C=O	187–165 COOH(R)	165–145 C _{Ar-O}	145–108 C _{Ar}	108–90 C _{O-Alk-O}	90–48 C _{Alk-O}	48–5 C _{Alk}	
Бурый уголь Тисульского месторождения								
ГК	4.4	7.3	5.4	17.9	3.6	10.8	50.7	23.3
ГКА	1.3	6.3	6.9	25.0	4.3	10.6	45.6	31.9
То же, 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
Бурый 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
То же Маячного								
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

рованного, показатель f_a равен 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 $f_a = 22.8$.

На рис. 1 представлены результаты проведенных тестов определения биологической активности всех образцов гуминовых кислот (ГК и ГКА). Видно, что биологическая активность ГК, оцененная по урожайности пшеницы сорта “Новосибирская 89”, прямо пропорциональна параметрам $f_{ar/al}$ и $f_{h/h}$. Таким образом, увеличение

степени ароматичности и гидрофильности ГК приводит к повышению урожайности.

На рис. 2 приведены результаты экспериментов с семенами пшеницы и редиса, а именно зависимости превышения длины корней семян пшеницы над контрольным опытом Δ и ИФ семян редиса от степени ароматичности f_a используемых ГК. Биологическая активность ГК и ГКА, оцененная по параметрам Δ и ИФ, также прямо пропорциональна структурному параметру f_a . Гуминовые кислоты ГКА, выделенные из углей, предварительно алкилиро-

Рис. 1. Зависимости биологической активности от структурных параметров $f_{ar/al}$ (а) и $f_{h/h}$ (б) образцов ГК.

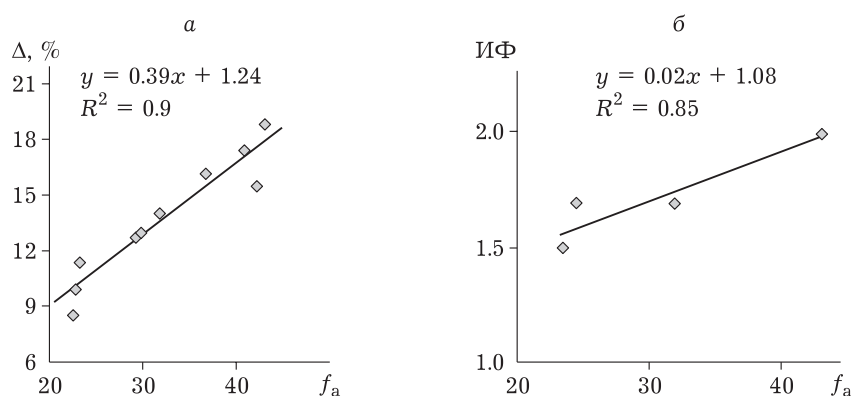


Рис. 2. Зависимости длины корня пшеницы (превышение над контролем Δ) (а) и индекса фитоактивности ИФ (б) семян редиса от степени ароматичности f_a образцов ГК.

ванных и дебитуминированных, по степени ароматичности близки к высокоактивным природным ГВ естественно-окисленных углей (см. табл. 3 и 6) бурогоугольной стадии зрелости и проявляют повышенную биологическую активность по сравнению с ГК, выделенными из исходных углей.

Полевые испытания полученных ГК проводились в условиях, приближенных к природным аридным областям. Для этого были выбраны участки рекультивации техногенных ландшафтов угольного разреза “Заречный” (Кемеровская обл.). Варианты полевого опыта включали три вида субстрата с различной степенью выраженности ксероморфизма в зависимости от физических и химических свойств (табл. 7). Их сочетание способствует дифференциации степени выраженности ксероморфизма опытных площадок по увлажненности. Наибольший дефицит увлажнения проявляется на участке с техногенным элювием плотных осадочных пород. Оптимальные условия для развития растений складываются на площадке с нанесением плодородного слоя почвы. Участок, сформированный посредством отсыпки торфа, вследствие меньшей плотности и высокой водоудерживающей способности служит аналогом гидроморфных почв.

Влияние ГК на рост и развитие злаковых растений в полевых условиях оценивалось по

высоте всходов пшеницы (сорт “Новосибирская 89”), семена которой перед посевом обрабатывались в 0.02 % растворе гуматов натрия и калия. В качестве контрольного варианта предпосевная обработка семян осуществлялась с использованием дистиллированной воды для каждого вида субстрата. Измерение высоты растений проводилось в фазе третьего листа и кущения. Опыты показали (рис. 3), что в целом ГК оказывают положительное влияние на растения в условиях дефицитного и оптимального увлажнения. На участке с нанесением торфа (Т) небольшой эффект проявился только в более позднюю фазу, что, по-видимому, связано с избытком собственных ГК торфа в почвенном растворе, который угнетает рост растений. На других площадках произошла дифференциация результативности ГК по фазам. Так, на участках, характеризующихся оптимальными условиями увлажнения и питания растений (ПСП), максимальный эффект от применения гуминовых препаратов зафиксирован в первый срок измерений (фаза третьего листа). Превышение высоты растений над контролем (более 60 %) в этой фазе зафиксировано при обработке семян раствором гумата натрия, полученного из естественно-окисленного бурого угля (ГумНа БУТСО), с высоким значением f_a . Однако уже во второй срок было отмечено отставание в развитии.

