

И.И. Кандыбович, ассистент

## ПОЛУЧЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА

It is established, that humic acids, allocated from hydrolytic lignin, coincide on structure with humic acids of ground and are perspective for reception of biologically active substances.

Биологическая активность изолированных гуминовых кислот проявляется в регулировании обмена веществ в растениях, ускорении их роста и накоплении растительной биомассы.

Поэтому в настоящее время большое внимание уделяется поиску новых эффективных природных регуляторов роста растений, максимально безопасных для человека и биосферы. В этом плане наибольший интерес представляют лигноцеллюлозные материалы, поскольку в Республике Беларусь ежегодно образуется около 3,5 млн. тонн отходов древесного вещества и около 200 тыс. тонн технического гидролизного лигнина, который не находит должного применения и вывозится на свалку [1].

В настоящее время отсутствуют научные основы получения биологически активных препаратов из древесных отходов. Направленная биодеструкция лигноцеллюлозных материалов, которая позволяет получить продукт, содержащий гумусовые кислоты, является одним из наиболее перспективных направлений переработки крупнотоннажных отходов химической и механической переработки древесины. Гуминовые препараты на основе лигноцеллюлозных материалов пока не заняли заслуженного места в практике растениеводства как в нашей стране, так и за рубежом [2].

Производство оксигидрогуматов на основе торфа не решает проблемы биологически активных препаратов (БАП) в Республике Беларусь [3]. Это связано, главным образом, с несколькими причинами: во-первых, большинство торфяных массивов не пригодны к промышленной переработке, т. к. загрязнены радионуклидами в высоких концентрациях; во-вторых, торф относится к невозобновляемому источнику сырья; в-третьих, дальнейшая разработка месторождений торфа в Республике Беларусь нанесет невосполнимый ущерб окружающей среде.

Цель данной работы заключается в гумификации лигноцеллюлозного сырья, выделении гуминовых кислот и определении их характеристик.

Объектом исследования служили технический гидролизный лигнин, целлолигнин и отход деревообрабатывающей промышленности – кора хвойных и лиственных в виде опилок.

Сырье с влажностью 55% тщательно перемешивали с определенным количеством азот-, фосфор-, калийсодержащих солей и укладывали при температуре 23–25 °С в перфорированную со всех сторон пленку.

Расход питательных веществ к массе абсолютно сухого сырья (а.с.с.) во всех опытах составил: калия в пересчете на  $K_2O$  – 1,0%, фосфора в пересчете на  $P_2O_5$  – 1,0%, азота – 2,0%.

В качестве питательных азот-, фосфор-, калийсодержащих веществ использовали мочевины, двойной суперфосфат и хлористый калий в сухом виде.

Продолжительность конверсии и гумификации составляла 90 сут. В течение процесса контролировали влажность деструктируемой массы, которую поддерживали постоянной в пределах 55–60%. Через каждые 30 сут отбирали пробы для анализа, исследуемую массу перемешивали для обогащения кислородом воздуха и увлажняли до требуемой влажности.

Выделение гумусовых веществ проводили по методике, основанной на экстракции сырья 0,1 н раствором щелочи [5]. Гуминовые кислоты выделяли из щелочной вытяжки путем ее подкисления до pH 1–2.

Выходы гумусовых веществ и гуминовых кислот от исходного гумифицированного сырья представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Содержание гуминовых веществ в гумифицированных препаратах (в % к а.с.с.)**

Объект гумификации	Время гумификации, сут	Гумусовые вещества	Гуминовые кислоты
Кора хвойных пород (1)	0	23,4	4,2
	30	25,8	5,3
	60	28,3	9,0
	90	35,1	11,3
Кора лиственных пород (2)	0	34,2	9,6
	30	39,9	12,7
	60	43,8	15,1
	90	44,3	17,9
Целлолигнин (3)	0	42,6	12,0
	30	43,7	12,3
	60	44,9	12,4
	90	41,1	13,4
Лигнин гидролизный (4)	0	5,7	5,1
	30	11,9	8,0
	60	34,1	9,2
	90	50,0	15,0

Для характеристики гуминовых кислот, образующихся в процессе биоконверсии древесных отходов, определен их элементный состав и такие функциональные группы, как спиртовые гидроксилы, фенольные гидроксилы, общие карбонильные группы, карбоксильные группы с использованием стандартных методик, описанных в [6]. Кроме того, кислые группы были определены потенциометрическим титрованием в неводной среде (в диметилсульфоксиде).

