

УДК 661.152.4: 631.811.98: 631.878

DOI: 10.15372/KhUR20170315

Получение и оценка биологической активности комплексных гранулированных гуматных удобрений

К. С. ВОТОЛИН, С. И. ЖЕРЕБЦОВ, О. В. СМОТРИНА

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

E-mail: kostvot@mail.ru

(Поступила 27.03.17)

Аннотация

Представлены результаты тестирования на биологическую активность комплексных гранулированных гуматных удобрений (КГУ) с добавлением карбамида (мочевины) и простого суперфосфата. Образцы КГУ получены по методике из бурого рядового угля Тисульского месторождения (участок Кайчакский, Кемеровская обл.). Образцы КГУ, исходного угля и гуминовых кислот охарактеризованы с использованием ^{13}C ЯМР-спектроскопии (CPMAS), технического и элементного анализа. Для объективного тестирования использован интегральный индекс – фитоактивность (ИФ), который вычислялся как среднее значение суммы показателей энергии прорастания, высоты проростков и длины корня семян. Тестирование проводили на семенах яровой пшеницы “Ирень”, путем замачивания их в водном растворе КГУ. Семена проращивали в условиях согласно ГОСТ 12038–84. Определено влияние основных компонентов – гуминовых кислот и минеральных добавок, входящих в состав образцов КГУ. Установлено, что помимо состава на биологическую активность КГУ могут влиять параметры функционально-группового состава. Показано, что в образцах удобрений наблюдается синергизм влияния гуминовых кислот и вносимых минеральных добавок. Наличие гуминовых кислот в КГУ позволяет снизить концентрацию раствора для замачивания семян без уменьшения его биологической активности. Протестированные КГУ проявили высокую фитоактивность (ИФ = 1.19–1.45). Наибольшая биологическая активность отмечена для образца с добавкой суперфосфата. Установлена способность ГК снижать угнетающее воздействие больших концентраций растворов минеральных удобрений.

Ключевые слова: гуминовые вещества, биологическая активность, комплексные гранулированные гуматные удобрения

ВВЕДЕНИЕ

Бурые угли пока не представляют значительного интереса в качестве источника энергии. В то же значительная часть их массы состоит из гуминовых веществ (ГВ), которые применяются в сельском хозяйстве в качестве эффективных стимуляторов роста растений [1–3]. В этой связи вопрос комплексной переработки бурых углей как источника получения ГВ приобретает актуальное значение [4].

Ранее ГВ и гуминовые кислоты (ГК) использовали в виде солей – гуматов натрия,

калия, аммония. Сегодня они входят в состав сложных комплексных удобрений. Высокая биологическая активность таких удобрений обусловлена более рациональными рецептурами, которые включают как стимуляторы (ГК), так и макро- и микроэлементы питания растений [5]. Их применение позволяет значительно понизить норму внесения минеральных удобрений благодаря способности повышать эффективность использования питательных веществ растениями, как из почвы, так и из внесенных удобрений.

В данной работе приведены результаты определения биологической активности не-

ТАБЛИЦА 1

Результаты технического и элементного анализа образцов бурого угля, ГК и КГУ, %

Образцы	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	(O + N + S) ^{daf} , по разности	(ГК) _t ^{daf} , (HumNa)	(ГК) _t ^{daf} , (HumK)	Внесено с минеральными удобрениями	
									N ^d	P ₂ O ₅ ^d
Бурый уголь	8.30	10.32	48.26	61.44	5.04	33.52	22.14	24.98	–	–
ГК из HumNa	3.76	1.92	н/о	59.79	3.47	36.74	–	–	–	–
КГУ-1	н/о	н/о	н/о	50.59	4.15	45.26	5.57	–	–	–
КГУ-2	н/о	н/о	н/о	34.10	5.53	60.37	7.37	–	25.19	–
КГУ-3	н/о	н/о	н/о	36.28	3.27	60.45	5.09	–	5.65	5.37

Примечание. daf – сухое беззольное состояние образца; W^a – влага аналитическая; A^d – зольность на сухую пробу; V^{daf} – содержание летучих веществ; C^{daf} – содержание углерода; H^{daf} – содержание водорода; O^{daf} – содержание кислорода; N^{daf} – содержание азота; S^{daf} – содержание общей серы; (ГК)_t^{daf} – выход свободных гуминовых кислот; HumNa – гумат натрия; HumK – гумат калия; d – на сухое состояние образца.

