

*Tadeusz Wolski<sup>1, 2</sup>, Jan Gliński<sup>3</sup>, Leszek B. Orlikowski<sup>4</sup>*

<sup>1</sup> *Katedra i Zakład Farmakognozji Akademii Medycznej w Lublinie*

<sup>2</sup> *Katedra Warzywnictwa i Roślin Leczniczych Akademii Rolniczej w Lublinie*

<sup>3</sup> *Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego w Lublinie*

<sup>4</sup> *Instytut Sadownictwa i Kwiaciarnictwa w Skierniewicach*

## **Zmodyfikowane struktury ligninowo-celulozowe i keratynowe oraz możliwości ich zastosowania w nawożeniu i ochronie roślin**

### **1. Wstęp**

W wielu zakładach zajmujących się obróbką i przygotowaniem drewna dla przemysłu celulozowo-papierniczego, meblarskiego i innych powstają znaczne ilości odpadów w postaci kory i trocin. Szczególnie kora stanowi uciążliwy odpad ze względu na dużą objętość własną i łatwopalność.

Przeciętne ilości suchej kory przypadające na 1 m<sup>3</sup> drewna (w kg) różnych gatunków drzew przedstawiają się następująco: sosna – 37; świerk – 27; jodła – 30; brzoza – 58; osika – 60 [30]. Podstawowymi składnikami kory są: lignina i celuloza, które w przypadku kory sosnowej osiągają odpowiednio wartości 43 i ok. 18% s.m. [30]. Jak wiadomo, metabolizm ligniny w roślinach prowadzi do powstawania związków fenolowych [34, 35]. Kora jest częściowo wykorzystywana do celów rolniczych w postaci kompostów, ściółki, dodatków do podłoży ogrodniczych itp.

Do ubocznych produktów powstających m.in. w przemyśle garbarskim i mięsnyim oraz w zakładach drobiarskich należy zaliczyć skleroproteiny, tzn. sierść, kopyta, rogi i pióra, które występują w znacznych ilościach i dotychczas w niewielkim stopniu są wykorzystywane [39]. Głównym składnikiem skleroprotein są białka keratynowe zawierające dużą ilość aminokwasów siarkowych, np. keratyna piór zawiera 91,25% białka (w przeliczeniu na N), a ponadto 1,27% tłuszczu i 3,20% składników mineralnych oraz 6–8% aminokwasów siarkowych.

W niniejszej pracy przedstawiono metody modyfikacji struktur ligninowo-celulozowych odpadowej kory i przemysłowych odpadów keratynowych, których celem było otrzymywanie nawozów organiczno-mineralnych w postaci granulatów koro-mocznikowych (KM) i keratynowo-koro-mocznikowych (KKM) oraz uzyskiwanie z nich ekstraktów do ochrony roślin.

## 2. Otrzymywanie granulatów i ekstraktów KM i KKM

Istota modyfikacji struktur lignino-celulozowych i keratynowych polega na ich ogrzewaniu z mocznikiem i/lub jego wodnymi stężonymi roztworami w podwyższonej temperaturze ok. 100°C. W tych warunkach mocznik ulega częściowej hydrolizie, alkalizując łagodnie środowisko reakcji, co powoduje rozrywanie wiązań dwusiarczkowych w keratynie i prowadzi do przekształcenia struktur włóknistych w postaci żelową. Modyfikacja ta może być przyczyną powstawania polipeptydów, a nawet wolnych aminokwasów. Podobnie działa na korę amoniak i wysoka temperatura. Zawarta w korze lignina ulega przemianom, w wyniku których mogą powstawać polifenole i fenolokwasy. W trakcie procesu technologicznego istnieje możliwość wzajemnego oddziaływania produktów degradacji kory i keratyny, w wyniku czego mogą się tworzyć różne połączenia, np. aminokwas-polifenol czy aminokwas-fenolokwas oraz wiele innych związków i adduktów [39] zbliżonych właściwościami do substancji humusopodobnych [37, 41–43, 46]. Mechanizm tej modyfikacji wiąże się także z działaniem mocznika i jego stężonych roztworów, które niszczą wiązania wodorowe występujące w strukturach keratynowych, jak i ligninowo-celulozowych.

