

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

ДИПЛОМНА РОБОТА

**на тему: “Гумінові речовини як ефективні засоби для
покращення росту та урожайності
сільськогосподарських культур”**

Студента IV курсу, групи X-41

спеціальності 102 Хімія

Томенюка Ю.

Керівник: доцент кафедри, к.т.н.
Федорченко С.В.

Національна шкала: відмінно

Університетська шкала:

Оцінка ECTS:

Члени комісії:	_____	_____
	(підпис)	(прізвище та ініціали)
	_____	_____
	(підпис)	(прізвище та ініціали)
	_____	_____
	(підпис)	(прізвище та ініціали)

м. Івано-Франківськ-2025

Томенюк Ю. Гумінові речовини як ефективні засоби для покращення росту та урожайності сільськогосподарських культур/
– Дипломна робота за спеціальністю 102 – “хімія”. – Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2025.
– 60 с.

Дипломна робота є рукописом, який присвячений узагальненню інформації про біотичні та абіотичні методи отримання штучних гумінових кислот, які завдяки своїм винятковим фізико-хімічним властивостям мають значну комерційну цінність і знаходять застосування в різних галузях. В роботі наведено класифікацію методів виробництва штучних гумінових кислот. Розглянуто перспективний напрямок гумінових кислот із біомасових матеріалів за допомогою штучних методів. Біотичні методи в основному використовують компостування і мають м'які умови реакції, простоту експлуатації та низькі витрати на обладнання. Абіотичні методи використовують гідротермальну реакцію, де органічні матеріали безпосередньо перетворюються на гумінові кислоти в лужних умовах при 55°C-220°C.

Ключові слова: ґрунт, органічні добрива, гумінові речовини, штучні гумінові кислоти, компостування, гідротермальна реакція.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1.ОТРИМАННЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН.....	8
1.1. Вступ.	8
1.2. Властивості гумінових речовин.....	10
1.2.1 Підготовка гумінових речовин	11
1.2.2 Фізичні та хімічні властивості гумінових речовин.	12
1.2.3. Корисне використання гумінових речовин у сільському господарстві: ріст рослин та боротьба зі стресом для рослин	15
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ШТУЧНИХ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ З БІОМАСИ	23
2.1. Огляд методів одержання штучних гумінових кислот.	23
2.2. Біотичні методи.	25
2.2.1. Принцип роботи компостування.	25
2.2.2. Прості реактори для компостування.....	27
2.2.2.1. Компостування з природною вентиляцією	28
2.2.2.2. Компостування з примусовою вентиляцією	29
2.2.3. Реактори для компостування з багатоваріантним регулюванням .	31
2.2.3.1. Лабораторний масштаб	31
2.2.3.2. Пілотний масштаб	34
2.3. Абіотичні методи	37
2.3.1. Принцип роботи гідротермічної реакції.....	37
2.3.1.1. Теорія лігніну	37
2.3.1.2. Поліфенольна теорія.....	39

2.3.1.3. Реакція Майяра	39
2.3.2. Абіотичні шляхи утворення ГК.....	41
2.3.2.1. Однокроковий лужний метод.....	41
2.3.2.2. Двохетапний кислотно-лужний метод	43
2.3.2.3. Відновлення з гідрокарбонату.....	43
ВИСНОВКИ.....	46
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	49

ВСТУП

Актуальність теми. Неефективні сільськогосподарські методи, такі як безперервне вирощування культур та надмірне використання добрив, призвели до поступового зниження родючості ґрунтів у багатьох регіонах. Застосування традиційних підходів у землеробстві лише поглиблює проблему, утворюючи замкнене коло, яке суперечить принципам сталого використання земельних ресурсів. Хоча природоохоронні методи, зокрема мінімальний або нульовий обробіток ґрунту, можуть сповільнити процес деградації, повне відновлення родючості потребує значного часу. Тому надзвичайно важливо розробляти ґрунтозахисні технології та досліджувати екологічно безпечні добавки. Однією з ефективних добавок для підтримання ґрунтової якості та підвищення ефективності добрив є гумінові речовини (ГР). Вони є основними складовими органічної речовини ґрунту й представлені класом буро-чорних або буро-коричневих аморфних, полідисперсних органічних сполук. ГР формуються в результаті розкладу залишків рослинного та тваринного походження під впливом фізичних, хімічних і мікробіологічних чинників. Вони широко трапляються в ґрунтах, торфі, бурому вугіллі, водоймах і осадових породах. Основними активними компонентами ГР є гумінові кислоти (ГК), до яких належать гумінова кислота (ГК), фульвокислота (ФК) та незначна кількість гуміну (ГМ). ГК розчинні в лужному середовищі, але нерозчинні в кислотах, ФК розчиняються як у кислотах, так і в лугах, тоді як ГМ не розчиняється ні в одному з цих середовищ. Ці компоненти можна виокремити та очистити відповідно до їхньої розчинності. Гумінові кислоти — це полімерні органічні сполуки з ароматичною та аліфатичною структурою, які часто називають “чорним золотом”. Вони екологічно безпечні, відновлювані, недорогі та містять численні реакційноздатні функціональні групи. ГК здатні утримувати вологу, покращувати структуру ґрунту, акумулювати сонячне тепло, стимулювати розвиток мікроорганізмів і сприяти росту рослин. Крім того,

їхні функціональні групи можуть зв'язуватися з мінеральними колоїдами, що запобігає вимиванню цих речовин. Тому рівень ГК в ґрунті є важливим показником його родючості. Попри ефективність гумінових кислот, їхні природні запаси обмежені. Процес їх природного утворення повільний і не компенсує втрат, спричинених інтенсивним землеробством. Основну масу комерційних ГК отримують з бурого вугілля — невідновлюваного ресурсу, що обмежує розвиток галузі та супроводжується екологічними ризиками. У зв'язку з цим актуальною є розробка відновлюваних і штучних методів виробництва ГК. Одним з перспективних напрямів є отримання гумінових кислот із біомаси шляхом біотичного компостування або абіотичних гідротермальних реакцій.

Метою даної роботи є огляд властивостей та способів одержання штучних гумінових кислот з біомаси, визначення оптимальних умов процесів. Це дослідження сприятиме розвитку сучасних екологічних технологій вирощування сільськогосподарської продукції та допоможе дослідникам вибрати відповідний метод виробництва штучних ГК відповідно до їхніх потреб та цілей. Виходячи з поставленої нами мети можна сформулювати такі завдання:

1. Провести огляд властивостей й застосування гумінових речовин в сільському господарстві та способів одержання штучних гумінових кислот з біомаси.

2. Розглянути й проаналізувати способи одержання гумінових кислот із біомасових матеріалів за допомогою біотичних та абіотичних технологій.

Об'єктом дослідження є ефективні засоби для покращення росту та урожайності сільськогосподарських культур, а **предметом** — огляд властивостей і технологій одержання штучних гумінових кислот.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дана робота підготовлена згідно програмових вимог Міністерства освіти і науки України. Тема роботи затверджена на засіданні кафедри хімії (протокол №1 від 18.10.24).

Особистий внесок здобувача: підготовка і комп'ютерний набір матеріалу, виконання експериментальних досліджень, формулювання висновків, написання та оформлення тексту рукопису.

Структура та обсяг роботи. Дипломна робота складається із вступу, 2 розділів, висновків та списку використаної літератури. Повний обсяг роботи складає 70 сторінок, вказано 25 джерел використаної літератури.

РОЗДІЛ 1

ОТРИМАННЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН

1.1. Вступ.

Населення планети вже перевищує 8 мільярдів осіб, що зумовлює надзвичайно високий попит на продукти харчування. Згідно з оцінками, щорічне світове споживання зернових культур перевищує 2,6 мільярда тонн [1,2]. Організація Об'єднаних Націй (Департамент економічних і соціальних питань) передбачає зростання світового попиту на продовольство на 70–100% до 2050 року внаслідок подальшого зростання чисельності населення та підвищення рівня життя [3]. Постійне та інтенсивне землеробство спричиняє численні екологічні проблеми, зокрема деградацію ґрунтів і зменшення вмісту органічної речовини в них [4,5], що спонукає до застосування хімічних добрив для підтримання врожайності. Водночас надмірне та нераціональне використання цих добрив може ще більше погіршити стан ґрунтів. Наприклад, надлишок азотних добрив спричинив зниження вмісту органічного вуглецю в ґрунтах сільськогосподарських угідь Східного Китаю [6]. Традиційні агротехнології можуть призвести до замкненого кола деградації, що становить загрозу для сталого землекористування. Погіршення родючості ґрунтів супроводжується викидами азоту та вуглецю, які в основному перетворюються на парникові гази — зокрема, оксиди азоту й вуглекислий газ, що сприяє кліматичним змінам [7,8]. Хоча природоохоронні методи, такі як нульовий або мілкий обробіток ґрунту, можуть уповільнити темпи деградації, відновлення родючості залишається тривалим процесом [9]. У зв'язку з цим актуальним є розроблення технологій, що сприяють охороні ґрунтів, а також дослідження екологічно безпечних ґрунтових добавок [10,11]. Гумінові речовини (ГР) вважаються ефективними добавками для збереження якості ґрунту та підвищення ефективності використання добрив [12]. Вони являють собою бурувато-чорні або коричневі,

аморфні та полідисперсні органічні сполуки, що утворюються в результаті розкладу залишків рослинного і тваринного походження (рис. 1(а), (б)). Їхнє формування відбувається у три етапи: розщеплення великих молекул, утворення дрібніших сполук та подальша полімеризація [13]. Через високу молекулярну варіативність ГР не мають чітко визначеної структури. Найчастіше їх виділяють за допомогою сильних окисників, зокрема гарячих лугів або перекису водню. Основними активними компонентами гумінових речовин є гумінові кислоти (ГК), до складу яких входять гумінова кислота, фульвокислота та неекстрагований залишок — гумін [19–21]. ГК мають здатність утримувати вологу, покращувати структуру ґрунту, акумулювати тепло та стимулювати розвиток мікроорганізмів і рослин [22]. Завдяки численним функціональним групам (рис. 1(с), (d)) ГК можуть утворювати стійкі зв'язки з мінеральними колоїдами ґрунту (рис. 1(е)) [18], що забезпечує їхню стійкість до вимивання. У зв'язку з цим вміст ГК вважається одним із ключових показників родючості ґрунту [23].

Водночас природне формування гумінових кислот є дуже повільним і не компенсує втрат, спричинених сільськогосподарською діяльністю [24,25]. Хоча ГК можна отримувати з природної сировини, такої як буре вугілля або торф [26], ці джерела є невідновлюваними, а процес їх видобутку — екологічно небезпечним. Тому пріоритетним завданням є розробка штучних, екологічно безпечних та поновлюваних методів виробництва гумінових кислот, що сприятиме збереженню родючості ґрунтів і розвитку сталого землеробства [27–29].

Синтетичні гуміноподібні речовини (ВГ) мають подібний склад функціональних груп до природних гумінових кислот (ГК) або фульвокислот (ФА) [30,31] і зазвичай отримуються шляхом розкладу біомаси чи органічних відходів з використанням біотичних або абіотичних підходів протягом відносно короткого періоду [32,33]. Біотичні методи, які ґрунтуються переважно на

процесі компостування, користуються популярністю через м'які умови проведення реакцій, простоту реалізації та невисокі витрати на обладнання [34].

Абіотичні методи включають гідротермальні реакції (ГТР), у ході яких органічна сировина перетворюється на гуміноподібні речовини за лужного середовища при температурі від 55°C до 220°C [29]. Попри вищі енергетичні витрати та потребу в складнішому технічному забезпеченні, ці методи демонструють значні переваги з точки зору масштабування виробництва: вони забезпечують швидшу реакцію (на відміну від біотичних процесів, які можуть тривати тижнями або навіть місяцями) та дозволяють отримувати продукт із вищим ступенем очищення [35].

Цей огляд сприятиме вибору оптимальної технології синтезу штучних гумінових кислот дослідниками й інженерами відповідно до їхніх цілей і завдань.

1.2. Властивості гумінових речовин

Гумінові речовини (ГР) — це клас органічних сполук на основі вуглецю, які характеризуються високою насиченістю функціональними групами, такими як карбоксильні, карбонільні, гідроксильні, фенольні ОН-, метоксильні та аміногрупи. Саме наявність цих груп визначає їхні хімічні властивості та можливості застосування. Гумінові речовини зазвичай добувають шляхом лужної екстракції з органічної сировини, зокрема з торфу та бурого вугілля. Найпоширенішим компонентом у складі ГР є гумінові кислоти (ГК), які виділяються в процесі підкислення лужного екстракту (Havelcová et al., 2009; Meng et al., 2017a, 2017b; Theng & Yuan, 2008). Для вивчення структури та властивостей ГР застосовується широкий спектр аналітичних методів. Серед них — інструментальні методи, зокрема рентгенівська дифракція, спектроскопія ядерного магнітного резонансу ^{13}C ЯМР, інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є (FTIR), а також методи скануючої та трансмісійної

електронної мікроскопії. Крім того, використовуються хімічні методики для аналізу функціональних груп та визначення елементного складу.

