ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ ЛИГНОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ОЦЕНКА ХАРАКТЕРА ИХ ТРАНСФОРМАЦИИ\*

Ковалев И.В., Ковалева Н.О.

МГУ имени М.В.Ломоносова, факультет почвоведения,*kovalevmsu@mail.ru*

В настоящее время остро стоит проблема утилизации отходов лигносодержащих соединений - гидролизного лигнина (ГЛ). Действительно, из всех видов биомассы важнейшим для промышленной химической переработки является древесина. Мировые запасы ее определяются ориентировочно в 350 млрд. м3. Общее количество перерабатываемой древесины в мировом масштабе составляет около 2 млрд. м3, где на долю химической переработки приходится около 15 % [5]. Гидролизный лигнин представлял собой многотоннажный производственный отход, от которого необходимо было избавиться, и он чаще всего вывозился в отвалы или сжигался. Темпы накопления гидролизного лигнина зачастую вызывают угрозу для окружающей среды, как правило, на прилегающих территориях к целлюлозно-бумажным комбинатам (ЦБК). Например, в результате более чем 40 летней деятельности Байкальский ЦБК накопил и складировал на берегу оз. Байкал более 6,2 млн. тонн отходов производства в 14 объектах размещения отходов (картах-накопителях) [Росгеология, 2017]. Необходимость мероприятий по утилизации шлам-лигнина, накопленного на Солзанском и Бабхинском полигонах, вызвана риском разрушения карт шламонакопителей и опасностью попадания отходов в почвы и оз. Байкал при возникновении природных стихийных бедствий: землетрясения, селевые потоки, ливни. При этом, основная часть отходов представлена: шлам-лигнином; золой от сжигания шлам-лигнина; золой и шлаками от сжигания угля; золой корьевых котлов; кородревесными отходами; отходами ТКО. По данным Росгеология (2017) состав шлам-лигнин ЦБК представляет собой: лигнинные вещества – 50-53 %; активный ил – 15-25 %; глинозем – 5-10 %; полиакриламид – 5 %; целлюлозное волокно – 5 %. На сегодняшний день существует четыре основных направления обезвреживания шлам-лигнина: совместная технология ИРНИТУ и АО «Тульскогое НИГП» по переработке шлам-лигнина; технология ЛИН СО РАН захоронения шлам-лигнина с помощью золы углей; технология бактериологической переработки; технология термолиза. Вместе с тем, как при использовании лигнинразрушающих микроорганизмов, так и при других технологиях обезвреживания шлам-лигнина критерием разложения лигнина (ГЛ) выступают косвенные показатели, например изменения в содержании питательных веществ (увеличение содержания азота, подвижного калия, закрепление фосфора, увеличение содержания золы, снижение содержания органического вещества). В качестве прямых показателей в редких случаях используют такой показатель как общее содержание лигнина, что дает возможность лишь качественной идентификации степени трансформации ГЛ. Таким образом, для решения проблемы загрязнения почв и прилегающих территорий от многотоннажного производственного отхода лигносодержащих соединений, который чаще всего вывозился в отвалы или сжигался, требуется анализ всего имеющегося материала и пересмотр отношений к лигнину. Гидролизный лигнин превратился из отхода производства в ценное сырье для сельского хозяйства (органическое удобрение, биопрепараты). Необходимы критерии оценки участия как самого лигнина, так и лигносодержащих соединений в процессе гумификации, так и продуктов их трансформации в роли физиологически активных регуляторов, и их включение в динамику биопродукционного процесса, что еще недостаточно изучено [1, 5].

 Методы исследования: Поскольку результаты, получаемые общепринятыми методами выделения лигнина (класон-лигнин, «остаточный лигнин»), слишком грубы даже для растительных материалов и чрезвычайно завышены для образцов подстилки и почвы, мы пользовались методикой И. Хеджеса и И. Ертеля [6] в приведенной ниже модификации [1, 2, 3]. Определение лигнина в почвах включало щелочное окисление образца оксидом меди при 170º под давлением в азотной среде; осаждение гуминовых кислот; концентрацию фенольных продуктов под давлением на компактных одноразовых колонках С18. Колонки, после того как через них пропустили образец, высушивались, а лигнин растворялся в этилацетате. Процедура эвапорирования этилацетата на ротаторном испарителе позволила выделить собственно препараты лигнина. Составляющие лигнин фенолы после предварительной дериватизации и превращения их в триметилсилиловые эфиры, на газовом хроматографе с масс-спектрометром Heweled-Packard Palo Alto CA USA они разделялись на пламенно-ионизационном детекторе, оборудованном капиллярной колонкой. Щелочное окисление исследуемых образцов оксидом меди дало 11 фенолов, которые сгруппированы по их химической природе в 4 структурных семейства: ванилиновые или гваяциловые (V), сирингиловые или сиреневые (S), п-кумаровые (С) и феруловые фенолы (F). Сумма продуктов окисления (VSC) отражает общее содержание лигнина в образце. Важно подчеркнуть, что продукты мягкого окисления лигнина – это лишь метелированные лигниновые структуры без каких-либо изменений в кольцевых фрагментах.

