

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA PRZETWORZONYCH ODPADÓW LIGNINO-CELULOZOWYCH I KERATYNOWYCH W OCHRONIE ROŚLIN (ARTYKUŁ PRZEGLĄDOWY)

Tadeusz Wolski^{1), 2)}, Leszek B. Orlikowski³⁾, Jan Gliński⁴⁾

¹⁾ Katedra i Zakład Farmakognozji Akademii Medycznej w Lublinie

²⁾ Katedra Warzywnictwa i Roślin Leczniczych Akademii Rolniczej w Lublinie

³⁾ Instytut Sadownictwa i Kwiaciarnictwa w Skierniewicach

⁴⁾ Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego w Lublinie

WSTĘP

Trendy ostatnich lat w zakresie ochrony roślin zmierzają do zastępowania pestycydów biocydami [3,4,7,9,10,12,25]. Wiąże się to z zanieczyszczeniem środowiska środkami chemicznymi stosowanymi do zwalczania chwastów, szkodników i chorób roślin, co powoduje nieodwracalne zmiany w agrocenozie. Często pozostałości pestycydów, przekraczające przyjęte normy, doprowadzają do zatrucia organizmów stałocieplnych.

Według Lisansky'ego i Coombsa [8], roczne kwoty wydawane na pestycydy chemiczne sięgają 30 mld dolarów, natomiast na biocydy poniżej 10 mln dolarów. Konopińska i Sobótka [4] podają, że na zakup insektycydów z rocznej kwoty 7 mld dolarów, zaledwie 3% przypada na produkty pochodzenia naturalnego. Stąd też zarówno w profilaktyce, jak i w zwalczaniu chwastów, szkodliwych owadów oraz wielu chorób roślin coraz większe znaczenie zyskują związki biologicznie czynne pochodzenia roślinnego. Wśród nich istotną rolę odgrywają związki fenolowe i polifenolowe oraz fenolokwasy, taniny i garbniki występujące w postaci wolnej lub związanej w strukturach lignino-celulozowych kory drzew [10].

Ekologiczną rolę próchnicy glebowej omawiają Dziadowiec [1] i Trojanowski [17]. Jako jej najważniejszą funkcję autorzy wymieniają:

- udział w tworzeniu gleb i kształtowaniu ich właściwości,
- udział w obiegu biologicznym pierwiastków,
- dostarczanie pierwiastków biogennych dla roślin wyższych,
- dostarczanie energii i węgla dla drobnoustrojów glebowych,
- udział w procesach wymiany jonowej,
- oddziaływanie na wzrost i rozwój roślin,
- wpływ na rozpuszczalność i migrację pierwiastków,
- regulacja buforowych właściwości gleb,
- działanie ochronne dla wielu substancji biologicznie czynnych,
- regulacja potencjału redoks,
- wiązanie pestycydów,
- hamowanie rozwoju niektórych patogenów roślin.

W niniejszej pracy przedstawiono możliwości wykorzystania zmodyfikowanych odpadów lignino-celulozowych i keratynowych w postaci granulatów koro-mocznikowych

(KM) i keratyno-koro-mocznikowych (KKM) jako doglebowych związków humusowych i ekstraktów stałych oraz płynnych do opryskiwania roślin.

OTRZYMYWANIE GRANULATÓW

Modyfikację kory i keratyny przedstawiono w pracy Wolskiego i Glińskiego [24]. Technologia polega na rozdrabnianiu kory, jej mieszaniu w odpowiedniej proporcji (1:1) z mocznikiem, ogrzewaniu (termoamonoliza) w temp. ok. 100°C w urządzeniu ciśnieniowym umożliwiającym wytwarzanie pary w czasie 1-3 godz.

Uzyskane w opisany sposób korowo-mocznikowe (KM) struktury lignino-celulozowe oddziela się od części płynnych i suszy do postaci sypkiej lub granulują. Granulację można prowadzić z udziałem niewielkich ilości środków wiążących, organicznych lub mineralnych (np. pyły dymnicowe, glikocel), względnie przez zmieszanie ze zmodyfikowanymi strukturami keratynowymi, co prowadzi do uzyskiwania granulatów keratyno-koro-mocznikowych (KKM).

EKSTRAKTY Z KM I KKM

Proces otrzymywania tych ekstraktów polega na rozdrobnieniu granulatów, a następnie traktowaniu ich odpowiednim ekstrahentem, którym może być woda lub rozpuszczalnik organiczny (np. alkohol alifatyczny, np. metanol) w proporcji granulaty:roztwór jak 1:10 do 1:20.

