DOI 10.58351/2949-2041.2026.39.10.012

Темирова Диёрахон Хайрулла кизи, магистрант
Ташкентский международный университет Кимё
Temirova Diyorakhon, Master's student
Kimyo International University in Tashkent

Абдуазимов Ботир Баходирович,
PhD по техническим наукам
Институт химии растительных веществ
Abduazimov Botir, PhD in Technical Sciences
Institute of Chemistry of Plant Substances

Халилов Равшанжон Муратджанович
доктор технических наук, профессор
Институт химии растительных веществ;
Ташкентский международный университет Кимё
Khalilov Ravshanjon
Doctor of Technical Sciences, Professor
Institute of Chemistry of Plant Substances;
Kimyo International University in Tashkent

Сиддикова Азиза Абдугаффаровна,
PhD по химическим наукам
Институт химии растительных веществ
Siddikova Aziza, PhD in Chemical Sciences
Institute of Chemistry of Plant Substances

Маматханов Ахматхон Умарханович
доктор технических наук, профессор
Институт химии растительных веществ
Mamatkhanov Akhmatkhon
Doctor of Technical Sciences, Professor
Institute of Chemistry of Plant Substances

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОЛИГНИНА И РОСТОСТИМУЛИРУЮЩЕГО ПРЕПАРАТА ИЗ ШРОТА КОРНЕЙ СОЛОДКИ (GLYCYRRHIZA GLABRA L.)

DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGY FOR PRODUCING NITROLIGNIN AND A PLANT GROWTH STIMULANT FROM LICORICE ROOT EXTRACTION RESIDUE (GLYCYRRHIZA GLABRA L.)

Аннотация. Исследована возможность использования шрота корней солодки, образующегося после получения густых и сухих экстрактов глицирризиновой кислоты, в качестве вторичного лигноцеллюлозного сырья для получения ростостимулятора растений. Определены основные физико-химические характеристики шрота, включая влажность, зольность, содержание целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина Классона и экстрактивных веществ. Установлено, что содержание лигнина Классона составляет 29,84±0,61% от абсолютно сухой массы сырья. Изучено влияние гидромодуля, продолжительности и температуры кислотной обработки, концентрации меланжа, а также концентрации раствора гидроксида натрия на выход твёрдого остатка и его компонентный состав. Определены рациональные условия последовательной кислотной и щелочной обработки: гидромодуль 1:9, температура кислотной стадии 95 °C, продолжительность 4 ч, концентрация меланжа 2,5% и концентрация гидроксида натрия 2,0%. На основе полученного водорастворимого

нитролигнина разработана технологическая схема получения жидкого агропрепарата с использованием нитрона. Полученный препарат характеризуется тёмно-коричневым цветом, массовой долей азота не менее 6,2%, pH 1%-ного водного раствора 8,0–9,0 и содержанием сухого остатка не менее 10%. Предложенный подход расширяет возможности комплексной переработки отходов фармацевтического производства и получения продуктов агрохимического назначения.

Abstract. The feasibility of using liquorice root residue, generated during the production of concentrated and dry glycyrrhizic acid extracts, as a secondary lignocellulosic raw material for the production of a plant growth stimulant was investigated. The main physicochemical characteristics of the residue were determined, including moisture content, ash content, cellulose, hemicellulose, Klason lignin, and extractive substances. The Klason lignin content was found to be 29.84 ± 0.61% of the absolutely dry raw material. The effects of the hydromodule, acid treatment duration and temperature, melange concentration, and sodium hydroxide concentration on the yield and component composition of the solid residue were studied. Rational conditions for sequential acid and alkaline treatment were established: a solid-to-liquid ratio of 1:9, an acid treatment temperature of 95 °C, a treatment duration of 4 h, a melange concentration of 2.5%, and a sodium hydroxide concentration of 2.0%. Based on the water-soluble nitrolignin obtained, a technological scheme was developed for producing a liquid agrochemical preparation using nitron. The resulting preparation is characterized by a dark brown colour, a nitrogen mass fraction of at least 6.2%, a pH of 8.0–9.0 in a 1% aqueous solution, and a dry residue content of at least 10%. The proposed approach expands the possibilities for the integrated processing of pharmaceutical production waste and the development of products for agricultural applications.

Ключевые слова: Glycyrrhiza glabra L., корни солодки, шрот, лигнин, нитролигнин, кислотно-щелочная обработка, технология, ростостимулятор растений.

Keywords: Glycyrrhiza glabra L., liquorice roots, extraction residue, lignin, nitrolignin, acid–alkali treatment, technology, plant growth stimulant.

Введение

Среди актуальных задач современной агрохимии и биотехнологии особое место занимает рациональное использование лигноцеллюлозных отходов и разработка на их основе экологически безопасных регуляторов роста растений. Ежегодно в мире образуются десятки миллиардов тонн таких отходов в результате деятельности сельскохозяйственной, лесной, целлюлозно-бумажной, фармацевтической и пищевой промышленности [1, 2]. Лигноцеллюлозная биомасса, состоящая преимущественно из целлюлозы (30–50 %), гемицеллюлозы (15–35 %) и лигнина (10–33 %), представляет собой наиболее распространённый возобновляемый ресурс, составляющий 80–95 % сухой массы большинства высших растений [3, 4].