ТАБЛИЦА 7

Основные физические и химические свойства субстратов

Субстрат	Каменистость, %	Плотность, г/см ³	Содержание органического углерода, %	pH _{вод}
Техногенный элювий (ТЭ)	61	1.6	2.7	7.5
Плодородный слой почвы (ПСП)	0	1.2	3.1	7.2
Торф (Т)	0	0.83	30.3	6.8

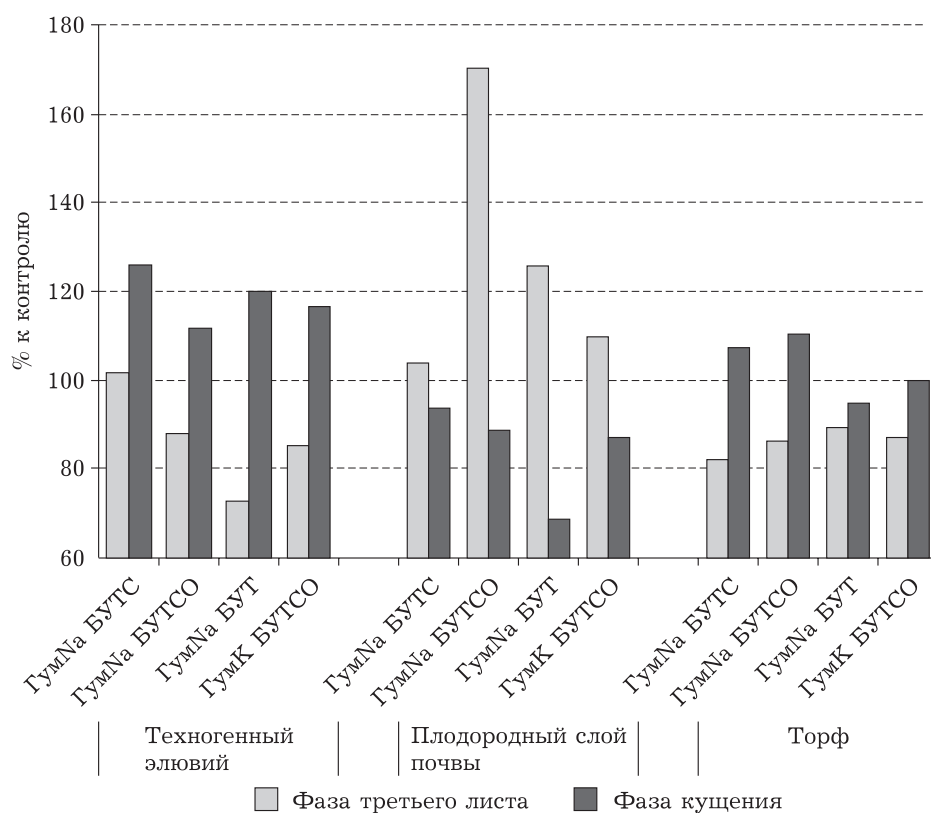


Рис. 3. Высота проростков пшеницы по фазам развития на различном субстрате.

В условиях дефицита влаги (ТЭ) наибольший эффект от влияния ГК был зафиксирован в фазу кущения при обработке семян гуматами, выделенными из всех исследуемых образцов бурых углей. В среднем высота растений здесь превысила контроль на 21,4 %.

Систематизация полученных результатов и соотнесение их со свойствами гуматов позволили выявить ряд зависимостей. Во-первых, в условиях достаточного увлажнения (ПСП) прослеживается тесная корреляционная связь фазовых показателей всходов пшеницы со степенью ароматичности f_a и параметром, характеризующим отношение ароматической составляющей к алифатической $f_{ar/al}$. Еще одна зависимость наиболее ярко проявляется после статистической обработки результатов опыта с техногенным элювием – в условиях острого дефицита влаги определяющим становится гидрофильно-гидрофобный параметр $f_{h/h}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что биологическая активность прямо пропорциональна следующим структурным параметрам гуминовых кислот: степени ароматичности f_a , гидрофильно-гидрофобному па-

раметру $f_{h/h}$ и параметру $f_{ar/al}$, отражающему соотношение ароматических и алифатических фрагментов органической массы ГК.

