

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (72)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

*М. Ф. ФАСХУТДИНОВ¹, К. Т. АРЫНОВ¹,
А. Б. НУРКЕЕВА¹, У. БЕРИКОВА¹, М. Т. ОШАКБАЕВ²*

¹ТОО«AspanTauLTD», Алматы, Казахстан;

²АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Алматы, Казахстан

НОВЫЕ ГУМИНОВЫЕ УДОБРЕНИЯ ИЗ КАЗАХСТАНСКИХ БУРЫХ УГЛЕЙ, ОБОГАЩЕННЫХ ПРИРОДНЫМИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И РОСТСТИМУЛИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ

Аннотация. Разработан способ получения нового жидкого гуминового органоминерального удобрения «НОУ» из комбинированного сырья: бурого угля и биогумуса (вермикомпоста). Новое удобрение получено смешиванием щелочных экстрактов бурого угля и вермикомпоста с добавлением карбамида и Трилона Б. Полученный продукт исследован физико-химическими и спектральными методами. Изучены ИК- и КР-спектры препарата. В ИК-спектрах показаны характерные полосы поглощения гуминовых кислот. Однако, наиболее информативными оказались методы ЯМР спектроскопии. Методами ЯМР-13С и ЯМР-1Н выявлен характерный групповой состав препарата. Показано, что предложенный способ получения жидкого гуминового удобрения позволяет в одном препарате объединить положительные качества углеуматов и жидких гуминовых удобрений на основе биогумуса или торфа. В стандартных тестах определения всхожести семян сельхозкультур по ГОСТ 12038-84, ГОСТ Р 54221-2010 была показана высокая ростстимулирующая активность разработанного жидкого удобрения. Проведены полевые испытания эффективности нового органоминерального удобрения на овощных и зерновых культурах. Установлено, что применение нового удобрения повышает урожайность зерновых культур на 4,2–4,7 ц/га, а овощных культур 2,4–3,2 т/га при расходе препарата в дозе 0,25–0,3 л/га.

Ключевые слова: органоминеральное удобрение, бурый уголь, гуминовые кислоты, ЯМР, биогумус, урожайность.

В настоящее время во всем мире наблюдается повышенный интерес к гуминовым веществам, что объясняется их использованием в растениеводстве как безопасной, с точки зрения воздействия на окружающую среду, альтернативы удобрениям и в ряде случаев пестицидам [1]. Совершенствуются технологии производства, расширяется сырьевая база, в которую вовлекаются все новые виды углей, торфов, сланцев, отходов производства [1-4]. Структура и физико-химические свойства гуминовых и фульвовых кислот исследуются комплексом современных спектральных методов. На основе гуминовых веществ получают активные гуминовые препараты, которые находят различное применение [5], а их экономическая эффективность для сельского хозяйства уже всеми признана [6-8].

С каждым годом регистрируются все больше новых гуминовых органоминеральных удобрений (ОМУ) для применения в сельском хозяйстве.

Если ОМУ из углей имеют свои положительные свойства (высокая концентрация), а жидкие удобрения, получаемые из торфа или из биогумуса (вермикомпост) имеют другие ценные свойства такие как содержание биологически активных веществ: ферменты, аминокислоты, витамины, органические кислоты, фитогормоны и др.

Нами проводились научно-исследовательские работы для получения жидкого ОМУ, названного «НОУ» из комбинированного сырья с сохранением всех положительных свойств его составляющих: бурого угля и биогумуса. В результате удалось получить жидкое ОМУ продукт с высокой концентрацией экстрактивных веществ бурого угля и биологически активных веществ биогумуса. Предлагаемое органоминеральное удобрение получается смешиванием концентрированного раствора углегумата натрия и экстракта биогумуса (вермикомпоста).

Концентрированный раствор углегумата натрия получен экстракцией измельченного бурого угля горячим водным раствором NaOH с добавками мочевины (карбамид) и Трилон Б. Данный раствор смешивался с экстрактом биогумуса и хранился не менее 3 суток для стабилизации конечного продукта и для завершения биохимических процессов. Получается продукт, содержащий сухих веществ- 12-15%, зольность- 3-5%, содержание гуминовых кислот – не менее 2,5%.

Результаты химического анализа содержания основных питательных веществ в новом жидком удобрении «НОУ» и в его исходных компонентах приведены в таблице. Изучены ИК- и КР-спектры органической части препарата. Наличие в спектре характеристических полос поглощения – 1725 см^{-1} (COOH-группы), 1620 см^{-1} (C=C, COO-, амид), около 1240 см^{-1} (ОН, СО), 2940 и 2520 см^{-1} (CH₂, CH₃), 3360 см^{-1} (ОН), $1000-1100\text{ см}^{-1}$ (спиртовые ОН) - подтверждают версию о гуминовой природе анализируемых органических соединений. Характер спектров комбинационного рассеяния (наличие интенсивной полосы поглощения при $1580-1590\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям C=C связей) указывает на присутствие ароматических структур.