Лигнин – второй по распространённости биополимер после полисахаридов – обладает уникальной трёхмерной аморфной полифенольной структурой, построенной из фенилпропановых единиц (гваяцильных, сирингильных и *n*-гидроксифенильных) [5, 6]. Благодаря наличию гидроксильных, метоксильных, карбонильных и карбоксильных групп он проявляет высокую реакционную способность и может подвергаться окислительной, щелочной и окислительно-аммониачной модификации [7, 8]. Эти свойства позволяют превращать технические лигнины (сульфатный, гидролизный, натронный, лигносульфонаты) и лигнины растительных отходов в ценные агрохимические продукты: удобрения с контролируемым высвобождением азота и фосфора, хелатные микроудобрения, носители пестицидов, гидрогели и, что особенно важно, гуминоподобные вещества и ростостимуляторы [9–13].

Окислительный аммонолиз, аэробное окисление и нитрование лигнина приводят к образованию водорастворимых азотсодержащих производных, структурно близких гуминовым веществам. Такие продукты стимулируют корнеобразование, повышают устойчивость растений к абиотическим стрессам и увеличивают урожайность на 10–80 % при одновременном снижении химической нагрузки на почву [12–14].

Как ранее нами сообщалось, основную часть продуктов пиролиза шрота корней солодки (*Glycyrrhiza glabra* L.) составляют производные углеводов (88,01 %), тогда как доля производных гваяцила и сирингила составляет 6,85 %, а фенильных и бензильных соединений – 2,18 %. В составе летучих продуктов пиролиза углеводной природы преобладали альдегиды и кетоны (29,89 %), ангидросахара (26,75 %), кислоты и сложные эфиры (15,59 %), а также фураны (14,70 %) [15].

Вышеприведённые данные свидетельствуют о перспективности дальнейшей переработки лигнинов шрота корней солодки в направлении получения ростостимуляторов растений. Высокое содержание ароматических структур G- и S-типа в сочетании с относительно низким содержанием азотсодержащих примесей создаёт благоприятные условия для направленной окислительной и нитрующей модификации с целью синтеза водорастворимых биологически активных препаратов.

Таким образом, создание ростостимуляторов на основе лигнинов отходов фармацевтической и сельскохозяйственной переработки является актуальной научно-практической задачей, направленной на реализацию принципов циркулярной экономики, повышение урожайности и снижение экологической нагрузки на агроэкосистемы.

Материалы и методы исследования

Отходы п/ч солодки голой, также полученые в «Научно-технологическом центре по требованиям GMP» Института химии растительных веществ, выбрасываются в качестве отхода производства густых и сухих экстрактов глицирризиновой кислоты после трехкратной экстракции горячей водой [16].

Влажность определяли высушиванием образцов при температуре 103±2 °С до постоянной массы. Зольность устанавливали прокаливанием навески в муфельной печи при температуре 575±25 °С. Содержание лигнина определяли методом Класона с использованием 72%-ной серной кислоты. Экстрактивные вещества определяли экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета в течение 6–8 ч. Содержание целлюлозы и гемицеллюлозы определяли соответствующими методами анализа растительной биомассы [17-19]. Результаты выражали в процентах от абсолютно сухой массы образца, за исключением влажности.

Образцы для анализа были взяты по требованиям ГОСТ 24027.0-80 (Сырье лекарственное растительное. Правила приемки и методы отбора проб).

Приготовление меланжа (нитрирующая смесь азотной и серной кислот) осуществляли в соответствии с ГОСТ 1500-78 «Меланж кислотный» по требованиям которого массовая доля азотной кислоты в меланже должна быть не менее 90%, а серной кислоты – не менее 7,5% [20].

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследования проводили оценку общей характеристики шрота корней солодки с использованием классических методов анализа растительной биомассы [17-19]. Определяли влажность, зольность, содержание целлюлозы, гемицеллюлозы, кислотонерастворимого лигнина по методу Класона и экстрактивных веществ. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Общая характеристика шрота корней солодки

Изучаемые параметры	Полученные данные
Влажность, %	7,45±0,35
Зольность, % от абсолютно сухой массы	5,52±0,38
Целлюлоза, % от абсолютно сухой массы	38,36±0,59
Гемицеллюлоза, % от абсолютно сухой массы	18,35±0,32
Лигнин Класона, % от абсолютно сухой массы	29,84±0,61
Экстрактивные вещества, % от абсолютно сухой массы	7,92±0,08

Согласно полученным данным, влажность шрота корней солодки составила 7,45±0,35%, а зольность – 5,52±0,38% от абсолютно сухой массы. Основными структурными компонентами являлись целлюлоза (38,36±0,59%) и гемицеллюлоза (18,35±0,32%), суммарное содержание которых достигало 56,71%.

