

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ БУРЫХ УГЛЕЙ ВЕРХНЕ-СОКУРСКОГО И КУМЕРТАУСКОГО МЕСТРОЖДЕНИЙ

А. Э. Юницкий¹⁾, Д. А. Конёк¹⁾, Н. С. Першай¹⁾, В. С. Заяц¹⁾, Е. В. Шерешовец¹⁾

¹⁾ ЗАО «Струнные технологии», ул. Железнодорожная, 33, г. Минск, Беларусь
d.konek@unitsky.com

Исследованы физико-химические и структурные свойства гуминовых кислот бурых углей Кара-гандинского и Южно-Уральского угольного бассейнов. Проанализирована структура гуминовых кислот с применением методов химического анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, установлены различия в строении гуминовых кислот бурых углей в зависимости от месторождений исходного сырья. Приводится анализ биологической активности гуминовых препаратов из бурого угля Верхне-Сокурского и Кумертауского месторождений в лабораторных условиях на рост салата листового (*Lactuca sativa* L.) на песке и универсальном почвогрунте Terravita.

Ключевые слова: гуминовые кислоты; бурый уголь; гуминовые препараты; салат листовой.

PARTICULARITIES OF THE STRUCTURE AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF HUMIC ACIDS OF BROWN COAL FROM VERKHNE-SOKURSK AND KUMERTAU DEPOSITS

A. E. Unitsky¹⁾, D. A. Konyok¹⁾, N. S. Pershai¹⁾, V. S. Zayats¹⁾, E. V. Shereshovets¹⁾

¹⁾ Unitsky String Technologies Inc., Zheleznorozhnaya str, 33, Minsk, Republic of Belarus

Humic substances obtained from brown coal of the Karaganda and South-Ural coal basins were studied. The structure of humic acids was analyzed using techniques of chemical analysis, IR and NMR spectroscopy and differences in the structure of humic acids of brown coals were established depending on the deposits of the original raw materials. The article presents an analysis of biological activity of humic substances from brown coal from Verkhne-Sokursk and Kumertau deposits under laboratory conditions on the growth of leaf lettuce (*Lactuca sativa* L.) on sand and universal soil Terravita.

Keywords: humic acids; brown coal; humic substances; leaf lettuce.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2025-1-435-440>

На современном этапе научно-технического прогресса бурый уголь – наиболее перспективное гуматсодержащее сырьё, которое может применяться не только в качестве топлива, но и как источник биологически активных веществ [1]. В последнее время значительно возрос интерес к гуминовым веществам (ГВ), применяемым в ряде отраслей промышленности, в частности сельском хозяйстве, в качестве высокоэффективных стимуляторов роста растений [2–3]. Всё более широкое использование ГВ в качестве стимуляторов роста растений привлекает внимание благодаря их влиянию на эффективность использования питательных веществ, качество урожая и защиту от абиотических стрессов. ГВ и препараты на их основе нашли широкое применение как в сельском хозяйстве, так и для решения проблем рекультивации и детоксикации территорий. Влияние ГВ на свойства почвы и сельскохозяйственные культуры зависит от типа гуминовых кислот (ГК), нормы и способа внесения, типа почвы, растворимости, размера молекул и количества функциональных групп. Было замечено, что у проростков, обработанных ГК, повышается устойчивость к основным абиотическим стрессам, включая засоление, засуху, токсичность тяжёлых металлов, а растения демонстрируют общую физиологическую адаптацию [3]. Состав и свойства ГК в значительной степени зависят от вида

и физико-химических свойств исходного сырья [4, 5], это и определяет необходимость изучения ГК из каждого сырьевого источника по отдельности.

Цель работы заключалась в установлении особенностей строения ГК бурого угля Верхне-Сокурского и Кумертауского месторождений, оценке их биологической активности для выращивания салата листового (*Lactuca sativa* L.).

В качестве исходного сырья использовались бурые угли Верхне-Сокурского (Карагандинский угольный бассейн) и Кумертауского (Южно-Уральский угольный бассейн) месторождений (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические характеристики и содержание макро- и микроэлементов в исходном сырье

Месторождение	Выход ГК, %	Азот, %	K2O, мг/кг	P2O5, мг/кг	pH	Влажность, %	Зольность, %				
Верхне-Сокурское	21,7	0,97	520	1617	4,0	15,8	13,5				
Кумерта-уское	75,2	0,29	297	334	4,5	49,8	13,8				
Содержание микроэлементов в золе, %											
Месторождение	Ca	Al	Fe	S	Mg	Ti	Cr	Mn	As	Sr	Zr
Верхне-Сокурское	10,4	8,86	7,63	4,08	1,34	0,54	0,10	0,07	0,004	0,313	0,032
Кумерта-уское	10,3	3,63	4,35	5,19	1,4	1,53	0,07	0,04	0,020	0,05	0,007