Ekstrakcję prowadzi się w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, najkorzystniej w aparacie Soxhleta lub w innych urządzeniach ekstrakcyjnych zapewniających zamknięty obieg rozpuszczalnika. Po zakończonym procesie ekstrakcji oddziela się część płynną od części stałych.

Ciekły, skoncentrowany ekstrakt uzyskany przy użyciu rozpuszczalników organicznych można rozcieńczać lub zatężyć i poddawać krystalizacji.

CHARAKTERYSTYKA GRANULATÓW I EKSTRAKTÓW

Dokładną charakterystykę granulatów KM i KKM można znaleźć w pracy Wolskiego i Glińskiego [24], Wegner i współautorów [18], Wolskiego [21]. Granulat KM zawiera 1,68% popiołu; 19,5% N; 43,2% C, a granulat KKM - 1,72% popiołu; 28,3% N i 33,28% C.

Granulaty charakteryzują się różną zawartością wolnych fenolokwasów, w zależności od metody oznaczania, np. dla granulatów KM wynosi ona od 0,87 do 1,03%, a dla KKM od 1,59 do 1,71%. Po hydrolizie kwasnej (10% HCl) zawartość ta kształtuje się od 1,30 do 1,64% dla KM i od 1,89 do 2,10% dla KKM. Jakościową analizę składu fenolokwasów zawartych w ekstraktach metanolowych z granulatów KM i KKM podano w tabeli 1.

Proces technologiczny otrzymywania granulatów powoduje możliwość powstawania soli amonowych związków fenolowych i polifenolowych, a zwłaszcza fenolokwasów. Może to wpływać na lepszą rozpuszczalność tych związków i na ich działanie biologiczne.

Na podstawie widm IR i badań derywatograficznych stwierdzono, że granulaty mają struktury analogiczne do kwasów próchnicznych [2,18]. Znalazło to również potwierdzenie w ich oddziaływaniu na gleby i rośliny [5,6,22,23].

Tab. 1. Zawartość fenolokwasów w granulacie koro-mocznikowym (KM) i granulatach keratyno-koro-mocznikowych (KKM): +++ duża; ++ średnia; + mała; - brak;
 A, B, C i D - niezidentyfikowane fenolokwasy
 Phenolic acids content in bark-urea (KM) and keratin-bark-urea (KKM): +++ high;
 ++ medium; + small; - lack; A, B, C, D - phenolic acids not indentified

Lp.	Fenolokwasy	KM	KKM		
		Wolne	Po hydrolizie kwaśnej	Wolne	Po hydrolizie kwaśnej
1.	Ferulowy	+	-	+	-
2.	Kawowy	+	+	+	++
3.	Wanilinowy	++	+	+++	-
4.	p-Hydroksybenzoesowy	+	-	+	-
5.	Protocatechowy	+++	+++	+++	+++
6.	A	+	+	-	-
7.	B	-	-	+++	-
8.	C	-	-	+	-
9.	D	-	-	+	+

ZASTOSOWANIE

Wstępne wyniki zastosowań zmodyfikowanych struktur lignino-celulozowych i keratynowych według opisanych metod, potwierdziły przydatność otrzymanych granulatów KM i KKM oraz uzyskanych z nich ekstraktów, jako dogłębowych związków humusowych i płynnych wyciągów o charakterze biocydów [5,6,11,22,23] i herbicydów [13,14].

Jak wiadomo, metabolizm ligniny prowadzi do tworzenia się związków fenolowych drobnocząsteczkowych typu fenole, polifenole, fenolokwasy oraz polimerowych, typu kwasów huminowych [25]. Charakterystykę związków fenolowych roślin oraz ich rolę w odporności na choroby powodowane przez grzyby przedstawiają prace: Milczaka i Piotrowskiego [9], Rubina i Arcichowskiej [15], Tomaszewskiego [16], Wojtaszka [20], Pięty i współaut. [12], Orlikowskiego i Wolskiego [11], Wolskiego i współaut. [25]. Działanie fenoli roślinnych na owady omawia Kurowska et al [7]. Z kolei mocznik silnie redukuje liczebność *Phytophthora cryptogea* aczkolwiek jego aktywność uzależniona jest od rodzaju komponentów użytych do przygotowania podłoża [19]. Okazuje się (cyt. za Orlikowskim [10]), że kompostowana kora działa hamująco na wzrost i rozwój *Fusarium oxysporum* form specjalnych, oraz grzybów z rodzajów *Phytophthora*, *Verticillium* i *Rhizoctonia*.