### 2.1 Granulaty koro-mocznikowe (KM)

Odpady kory drzew iglastych lub liściastych rozdrabnia się, a następnie miesza z mocznikiem w stosunku wagowym 1 : 1 i poddaje ogrzewaniu w czasie 1–3 godzin w temperaturze 100–110°C w reaktorze umożliwiającym wytwarzanie pary. Po zakończeniu ogrzewania oddziela się masę korowo-mocznikową od części płynnych, a następnie granuluje i suszy. Uzyskany preparat zawiera 45% zmodyfikowanej kory, 40% mocznika i 9,5% wody. Ilość azotu wynosi około 19,5% wagowych [37, 45].

### 2.2 Granulaty keratynowo-koro-mocznikowe (KKM)

Technologia otrzymywania granulatów KKM polega na mieszaniu piór, rozdrobnionej kory i mocznika w proporcji 1 : 1 : 2 i ogrzewaniu tej mieszaniny z dodatkiem wody w temp. ok. 100°C w urządzeniu umożliwiającym wytwarzanie pary. Otrzymaną galaretowatą masę, po oddzieleniu nadmiaru wody, granuluje się i suszy. Uzyskany w ten sposób produkt zawiera 23,6% zmodyfikowanego białka keratynowego, 35,4% mocznika, 31,5% zmodyfikowanej kory i 9,5% wody, a ponadto 0,054% P; 0,207% K; 0,178% Ca i 0,011% Mg [36, 39, 40, 43].

Podczas procesu technologicznego, na etapie granulacji, można wzbogacać granulaty w składniki mineralne makro- i mikroelementowe. Można również zmieniać proporcje składników: mocznika, białka i struktur lignino-celulozowych w zależności od gatunku uprawianych roślin i rodzaju gleby [43–45].

### 2.3 Ekstrakty z KM i KKM

Proces otrzymywania ekstraktów z granulatów KM i KKM polega na traktowaniu ich odpowiednim ekstrahentem, którym może być woda lub rozpuszczalnik organiczny (alkohol alifatyczny) w proporcji granulaty : rozpuszczalnik, jak 1 : 10 do 1 : 20 [27, 48].

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 [27, 48].

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

## 3. Charakterystyka granulatów i ekstraktów

Granulaty KKM mają postać brunatnych, trwałych granulek o średnim ciężarze nasypowym –  $380 \text{ g/dm}^3$ , wolno rozpuszczających się w wodzie i przybierających po paru godzinach moczenia postać galaretowatej masy o dużej powierzchni właściwej.

Granulat KKM ma ciężar objętościowy w stanie wilgotności naturalnej ok. 1, stężenie soli ogółem  $3,2 \text{ g/dm}^3$ , pH zawiesiny wodnej 7,1. Zawiera w  $1 \text{ dm}^3$  wyciągu rozcieńczonym kwasem azotowym ok. 10 g N; 0,1 g P; 2 g K; 1 g Ca; 0,1 g Mg. Zawartość popiołu wynosi 1,72%; N 28,3% oraz C 33,3%. Stosunek C/N równa się 1,37. Granulat uważany jest za nawóz azotowy o przedłużonym działaniu z dużym udziałem azotu. Odznacza się on zwiększoną pojemnością sorpcyjną i co jest bardzo istotną zaletą przy dużej sile nawozowej, praktycznie nie powoduje zasolenia środowiska [4, 36, 37].

Jakościową analizę składu fenolokwasów zawartych w ekstraktach metanolowych z granulatów KM i KKM podaje tabela 1, a skład chemiczny przedstawiono w tabeli 2.

Kwasy huminowe (KH) z preparatu koro-mocznikowego charakteryzują się wyższą zawartością węgla i tlenu, niższą zaś wodoru i azotu w porównaniu z KH granulatu keratyno-koro-mocznikowego. Szczególnie wysoką zawartość azotu w składzie pierwiastkowym, niespotykaną w kwasach huminowych pochodzenia glebowego, zanotowano dla KH-KKM (6,2%). Konsekwencją tych różnic są zmiany obliczonych wartości stosunków atomowych H : C i O : C i N : C. Wyższą wartością stosunku atomowego H : C oraz bardzo wysoką wartością stosunku atomowego N : C (0,185) charakteryzował się preparat KH-KKM [37].

