

Ю. А. Тишко¹
 А. Р. Степанюк¹
 А. В. Копиленко¹
 Л. Г. Воронін¹

ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГУМІНОВИХ СУБСТАНЦІЙ

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Досліджено гуміновмісні речовини, їх формування. Проведено експериментальні дослідження з метою визначення їхніх властивостей. Їх формування описується декількома теоріями. Теорія 1 (теорія лігніну) — лігнін ще не повністю використаний мікроорганізмами, його залишок стає частиною ґрунтового гумусу. Теорія 2 і 3 (теорія поліфенолу) — фенольні альдегіди і кислоти, що вивільняються з лігніну в процесі мікробіологічного розпаду, проходять ферментативне перетворення в хінони, які в свою чергу полімеризуються в присутності або за відсутності аміносполук, щоб сформувати гумінові макромолекули. Теорія 4 (згущення аміноцукрів) — редукуючі цукри і амінокислоти, утворені в якості побічних продуктів мікробного метаболізму, піддаються неферментативній полімеризації з утворенням коричневих азотистих полімерів аналогічних виробленим під час дегідратації певним харчовим продуктам за помірних температур. Ґрунтуючись на властивостях гумінових речовин, проведених експериментальних дослідженнях визначено залежності для визначення концентрації гуматів при їх екстрагуванні та оптимальний час екстрагування.

Ключові слова: гумінові кислоти, екстрагування, лігнін, мікроорганізми, амінопоеднання.

Вступ

Ґрунт є основним джерелом забезпечення сільськогосподарських культур живильними речовинами. Однак у сучасних умовах безупинної інтенсифікації сільськогосподарського виробництва для щорічного вирощування високих врожаїв із продукцією гарної якості досить часто виявляється не достатнім та кількість живильних речовин, що надходить у рослини з органічної речовини і важкорозчинних мінеральних з'єднань ґрунту в результаті діяльності мікроорганізмів і кореневої системи рослин.

Постановка задачі: визначити оптимальний метод формування гумінових субстанцій, а також на основі експериментальних досліджень визначити параметри процесу отримання гумінових речовин в залежності від часу екстрагування та концентрацій луґу.

Опис процесу

Отримання гумінових композитів для органо-мінеральних добрив є одним з важливих процесів, тому є необхідність його дослідженні, а також визначення залежностей перебігу процесу за різних концентрацій луґу.

Властивості гумінових речовин: гумінові кислоти — фракції гумінових речовин, які не розчиняються у воді в кислих умовах ($\text{pH} < 2$), але розчинні за вищих значень рН. Вони можуть бути вилучені з сировини за допомогою різних реагентів, наприклад при їх переведенні у розчинний стан за допомогою луґів лужних металів.

Розглянемо теорії, що описують процес формування гумінових речовин (рис.1): класична теорія, яку популяризував Ваксман [1, 2, 5], стверджує, що гумінові речовини є модифікацією лігніну (теорія 1), але більшість сучасних дослідників наполягають на тому, що механізм утворення гумінових речовин відбувається за участю хінонів (теорії 2 і 3). На практиці всі чотири теорії слід розглядати як ймовірні механізми для синтезу гумінових і фульвокислот в природі, у тому числі згущення аміно-цукрів (теорія 4). Всі чотири методи можуть діяти паралельно у всіх ґрунтах, але мати різний вклад у результати створення гумінових речовин.

Теорія 3 може переважати в погано осушених ґрунтах і вологих відкладеннях (болота, тощо), тоді як синтез з поліфенолів може мати велике значення в деяких лісових ґрунтах.

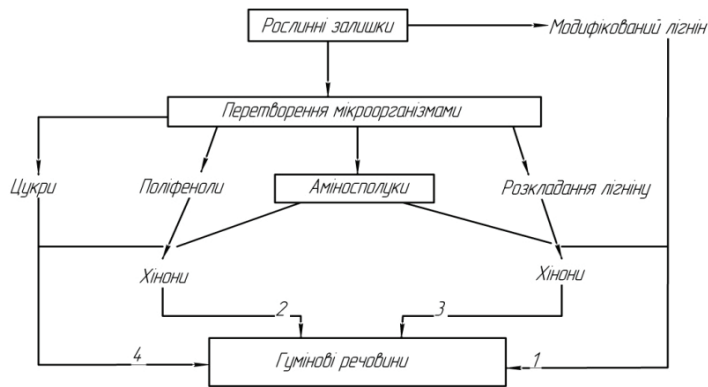


Рис. 1. Механізм формування гумінових речовин в ґрунті [2, 5]