Н/о – не определяли.

скольких образцов КГУ, полученных из бурых углей, на семенах пшеницы сорта “Ирень”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы КГУ получали из бурого рядового угля Тисульского месторождения (участок Кайчакский), характеристики которого приведены в табл. 1. Гуминовые кислоты, выделенные из гуматов натрия (ГК HumNa), получены по методике определения выхода свободных ГК [6] (1 % раствор NaOH, 98 °С, 2 ч).

Образцы КГУ-2 и КГУ-3 получали смешиванием гуматного удобрения с карбамидом и суперфосфатом (табл. 2).

Методика наработки гранул КГУ описана в [7] и включает следующие стадии: 1) бурый уголь измельчали при помощи молотковой дробилки до размера частиц 0–3 мм; 2) с помощью лопастного смесителя перемешивали дробленый уголь с водным раствором щелочи в течение 30 мин; 3) в смеситель добавляли минеральные удобрения и перемешивали дополнительно на

протяжении 10 мин; 4) полученную пасту гранулировали при помощи экструдера; 5) гранулы сушили на инфракрасной двухзонной сушилке. Характеристики образцов КГУ без добавок и с добавлением карбамида и суперфосфата приведены в табл. 3. Гуминовые кислоты входят в состав гранул в виде HumNa.

Групповой состав образцов исходного угля, выделенных из него ГК и предложенных комплексных удобрений определен методом ¹³C ЯМР спектроскопии (табл. 4).

¹³C ЯМР-спектры высокого разрешения в твердом теле регистрировались на приборе Bruker Avance III 300 WB при частоте 75 МГц и с частотой вращения образца 5 кГц. Использовалась методика кросс-поляризации с вращением под “магическим” углом.

По результатам ¹³C ЯМР-спектроскопии можно рассчитать структурно-групповой параметр каждого образца [2, 7–10]:

1) степень ароматичности:

$$f_a = \text{CAr-OH} + \text{CAr};$$

2) гидрофильно-гидрофобный параметр:

$$f_{h/h} = (\text{C=O} + \text{COOH(R)} + \text{CAr-OH})$$

ТАБЛИЦА 2

Характеристики минеральных удобрений

Удобрения	Химическая формула	Массовая доля действующего вещества, %		Влажность, %, не более
		N	P	
Карбамид (мочевина)	(NH ₂) ₂ CO	46	–	0.5
Суперфосфат простой	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ · 2CaSO ₄	20	19	3.5

ТАБЛИЦА 3

Характеристика наработанных образцов КГУ

Образцы	Влажность, %	Выход угольного остатка, %*	Выход растворимых в воде ГК, %*	Внесено с минеральными удобрениями, %*	
				N	P ₂ O ₅
КГУ-1	35.26	94.43	5.57	–	–
КГУ-2	25.96	67.44	7.37	25.19	–
КГУ-3	27.75	83.89	5.09	5.65	5.37

*На сухое состояние образца.

+ CO-Alk-O + Calk-O) / (CAr + CAlk);

3) ароматичность/алифатичность:

$$f_{ar/al} = (Car-OH + CAr)/(CO-Alk-O + Calk-O + CAlk)$$

Установлено, что все образцы высокоароматичные. Кроме того, по сравнению с исходным углем и ГК из него образцы КГУ-1, КГУ-2 и КГУ-3 содержат больше карбонильных (220–167 м. д.) и карбоксильных (187–165 м. д.) групп, а также групп, содержащих кислород при алкильном углероде (90–48 м. д.).

Анализ данных ¹³C ЯМР показал, что, помимо состава КГУ, на их биологическую активность может влиять состав функциональных групп. Прослеживается увеличение фитоактивности совместно с увеличением показателей структурных параметров: степени ароматичности f_a , гидрофильно-гидрофобного параметра $f_{h/h}$ и параметра, отражающего соотношение ароматических и алифатических фрагментов в органической массе КГУ (ароматичность/алифатичность) $f_{ar/al}$.