Содержание кислотонерастворимого лигнина по методу Класона составило 29,84±0,61%, что указывает на значительную долю лигнинсодержащих структур в растительной биомассе. Массовая доля экстрактивных веществ составила 7,92±0,08%, что может свидетельствовать о сохранении в шроте остаточных растворимых компонентов после предварительной экстракции.

Таким образом, высокое содержание структурных полисахаридов и лигнина позволяет рассматривать шрот корней солодки как перспективное вторичное сырьё для дальнейшей химической переработки, в частности для получения лигнинсодержащих продуктов.

Исследование продолжали с целью определения оптимальных условий получения водорастворимого нитролигнина (ВРНЛ) из шрота корней солодки методом последовательной кислотной и щелочной обработки.

Технологии получения нитролигнина (НЛ) мокрым и сухим методами имеют свои преимущества и недостатки. Сухой метод нитрования гидролизного лигнина характеризуется высокой эффективностью и позволяет получать продукты с высокой степенью окисления. Однако его применение сопровождается выделением в атмосферу вредных газов, в том числе оксидов азота и синильной кислоты. Кроме того, высушенный нитролигнин при контакте с воздухом представляет пожарную опасность. При мокром методе обработку лигнина проводят в водной среде, где наряду с нитрованием протекают реакции окисления ароматической структуры. Это способствует образованию производных лигнина с повышенным содержанием карбоксильных групп, которые играют важную роль в обеспечении водорастворимости конечного продукта.

Для разделения лигниновых и углеводных компонентов лигноцеллюлозного сырья применяют кислотный и щелочной гидролиз. Перспективным подходом является последовательная обработка разбавленными кислотными и щелочными растворами, обеспечивающая разрушение связей в лигноуглеводном комплексе и облегчение выделения лигниновых компонентов. Использование азотной кислоты и гидроксида натрия имеет практическое значение благодаря доступности реагентов и возможности проведения процесса без применения высоких концентраций реагентов, температур и давлений.

При воздействии азотной кислоты на лигнин протекают реакции нитрования и окисления ароматических структур, сопровождающиеся изменением функционального состава макромолекулы. В частности, возможно увеличение содержания карбонильных, карбоксильных и нитрогрупп при одновременном изменении содержания метоксильных и фенольных гидроксильных групп [21]. Такие структурные преобразования могут способствовать повышению гидрофильности лигнина и облегчать его последующее извлечение щелочными растворами.

При кислотной обработке растительного сырья азотной кислотой происходит разрушение части межмолекулярных связей между гемицеллюлозами, целлюлозой и лигнином. Гемицеллюлозы частично гидролизуются с образованием низкомолекулярных соединений, переходящих в жидкую фазу. Их удаление способствует разрыхлению структуры растительной ткани и улучшению проникновения реагентов в сырьё. Одновременно лигнин подвергается реакциям нитрования, окисления и частичной деполимеризации, в результате которых изменяется его функциональный состав. Образование кислородсодержащих функциональных групп может повышать гидрофильность лигниновых структур и способствовать их дальнейшему извлечению при щелочной обработке раствором гидроксида натрия.

На первом этапе исследований подбирали оптимальное соотношение твёрдой и жидкой фаз (гидромодуль), определяющее условия перемешивания реакционной массы, проникновение раствора в растительное сырьё и эффективность гидролитических процессов.

Кислотную обработку шрота корней солодки проводили с использованием 1%-ного водного раствора меланжа при температуре 80 °С в течение 3 ч. Влияние гидромодуля на выход твёрдого остатка и его компонентный состав представлено в табл. 2.

Таблица 2

Влияние гидромодуля на процесс кислотного гидролиза шрота корней солодки

Гидромодуль, т:ж	Остаток после кислотной обработки, % к массе сырья	Зола, %	Целлюлоза, %	Гемицеллюлоза, %	Лигнин, %	Экстрактивные и другие вещества, %
1:5	93,93	5,47	40,23	18,54	31,13	4,64
1:7	92,19	5,29	40,90	18,51	31,28	4,02
1:8	89,66	5,28	41,85	17,87	31,68	3,32
1:9	87,07	5,32	42,88	16,20	32,46	3,15
1:10	85,50	5,04	43,23	16,16	32,52	3,05

Как видно из табл. 2, при гидромодулях 1:5 и 1:7 образовывалась густая реакционная масса, что затрудняло её перемешивание и проникновение раствора в сырьё. Это могло ограничивать контакт реагента с компонентами растительной ткани и снижать эффективность их гидролитического преобразования. При увеличении гидромодуля до 1:8–1:10 выход твёрдого остатка последовательно снижался с 89,66 до 85,50%, что указывает на более интенсивный переход части компонентов сырья в жидкую фазу.

