

УДК 631.811+635.152+544.47

РОСТОСТИМУЛИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ЛИГНОКИСЛОТ – ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ОКИСЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ВАНИЛИН И ЦЕЛЛЮЛОЗУ

© М.А. Смирнова¹, В.Е. Тарабанько^{1*}, Ю.В. Челбина¹, К.Л. Кайгородов¹, И.Д. Орешина²

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», ул. Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036, Россия, veta@icct.ru

² Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041, Россия

Изучена ростостимулирующая активность лигнокислот (ЛК), побочных продуктов каталитического окисления костры льна в ванилин и целлюлозу. Проведена оценка ростостимулирующей активности ЛК на семенах редиса *Raphanus sativus var radicola* в лабораторных условиях, а также в почве в горшках и открытом грунте. Показано, что при проращивании на фильтровальной бумаге невысокие концентрации ЛК (5–20 мг/л) значительно ускоряют прорастание семян редиса, показатели средней длины корня и гипокотили растений в 1.5–3 раза превышают таковые для контрольных растворов (воды и гидрокарбоната натрия). При проращивании растений в почве в горшках ростостимулирующая активность сохраняется. В опытах на открытом грунте по массовым характеристикам растений и вызревших корнеплодов показано, что наибольший ростостимулирующий эффект наблюдается при концентрации ЛК 5 мг/л. Усредненные значения массы растений увеличиваются на 70–180%, а массы корнеплодов – на 140–150%.

Ключевые слова: лигнокислоты, ростостимуляторы, редис, *Raphanus sativus var radicola*, костра льна, каталитическое окисление, ванилин, целлюлоза.

Для цитирования: Смирнова М.А., Тарабанько В.Е., Челбина Ю.В., Кайгородов К.Л., Орешина И.Д. Ростостимулирующая активность лигнокислот – побочного продукта окисления растительного сырья в ванилин и целлюлозу // Химия растительного сырья. 2024. №4. С. 427–437. DOI: 10.14258/jcprm.20240415852.

Введение

Ростостимулирующая активность гуминовых веществ хорошо известна и интенсивно исследуется [1, 2]. Несмотря на значительное содержание гуминов в почвах, ростостимулирующая активность выделенных и разработанных гуминовых препаратов на основе торфа и угля проявляется в концентрациях 5–15 мг/л (0.001%) в рабочих растворах. Ростостимулирующая активность гуматов продемонстрирована на широком ассортименте сельскохозяйственных растений и позволяет получать 10–30%-ный прирост урожая и более. Так, для овса прирост составляет 4–5% [3], для томатов – 20% [4], урожайность картофеля может быть повышена на треть [5], бобовых – на 50% [6]. Обработка лугов растворами комплексных гуминовых удобрений с концентрацией гуминовой кислоты $5 \cdot 10^{-3}\%$ (масс.) при его расходе 2 л/м² на естественном суходольном лугопастбищном угодье дает прирост наземной фитомассы сенокоса в 1.5–2 раза [7].

В состав почвенного органического вещества входят гуминовые, гиметомелановые и фульвокислоты [1, 8–11]. Основу последних составляет широкий спектр низкомолекулярных органических веществ, включающих аминокислоты, углеводы, водорастворимые карбоновые кислоты, витамины, а также макро- и микроэлементы в доступном для растений и других живых форм виде. Следует отметить большую роль гуминовых веществ, обладающих также ауксино-цитокининовым эффектом, стимулирующим рост и деление клеток, антистрессовым эффектом, повышающим устойчивость растения к климатическим, техногенным и прочим стрессам [12, 13].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Механизм ростостимулирующего действия гуминовых веществ достоверно не установлен. Он может быть обусловлен несколькими причинами, например, ростом проницаемости клеточных мембран, повышением интенсивности фотосинтеза, дыхания, белкового и фосфорного обмена в растениях. Другой путь действия гуминов на растения – улучшение качества почвы в результате развития ее микробиоты [14, 15]. Эти эффекты могут стимулировать рост и продуктивность изучаемых растений.

Основные способы получения гуминовых ростостимуляторов – экстракция щелочами гуминовых кислот из торфа, углей и других видов сырья, а также их окисление в щелочных растворах [7, 16–19]. Окисление растительного сырья, древесины, различных видов сельскохозяйственных отходов, соломы, костры льна и других в водно-щелочной среде дает ванилин и другие ценные продукты и активно исследуется с этой целью. Побочными продуктами таких процессов являются целлюлоза и лигнокислоты, продукты глубокого окисления лигнинов [20, 21]. Получаемые таким образом лигнокислоты (ЛК), в отличие от сульфатных и сульфитных лигнинов, не содержат серы и, в отличие от гуминов, выделяемых из углей, не содержат тяжелых полициклических ароматических соединений. Тем не менее это – нетоксичные, но отходы перспективной технологии, и их утилизация улучшит экономику процесса и сократит негативное технологическое давление на окружающую среду.

Промышленное использование лигнинов находит ограниченное применение, и утилизация таких отходов весьма актуальна по экономическим и экологическим причинам [22]. Развитие малотоннажного производства ванилина (потребность в России 400–800 тонн в год) ставит задачу утилизации образующихся в небольших масштабах (порядка тысячи тонн в год) лигнокислот. Цель настоящей работы заключается в исследовании ростостимулирующих свойств лигнокислот, получаемых в качестве побочного продукта переработки растительного сырья в ванилин и целлюлозу.

Экспериментальная часть

В работе использовали гидрокарбонаты натрия и калия квалификации «хч», лигнокислоты, выделенные из остаточного раствора после каталитического окисления костры льна (отхода переработки льняного волокна). Условия окисления костры: аргон-кислородная смесь (4 : 1), 25 г костры, 500 мл 5% раствора натриевой щелочи, 160 °С, продолжительность окисления – 40 мин, скорость вращения пропеллерной мешалки – 900 мин⁻¹. Лигнокислоты осаждали из полученного раствора подкислением до pH 2, либо осаждали их последовательно подкислением до pH 4 и до pH 2 после отделения первого осадка ЛК фильтрованием.