Содержание ГВ в торфе может достигать 55 %, в землистых бурых углях – 60–80 %, плотных бурых углях – до 10 %. Исходя из полученных данных (табл.1) можно предположить, что уголь Верхне-Сокурского месторождения относится к плотным бурым углям, Кумертауского – к землистым. Содержание ГК в угле Кумертауского месторождения составляет 75,2 % и превышает данный показатель в 3,5 раза у угля Верхне-Сокурского. Это делает уголь Кумертауского месторождения потенциально более привлекательным с точки зрения получения из него гуминовых препаратов для нужд сельского хозяйства. В тоже время уголь Верхне-Сокурского месторождения содержит больше важных для растений макроэлементов (азота, калия и фосфора) в 1,7–4,8 раза (табл. 1).

В буром угле кроме макроэлементов содержатся и такие микроэлементы как кальций, алюминий, железо, магний, марганец и др. Содержание микроэлементов в образцах бурых углей изменяется незначительно. В буром угле Верхне-Сокурского месторождения обнаружено больше алюминия и железа. Накопление тех или иных микроэлементов в угольных пластах обусловлено количеством их в воде, поступающей на стадии углеобразования или непосредственно в пласт [4]. При одинаковых значениях зольности можно сделать вывод, что уголь Верхне-Сокурского происхождения более обогащён макро- и микроэлементами.

ГК получали осаждением 5 %-ным раствором HCl после 2-часового кипячения при 98°C исходного угля в 1 %-ном растворе NaOH с последующей промывкой 1 %-ным раствором HCl и сушкой до воздушно-сухого состояния.

Элементарный анализ ГК представлен в табл. 2. Содержание углерода в ГК бурых углей составило 62–64 % и увеличивается в процессе углефикации с сопутствующим изменением процентного содержания кислорода и водорода. Содержание азота и серы в органической части ГК согласуется с данными, полученными для исходного сырья (табл. 1). Более высокое зна-

чение отношения Н/С у ГК бурого угля Кумертауского месторождения может говорить о менее конденсированной структуре и преобладании алифатических фрагментов над ароматическими, по сравнению с ГК угля Верхне-Сокурского месторождения. По величине О/С можно сделать вывод о более высокой степени окисленности ГК угля Верхне-Сокурского месторождения, а также более высоком содержании кислородсодержащих функциональных групп, что подтверждают экспериментальные данные – суммарное содержание СООН- и ОН- групп составляет 8,13 мг-экв/г (табл. 2).

Таблица 2

Элементный состав, атомные отношения элементов и содержание кислородсодержащих функциональных групп в ГК бурых углей

Месторождение	Элементный состав, масс. % на сухую беззольную навеску					Атомное отношение		Содержание СООН+ОН, мг-экв/г
	С	Н	N	S	О	Н/С	О/С	
Верхне-Сокурское	62,53	6,23	1,45	0,45	29,34	1,20	0,35	8,13
Кумертауское	63,77	9,02	0,81	0,72	25,68	1,70	0,30	5,75

Более высокое содержание алифатических фрагментов в ГК бурого угля Кумертауского месторождения подтверждают и данные ИК-спектроскопии (рис. 1).

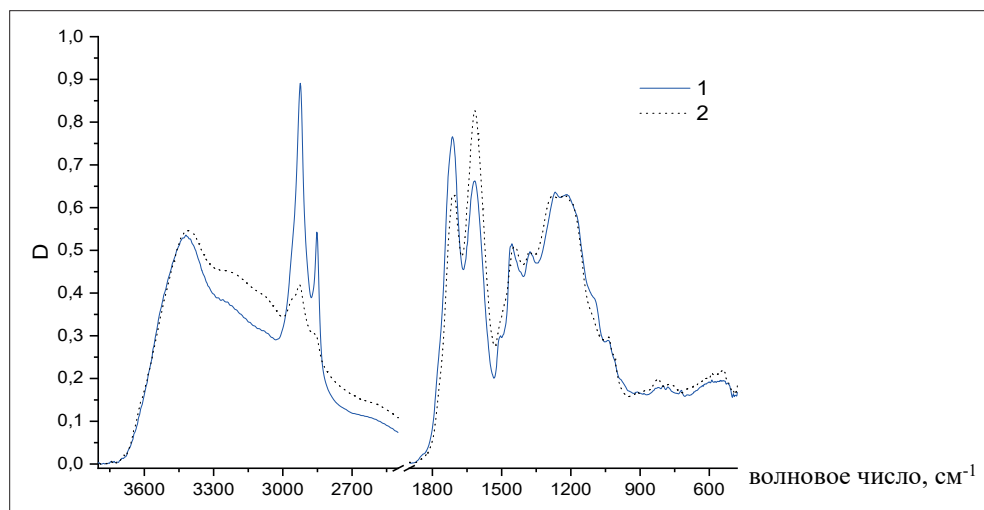


Рис.1. ИК-спектры ГК бурых углей разных месторождений:

1 – Кумертауское; 2 – Верхне-Сокурское

Об этом свидетельствует более высокая интенсивность полос поглощения в области 2920 и 2850 см⁻¹, отвечающих за валентные колебания СН₂- и СН₃- групп [6]. Более высокое отношение интенсивности полосы валентных колебаний свободных карбоксильных групп (1720 см⁻¹) к интенсивности полос поглощения колебаний СН₂- и СН₃- групп для ГК бурого угля Кумертауского месторождения свидетельствует также о большем содержании в них карбоксильных групп, чем в Верхне-Сокурских ГК, что согласуется с экспериментальными данными: 2,84 и 2,5 мг-экв СООН-групп соответственно.

Данные ¹³С ЯМР-спектроскопии (рис.2) также подтверждают, что молекулярное строение ГК бурых углей различается и зависит от природы исходного сырья и условий углеобразо-

вания. Так, более высокое содержание алифатических фрагментов в ГК углей Кумерта-уского месторождения и более выраженная ароматическая структура в ГК углей Верхне-Сокурского подтверждается интенсивностью полос в ЯМР-спектре в области химического сдвига 120–130 м.д. Таким образом, по полученным данным видно, что исходное сырьё и полученные из него ГК характеризуются разным структурно-групповым составом.

Для оценки биологической активности ГК бурого угля были проведены лабораторные исследования по выращиванию салата листового (*Lactula sativa* L) на почвогрунте Terravita (pH=6,0–6,5, N – не менее 150 мг/л, Р – не менее 270 мг/л, К – не менее 300 мг/л) и песке. Время вегетации: на почвогрунте – 33 дня, на песке – 36 дней. Выращивание осуществлялось в пластиковых ёмкостях (10 л) при температуре 23–26°C. Проводилось корневое внесение водных растворов ГП гуматов калия различной концентрации с поливом 1 раз в 10 дней. Схема опыта и результаты представлены в табл. 3

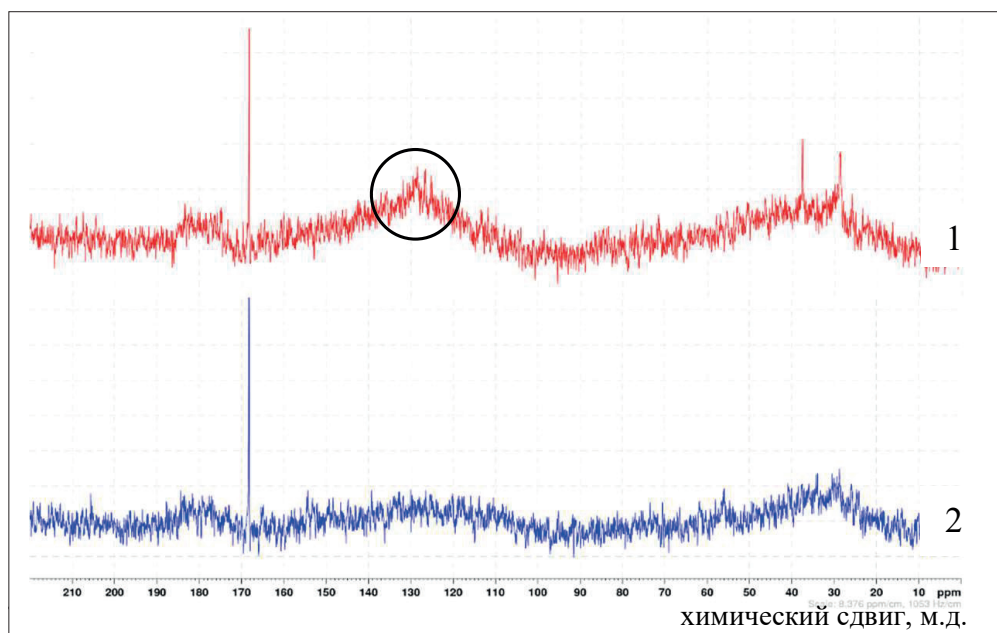


Рис. 2. ^{13}C ЯМР спектры ГК бурых углей разных месторождений:
1 – Верхне-Сокурское; 2 – Кумертауское

Таблица 3

Качество и урожайность салата листового (*Lactula sativa* L)

Номер опыта	Полив	Концентрация ГК, %	Урожайность, кг/м ²	Габитус, см	Нитраты, мг/кг	Урожайность, кг/м ²	Высота растений, см
№1 (контроль+)*	Вода	–	3,540	26,6±1,0	5411	0,100	26,6±1,0
№2 (контроль–)			3,900	28,2±1,3	3658	0,025	28,2±1,3
№3	ГП Верхне-Сокурского	0,065	4,400	29,3±1,8	3830	0,037	29,3±1,8
№4	ГП Кумертауского		4,450	29,2±2,1	2840	0,036	29,2±2,1

