

ВИКОРИСТАННЯ БІОТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРИЙОМІВ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ГУМІНОВІСНИХ РЕЧОВИН З БУРОГО ВУГІЛЛЯ

Авдєєва Л.Ю., Макаренко А.А., Турчина Т.Я., Декуша Г.В.

Інститут технічної теплофізики НАН України, tbds_ittf@ukr.net

Abstract

This paper examines the advantages of applying biotechnological approaches for the extraction of humic substances. Microbial biotransformation of brown coal waste represents an environmentally sustainable technique, allowing for the recovery of humic acids with enhanced biological activity compared to conventional extraction methods.

Keywords: *humic substance, biotechnological extraction, brown coal waste, microorganisms.*

Вступ. На сьогодні основною причиною деградації сільськогосподарських ґрунтів є збільшення використання мінеральних добрив, що сприяє прискореній мінералізації органічної речовини, забруднення територій промисловими відходами, тощо. Відновлення родючості є тривалим і дорого вартісним процесом. Важливе значення для рекультивації промислово забруднених територій та деградованих ґрунтів та збільшення врожайності різноманітних сільськогосподарських культур має використання біологічно активних речовин природного походження. До них відносяться гумінові препарати. Гумінові кислоти відіграють вирішальну та незамінну роль у кругообігу вуглецю та азоту, справляють різноманітні позитивні морфологічні, фізіологічні та біохімічні ефекти на вищі рослини. Стимулюючий вплив гумінових кислот при вирощуванні різних видів сільськогосподарських культур підтверджений для різних кліматичних умов і ґрунтів великою кількістю досліджень [1].

Метою роботи було проведення огляду і аналізу існуючих методів для екстрагування гумінових кислот з бурого вугілля з використанням біотехнологічних прийомів.

Матеріали та методи. Аналітичні дослідження сучасних технологій екстрагування гумінових кислот з бурого вугілля з використанням біотехнологічних прийомів. Для проведення досліджень використовувались провідні наукові видання останніх років.

Результати та обговорення. Серед комплексних заходів, спрямованих на вирішення проблеми зниження родючості ґрунтів і підвищення врожайності сільськогосподарських культур, важливе місце займає створення нового покоління гумінових препаратів і гуміново-мінеральних добрив. Такі добрива і препарати знаходять широке впровадження у практику сільськогосподарського виробництва і мають високу затребуваність. Для їх виробництва використовують сировину природного походження – торф, буре та кам'яне вугілля, сапропель, лігно-целюлозні відходи та ін. [2].

Одним із цінних джерел гумінових речовин є буре вугілля. Враховуючи широке використання вугілля як джерела енергії, важливими стають завдання, пов'язані з використанням і утилізацією побічних продуктів його переробки. Цей напрямок досліджень є актуальним для всіх країн світу.

Відходи бурого вугілля (ВБВ) з низькою теплотворною здатністю можуть бути використані для нейтралізації процесу деградації сільськогосподарських ґрунтів, сприяючи відновленню родючості ґрунту та охороні навколишнього середовища. Основні хімічні компоненти ВБВ – вуглець (до 77%), водень, кисень, азот і фосфор, збільшують поживні речовини в біомасі рослин [1, 5, 6]. Окрім збільшення продуктивності ґрунту на орних полях, ВБВ можна використовувати для рекультивації промислово забруднених територій та деградованих ґрунтів, наприклад поблизу автомагістралей та ін. Він вільний від хвороботворних мікроорганізмів і при належному розмірі частинок має велику максимальну та капілярну вологоутримуючу здатність, а також високу пористість [3, 4].

Буре вугілля переважно представлене лігнінами рослинних залишків. Основними біологічно-активними речовинами ВБВ є фульвокислоти, гумінові кислоти, гуміни і бітум. Гумінові кислоти (ГК) є найважливішим компонентом добрив у відходах бурого вугілля і представляють собою одну з найскладніших за будовою органічних речовин. В основному вони містять вуглець, водень і кисень, а також невеликі кількості азоту і сірки. Відносяться до високомолекулярних речовин, утворених переважно ароматичними гідрооксикарбоновими кислотами. Наявність в зразках великої кількості гумінових кислот, які можуть утворювати слабкі хімічні і фізичні зв'язки один з одним і з бурим вугіллям призводить до ефекту ускладнення упорядкування структури частинок, утворення частинок різного ступеня дисперсності та відносно великих агрегатів дисперсної фази. Внаслідок поганої розчинності у воді біологічна активність природних ГК дуже незначна [8, 9].