Результаты элементного анализа (табл. 2) показывают, что содержание углерода, водорода и азота в исследуемых образцах гуминовых кислот находится в пределах, установленных для гумусовых кислот почв. Выделенные препараты ГК характеризуются повышенным содержанием водорода и, соответственно, более низким отношением C : H в сравнении с почвенными ГК, для которых оно составляет 0,87 – 1,3. Это свидетельствует о преобладании алифатических группировок в структуре молекул полученных препаратов ГК, что также подтверждается и степенью ароматичности ( $C_a$ ) по Д. ван Кревелену, рассчитанной с учетом кислородных функций, по формуле

$$C_a = 1 - \frac{H + 1/8 \cdot (O + 1)}{1/3 \cdot C}$$

где H – содержание водорода в образце, %;

O – содержание кислорода в образце, %.

Как видно из табл. 2, гуминовые кислоты из биодеструктированного лигнина характеризуются наибольшим отношением C : H, что, по-видимому, свидетельствует о возрастании степени конденсированности ароматической части молекулы в сравнении с другими исследуемыми препаратами. По элементному составу препараты ГК, выделенные из гумифицированного лигнина, наиболее близки к гуминовым кислотам дерново-подзолистых почв.

Таблица 2

## Химическая характеристика гуминовых кислот

Объект гумификации	Время гумификации, сут	Элементный состав, мас. % от обеззоленного вещества					Атомные отношения					Степень ароматичности по Д. ван Кревелену
		C	H	O	N	C:H	C:O	C:N	H:C	O:C		
Кора хвойных пород (1)	30	56,1	6,4	36,1	1,4	0,74	2,08	46,7	1,35	0,48	0,40	
	60	55,6	6,3	38,1	-	0,74	1,94	-	1,34	0,51	0,39	
	90	55,2	6,2	36,9	1,7	0,75	1,99	37,9	1,33	0,50	0,40	
Кора лиственных пород (2)	30	53,6	6,2	36,8	3,4	0,72	1,93	18,4	1,37	0,52	0,36	
	60	51,6	6,6	38,5	3,3	0,65	1,78	18,2	1,51	0,56	0,32	
	90	47,6	5,9	43,4	3,1	0,67	1,46	17,9	1,48	0,68	0,27	
Целлолигин (3)	30	63,3	6,7	28,4	1,6	0,79	2,96	47,3	1,25	0,33	0,49	
	60	61,1	6,5	30,7	1,7	0,79	2,64	41,9	1,26	0,37	0,48	
	90	60,5	6,8	31,0	1,7	0,74	2,59	41,5	1,33	0,39	0,46	
Лигнин гидролизный (4)	30	67,6	7,3	25,1	-	0,77	3,57	-	1,28	0,27	0,53	
	60	63,8	6,7	25,8	3,7	0,80	3,29	20,4	1,24	0,30	0,52	
	90	62,5	6,3	27,5	3,7	0,83	3,02	20,0	1,19	0,33	0,52	
Почва		52,0-62,0	2,8-5,8	31,0-39,0	1,7-5,0	0,9	1,90-2,20	13,0-18,0	0,87-1,30	0,50	0,51-0,63	



Диаграмма атомных отношений в координатах  $H : C - O : C$  (рис. 1, табл. 2) показывает направление процессов трансформации лигноцеллюлозных отходов.