Выход лигнокислот, получаемых подкислением реакционной массы до pH 2, составляет около 17–25% в расчете на лигнин костры льна. Среднечисловая (1300–2100) и средневесовая (3600–8500) молекулярные массы лигнокислот, определенные методом ГПХ по методике [23], снижаются при увеличении интенсивности перемешивания в реакторе окисления, то есть глубина окислительной деструкции полимерной матрицы лигнина растет при увеличении глубины окисления. Полученные значения средневесовых молекулярных масс соответствуют величине 20–30 фенилпропановых структурных единиц (ФПЕ) в «усредненной» молекуле осаждаемых лигнокислот и характеризуют весьма глубокий уровень деструкции лигнина в процессе окисления. Для сравнения, лигносульфонаты могут иметь на порядок большие молекулярные массы в диапазоне 30000–50000 [24].

Анализ лигнокислот методом ЯМР ³¹P показал, что лигнокислоты, полученные окислением костры льна, содержат 130 гидроксильных групп в расчете на 100 ФПЕ, половина из них – фенольные, а четверть представлена карбоксильными группами [25]. Последние большей частью являются результатом окисления ФПЕ в процессе.

Осадки лигнокислот (10 г/л) растворяли в растворах гидрокарбоната натрия или калия (10 г/л), и значения их pH составляли 7.65 и 7.59 соответственно. Из них готовили поливочные растворы разбавлением до нужных концентраций.

Проращивание редиса на фильтровальной бумаге. Проращивание семян редиса *Raphanus sativus var radicola* сорта Жара под действием лигнокислот и гидрокарбоната натрия (калия) выполняли, согласно методике [26]. Культура редиса была выбрана вследствие его быстрых сроков прорастания (до 8 суток) и вызревания (до 20–22 суток). Сорт Жара отличается скороспелостью, среднеустойчив к цветущности (стеблеванию).

В чашки Петри помещали 2 слоя фильтровальной бумаги, семена размещали на увлажненной исследуемым раствором бумаге по 10 шт. семян в каждом образце. Чашки Петри выдерживали в темноте при 5 °С в течение 3 суток, затем при 25 °С на свету до 8 суток. Воду в ходе эксперимента добавляли каждые сутки для восполнения потери массы образцов. Оценивали энергию прорастания (доля нормально проросших семян на 4-е сутки), всхожесть (доля нормально проросших семян на 8-е сутки), а также измеряли длину корней и гипокотили растений (нижний участок стебля – от места перехода стебля в корень до первых зародышевых листьев). Для сравнения проводили аналогичное проращивание семян в растворе гидрокарбоната натрия той же массовой концентрации и в воде. Обработку результатов во всех экспериментах проводили методом наименьших квадратов, для приводимых в таблицах и на рисунках величин в качестве ошибок даны стандартные отклонения.

Проращивание редиса в почве в горшках. Выполняли проращивание семян редиса сорта Жара в неудобренной серой лесной почве, собранной в пригороде г. Красноярск (56.01 с.ш.; 92.79 в.д., кислотность почвы – 5.94), в пластиковых горшках объемом 350 мл. Семена по 10 шт. на каждую концентрацию поливочного раствора высаживали на глубину 1–1.5 см. Ростки поливали водой, раствором двууглекислого калия в качестве растворов сравнения или раствором ЛК в растворе двууглекислого калия каждые сутки по 25 мл с концентрациями 5 и 10 мг/л (за исключением 6 суток, когда наблюдался избыток влажности, с 19 суток поливали дистиллированной водой, предполагая избыток лигнокислот и двууглекислого калия в почве). Оценивали энергию прорастания (доля нормально проросших семян на 4-е сутки), всхожесть (доля нормально проросших семян на 8-е сутки), а также измеряли среднюю длину ростка (нижний участок стебля – от почвы до первых зародышевых листьев).

Выращивание редиса в открытом грунте. Редис сорта Жара выращивали в течение июня 2024 г. в неудобренной серой лесной почве в пригороде г. Красноярск (56,01 с.ш.; 92,79 в.д.) на делянке размером 1 м × 0.8 м. Семена высевали по 40 шт. на каждую концентрацию поливочного раствора, растения высаживали на глубину 2–2.5 см, далее растения поливали растворами концентрации 5 и 10 мг/л ЛК и KHCO_3 , так как в лабораторных экспериментах на этих концентрациях были получены лучшие результаты. Частота полива – один раз в 2 дня по 0.5 л каждого раствора. В качестве сравнения проращивались растения с поливом водопроводной водой. В дождливые дни (30% от общего числа дней) полив не проводился. Вследствие неравномерного освещения участка посадочный материал был разделен на участки от 1 до 6 со снижением степени освещенности на каждой концентрации поливочного раствора и сравнения проводились по участкам с одинаковой степенью освещения (рис. 1).

Также измеряли среднюю длину растений, массу выкопанных после 30 суток выращивания растений и образовавшихся корнеплодов. Статистическую обработку проводили аналогично опытам на фильтровальной бумаге.