При этом содержание гемицеллюлозы в твёрдом остатке уменьшалось с 18,54 до 16,16%, а экстрактивных и других веществ – с 4,64 до 3,05%. Относительное содержание целлюлозы увеличивалось с 40,23 до 43,23%, а лигнина – с 31,13 до 32,52%. Эти изменения свидетельствуют об изменении компонентного состава остатка в ходе кислотной обработки; увеличение относительной доли целлюлозы и лигнина не обязательно означает увеличение их абсолютного количества.

Таким образом, с учётом выхода твёрдого остатка и технологических особенностей процесса для дальнейших исследований был выбран гидромодуль 1:9. При данном соотношении обеспечивалась достаточная подвижность реакционной массы и создавались более благоприятные условия для контакта сырья с раствором. Выбранный режим использовали в последующих экспериментах по кислотной обработке шрота корней солодки с последующей щелочной обработкой для получения водорастворимого нитролигнина.

На втором этапе исследований изучали влияние продолжительности кислотного гидролиза на изменение компонентного состава шрота корней солодки. Процесс проводили при гидромодуле 1:9 с использованием 1%-ного водного раствора меланжа при температуре 80 °С. Продолжительность обработки варьировали от 30 до 360 мин (табл. 3).

Таблица 3

Влияние продолжительности кислотного гидролиза
на компонентный состав шрота корней солодки

Время, мин	Остаток после кислотной обработки, % к массе сырья	Зола, %	Целлюлоза, %	Гемицеллюлоза, %	Лигнин, %	Экстрактивные и другие вещества, %
30	98,90	5,53	38,63	18,37	29,87	7,61
60	97,18	5,23	39,24	18,32	30,25	6,97
120	94,92	5,22	40,09	18,19	30,66	5,84
180	87,07	5,32	42,88	16,20	32,46	3,15
240	84,91	5,19	43,75	15,78	33,25	2,03
360	84,14	5,13	44,02	15,38	33,52	1,95

Как видно из табл. 3, увеличение продолжительности кислотного гидролиза сопровождается снижением выхода твёрдого остатка и изменением его компонентного состава. Наиболее выраженные изменения наблюдаются при увеличении времени обработки от 120 до 240 мин: выход остатка снижается с 94,92 до 84,91%, содержание гемицеллюлозы – с 18,19 до 15,78%, а экстрактивных и других веществ – с 5,84 до 2,03%. Это свидетельствует о переходе части компонентов сырья в жидкую фазу в процессе гидролиза.

Одновременно повышается относительное содержание целлюлозы и лигнина в твёрдом остатке. При продолжительности обработки 240 мин их содержание составляет 43,75 и 33,25% соответственно. Увеличение времени гидролиза до 360 мин приводит к сравнительно небольшим изменениям: выход остатка снижается до 84,14%, а содержание гемицеллюлозы – до 15,38%. Таким образом, после 4 ч обработки интенсивность изменения компонентного состава заметно уменьшается.

На основании полученных результатов для дальнейших экспериментов была выбрана продолжительность кислотного гидролиза 4 ч. При этом учитывали не только степень удаления гемицеллюлоз и экстрактивных веществ, но и необходимость последующего извлечения лигниновых компонентов щелочным раствором.

Далее изучали влияние температуры на процесс кислотного гидролиза шрота корней солодки. Обработку проводили при гидромодуле 1:9 с использованием 1%-ного водного раствора меланжа в течение 4 ч при температурах от 70 до 100 °С. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Влияние температуры на компонентный состав
шрота корней солодки после кислотного гидролиза

Температура, °С	Остаток после кислотной обработки, % к массе сырья	Зола, %	Целлюлоза, %	Гемицеллюлоза, %	Лигнин, %	Экстрактивные и другие вещества, %
70	94,00	5,12	40,89	18,18	31,39	4,43
80	87,07	5,19	43,75	15,78	33,25	2,03
90	85,36	5,25	44,25	15,40	33,46	1,65
95	83,70	5,29	44,44	14,60	34,18	1,49
100	83,61	5,28	44,33	14,64	34,27	1,49

Из данных табл. 4 следует, что при повышении температуры от 70 до 100 °С выход твёрдого остатка уменьшается с 94,00 до 83,61%. При этом содержание гемицеллюлозы снижается с 18,18 до 14,64%, а экстрактивных и других веществ – с 4,43 до 1,49%. Вероятно, это связано с усилением гидролитического расщепления гемицеллюлоз и переходом образующихся низкомолекулярных соединений в жидкую фазу.

При повышении температуры до 95 °С относительное содержание целлюлозы достигает 44,44%, а лигнина – 34,18%. При 100 °С содержание лигнина составляет 34,27%, однако выход твёрдого остатка практически не отличается от результата, полученного при 95 °С. Следовательно, дальнейшее повышение температуры не обеспечивает существенного изменения показателей кислотной обработки.