1.2.1 Підготовка гумінових речовин

Вибір сировини є ключовим чинником, що визначає як вартість, так і властивості гумінових речовин (ГР). Ці речовини становлять основну частину органічної складової таких матеріалів, як ґрунт, торф, буре вугілля, стічні води, леонардит, природні води та донні відкладення. Наприклад, у дослідженнях Meng та ін. (2017b) було використано леонардит, тоді як Havelcova та ін. (2009) застосовували буре вугілля як джерело для отримання ГР. Хімічна природа ГР визначає напрями їх застосування, а обраний метод екстракції суттєво впливає на кінцеві властивості отриманого продукту.

Існує значна кількість методів видобутку ГР, серед яких традиційним підходом є лужна екстракція, що ґрунтується на розчинності цих речовин у лужному середовищі. Вибір екстрагентів і реагентів для осадження істотно впливає на характеристики кінцевого продукту. Найчастіше для екстракції використовуються такі луги, як Na_2PO_4 , NaOH або KOH (Solere-Rovira et al., 2010; Tan, 2014), а вибір осаджувального реагенту залежить від цільового застосування отриманих ГР. Найпоширенішими процедурами для виділення гумінових кислот (ГК) залишаються лужна екстракція та подальше кислотне осадження. Цей підхід застосовувався в дослідженнях Coles і Yong (2006), Havelcova та ін. (2009), Meng та ін. (2017a, 2017b) для виділення ГР з органічної сировини. Концентрація екстрагентів у процесі екстракції також впливає на фізико-хімічні характеристики гумінових кислот. Щоб зберегти функціональні властивості ГК, концентрація лугу зазвичай утримується в межах 0,1–1,0 моль/л, а значення рН при осадженні становить 2,0 або нижче. У роботах Lamar et al. (2014) і Meng (2017b) було використано 0,1 М лугу з рН осаду від 1,0 до 2,0. Отримані гумінові кислоти характеризувалися високим вмістом функціональних груп — карбоксильних, карбонільних і фенольних, що забезпечує їм здатність до

ефективної адсорбції забруднювачів та високий потенціал у відновленні деградованих ґрунтів (Hayat et al., 2010; Meng et al., 2017b, 2017c).

Крім того, гумінові речовини сприяють підвищенню біодеструкції органічних забруднень у ґрунті (Fong et al., 2006), а також здатні утримувати поживні речовини, що позитивно впливає на врожайність сільськогосподарських культур.

1.2.2 Фізичні та хімічні властивості гумінових речовин.

Гумінові речовини (ГР) можна розглядати як вуглецеві органічні полімери, що формуються внаслідок складного комплексу фізичних, хімічних та біологічних реакцій у природних умовах. Завдяки високій стабільності, вони зберігаються в ґрунті тривалий час — за результатами спектроскопії ^{13}C ЯМР, середній час їхнього перебування (MRT) перевищує 1000 років (Stevenson, 1994; Wang & Chang, 2001). Це свідчить про низьку швидкість їх розкладання в природному середовищі. Виявлено, що MRT гумінових кислот (ГК) значною мірою залежить від їх елементного складу, зокрема вмісту вуглецю — чим він вищий, тим довше речовини зберігаються у ґрунті (Rodríguez-Murillo et al., 2017).

Хімічний склад ГР є складним і включає не лише основні елементи (C, H, O, N, S), а й мікроелементи та поживні речовини, як-от Na, K, P, Mg, Fe, Zn і Cu. Елементний профіль варіює залежно від походження сировини, умов її трансформації та технологій видобування (IHSS, 2019; Kang & Xing, 2005; Meng et al., 2017a, 2019). Крім того, такі відмінності можуть проявлятися навіть у межах одного ґрунтового профілю (López et al., 2008; Rosa et al., 2005; Van Vleet et al., 2011). Молекулярна маса є однією з базових характеристик ГР, яка відображає їхню структурну складність. Згідно з Calvo та ін. (2014), гумінові речовини включають компоненти з молекулярною масою від 500 до 1 000 000 Да. Серед компонентів ГР гумінові кислоти мають проміжну молекулярну масу: вищу, ніж у фульвокислот (ФА), але нижчу, ніж у гумінів (ГУ). Маса ФА зазвичай становить 600–1500 Да, тоді як у ГК вона сягає 10 000–100 000 Да

завдяки присутності супрамолекулярних утворень (Diallo et al., 2003). Відповідно, ГК з високою молекулярною масою мають більшу концентрацію ароматичних структур і складнішу будову, ніж ФА (Guo et al., 2019).

Молекулярна структура безпосередньо визначає властивості та потенційні сфери застосування ГР. Серед трьох основних складових гумусових речовин ФА мають найпростішу структуру з найменшою молекулярною масою. Їх молекулярна архітектура була предметом численних досліджень, що привело до створення кількох типових моделей (Alvarez-Puebla et al., 2006; Buffle et al., 1977; Planque et al., 2001). Структура ГК є більш складною через варіативність складників і широкий діапазон молекулярних мас. Для неї були запропоновані такі моделі, як модель Steelink та TNB (Temple–Northeastern–Birmingham) (Jansen et al., 1996; Pope et al., 2010; Sein et al., 1999). ГК містять велику кількість функціональних груп, зокрема фенольні, гідроксильні, карбоксильні, карбонільні, метоксильні та аміногрупи, що підтверджується численними дослідженнями (Lehmann & Kleber, 2015; Meng et al., 2017a, 2019; Tan, 2014).

Наявність функціональних груп є визначальною характеристикою ГР, яка визначає їхню реакційну здатність та застосування. Серед них особливу увагу приділяють кисневмісним, зокрема кислотним групам. Завдяки ним ГР здатні діяти як донори та акцептори електронів (Klöpfer et al., 2014; Tan et al., 2017), що є критично важливим у процесах ґрунтової ремедіації. Наприклад, у ролі акцепторів електронів вони сприяють мікробіологічній деградації органічних забруднювачів (Klöpfer et al., 2014; Lovley et al., 1996; Yuan et al., 2017), а як донори – знижують токсичність шкідливих сполук (Jiang et al., 2014). Крім того, оксигеновмісні групи можуть виступати як транспортні агенти для забруднювачів у навколишньому середовищі. Серед функціональних груп гумінових речовин (ГР) найбільш важливими для взаємодії з катіонами є карбоксильні та фенольні гідроксильні групи. Саме вони забезпечують здатність ГР до адсорбції, утворення комплексів та хелатування (Fakour & Lin, 2014; Shi et al., 2018; Soler-Rovira et al., 2010; Tan, 2014). Завдяки цим властивостям гумінові

речовини широко застосовуються в екологічному захисті, особливо при рекультивції ґрунтів, забруднених важкими металами (Bi et al., 2019; Meng et al., 2017b, 2017c; Shi et al., 2009; Yang et al., 2019).

Кількість та активність кисневмісних функціональних груп у складі ГР залежать від низки чинників, зокрема від типу сировини, умов утворення та глибини залягання ґрунту (Meng et al., 2017a, 2019; Tan, 2014; Tsutsuki & Kuwatsuka, 1978). Tan (2014) зафіксував, що вміст карбоксильних груп у ГР може варіювати в межах 2,4–9,4 мекв/г, а фенольних – у діапазоні 0,9–4,4 мекв/г. Згідно з даними Міжнародного товариства гумінових речовин (IHSS), карбоксильних груп у зразках зазвичай більше, ніж фенольних, що підтверджує високу катіон-зв'язувальну здатність цих сполук. Meng та співавт. (2017b, 2019) екстрагували гумінові речовини з двох різних зразків леонардиту та встановили, що функціональний склад суттєво змінюється залежно від умов формування вихідної органічної речовини. Також виявлено, що кислотні функціональні групи здатні до дисоціації з утворенням іонів водню при різних значеннях рН: дисоціація карбоксильних груп починається при $\text{pH} \approx 3,0$, а фенольних – при $\text{pH} \approx 9,0$. Це свідчить про те, що величина негативного заряду гумінових кислот (ГК) є рН-залежною: при низькому рН заряд мінімальний, тоді як при високому – суттєво зростає. Таким чином, катіонообмінна ємність (КОЄ) ГК низька в кислому середовищі та зростає з підвищенням рН. Отже, внесення ГК до ґрунту може підвищити його КОЄ, причому ефект залежить від кислотно-лужного середовища.

Для досліджень ГК зазвичай отримують із гумусовмісних матеріалів за допомогою лужної екстракції та подальшого кислотного осадження. Проте висока кислотність ГК (низький рН) може обмежувати їх ефективність у практичному застосуванні, особливо в кислих ґрунтах, де вони можуть ще більше знизити рН ґрунту. Для подолання цієї проблеми Meng та співавт. (2017b) розробили модифікований метод, що дозволяє отримувати лужні гумінові речовини (з рН близько 10), які мають інші фізико-хімічні характеристики,

придатні для агрономічного застосування. Це свідчить про можливість спрямованого синтезу ГК із заданими властивостями для конкретних практичних потреб. Основні фізико-хімічні властивості ГК, релевантні для використання в сільському господарстві та природоохоронних технологіях, узагальнені на рисунку 7.2.

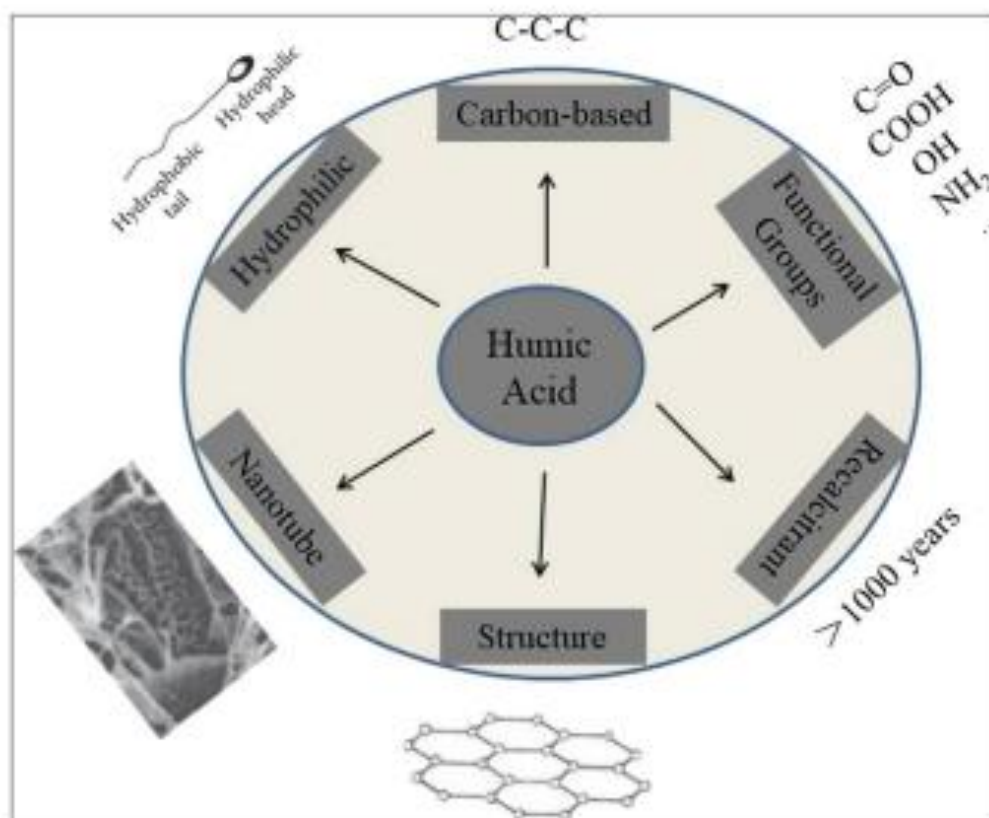


Рисунок 7.2
Фізико-хімічні властивості гумінових речовин.

1.2.3. Корисне використання гумінових речовин у сільському господарстві: ріст рослин та боротьба зі стресом для рослин

Із зростанням чисельності населення та підвищенням рівня забруднення ґрунтів питання продовольчої безпеки набуває все більшої актуальності. Воно охоплює не лише кількісні аспекти, а й якість харчових продуктів, їх економічну доступність та екологічну безпеку. Одним із ключових чинників продовольчої безпеки є забезпечення достатнього обсягу виробництва, що безпосередньо

залежить від росту сільськогосподарських культур. Застосування гумінових речовин (ГР) у сільському господарстві сприяє поліпшенню росту рослин, підвищенню продуктивності та зменшенню впливу стресових чинників.

