

УДК 662.73:631.41

Оценка физиологической активности гуминовых веществ окисленных углей (Бурятия)

Б. Ц. БАТУЕВ¹, Е. В. ЗОЛТОВЕВ¹, Н. В. БОДОЕВ¹, И. П. БЫКОВ², А. Д. ДАШИЦЫРЕНОВА³

¹Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047 (Россия)

E-mail: ezol@binm.bsc.buryatia.ru

²Бурятский государственный университет,
ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ 670000 (Россия)

³Российский университет дружбы народов,
ул. Милухо-Маклая, 6, Москва 117198 (Россия)

(Поступила 14.08.04; после доработки 11.01.05)

Аннотация

Определены структурные параметры гуминовых кислот окисленных углей месторождений Бурятии с использованием количественной ¹³C ЯМР-спектроскопии. В условиях агротехнических испытаний проведена оценка физиологической активности гуминовых кислот окисленных углей. Обнаружена взаимосвязь между показателями физиологической активности и структурным параметром Ф₁ гуминовых кислот, в связи с чем высказано предположение о перспективности применения ¹³C ЯМР-спектроскопии для прогнозирования биостимуляторных свойств гуминовых кислот.

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые вещества (ГВ) ископаемых углей разного типа и степени выветренности обладают различным уровнем физиологической активности (ФА), что связано с содержанием в органической структуре углей активных кислородсодержащих групп. Сравнительную оценку ФА ГВ углей месторождений Бурятии, содержащих до 76 % гуминовых кислот, проводили с применением экспрессной методики определения структурных параметров гуминовых кислот с использованием количественной ¹³C ЯМР-спектроскопии [1]. Исследование структурных особенностей ГВ окисленных углей по ¹³C ЯМР-спектрам наряду с результатами их биологического тестирования необходимо для дальнейшего прогнозирования их ФА.

С использованием данной методики получены характеристики гуминовых кислот (ГК), выделенных из окисленных углей месторождений Бурятии, проведена оценка их ФА,

проверено их биологическое действие в условиях лабораторных и полевых опытов на растительных культурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препараты ГК получали из образцов углей, отобранных из верхних, наиболее окисленных пластов и карьерных участков угольных месторождений Бурятии. Технический и элементный составы углей определены по стандартным методикам [2, 3]. Элементный анализ проб ГК выполнен на автоматическом СНН-анализаторе фирмы Karlo Erba, модель 1106 (Италия). ИК-спектры образцов ГК окисленных углей записаны на спектрометре Spесord-75 в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹. ¹³C ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре DRX-500 фирмы Bruker. Методы элементного анализа и ИК-спектроскопии дают общее представление о структуре ГК, позволяя определить набор фрагментов макро-

молекул, и необходимы для подтверждения результатов ЯМР-спектроскопии. ^{13}C ЯМР-метод позволяет определить не только частоту и интенсивность линий поглощения фрагментов макромолекул, но и количественные параметры их взаимодействия с окружающими атомами. Структурные параметры для образцов ГК окисленных углей, обработанных в растворе NaOD, установлены при количественных условиях эксперимента.

Среднее время получения параметров фрагментного состава составляет 18 ч. ^{13}C ЯМР-спектры ГК окисленных углей изучаемых месторождений зарегистрированы на частоте 125.76 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав ГК, выделенных из образцов окисленных углей верхних пластов месторождений Бурятии, и содержание золы представлены в табл. 1. По содержанию элементов ГК углей схожи с ГК южных черноземов [3].

В ИК-спектрах ГК окисленных углей определены следующие полосы поглощения, см^{-1} : 1600–1625 (C=C сопряженных групп в ароматических структурах); 2960, 2870 (CH_3) и 2930, 2850 (CH_2); 1700–1725 (C=O карбоксильных групп), 1250 (ОН фенольных групп), 1720 (C=O).

Сравнительный анализ ИК-спектров ГК углей и черноземов указывает на сходство основных полос поглощения. В то же время в спектрах ГК окисленных углей присутствуют полосы валентных колебаний алифатических групп при 2960 и 2870 см^{-1} (CH_3).

В спектрах ГК окисленных углей отчетливо выражены полосы поглощения ароматических структур. Полосы поглощения, вызванные колебаниями атомов алифатических цепей, в

спектрах ГК окисленных углей Гусиноозерского и Тункинского месторождений менее интенсивны по сравнению с ГК Загустайского месторождения. Это свидетельствует об обогащенности ГК первых месторождений бензоидными компонентами.

По результатам анализа ^{13}C ЯМР-спектров ГК гусиноозерских, тункинских и загустайских окисленных углей и ГК черноземов определены интенсивные сигналы карбоксильных групп в области значений 165–179. Сигналы между 50 и 100 соответствуют полисахаридным группам. Наличие ароматических фрагментов в ГК окисленных углей, характерных и для ГК черноземов, подтверждается интенсивными сигналами в области значений 100–160 [3, 4] (рис. 1). Сигналы в области значений 140–150 соответствуют четвертичным ароматическим атомам углерода в конденсированных системах.