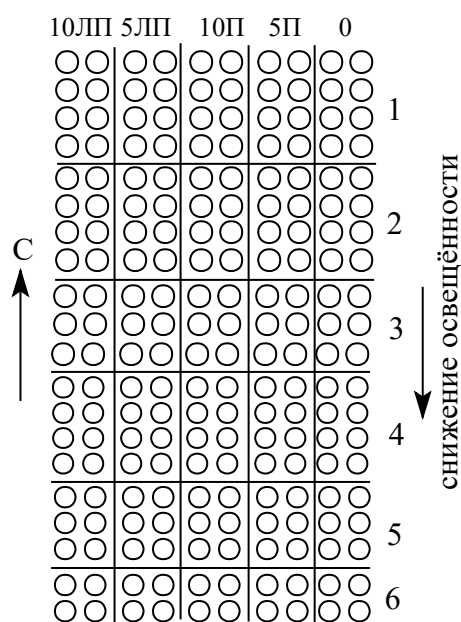


Рис. 1. Схема посадки редиса в открытом грунте (концентрации поливочных растворов: 0 – контроль, водопроводная вода, 5П – 5 мг/л KHCO_3 , 10П – 10 мг/л KHCO_3 , 5ЛП – 5 мг/л ЛК + 5 мг/л KHCO_3 , 10ЛП – 10 мг/л ЛК + 10 мг/л KHCO_3)

Результаты и обсуждение

Влияние лигнокислот на прорастание семян редиса на фильтровальной бумаге. Доля нормально проросших на 4-е сутки семян (энергия прорастания) от концентрации гидрокарбоната натрия (контроль) в интервале от нуля до 350 мг/л практически не зависит и составляет 60%, а на 8-е сутки всхожесть достигает 100% (табл. 1). В отличие от соды лигнокислоты концентрацией 5–20 мг/л кардинально повышают энергию прорастания (всхожесть семян на четвертые сутки) от 60 до 100%. Высокие концентрации ЛК (40–300 мг/л) снижают энергию прорастания (четвертые сутки) до 60–80%, а также всхожесть до 92% (восьмые сутки) (табл. 1). Таким образом, ЛК в невысоких концентрациях (5–20 мг/л) увеличивают энергию прорастания семян редиса с 60 до 100%, т.е. значительно ускоряют прорастание семян в первые четверо суток.

На рисунке 2 и в таблице 1 представлены результаты по влиянию концентрации соды и лигнокислот на длину корней редиса в зависимости от продолжительности проращивания семян. В интервале концентраций гидрокарбоната натрия от нуля до 80 мг/л систематически наблюдаются два экстремума средней длины корней, в том числе на 7-е и 8-е сутки. При увеличении концентрации ЛК от нуля до 20 мг/л средняя длина корней возрастает более чем в три раза и, в отличие от энергии прорастания, рост корней практически не тормозится высокими (40–320 мг/л) концентрациями лигнокислот (рис. 2).

Сравнение полученных результатов показывает, что на 4–6-е сутки длина корней в присутствии лигнокислот в три–пять раз превышает аналогичные показатели в растворе соды, и высокие концентрации лигнокислот не ингибируют рост корней редиса (табл. 1, рис. 2).

На рисунке 3 представлены зависимости длины гипокотыля (нижний участок стебля – от места перехода стебля в корень до первых зародышевых листьев) от концентрации реагентов и продолжительности проращивания. В интервале 5–7 суток проращивания добавки соды практически не влияют на длину гипокотыля, и только после восьми суток замечен приблизительно двухкратный рост его длины с увеличением концентрации соды. Влияние концентрации ЛК в интервале 5–320 мг/л также не просматривается, однако средние значения длины гипокотыля, полученные в присутствии ЛК и соды, различаются в полтора–два раза (рис. 3).

Влияние pH выделения лигнокислот на их ростостимулирующие свойства. В рассмотренных выше экспериментах использовали ЛК, осажденные при pH 2 из реакционной массы окисления костры льна в ванилин. Определенный интерес представляет разделение лигнокислот на фракции и оценка их ростостимулирующей способности для выбора наиболее активных компонентов. Для решения этой задачи проведено дробное осаждение ЛК из раствора подкислением до pH 4 и затем, отфильтровав эту фракцию, оставшиеся ЛК осаждали при pH 2.

В таблице 2 представлены результаты по влиянию pH осаждения фракций ЛК на энергию прорастания и всхожесть семян редиса, а также на длину корня и гипокотыля. Различия активности фракций невелики, но фракция, осаждаемая при pH 4, более активна практически по всем перечисленным показателям (табл. 2).

Проращивание редиса в почве в горшках. Представленные выше результаты демонстрируют значительный ростостимулирующий эффект изученных лигнокислот при проращивании семян редиса на фильтровальной бумаге: длина корней в присутствии лигнокислот в три–пять раз превышает этот показатель в растворе соды, и высокие концентрации лигнокислот не ингибируют рост корней редиса. Эти результаты не позволяют предсказать ростостимулирующий эффект ЛК в почве, так как она содержит вещества гуминовой природы, которые также могут обладать аналогичными ростостимулирующими свойствами. По этой причине оценка ростостимулирующего эффекта ЛК проведена в почве в горшках емкостью 350 мл, а также в открытом грунте.

На рисунке 4 представлены зависимости средней длины ростка редиса от продолжительности прорастания в присутствии ЛК и KHCO_3 (контроль, выбран для исключения влияния натрия из раствора соды) в горшках, а в таблице 3 – количественные характеристики исследуемых эффектов. Полученные результаты демонстрируют сохранение ростостимулирующих свойств в сравнении с контролем (табл. 3), а по критерию всхожести семян лигнокислоты проявляют даже больший эффект в почве (рост всхожести от 60 до 100%, табл. 3) по сравнению со всхожестью на фильтровальной бумаге (рост от 90 до 100%, табл. 1). Длина ростка при выращивании в горшках (29 мм) в присутствии ЛК на 38% превышает показатели всех контрольных экспериментов (21 мм).