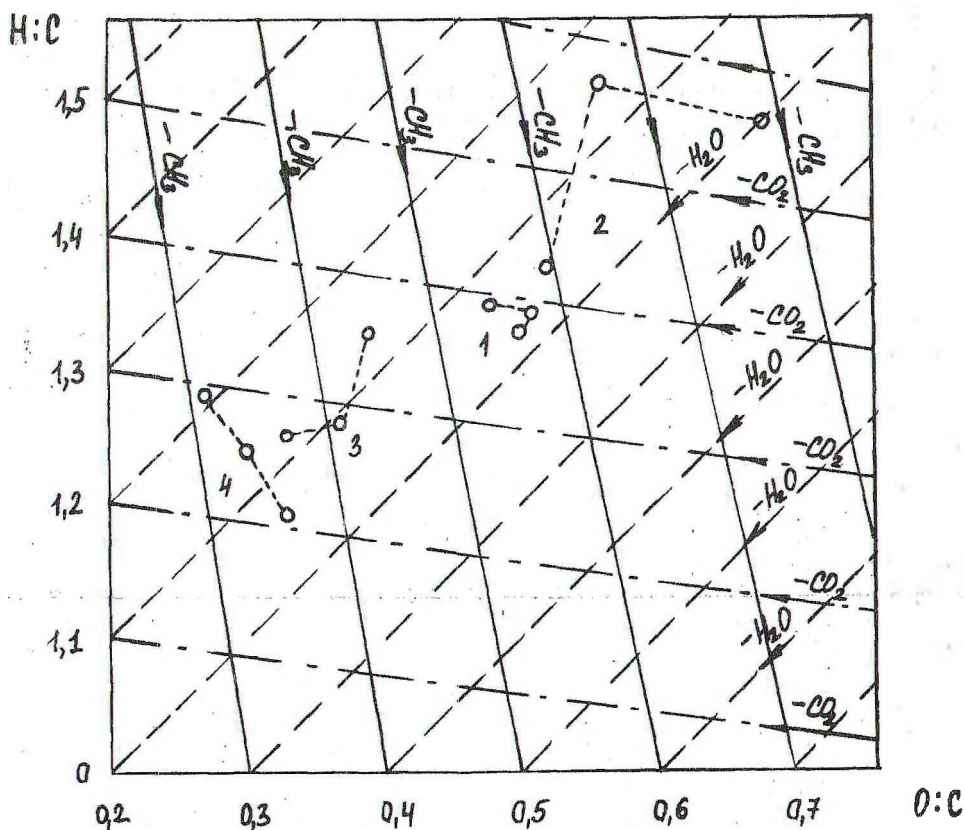


Рис. Диаграмма атомных отношений гуминовых кислот, выделенных из гуммифицированных материалов: 1 – коры хвойной древесины; 2 – коры лиственной древесины; 3 – целлюлигина; 4 – технического гидролизного лигнина

Графико-статистический анализ процесса гумификации отходов по Д. ван Кревелену показал, что ведущими процессами в образовании гуминовых кислот из гуммифицированного сырья для препарата **1** на начальной стадии можно считать окисление, затем дегидратацию и слабо выраженное деметилирование; для **2** и **3** – в основном преобладают окислительные процессы; для биодеструктурированного лигнина (**4**) – преимущественно деметилирование, а на последующих стадиях – окислительно-восстановительные процессы, сопровождающиеся увеличением содержания карбоксильных групп и выделением метана.

Диаграмма атомных отношений позволяет судить только об общих итогах, направлении процесса и не раскрывает конкретных механизмов трансформации.

При исследовании химической структуры веществ гуминовой природы очень важным показателем является содержание функциональных групп, и в первую очередь карбоксильных групп и фенольных гидроксиллов, так как они в значительной мере влияют на реакционную способность и биологическую активность ГК.

Анализ состава функциональных групп (табл. 3) свидетельствует о том, что выделенные препараты ГК отличаются от почвенных ГК более низким содержанием карбоксильных и карбонильных групп, а также повышенным содержанием фенольных гидроксиллов. При этом данные анализа кислых групп химическим методом и методом потенциометрического титрования в диметилсульфоксиде хорошо согласуются.

Как видно из полученных результатов (табл. 3), увеличение срока гумификации гидролизного лигнина способствует перераспределению кислородсодержащих групп. Причем для препаратов гидролизного лигнина наблюдается рост числа карбоксильных и карбонильных групп. Таким образом, гумификацию древесных отходов можно рассматривать как процесс окислительного кислотообразования.