Гумінові кислоти (ГК), які є природними кондиціонерами ґрунту та містять широкий спектр функціональних груп і мікроелементів, мають здатність стимулювати проростання насіння, активізувати ріст і розвиток рослин, а також підвищувати врожайність.

Роль ГР у підвищенні ефективності використання поживних речовин

Елементи живлення, такі як азот (N), фосфор (P), калій (K), кальцій (Ca) і цинк (Zn), є необхідними для нормального росту і розвитку рослин. Багато досліджень підтверджують, що гумінові кислоти значно покращують засвоєння макро- та мікроелементів кореневою системою рослин.

Проблема низької ефективності використання поживних речовин, властива традиційним мінеральним добривам, залишається однією з основних. За оцінками Pathak та співавт. (2003), ефективність використання рослинами елементів N, P, K та мікроелементів зазвичай не перевищує 58%, 31%, 51% та 10% відповідно. Така низька ефективність призводить до значних втрат добрив, що зумовлює забруднення ґрунтів, водних ресурсів та атмосфери. На відміну від неорганічних добрив, добрива на основі ГК сприяють покращенню засвоєння елементів живлення, зокрема азоту, фосфору та калію (Du et al., 2007). Цей ефект пов'язаний із сукупним впливом ГК на фізичні, хімічні та біологічні характеристики ґрунту: покращенням його структури, пористості, водопроникності, газообміну, доступності поживних речовин та мікробіологічної активності. Основою таких властивостей є здатність ГК утворювати стабільні комплекси з багатозарядними металевими катіонами, зокрема Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} тощо. Завдяки цьому відбувається формування стійких глинисто-гумінових агрегатів через катіонні містки, що покращує фізичний стан ґрунту та підвищує його родючість. Крім того, зростає

біодоступність важливих поживних речовин, таких як фосфор, залізо, марганець і цинк, необхідних для розвитку рослин (Senesi, 1992; Tan, 2003).

Для глибшого розуміння механізмів доступності поживних речовин для рослин Erro та співавт. (2016), а також Шультен і Шніцер (1993) за допомогою спектроскопічних методів змоделювали гіпотетичну первинну структуру гумінових кислот (рис. 2в). Отримані дані свідчать про наявність функціональних груп, зокрема кисневмісних (карбоксильних, фенольних, гідроксильних) та азотовмісних (у формі амінів), розподілених у структурі як в ароматичних, так і в аліфатичних доменах. Такі групи забезпечують можливість зв'язування металів за механізмами, подібними до саліцилового, фталевого або катехолового типів. Метало-гумінові комплекси сприяють засвоєнню мікроелементів кореневою системою, що позитивно впливає на ріст рослин, хоча ступінь цього впливу залежить від властивостей конкретного ґрунту (Erro et al., 2016).

Згідно з дослідженням Peng et al. (2001), серед різних добрив найефективнішим є комбіноване добриво, що містить гумінові кислоти, мінеральні елементи (NPK) та цинк (Zn). Таке поєднання забезпечує суттєве підвищення рівня хлорофілу в листках, робить їх товстішими, темнішими та блискучими, що зрештою призводить до зростання врожайності (Selladurai and Purakayastha, 2016). Таким чином, гумінові речовини можуть бути ефективною альтернативою для поліпшення родючості ґрунту. Ефективність ГР щодо засвоєння поживних речовин і продуктивності рослин значною мірою залежить від їх походження, типу, дози, а також від виду і сорту рослин і умов вирощування (Visser, 1986; Chen and Aviad, 1990). Існують також докази того, що комплексні органічні матеріали сприяють зниженню токсичності важких металів у ґрунті. Mikkelsen (2005) відзначив покращення доступності поживних речовин після внесення ГР. Дослідження свідчать, що застосування ГК сприяє накопиченню елементів живлення (Ca, K, Zn, P, N) у тканинах рослин і стимулює розвиток кореневої системи. Однак за надмірних концентрацій ГК їхня

гормоноподібна дія може спричинити підвищення проникності клітинних мембран, що в свою чергу обмежує ефективність накопичення поживних речовин (Nikbakht et al., 2008). Позитивний вплив ГК у ґрунтовому середовищі зумовлений насамперед зростанням біодоступності поживних елементів. Так, Tahir et al. (2011) показали, що ГК з бурого вугілля підвищує засвоєння поживних речовин пшеницею при низьких концентраціях, однак у високих дозах навпаки пригнічує ріст і врожайність. Cimirin і Yilmaz (2005) зазначили, що ГК не впливає на врожай салату, проте збільшує біодоступність фосфору. Подібні результати отримали Olk і Cassman (1995), які спостерігали зниження фіксації калію у вермикулітних ґрунтах під впливом ГК.

У засолених ґрунтах, де часто спостерігається низька ефективність засвоєння поживних речовин, застосування ГК може значно покращити ситуацію. Наприклад, Khaled і Fawu (2011) виявили, що обробка засоленого ґрунту 0,1% розчином ГК сприяла кращому поглинанню поживних речовин кукурудзою, що збільшувало біомасу рослин. Подібні результати були отримані Рахсоа та співавт. (2010), які відзначили покращення доступності поживних речовин і врожайності біомаси в засолених умовах.

Високий вміст функціональних груп у складі ГК, особливо кислотного характеру, дозволяє їм хелатувати важкодоступні поживні елементи і регулювати кислотність ґрунту, що сприяє росту рослин (Tahir et al., 2011). Однак не всі дослідження демонструють позитивний вплив ГК. Наприклад, Jones et al. (2007) встановили, що низькі дози ГК не впливають на розчинність фосфору, поглинання поживних речовин чи врожай пшениці. Pilanal і Kaplan (2003) досліджували ефективність різних форм ГК у вирощуванні суниці й виявили, що як рідкі, так і тверді форми ГК незначно впливали на засвоєння поживних речовин, а високі концентрації мали гальмівний ефект на ріст рослин у вапнякових ґрунтах.

Отже, вплив гумінових речовин на доступність поживних речовин визначається багатьма чинниками, зокрема їх походженням, формою, концентрацією, а також типом ґрунту, в якому вони застосовуються.

Вплив ГВ на ріст і фізіологію рослин

Гумінові кислоти (ГК) добре відомі як природні стимулятори проростання насіння та росту рослин (García et al., 1992; Dell'Amico, 1994), і діють подібно до фітогормонів (Vaughan and Malcolm, 1985). Вони позитивно впливають на засвоєння поживних речовин рослинами, зокрема мікроелементів, сприяючи їх транспорту та доступності (Таблиця І). Надмолекулярні структури гумусових речовин здатні утримувати біологічно активні молекули, такі як ауксин, що стимулює розвиток бічних коренів і активує H^+ -АТФазу. Імунологічні дослідження виявили ауксиноподібні сполуки у гумусових речовинах різного походження (Muscolo et al., 1998; Canellas et al., 2002). Інші дослідження також підтверджують, що гумусові речовини, отримані з різних джерел, викликають утворення кореневих волосків та бічних коренів, активуючи сигнальні шляхи, пов'язані з ауксином, оксидом азоту, кальцієм (Ca^{2+}) і активними формами кисню (Piccolo et al., 1993; Canellas et al., 2002; Nardi et al., 2002; Trevisan et al., 2010).

Біометричні показники, що оцінюють вплив гумінових речовин на ріст рослин, засвідчують, що покращення доступності елементів живлення через хелатування стимулює ріст (Clapp et al., 2002). Застосування гумінових речовин покращує поглинання поживних речовин (Linehan, 1978) та впливає на механізми, що регулюють ріст рослин (Lee and Bartlett, 1976). Вони також сприяють підвищенню родючості ґрунту. Eyheraguibel та ін. (2008) виявили, що гуміноподібні речовини (ГПР) позитивно впливають на фізіологічні процеси кукурудзи, стимулюючи раннє цвітіння та змінюючи ріст коренів, що свідчить про їх роль у розвитку рослин. Багато досліджень підтвердили, що застосування певних доз ГК або ГР покращує ріст коренів, пагонів і листя та сприяє кращому засвоєнню поживних речовин.

Ayuso et al. (1996) встановили, що вплив гумінових кислот на проростання насіння залежить від типу вихідного органічного матеріалу. Аналогічні результати були отримані Šerá та Novák (2011) при використанні ГК з різного походження. Ievinsh (2011) пояснив покращене проростання активними фенольними сполуками у складі ГК. Водночас Eyheraguibel та ін. (2008) не виявили суттєвого впливу ГК на проростання кукурудзи, а Šerá і Novák (2011) зазначили, що підзолисті ГК можуть гальмувати цей процес. Також було встановлено, що біогумус, що містить ГК, впливає на проростання по-різному залежно від культури, причому інгібуючий ефект посилюється зі збільшенням концентрації. Наприклад, ГК з бурого вугілля та комерційні зразки стимулювали проростання, тоді як підзолисті – пригнічували. Ayuso та ін. також зафіксували, що гумінові фракції з міських відходів мають вищу стимулюючу дію, ніж ті, що походять з більш гуміфікованих матеріалів. Отже, ефективність ГК у стимулюванні проростання залежить від виду рослини, джерела ГК та їхньої концентрації.

Гумінові речовини, як у чистому вигляді, так і в поєднанні з іншими органічними матеріалами, давно досліджуються як засоби покращення росту та врожайності сільськогосподарських культур. Їх часто вважають регуляторами росту завдяки здатності покращувати ріст різних культур. Eyheraguibel та ін. (2008) відзначили, що ГК стимулюють ріст коренів, загальну біомасу і розвиток кукурудзи. Verlinden et al. (2009) повідомили про збільшення врожайності картоплі на 13–17% після внесення рідких і твердих форм ГК, хоча на ґрунтах із високим вмістом поживних речовин ефект для кукурудзи не спостерігався. Дослідження Atiyeh et al. (2002) показало, що гумінові речовини з вермикомпосту свинячого гною суттєво підвищували біомасу томатів і огірків у дозах 50–500 мг/кг, але зменшували її при перевищенні 500–1000 мг/кг. Подібні дані отримали Шаріф та ін. (2002): дози буровугільної ГК 50–100 мг/кг позитивно впливали на кукурудзу, проте перевищення цих значень не давало додаткового ефекту. Busato et al. (2018) виявили, що компостна ГК позитивно впливає на біомасу салату в дозах до 20 мг/л, але у вищих концентраціях дія була

зворотна. Аналогічні результати продемонстрували Aranson et al. (2006), які показали, що вермикомпостна ГК у межах 250–1000 мг/кг стимулювала ріст коренів та плодів чорнобривців, перцю і полуниці, але при дозах понад 1000 мг/кг біомаса знижувалась. Ці дані свідчать про те, що ефективність гумінових речовин визначається їх походженням, формою (рідка або тверда), дозою та видом культури.

Гумінові кислоти також позитивно впливають на врожайність і якість плодів. Каракурт та ін. (2009) виявили, що додавання ГК покращує продуктивність і якісні характеристики перцю. Подібні ефекти спостерігались і на полуниці (Shehata et al., 2011) та томатах (Yildirim, 2007). ГК мають здатність утворювати комплекси з поживними елементами. Мостафа (2011) встановив, що поєднання ГК з калієм, як заміна мінеральних добрив, покращувало врожайність і якість томатів. Canellas et al. (2013) застосували ГК разом із корисними бактеріями для підвищення врожайності кукурудзи, а Olivares et al. (2015) показали, що така комбінація також покращує якість і продуктивність томатів. В цілому, позитивний вплив гумінових речовин на ріст і врожайність культур пов'язаний із покращеним засвоєнням поживних елементів та зменшенням стресу у рослин.

Боротьба зі стресом для рослин.

Гумінові речовини (ГР) також сприяють зниженню стресових станів у рослин. Водний стрес є одним із найпоширеніших і найбільш шкідливих абіотичних факторів, що впливають на рослини. ГР, які мають гормоноподібні властивості, регулюють розвиток рослин у ґрунті. Гарциза та колеги (2014) показали, що гумінові кислоти, виділені з вермикомпосту, допомагають зменшити водний стрес у рису, знижуючи рівень перекису водню (H_2O_2) та окислення ліпідів. Дослідження Busato та ін. (2018) та Eyheraguibel та ін. (2008) продемонстрували, що ГР покращують ефективність використання води рослинами за рахунок зміни морфології кореневої системи та збільшення середньої довжини коренів у умовах дефіциту води. Водночас Asli і Neumann

(2010) виявили, що гумінові речовини ризосфери взаємодіють із клітинними стінками коренів, знижуючи гідравлічну провідність і уповільнюючи ріст рослин.