Wyniki oddziaływania wyciągu metanolowego z KKM na rozwój *Phytophthora palmivora* i *P. nicotianae* przedstawiono w tabelach 2 i 3. Już w stężeniu 1,6 µg/ml s. akt. KKM następuje około 50% zahamowanie zarodnikowania *P. palmivora* w ciągu pierwszych 3 dni inkubacji. Po następnych 3 dniach to zahamowanie dochodzi do około 75%. Opryskiwanie liści wyciągiem zawierającym 8 µg/ml s. akt. spowodowało ograniczenie rozwoju nekrozy o około 40%.

Tab. 2. Liczba zarodni pływkowych *Phytophthora palmivora* izolat F18, w zależności od stężenia wyciągu keratyno-koro-mocznikowego i czasu inkubacji.
 Zoosporangia number of *Phytophthora palmivora*, isolate F18, in relation to keratin-bark-urea extract concentration and incubation time

Wyciąg KKM mg s. akt./ml	Dni inkubacji	
	3	6
0	9,2 e	22,5 f
1,6	5,2 e	5,3 d
8	2,1 c	0,3 b
40	0,0 a	0,0 a
100	0,0 a	0,0 a

Średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie (5%) wg testu Duncana.

(Mean values marked with the same letter don't vary significantly (5%) acc. Duncan test.

Tab. 3. Średnica nekrotycznych plam (w mm) na liściach pelargonii zakażonych przez *Phytophthora nicotianae* i opryskanych wyciągiem keratyno-koro-mocznikowym.
 Diameter of necrotic spots (mm) on Pelargonium leaves infected by *Phytophthora nicotianae* and sprayed with keratin-bark-urea extract

Stężenie wyciągu mg s. akt./ml	Dni inkubacji	
	3	6
0 (kontrola)	40,6 d	50,2 c
8	17,1 bc	33,0 b
40	20,5 c	30,3 ab
200	9,0 a	22,8 a

PODSUMOWANIE

Granulaty KMi KKM, uzyskane z odpadów lignino-celulozowych i keratynowych, po ich przetworzeniu opisanymi metodami oraz otrzymane z nich ekstrakty, wykazały hamujące działanie na wzrost i rozwój chwastów i niektórych fitopatogenów.

Działanie to można wiązać z ekologiczną rolą związków humusowych oraz związków fenolowych i polifenolowych, a zwłaszcza fenolokwasów występujących w granulatach i ekstraktach.

Uzyskane wyniki stanowią dobrą podstawę do kontynuacji badań nad istotą otrzymanych substancji na drodze zaproponowanych technologii oraz nad ich zastosowaniem jako środków ochrony roślin.