На основании большого объема экспериментальных данных, полученных в результате многолетних исследований и их сопоставления с данными отечественных и зарубежных ученых по проблеме биохимии лигнина, разработана и апробирована системная методология изучения биохимического круговорота продуктов окисления лигнина в различных биомах и в основных типах почв (серых лесных, черноземах, красноземах и др.), в том числе и почв сельскохозяйственного использования [1]. Трансформация биополимера впервые изучена практически во всех звеньях цепи, начиная от растительных тканей и опада и заканчивая гумусовыми веществами. Предложена научная гипотеза, объясняющая генезис продуктов окисления лигнина в составе гумуса отдельных типов почв в различных природных зонах и позициях ландшафта с учетом биохимического состава растений. Изучены факторы и установлены причинно-следственные связи состава органического вещества почв (гумуса) и биохимического состава различных частей растений, выявлена особая роль лигниновых фенолов подземных органов растений в процессе гумификации. Показаны закономерности трансформации лигнина в почвах в зависимости от термодинамических условий среды и агро-антропогенного использования. Раскрыты пути и механизмы стабилизации продуктов окисления лигнина на всех уровнях структурной организации почв: в геохимически сопряженных катенах, по профилю почв, в почвенных агрегатах и конкреционных новообразованиях, в гранулометрических фракциях, на уровне молекулярных взаимодействий.

Для характеристики интенсивности разложения и трансформации лигнина в почвах используется отношение кислоты/к альдегидам в единицах ванилина или сиригнила как меры степени окисленности молекулы [1, 2, 3, 4, 6]. Это отношение используется в расчете степени измененности боковых цепочек по отношению к растительным тканям. Ertel J.R., Hedges J.I., [6] убедительно показали, что с увеличением степени разложенности лигнина увеличивается количество ароматических кислот по отношению к ароматическим альдегидам и разработали формулу для расчета степени измененности боковых цепочек биополимера (параметр Т, %): Т = 74 – (100 – К)(1 + (Ас/Аl)v)-1, где (Ас/Аl)v - отношение ванилиновых кислот к ванилиновым альдегидам, К - содержание кетонов в исходных растительных тканях, %.

Высокая цифра выхода продуктов окисления (VSC) лигнина и низкие величины отношения (кислоты/к альдегидам) в подстилках и в гумусовых горизонтах почв гумидных ландшафтов являются закономерным следствием еще слабо измененных растительных остатков, а значит, слабого изменения боковых цепочек ароматических структур лигнина в органическом веществе почв. Установлены разные типы трансформации лигнина в почвах зональных экосистем.Степной тип биотрансформации лигнина характеризуется средними величинами показателя измененности биополимера (Т, %) – около 5-10 % и максимальными величинами показателя окисленности (0,10-0,60) в черноземах и черноземовидных почвах. Лесной тип разложения лигнина отличает величина Т около 10-15 % для серых почв и средние значения отношения ванилиновые кислоты/ванилин. Луговый тип биотрансформации лигниновых структур характеризуется близкими к 0 цифрами показателя трансформации лигнина и минимальными значениями отношений кислот к альдегидам в высокогорных луговых экосистемах. Тропический тип отличается наивысшими цифрами изменнености боковых цепок биополимера по отношению к исходным растительным тканям – до 50 % в красноземах. В агроэкосистемах разных природных зон показатели трансформации молекул лигнина близки к цифрам степного типа. Можно говорить о болотном и о прогрессирующем во времени конденсировании лигниновых структур при погребении или выделять керогенный тип трансформации лигнина. Хорошая сохранность лигниновых фенолов при погребении объясняется тем, что они прошли длительную стадию биохимических превращений в результате карбоксилирования и фрагментарных реакций конденсации, в которые вступают его фенилпропановые звенья после погребения, и становятся ограниченно способными только к некоторым реакциям, особенно в условиях пониженной биологической активности. Таким образом, с помощью метода тонкой биохимии можно количественно давать оценку степени трансформации лигнина и отходов лигносодержащих соединений при использовании известных технологий их утилизации в разных биоклиматических условиях и погребенного состояния.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Ковалев И.В. Биохимия лигнина в почвах // автореф. дис. докт. с.-х.н., М. 2016, 50 с.

2. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Биохимия лигнина в почвах периодического переувлажнения (на примере агросерых почв ополий Русской равнины) // Почвоведение, 2008, № 10. С. 1205-1216.

3. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Пул лигниновых фенолов в почвах лесных экосистем // Лесоведение, 2016. № 2. С. 40-50.

4. Ковалева Н.О., Ковалев И.В. Биотрансформация лигнина в дневных и погребенных почвах разных экосистем // Почвоведение, 2009. № 11. С. 84-96.

5. Комаров А.А. Роль гидролизного лигнина в плодородии почв и питании растений: дис. ... д-ра с.-х. наук: Санкт-Петербург, 2004. 383 c.

6. Ertel J.R., Hedges J.I. The lignin component of humic substances: Distributuion among the soil and sedimentary humic, fulvic and base-insoluble fractions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48.

**\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**

\*Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ № 17-14-01120 «Почвенные биомаркеры в диагностике глобальных изменений климата и предотвращении региональных экологических кризисов».