Таблица 1. Влияние натриевых солей лигнокислот (Na-ЛК) и гидрокарбоната натрия (контрольные эксперименты) на усредненные энергию прорастания (четвертые сутки роста), всхожесть (восьмые сутки) и усредненные длину корней и гипокотилия (шестые сутки) при проращивании семян редиса на фильтровальной бумаге

Концентрация, мг/л	Энергия прорастания, %		Всхожесть семян, %		Длина корней, мм, 6 суток роста		Длина гипокотилия, мм, 6 суток роста	
	NaHCO ₃	Na-ЛК	NaHCO ₃	Na-ЛК	NaHCO ₃	Na-ЛК	NaHCO ₃	Na-ЛК
0	60	60	90	90	9±1	9±1	4±1	4±1
5–20	60	95	97	98	21±3	70±5	5±1	11±2
40–320	60	73	100	92	18±4	75±3	5±1	9±1

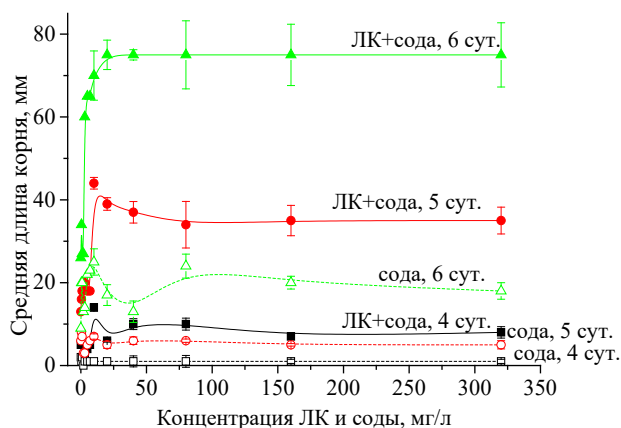


Рис. 2. Влияние концентрации соды и лигнокислот на длину корня редиса, проращиваемого на фильтровальной бумаге

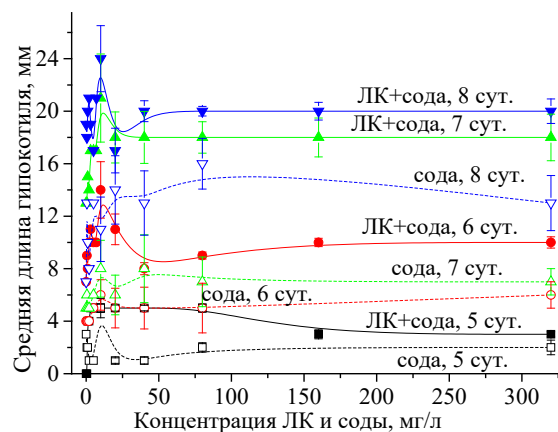


Рис. 3. Влияние концентрации ЛК и соды на длину гипокотилия редиса, проращиваемого на фильтровальной бумаге

Таблица 2. Влияние pH осаждения фракций лигнокислот на энергию прорастания, всхожесть семян редиса и средние длину корней и гипокотилия при проращивании на фильтровальной бумаге (концентрация К-ЛК 10 мг/л)

pH осаждения лигнокислот	Энергия прорастания, %	Всхожесть семян, %	Длина корней, мм, 8 суток роста	Длина гипокотилия, мм, 8 суток роста
2–4	90	100	27±3	21.5±3
4–12	100	100	34.5±5	27±4

Рис. 4. Зависимость средней длины ростка редиса от продолжительности прорастания семян редиса в присутствии ЛК и двууглекислого калия в почве в горшках

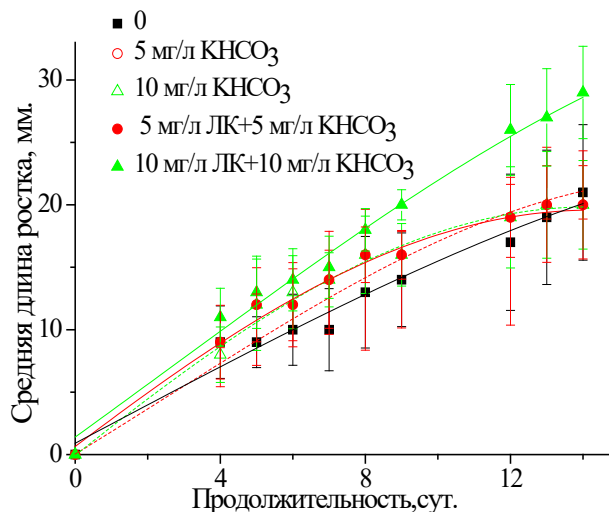


Таблица 3. Влияние лигнокислот (10 мг/л) на энергию прорастания, всхожесть семян редиса и длину ростка при выращивании в почве в горшках

Состав поливочного раствора	Энергия прорастания, %	Всхожесть семян, %	Длина ростка, мм, 14 суток роста
Контроль, вода	50	80	21±4
Контроль, 10 мг/л KHCO_3	50	60	20±3
10 мг/л ЛК+ 10 мг/л KHCO_3	70	100	29±4
Прирост длины ростка по сравнению с водой, %			38

Выращивание редиса в открытом грунте. Вследствие неравномерного освещения опытного участка посадочный материал для каждого поливочного раствора был разделен на шесть равных участков со снижением степени освещенности на каждой концентрации поливочного раствора от 1 до 6. Сравнение результатов контрольных и основных опытов проводили по участкам с одинаковой степенью освещенности. Это позволило оценить влияние освещенности на ростостимулирующие свойства ЛК.

Вследствие большого разброса единичных измерений длины ростков даже на малых участках с близкой освещенностью оценить влияние ЛК на характеристики всхожести редиса и в процессе его роста не удалось. Однако интегральные показатели роста, масса растений и корнеплодов на 30-е сутки роста определяются более точно и на рисунке 5 представлены зависимости этих важнейших показателей от состава поливочных растворов и освещенности (затененности) участков.

