

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФРАКЦИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГУМИНОВОГО ПРЕПАРАТА РОСТОК

О. В. ФЕДОТОВА,

аспирантка,

И. В. ГРЕХОВА,

доктор биологических наук, профессор,

Государственный аграрный университет Северного Зауралья

(625003, г. Тюмень, ул. Республики, д. 7)

Ю. М. ДЕРЯБИНА,

ведущий инженер,

В. Д. ТИХОВА,

кандидат химических наук, заведующая лабораторией,

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

(630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 9)

Ключевые слова: гуминовый препарат, препарат Росток, щелочная фракция, кислотная фракция, элементный анализ, ИК-спектры.

Рассматриваются результаты элементного и спектрального анализов щелочной и кислой фракции при производстве гуминового препарата Росток в сравнении с готовой продукцией. Проведенные исследования элементного состава показали, что кислая фракция отличается от щелочной фракции и препарата меньшим содержанием углерода и азота, а зольность выше на 28 %. При расчете массовой доли элементов на сухую беззольную навеску во фракциях преобладает кислород, в препарате содержание углерода и кислорода отличается не значительно. Препарат Росток по содержанию азота превышает щелочную фракцию на 44 %, кислотную фракцию – в 4 раза, но содержит меньше кислорода – на 15 и 21 % соответственно. Массовая доля водорода на сухую беззольную навеску в кислой фракции незначительно отличалась от щелочной фракции и препарата. С учетом атомной массы элементов преобладающую долю в составе фракций и препарата занимает водород. Атомная доля водорода и кислорода в кислой фракции выше щелочной на 21 и 23 %, препарата – на 18 и 49 % соответственно. Спектры щелочной фракции и препарата совпадают по полной кривой почти на 85 %. Совпадение ИК спектра препарата с спектром кислотной фракции не превышает 30 %. Во фракциях в сравнении с препаратом выше содержание кальция, магния, железа, стронция и марганца, меньше – бария и цинка. Для повышения эффективности действия кислой фракции в качестве регулятора роста и развития растений при приготовлении препарата необходимо предусмотреть добавление в надосадочный раствор калия и азота.

A COMPARATIVE ANALYSIS OF FRACTIONS IN THE PRODUCTION OF HUMIC PREPARATION ROSTOCK

O. V. FEDOTOVA,

postgraduate student,

I. V. GREKHOVA,

doctor of biological sciences, professor,

State Agrarian University of Northern Urals

(7 Respubliki Str., 625003, Tyumen)

Yu. M. DERYABINA,

leading engineer,

V. D. TIKHOVA,

candidate of chemical sciences, head of laboratory,

Novosibirsk Institute of Organic Chemistry named after N. N. Vorozhtsov of Siberian branch of RAS

(9 Akademika Lavrentyeva Str., 630090, Novosibirsk)

Keywords: humic preparation, Rostock, alkaline fraction, acidic fraction, elemental analysis, IR-spectre.

This article discusses the results of elemental and spectral analyses of alkaline and acidic fractions in the production of humic preparation Rostock in comparison with finished products. Conducted study of the elemental composition showed that the acidic fraction is different from the alkaline fraction and the drug has a lower content of carbon and nitrogen, and ash content above 28 %. When calculating the mass percent composition on a dry ash-free weighed in fractions dominated by oxygen, in the preparation of the contents of carbon and oxygen is not very high. The Rostock preparation the content of nitrogen exceeds the alkaline fraction by 44 %, the acid fraction by 4 times, but it contains less oxygen – 15 and 21 % respectively. Mass fraction of hydrogen in dry ash-free weighed in the acidic fraction is slightly different from the alkaline fraction and drug. Given the atomic masses of elements the predominant share in the structure of fractions and the drug is given to hydrogen. The atomic ratio of hydrogen and oxygen in the acidic fraction above is alkaline by 21 and 23 % of the drug 18 and 49 % respectively. Spectra of the alkaline fraction and of the drug are of the same full curve – almost 85 %. The coincidence of the IR spectrum of drug with a spectrum of acid fraction does not exceed 30 %. In the fractions compared to the drug the content of calcium, magnesium, iron, strontium and manganese is higher, and barium and zinc – lower. To enhance the effectiveness of the acidic fractions as a regulator of growth and development of plants in the preparation of the drug you should consider adding in the supernatant solution of potassium and nitrogen.