Для ГК окисленных углей бурятских месторождений определен комплексный структурный параметр Φ_1 , характеризующий отношение в ГК количества активных функциональных групп и $\text{C}_{\text{алк}}\text{O}$ -фрагментов к ароматической составляющей. Кроме того, этот параметр также определяет соотношение гидрофильно-гидрофобных свойств макромолекул ГК и отражает реакционную способность отдельных активных центров ГК при взаимодействии с клетками растений [1]. Содержание атомов углерода в структурных фрагментах окисленных углей, отобранных из верхних пластов и на карьерных участках месторождений Бурятии для проведения сравнительной оценки ФА ГК, а также данные лабораторных и полевых испытаний препаратов ГК приведены в табл. 2.

В ^{13}C ЯМР-спектрах отчетливо выражены и количественно определены алифатичес-

ТАБЛИЦА 1

Элементный состав и содержание золы в гуминовых кислотах окисленных углей месторождений Бурятии

| Месторождение | Концентрация золы*, % | Массовая доля, % на daf | | | | |
|----------------|-----------------------|-------------------------|-----|-----|------|-----|
| | | С | Н | N | O | S |
| Гусиноозерское | 7.0 | 50.5 | 3.5 | 1.9 | 43.1 | 1.0 |
| Тункинское | 6.4 | 53.4 | 3.8 | 2.0 | 40.0 | 0.8 |
| Загустайское | 8.5 | 51.2 | 3.7 | 2.0 | 41.9 | 1.2 |

*Анализ выполнен В. Д. Тиховой (НИОХ СО РАН, Новосибирск).

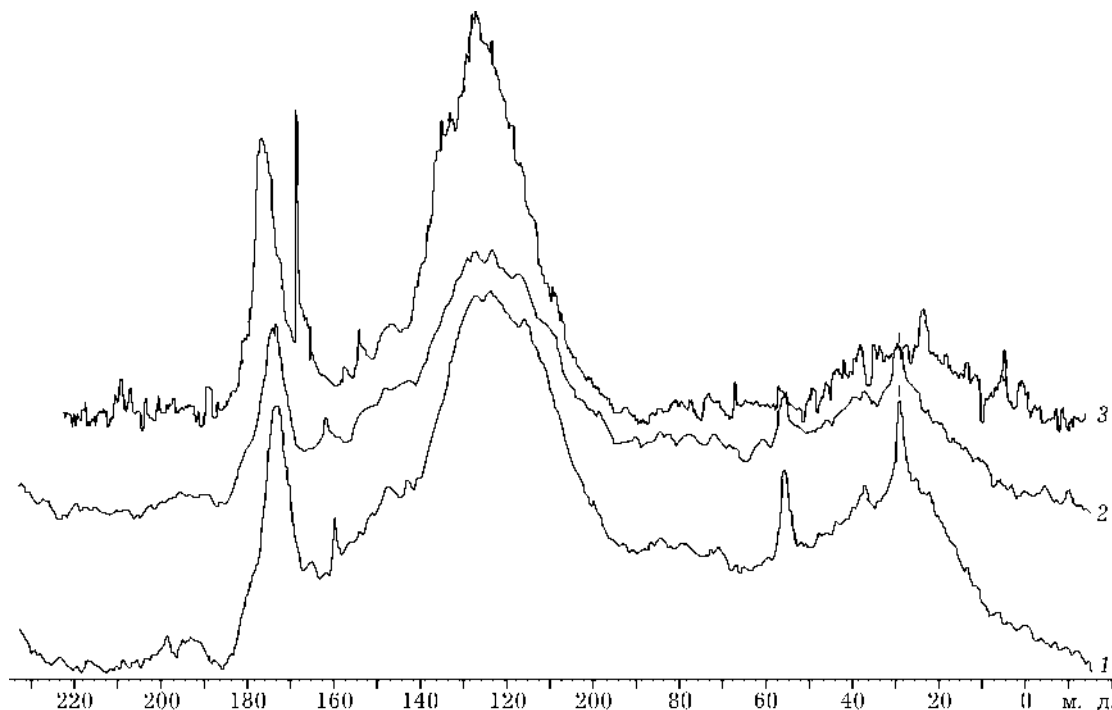


Рис. 1. ^{13}C ЯМР-спектры гуминовых кислот окисленных углей Гусиноозерского (1), Тункинского (2), Загустайского (3) месторождений Бурятии.