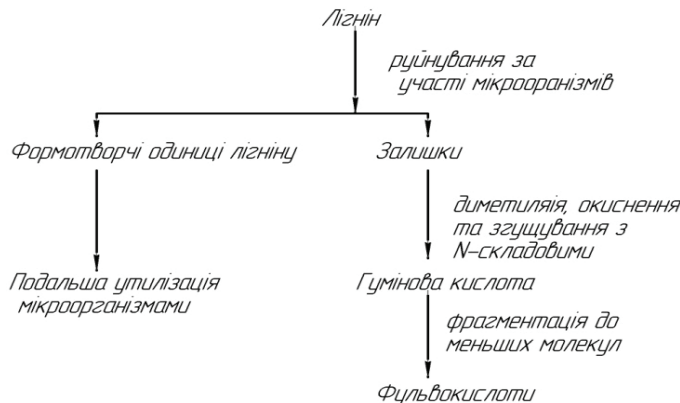


Рис. 2. Теорія лігніну про формування гумінових кислот [5]

4. Лігнін і гумінова кислота, містять ОСН₃ групи.
5. Лігнін і гумінова кислота, є кислотами за своєю природою.
6. Коли лігнін нагрівають з водним розчином луку, відбувається перетворення в метоксильновмісні гумінові кислоти.
7. Гумінові кислоти мають властивості, подібні до окислених лігнінів.

Хоча лігнін важче піддається руйнуванню мікроорганізмами, ніж інші рослинні компоненти, існують механізми його повного аеробного розкладання.

В іншому випадку рослинні залишки, що не розклалися, будуть накопичуватися на поверхні ґрунту, а вміст органічної речовини в ґрунті буде поступово збільшуватися, поки СО₂ не буде вичерпано з атмосфери. У нормальних аеробних ґрунтах лігнін може бути розщеплений на продукти з низькою молекулярною масою для синтезу гумусу. Цілком логічно припустити, що модифікований лігнін може внести істотний вплив на перегній торфу, озерних відкладень і погано дренажного ґрунту.

Теорії 2 і 3 — Теорія поліфенолу

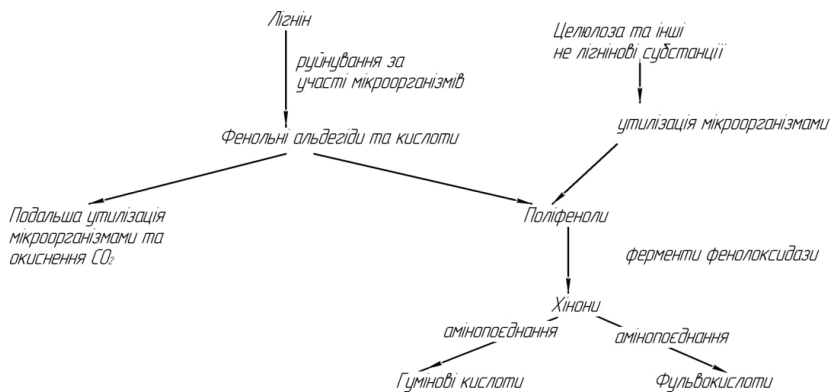


Рис. 3. Теорія поліфенолу формування гумінової кислоти (за Стівенсоном) [5]

Теорія 1. Теорія лігніну

Протягом багатьох років вважалося, що гумінові речовини були отримані з лігніну. Згідно з цією теорією лігнін ще не повністю використаний мікроорганізмами, його залишок стає частиною ґрунтового гумусу. Модифікація лігніну включає втрату метоксильних груп (ОСН₃) з утворенням О-гідроксофенолу і окислення аліфатичних бічних ланцюгів з утворенням групи СООН. Модифікований матеріал є предметом подальших змін, далі отримують перші гумінові кислоти, а потім фульвокислоти. Цей метод (рис. 2) побудований на прикладі теорії лігніну — білка Ваксмана [1, 5].

Ваксманом наведені такі докази на підтримку теорії лігніну гумінових кислот утворювачів:

1. Лігнін і гумінова кислота, розкладаються з великими труднощами в більшості грибів і бактерій.
2. Лігнін і гумінова кислота, частково розчинні у спирті і піридині.
3. Лігнін і гумінова кислота, розчинні у лугах і в більшості кислот.

Тут лігнін, як було вказано в теорії 1, відіграє важливу роль у синтезі гумусу, але по-іншому. У цьому випадку фенольні альдегіди і кислоти, що вивільнюються з лігніну в процесі мікробіологічного розпаду, проходять ферментативне перетворення в хінони, які в свою чергу полімеризуються в присутності або за відсутності аміносполук, щоб сформувати гумінові макромолекули (рис. 3 [5]).