Следуя ГОСТ [11], биологическую активность КГУ определяли по методикам [12], а также из работы [13] – по величине фитоактивности (ИФ) с учетом энергии прорастания семян (ЭП), длины корня (ДК) и высоты проростка (ВП). Индекс фитоактивности – обобщающий индекс и вычисляется как среднее значение суммы показателей ЭП, ВП и ДК, выраженное в долях единицы:

$$ИФ = (ЭП + ВП + ДК)/(3 \cdot 100)$$

где ЭП, ВП и ДК – средние величины по трем лоткам, % к контролю.

В каждом эксперименте часть семян обрабатывалась 0.0005 и 0.005 % раствором ГК в составе КГУ, а часть обрабатывалась дистиллированной водой (контроль). Выбор концентраций основан на том, что ГК в концентрированных растворах оказывают угнетающее действие на растения [14]. Так, опытным путем установлено, что в концентрации более 0.005 % в растворе ГК оказывают угнетающий эффект, а концентрация менее 0.0005 % на практике оказалась малоэффективной.

ТАБЛИЦА 4

Интегральные величины спектральных областей ¹³C ЯМР-спектров образцов бурого угля, гуминовых кислот (ГК) и комплексных гранулированных удобрений (КГУ)

Образцы	Химический сдвиг, м. д.							Структурные параметры			ИФ*
	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	C _{ar} -OH	C _{ar}	C _{O-alk-O}	C _{alk-O}	C _{alk}				
Бурый уголь	1.23	2.91	12.72	53.10	0	9.19	20.84	65.8	0.35	2.19	–
ГК из HumNa	1.16	4.16	13.78	51.76	0	8.88	20.26	65.5	0.39	2.25	–
КГУ-1	1.90	5.57	8.47	50.71	0	11.26	22.06	59.2	0.37	1.78	1.19
КГУ-2	1.66	5.35	12.24	49.20	0	11.24	20.31	61.4	0.44	1.95	1.32
КГУ-3	1.69	5.47	11.74	49.36	0	10.82	20.93	61.1	0.42	1.92	1.45

*Индекс фитоактивности (ИФ) при концентрации растворов КГУ 0.0005 %.

Дополнительно проведены эксперименты по определению вклада в биологическую активность КГУ, содержащихся в них карбамида и суперфосфата. Для эксперимента приготовлены 0.00158 и 0.0158 % растворы карбамида, а также 0.00034 и 0.0034 % растворы суперфосфата. Концентрации растворов минеральных удобрений соответствует их концентрациям в тестируемых КГУ.

Семена проращивали в специальных растительных между слоями увлажненной фильтровальной бумаги. Повторность эксперимента трехкратная: по 50 семян в лотке для каждой концентрации удобрения и столько же для контроля. Параметры ЭП, ВП и ДК измеряли на 5-е сут. Семена проращивали при постоянной температуре (20 °С) в темноте.

Стоит отметить, что все измеряемые показатели семян имеют допустимый разброс. Так, коэффициент вариации показателей ВП и ДК при измерении семян обработанных КГУ не превышает 27.58 %, а в контрольных лотках – 32.54 %, что свидетельствует об однородности измеряемых показателей. Данный коэффициент представляет собой отношение среднего квадратичного отклонения к среднему арифметическому, выраженное в процентах. Ряд данных считается однородным, если коэффициент вариации не превышает 33 % [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения биологической активности предложенных КГУ приведены в табл. 5. Результаты всех контрольных лотков усреднены для более наглядного определения биологической активности всех удобрений, а также для возможности сопоставить между собой их эффективность.

Применение гуминовых удобрений КГУ-1 в виде 0.0005 % раствора оказалось эффективным: индекс фитоактивности ИФ = 1.19. Кроме того, у семян, обработанных растворами КГУ-1, наблюдается более развитая корневая система. В контрольном варианте корни менее развиты.

Испытание образца КГУ-2, содержащего наряду с ГК 25.19 % азота (в виде карбамида), дало положительные результаты. Так, в случае 0.0005 % раствора удобрения ИФ = 1.32, а в случае раствора 0.005 % ИФ = 1.19.