Несмотря на более глубокое удаление гемицеллюлоз при высоких температурах, окончательный выбор режима проводили с учётом результатов последующей щелочной обработки, направленной на извлечение водорастворимого нитролигнина (ВРНЛ). При обработке образца, полученного при 100 °С, 3%-ным раствором гидроксида натрия образовывалась относительно тёмная волокнистая масса, содержащая в среднем 11% лигнина. Это указывало на недостаточную эффективность перехода лигниновых компонентов в раствор.

Одной из возможных причин такого явления является образование продуктов превращения пентоз при высокотемпературной обработке. В условиях нагревания пентозы могут дегидратироваться с образованием фурфурола [22]. Последний способен вступать в реакции поликонденсации, а также подвергаться окислению и взаимодействию с компонентами реакционной среды [21]. Поэтому потемнение продуктов, полученных при 100 °С, предположительно может быть связано с образованием конденсированных соединений с участием производных фурфурола и лигнина. Подобные структурные изменения могут затруднять последующее растворение лигниновых компонентов в щелочной среде.

При кислотной обработке при температуре 100 °С и выше также возможно протекание реакций сшивания макромолекул лигнина, препятствующих его растворению [23].

Для дополнительной оценки влияния температуры образцы шрота корней солодки, предварительно обработанные при 90, 95 и 100 °С, подвергали щелочной обработке 3%-ным раствором гидроксида натрия. Щелочную обработку проводили при гидромодуле 1:9 в течение 180 мин (табл. 5).

Таблица 5

Влияние температуры кислотного гидролиза шрота корней солодки на состав остатка после щелочной обработки

Температура кислотного гидролиза, °С	Остаток после щелочной обработки, % к массе сырья	Зола, %	Целлюлоза, %	Гемицеллюлоза, %	Лигнин, %	Экстрактивные и другие вещества, %
90	54,39	6,86	63,81	18,51	10,38	0,44
95	51,41	7,18	67,32	16,06	9,02	0,43
100	52,31	7,20	65,92	15,21	11,24	0,43

Результаты табл. 5 показывают, что после щелочной обработки наименьшее содержание лигнина в твёрдом остатке наблюдается в образце, предварительно подвергнутом кислотному гидролизу при 95 °С. Доля лигнина составляет 9,02%, тогда как при 90 и 100 °С она достигает 10,38 и 11,24% соответственно. Одновременно выход остатка при 95 °С снижается до 51,41%, что меньше значений, полученных при двух других температурах.

Эти результаты свидетельствуют о более эффективном удалении лигниновых компонентов при последовательной кислотной и щелочной обработке образца, предварительно гидролизованного при 95 °С. В отличие от режима 100 °С, данный температурный режим не сопровождался повышением остаточного содержания лигнина после щелочной обработки. Поэтому для дальнейших исследований в качестве оптимальной температуры кислотного гидролиза шрота корней солодки была выбрана температура 95 °С при гидромодуле 1:9, концентрации меланжа 1% и продолжительности процесса 4 ч.

Следующим этапом исследований являлся подбор оптимальной концентрации меланжа для кислотного гидролиза шрота корней солодки. При этом оценивали влияние концентрации реагента на степень гидролиза гемицеллюлоз, выход твёрдого остатка и эффективность последующего извлечения лигниновых компонентов щелочным раствором.

С учётом результатов исследования влияния температуры на кислотный гидролиз шрота корней солодки были проведены дополнительные эксперименты при 95 °С. Образцы, предварительно обработанные при температурах 90, 95 и 100 °С, подвергали последующей щелочной обработке 3%-ным раствором гидроксида натрия для оценки степени делигнификации. Щелочную обработку проводили при гидромодуле 1:9 в течение 180 мин. Полученные результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6

Влияние температуры кислотного гидролиза шрота корней солодки на состав остатка после щелочной обработки

Температура кислотного гидролиза, °С	Остаток после щелочной обработки, % к массе сырья	Зола, %	Целлюлоза, %	Гемицеллюлоза, %	Лигнин, %	Экстрактивные и другие вещества, %
90	54,39	6,86	63,81	18,51	10,38	0,44
95	51,41	7,18	67,32	16,06	9,02	0,43
100	52,31	7,20	65,92	15,21	11,24	0,43

Как видно из табл. 6, наименьшее содержание лигнина в твёрдом остатке после последовательной кислотной и щелочной обработки наблюдается при предварительном гидролизе при 95 °С. Остаточное содержание лигнина в этом случае составляет 9,02%, тогда как при 90 и 100 °С оно достигает 10,38 и 11,24% соответственно. Кроме того, выход твёрдого остатка при 95 °С составляет 51,41%, что ниже значений, полученных при двух других температурах. Эти результаты подтверждают целесообразность выбора температуры 95 °С для кислотного гидролиза шрота корней солодки с последующей щелочной обработкой.

Следующим этапом являлся подбор оптимальной концентрации меланжа для кислотного гидролиза. Эксперименты проводили при температуре 95 °С, гидромодуле 1:9 и продолжительности обработки 180 мин. Изучали растворы меланжа с концентрацией от 0,5 до 4%, оценивая изменение выхода твёрдого остатка и его компонентного состава (табл.7).