Показано, что последовательное алкилирование и дебитуминирование гумусовых бурых углей приводит к увеличению содержания ароматических структур ГК, выделенных из модифицированных источников. Данные ГК близки по составу к высокоактивным природным ГВ естественно-окисленных углей буроугольной стадии зрелости и проявляют повышенную биологическую активность. Перспективным направлением является целенаправленное изменение функционального состава гуминовых препаратов с целью получения субстанций с высокой степенью ароматичности, связанной с биологической активностью.

Проведенные исследования по выявлению зависимости между составом ГК бурых углей и их биологической активностью показали, что все испытуемые препараты оказывают положительное влияние на рост и развитие растений. В целом, наибольшую эффективность проявили ГК, выделенные из бурого угля Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна, и особенно гуматы натрия, полученные из его естественно-окисленной формы (ГумNa БУТСО). Для условий Монголии гумусовые бурые угли месторождений Багануур и Шивээ-Овоо пред-

ставляют собой перспективные источники ГК с высоким содержанием фенольных и хиноидных функциональных групп.

Таким образом, полученные результаты могут быть использованы в выборе сырьевой базы бурых углей для создания биологически активных гуминовых препаратов.

Исследование проведено при поддержке РФФИ (проект 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

- Опустынивание. [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.grandars.ru/shkola/geografiya/opustynivanie.html>. (дата обращения: 06.06.18).
- Есимова К. А., Сагандыкова Д. Н. Опустынивание как важная экологическая проблема Казахстана [Электронный ресурс] // Исследования, результаты. 2012. Режим доступа: <https://articlekz.com/article/12800>. (дата обращения: 06.06.18).
- Мандах Н., Даш Д., Ходолмор С. // Аридные экосистемы. 2016. № 1. С. 93.
- Орлов Д. С. // Соросов. образов. журн. 1997. № 2. С. 56–63.
- Христева Л. А. // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. 1973. № 4. С. 5–23.
- Горова А. И., Кулик А. Ф. // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. 1980. № 7. С. 74–106.
- Александрова И. В. О физиологической активности гумусовых веществ и продуктов метаболизма микроорганизмов // Органическое вещество целинных и освоенных почв. М.: Наука, 1972. С. 30–69.
- Александрова И. В. // Почвоведение. 1977. № 5. С. 31–38.
- Александрова И. В. // Почвоведение. 1983. № 11. С. 22–32.
- Драгунов С. С. // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. 1980. № 7. С. 5–21.
- Апраксина С. М., Думбай И. Н., Дуленко В. И. Гуматы бурых углей различных месторождений, их получение и свойства // Пути переработки углей Украины / под ред. С. Н. Баранова. Киев: Наук. думка, 1988. С. 98–106.
- Кухаренко Т. А. // Химия тв. топлива. 1976. № 2. С. 24–31.
- Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Смотрина О. В., Лырщиков С. Ю., Брюховецкая Л. В., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 4. С. 439–444.
- Dobbs L. B., Canellas L. P., Olivares F. L., Aguiar N. O., Peres L. E., Azevedo M., Spaccini R., Piccolo A., Facanha A. R. // J. Agriculture Food Chem. 2010. Vol. 58, No. 6. P. 3681–3688.
- Тайц Е. М., Андреева И. А. Методы анализа и испытания углей / Е. М. Тайц, И. А. Андреева, М.: Недра, 1983. 301 с.
- Жеребцов С. И., Исмагилов З. Р. // Химия тв. топлива. 2012. № 6. С. 7–19.
- Жеребцов С. И., Моисеев А. И. // Химия тв. топлива. 2009. № 2. С. 12–21.
- Хилько С. Л., Ковтун А. И., Рыбаченко В. И. // Химия тв. топлива. 2011. № 5. С. 50–61.
- Глебо Л. И., Максимов О. Б. О функциональном анализе гуминовых кислот. Новые методы исследования гуминовых кислот. / Л. И. Глебо, О. Б. Максимов, под общ. ред. Владивосток: Изд-во АН СССР, 1972. 135 с.
- Воронина Л. П., Якименко О. С., Терехова В. А. // Агрехимия. 2012. № 6. С. 50–57.
- Вавилов П. П., Гриценко В. В., Кузнецов В. С. Практикум по растениеводству. М.: Колос, 1983. 352 с.
- ГОСТ 12038–84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Изд-во стандартов, 1984. 30 с.
- ГОСТ Р 54221–2010. Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. Методы испытания. М.: Стандартинформ, 2012. 10 с.
- Соколов Д. А., Добрянская С. Л., Андроханов В. А., Клековкин С. Ю., Госсен И. Н., Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Дугаржав Ж. // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. 2018. № 5. С. 96–105.
- Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
- Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Соколов Д. А., Исмагилов З. Р. // Вестн. Кузбас. гос. технического ун-та. 2016. № 4. С. 108–114.