Положительная рецензия представлена М. Ю. Карпухиным, кандидатом сельскохозяйственных наук, доцентом Уральского государственного аграрного университета.

В сельском хозяйстве для повышения продуктивности культур применяют регуляторы роста и развития растений. Экологически безопасный представитель этой группы – гуминовый препарат Росток. Он выпускается в научно-производственном центре «Эврика» ГАУ Северного Зауралья. Сырьем служит древесно-травяной низинный торф Боровского месторождения со степенью разложения 60 %, максимальным выходом гуминовых веществ и низкой зольностью (10 %).

Получение препарата имеет две основные стадии – щелочную экстракцию гуминовых веществ из торфа (щелочная фракция) и осаждение гуминовых кислот. После осаждения гуминовых кислот остается светлый раствор (кислая фракция), который удаляется в канализацию. Из осажденной гуминовой кислоты после отмывки от сульфатов и удаления избытка воды готовится раствор солей гуминовых кислот (препарат).

Опытами [1, 2] установлено, что надосадочный раствор также является регулятором роста и развития растений, но в меньшей степени, чем Росток. Необходимо установить его качественный состав для создания нового препарата. Гуминовые вещества представляют собой смесь неоднородных по свойствам и реакционной активности веществ [3]. В основе представления о составе молекул гуминовых кислот лежит концепция о их двучленности: гидролизуемая периферическая часть и негидролизуемая ядерная [4–6]. Внешние условия обуславливают индивидуальные особенности строения гуминовых кислот [7–8]. Установление связи между химическими показателями гуминовых препаратов и их физиологической активностью является актуальной задачей.

Цель исследований – сравнительный анализ состава и структурных особенностей двух различных фракций и препарата.

Методика исследований. Фракции и препарат были высушены до воздушно-сухого состояния и тщательно растерты. Элементный анализ проводили на СНН-анализаторе фирмы EURO. ИК-спектры образцов в таблетках с KBr (1:150) регистрировали в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹ на спектрометре Vector 22, с программным обеспечением OPUS

3.0. Анализ спектров проводили с использованием информационно-аналитической системы ИК ЭКС-ПЕРТ. Металлы определяли методом МП-АЭС на приборе Agilent 4100 MP-AES.

Результаты исследований. Стабильность гуминовых веществ в растворе зависит от ионной силы раствора и pH [9–10]. В щелочной среде они диспергируются из-за разрушения внутримолекулярных водородных связей. При низких значениях pH (< 3) происходит распад гуминовых веществ на более крупные фрагменты за счет протонирования карбоксилатных групп, способствующих увеличению количества внутри- и межмолекулярных водородных связей.

Представление о структуре гуминовых веществ дает элементный анализ. Углерод и азот являются одними из важных элементов, определяющих структуру молекулы гуминовых кислот. Они входят в состав как труднорастворимой ароматической ядерной части, так и в состав легкогидролизуемой алифатической части молекул. Проведенные исследования элементного состава показали, что кислая фракция отличается от щелочной фракции и препарата меньшим содержанием углерода и азота (табл. 1). А. А. Изосимовым [11] при анализе гуминовых препаратов установлено, что в большинстве из них содержание общего азота не превышает 2 %. В препарате Росток содержание этого элемента выше – 2,64 %.

Только в кислой фракции содержится сера. Значит отмывка препарата от сульфатов проводится качественно. Зольность этой фракции выше на 28 % в сравнении с другими изучаемыми объектами. В щелочной фракции и препарате преобладает углерод, в кислой фракции – сера.

При расчете массовой доли элементов на сухую беззольную навеску в обеих фракциях преобладает кислород, в препарате содержание углерода и кислорода отличается не значительно (табл. 2). Препарат по содержанию азота превышает щелочную фракцию на 44 %, кислую фракцию – в 4 раза, но содержит меньше кислорода – на 15 и 21 % соответственно. Массовая доля водорода в кислой фракции незначительно отличается от щелочной фракции и препарата.