Таблица 7

Влияние концентрации меланжа на компонентный состав шрота корней солодки после кислотного гидролиза

Концентрация меланжа, %	Остаток после кислотной обработки, % к массе сырья	Зола, %	Целлюлоза, %	Гемицеллюлоза, %	Лигнин, %	Экстрактивные и другие вещества, %
0,5	90,32	5,81	41,62	17,67	32,71	2,19
1,0	82,94	5,29	44,44	14,60	34,18	1,49
1,5	77,28	5,71	47,65	8,88	35,91	1,84
2,0	71,65	5,66	50,86	3,84	37,98	1,66
2,5	68,87	5,37	51,25	2,90	39,39	1,09
3,0	67,79	5,29	51,50	2,87	39,18	1,16
4,0	66,43	5,48	52,37	2,84	38,18	1,12

Результаты, приведённые в табл. 7, показывают, что увеличение концентрации меланжа от 0,5 до 2,5% сопровождается снижением выхода твёрдого остатка с 90,32 до 68,87%. Одновременно содержание гемицеллюлозы уменьшается с 17,67 до 2,90%, что свидетельствует об усилении гидролитического разрушения углеводных компонентов и их перехода в жидкую фазу. Относительное содержание целлюлозы и лигнина при этом повышается, достигая при концентрации меланжа 2,5% значений 51,25 и 39,39% соответственно.

При дальнейшем увеличении концентрации меланжа до 3–4% изменения становятся менее выраженными. Содержание гемицеллюлозы практически стабилизируется на уровне 2,84–2,87%, а выход твёрдого остатка продолжает снижаться незначительно. При

концентрации 4% относительное содержание лигнина уменьшается до 38,18%. Следовательно, повышение концентрации реагента выше 2,5% не обеспечивает существенного улучшения удаления гемицеллюлоз. С учётом степени гидролиза углеводных компонентов и расхода реагента для дальнейших исследований была выбрана концентрация меланжа 2,5%.

После определения условий кислотного гидролиза изучали влияние концентрации раствора гидроксида натрия на извлечение лигниновых компонентов из обработанного шрота. Щелочная обработка способствует разрушению части связей в лигноуглеводном комплексе и переходу модифицированных лигниновых компонентов в раствор. Эффективность процесса оценивали по выходу твёрдого остатка и содержанию в нём основных компонентов (табл. 8).

Таблица 8

Влияние концентрации раствора гидроксида натрия
на состав остатка после щелочной обработки шрота корней солодки

Концентрация NaOH, %	Остаток после щелочной обработки, % к массе сырья	Зола, %	Целлюлоза, %	Гемицеллюлоза, %	Лигнин, %	Экстрактивные и другие вещества, %
0,5	58,05	5,80	59,27	2,58	32,19	0,15
1,0	50,46	6,52	67,77	2,19	23,28	0,24
1,5	44,26	7,41	76,94	2,19	13,24	0,22
2,0	39,96	7,96	84,78	2,30	4,75	0,21
2,5	39,85	7,94	84,76	2,24	4,83	0,23
3,0	39,56	7,96	84,67	2,17	4,94	0,27
4,0	39,17	7,99	84,50	2,25	4,95	0,31

Как следует из табл. 8, повышение концентрации гидроксида натрия от 0,5 до 2,0% сопровождается снижением выхода твёрдого остатка с 58,05 до 39,96% и уменьшением содержания лигнина в нём с 32,19 до 4,75%. Одновременно относительное содержание целлюлозы возрастает с 59,27 до 84,78%. Это указывает на повышение эффективности извлечения лигниновых компонентов при увеличении концентрации щёлочи.

При дальнейшем повышении концентрации NaOH до 2,5-4,0% выход остатка изменяется незначительно и составляет 39,85-39,17%, а содержание лигнина сохраняется в пределах 4,83–4,95%. Таким образом, увеличение концентрации щёлочи выше 2% не обеспечивает существенного улучшения делигнификации, но требует дополнительного расхода реагента.

На основании полученных результатов для щелочной обработки шрота корней солодки выбрана концентрация гидроксида натрия 2,0%. При этом гидромодуле 1:9 и продолжительности обработки 180 мин достигается значительное снижение содержания лигнина в твёрдом остатке при сравнительно небольшом расходе щёлочи. Указанные условия могут быть использованы для дальнейшей разработки технологии получения водорастворимого нитролигнина из шрота корней солодки.

Описание технологии получения ростостимулятора растений из шрота корней солодки. В реактор загружают лигноцеллюлозное сырьё – шрот корней солодки, содержащий 4-4,5 кг лигнина в пересчёте на лигнин Классона. К сырью добавляют 74,5 л воды и перемешивают до получения однородной суспензии. При постоянном перемешивании в реактор порциями вводят 1,55 л 58%-ной серной кислоты (H_2SO_4), а затем 13,99 л 65%-ной азотной кислоты (HNO_3).