Очевидное влияние освещенности на массу растения и корнеплода прослеживается несомненно и демонстрирует возможность количественного статистического анализа полученных результатов. Первая, качественная, видимая закономерность состоит в том, что ростостимулирующий эффект лигнокислот проявляется отчетливо и теряется при низких уровнях освещенности участка. Наибольший ростостимулирующий эффект наблюдается при малой концентрации ЛК (5 мг/л), а при ее концентрации 10 мг/л масса корнеплода совпадает с показателем в контрольных экспериментах, а в первой зоне освещенности даже меньше. Полив растворами KHCO_3 приводит к незначительному снижению масс растения и корнеплода по сравнению с поливом водой.

В таблице 4 представлены результаты влияния лигнокислот на массу растения редиса в сравнении с контрольными опытами, а в таблице 5 – аналогичные результаты для массы корнеплода. Основной результат, необходимый для оценки ростостимулирующей активности лигнокислот, – это отношение массы растения в целом и корнеплода к массам, полученным в контрольных опытах, при поливе соответствующими растворами KHCO_3 или воды. Эти отношения находятся в интервале значений 1.1–3.0 и имеют тенденцию к росту при снижении освещенности делянок.

Лучшие результаты по ростостимулированию получены на концентрации К-ЛК 5 мг/л: по сравнению с поливом водой масса растения возрастает на 70–180%. Прирост массы корнеплода редиса имеет меньшие, но достоверно положительные значения, вплоть до 140–150% при концентрации К-ЛК 5 мг/л и умеренных уровнях освещенности. Аналогичные уровни ростостимулирования встречаются в литературе, например, на картофеле и луговых травах [5–7], но в большинстве работ по эффектам гуминов они не превышают 10–20% [3, 4, 6, 27].

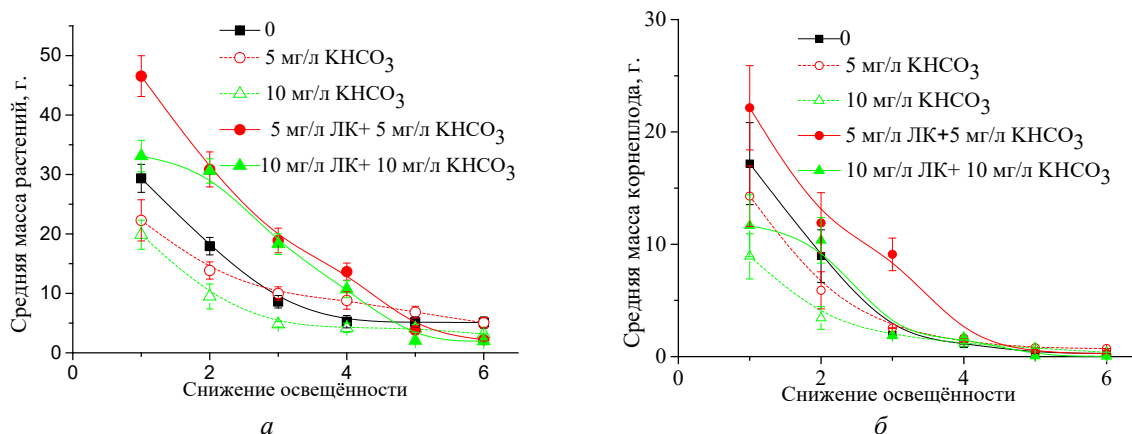


Рис. 5. Влияние состава и концентрации поливочного раствора на среднюю массу растений (а) и среднюю массу корнеплодов (б) на 30-е сутки роста в открытом грунте при разных степенях освещенности

Таблица 4. Влияние калиевой соли лигнокислот (К-ЛК), KHCO_3 и уровня затененности участка (освещенность снижается от первого к шестому участку) на массу растения редиса при выращивании в открытом грунте

Качественный уровень затененности	Средняя масса растения, г					Отношение масс для ЛК и KHCO_3 / Отношение масс для ЛК и воды	
	Контроль, 5 мг/л KHCO_3	Контроль, 10 мг/л KHCO_3	Контроль, вода	5 мг/л К-ЛК	10 мг/л К-ЛК	5 мг/л	10 мг/л
1	22.3	19.9	29.3	46.5	33.1	2.1/1.6	1.7/1.1
2	13.8	9.5	17.9	30.8	30.6	2.2/1.7	3.2/1.7
3	9.9	4.8	8.6	18.9	18.3	1.9/2.2	3.8/2.1
4	8.8	4.2	5.3	13.6	10.7	1.6/2.6	2.5/2.0
Эффективность ростостимулирования, среднее значение отношения масс в опытах с К-ЛК и в контрольных опытах (контроль – KHCO_3 в числителе и контроль – вода в знаменателе)*						2.0±0.4 / 2.0±0.6	2.8±1.0 / 1.7±0.6

*Приведены среднеарифметические ошибки по результатам таблицы.

Таблица 5. Влияние калиевой соли лигнокислот (К-ЛК), KHCO_3 и уровня затененности участка на массу корнеплода при выращивании в открытом грунте

Качественный уровень затененности	Средняя масса корнеплода, г					Отношение масс для ЛК и KHCO_3 / Отношение масс для ЛК и воды	
	Контроль, 5 мг/л KHCO_3	Контроль, 10 мг/л KHCO_3	Контроль, вода	5 мг/л К-ЛК	10 мг/л К-ЛК	5 мг/л	10 мг/л
1	14.3	8.9	17.2	22.2	11.6	1.6/1.3	1.3/0.7
2	5.9	3.4	8.9	11.9	10.4	2.0/1.4	3.0/1.2
3	2.5	1.9	1.9	9.1	1.8	3.6/4.7	1.0/1.0
Эффективность ростостимулирования, среднее значение отношения масс корнеплодов в опытах с К-ЛК и в контрольных (контроль – KHCO_3 в числителе и контроль – вода в знаменателе)*						2.4±0.8 / 2.5±1.5	1.8±0.8 / 1.0±0.5

*Приведены среднеарифметические ошибки по результатам таблицы.