Номер опыта	Полив	Концентрация ГК, %	Урожайность, кг/м ²	Габитус, см	Нитраты, мг/кг	Урожайность, кг/м ²	Высота растений, см
№5	ГП Верхне-Сокурского	0,0013	3,960	27,0±1,5	5049	0,022	27,0±1,5
№6	ГП Кумертауского		3,730	27,2±1,6	6071	0,023	27,2±1,6
№7	ГП Верхне-Сокурского	0,00013	1,085	13,5±1,5	203	—	—
№8	ГП Кумертауского		0,234	8,9±1,1	163	—	—

*Единоразово при первом поливе вносилось комплексное удобрение Кристалон специальный (N:P:K =18:18:18).

Результаты по определению биологической активности ГП показали, что внесение гуматов бурого угля как в специализированную почву, так и в обеднённую (пески) стимулирует рост и урожайность салата листового, что согласуется с описанными ранее полевыми испытаниями ГП из других видов бурого угля [4, 5]. При тестировании физиологической активности установлено, что гуматы бурого угля вне зависимости от происхождения показывают наиболее благоприятное воздействие на прирост салата листового в концентрации 0,065 % (опыт №3 и №4). Внесение ГП с концентрацией 0,0013 % в почву приводит к приросту урожайности на уровне с ростом на чистом почвогрунте без внесения подкормок.

Внесение в почву более высоких концентраций ГП (0,065 и 0,0013 %) приводит к положительному влиянию на рост и урожайность салата листового как на почвогрунте, так и на песке (табл. 4) и не показывает выраженной зависимости от структурно-группового состава гуминовых кислот. Однако, внесение в почвогрунты гуматов в количестве 0,00013 % приводит к явным различиям в урожайности (в 4,7 раза) и габитусе растений (в 1,5 раза). Отсюда можно сделать вывод, что ГК с более высокой степенью ароматичности и с меньшим содержанием алифатических фрагментов обладают более высокой биологической активностью. Кроме того, ГК Верхне-Сокурского бурого угля содержат больше кислородсодержащих функциональных групп, азота и фосфора, которые необходимы растениям и оказывают положительное влияние на их рост и развитие.

Показатель содержания нитратов в растениях служит индикатором доступности азота в почве в процессе роста растения. Согласно данным табл. 3, значение нитратов для всех растений салата листового (кроме опыта №6) находятся в норме предельно допустимых концентраций (4500 мг/кг для салата защищённого грунта). Минимальное количество нитратов в растениях было зафиксировано в опыте №4 – 2840,0 мг/кг. Это указывает на то, что растения в присутствии в концентрации 0,065 % эффективно усваивают и используют нитратный азот, направляя его на процессы синтеза биополимеров, таких как белки и нуклеиновые кислоты, способствующие их нормальному росту и развитию.

Таким образом, исходные угли и полученные из них ГК отличаются составом, структурно-групповыми свойствами и физиологической активностью. Показано, что природа гуминовых кислот (соотношение ароматических и алифатических фрагментов в структуре макромолекулы) оказывает прямое влияние на их физиологическую активность при низких концентрациях внесения гуминовых препаратов в почву. Влияние различий в структуре макромолекул ГК на растения нивелируются при внесении их в почву в более высоких концен-

трациях. Для выращивания салата листового наиболее эффективным является применение гуматов бурого угля обеих месторождений в концентрации 0,065 %: прирост растений составил $18,27 \pm 0,17$ и $18,35 \pm 0,21$ см, урожайности – 24,3 и 25,7 %.

Библиографические ссылки

1. Юницкий А. Э., Василевич В. В., Першай Н. С. Комплексное использование бурого угля в реликтовой солнечной биоэнергетике // Безракетная индустриализация ближнего космоса: проблемы, идеи, проекты : материалы V международной научно-технической конференции, Марьина Горка, 23–24 сентября 2022 года. Минск : ГП "СтройМедиаПроект", 2023. С. 120–127.
2. Гуминовые вещества – гипотезы и реальность (обзор) / А. Г. Заварзина [и др.] // Почвоведение. 2021. № 12. С. 1449–1480.
3. Исследование биологической активности гуминовых веществ для создания препаратов против опустынивания / С. И. Жеребцов [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27, № 2. С. 155–163.
4. Зависимость биологической активности гуминовых кислот бурых углей от содержания макро- и микроэлементов / С. И. Жеребцов [и др.] // Химия твёрдого топлива. 2021. № 4. С. 21–26.
5. 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.
6. Беллами Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул / под ред. Ю. А. Пентина. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.