Proces technologiczny otrzymywania granulatów stwarza możliwość powstawania soli amonowych związków fenolowych i polifenolowych, a zwłaszcza fenolokwasów. Może to wpływać na lepszą rozpuszczalność tych związków i na ich większą aktywność biologiczną.

**Tabela 1.** Jakościowa ocena zawartości fenolokwasów w granulacie koro-mocznikowym (KM) i granulatach keratyno-koro-mocznikowych (KKM): +++ duża; ++ średnia; + mała; — brak; A, B, C i D – niezidentyfikowane związki [45]

Lp.	Fenolokwasy	KM		KKM	
		wolne	po hydrolizie kwaśnej	wolne	po hydrolizie kwaśnej
1.	Ferulowy	+	—	+	—
2.	Kawowy	+	+	+	+
3.	Wanilinowy	+	+	+++	—
4.	p-hydroksybenzoesowy	+	—	+	—
5.	Protokatechowy	+++	+++	+++	+++
6.	A	+	+	—	—
7.	B	—	—	+++	—
8.	C	—	—	+	—
9.	D	—	—	+	+

**Tabela 2.** Skład chemiczny preparatów (KM) i granulatów (KKM) [37]

Preparat koro-mocznikowy (KM)	Granulat keratyno-koro-mocznikowy (KKM)
45% zmodyfikowanej kory	31,5% zmodyfikowanej kory
40% mocznika	35,4% mocznika
19,5% wag. azotu	23,6% białka
9,5% wody	9,5% wody

Na podstawie widm IR i badań derywatograficznych stwierdzono, że granulaty mają struktury chemiczne analogiczne do kwasów próchnicznych [11, 12, 37]. Znalazło to również potwierdzenie w ich oddziaływaniu na gleby i rośliny [11, 20, 40, 43]. Działanie to jest szeroko opisane przez Trojanowskiego [34] i Warszawa [35].

#### 4. 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 doglebowych związków humusowych i płynnych wyciągów o charakterze biocydów i herbicydów.

Granulaty wpływały korzystnie, podobnie jak obornik, na agregację gleb, zmniejszały ich zaskorupianie i zwięzłość, podnosiły zawartość węgla organicznego oraz związków fenolowych, jak też zwiększały pojemność sorpcyjną gleb [1,

4–6, 9, 36], zmieniały skład mikroflory glebowej [19–22] i aktywność mikrobiologiczną gleb [14, 15].

Nawożenie granulatem gleb, w stosunku do kontroli (mocznik), zwiększało plony roślin zbożowych i rzepaku jarego [8, 31–33]. W roślinach nawożonych granulatem następował wzrost zawartości makroelementów [2, 3] oraz białka [7]. Szczególnie korzystny okazał się wpływ granulatu na wzrost, rozwój i plonowanie rzepaku ozimego, pomidorów i niektórych roślin ozdobnych [16, 17, 26, 49].

Granulat KKM, stosowany w uprawie goździków i asparagusa, działał korzystnie na długość pędów, ich sztywność i objętość korzeni. Wykazano ponadto dodatni wpływ badanego granulatu na zawartość suchej masy, witaminy C i węglowodanów w owocach pomidorów. Wyniki uzyskane w omawianym doświadczeniu wykazały pełną przydatność granulatu jako nawozu azotowego do nawożenia szparaga gęsto-kwiatowego uprawianego na zieleń ciętą.

Inną zaletą KKM jest możliwość stosowania go przedsięwzięcie, przykrywając warstwą gleby 1–2 cm, lub pogłównie. Stwierdzono korzystny wpływ związków fenolowych na kiełkowanie nasion wybranych roślin [13, 24]. Jak wykazały badania, zawartość fenolokwasów w tych preparatach była większa niż w samej korze użytej do ich produkcji. Wydzielone z kory frakcje fenolowe wykazywały stymulujący wpływ na kiełkowanie nasion i wzrost korzeni niektórych gatunków roślin [11].