Образец КГУ-3 показал наилучший результат. За счет добавления 5.65 % азота и 5.37 % фосфора (в виде суперфосфата) удалось повысить величину ИФ до 1.45 и 1.44 при концентрации раствора 0.0005 и 0.005 % соответственно.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что применение КГУ предложенного состава положительно влияет на прорастание семян пшеницы (рис. 1–4).

ТАБЛИЦА 5

Влияние минеральных добавок на эффективность удобрений

Образцы	ДК, см	ВП, см	ЭП, %	ИФ	Структурные параметры		
					f_a	$f_{h/h}$	$f_{ar/al}$
Контроль*	8.2	7.9	100	1.0	–	–	–
Раствор 0.0005 % КГУ-1	10.2 (+24.9)	10.1 (+27.4)	104.1	1.19	59.2	0.37	1.78
То же, 0.005 %	8.8 (+7.9)	8.3 (+5.32)	113.2	1.09			
Раствор 0.0005 % КГУ-2	11.2 (+37.4)	12.2 (+54.8)	104.0	1.32	61.4	0.44	1.95
То же, 0.005 %	10.3 (+26.6)	9.9 (+25.2)	106.7	1.19			
Раствор 0.0005 % КГУ-3	12.8 (+56.8)	12.8 (+62.5)	116.5	1.45	61.1	0.42	1.92
То же, 0.005 %	12.8 (+57.5)	12.6 (+60.1)	113.9	1.44			
Раствор карбамида 0.00158 %	9.8 (+19.7)	8.9 (+13.9)	82.3	1.05	–	–	–
То же, 0.0158 %	2.2 (–73)	2.1 (–74.2)	91.2	0.48	–	–	–
Раствор суперфосфата 0.00034 %	8.9 (+9.6)	7.9 (+0.7)	100.0	1.03	–	–	–
То же, 0.0034 %	9.8 (+21.4)	9.9 (+26.3)	111.4	1.19	–	–	–

Примечания. 1. ДК – длина корня, ВП – высота проростка, ЭП – энергия прорастания семян, ИФ – индекс фитоактивности. 2. В скобках указан прирост показателя в сравнении с усредненным контролем, %.

*Среднее по всем опытам.

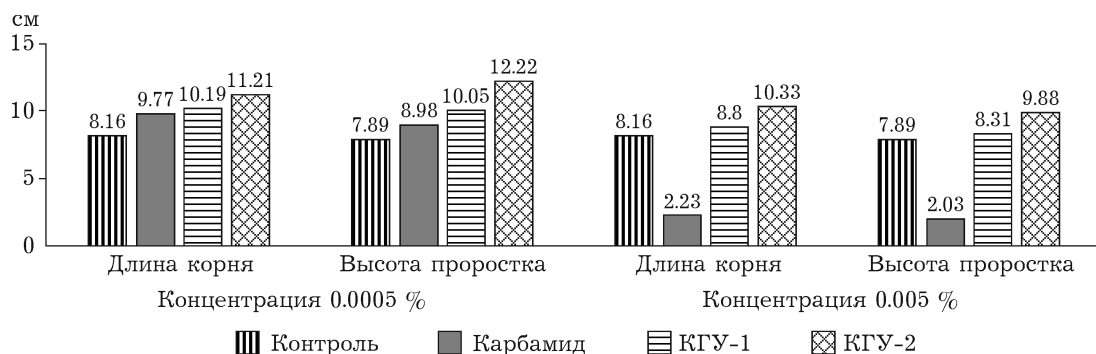


Рис. 1. Высота проростка и длина корня при тестировании образцов КГУ-1, КГУ-2 и карбамида.