Аналіз відомих способів виробництва органічних гуматовмісних добрив і гумінових препаратів показує велике різноманіття процесів і режимів виробництва, також їх якісних характеристик. Для вилучення гумусових речовин з бурого вугілля зазвичай використовують хімічні або біологічні методи екстракції. Основні хімічні методи виділення гумінових речовин включають лужну екстракцію розчинами аміаку або гідроксидів калію/натрію і є практично безвідходними, тому широко використовується в багатьох країнах. В результаті виробництва гумінові речовини перетворюються у водорозчинні солі, тобто гумати калію або натрію з високою біологічною активністю. На відміну від зв'язаних гумінових кислот, їх солі більш активно включаються у фізіологічні процеси розвитку рослин, але одним із основних недоліків методів кислотно-лужної екстракції є вартість і використання великої кількості реагентів для проведення хімічної екстракції, що призводить до забруднення навколишнього середовища. Для інтенсифікації хімічних методів останнім часом застосовуються додаткові активні методи впливу – ультразвук, мікрохвилі, гідродинамічна кавітація, тощо [7, 14, 15].

На відміну від хімічних, термохімічних і механо-хімічних методів, біотехнологічні підходи до перетворення вугілля, стають все більш практичними, безпечними для навколишнього середовища та ефективними альтернативними технологіями. Тому останніми роками зростаючий інтерес

викликає розвиток напрямку біопереробки і розщеплення низькосортного вугілля в паливо та непаливні продукти наприклад, гумінові кислоти шляхом мікробіологічної трансформації. Різноманітні мікробні системи потенційно можуть розкласти вугілля на мономері аліфатичних і ароматичних частин, які можуть бути далі використані для виробництва продуктів гумінових кислот з високою біологічною активністю [6, 16, 17].

Важливу роль у процесах перетворення вугілля для оптимізації процесу виробництва ГК можуть відігравати штами грибів, виділені з вугільного середовища. Для цього необхідно структурно модифікувати вугілля, не порушуючи його структурну цілісність. Обробка вугілля мікроорганізмами, що руйнують лігніни призводить до окислення і деполімеризації вугілля. Це дозволяє підвищити кількість і якість низькомолекулярних органічних сполук, в т.ч. гумінових кислот. Стадія розщеплення здійснюється при контакті мікроорганізмів із суспензією бурого вугілля в присутності кисню. При цьому будь-які неокислені органічні сполуки розкладаються на складові, в т.ч. гуматовмісний матеріал. Процес екстрагування гумінових речовин з бурого вугілля організований шляхом подрібнення частинок бурого вугілля до 100 мкм, змішування його з водою і отримання суспензії для розчинення деякої кількості молекул фульвокислот, які відділяються за допомогою ультрафільтрації, розщеплення лігнінів дією анаеробних мікроорганізмів в присутності кисню для окислення і деполімеризації будь-яких неокислених органічних сполук у гумусовому матеріалі при рН від 5 до 7 та повторній фільтрації. Мікроорганізми можуть бути представлені бактеріями, найпростішими, грибами або сумішшю бактерій, найпростіших і грибів. Фільтрація здійснюється за допомогою пристроїв ультра або нанофільтрації, що дозволяє утримувати частинки або сполуки, що мають молекулярну масу приблизно від 2500 до 12500 дальтон, тобто розділяються і утримуються всі або практично всі фракції біологічно активних речовин, в т.ч. молекули фульвокислот і гумінових кислот. Здатність бактерій розкласти гуміновмісні матеріали пов'язана з ферментативним гідролізом лігнінівмісних матеріалів [6, 16, 17].

Дослідження показали, що без хімічної обробки вугілля мікроорганізми мають обмежений доступ до лігніноподібних полімерів. Додаткова попередня хімічна обробка перед біологічним впливом змінює структуру вугілля та значно підвищує біодоступність карбоксильних і фенольних компонентів, що призводить до покращення умов проведення процесу. Поєднуючи хімічну та грибкову обробку, можна покращити кількість і якість гумінових кислот, вилучених із вугілля низького сорту. Вихід рідких ГК за допомогою грибів може становити до 40 % для вугілля, попередньо обробленого азотною кислотою та перекисом водню. Метод обробки бурого вугілля грибами також може збільшити вміст азоту в отриманому екстракті і отримання функціональних гумінових кислот. Результати досліджень показали, що гумінова кислота отримана за допомогою біотехнологічних прийомів має більш високу біологічну активність, порівняно до інших методів виділення таких речовин [6, 16, 17].