Теорія 2 дещо схожа на теорію 3 за винятком того, що поліфеноли синтезуються мікроорганізмами з не лігніновими речовинами (наприклад целюлоза). Поліфеноли потім ферментативно окислюються до хінонів і перетворюються в гумінові субстанції. Як зазначалося раніше, класична теорія Ваксмана [1] на сьогодні багатьма дослідниками вважається застарілою. Відповідно до сучасних уявлень хінони і лігнін, синтезовані мікроорганізмами, є основними будівельними блоками, з яких гумінові речовини й утворюються.

Можливі джерела фенолів для синтезу гумусу включають лігнін, мікроорганізми, нез'язані феноли у рослинах. Але з них тільки перші два привернули значну увагу.

Концепція формування гумусу

1. Лігнін, звільняється від його зв'язку з целюлозою при розкладанні рослинних залишків, піддається окисненню, розщепленню з утворенням первинних структурних підрозділів (похідні фенілпропана).

2. У бічних ланцюгах лігніну — будівельні конструкції окислюються, відбувається деметилювання, і в результаті поліфеноли перетворюються в хінони через ферменти поліфенолоксидази.

3. Хінони впливають з лігніну (і з інших джерел) реагують з N-вмісними сполуками, щоб сформувати темні кольори полімерів.

Роль мікроорганізмів в якості джерел поліфенолів розглянуто в [6]. Автори дійшли висновку, що гумінові речовини були утворені целюлозо розкладаючими міксобактеріями попередньо розкладеного лігніну.

Постульовані етапи, що ведуть до утворення гумінових речовин:

1. Гриби руйнують прості вуглеводні і частково білки та целюлозу в серцевинних променях, а також оболонку рослинних залишків.

2. Целюлоза з ксилему розкладається під дією аеробних міксобактерій. Поліфеноли синтезовані міксобактеріями окислюються до хінонів по ферментам поліфенолоксидази і хінони згодом реагують з N-сполуками з утворенням коричневих гумінових речовин.

3. Лігнін розкладається. Феноли, вилучені в процесі розпаду, також служать в якості вихідних матеріалів для синтезу гумусу.

Теорія 4 — згущення аміноцукрів

Відповідно до цієї концепції, редукуючі цукри і амінокислоти, утворені як побічні продукти мікробного метаболізму, піддаються неферментативній полімеризації з утворенням коричневих азотистих полімерів аналогічних виробленим під час дегідратації певним харчовим продуктам за помірних температур [1, 6]. Головним запереченням проти цієї теорії є те, що реакція відбувається досить повільно за температури в нормальних умовах ґрунту [3, 4]. Проте радикальні і часті зміни в

навколишньому середовищі ґрунту (заморожування і відтаювання, змочування і висушування), разом з перемішуванням реагентів з мінеральними речовинами, що мають каталітичні властивості, можуть сприяти утворенню конденсату. Привабливою особливістю теорії є те, що реагенти (цукри, амінокислоти тощо) виробляються в достатній кількості завдяки діяльності мікроорганізмів (рис. 4 [5]).

Всі ці сполуки мають високу реакційну здатність і легко полімеризуються в присутності аміноз'єднань з утворенням коричневого кольору продуктів.

Існує багато методів вилучення гумінових сполук [5]. Базуючись на властивостях гумінових речовин запропоновано методіку проведення процесу їх вилучування [6].

Для обробки торфу лугом останній, перш за все, необхідно розчинити у воді з розрахунку 375 г лугу в 5 л води. Далі цією кількістю лужного розчину за постійного перемішування обробити 625 г торфу (з розрахунку на сухий торф), отже, на 625 г сирого торфу вологістю 50 % необхідно вносити 2,5—3 л водного розчину лугу, що містить 187,5 г їдкою натрію або калію (NaOH або

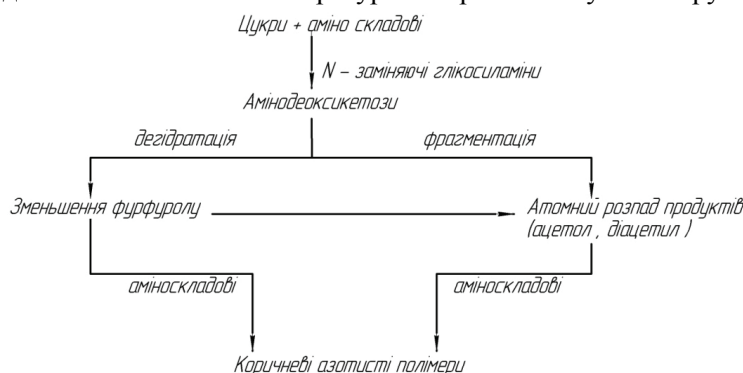


Рис. 4. Аміноцукрове згущення [5]