Omówione korzystne efekty są spowodowane tworzeniem się substancji próchnicopodobnych podczas procesu technologicznego oraz spowolnionym i następczym działaniem azotu zawartego w granulatach. Granulat KKM pod względem oddziaływania próchnicotwórczego w glebie był porównywalny z obornikiem i słomą. Natomiast korzystniej wpływał na zawartość azotu łatwo hydrolizującego w glebie oraz azotu ogółem i białkowego w ziarnie pszenicy i jęczmienia jarego [1, 3–5, 7, 8].

W wyniku reagowania białka z mocznikiem i korą na gorąco tworzą się produkty będące metabolitami ligniny i białka keratynowego, które działają korzystnie na wielkość i jakość plonu roślin w porównaniu z azotem mocznikowym, przyczyniając się równocześnie do mniejszego zasolenia środowiska i do zmniejszenia zawartości azotanów w roślinie. Jakościowa ocena tych metabolitów wymaga dalszych szczegółowych badań.

Granulat jest szczególnie korzystny w ogrodnictwie polowym na glebach lekkich, umożliwiając produkcję warzyw o zmniejszonej zawartości azotanów i przy mniejszych stratach azotu do wód gruntowych i powietrza. Stwierdzono, że może on też odegrać istotną rolę w produkcji roślin leczniczych, zwiększając ich plon i modyfikując korzystnie zawartość w nich składników leczniczych [47, 50].

Zastosowane granulaty KKM, jako nawozy N o spowolnionym działaniu, zwiększyły – w porównaniu do tej samej dawki N zastosowanej w moczniku – plon masy zielnej lulką czarnego i pokrzyki wilcza jagoda o ok. 30%, a tym samym plon alkaloidów w tych surowcach. W doświadczeniu wazonowym wykazano korzystny wpływ granulatu KKM na przyrost masy zielnej, zawartość olejku i działanie nastę-

**Tabela 3.** Liczba zarodni pływkowych *Phytophthora palmivora* w zależności od stężenia wyciągu keratyno-koro-mocznikowego i czasu inkubacji [48].

Wyciąg KKM $\mu\text{g s. akt./ml}$	Dni inkubacji	
	3	6
0	9,2e	22,5f
1,6	5,2e	5,3d
8	2,1c	0,3b
40	0a	0a
100	0a	0a

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

**Tabela 4.** Średnica (mm) kolonii *Phytophthora* spp. na pożywce ziemniaczano-glukozowej (PDA) w zależności od stężenia ekstraktu KKM i czasu inkubacji [27].

Izolat <i>Phytophthora</i>	$\mu\text{g s. akt./ml}$ ekstraktu	Dni inkubacji	
		3	6
<i>P. palmivora</i> izolat F18	0	15,52	21,5
<i>P. palmivora</i> izolat F18	40	7,2	12,2
<i>P. palmivora</i> izolat F18	200	0	0
<i>P. palmivora</i> izolat F18	1000	0	0
<i>Phytophthora</i> sp.izolat P100	0	34,5	60
<i>Phytophthora</i> sp.izolat P100	40	24,0	40
<i>Phytophthora</i> sp.izolat P100	200	13,6	22,5
<i>Phytophthora</i> sp.izolat P100	1000	0	0

pcze w olejkowych roślinach zielarskich, takich jak: bazylia wonna, majeranek ogrodowy i szalwia lekarska.

Bardzo obiecujące są wyniki oddziaływania wyciągu metanolowego z KKM na rozwój *Phytophthora palmivora* i *P. nicotianae*, które przedstawiono w tabelach 3 i 4 [27, 38, 48]. Już w stężeniu 1,6  $\mu\text{g s. akt. KKM/ml}$  następuje około 50-procentowe 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  $\mu\text{g s. akt./ml}$  spowodowało ograniczenie rozwoju nekrozy o około 40%. Dodatek 1000  $\mu\text{g s. akt./ml}$  ekstraktu KKM powodował całkowite zahamowanie wzrostu obu rodzajów *Phytophthora*, natomiast dodatek 200  $\mu\text{g s. akt./ml}$  ekstraktu różnicował reakcje w zależności od rodzaju grzyba.