Процесс нитрования и окисления лигноцеллюлозного сырья проводят при температуре 95 °C в течение 4 ч. По окончании процесса реакционную массу выгружают и фильтруют. Полученный осадок повторно загружают в реактор, добавляют 100 л 2%-ного водного раствора гидроксида натрия (NaOH) и проводят щелочную обработку при температуре 100 °C в течение 3-4 ч при перемешивании. В результате растворения лигнинов получают щелочной раствор нитролигнина.

Параллельно в отдельном реакторе смешивают 90,0 л воды и 10 кг нитрона. Смесь выдерживают для набухания в течение 3 ч при температуре 70 °C. Затем, не охлаждая смесь, порциями добавляют 3,0 кг гидроксида натрия для проведения омыления нитрона. Процесс омыления осуществляют при температуре 105 °C в течение 3 ч.

После завершения омыления нитрона в реактор подают щелочной раствор нитролигнина, полученный на предыдущей стадии. Комплексообразование нитролигнина с продуктами омыления нитрона проводят при температуре 105 °C в течение 3-4 ч.

Полученный раствор охлаждают, фильтруют и упаковывают. В результате получают около 200 л жидкого агропрепарата, предназначенного для стимулирования роста растений.

Физико-химические характеристики полученного ростостимулятора растений на основе шрота корней солодки включают следующие показатели: внешний вид – жидкость тёмно-коричневого цвета; массовая доля азота – не менее 6,2%; плотность 10%-ного водного раствора – 1,050-1,100 г/см³; pH 1%-ного водного раствора – 8,0–9,0; массовая доля сухого остатка – не менее 10%.

Выводы

1. Установлено, что исходный шрот корней солодки содержит 29,84 ± 0,61% лигнина по Классону, что подтверждает перспективность его использования в качестве вторичного лигноцеллюлозного сырья. В результате исследования влияния технологических факторов определены рациональные условия кислотной обработки: гидромодуль 1:9, температура 95 °C, продолжительность 4 ч и концентрация меланжа 2,5%. На последующей стадии щелочной обработки выбрана концентрация гидроксида натрия 2,0%, обеспечивающая эффективное удаление остаточного лигнина из твёрдого остатка.

2. На основе полученного водорастворимого нитролигнина разработана технологическая схема производства жидкого ростостимулирующего препарата с использованием нитрона. Полученный препарат характеризуется тёмно-коричневым цветом, массовой долей азота не менее 6,2%, pH 1%-ного водного раствора 8,0–9,0 и содержанием сухого остатка не менее 10%. Результаты работы подтверждают возможность переработки шрота корней солодки в продукт сельскохозяйственного назначения и создают основу для дальнейшего исследования его ростостимулирующей активности.

Вклад авторов

Д.Х. Темирова – проведение основных экспериментальных исследований; Б.Б. Абдуазимов – проведение экспериментов и систематизация полученных данных; Р.М. Халилов – анализ и интерпретация результатов, подготовка рукописи; А.А. Сиддикова – проведение количественнқх анализов полисахаридов; А.У. Маматханов – разработка дизайна исследования и научное редактирование статьи.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств базового финансирования Института химии растительных веществ АН РУз.

Декларация о конфликте интересов

Авторы заявляют об отсутствии известных финансовых или личных взаимоотношений, которые могли бы повлиять на результаты или интерпретацию представленной работы.

Заявление об этике

Исследование не включало участие человека, использование материалов человеческого происхождения или эксперименты на животных; в связи с этим этическое одобрение для выполнения данной работы не требовалось.

Заявление об использовании генеративного искусственного интеллекта

При подготовке рукописи использовались инструменты генеративного искусственного интеллекта для языкового редактирования, улучшения читаемости и структурирования текста. Авторы проверили и отредактировали содержание рукописи и несут полную ответственность за содержание опубликованной работы

Список литературы:

1. Shrotri A., Kobayashi H., Fukuoka A. Catalytic conversion of structural carbohydrates and lignin to chemicals // Advances in Catalysis. – 2017. – Vol. 60. – P. 59–123. – DOI: 10.1016/bs.acat.2017.09.002.

2. Mujtaba M., Fernandes Fraceto L., Fazeli M., Mukherjee S., Savassa S. M., Araujo de Medeiros G., do Espírito Santo Pereira A., Mancini S. D., Lipponen J., Vilaplana F. Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: a review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics // Journal of Cleaner Production. – 2023. – Vol. 402. – Article 136815. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.136815.

3. Zamani A. Introduction to lignocellulose-based products // Lignocellulose-Based Bioproducts / Ed. by K. Karimi. – Biofuel and Biorefinery Technologies. – 2015. – Vol. 1. – P. 1–36. – DOI: 10.1007/978-3-319-14033-9_1.

4. Isikgor F. H., Becer C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers // Polymer Chemistry. – 2015. – Vol. 6, No. 25. – P. 4497–4559. – DOI: 10.1039/C5PY00263J.