LITERATURA

1. Dziadowiec H. (1993). Ekologiczna rola próchnicy glebowej. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 411, 269-282.
2. Gonet S.S. (1993). Struktura substancji humusowych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 411, 189-194.
3. Harmantha J., Navrot J. (1986). Postęp w poznawaniu chemicznych zależności między roślinami a owadami. Przem. Chem. 65 (4), 202-204.
4. Konopińska D., Sobótka W. (1994). Wybrane substancje peptydowe - potencjalne ekologiczne insektycydy. Wiad. Chem., 48, 9-10, 553-565.
5. Kornilłowicz T. Wpływ nawożenia granulem keratyno-koro-mocznikowym na mikroflorę gleby pod uprawą porzeczki czerwonej. Annales UMCS, Lublin (w druku).
6. Krzaczek T., Grzycka K. (1989). Badanie wpływu próchnicopodobnych preparatów korowych na rośliny. Cz. II. Wpływ biologicznie czynnych składników badanych preparatów na rośliny. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 370, 109-117.
7. Kurowska A., Góra J., Kalebka D. (1990). Działanie fenoli roślinnych na owady. Wiad. Chem., 44, 399-409.
8. Lisansky S.G., Coombs J. (1994). Development in the market of biopesticides. Brighton Crop Prot. Conf., 3, 1049-1054.
9. Milczak M., Piotrowski J. (1980). Związki fenolowe roślin i ich rola w odporności na choroby powodowane przez grzyby. Post. Nauk Roln., 280, 59-78.
10. Orlikowski L.B. (1995). Wykorzystanie naturalnej oporności gleb i podłoża w ogrodnictwie. Mat. Konf. Nauk. "Podłoża ogrodnicze, ich właściwości i nowoczesne koncepcja wykorzystania. Lublin, 7-8, 12, 1995, 19-23.
11. Orlikowski L.B., Wolski T., Gliński J. (1996). Influence of keratin-bark-urea extracts on development of *Phytophthora* spp. Trans. VII Conf. of the Section for Biological Control of Plants Diseases of the Polish Phytopathological Society, April 18-19, 1996, Skierniewice, Poland, 95-101.
12. Pięta D., Machowicz-Stefaniak Z., Wolski T., Kawka S. (1995). Preparat furanohumarynowy i próba jego zastosowania jako środka ochrony przed fitopatogenami. Pestycydy, 3, 29-36.
13. Pawłowski F., Wesołowski M., Styk B. (1989). Przydatność granulatu keratyno-koro-mocznikowego w odchwaszczaniu zbóż i rzepaku jarego. Cz. I. Bezpośrednie oddziaływanie granulatu na zachwaszczenie. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 370, 217-228.
14. Pawłowski F., Wesołowski M., Styk B. (1981). Przydatność granulatu keratyno-koro-mocznikowego w odchwaszczaniu zbóż i rzepaku jarego. Cz. II. Następce działanie granulatu na zachwaszczenie. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 370, 229-236.
15. Rubin B., Arcichowska J. (1971). Biochemia i fizjologia odporności roślin. PWRiL, Warszawa.
16. Tomaszewski M. (1960). Biogeniza związków fenolowych w roślinach. Postępy Biochemii, 6, 2, 357-373.
17. Trojanowski J. (1973). Przemiany substancji organicznej w glebie. PWRiL, Warszawa.
18. Wegner K., Gonet S.S., Wolski T. (1993). Właściwości materii organicznej kompostów keratyno-koro-mocznikowych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 411, 249-258.
19. Wojdyła A., Orlikowski L. (1985). Suppressive effect of urea on *Phytophthora cryptogea* in various substrata. Prace ISK s.B, 10, 168-178.
20. Wojtaszek P. (1993). Fenolowe metabolity wtórne jako sygnały roślin w oddziaływaniach międzygatunkowych. Post. Biochemii 39, 2, 139-146.
21. Wolski T. (1985). Zmodyfikowane białka keratynowe, ich właściwości fizyko-chemiczne, analiza oraz zastosowanie. Rozprawa habilitacyjna. AM w Lublinie.
22. Wolski T. (1986). Wykorzystanie odpadów przemysłowych do otrzymywania preparatów próchnicopodobnych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 315, 325-340.

23. Wolski T., Gliński J. (1995). Naturalne biopolimery i ich zastosowanie na przykładzie keratyn i surowców zawierających ligninę. Mat. Krajowej Konf. "Polimery - Środowisko - Recycling", Szczecin-Międzyzdroje, 27-29.09.1995, 144-162
24. Wolski T., Gliński J. Modyfikacja odpadowej kory i keratyny w technologii produkcji nawozów organiczno-mineralnych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 437 (w druku).
25. Wolski T., Gliński J., Orlikowski L.B. (1996). Lignins as a natural polymers and a source of compounds for biological liquidation of plant diseases. Trans. VII Conf. of the Section for Biological Control of Plant Diseases of the Polish Phytopathological Society, April 18-19, 1996, Skierniewice, Poland, 189-200.

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono możliwości wykorzystania zmodyfikowanych (termoamonolizą) odpadów lignino-celulozowych i keratynowych w postaci granulatów koro-mocznikowych i keratyno-koro-mocznikowych jako doglebowych związków humusowych i ekstraktów stałych oraz płynnych do ochrony roślin.

POSSIBILITY OF THE USE OF TRANSFORMED LIGNIN-CELLULOSE WASTES AND KERATIN IN PLANT PROTECTION

Tadeusz Wolski, Leszek B. Orlikowski, Jan Gliński

S u m m a r y

A possibility to use modified lignin-cellulose and keratin wastes in the form of bark-urea and bark-keratin-bark-urea granulates as humus-like compounds to soil and as solid and liquid extracts for plant protection has been presented.

Prof. dr hab. Tadeusz Wolski
Katedra i Zakład Farmakognozji Akademii Medycznej
ul. Peowiaków 12
20-007 Lublin