Таблица 1
Массовая доля элементов, %
Table 1
Total share of the elements, %

Варианты <i>Variants</i>	C	H	N	S	Зола <i>Ash</i>
Щелочная фракция <i>Alkaline fraction</i>	28,46	3,52	1,84	0	29,89
Кислая фракция <i>Acid fraction</i>	3,79	3,30	0,54	19,46	38,19
Препарат Росток 1 % <i>Rostock 1 %</i>	32,86	3,73	2,64	0	29,78

Таблица 2
Массовая доля элементов на сухую беззольную навеску, %
Table 2
Total share of elements in dry ashless basis, %

Варианты Variants	C	H	N	O	S
Щелочная фракция <i>Alkaline fraction</i>	40,58	5,02	2,62	51,79	0
Кислая фракция <i>Acid fraction</i>	6,23	5,34	0,87	56,00	31,57
Препарат Росток 1 % <i>Rostock 1 %</i>	46,81	5,32	3,77	44,12	0

Таблица 3
Атомная доля элементов, %
Table 3
Atomic share of the elements, %

Варианты Variants	C	H	N	O	S
Щелочная фракция <i>Alkaline fraction</i>	28,74	42,19	1,57	27,51	0
Кислая фракция <i>Acid fraction</i>	5,00	51,04	0,63	33,83	9,51
Препарат Росток 1 % <i>Rostock 1 %</i>	31,98	43,18	2,22	22,64	0

С учетом атомной массы элементов преобладающую долю в составе фракций и препарата занимает водород (табл. 3). Атомная доля водорода и кислорода в кислой фракции выше щелочной на 21 и 23 %, препарата – на 18 и 49 % соответственно. Наличие повышенного содержания кислорода указывает на присутствие большого числа функциональных групп, что определяет активность гуминовых препаратов.

На основе результатов, представленных в таблице 3, вычислены атомные отношения. В препарате несколько больше ароматических фрагментов (Н/С = 1,35 в отличие от Н/С = 1,47 для щелочной фракции) (табл. 4) и меньше кислорода (27,51 и 22,64 % соответственно) (табл. 3). Эти различия вероятно обусловлены наличием в щелочной фракции амфотерных полисахаридных фрагментов, которые остаются в кислотной фракции после осаждения гуминовых кислот.

Данными ИК-спектроскопии и дальнейшей обработкой спектров с использованием системы ИК ЭКС-ПЕРТ данное предположение косвенно подтверждается. Спектры щелочной фракции и препарата совпадают по полной кривой почти на 85 % (рис. 1). В поисковом ответе этих двух фракций совпадают 7 из 10 ближайших спектральных аналогов, причем две структуры – тетраенамид и 1-acetamidopropan-2-yl acetate – были найдены и для большинства исследованных нами ранее торфяных и почвенных гуминовых кислот.

Совпадение ИК спектра препарата с спектром кислотной фракции не превышает 30 % (рис. 2), в этой фракции преобладают органические фрагменты, в состав которых входят фосфор и сера.

Проведен анализ изучаемых объектов на содержание металлов. При производстве гуминовых препара-

Таблица 4
Атомные соотношения элементов, %
Table 4
Atomic correlation of the elements, %

Варианты Variants	H/C	N/C	O/C	S/C
Щелочная фракция <i>Alkaline fraction</i>	1,47	0,05	0,96	–
Кислая фракция <i>Acid fraction</i>	10,21	0,13	6,77	1,90
Препарат Росток 1 % <i>Rostock 1 %</i>	1,35	0,07	0,71	–

тов для экстракции чаще всего применяют гидроксиды натрия, калия или их смесь. По данным таблицы 5 наглядно видно, что препарат – гуamat калия и натрия, кроме того содержит важные микроэлементы (табл. 5). В кислой фракции в отличие от щелочной натрия содержится почти в 2 раза меньше.

Во фракциях в сравнении с препаратом выше содержание кальция, магния, железа, стронция и марганца, меньше – бария и цинка. Содержание кобальта, молибдена и бора в изучаемых объектах меньше предела обнаружения на данном оборудовании ($Co \leq 0,0151$, $Mo \leq 0,0015$, $B \leq 0,0013$ мг/кг).

Выводы. Кислая фракция отличается от препарата меньшим содержанием углерода и азота. Но в полевых опытах по эффекту действия на растения различия не такие значительные: видимо, важную роль играет сопоставимое содержание водорода и кислорода в кислой фракции и препарате. Для повышения эффективности действия кислой фракции в качестве регулятора роста и развития растений при приготовлении препарата необходимо предусмотреть добавление в надосадочный раствор калия и азота.