5. Liu Q., Luo L., Zheng L. Lignins: biosynthesis and biological functions in plants // International Journal of Molecular Sciences. – 2018. – Vol. 19, No. 2. – Article 335. – DOI: 10.3390/ijms19020335.

6. Ralph J., Lapierre C., Boerjan W. Lignin structure and its engineering // Current Opinion in Biotechnology. – 2019. – Vol. 56. – P. 240–249. – DOI: 10.1016/j.copbio.2019.02.019.

7. Zakzeski J., Bruijnincx P. C. A., Jongerius A. L., Weckhuysen B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals // Chemical Reviews. – 2010. – Vol. 110, No. 6. – P. 3552–3599. – DOI: 10.1021/cr900354u.

8. Оболенская А. В. Химия лигнина. – Санкт-Петербург: ЛТА, 1993. – 80 с.

9. Ramírez F., González V., Crespo M., Meier D., Faix O., Zúñiga V. Ammoxidized kraft lignin as a slow-release fertilizer tested on Sorghum vulgare // Bioresource Technology. – 1997. – Vol. 61, No. 1. – P. 43–46. – DOI: 10.1016/S0960-8524 (97)84697-4.

10. Liu Q., Kawai T., Inukai Y., Aoki D., Feng Z., Xiao Y., Fukushima K., Lin X., Shi W., Busch W., Matsushita Y., Li B. A lignin-derived material improves plant nutrient bioavailability and growth through its metal chelating capacity // Nature Communications. – 2023. – Vol. 14. – Article 4866. – DOI: 10.1038/s41467-023-40497-2.

11. Sarlaki E., Kianmehr M. H., Kermani A. M. Recent advances and research trends in the eco-friendly lignin-based fertilizers: production technologies, process mechanisms and performance appraisal // Iranian Journal of Soil and Water Research. – 2021. – Vol. 52, No. 8. – P. 2279–2301. – DOI: 10.22059/ijswr.2021.323230.668961.

12. Lee J. G., Yoon H. Y., Cha J. Y., Kim W. Y., Kim P. J., Jeon J. R. Artificial humification of lignin architecture: top-down and bottom-up approaches // Biotechnology Advances. – 2019. – Vol. 37, No. 8. – Article 107416. – DOI: 10.1016/j.biotechadv.2019.107416.

13. Jeong H. J., Cha J. Y., Choi J. H., Jang K. S., Lim J., Kim W. Y., Seo D. C., Jeon J. R. One-pot transformation of technical lignins into humic-like plant stimulants through Fenton-based

advanced oxidation: accelerating natural fungus-driven humification // ACS Omega. – 2018. – Vol. 3, No. 7. – P. 7441–7453. – DOI: 10.1021/acsomega.8b00697.

14. Абдуазимов Б. Б., Халилов Р. М. Обзор химии и технологии переработки лигнинов в сельскохозяйственные продукты // Polish Journal of Science. – 2025. – № 92. – С. 4–26. – DOI: 10.5281/zenodo.17715974.

15. Ponomarenko J., Abduazimov B., Jurkjane V., Janceva S., Telysheva G. Analytical pyrolysis for valorization of herbal pharmaceutical industry wastes excluding necessity of preparative isolation of their components // Key Engineering Materials. – 2021. – Vol. 903. – P. 93–99.

16. Саноев А. И. Glycyrrhiza glabra, Amaranthus hypochondriacus ва Vitis vinifera ўсимликларини қайта ишлашнинг иккиламчи маҳсулотларидан биологик фаол моддаларни флюид экстракция қилиш технологиялари: диссертация... PhD. – Тошкент, 2021. – С. 44–54.

17. Нуштаева А. В. Химия: методические указания к лабораторным работам для направления подготовки 35.03.02 «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств». – Пенза: ПГУАС, 2015. – С. 23.

18. Базарнова Н. Г. Химия древесины и ее основных компонентов: методическое пособие. – Барнаул: Азбука, 2002. – С. 50.

19. Абдуазимов Б. Б., Биковенс О. Э., Нейберте Б. Я., Халилов Р. М. Химический состав гидролизных лигнинов рисовой лузги, древесных опилок, шелухи семян хлопчатника гидролизных заводов Узбекистана и оптимальные условия получения водорастворимого нитролигнина // Химия растительного сырья. – 2024. – № 2. – С. 76–88. – DOI: 10.14258/jcprm.20240213170.

20. ГОСТ 1500–78. Меланж кислотный. Технические условия. – Москва: Издательство стандартов, 1978. – 22 с.

21. Грушников О. П., Демьянова Е. А [Название публикации требует уточнения] // Химия древесины. – Рига, 1971. – № 10. – С. 3–37.

22. Шишонок М. В., Торгашов В. И., Зубец О. В., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н. Азотнокислая варка ржаной соломы // Вестник Белорусского государственного университета. Серия 2: Химия. Биология. География. – Минск, 1996. – № 2. – С. 3–9.

23. Смирнова А. И., Антонова В. С. Прикладная химия природных соединений: учебное пособие. – Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. – С. 93