Заключение

Окисление возобновляемого растительного сырья с высоким содержанием лигнина в водно-щелочной среде дает ванилин и другие ценные продукты. Один из побочных продуктов таких процессов – лигнокислоты (ЛК), продукты глубокого окисления лигнинов. Получаемые таким образом ЛК, в отличие от сульфатных и сульфитных лигнинов, не содержат серы и, в отличие от гуминов, выделяемых из углей, не содержат тяжелых полициклических ароматических соединений. Новые методы утилизации лигнокислот, отходов производства ванилина, сократят негативное технологическое давление на окружающую среду.

На примере проращивания семян редиса на фильтровальной бумаге показано, что ЛК в невысоких концентрациях (5–20 мг/л в растворах для проращивания и полива) увеличивают энергию прорастания семян редиса с 60 до 100%, т.е. значительно ускоряют прорастание семян в первые четверо суток, длина корней редиса на шестые сутки в присутствии лигнокислот в три раза превышает аналогичные показатели в растворе соды, и высокие концентрации ЛК не ингибируют рост корней редиса, а средние значения длины гипокотилия, полученные в присутствии ЛК, превышают этот показатель для соды в полтора-два раза.

Установлено, что обнаруженные при проращивании на фильтровальной бумаге ростостимулирующие свойства солей лигнокислот сохраняются при выращивании редиса в открытом грунте. Критериями оценки ростостимулирования в этих опытах служили масса растения и корнеплода. Наибольший ростостимулирующий эффект наблюдается при малой концентрации ЛК (5 мг/л), а при ее концентрации 10 мг/л масса корнеплода совпадает с показателем в контрольных экспериментах (полив водой). Полив растворами KHCO_3 приводит к незначительному снижению масс растения и корнеплода по сравнению с поливом водой. Установлено, что по сравнению с поливом водой масса растений, обрабатываемых лигнокислотами, возрастает на 70–180%. Прирост массы корнеплода редиса имеет меньшие, но достоверно положительные значения вплоть до 140–150% при умеренных уровнях освещенности.

Рассмотренные результаты показывают, что ростостимулирующая активность лигнокислот (прирост показателей роста в 1.5–3 раза), полученных в качестве отходов окисления растительного сырья в ванилин, аналогичны лучшим результатам, представленным в литературе [3–6]. Таким образом, полученные

результаты не претендуют на преимущества изученных лигнокислот по ростостимулирующей активности перед известными аналогами, но открывают реальную возможность решения важной проблемы утилизации сточных вод процессов получения ванилина из растительного сырья.

Благодарности

Авторы признательны младшему научному сотруднику В.С. Боровковой и кандидату хим. наук Ю.Н. Маляру за проведение анализов лигнокислот методом ГПХ.

Финансирование

Данная работа финансировалась грантом РНФ № 20-63-47109 в 2023 году и за счет средств бюджета Института химии и химической технологии СО РАН в рамках государственного задания FWES-2021-0017 в 2024 г с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Berbara R.L.L., Garcia A.C. Humic substances and plant defense metabolism // Physiological mechanisms and adaptation strategies in plants under changing environment. New York, 2014. Pp. 297–319. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8591-9_11.
2. Кривошеев С.И., Шумаков В.А. Использование ростостимулирующих биопрепаратов для предпосевной обработки семян в первичном семеноводстве озимой пшеницы // Международный сельскохозяйственный журнал. 2022. №6. С. 665–668. https://doi.org/10.55186/25876740_2022_65_6_6654.
3. Комарова Г.Н., Сорокина А.В. Влияние регулятора роста и развития растений гуминовой природы гумостим на овёс // Достижения науки и техники АПК. 2012. №5. С. 27–29.
4. Назранов Х.М., Назранов Б.Х. Влияние использования лигногумата на урожайность и качественные параметры томата в овощном севообороте // Известия Кабардино-Балкарского государственного аграрного университета им. В.М. Кокова. 2022. №3(37). С. 18–25. <https://doi.org/10.55196/2411-3492-2022-3-37-18-25>.
5. Полиенко Е.А. Влияние гуминовых удобрений на урожайность картофеля // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2011. №9. С. 48–49.
6. Неверова О.А., Мосиячина Н.Н., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Оценка влияния гуминовых препаратов на рост и урожайность гороха на чернозёмах Кузбасса // Современные проблемы науки и образования. 2015. №6.
7. Дудкин Д.В., Федяева И.М., Пименова А.А. Мелиоративная роль жидких гуминовых удобрений на суходольных лугопастбищных угодьях средней тайги Западной Сибири // Инновации и продовольственная безопасность. 2020. №1(27). С. 55–65. <https://doi.org/10.31677/2311-0651-2020-27-1-55-65>.
8. Stevenson F.J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. New York, 1994. 512 p.
9. Calvo P., Nelson L., Kloepper J.W. Agricultural uses of plant biostimulants // Plant Soil. 2014. Vol. 383. Pp. 3–41. <https://doi.org/10.1007/s11104-014-2131-8>.
10. Наумова Т.В. Торф в биотехнологии. Минск, 1987. 158 с.
11. Горовая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества. Киев, 1995. 304 с.
12. Пищик В.Н., Бойцова Л.В., Воробьев Н.И. Влияние гуминовых веществ на растения и ризосферные микроорганизмы в растительно-микробных системах // Агрохимия. 2019. №3. С. 85–95. <https://doi.org/10.1134/S0002188119030116>.
13. Nardi S., Pizzeghello D., Muscolo A., Vianello A. Physiological effects of humic substances on higher plants // Soil Biology and Biochemistry. 2002. Vol. 34. Pp. 1527–1536.
14. Безуглова О.С., Полиенко Е.А., Горовцов А.В. Гуминовые препараты как стимуляторы роста растений и микроорганизмов // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2016. №4(60). С. 11–14.
15. Da Silva M.S.R.A., dos Santos B.M.S., da Silva C.S.R.A., da Silva C.S.R.A., Antunes L.F.S., dos Santos R.M., Santos C.H.B., Rigobelo E.C. Humic substances in combination with plant growth-promoting bacteria as an alternative for sustainable agriculture // Frontiers in Microbiology. 2021. Vol. 12. 719653. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.719653>.
16. Дудкин Д.В. Основы теории и технологии механохимической переработки древесных отходов и торфа в препараты гуминовой природы: автореф. дис. ... докт. техн. наук. Красноярск, 2021. 40 с.
17. Ефанов М.В., Галочкин А.И., Черненко П.П. Получение оксигуматов натрия из торфа // Химия твердого топлива. 2008. №2. С. 24–28.
18. Ефанов М.В., Черненко П.П. Получение азотсодержащих гуминовых препаратов из торфа // Химия твердого топлива. 2010. №1. С. 67–71.