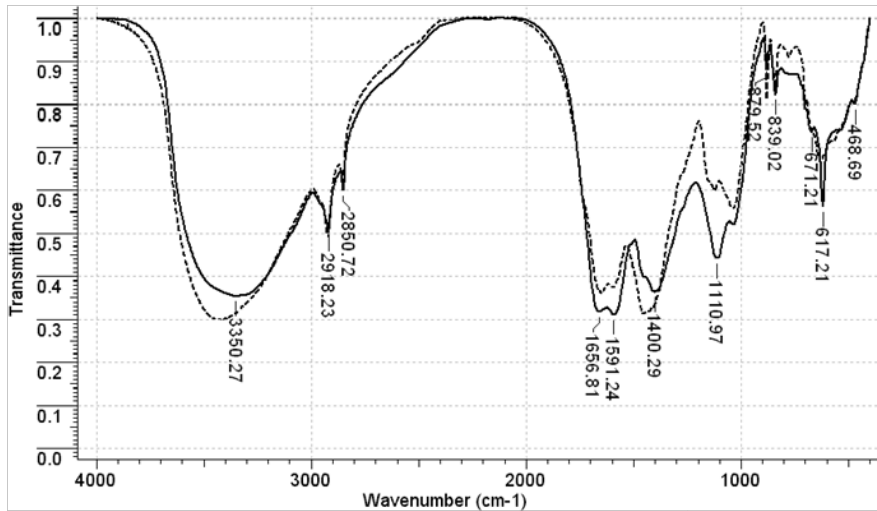


Рис. 1. Сравнение ИК спектров щелочной фракции (пунктирная линия) и препарата
 Fig. 1. Comparison of IR spectra of alkaline fraction (dotted line) and the preparation

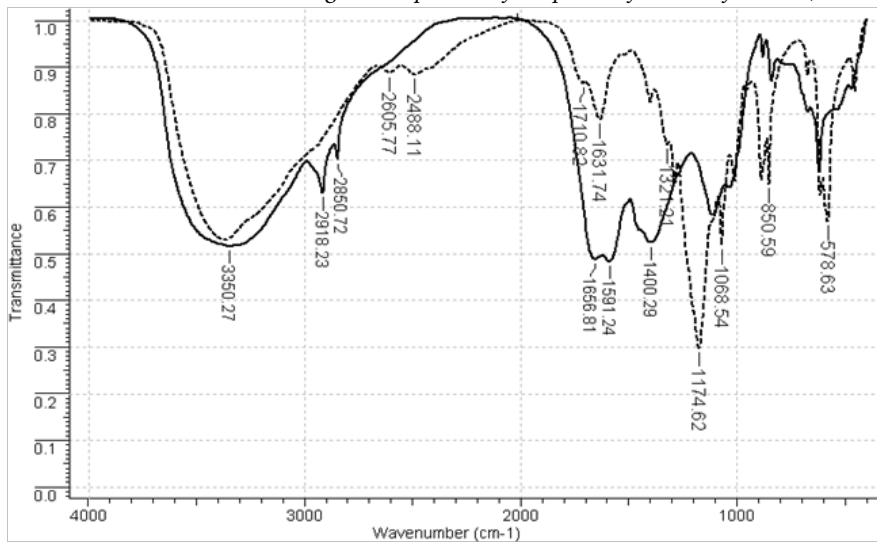


Рис. 2. Сравнение ИК спектров кислой фракции (пунктирная линия) и препарата
 Fig. 2. Comparison of IR spectra of alkaline fraction (dotted line) and the preparation