Результаты анализа содержания основных питательных веществ в новом жидком удобрении «НОУ» и в его исходных компонентах

№	Образцы	Азот, мг/л	Фосфор, мг/л	Калий, мг/л
1	Углегумат натрия	5,628	850	500
2	Экстракт биогумуса	1,960	300	1500
3	Органоминеральное удобрение	2,156	1000	400

В спектрах ЯМР ¹³C (рисунок 1) [9, 10] наблюдаются характерные для гуминовых веществ полосы сигналов групп C=O (165-195 м.д.), фрагментов Csp²-O (140-165 м.д.), Csp²-C(H) (100-140 м.д.), Csp³-O и O-Csp³-O (50-100 м.д.) и Csp³-CH (0-50 м.д.).

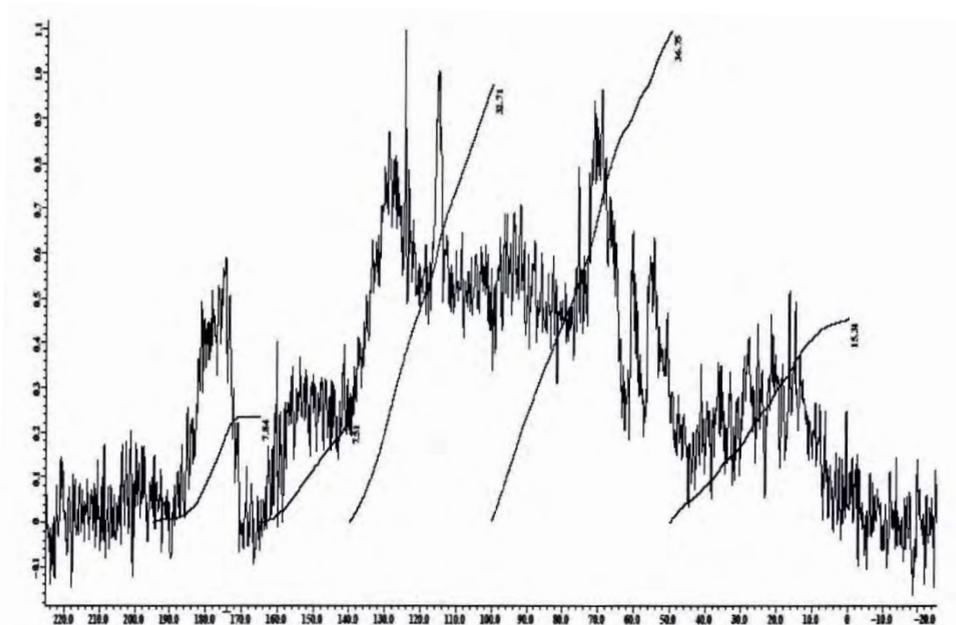


Рисунок 1 – 13С-ЯМР спектр образца гуминового препарата

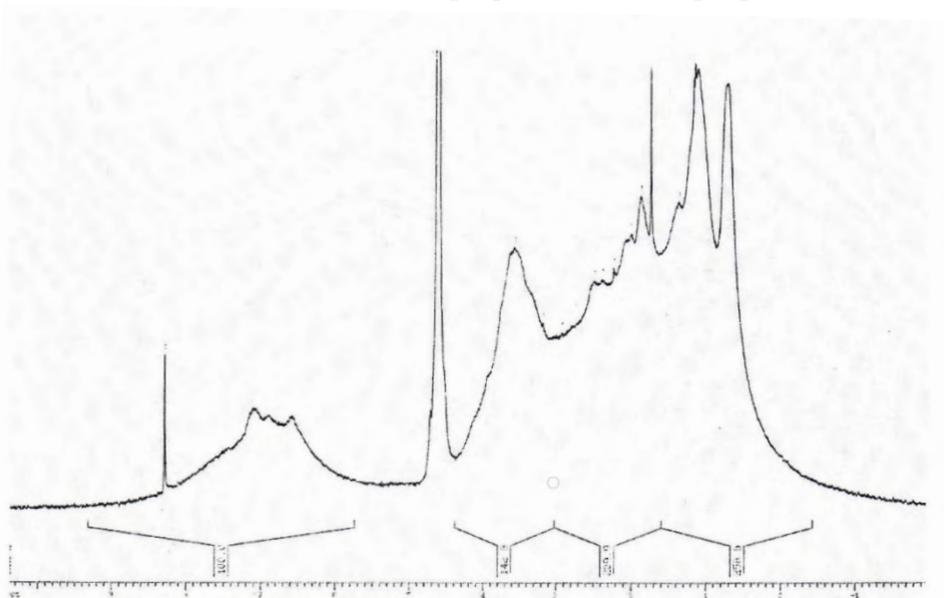


Рисунок 2 – 1Н-ЯМР спектр образца гуминового препарата

Кроме того, для препарата ГК получен 1H-ЯМР спектр (рисунок 2) [9, 10]. В спектрах наблюдаются характерные полосы сигналов протонов по важнейшим фрагментам ГК: алифатическим цепям, полисахаридам, арома-

тическим кольцам. В спектре ГК при химическом сдвиге около 6.7-7.7 ppm наблюдается спин-спиновое расщепление сигнала протонов ароматических соединений.

По полученным данным можно ожидать более активного проявления питательных и стимулирующих свойств комбинированного жидкого гуминового «НОУ», что подтвердилось в лабораторных испытаниях по определению всхожести семян сельхозкультур по ГОСТ 12038-84, ГОСТ Р 54221-2010, где показана высокая ростстимулирующая активность разработанного жидкого удобрения.

Для оценки перспективности дальнейшего внедрения нового препарата были проведены полевые испытания «НОУ» на зерновых и овощных культурах. Результаты показали, что замачивание семян перед посевом и некорневые подкормки посевов пшеницы новым ОМУ способствовали повышению урожайности зерна на 4,2 ц/га. Двукратная некорневая подкормка ячменя ОМУ удобрением повысила урожайность зерна на 4,7 ц/га. Проведение некорневых обработок посевов моркови удобрением «НОУ» позволило получить наиболее высокую урожайность – 47,6 т/га. Прибавка урожая относительно контрольного варианта составила 2,4 т/га или 5,4%. По результатам полевых испытаний установлено, что некорневая обработка посевов капусты органоминеральным удобрением после полной приживаемости рассады (через 10-15 дней после ее высадки) в дозе 0,25-0,3 л/га, через 15-20 дней после первой обработки (0,25-0,3 л/га) и в фазу массового завязывания кочанов (0,25-0,3 л/га) позволяет значительно повысить урожайность капусты на 3,2 т/га или 5,4% по сравнению с контролем.