КОН) [6]. Якщо вологість торффу буде більше 50 %, то додаткове зволоження розчином луку може призвести до збільшення вологості до такого ступеня, що отримуваний гумат натрію стане дуже в'язким і буде налипати на шнек. Далі вся ця суміш відстоюється 2 доби, після чого з суміші відділяється екстракт: завантажується у центрифугу де центрифугується, потім зневоднюється гумінова речовина для подальшого дослідження.

Слід зауважити, що змішування та обробку торффу можна здійснювати в змішувачах будь-яких систем та марок, так як спеціального обладнання для виробництва гумітів наша промисловість поки що не випускає.

В нашому випадку відстоювання відбувалося 24 години, 48 годин, 62 години, 86 годин та 108 годин.

У процесі вилужування проведено заміри залежності концентрації вилужених гумітів в залежності від часу перебігу процесу та концентрації лугів (таблиця та рис. 5).

Структура гумітів після центрифугування за певних проміжків часу

№	Концентрація NaOH, %	24 год	48 год	62 год	86 год	108 год
1	6,25					
2	4					
3	2,5					
4	1,5					

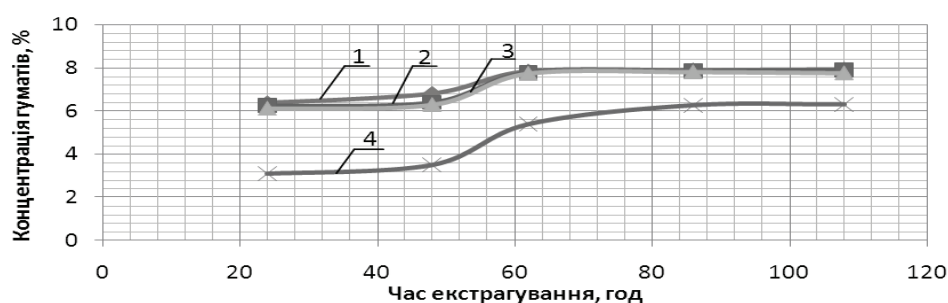


Рис. 5. Графік залежності концентрації гумітів у розчині від часу

1 — конц. NaOH 6,25 %; 2 — конц. NaOH 4 %; 3 — конц. NaOH 2,5 %; 4 — конц. NaOH 1,5

Результати показали, що зі збільшенням часу екстрагування збільшується концентрація гумітів в розчині.

З графіка залежності (див. рис. 5), можна зробити висновок про тенденцію зростання ефективності процесу вилучення протягом перших 60 годин, далі концентрація практично не зростає, тобто коефіцієнт вилучення знижується, з ростом концентрації луку концентрація гумітів теж спочатку зростає, а вище концентрації 2,5 % залишається незмінною, це, на нашу думку, пояснюється

внутрішньодифузійною складовою процесу екстракції, яка на цій стадії виступає обмежувальним фактором процесу, оскільки верхні і середні шари гуміновмісної речовини перейшли до розчину, а розчинення і вилучення внутрішніх потребує значно більше часу та ускладнюється доступом розчинника у внутрішні пори матеріалу.

Висновки

Розглянуто теорії утворення гумінових речовин. Базуючись на них, запропоновано методику вилучення цих речовин, визначено оптимальну концентрацію лугів та час вилучення, за якого досягається найбільший відсотковий вміст гумінової речовини.

Запропонована методика та параметри процесу вилучення гумінових композитів дає можливість створити органо-мінеральні добрива з гумусними компонентами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Selman A. Waksman. Humus origin, chemical composition and importance in nature / Selman A. Waksman. — Baltimore, The Williams and Wilkins Company, 1936. — 498 p.
2. Soil Humic Substances. «JerseyWeber» [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <http://karnet.up.wroc.pl/~weber/humic.htm#start>.
3. Ісаченко А. Г. Екологічні проблеми / А. Г. Ісаченко. — М., 1996. — 278 с.
4. Чухарева Н. В. Исследование гуминовых кислот и термообработанных торфов Томской области / Н. В. Чухарева, Л. В. Шишмина, А. А. Новиков. — Томск : изд-во Томского политех. ин-та, 2010 г. — 192 с. — ISBN 978-5-98298-693-1.
5. Wiley E. J. Stevenson. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, Second Edition / E. J. Stevenson Wiley — New York, NY, 1994 — 496 p.;
6. Тишко Ю. А. Метод екстракції органічних речовин з ґрунту / Ю. А. Тишко, А. Р. Степанюк // Ресурсоенергозберігаючі технології : зб. тез. доп. V Міжнар. наук.-пр. конф. студ., аспірантів та молодих вчених. 20—23 листопада 2013 р. — К. : Вид-во УВОІ «Допомога» УСІ» 2013. — С. 14.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 2.04.2015