Wyniki te mają szczególne znaczenie przy obecnych trendach w zakresie ochrony roślin zmierzających do zastępowania pestycydów biocydami [18, 23, 25].

Stąd też zarówno w profilaktyce, jak i w zwalczaniu chwastów, szkodliwych owadów oraz 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, 23, 25].

Korniłowicz [22] stwierdziła zmniejszenie ilości grzybów keratynofilnych pod wpływem 5-letniego nawożenia gleby granulatem KKM. Nawożenie to również indukowało zmiany w składzie niekeratynofilnych grzybów, a wśród nich stymulowało wzrost gatunków potencjalnie owadobójczych *Paecilomyces lilacinus* oraz mikropasożytniczych *Verticillium psalioetae*, jak też ograniczało akumulację w glebie potencjalnie fitopatogennych grzybów z rodzaju *Fusarium* [20].

Pawłowski i in. [28, 29] wykazali, że granulaty obniżał liczbę chwastów w zasiewach roślin uprawnych i pod tym względem nie ustępował powszechnie stosowanym herbicydom.

## 5. Wnioski

1. Proces technologiczny, w którym keratyna i kora są poddawane działaniu podwyższonej temperatury i mocznika, pozwala uzyskać granulaty korowo-mocznikowe i keratynowo-korowo-mocznikowe, charakteryzujące się oddziaływaniem próchnicopodobnym w glebie oraz hamujące wzrost i rozwój chwastów oraz niektórych fitopatogenów.
2. Granulaty wykazują korzystne właściwości fizykochemiczne oraz spowolnione działanie w glebie dzięki zmniejszonej rozpuszczalności składników azotowych, co w konsekwencji prowadzi do efektywniejszego wykorzystania azotu przez rośliny.
3. Zastosowanie granulatów istotnie zwiększa plony roślin, szczególnie ogrodniczych, poprawiając ich jakość. Granulaty oraz otrzymane z nich ekstrakty, działają hamująco na wzrost i rozwój chwastów i niektórych fitopatogenów.
4. Uzyskane dotychczas dane dotyczące możliwości zastosowania granulatów i otrzymanych z nich ekstraktów wymagają poszerzenia badań aplikacyjnych.
5. Opracowana technologia otrzymywania granulatów służy ochronie naturalnego środowiska. Jest ona prosta, tania i bezodpadowa, granulaty zaś są trwałe, łatwe do transportu, przechowywania i stosowania. Technologia ta wymaga powiększenia skali produkcyjnej i na tej podstawie opracowania założeń techniczno-ekonomicznych produkcji.