Данная работа выполнена в рамках бюджетной программы 217 «Развитие науки», подпрограммы 101 «Программно-целевое финансирование» Министерства образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Романчук Н.И. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук. – Барнаул, 2008.
- [2] Савичева О.Г., Инишева Л.И. Биохимическая активность торфов разного ботанического состава // Химия растительного сырья. – 2003. – № 3. – С. 41-50.
- [3] Ваксман С.А. Гумус. Происхождение, химический состав и значение его в природе. – М.: ОГИЗ-СЕЛЬХОЗГИЗ, 1937. – 471 с.
- [4] Соловьев М.А. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук. – Ставрополь, 2013.
- [5] Тимошина Н.А. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук. – М., 2014.
- [6] Щёткин Б.Н. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. – СПб.: Пушкин, 2004.
- [7] Семенов В.М., Когут Б.М., Тюрин И.В. Актуальные направления развития учения об органическом веществе почв в XXI веке // Материалы Международной научной конференции. – Казань: Изд-во «Отечество», 2013. – С. 9-15.
- [8] Деградация и охрана почв / Под общей ред. акад. РАН В. Г. Добровольского. – М.: Издательство МГУ, 2002. – 654 с.

[9] Дероум А. Современные методы ЯМР для химических исследований. – М.: Мир, 1992. – 403 с.

[10] Калабин Г.А. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. – М.: Химия, 2000. – 408 с.

REFERENCES

[1] Romanchuk N.I. Avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni kandidata sel'skohozyajstvennyh nauk. Barnaul, 2008.

[2] Savicheva O.G., Inisheva L.I. Biohimicheskaya aktivnost' torfov raznogo botanicheskogo sostava // Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2003. N 3. P. 41-50.

[3] Vaksman S.A. Gumus. Proiskhozhdenie, himicheskij sostav i znachenie ego v prirode. M.: OGIZ-SEL'HOZGIZ, 1937. 471 p.

[4] Solov'ev M.A. Avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni kandidata sel'skohozyajstvennyh nauk. Stavropol', 2013.

[5] Timoshina N.A. Avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni kandidata sel'skohozyajstvennyh nauk. M., 2014.

[6] Shchyotkin B.N. Avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni doktora tekhnicheskikh nauk. SPb.: Pushkin, 2004.