Таблица 3

Функциональный состав препаратов гуминовых кислот

Объект гумификации	Время гумификации, сут	В гуминовых кислотах, мг-экв/100 г			
		-ОН алифатические	-ОН фенольные	карбонильные	-COOH
Кора хвойных пород (1)	30	215	406	139	58
	60	288	528	139	68
	90	365	412	101	73
Кора лиственных пород (2)	30	135	159	97	82
	60	—	241	119	83
	90	218	118	101	82
Целлолигнин (3)	30	—	314	68	8
	60	29	441	84	11
	90	52	369	69	11
Лигнин гидролизный (4)	30	71	308	12	12
	60	281	285	11	30
	90	98	224	83	59
Почва		74–330	194–325	307–813	273–506

Направленная биодеструкция лигноцеллюлозных отходов углубляет реакции окисления ГК, что должно положительно сказаться на биологической активности получаемых препаратов. Как свидетельствуют данные табл. 3, для биодеструктированного гидролизного лигнина суммарное содержание функциональных групп, ответственных за комплексообразование, оказывается выше в образцах, которые подверглись гумификации в течение 60 сут.

Спектры поглощения выделенных препаратов гумусовых кислот в ультрафиолетовой и видимой областях близки к тем, которые приведены в литературе [4].

Качественная характеристика гуминовых веществ получена с помощью ИК-спектров. Полученные спектры имеют вид, характерный для подобного класса соединений с соответствующим набором полос поглощения, в частности в области 3370, 2920, 2840, 1710, 1650, 1600, 1590, 1505, 1450–1420, 1370–1320, 1220, 1100, 900–850  $\text{см}^{-1}$ . Широкие и интенсивные полосы поглощения в области 3370  $\text{см}^{-1}$  обусловлены валентными колебаниями связи O–H в спиртовых гидроксилах, связанных водородными связями. Достаточно хорошо проявляются полосы с максимумами 2920 и 2840  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям связи C–H в метиленовых и метильных группах. Полоса поглощения с максимумом 1710  $\text{см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям C=O связи в карбонильных соединениях и карбоксильной группе. Поглощение в области 1600–1505  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям углерод-углеродных связей в ароматических кольцах. Наряду с этим существуют полосы поглощения, отличные от ИК-спектров гуминовых кислот, выделенных из почв, в частности в области 1150  $\text{см}^{-1}$ , 1130  $\text{см}^{-1}$ , 1070  $\text{см}^{-1}$ , 1020  $\text{см}^{-1}$ . Полоса поглощения в области 1270  $\text{см}^{-1}$ , по-видимому, свидетельствует о валентных колебаниях простой эфирной связи в метоксильных группах.

Таким образом, подводя итог, можно сказать, что гуминовые кислоты, выделенные из гумифицированного лигноцеллюлозного сырья в процессе биоконверсии, приближаются по своим функциональным характеристикам к гуминовым кислотам почвы и перспективны для получения БАП.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Охрана окружающей среды в объединениях и на предприятиях концерна «Беллесбумпром» / А.М. Романовский, К.Д. Самойлович, Л.Д. Тереква и др. // Деревообрабатывающая промышленность. – 1997. – № 2. – С. 12 – 14.
2. Гуминовые препараты и технологические приемы их получения / Г.В. Наумова, Р.В. Кособокова, Г.И. Райцина и др. // Гуминовые вещества в биосфере: Сб.-М.: Наука, 1993. – С. 178 – 189.
3. Биологически активные препараты стимулирующего и фунгицидного действия на основе торфа / Г.В. Наумова, Л.В. Косоногова, Н.А. Жмакова, Т.Ф. Овчинникова // Химия твердого топлива. – 1995. – № 2. – С. 82 – 87.
4. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: МГУ, 1990. – 325 с.
5. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: МГУ, 1992. – 400 с.
6. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. – Рига: Зинатне, 1987. – 230 с.