19. Патент №2442763 (РФ). Способ гумификации растительных материалов / Д.В. Дудкин, Д.А. Евстратова. – 2012.
20. Tarabanko V.E., Tarabanko N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects // International Journal of Molecular Sciences. 2017. Vol. 18. P. 2421. <https://doi.org/10.3390/ijms18112421>.
21. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Kazachenko A.S., Smirnova M.A., Chelbina Yu.V., Kosivtsov Yu., Golubkov V.A. Mass transfer in the processes of native lignin oxidation into vanillin via oxygen // Catalysts. 2023. Vol. 13. P. 1490. <https://doi.org/10.3390/catal13121490>.
22. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М., 1983. 200 с.
23. Kaygorodov K.L., Tarabanko V.E., Smirnova M.A., Chesnokov N.V. Kinetics of ring-opening polymerization of α -angelicalactone initiated by sodium and aluminum alc oxides // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2023. Vol. 16, no. 4. Pp. 498–507.
24. Casimiro F.M., Costa C.A.E., Vega-Aguilar C., Rodrigues A.E. Hardwood and softwood lignins from sulfite liquors: Structural characterization and valorization through depolymerization // International Journal of Biological Macromolecules. 2022. Vol. 215. Pp. 272–279. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.06.067>.
25. Golubkov V.A., Tarabanko V.E., Kaigorodov K.L., Shestakov S.L., Chelbina Y.V., Smirnova M.A., Popov A.A., Skripnikov A.M., Vigul D.O., Borovkova V.S. Chemical processing of agricultural wastes into vanillin, pulp and glucose // Химия растительного сырья. 2023. №4. С. 137–145. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230413782>.
26. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М., 2011. 31 с.
27. Бамбалов Н.Н., Смирнова В.В., Решетник А.С. Сравнительная оценка биологической активности препаратов гуминовых веществ, полученных из торфа низинного и верхового типов // Природопользование. 2010. №17. С. 194–198.

Поступила в редакцию 23 сентября 2024 г.

После переработки 1 ноября 2024 г.

Принята к публикации 1 ноября 2024 г.

Smirnova M.A.¹, Tarabanko V.E.^{1*}, Chelbina Yu.V.¹, Kaigorodov K.L.¹, Oreshina I.D.² GROWTH-PROMOTING ACTIVITY OF LIGNOACIDS, A BY-PRODUCT OF PLANT RAW MATERIAL OXIDATION INTO VANILLIN AND CELLULOSE

¹ Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS", Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036, Russia, veta@icct.ru

² Siberian Federal University, Svobodny ave., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia

The growth-promoting activity of lignoacids (LA), by-products of the catalytic oxidation of flax shives into vanillin and cellulose, was studied. The growth-promoting activity of LA was estimated on radish seeds *Raphanus sativus* var *radicula* in laboratory conditions, as well as in soil in pots and open soil. It was shown that on filter paper low concentrations of LA (5–20 mg/l) significantly accelerate the germination of radish seeds, the average plant root and hypocotyl length are 1.5–3 times higher than with control solutions (water and sodium bicarbonate). The growth-promoting activity in pot experiments is preserved. In experiments on open soil the estimation of mass characteristics of plants and root crops was shown that the greatest growth-promoting effect is observed at a LA concentration 5 mg/l. The average values of plant mass increase by 70–180%, and root crop mass – by 140–150%.

Keywords: lignoacids, growth-promoters, radish, *Raphanus sativus* var *radicula*, flax shive, catalytic oxidation, vanillin, cellulose.

For citing: Smirnova M.A., Tarabanko V.E., Chelbina Yu.V., Kaigorodov K.L., Oreshina I.D. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 4, pp. 427–437. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240415852.

* Corresponding author.