Ще одним серйозним стресовим фактором є підвищена солоність ґрунту, що негативно впливає на ріст рослин. Це можна частково подолати завдяки гумусовим сполукам, які покращують фізико-хімічні властивості ґрунту та збільшують доступність поживних речовин (Çimrin та ін., 2010). Подібні висновки зробили Ouni та ін. (2014) і Khaled та Fawy (2011). Токсичні метали також створюють стресові умови для рослин, проте ГР можуть зменшувати їхній негативний вплив. Так, дослідження Büyükkeskin та ін. (2015) показало, що гумінові кислоти знижують токсичність алюмінію в квасолі, блокуючи дію Al^{3+} на засвоєння поживних речовин і стимулюючи ріст кореневої системи. Подібні результати отримав Фарук та ін. (2011), які виявили, що ГК зменшують стрес від кадмію при вирощуванні редиски. Крім того, гумінові кислоти з вермикомпосту можуть виступати як захисний чинник проти оксидативного стресу у рису, активуючи антиоксидантні ферменти, що контролюють рівень активних форм кисню, та регулюючи експресію білків тонопласту (García et al., 2012).

Отже, гумінові кислоти є універсальними біологічно активними речовинами, які використовуються в сільському господарстві для покращення якості ґрунту, стимулювання росту рослин, підвищення врожайності і зниження впливу різних стресів — від дефіциту води і поживних речовин до засолення і токсичних металів. Водночас їх ефективність залежить від властивостей і дозування гумінових речовин, типу ґрунту та виду рослин. Крім того, вони здатні іммобілізувати або виводити забруднювачі із ґрунту і відіграють важливу роль у поглинанні вуглецю в ґрунті. Як внутрішні характеристики гумінових речовин (наприклад, розчинність), так і зовнішні фактори навколишнього середовища (наприклад, рівень рН) суттєво впливають на їхнє ефективне застосування. Для оптимізації виробництва та використання ГР у сільському господарстві, екології та охороні здоров'я потрібні подальші дослідження та інноваційні розробки.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ШТУЧНИХ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ З БІОМАСИ

2.1. Огляд методів одержання штучних гумінових кислот.

Гумінові кислоти (ГК) — це органічні полімерні сполуки, що мають як ароматичну, так і аліфатичну природу. Їх часто називають "чорним золотом" через широкий спектр застосування. ГК природним чином поширені у ґрунтах, водних екосистемах і осадових породах. Їм властиві такі переваги, як екологічність, відновлюваність, низька собівартість та наявність різноманітних функціональних груп, що забезпечує високу хімічну активність. Завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям, гумінові речовини мають значну цінність і активно застосовуються в різних галузях. Водночас їх молекулярна структура залишається маловивченою через різноманітність джерел походження, тривалість формування та вплив середовищних чинників, що породжує суперечливі наукові підходи та стримує прогрес досліджень у цій сфері.

На сьогодні ГК отримують переважно двома шляхами:

1. Екстракція з мінеральних джерел, зокрема бурого вугілля, вивіреного вугілля та торфу. Найбільша концентрація ГК — у бурому вугіллі, за ним — торф.
2. Біогенне виробництво — шляхом мікробного розкладу або ферментації органічних відходів, рослинних та тваринних решток. За своїми властивостями такі ГК подібні до мінеральних аналогів.

Отримані гумінові кислоти широко використовуються в сільському господарстві, аквакультурі, медицині та для екологічної рекультивації.

Водночас, буре вугілля, хоч і є джерелом великих обсягів ГК, є невідновлюваним ресурсом і потребує складної окисної обробки, що підвищує вартість виробництва. Природні ГК, незважаючи на значну поширеність, характеризуються низьким вмістом активної речовини та значною кількістю домішок, що ускладнює їх практичне використання. Крім того, формування гумусу — це тривалий процес, який включає як біотичні, так і абіотичні реакції, тому екстракція ГК із ґрунту з подальшим їх поверненням є малоефективною.

З огляду на зростання попиту на ГК, актуальним напрямом є розробка високоякісних продуктів із доданою вартістю. Перспективною вважається стратегія одержання ГК з біомаси — поновлюваного ресурсу, багатого на органічні сполуки. Біомаса охоплює всі живі організми, утворені внаслідок фотосинтезу, включаючи рослини, мікроорганізми, тварин, що ними живляться, та продукти їхньої життєдіяльності. До біомаси відносяться сільськогосподарські культури, агровідходи (солома, багаса, рисова лушпиння), деревина та деревні залишки (зокрема, чорний луг від паперової промисловості).

Основу ГК становлять біомолекули рослинного походження — лігнін, ліпіди, таніни, вуглеводи — що мають високу біологічну активність. Найпоширенішим джерелом біомаси є лігноцелюлоза, яка складається переважно з целюлози (40–50%), геміцелюлози (25–35%) та лігніну (15–20%). Ці компоненти можуть бути перетворені у цінні хімічні продукти шляхом біопереробки, що робить їх потенційною альтернативою викопним ресурсам і сприяє вирішенню енергетичних та екологічних проблем.

Один із пріоритетних напрямів ефективного використання біоресурсів — це перетворення біомаси на ГК. Окрім біотичних методів (мікробного розкладу та ферментації), ГК можуть бути синтезовані за допомогою абіотичних (хімічних, фізичних або комбінованих) способів через реакції окисної полімеризації. Найпоширенішими технологіями гуміфікації є компостування та гідротермальна обробка. Зокрема, компостування дозволяє досягти виходу до

94,97 г/кг ГК, а гідротермальний метод — до 43,5%. Останній вважається інноваційним способом прискореного синтезу ГК, які за якістю не поступаються комерційним зразкам.

Таким чином, дослідження процесів утворення ГК з біоматеріалів, їх властивостей та практичної цінності є надзвичайно важливими. Біоконверсія та абіотичні методи переробки біовідходів у продукти з високою доданою вартістю сприяють кращому використанню ресурсів і захисту довкілля. Однак для їх широкомасштабного застосування ще необхідно вирішити низку технологічних та наукових проблем.

Недавні дослідження показали, що ГК, отримані з різних джерел або методами, мають суттєві відмінності в елементному складі, структурі та фазовому стані, що ускладнює вивчення механізмів їх дії. Попри це, їхній потенціал у багатьох сферах підтверджується численними дослідженнями, що стимулює наукову спільноту до подальшого аналізу механізмів утворення ГК та оптимізації їх структури для підвищення комерційної цінності. Сучасні аналітичні методи вже дозволили глибше розкрити будову, морфологію та функціональні властивості ГК, що стало основою для розвитку практичних рішень на базі цих сполук.

2.2. Біотичні методи.

2.2.1. Принцип роботи компостування.

Компостування є одним із поширених методів отримання штучних гумінових кислот (ГК) [47], що базується на участі кисню та різноманітних мікроорганізмів. У цьому процесі органічні макромолекули зазнають розщеплення, деградації та перетворення у стабільні сполуки, збагачені ГК (рис. 2). Залежно від температурного режиму компостування поділяється на три етапи: початковий (прогрів), термофільний та стадію охолодження [48]. Кожний з цих фаз відповідає певний набір мікроорганізмів і субстратів, які вони розкладають [49].

На етапі прогрівання активізуються мезофільні мікроорганізми, що споживають легко доступні компоненти, викликаючи підвищення температури в масі компосту. Далі, на термофільному етапі, розкладання органічних речовин пришвидшується завдяки активності термофільної мікрофлори, здатної також частково руйнувати стійкі до розкладання сполуки. У цей період утворюється значна кількість попередників ГК, зокрема амінокислоти, пептиди та поліфенольні сполуки [31,50]. На заключному етапі охолодження ці попередники полімеризуються під впливом температурного зниження та подальшої дії мікроорганізмів, що сприяє формуванню гумінових кислот [13,49].

Для оптимізації процесу компостування розроблено численні підходи, серед яких – регулювання властивостей сировини, мікробіологічне коригування та контроль фізико-хімічних умов [13]. Підготовка субстрату включає попередню обробку органічної сировини [51], налаштування співвідношення вуглецю до азоту (C/N), а також додавання допоміжних компонентів [52,53]. Мікробіологічне регулювання полягає в додаванні екзогенних культур мікроорганізмів – бактерій або грибів [54]. Серед фізико-хімічних параметрів, які підлягають регулюванню, – температура, вологість, вміст кисню, аерація та рівень рН. Проте, на відміну від коригування сировини чи біологічного складу, контроль умов компостування часто потребує спеціального устаткування та технологій [41].

Процеси компостування можуть відбуватись як у примітивних умовах, так і з використанням складних інженерних систем. Розроблено безліч конструкцій реакторів, які застосовуються у дослідницькій практиці. Петіо та де Гвардія [41] порівняли компостувальні реактори різних масштабів і визначили основні обмеження їхньої ефективності, зокрема: малі реактори мають надмірні тепловтрати, а великі – стикаються з проблемами нерівномірної подачі повітря. Мейсон і Мілке [40] встановили, що коефіцієнт співвідношення площі поверхні до об'єму суттєво впливає на тепловтрати через стінки реактора. Лю та ін. [44] проаналізували еволюцію технологій компостування – від простих куп до

сучасних інтелектуальних реакторів – і показали, що останні значно ефективніші у розкладанні органіки та нейтралізації токсичних компонентів.

Отже, геометричні параметри, функціональні характеристики та об'єм реактора відіграють ключову роль у забезпеченні ефективності компостування [40,44]. Водночас, на сьогодні недостатньо систематизовано інформацію щодо типів та специфіки обладнання, яке найкраще підходить для виробництва гумінових кислот. Також залишається відкритим питання вибору реакторів, відповідно до конкретних умов і завдань. Далі наведено типи реакторів для компостування та їхні функціональні особливості.

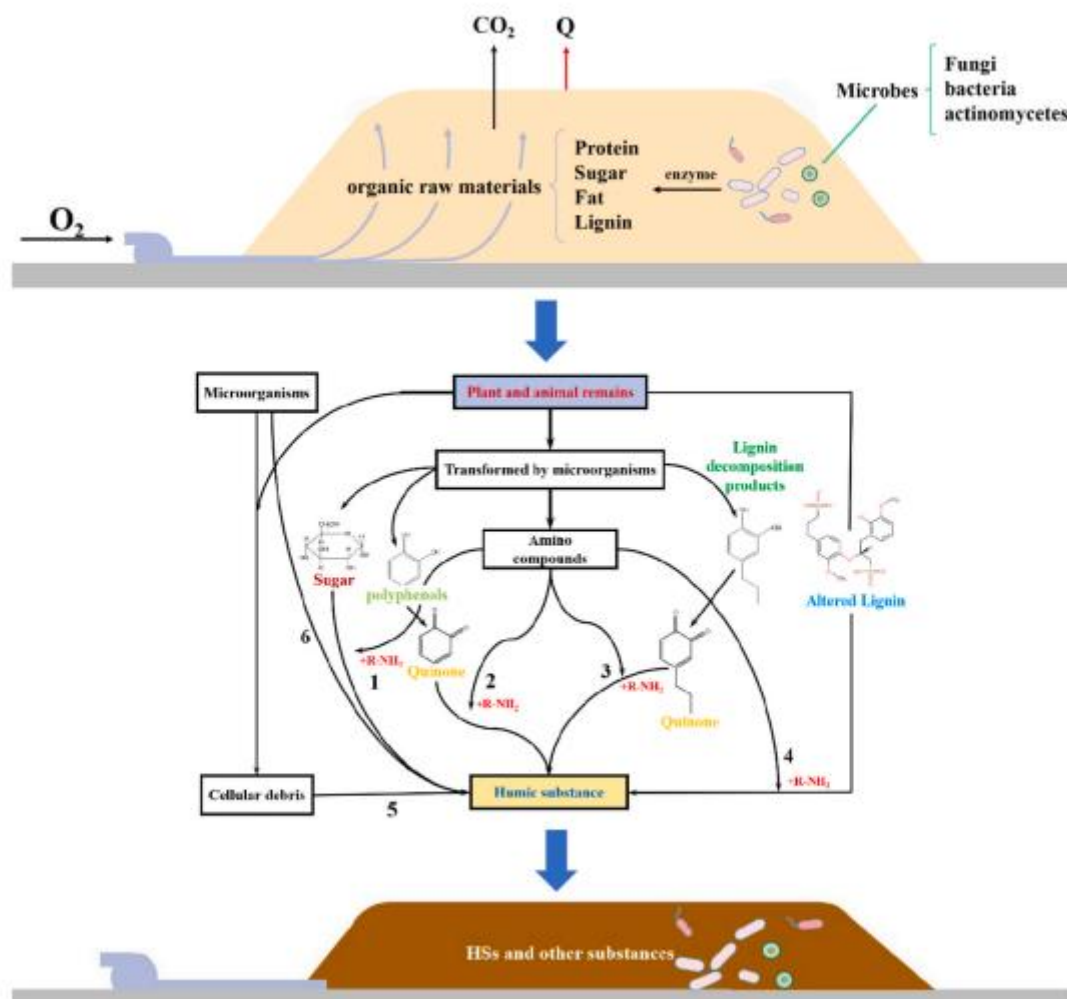


Fig. 2. HA production by the composting process (modified from Ref. [13]).