Таблица 5
 Содержание металлов, мг/кг
 Table 5
 Metal content, mg/kg

Металлы <i>Metals</i>	Щелочная фракция <i>Alkaline fraction</i>	Кислая фракция <i>Acid fraction</i>	Препарат Росток 1 % <i>Rostock 1 %</i>
Натрий <i>Natrium</i>	122,4	66,0	41,2
Калий <i>Potassium</i>	0,8	0,9	37,4
Кальций <i>Calcium</i>	16,6	12,1	6,7
Магний <i>Magnesium</i>	2,6	2,1	1,2
Железо <i>Iron</i>	11,2	5,6	5,0
Барий <i>Barium</i>	0,3	0,08	0,4
Стронций <i>Strontium</i>	0,2	0,2	0,1
Цинк <i>Zinc</i>	0,08	н.о.	0,1
Медь <i>Copper</i>	0,15	0,02	0,07
Марганец <i>Manganese</i>	1,1	0,8	0,07
Хром <i>Chrome</i>	0,001	н.о.	0,002

Литература

1. Скуратович Л. В., Грехова И. В. Применение гуминовых препаратов на поздних фазах развития яровой пшеницы // Торф и бизнес. 2007. № 3. С. 17–19.
2. Федотова О. В., Грехова И. В. Эффективность применения гуминовых препаратов на зерновых культурах в Северном Зауралье // Живые и биокосные системы. 2016. № 18. URL : <http://www.jbks.ru/archive/issue-18/article-6>.
3. Grinhut T., Nadar Y., Chen Y. Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms // Fungal biology reviews. 2007. № 21. P. 179–189.
4. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М. : Изд-во МГУ, 1974.
5. Комиссаров И. Д., Логинов Л. Ф. Электронный парамагнитный резонанс в гуминовых кислотах // Гуминовые препараты. Тюмень, 1971. С. 99–115.
6. Комиссаров И. Д., Логинов Л. Ф. Структурная схема и моделирование макромолекул гуминовых кислот // Гуминовые препараты. Тюмень, 1971. С. 131–142.
7. Tan K. H. Humic matter in soil and the environment: principles and controversies. CRC Press, 2003. 495 p.
8. Орлов Д. С., Садовникова Л. К., Суханова Н. И. Химия почв. М. : Высшая школа, 2005. 558 с.
9. Piccolo A., Conte P. Molecular size of humic substances: supramolecular associations versus macromolecular polymers // Advances in Environmental Research. 2000. № 3. P. 508–521.
10. Trevisan S., Francioso O., Quaggiotti S., Nardi S. Humic substances biological activity at the plant – soil interface From environmental aspects to molecular factors // Plant Signaling & Behavior. 2010. № 5:6. P. 635–643.
11. Изосимов А. А. Физико-химические свойства, биологическая активность и детоксицирующая способность гуминовых препаратов, отличающихся генезисом органического сырья : дис. ... канд. биол. наук. М., 2016. С. 71–74.

References

1. Skuratovich L. V., Grekhova I. V. Application of humic substances in the later phases of development of spring wheat // Peat and business. 2007. № 3. P. 17–19.
2. Fedotova O. V., Grekhova I. V. Efficiency of application of humic substances on cereal crops in the Northern Urals // Living and bio-inert system. 2016. № 18. URL : <http://www.jbks.ru/archive/issue-18/article-6>.
3. Grinhut T., Nadar Y., Chen Y. Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms // Fungal biology reviews. 2007. № 21. P. 179–189.
4. Orlov D. S. Humus acids of soils. M. : MSU, 1974.
5. Komissarov I. D., Loginov L. F. Electron paramagnetic resonance in humic acids // Humic products. Tyumen, 1971. P. 99–115.
6. Komissarov I. D., Loginov I. F. Block diagram and modeling of macromolecules of humic acids // Humic products. Tyumen, 1971. P. 131–142.
7. Tan K. H. Humic matter in soil and the environment: principles and controversies. CRC Press, 2003. 495 p.
8. Orlov D. S., Sadovnikova L. K., Sukhanova N. I. Chemistry of soils. M. : Higher school, 2005. 558 p.
9. Piccolo A., Conte P. Molecular size of humic substances: supramolecular associations versus macromolecular polymers // Advances in Environmental Research. 2000. № 3. P. 508–521.
10. Trevisan S., Francioso O., Quaggiotti S., Nardi S. Humic substances biological activity at the plant – soil interface From environmental aspects to molecular factors // Plant Signaling & Behavior. 2010. № 5:6. P. 635–643.
11. Izosimov A. A. Physico-chemical properties, biological activity and detoxifying ability of humic substances with different Genesis of organic raw materials : dis. ... cand. of biol. sc. M., 2016. P. 71–74.