References

1. Berbara R.L.L., Garcia A.C. *Physiological mechanisms and adaptation strategies in plants under changing environment*. New York, 2014, pp. 297–319. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8591-9_11.
2. Krivosheyev S.I., Shumakov V.A. *Mezhdunarodnyy sel'skokhozyaystvennyy zhurnal*, 2022, no. 6, pp. 665–668. https://doi.org/10.55186/25876740_2022_65_6_6654. (in Russ.).
3. Komarova G.N., Sorokina A.V. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK*, 2012, no. 5, pp. 27–29. (in Russ.).
4. Nazranov Kh.M., Nazranov B.Kh. *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta im. V.M. Kokova*, 2022, no. 3(37), pp. 18–25. <https://doi.org/10.55196/2411-3492-2022-3-37-18-25>. (in Russ.).
5. Poliyenko Ye.A. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*, 2011, no. 9, pp. 48–49. (in Russ.).
6. Neverova O.A., Mosiyachina N.N., Zherebtsov S.I., Ismagilov Z.R. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*, 2015, no. 6. (in Russ.).
7. Dudkin D.V., Fedyayeva I.M., Pimenova A.A. *Innovatsii i prodovol'stvennaya bezopasnost'*, 2020, no. 1(27), pp. 55–65. <https://doi.org/10.31677/2311-0651-2020-27-1-55-65>. (in Russ.).
8. Stevenson F.J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. New York, 1994, 512 p.
9. Calvo P., Nelson L., Kloepper J.W. *Plant Soil*, 2014, vol. 383, pp. 3–41. <https://doi.org/10.1007/s11104-014-2131-8>.
10. Naumova T.V. *Torf v biotekhnologii*. [Peat in biotechnology]. Minsk, 1987, 158 p. (in Russ.).
11. Gorovaya A.I., Orlov D.S., Shcherbenko O.V. *Guminovyye veshchestva*. [Humic substances]. Kyiv, 1995, 304 p. (in Russ.).
12. Pishchik V.N., Boytsova L.V., Vorob'yev N.I. *Agrokimiya*, 2019, no. 3, pp. 85–95. <https://doi.org/10.1134/S0002188119030116>. (in Russ.).
13. Nardi S., Pizzeghello D., Muscolo A., Vianello A. *Soil Biology and Biochemistry*, 2002, vol. 34, pp. 1527–1536.
14. Bezuglova O.S., Poliyenko Ye.A., Gorovtsov A.V. *Izvestiya Orenburgskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2016, no. 4(60), pp. 11–14. (in Russ.).
15. Da Silva M.S.R.A., dos Santos B.M.S., da Silva C.S.R.A., da Silva C.S.R.A., Antunes L.F.S., dos Santos R.M., Santos C.H.B., Rigobelo E.C. *Frontiers in Microbiology*, 2021, vol. 12, 719653. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.719653>.
16. Dudkin D.V. *Osnovy teorii i tekhnologii mekhanokhimicheskoy pererabotki drevesnykh otkhodov i torfa v preparaty guminovoy prirody: avtoref. dis. ... dokt. tekhn. nauk*. [Fundamentals of the theory and technology of mechanochemical processing of wood waste and peat into humic preparations: author's abstract. diss. ... doctor of technical sciences]. Krasnoyarsk, 2021, 40 p. (in Russ.).
17. Yefanov M.V., Galochkin A.I., Chernenko P.P. *Khimiya tverdogo topliva*, 2008, no. 2, pp. 24–28. (in Russ.).
18. Yefanov M.V., Chernenko P.P. *Khimiya tvordogo topliva*, 2010, no. 1, pp. 67–71. (in Russ.).
19. Patent 2442763 (RU). 2012. (in Russ.).
20. Tarabanko V.E., Tarabanko N. *International Journal of Molecular Sciences*, 2017, vol. 18, p. 2421. <https://doi.org/10.3390/ijms18112421>.
21. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Kazachenko A.S., Smirnova M.A., Chelbina Yu.V., Kosivtsov Yu., Golubkov V.A. *Catalysts*, 2023, vol. 13, p. 1490. <https://doi.org/10.3390/catal13121490>.
22. Chudakov M.I. *Promyshlennoye ispol'zovaniye lignina*. [Industrial use of lignin]. Moscow, 1983, 200 p. (in Russ.).
23. Kaygorodov K.L., Tarabanko V.E., Smirnova M.A., Chesnokov N.V. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2023, vol. 16, no. 4, pp. 498–507.
24. Casimiro F.M., Costa C.A.E., Vega-Aguilar C., Rodrigues A.E. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, vol. 215, pp. 272–279. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.06.067>.
25. Golubkov V.A., Tarabanko V.E., Kaigorodov K.L., Shestakov S.L., Chelbina Y.V., Smirnova M.A., Popov A.A., Skripnikov A.M., Vigul D.O., Borovkova V.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2023, no. 4, pp. 137–145. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230413782>.
26. *GOST 12038-84. Semena sel'skokhozyaystvennykh kul'tur. Metody opredeleniya vskhozhesti*. [GOST 12038-84. Seeds of agricultural crops. Methods for determining germination]. Moscow, 2011, 31 p. (in Russ.).
27. Bambalov N.N., Smirnova V.V., Reshetnik A.S. *Prirodopol'zovaniye*, 2010, no. 17, pp. 194–198. (in Russ.).

Received September 23, 2024

Revised November 1, 2024

Accepted November 1, 2024

Сведения об авторах

Смирнова Марина Александровна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа материалов, mas-chem@mail.ru

Тарабанько Валерий Евгеньевич – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа материалов, veta@icct.ru

Челбина Юлия Вячеславовна – кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа материалов, agafon5@mail.ru

Кайгородов Константин Леонидович – младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа материалов, kulik@icct.ru

Орешина Ирина Дмитриевна – студент, oreshinairina2002@gmail.com

Information about authors

Smirnova Marina Aleksandrovna – candidate of chemical sciences, research fellow of the laboratory of physical and chemical methods of materials analysis, mas-chem@mail.ru

Tarabanko Valery Evgenievich – doctor of chemical sciences, professor, chief research fellow of the laboratory of physical and chemical methods of materials analysis, veta@icct.ru

Chelbina Yulia Vyacheslavovna – candidate of chemical sciences, junior research fellow of the laboratory of physical and chemical methods of materials analysis, agafon5@mail.ru

Kaigorodov Konstantin Leonidovich – junior research fellow of the laboratory of physical and chemical methods of materials analysis, kulik@icct.ru

Oreshina Irina Dmitrievna – student, oreshinairina2002@gmail.com