2.2.2. Прості реактори для компостування

2.2.2.1. Компостування з природною вентиляцією

Компостування з природною вентиляцією (NVC) вважається найбільш базовою формою компостування, що потребує мінімальних інвестицій. Існує два основні різновиди цієї технології: стрічковий [38] і жолобний [55,56] типи. Незважаючи на відмінності у зовнішньому вигляді, обидві системи працюють за схожими принципами: це відкриті компостні установки, які покладаються на природну вентиляцію та періодичне перемішування для підтримання аеробних умов. Хоча компостування з природною вентиляцією характеризується найнижчими витратами на експлуатацію та обслуговування серед усіх типів реакторів [57], його ефективність суттєво залежить від погодних умов через відсутність систем нагріву й активної подачі повітря. Зокрема, в умовах низьких температур експлуатація таких систем ускладнена або неможлива.

Компостні бурти, як правило, розміщують на відстані близько 0,5 м один від одного. Їх ширина знизу становить 1,8–3 м, а згори — 0,8–1 м; висота варіюється від 0,6 до 1 м. Конкретні розміри залежатимуть від технічних можливостей обладнання для перевертання. Наприклад, Jouraiphy та ін. [57] створили борт завдовжки 8 м і заввишки 1,5 м, який регулярно перевертали, досягнувши при цьому виходу гумінових кислот у 39,7 г/кг.

Жолобні системи або компостні контейнери зазвичай розміщують у відрах або спеціальних ємностях для зменшення втрат вологи та збереження температури. Для ефективної аерації матеріал у таких ємностях має залишатися пухким. Го та ін. [58] використовували 60-літрове відро для компостування суміші гною та відходів цукрової тростини, при цьому додавання гіпсу сприяло утворенню насичених та ароматичних гумінових речовин. Кубічні контейнери з широкими отворами, у свою чергу, забезпечують кращий доступ повітря і зручність перевертання. Зокрема, Чжу та ін. [59] створили коробчатий реактор об'ємом 216 літрів зі стінками з пінопласту завтовшки 5 см для зниження

тепловтрат. Вони додали аераційні отвори у верхній і нижній частині, що дозволило отримати до 106 г/кг ГК із обробленого молочного гною.

Ці дослідження свідчать, що для підтримання ефективної подачі кисню в системах NVC необхідно або забезпечувати регулярне перемішування, або встановлювати вентиляційні отвори у відповідних зонах. Tham та ін. [60] за допомогою обчислювальної гідродинаміки (CFD) показали, що вдосконалена конструкція реактора може значно поліпшити потоки повітря й ефективність тепловіддачі. У той же час, малі реактори з природною вентиляцією потребують теплоізоляції для запобігання надмірним втратам тепла. Через залежність від навколишніх умов такі системи можуть страждати від недостатньої аерації чи «короткого замикання» повітряного потоку, що призводить до дефіциту кисню в купі, пригнічення мікробної активності, подовження терміну компостування та зниження ефективності трансформації [61].

2.2.2.2. Компостування з примусовою вентиляцією

Компостування з примусовою вентиляцією (FVC) є вдосконаленим варіантом природної системи, до якого додають систему вентиляції з насосами та трубами, розташованими під компостною купою (рис. 3а). Потік повітря забезпечується високонапірними вентиляторами, що доставляють кисень, необхідний для ефективного аеробного розкладання органіки [63]. Наприклад, Фернандес і Сартай [64] створили купу об'ємом 5 м³, закопавши оцинковану трубу довжиною 3 м і діаметром 100 мм з отворами діаметром 29 мм, з'єднану з повітродувкою. Завдяки можливості регулювання вентиляції компост швидко досягає температури понад 55 °С, що значно пришвидшує компостування [64].

Ще більшу ефективність демонструють реактори, покриті спеціальними мембранами (рис. 3б), які створюють всередині реактора камеру з підвищеним тиском, що сприяє рівномірному розподілу кисню [65,66]. Зазвичай мембрана виготовляється з політетрафторетилену (e-PTFE), розміщеного між шарами поліестеру [67,68]. Такі мембрани також використовуються для вилучення

аміаку з гною, де аміак проходить через пористу, гідрофобну мембрану і абсорбується зворотним кислим потоком [69,70].

Лі та ін. [71] застосували мембранний FVC-реактор для компостування дигестату свинячого гною з арахісовою соломою і отримали зниження викидів аміаку на 58,64% і сірководню на 38,13%, а також підвищення утримання азоту на 17,27% порівняно з контрольною установкою. Використання мембран також дозволяє зменшити викиди метану, що сприяє зменшенню негативного впливу компостування на клімат. Наприклад, Sun та ін. [66] зафіксували скорочення викидів метану й аміаку під час термофільної фази відповідно на 79% та 45%.

У дослідженні Ма та ін. [67] порівнювали дві комерційні мембрани (Gore, США і ZT, Китай) і виявили, що вони знижували викиди парникових газів на 6,97% та 53,41% відповідно. Отже, система FVC забезпечує рівномірну вентиляцію, що сприяє швидкому запуску процесу компостування, досягненню високих температур, знищенню патогенів і отриманню якісного кінцевого продукту [72]. Водночас обмежений функціонал вентиляції у FVC не дозволяє повноцінно контролювати всі аспекти процесу, що ускладнює подальшу оптимізацію ефективності.

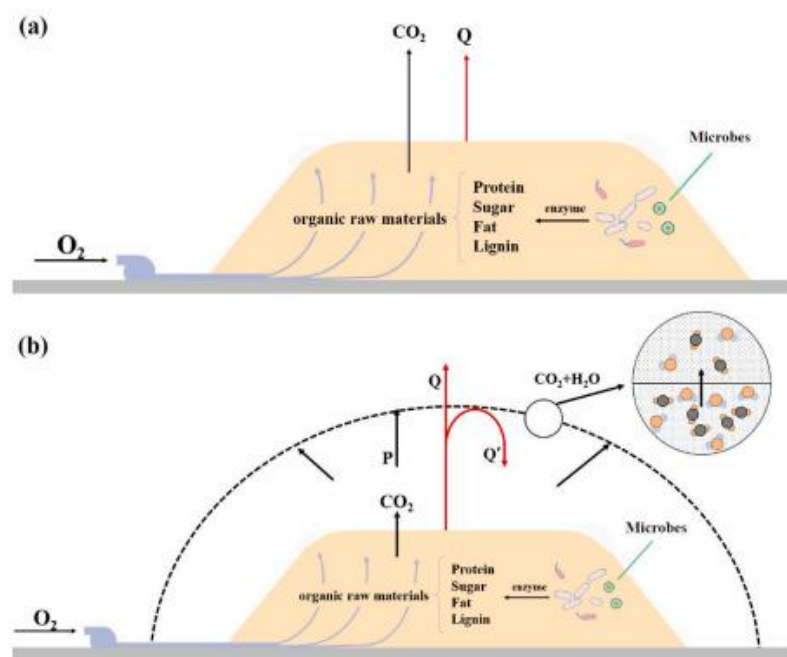


Fig. 3. FVC reactors: (a) normal strip and (b) covered with a semipermeable membrane.

2.2.3. Реактори для компостування з багатоваріантним регулюванням

Реактори компостування з багатоумовним контролем (МССС, від англ. Multi-Condition Controlled Composting) є сучасними високотехнологічними системами, призначеними для забезпечення точного управління критичними параметрами процесу компостування: температурою, вологістю, аерацією, перемішуванням і в деяких випадках — рН та рівнем газових викидів. Такі системи розроблені з метою оптимізації мікробіологічних умов для максимального прискорення деградації органічної маси, покращення якості кінцевого продукту та зменшення шкідливих викидів.

Найпоширенішим прикладом реактора МССС є вдосконалений варіант реактора з примусовою вентиляцією, який додатково включає систему моніторингу та автоматичного регулювання температури. Це дозволяє адаптувати процес до потреб різних груп мікроорганізмів, що беруть участь у розкладанні органіки, а також до особливостей конкретного субстрату [73]. Такий підхід дозволяє підтримувати стабільну аеробну активність протягом усього періоду компостування [41].

2.2.3.1. Лабораторний масштаб

Лабораторні реактори з багатофакторним контролем (МССС) поділяються на два основні типи: однокамерні та багатокамерні. Однокамерні системи являють собою автономні установки з індивідуальним керуванням температурою (рис. 4(a)-(d)). Натомість багатокамерні реактори складаються з кількох невеликих камер, розміщених у спільному контрольованому середовищі з однаковими температурними умовами (рис. 4(e)). Завдяки уніфікованій температурі у всіх відсіках, багатокамерна конструкція забезпечує меншу ймовірність похибок у процесі, хоча й вимагає подрібнення сировини до менших частинок.

На відміну від цього, однокамерні реактори можуть мати більший об'єм і працювати з ширшим діапазоном розмірів частинок, що наближає умови дослідження до реального виробництва.

Приклади реалізації однокамерних реакторів:

- Лі та ін. [74] представили реактор з об'ємом 60 л, оснащений температурним датчиком, підключеним до комп'ютера для регулювання вентиляції в реальному часі. Система також включала вертикальні порти для відбору проб і пристрої збору газів. Цей реактор використовували для компостування осаду з кукурудзяною соломою, досягнувши виходу гумінових кислот (ГК) 76 г/кг при швидкості аерації 0,24 л/кг DM/хв.

- Го та ін. [61] застосували подібну установку з подвійною нержавіючою оболонкою, ізоляцією з мінеральної вати, газовими портами та ситовим дном. Вони досліджували спільне компостування свинячого гною та кукурудзяного лушпиння, визначивши аерацію як ключовий фактор стабільності, а співвідношення C/N — як критичний для зрілості компосту.

- Вонг та ін. [75] використали компактний 20-літровий реактор з онлайн-моніторингом температури та вмісту CO₂ для компостування харчових відходів з додаванням вугільної золи. Дослідження показало збільшення швидкості розкладу на 35%.

- Чжоу та ін. [76] застосували той самий реактор для спільного компостування харчових відходів, тирси та китайських лікарських залишків (CMHR). Вони досягли співвідношення ГК/ФА 3,6 і виходу ГК 35,1 г/кг, вказуючи на сприятливий вплив лігніну з CMHR.

- Лі та ін. [77] розробили надкомпактний 2,5-літровий реактор із системою зволоження повітря. Через малі розміри, реактор не мав нагріву й ізоляції, тому

вимагав зовнішнього контролю температури. Установка дозволила скоротити тривалість компостування до 14 днів у режимі високих температур.

Недоліком таких систем є обмежений об'єм, що підвищує чутливість до зовнішніх умов і знижує відтворюваність результатів між партіями.

Приклади реалізації багатокамерних реакторів:

- Чжао та ін. [78] створили багатокамерну систему, де інкубатор вміщував чотири циліндричні камери (18 см в діаметрі, 45 см заввишки, об'єм 12,5 л кожна), з уніфікованою системою подачі повітря та контролем температури.

- Ву та ін. [79] застосували цей реактор для вивчення впливу обробки рисової соломи реагентом Фентона. Було зафіксовано підвищене утворення гумінових кислот (70–82 г/кг), що підтвердило ефективність попередньої обробки сировини.

Хоча невеликі лабораторні реактори МССС мають певні обмеження у масштабуванні, вони залишаються критично важливими інструментами для моделювання процесів, що відбуваються у великих компостних установках. Наприклад, Ізраїльська організація сільськогосподарських досліджень розробила лабораторну симуляційну систему з програмованим логічним контролером, яка з високою точністю відтворює компостування на промисловому рівні [80].