Висновки. Гумінові речовини можна розглядати як основний природний резервуар органічного вуглецю, а біотехнологічні методи отримання біоактивних гумінових речовин представляє собою багатообіцяючий підхід у розробці екологічно чистіших продуктів із вугільних ресурсів і важливий фактор у регулюванні глобального циклу вуглецю і викидів CO₂.

Перевагою використання біотехнологічних методів вилучення гумінових речовин є м'які та безпечні для навколишнього середовища умови реакції, однак основним недоліком є те, що методи біологічної екстракції мають дуже повільну швидкість реакції та тривалий час реакції.

Список використаної літератури:

1. Eyheraguibel B., Silvestre J., Morard P. Effects of humic substances derived from organic waste enhancement on the growth and mineral nutrition of maize. *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99, no. 10. P. 4206–4212. URL: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.082>.
2. Корнієнко Я. М., Степанюк А. Р. Процес вилучення гуміновмісних речовин з торфу: Монографія. [Електронне видання]. НТУУ "КПІ". 2015. 146 с.
3. Symanowicz, B., Toczko, R. Brown Coal Waste in Agriculture and Environmental Protection: A Review. *Sustainability*. 2023. Vol. 15. no. 18. P. 13371.
4. Holistic assessment of biochar and brown coal waste as organic amendments in sustainable environmental and agricultural applications / C. Amoah-Antwi et al. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2021. Vol. 232, no. 3. URL: <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05044-z>.
5. Restoration of soil quality using biochar and brown coal waste: A review / C. Amoah-Antwi et al. *Science of The Total Environment*. 2020. Vol. 722. P. 137852.
6. Evaluation of humic acids produced from Pakistani subbituminous coal by chemical and fungal treatments / M. A. Sabar et al. *Fuel*. 2020. Vol. 278. P. 118301.
7. Concentrating rare earth elements in brown coal humic acids by mechanochemical treatment / T. Skripkina et al. *RSC Advances*. 2021. Vol. 11, no. 57. P. 36016–36022.
8. Physical and chemical researches on the structure of humic acids / V. V. Kochubei та ін. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2020. Т. 3, № 1. С. 22–26.
9. Technological properties of polymers obtained from humic acids of Ukrainian lignite / V. Lebedev et al. *Petroleum and Coal*. 2021. Vol. 63. no. 3. P. 646-654.
10. Effects of long term application of inorganic and organic fertilizers on soil organic carbon and physical properties in maize–wheat rotation / B. Singh Brar et al. *Agronomy*. 2015. Vol. 5, no. 2. P. 220–238. URL: <https://doi.org/10.3390/agronomy5020220>.
11. Skodras G., Kokorotsikos P., Serafidou M. Cation exchange capability and reactivity of low-rank coal and chars. *Open Chemistry*. 2014. Vol. 12, no. 1. P. 33–43.
12. Comparison of Physico-Chemical Properties of Various Lignites Treated by Mechanical Thermal Expression / J. Hulston et al. *Coal Preparation*. 2005. Vol. 25, no. 4. P. 269–293. URL: <https://doi.org/10.1080/07349340500444505>.
13. Polish brown coals waste Potential source of plants nutrients / B. Symanowicz et al. *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłod. Sect. E Agric.* 2013, Vol. 68, P. 21–27.
14. Stabilization of Cr, Pb, and Zn in Soil Using Lignite / N. Uzinger et al. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. 2013. Vol. 23, no. 3. P. 270–286. URL: <https://doi.org/10.1080/15320383.2014.826620>.
15. Impact of biochar and lignite-based amendments on microbial communities and greenhouse gas emissions from agricultural soil / C. Li et al. *Vadose Zone Journal*. 2021. Vol. 20, no. 2. URL: <https://doi.org/10.1002/vzj2.20105>.
16. Dong L., Yuan Q., Yuan H. Changes of chemical properties of humic acids from crude and fungal transformed lignite. *Fuel*. 2006. Vol. 85, no. 17-18. P. 2402–2407. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.05.027>.
17. Gokcay C. F., Kolankaya N., Dilek F. B. Microbial solubilization of lignites. *Fuel*. 2001. Vol. 80, no. 10. P. 1421–1433. URL: [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(01\)00010-2](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(01)00010-2).