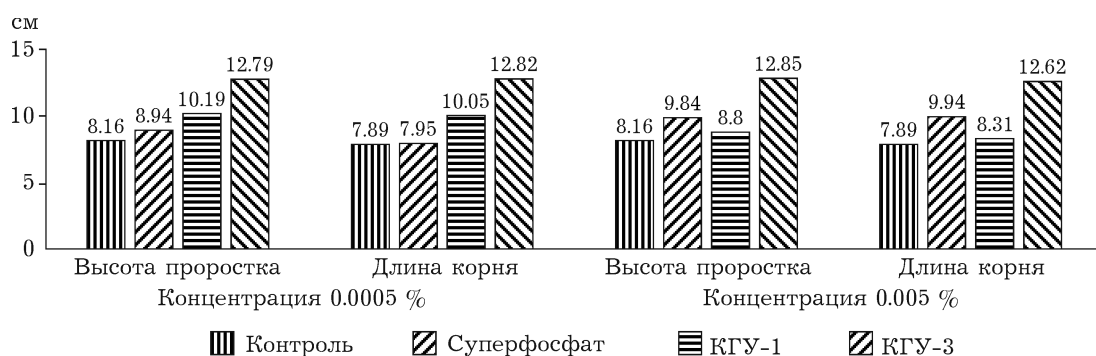


Рис. 2. Высота проростка и длина корня при тестировании образцов КГУ-1, КГУ-3 и суперфосфата.

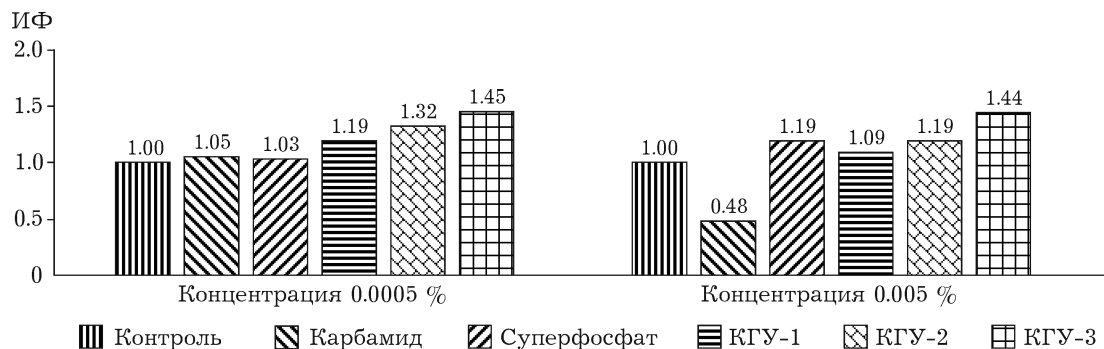


Рис. 3. Индекс фитоактивности (ИФ) тестируемых образцов КГУ и минеральных удобрений.

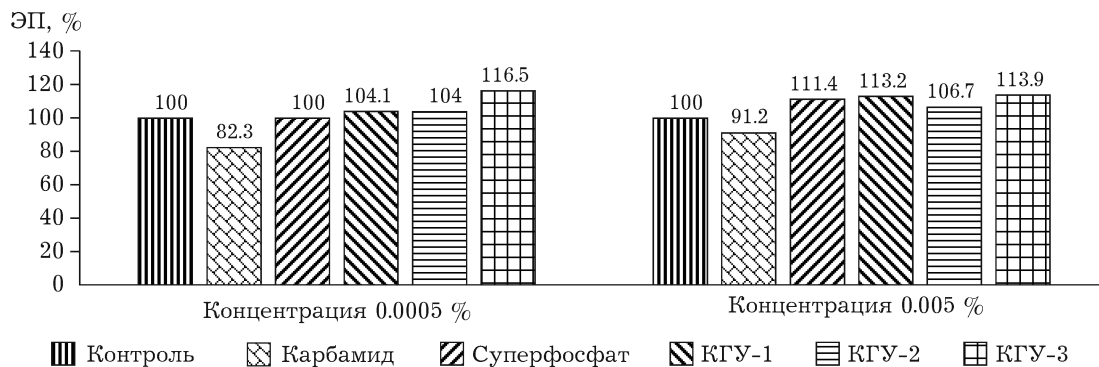


Рис. 4. Энергия прорастания семян образцов КГУ и минеральных удобрений.