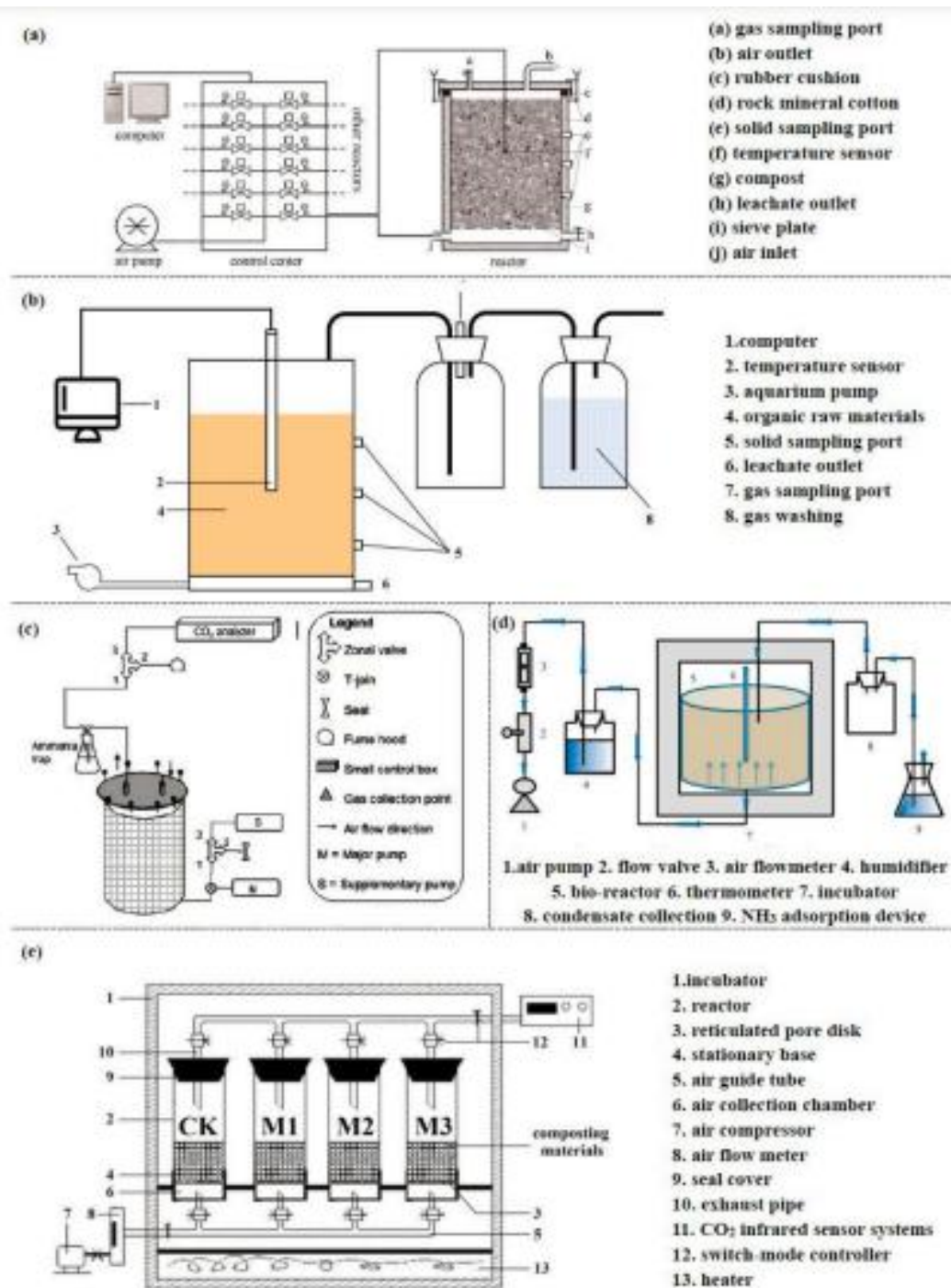


Fig. 4. Laboratory-scale MCCOC reactors: (a) [74], (b) [61], (c) [75], (d) [77], and (e) [78].

2.2.3.2. Пілотний масштаб

Деякі дослідники зазначають, що великомасштабне компостування може страждати від проблем із вентиляцією, зокрема короткого замикання повітряних потоків, що призводить до нерівномірного розподілу кисню [41]. Це ускладнює підтримання оптимальних умов для мікробної активності. З огляду на це, для точнішого моделювання реальних умов компостування доцільно використовувати пілотні реактори з багатфакторним контролем (MCCC). Такі

установки зазвичай мають однокамерну конструкцію, проте значно відрізняються за об'ємом, конфігурацією та функціональними можливостями (рис. 5).

Гао та ін. [81] розробили реактор об'ємом 600 л, у якому нижній шар підстилки сприяє дренаванню надлишкової вологи, а верхня кришка дозволяє підтримувати необхідну температуру та вологість (рис. 5a). Установа включає комбінований контролер часу й температури, а також автоматичну повітродувку, що забезпечує змінну інтенсивність аерації, імітуючи реальні біохімічні процеси компостування. PVC-сітка на дні служить для рівномірного розподілу повітряного потоку. Під час експериментів із курячим послідом та деревною тріскою досягнуто максимального значення катіонного обміну 208 смоль/кг, що свідчить про повну стабілізацію матеріалу [82].

Авасті та ін. [83] на основі лабораторного прототипу Вонга [75] створили пілотний реактор об'ємом 130 л (рис. 5b). Установа використовувалась для спільного компостування харчових відходів і пшеничної соломи. В результаті експерименту було отримано гумінові кислоти (ГК) з виходом близько 139 г/кг [84].

Куліковська та Климюк [85] розробили дворівневу систему, що складається з двох контейнерів об'ємом 1000 л і 800 л (рис. 5в). У першій камері реалізовано інтенсивну аерацію ($1\text{--}1,5 \text{ л/кг}\cdot\text{хв}$), що забезпечує активний метаболізм на етапі передкомпостування. У другій камері компост регулярно перемішується раз на тиждень для забезпечення стабільного дозрівання. Обидві ємності покриті 10-сантиметровим шаром компосту, що виконує функцію теплоізоляції та зменшує випаровування вологи і запахи. Під час дослідження суміші осаду, тирси, ріпакової соломи та трави було досягнуто максимального виходу ГК — 153,4 мг С/г органічної речовини.

Хуанг та ін. [86] у своєму дослідженні поєднали термічну обробку з наступним аеробним компостуванням. На першому етапі 400-літровий реактор

підігрівали на масляній бані до високих температур. Далі матеріал переміщували у кубоподібний компостер із ребристими сталевими стінками та пінополістироловою ізоляцією завтовшки 3 см (рис. 5d, 5e). Отриманий компост мав вміст ГК на рівні 198 г/кг.

Лі та ін. [87] представили ще одну пілотну конструкцію об'ємом 130 л, де ПВХ-контейнер обгорнуто азбестовим полотном (10 мм) і спіненим утеплювачем (40 мм) (рис. 5f). Система підключена до повітряного насоса, що забезпечує достатню подачу кисню. Ван та ін. [53] використали цю установку для компостування суміші мескаліну, свинячого гною та тирси протягом 60 днів, досягнувши виходу ГК на рівні 25% від маси сухої речовини.

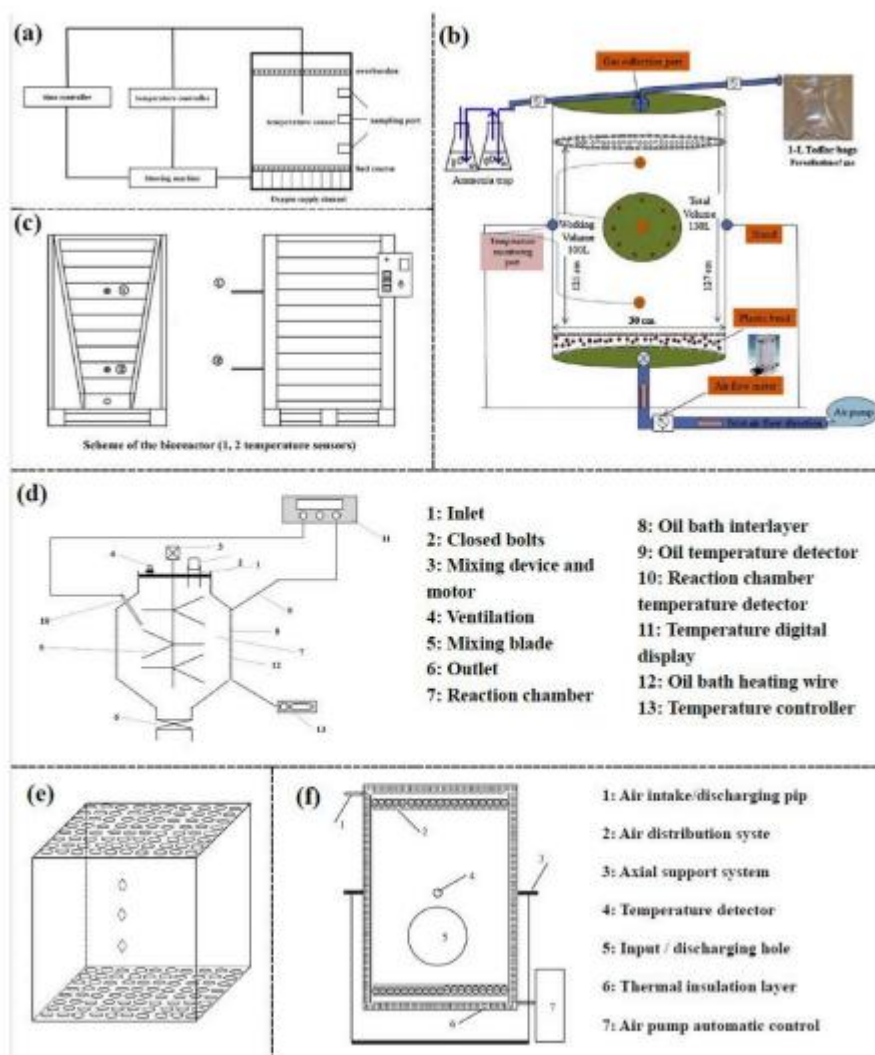


Fig. 5. Pilot-scale compost reactors: (a) [81], (b) [83], (c) [85], (d) pretreatment equipment for (e) [86], and (f) [87].

2.3. Абіотичні методи

2.3.1. Принцип роботи гідротермічної реакції

Абіотичні методи виробництва штучних ГК набули швидкого розвитку в останні роки [28]. Вони в основному базуються на ГТР, що являє собою складний процес послідовної окиснювальної деградації, синтезу та фенольного гідроксильного окиснення біомаси в середовищі високого тиску з утворенням ГК-подібних речовин [91]. НТР вимагає високої температури реакції 80-220°C, а споживання енергії є набагато вищим порівняно з біотичними методами через умови високої температури і тиску. Однак він пропонує переваги перетворення речовин, які важко використовувати мікроорганізмами (наприклад, целюлоза і лігнін), а також коротший час реакції. Янг та ін. [101] зазначають, що НТР може прискорити процеси розкладання, які зазвичай протікають повільно в природних умовах. Технології рекуперації енергії та ізоляційні матеріали можуть бути використані для значного зменшення енергоспоживання НТР і, таким чином, сприяти розширенню до великомасштабного виробництва ГК. Вей та ін. [13] детально обговорили виробництво абіотичного ГК, але не представили детальної оцінки споживання енергії, яка є основним фактором, що впливає на витрати на експлуатацію та обслуговування. Наразі запропоновано три механізми для пояснення того, як НТР виробляє ГК: теорія лігніну, теорія поліфенолів та реакція Майяра [102].

2.3.1.1. Теорія лігніну

Відходи рослинної біомаси містять багато лігноцелюлозних компонентів, а лігнін може розкладатися з композитної структури [103]. Згідно з теорією лігніну (рис. 8(a)), лужний НТР може імітувати каталітичне окиснення мікроорганізмами [104,105], що дозволяє метильній групі на бічному ланцюгу ароматичного кільця лігніну перетворюватися на поліфеноли, які потім окислюються і перетворюються на хінони. Отримані хінони далі конденсуються азотистими сполуками для синтезу ГК [32]. Тож теорія лігніну є однією з найраніших і найпоширеніших гіпотез, що пояснюють природне формування

гумінових кислот (ГК) із рослинних решток, зокрема з лігноцелюлозної біомаси. Вона базується на припущенні, що лігнін — складний ароматичний полімер, який є структурним компонентом клітинної стінки рослин, слугує основною вихідною сполукою для синтезу гумінових речовин у природних умовах. Основні етапи теорії лігніну:

1. Розпад лігніну: Лігнін, що міститься у рослинних рештках, поступово руйнується під дією мікроорганізмів або у процесі гідротермальної обробки (HTR) — зокрема за лужних умов. Цей процес імітує природне біологічне або каталітичне окислення, яке відбувається в ґрунті або в лабораторних умовах.

2. Окиснення бокових ланцюгів лігніну: Під час руйнування лігнінових молекул метильні групи, що знаходяться на бічних ланцюгах ароматичних кілець, перетворюються на фенольні гідроксильні групи, внаслідок чого утворюються поліфеноли.