кие и ароматические углеродные атомы, связанные с эфирным кислородом и принадлежащие различным функциональным группам. По сравнению с ГК загустайских окисленных углей в ГК гусиноозерских и тункинских окис-

ленных углей верхних пластов $\text{C}_{\text{ар}}\text{O}$ -фрагменты преобладают над $\text{C}_{\text{алк}}\text{O}$ -фрагментами.

По данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии, во фрагментах $\text{C}_{\text{ар}}\text{O}$, в отличие от $\text{C}_{\text{алк}}\text{O}$, преобладают атомы углерода, а отношение али-

ТАБЛИЦА 2

Содержание атомов углерода в структурных фрагментах гуминовых кислот окисленных углей и показатели их физиологической активности

| Образец угля | Место отбора | Содержание атомов углерода, % | | | | | | | | | Φ_1 | Δ_1^* , % | Δ_2^{**} , % | |
|---------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------|---------------|---------------------------|--------------------------------|---|---------------------------------|-----------------------|-------------------------|----------|------------------|---------------------|-------------|
| | | $\text{C}=\text{O}$ | $\text{C}_{\text{хин}}$ | COOH | $\text{C}_{\text{неорг}}$ | $\text{C}_{\text{ар}}\text{O}$ | $\text{C}_{\text{ар}}\text{C},\text{H}$ | $\text{C}_{\text{алк}}\text{O}$ | CH_3O | $\text{C}_{\text{алк}}$ | | | | f_a^{***} |
| Гусино- озерский | Верхний пласт | 4.7 | 3.3 | 9.6 | 2.0 | 15.0 | 46.1 | 5.4 | 0.8 | 13.1 | 61.1 | 0.70 | 28.0 | 49.5 |
| | Карьер | 1.2 | 1.6 | 12.8 | 3.3 | 11.6 | 51.0 | 2.1 | 1.0 | 15.4 | 62.6 | 0.52 | 26.9 | 42.0 |
| Тункинский | Верхний пласт | 1.5 | 1.2 | 11.9 | 2.7 | 14.2 | 43.0 | 7.0 | 2.1 | 16.4 | 57.2 | 0.75 | 28.6 | 49.1 |
| | Карьер | 4.1 | 2.4 | 12.0 | 2.8 | 10.3 | 49.2 | 2.9 | 0.3 | 16.0 | 59.5 | 0.51 | 25.5 | 39.5 |
| Загустай- ский | Верхний пласт | 3.5 | 1.4 | 9.8 | 15.0 | 7.9 | 31.8 | 9.0 | 1.4 | 20.2 | 39.7 | 0.80 | 30.0 | 49.7 |
| | Карьер | 2.1 | 2.9 | 11.3 | 15.2 | 9.3 | 46.4 | 2.3 | 0.3 | 10.2 | 55.7 | 0.49 | 26.2 | 36.0 |

Примечание. Химический сдвиг, м. д.: $\text{C}=\text{O}$ 185–220, $\text{C}_{\text{хин}}$ 186–180, COOH 165–179, $\text{C}_{\text{неорг}}$ 162–168, $\text{C}_{\text{ар}}\text{O}$ 140–160, $\text{C}_{\text{ар}}\text{C},\text{H}$ 106–140, $\text{C}_{\text{алк}}\text{O}$ 58–106, CH_3O 54–58, $\text{C}_{\text{алк}}$ 0–54; $f_a = 106$ –160.

* Прирост сухой массы редиса под влиянием растворов гуминовых кислот с концентрацией 0.0001 % (лабораторные испытания; 6-кратная повторность).

** Прирост сухой массы зерновых, те же растворы (полевые испытания; 4-кратная повторность).

*** Степень ароматичности ($\text{C}_{\text{ар}}\text{O} + \text{C}_{\text{ар}}\text{C},\text{H}$).

фатической составляющей к ароматической для ГК гусиноозерских и тункинских окисленных углей верхних пластов в 1.5–2 раза меньше по сравнению с ГК загустайских окисленных углей. Это свидетельствует о недостаточном содержании конденсированных ароматических фрагментов в последних.

Значения структурного параметра Φ_1 ГК, извлеченных из верхних, наиболее окисленных пластов углей месторождений Бурятии, относительно высокие (0.7–0.8) и близки к таковым для черноземов (0.85–0.95) [5].

На основании проведенных вегетационных исследований установлено, что показатели ФА ГК окисленных углей различаются в зависимости от места отбора образцов. Так, ФА ГК из окисленных углей верхних пластов выше ФА ГК из карьерных окисленных углей (на 1.1–3.8 и 7.5–13.7 % при лабораторных и полевых испытаниях соответственно), не обнаружено существенное различие по ростовым и качественным характеристикам. Кроме того, показатели ФА ГК из окисленных углей верхних пластов сопоставимы с таковыми для южных черноземов (по данным отдельных авторов, ФА последних составляет от 50 до 62 % [6]). Надежность результатов опыта повышается за счет использования большого количества растений в каждой повторности.