При концентрации раствора 0.0005 % для образца КГУ-1 ИФ = 1.19, т. е. средний прирост ЭП, ВП и ДК составил 19 %. Концентрации раствора 0.005 % для этого же образца оказалась малоэффективна (ИФ = 1.09). Применение 0.00158 % раствора карбамида дало прирост показателей на уровне 5 % (ИФ = 1.05), что обусловлено низкой энергией прорастания семян. При концентрации 0.0158 % карбамид оказал угнетающий эффект.

Применение 0.00034 % раствора суперфосфата не дало ярко выраженного эффекта, но при концентрации 0.0034 % прирост показателей составил 19 % (ИФ = 1.19).

Что касается комплексных удобрений, то образец КГУ-2 обеспечил прирост в 32 и 19 % при концентрациях ГК 0.0005 и 0.005 % соответственно. Невысокая биологическая активность удобрения в концентрированном растворе связана с угнетающим эффектом избытка карбамида, но присутствие ГК смягчило это негативное воздействие.

В свою очередь, образец КГУ-3 показал наилучший результат из всех удобрений за счет синергизма влияния ГК и суперфосфата (ИФ = 1.45).

Установлено, что различия между результатами тестирования удобрений и контроля статистически значимы. Так, *t*-критерий Стьюдента при сравнении результатов тестирования КГУ-3 и контроля составил 6.23, а уровень значимости – менее 0.001, что указывает на высоко достоверное статистически значимое отличие. Также для всех остальных удобрений уровень значимости не превышает 0.05.

Результаты опытов свидетельствуют о том, что добавка в минеральные удобрения небольшого количества ГК позволяет уменьшить их расход без снижения биологической активности (см. табл. 4, образец КГУ-3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результату определения биологической активности предложенных КГУ и входящих в них компонентов можно сделать вывод о том, что в комплексных удобрениях проявляется эффект синергизма влияния ГК и ми-

неральных добавок, а их совместное использование позволяет снизить изначальную норму внесения минеральных добавок. Полученные КГУ проявили высокую фитоактивность (ИФ = 1.19–1.45). Установлено, что ГК способны снижать угнетающее воздействие больших доз минеральных удобрений на проростки семян пшеницы.

В работе использовалось аналитическое оборудование Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Лыршиков С. Ю., Исмагилов З. Р., Неверова О. А., Соколов Д. А., Быкова С. Л., Исачкова О. А., Пакуль В. Н., Лапшинов Н. А. // *Вестн. КузГТУ*. 2014. № 5. С. 102–106.
- 2 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Смотрица О. В., Лыршиков С. Ю., Брюховецкая Л. В., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 4. С. 439–444.
- 3 Чуманова Н. Н., Анохина О. В., Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Исмагилов З. Р. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2014. № 3. С. 32–40.
- 4 Кухаренко Т. А. // *Тр. Ин-та горючих ископаемых*. Вып. 5. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 352 с.
- 5 Erro J., Urrutia O., Baigorri R., Fuentes M., Zamarreco A. M. and Garcia-Mina J. M. // *Chem. Biol. Technol. Agricult.* 2016. Vol. 3. P. 15.
- 6 ГОСТ 9517–94: Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот.
- 7 Вотолин К. С. // *Сб. тр. ежегодной конф. молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН “РАЗВИТИЕ – 2016” Кемерово, 11–13 мая 2016 г.* С. 99–110.
- 8 Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. *Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки*. М.: Химия, 2000. 408 с.
- 9 Kalaitzidis S., Georgakopoulos A., Christanis K., Iordanidis A. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2006. Vol. 70. P. 947–959.
- 10 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Соколов Д. А., Исмагилов З. Р. // *Вестн. КузГТУ*. 2016. № 4. С. 108–114.
- 11 ГОСТ Р 54221–2010: Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. Методы испытания.
- 12 ГОСТ 12038–84: Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести.
- 13 Воронина Л. П., Якименко О. С., Терехова В. А. // *Агрохимия*. 2012. № 6. С. 50–57.
- 14 Неверова О. А., Егорова И. Н., Жеребцов С. И., Исмагилов З. Р. // *Вестн. Алт. гос. аграр. ун-та*. 2013. № 6. С. 43–46.
- 15 Вершинин В. И., Перцев Н. В. *Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента*. Омск: Изд-во ОмГУ, 2005.