3. Утворення хінонів: У подальшому поліфеноли окиснюються до хінонів — високоактивних проміжних сполук, які мають здатність вступати в реакції полімеризації або конденсації.

4. Конденсація з азотвмісними сполуками: Хінони взаємодіють з азотистими сполуками (амінокислотами, білками, пептидами), утворюючи складні високомолекулярні структури — гумінові кислоти (ГК).

Цей процес полімеризації є ключовим для формування стабільних органічних речовин, здатних до довготривалого збереження у ґрунті.

Лігнін є природним джерелом ароматичних кілець, які є основою гумінових кислот, тому ця теорія пояснює, чому саме деревні відходи, солома, листя та інші рослинні рештки є ефективною сировиною для синтезу гумінових речовин. Лужна гідротермальна обробка (HTR), що моделює мікробне окиснення, дозволяє прискорити природні процеси гуміфікації і отримати цінні органічні добрива у коротший термін.

Теорія лігніну доводить, що відходи рослинної біомаси можуть бути ефективно перетворені на добрива із високою агрономічною цінністю, що робить

цей напрям надзвичайно важливим для сталого сільського господарства та ресурсоефективного землеробства.

2.3.1.2. Поліфенольна теорія

Поліфенольна теорія є однією з ключових гіпотез, що пояснюють механізм формування гумінових кислот (ГК) — основного компонента гумінових речовин. Вона ґрунтується на біохімічному перетворенні природних поліфенольних сполук, зокрема глікозидів, дубильних речовин, флавоноїдів і лігніну, які є поширеними у рослинних рештках. На першому етапі ці складні органічні речовини піддаються розкладу мікроорганізмами або хімічному окисненню, внаслідок чого утворюються простіші сполуки — феноли та альдегіди. Далі вони окиснюються до хінонів — реакційно активних структур, які легко вступають у конденсаційні реакції. Ці хінони можуть взаємодіяти між собою або з аміносполуками (наприклад, амінокислотами), що призводить до утворення більших молекул через процес полімеризації. Таким чином, поступово утворюються високополімерні структури — гумінові кислоти. Крім основних учасників реакції, у формуванні гумінових речовин також беруть участь проміжні органічні продукти — пептиди, ліпіди, амінокислоти та цукри, які можуть вступати в ковалентні зв'язки з утворюваними макромолекулами. Це сприяє подальшій структурній ускладненості гумінових кислот, підвищує їх молекулярну масу та стабільність у ґрунті. Таким чином, поліфенольна теорія підкреслює важливість фенольних сполук та процесів окиснення і полімеризації у біосинтезі гумінових речовин. Цей механізм має велике значення для розуміння формування природної органічної речовини, що визначає родючість ґрунту та його екологічну стійкість.

2.3.1.3. Реакція Майяра

Відповідно до шляху реакції Майяра (рис. 8(в)), макромолекули біомаси гідролізуються до цукрів та амінокислот [108]. При нагріванні амінокислоти та

цукри реагують з утворенням основ Шиффа шляхом амінокисотно-карбонільної конденсації [109].

Крім того, реакція Майяра — це складний неферментативний процес взаємодії амінокислот і цукрів, який добре відомий у харчовій хімії завдяки утворенню бурих меланоїдних сполук, відповідальних за аромат і колір термічно обробленої їжі. Проте ця реакція також відіграє важливу роль у синтезі гумінових кислот (ГК) з біомаси, особливо за умов підвищеної температури, наприклад, при гідротермальній обробці.

Основні етапи реакції Майяра у контексті гуміфікації:

1. Гідроліз біомаси: Біомаса (залишки рослин, тварин або мікроорганізмів) спочатку розщеплюється до простих цукрів (моносахаридів) і амінокислот у результаті гідролізу — як біологічного, так і термохімічного.

2. Конденсація амінокислот і цукрів: Під час нагрівання цукри реагують з амінокислотами, утворюючи основи Шиффа через реакцію між аміногрупою амінокислоти та карбонільною групою цукру. Це первинний етап амінокисотно-карбонільної конденсації [110].

3. Утворення сполуки Амадорі: Основи Шиффа ізомеризуються та циклізуються з утворенням N-заміщених глікозиламінів, які потім проходять перегрупування Амадорі — ключовий крок у механізмі Майяра. У результаті утворюється 1-аміно-1-дезоксид-2-кетоза — проміжна сполука, яка є основою для подальших перетворень.

4. Енолізація та дегідратація: У кислому середовищі сполука Амадорі проходить 1,2-енолізацію, що веде до формування фуранових похідних, таких як карбоніл-метил-фуранал або фуранал — реакційно здатних ароматичних структур [111].

5. Полімеризація: Отримані фуранові сполуки полімеризуються з амінними компонентами, утворюючи високомолекулярні гумінові кислоти. У цих реакціях відбувається побудова тривимірної структури гумусових речовин з великою кількістю функціональних груп.

Реакція Майяра дозволяє штучно моделювати гуміфікацію в лабораторних умовах. Вона є ефективним механізмом перетворення біомаси (солома, гній, залишки харчових продуктів тощо) у гумінові речовини. Отримані гумінові кислоти характеризуються високою реакційною здатністю, здатністю покращувати структуру ґрунту, затримувати воду та зв'язувати поживні речовини. Цей механізм є основою для інноваційних підходів до виробництва органічних добрив з відходів, сприяючи сталому сільському господарству.

2.3.2. Абіотичні шляхи утворення ГК

Сучасні дослідження окреслюють три основні абіотичні шляхи синтезу штучних гумусових кислот на основі технології гідротермального розкладу (HTR) (рис. 9): однокроковий лужний метод [101], двоступеневий кислотно-лужний процес [35] та метод відновлення за участі гідрокарбонатів [112]. Усі ці підходи мають спільну мету — отримання гумусоподібних речовин із органічної сировини, однак значно різняться між собою за виходами продукту, енергетичною ефективністю та хімічними характеристиками отриманих ГК. Також активні дослідження зосереджені на можливості використання каталізаторів (гетерогенних або ферментативних) для підвищення виходу цільових фракцій ГК і модифікації функціональних груп для адаптації їх до конкретних агрономічних потреб.

Таким чином, абіотичні методи утворення гумусових кислот відкривають широкі перспективи для перетворення низькоякісних органічних відходів на стабільні ґрунтові поліпшувачі. Однак, для впровадження цих технологій у промислових масштабах необхідна стандартизація параметрів процесу, вдосконалення енергетичного балансу та ретельне оцінювання екологічного впливу.

2.3.2.1. Однокроковий лужний метод

Однокроковий лужний метод (рис. 9(a)) в основному використовує принцип автонеутралізації [29]. Лужне і високотемпературне середовище може

індукувати розкладання біомаси, деградацію і перетворення в цукри, кислоти і альдегіди. Невеликі молекули полімеризуються з утворенням ГК-подібних речовин, а цукровий субстрат утворює молочну, масляну кислоту, різні гідроксикислоти та кетони в лужному середовищі [116,117]. Це спричиняє безперервне зниження рН реакції. Коли рН знижується нижче лінії нейтралізації, маленькі молекули починають полімеризуватися і утворюють ФА-подібні речовини [118]. Потім лігнін у реакційному субстраті утворює розчинні феноли [119,120], які полімеризуються з іншими малими молекулами з утворенням ГК-подібних речовин [28]. Yang та ін. [101] використовували ГК, отриману з ґрунту, як контроль для вивчення характеристик виробництва штучної ГК з різною сировиною (200 °C, 24 год). Вони виявили, що в продуктах перетворення глюкози домінує ФА, тоді як сировина, що містить лігнін (наприклад, листя, тирса), виробляє ГК-подібні речовини, що містять ароматичні структури та аліфатичні бічні ланцюги. Вони зазначили, що штучно синтезована ГК була подібна до ґрунтової ГК і відрізнялася лише деякими фрагментами. Після HTR реактор можна швидко охолодити до кімнатної температури, а потім центрифугувати для збору надосадової рідини, яку потім доводять до рН 1 за допомогою кислого реагенту (наприклад, HCl) для осадження сирого продукту ГК [101,121]. Для біомаси або відпрацьованої рідини (залишку) з високим вмістом лігніну збільшення концентрації перекису водню, кисню або лугу може сприяти утворенню більшої кількості фенольних малих молекул, а також карбоксильних і хінонільних груп [122]. Ван та ін. [123] використовували 8% перекис водню як окислювач для попередньої обробки кукурудзяного лушпиння перед HTR в лужних умовах при 40 °C протягом 2 годин, і вони отримали максимальний вихід ГК 2,9 г л⁻¹ і 56,2% 82,8% відновлення типових малих молекул, таких як феноли і цукри. Сутрадхар та ін. [124] окислили сульфатований лігнін при 195 °C і 30 % мас. КОН (на основі висушеного лігніну) і отримали водорозчинний лігнін, багатий на групи карбонових кислот, який, як вони показали, є більш фізіологічно активним в рослинах, ніж звичайний ГК.

Сутрадхар і Фатехі [125] визначили вищезгадані два процеси як лужне аеробне окислення та лужне окислювальне перетравлення лігніну.

2.3.2.2. Двохетапний кислотно-лужний метод

Багато досліджень показали, що непокірні макромолекули в біомасі (наприклад, геміцелюлоза, целюлоза) легше гідролізуються в кислих умовах з утворенням моносахаридів і олігосахаридів. Тому в деяких дослідженнях робилися спроби попередньо гідролізувати таку сировину в кислих умовах, що виявилось ефективним для збільшення кінцевого виходу ГК. На основі цього принципу Шао та ін. [35] розробили двоступеневий кислотно-лужний метод отримання ГК з біомаси, багатой на макромолекули цукру (рис. 9(б)). Вони попередньо обробляли подрібнені кукурудзяні рештки кислим НТР при $\text{pH} = 1$ і 180°C протягом 4 годин, а потім застосовували лужний НТР при $\text{pH} = 13$ і 180°C протягом 4 годин. Після охолодження реакційний розчин фільтрували або центрифугували для отримання рідкої частини, яку потім додавали до кислоти для осадження сирого продукту НА. В результаті цього методу було досягнуто до 28,28% мас. виходу ГК зі стебел кукурудзи. Деякі матеріали з біомаси, такі як деревина, залишки целюлозного етанолу [126] та побічний продукт виробництва паперу - сульфат лігніну [127], багаті на відносно стабільний метоксі. Полоскин та ін. [128] також розробили двоетапний метод сприяння утворенню фенолів і карбоксильних груп, але їхній процес повністю відбувається в лужних умовах. Спочатку в якості окислювача використовували пероксид водню або кисень, щоб сприяти гідролізу та попередньому окисненню макромолекул при 50°C - 190°C . Потім окислення продовжували при 170°C - 200°C з постійною подачею кисню до тих пір, поки pH не впаде нижче 10. Нарешті, отриманий дигест охолоджували і осаджували в кислоті для отримання НА-подібних твердих речовин [129]. Ці двоступеневі методи зменшують споживання енергії та дозування луку порівняно з однокроковим методом.

2.3.2.3. Відновлення з гідрокарбонату

Гідротермальна карбонізація (ГТК) зазвичай проводиться при високих температурах (150°C-350°C) протягом тривалого часу. Це штучний процес, який імітує природну коксування біомаси у відносно м'яких умовах [130,131]. НТС може виробляти газ, рідину та тверді продукти [132]. Твердий продукт називається гідрокарбонатом і становить 46%-95% від сухої речовини сировини [133,134]. Високий вміст лігніну в сировині призводить до високого виходу гідрокарбонату. Лігнін містить багато ароматичних кільцевих речовин, подібних до фенольних речовин у вуглеводах [135]. НТС може утворювати велику кількість альдегідів, кислот, фенолів та їх полімеризованих речовин, загорнутих у вуглеводні [136]. Всі ці речовини можуть бути використані як прекурсори для синтезу ГК. Так, у багатьох дослідженнях успішно виділяли або отримували ГК з гідрокарбону. Шао та ін. [114] застосували свій двоетапний метод для перетворення кукурудзяного лушпиння і виявили, що на частку гідрокарбону припадає 70 % мас. від загального виходу ГК порівняно з розчином, що становить 17 % мас. На вихід ГК і фітоактивність гідрокарбонату впливають численні фактори. Бенто та ін. [137] використовували багасу цукрової тростини та вінасу в НТР при 230 °C ± 10 °C протягом 13 годин для отримання гідрокарбонату. Після декількох екстракцій в лужних умовах вони отримали сирий ГК шляхом діалізу та ліофілізації. Вони виявили, що ГК з багатого на лігнін жому цукрової тростини був амфіфільним, тоді як ГК, отриманий з вінасу, був лише гідрофобним, і перший краще стимулював ріст рослин. Шао та ін. [114,115] підтвердили, що лігнін зробив більший внесок у виробництво ГК, ніж геміцелюлоза і целюлоза в їх двоступеневому методі. Відновлення ГК з гідрокарбону (рис. 9(в)) можна розділити на два шляхи. Для прямої екстракції використовують метод Міжнародного товариства гумінових речовин [138], де суміш 1 г вуглеводу і 25 мл екстрагенту (0,1 моль L-1 Na₄P₂O₇ і 0,1 моль L-1 NaOH) поміщають у центрифужну пробірку об'ємом 50 мл і інкубують у зворотно-поступальному шейкері при 90 °C протягом 1 год [35]. Другий шлях полягає в тому, щоб знову піддати вуглевод лужному НТР для перетворення якомога більшої кількості органічної речовини в ГК. Шао та ін. [114]

екстрагували 32% мас. ГК прямим методом, але збільшили ступінь екстракції до 65% мас. після лужної НТР.