Воронін Леонід Григорович — канд. техн. наук, доцент кафедри машин і апаратів хімічних та нафтохімічних виробництв;

Степанюк Андрій Романович — канд. техн. наук, доцент кафедри машин і апаратів хімічних та нафтохімічних виробництв, e-mail: yнк@kpi.ua;

Копиленко Анатолій Васильович — канд. техн. наук, доцент кафедри машин і апаратів хімічних та нафтохімічних виробництв;

Тишко Юлія Анатоліївна — студентка.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ

Yu. A. Tyshko¹
A. R. Stepaniuk¹
A. V. Kopylenko¹
L. H. Voronin¹

Properties and formation of humic substances

¹National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute»

The humic substances and their formation have been investigated in the paper. The experimental research in order to determine their properties is conducted. Their formation occurs in several ways. The first theory (the theory of lignin) says that the lignin is not yet fully utilized by microorganisms; it becomes part of the residue of soil humus. The second and the third theories (the polyphenol theory) state that phenolic aldehydes and acids released from lignin during microbial decay undergo fermentation change to quinones, which in their turn polymerize in the presence or absence of amino compounds to form humic macromolecules. The fourth theory (Sugar-amine condensation) is about reducing sugars and amino acids formed as by-products of microbial metabolism are influenced by nonenzymatic polymerization to form brown nitrogenous polymers of the type produced during dehydration of certain food at moderate temperatures. On the basis of properties of humic substances and conducted experimental studies some dependences of concentration of humates have been got depending on the time of extraction, with different concentrations of alkali identified.

Keywords: humic acids, extraction, lignin, microorganisms, amino compounds.

Voronin Leonid H. — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor of the Chair of Machines and Equipment for Chemical and Petrochemical Plants;

Stepaniuc Andrii V. — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor of the Chair of Machines and Equipment for Chemical and Petrochemical Plants, e-mail: (Ynk@kpi.ua);

Kopylenko Anatolii V. — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor of the Chair of Machines and Equipment for Chemical and Petrochemical Plants;

Tyshko Yulia H. — Student of the Chair of Machines and Equipment for Chemical and Petrochemical Plants

Ю. А. Тышко¹
А. Р. Степанюк¹
А. В. Копыленко¹
Л. Г. Воронин¹

Формирование и свойства гуминовых субстанций

¹Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

Исследованы гуминосодержащие вещества, их формирование. Проведены экспериментальные исследования в целях определения их свойств. Их формирование описывается несколькими теориями. Теория 1 (теория лигнина) — лигнин еще не полностью использован микроорганизмами, его остаток становится частью почвенного гумуса. Теории 2 и 3 (теория полифенола) — фенольные альдегиды и кислоты, высвобождаемые из лигнина в процессе микробиологического распада, проходят ферментативное преобразования в хиноны, которые в свою очередь полимеризуются в присутствии или в отсутствие аминокислот, чтобы сформировать гуминовые макромолекулы. Теория 4 (сужение аминсахаров) — редуцирующие сахара и аминокислоты, образующиеся в качестве побочных продуктов микробного метаболизма, подвергаются неферментативной полимеризации с образованием коричневых азотистых полимеров по типу производимых при дегидратации определенных пищевых продуктов при умеренных температурах. Базируясь на свойствах гуминовых веществ и проведенных экспериментальных исследованиях получены зависимости для определения концентрации гуматов при их экстрагировании и оптимальное время экстракции.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, экстрагирования, лигнин, микроорганизмы, аминокислоты.

Воронин Леонид Григорьевич — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры машин и аппаратов химических и нефтехимических производств;

Степанюк Андрей Романович — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры машин и аппаратов химических и нефтехимических производств, e-mail: Ynk@kpi.ua;

Копыленко Анатолий Васильевич — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры машин и аппаратов химических и нефтехимических производств;

Тишко Юлия Анатольевна — студент.