[7] Semenov V.M., Kogut B.M., Tyurin I.V. Aktual'nye napravleniya razvitiya ucheniya ob organicheskom veshchestve pochv v XXI veke // Materialy Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii. Kazan': Izd-vo «Otechestvo», 2013. P. 9-15.

[8] Degradaciya i ohrana pochv / Pod obshchej red. akad. RAN V. G. Dobrovol'skogo. M.: Izdatel'stvo MGU, 2002. 654 p.

[9] Deroum A. Sovremennye metody YAMR dlya himicheskikh issledovanij. M.: Mir, 1992. 403 p.

[10] Kalabin G.A. Kolichestvennaya spektroskopiya YAMR prirodnogo organicheskogo syr'ya i produktov ego pererabotki. M.: Himiya, 2000. 408 p.

Резюме

*М. Ф. Фасхутдинов, К. Т. Арынов,
А. Б. Нуркеева, У. Берикова, М. Т. Ошакбаев*

ТАБИҒИ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРМЕН БАЙЫТЫЛҒАН ЖАҢА ГУМИНДІ ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ ЖЕРГІЛІКТІ ҚОҢЫР КӨМІРДЕН АЛУ, ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ ОНЫҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Биогумус пен (вермикомпост) қоңыр көмірден тұратын шикізаттан гумин негізінде органоминералды тыңайтқыш (ЖОТ) алу жолы түзілген. Жаңа тыңайтқыш вермикомпостпен қоңыр көмірдің сілтілік ерітіндісіне трилон Б және карбамид қосу арқылы алынған. Осы зат спектралды және физико-химиялық әдістермен зерттелген. Олардың ИҚ-спектрлерінде гумин қышқылдарына тән толқынды сызықтар кездесетіні көрсетілген. Алайда ең қолайлы тәсіл – ЯМР-спектроскопия болды. ЯМР-13С және ЯМР-1Н арқылы тыңайтқыштың өзіне тән топтық құрамы анықталған. Аталмыш әдіспен углеуматтар мен биогумус (немесе торф) негізінде алынған сұйық гуминді тыңайтқыштардың ұтымды қасиеттерін бір затқа шоғырландыруын қамтамасыз ететіні көрсетілген. Тыңайтқыш тиімділігі өсімдіктер тұқымының өну үрдісін тексеру арқылы анықталды (ГОСТ 12038-84, ГОСТ Р 54221-2010). Нәтижесінде алынған жаңа зат өсімдіктің өсуін ерен жылдамдататыны анықталған. Жаңа орғано-

минералды тыңайтқыштың көкөніс пен дәнді дақыл егістігінде тиімділігі зерттелген және оны қолдану тиісінше 2,4-3,2 т/га және 4,2-4,7 ц/га артық өнім берген. Егістік жағдайында тыңайтқыш мөлшері 0,25-0,3 л/га қолданылған.

Түйін сөздер: органо-минералды тыңайтқыш, қоңыр көмір, гумин қышқылдары, ЯМР, биогумус, өнімділік.

Summary

*M. F. Fashutdinov, K. T. Arynov,
A. B. Nurkeyeva, U. Berikova, M. T. Oshakbayev*

NEW KAZAKHSTAN BROWN COAL-BASED HUMIC FERTILIZERS ENRICHED WITH NATURAL BIACTIVE SUBSTANCES: PRODUCTION, PROPERTIES AND GROWTH-PROMOTING ACTIVITY

A method for production of new liquid humic organic-mineral fertilizer (NOF) on the basis of combined feedstock – brown coal and biohumus (vermicompost) – has been developed. The new fertilizer was produced by mixing alkaline extract of brown coal and vermicompost and adding carbamide and Trilon B. The product was researched using physical-and-chemical and spectral methods. Infrared and Raman spectra of the product were researched. Infrared spectra show typical humic acid absorption bands. However, NMR spectroscopy methods proved to be most informative. NMR-13C and NMR-1H methods have revealed a typical group composition of the product. It has been demonstrated that the method proposed for production of liquid humic fertilizer makes it possible to combine benefits of coal humates and biohumus- or peat-based liquid humic fertilizers in one product. The standard tests used for determination of germinating ability of seeds of crops according to state standards GOST 12038-84 and GOST R 54221-2010 showed a high growth promoting activity of the produced liquid fertilizer. Efficiency of the new organic-mineral fertilizer on vegetables and grain crops was tested in field. It has been established that the use of the new fertilizer results in increased yield of grain crops by 4.2-4.7 c/ha, and yield of vegetables – by 2.4-3.2 t/ha when using 0.25 – 0.3 l/ha of the product.

Keywords: organic-mineral fertilizer, brown coal, humic acids, NMR, biohumus, crop yield.