Вищезазначені дослідження показали, що на вилучення ГК з гідрокарбонату впливають численні взаємопов'язані фактори. Необхідно активно шукати нові методи для покращення умов ВТР з метою збільшення виходу ГК. Шафізаде та ін. [139] використовували ML для розробки інклюзивної моделі, яка характеризує виробництво гідрокарбонату з різних джерел біомаси за різних параметрів процесу реакції, що може допомогти скоротити час і трудовитрати порівняно з підходом, заснованим на методі проб і помилок.

Висновки і перспективи

У цьому огляді систематизовано та узагальнено сучасні біотичні й абіотичні підходи до синтезу штучних гумусових кислот (ГК). Біотичні методи розглянуто через призму типів компостних реакторів, їхніх розмірів, конструкційних особливостей, функціональності та методів контролю параметрів. Зокрема, компостні реактори з інтегрованим багатофункціональним автоматизованим управлінням демонструють підвищену ефективність процесу та забезпечують вихід ГК у межах 139–248 г/кг у пілотних масштабах.

Абіотичні методи оцінювались відповідно до стадій реакцій, технологічних режимів і енергоспоживання. Найефективнішими виявилися двоетапні технології НТР та гідрокарбонатного типу, які дозволяють отримувати до 283 та 435 г/кг ГК з труднооброблюваної біомаси.

Очікуване зростання глобального попиту на продукти харчування та погіршення стану ґрунтів підвищують актуальність промислового виробництва штучних ГК. Незважаючи на значний прогрес у теоретичному обґрунтуванні та технологічному розвитку, практичні інженерні рішення залишаються обмеженими. Зокрема, бракує досліджень, присвячених масштабуванню

технологій, розробці спеціалізованого обладнання, стандартизації процесів і регулюванню енергоспоживання.

Застосування штучного інтелекту відкриває нові можливості для аналізу великих обсягів даних і підвищення ефективності технологічних процесів. Перспективним напрямом подальших досліджень є інтеграція ІІ у систему управління виробництвом штучних ГК та створення розумних пристроїв контролю. Окрему увагу слід приділити дослідженню механізмів транспортування та засвоєння штучних ГК рослинами в умовах ґрунту, особливо при їхньому поєднанні з іншими добривами у формі гранул [146].

Потенційна екологічна ефективність штучних ГК тісно пов'язана зі стійкістю виробничих процесів. Тому для всебічного оцінювання їхнього впливу на довкілля доцільно застосовувати методи аналізу життєвого циклу та ексергетичної ефективності [147,148]. Таким чином, проектування виробничих приміщень, підбір обладнання та організація процесного управління є критично важливими аспектами, що потребують подальшого вивчення з метою активізації дослідницьких робіт та масштабування виробництва.

ВИСНОВКИ

У процесі написання дипломної роботи було всебічно досліджено природу, властивості, класифікацію, способи отримання та практичне застосування гумінових речовин (ГР), з особливим акцентом на їхню роль у підвищенні родючості ґрунтів і врожайності сільськогосподарських культур. Сформульовані такі основні висновки:

1. Гумінові речовини є ключовим елементом органічної речовини ґрунту. Вони утворюються внаслідок складних біо- і хімічних перетворень залишків рослинного та тваринного походження і мають складну структуру з великою кількістю функціональних груп (карбоксильні, фенольні, гідроксильні тощо), що

забезпечує їхню високу біологічну активність. Основними компонентами ГР є гумінові кислоти, фульвокислоти та гумін.

2. Застосування гумінових речовин у сільському господарстві має позитивний вплив на ґрунт та рослини. ГК здатні: покращувати фізико-хімічні властивості ґрунту (структуру, аерацію, водоутримання); активізувати мікробіологічну активність у ґрунті; посилювати ефективність мінеральних добрив, зменшуючи їх втрати; стимулювати проростання насіння, ріст кореневої системи та біомаси рослин; підвищувати стійкість культур до стресових умов (засуха, посуха, засолення); сприяти накопиченню хлорофілу, білків, вуглеводів у рослинних тканинах.

3. Світове зростання попиту на харчові продукти в умовах деградації ґрунтів і зміни клімату висуває нагальні вимоги до підвищення ефективності аграрного виробництва за рахунок екологічно безпечних інновацій. Саме тому гумінові речовини, як природні біостимулятори, набувають стратегічного значення в контексті сталого сільського господарства.

4. Незважаючи на користь природних ГК, їхні ресурси обмежені, оскільки вони добуваються здебільшого з бурого вугілля, торфу, сапропелю, які є невідновлюваними ресурсами. Крім того, методи добування з таких джерел пов'язані з екологічними ризиками та високими енергетичними витратами.

5. Альтернативним і перспективним рішенням є одержання гумінових кислот із біомаси — відновлюваної сировини органічного походження (рослинні залишки, харчові та сільськогосподарські відходи, гній, водорості тощо). Існує два основні напрями такого виробництва: біотичні методи (компостування, ферментація з участю мікроорганізмів): дозволяють отримувати ГК зі стабільною якістю та високою біодоступністю; абіотичні методи (гідротермальна реакція, піроліз): забезпечують високу ефективність розкладу складних лігноцелюлозних структур і дозволяють вилучати гумінові сполуки навіть із важкодоступної сировини.

6. Найефективнішими на сьогодні визнано комбіновані методи: біотичне компостування з автоматизованим контролем умов (температури, вологості, рН)

забезпечує вихід ГК на рівні 139–248 г/кг.: гідротермальні методи (особливо двоступенева НТР) демонструють ще вищу ефективність, досягаючи 283–435 г/кг отриманої гумінової продукції.

7. Розвиток технологій одержання гумінових кислот із біомаси — важливий напрям для забезпечення агроекологічної безпеки. Це дозволить знизити залежність від викопних джерел, зменшити вплив аграрного сектору на навколишнє середовище, скоротити кількість органічних відходів і водночас підвищити ефективність вирощування сільськогосподарських культур.

Таким чином, гумінові речовини відіграють вирішальну роль у формуванні родючості ґрунтів та підвищенні врожайності сільськогосподарських культур. Їх широке впровадження у сільське господарство, особливо в умовах переходу до екологічно орієнтованих технологій, є важливим кроком до сталого розвитку агросфери. Надалі доцільно зосередити увагу на вдосконаленні методів одержання штучних ГК із біомаси, оптимізації технологічних процесів та впровадженні таких добрив у масове виробництво.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Thapa R, Bhusal N. Designing rice for the 22nd century: towards a rice with an enhanced productivity and efficient photosynthetic pathway. *Turk J Agric - Food Sci Technol* 2020; 8:2623–34.
2. Wafula EN, Muhonja CN, Kuja JO, Owaga EE, Makonde HM, Mathara JM, et al. Lactic acid bacteria from african fermented cereal-based products: potential biological control agents for mycotoxins in Kenya. *J Toxicol* 2022;2022:1–17.
3. Tian X, Engel BA, Qian H, Hua E, Sun S, Wang Y. Will reaching the maximum achievable yield potential meet future global food demand? *J Clean Prod* 2021; 294:126285.
4. Jin Q, Wang C, Sardans J, Vancov T, Fang Y, Wu L, et al. Effect of soil degradation on the carbon concentration and retention of nitrogen and phosphorus across Chinese rice paddy fields. *Catena* 2022;209:105810.
5. Wang Z, Liu B, Wang X, Gao X, Liu G. Erosion effect on the productivity of black soil in Northeast China. *Sci China Ser Earth Sci* 2009;52:1005–21.
6. Zhao Y, Wang M, Hu S, Zhang X, Ouyang Z, Zhang G, et al. Economics- and policy-driven organic carbon input enhancement dominates soil organic carbon accumulation in Chinese croplands. *Proc Natl Acad Sci USA* 2018;115:4045–50.
7. Oertel C, Matschullat J, Zurba K, Zimmermann F, Erasmi S. Greenhouse gas emissions from soils—a review. *Geochemistry* 2016;76:327–52.
8. Ouda S, Zohry AE-H. Practices contribute in reducing the emission of greenhouse gases. *Clim.-Smart agric*. Cham: Springer International Publishing; 2022. p. 167–85.
9. Turan V, Schroder P, Bilen S, Insam H, Fernandez-Delgado Juarez M. Coinoculation effect of *Rhizobium* and *Achillea millefolium* L. oil extracts on growth of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) and soil microbial-chemical properties. *Sci Rep* 2019;9:15178.
10. Turan V, Aydın S, Sonmez O. Production, cost analysis, and marketing of bioorganic liquid fertilizers and plant nutrition enhancers. In: Amaresan N,

Dharumadurai D, Cundell DR, editors. *Ind. Microbiol. Based entrep.*, vol. 42. Singapore: Springer Nature Singapore; 2022. p. 193–8.

11. Wei S, Li Z, Sun Y, Zhang J, Ge Y, Li Z. A comprehensive review on biomass humification: recent advances in pathways, challenges, new applications, and perspectives. *Renew Sustain Energy Rev* 2022;170:112984.

12. de Melo BAG, Motta FL, Santana MHA. Humic acids: structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Mater Sci Eng C* 2016;62:967–74.

13. Pope FD, Harper L, Dennis-Smith BJ, Griffiths PT, Clegg SL, Cox RA. Laboratory and modelling study of the hygroscopic properties of two model humic acid aerosol particles. *J Aerosol Sci* 2010;41:457–67.

14. Sein LT, Varnum JM, Jansen SA. Conformational modeling of a new building block of humic acid: approaches to the lowest energy conformer. *Environ Sci Technol* 1999;33:546–52.

15. Gong G, Yuan X, Zhang Y, Li Y, Liu W, Wang M, et al. Characterization of coalbased fulvic acid and the construction of a fulvic acid molecular model. *RSC Adv* 2020;10:5468–77.

16. Nardi S, Schiavon M, Francioso O. Chemical structure and biological activity of humic substances define their role as plant growth promoters. *Molecules* 2021;26: 2256.

17. Lamar RT, Olk DC, Mayhew L, Bloom PR. A new standardized method for quantification of humic and fulvic acids in humic ores and commercial products. *J AOAC Int* 2014;97:721–30.

18. Semenov VM, Tulina AS, Semenova NA, Ivannikova LA. Humification and nonhumification pathways of the organic matter stabilization in soil: a review. *Eurasian Soil Sci* 2013;46:355–68.

19. Zavarzina AG, Danchenko NN, Demin VV, Artemyeva ZS, Kogut BM. Humic substances: hypotheses and reality (a review). *Eurasian Soil Sci* 2021;54: 1826–54.

20. Tiwari J, Ramanathan A, Baudh K, Korstad J. Humic substances: structure, function and benefits for agro-ecosystem: a review. *Pedosphere* 2022;33:237–49.

21. Dolobeshkin EV, Gumbarov AD, Bandurin MA. Monitoring of the agricultural landscape and long-term forecasting of soil fertility in the kuban river delta. IOP Conf Ser Earth Environ Sci 2021;666:062035.
22. Smith P. Land use change and soil organic carbon dynamics. Nutrient Cycl Agroecosyst 2008;81:169–78.
23. Yang X, Tsibart A, Nam H, Hur J, El-Naggar A, Tack FMG, et al. Effect of gasification biochar application on soil quality: trace metal behavior, microbial community, and soil dissolved organic matter. J Hazard Mater 2019;365:684–94.
24. Sarlaki E, Kianmehr MH, Ghorbani M, Kermani AM, Asefpour Vakilian K, Angelidaki I, et al. Highly humified nitrogen-functionalized lignite activated by urea pretreatment and ozone plasma oxidation. Chem Eng J 2023;456:140978.
25. Muhamedyarova L, Derkho M, Meshcheriakova G, Gumenyuk O, Shakirova S. Influence of bio-humus on soil fertility, productivity and environmental safety of spring wheat grain. Agron Res 2020;18:483–93.