На основании статистического анализа результатов исследований обнаружена устойчивая (по двум выборкам – лабораторные и полевые испытания) и значимая взаимосвязь между показателями ФА и структурным параметром Φ_1 ГК. Статистические показатели этой взаимосвязи охарактеризованы уравнением $y = a + bx$, где y – показатель ФА ГК (Δ_1 , Δ_2 , см. табл. 2), x – параметр фрагментного состава, характеризующий структуру ГК (Φ_1).

При лабораторных и полевых испытаниях получены следующие статистические показатели: $a = 20.33$, $b = 11.46$, $r = 0.95$, $s = 0.58$, $n = 6$ и $a = 18.65$, $b = 40.82$, $r = 0.94$, $s = 2.2$, $n = 6$ соответственно, где r – коэффициент корреляции, s – стандартное отклонение, n – число точек (рис. 2).

Физиологическая активность ГК, извлеченных из верхних, наиболее окисленных пластов углей различных месторождений Буря-

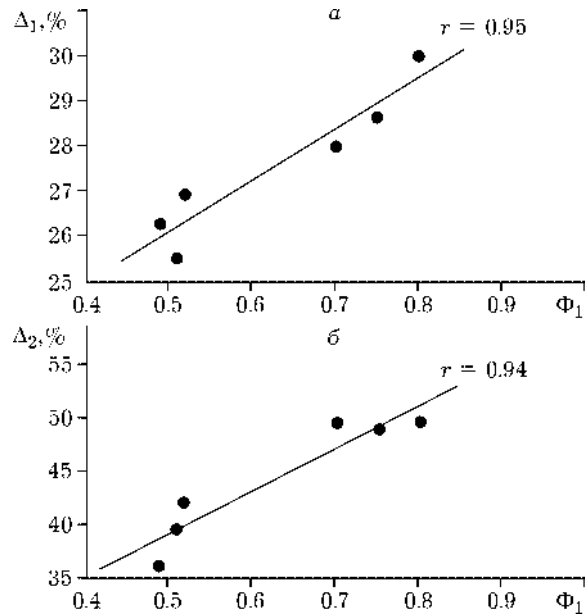


Рис. 2. Взаимосвязь показателей ФА и структурного параметра Φ_1 : а – лабораторные испытания (Δ_1 – прирост сухой массы редиса под влиянием растворов гуминовых кислот с концентрацией 0.0001 %), б – полевые испытания (Δ_2 – прирост урожая зерновых, те же растворы).

тии, практически одинакова, что позволяет рассматривать их в качестве стимуляторов роста и развития растений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии установлено, что ГК окисленных углей месторождений Бурятии близки по строению к ГК черноземов, обладающих высокой физиологической активностью.

Методом количественной ^{13}C ЯМР-спектроскопии для ГК окисленных углей определен структурный параметр (Φ_1), связанный с ФА и характеризующийся относительно высокими (0.7–0.8) значениями, близкими к таковым для черноземов (0.85–0.95).

На основании проведенных агротехнических испытаний установлено, что ГК, выделенные из углей верхних, наиболее окисленных пластов, обладают практически одинаковым уровнем ФА (прирост урожая зерновых составляет от 49.1 до 49.7 % в зависимости от месторождения), близким к ФА южных черноземов (прирост урожая зерновых – от 50 до 62 %).

Обнаружена взаимосвязь между показателями ФА и структурным параметром Φ_1 ГК,

свидетельствующая о том, что соотношение гидрофильных и гидрофобных фрагментов в структуре ГК – один из определяющих факторов их ФА.

Полученные результаты ^{13}C ЯМР-спектроскопии могут быть использованы для прогнозирования биостимуляторных свойств ГК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Г. А. Калабин, Л. Ф. Каницкая, Д. Ф. Кушнарв, Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки, Химия, Москва, 2000.
- 2 Е. М. Тайц, И. П. Андреева, Методы анализа и испытания углей, Недра, Москва, 1983.
- 3 Н. Е. Абашеева, М. Г. Меркушева, Л. Л. Убугунов и др., Комплексные удобрения из природного и техногенного сырья Забайкалья, Изд-во ВЦ СО РАН, Улан-Удэ, 2002.
- 4 В. Д. Тихова, В. П. Фадеева, М. М. Шакиров, М. И. Дергачева, *Журн. прикл. химии*, 71, 7 (1998) 1173.
- 5 Т. Е. Федорова, Количественная спектроскопия ЯМР ^{13}C , ^{17}O и физиологическая активность гуминовых кислот: Автореф. дис. ... канд. хим. наук, Иркутск, 2000.
- 6 В. А. Прошкин, А. П. Смирнов, *Агрoхимия*, 5 (1994) 35.