- [1] Dechnik I., Chmielewska B. 1989. Wpływ nawożenia obornikiem i odpadami organicznymi stosowanymi w monokulturze żyta na zawartość związków fenolowych w glebie. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, **370**: 49–55.
- [2] Dechnik I., Wiatr J. 1989. Wpływ nawożenia różnymi materiałami organicznymi na skład chemiczny żyta w fazie krzewienia i kwitnienia. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **370**: 119–128.
- [3] Dechnik I., Wiatr J. 1989. Zawartość niektórych form azotu w życie ozimym nawożonym granulatem keratyno-koro-mocznikowym. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **370**: 137–149.
- [4] Dechnik I., Wolski T. 1994. Wpływ różnych nawozowych substancji organicznych na zawartość węgla i azotu łatwo hydrolizującego w glebie. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **407**: 1–5.
- [5] Dębicki R. 1990. Kształtowanie podstawowych elementów żyzności gleby niekonwencjonalnymi środkami nawozowymi. *Problemy Agrofizyki* **62**: 1–107.
- [6] Dębicki R., Rejman J., Wontroba J. 1989. Oddziaływanie granulatu keratyno-koro-mocznikowego na niektóre właściwości fizyczne gleb. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **370**: 21–38.
- [7] Dębicki R., Wiatr J. 1989. Wpływ nawożenia różnymi materiałami organicznymi na zawartość białka w ziarnie i słomie żyta ozimego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **379**: 151–164.
- [8] Dębicki R., Wiatr J. 1989. Następcze działanie azotu na rośliny w stanowisku nawożonym różnymi materiałami organicznymi. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **370**: 165–177.
- [9] Dębicki R., Rejman J., Wontroba J. 1989. Oddziaływanie granulatu keratyno-koro-mocznikowego na fizykochemiczne właściwości gleb. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **370**: 39–48.
- [10] Dziadowiec H. 1993. Ekologiczna rola próchnicy glebowej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **411**: 269–282.
- [11] Gliński J., Krzaczek T., Wolski T. 1989. Wpływ korowej frakcji fenolowej na kiełkowanie i wzrost korzeni wybranych roślin. *Roczniki Gleboznawcze* **37** (2/3): 391–402.
- [12] Gonet S.S. 1993. Struktura substancji humusowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **411**, 189–194.
- [13] Gonet S.S., Dziamski A., Gonet E. 1993. Wpływ substancji humusowych na wzrost i rozwój siewek sałaty. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **409**: 182–189.
- [14] Gostkowska K., Woytowicz B., Szember A., Furczak J., Jezierska-Tys S., Jaśkiewicz W. 1989. Wpływ różnych środków użyźniających na aktywność mikrobiologiczną gleby piaszczystej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **370**: 75–84.
- [15] Gostkowska K., Woytowicz B., Szember A., Jaśkiewicz W., Furczak J., Jezierska-Tys S. 1989. Wpływ różnych środków użyźniających na aktywność mikrobiologiczną gleby gliniastej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **370**: 65–74.
- [16] Hetman J., Baltaziak T., Wolski T. 1993. Wykorzystanie granulatu keratyno-koro-mocznikowego jako nawozu azotowego w nawożeniu szparaga gęstokwiatowego (*Asparagus desiflorus sprengnari*). *Mat. Ogólnopolskiego Sympozjum "Nowe rośliny i technologie w ogrodnictwie"*. Poznań, 23–24.05.1993, 105–107.
- [17] Hetman J., Nurzyński J., Baltaziak T. 1989. Wykorzystanie azotu z granulatu keratyno-koro-mocznikowego przez goździki szklarniowe. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **370**: 245–251.
- [18] Konopińska D., Sobótka W. 1994. Wybrane substancje peptydowe – potencjalne ekologiczne insektycydy. *Wiad. Chem.* **48** (9/10): 553–565.
- [19] Korniałowicz T. 1993. Badania nad mikroflorą zasiedlającą przetworzone odpady keratynowe w glebie. *Acta Mycologica* **28**: 19–30.
- [20] Korniałowicz T. Wpływ nawożenia granulatem keratyno-koro-mocznikowym na mikroflorę gleby pod uprawą porzeczki czerwonej. *Annales UMCS, Lublin* (w druku).
- [21] Korniałowicz T. 1989. Wpływ intensywnego nawożenia obornikiem oraz granulatem keratyno-koro-mocznikowym na wybrane zespoły mykoflory glebowej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **370**: 85–96.



- [22] Kornitłowicz T. 1989. Występowanie grzybów keratynofilnych w niektórych glebach uprawnych nawożonych granulatem keratyno-koro-mocznikowym oraz obornikiem. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **370**: 97–107.
- [23] Kurowska A., Góra J., Kalemba D. 1990. Działanie fenoli roślinnych na owady. *Wiad. Chem.* **44**: 399–409.
- [24] Michniewicz M., Galach E. 1974. The role of vanilin and p-coumaric acid in the growth of Scotch pine seedlings. *Acta Soc. Bot. Polon.* **43(2)**: 273–281.
- [25] Milczak M., Piotrowski J. 1980. Związki fenolowe roślin i ich rola w odporności na choroby powodowane przez grzyby. *Post. Nauk Roln.*, **2/80**: 59–78.
- [26] Nurzyński J. 1989. Przydatność granulatu keratyno-koro-mocznikowego do nawożenia pomidorów szklarniowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **370**: 237–243.
- [27] Orlikowski L.B., Wolski T., Gliński J. 1996. Influence of keration-bark-urea extracts on development of *Phytophthora* spp. Mat. VII konferencji nt. "Skuteczność niektórych mikroorganizmów i wyciągów roślinnych w ochronie roślin przed chorobami". Skierniewice 18–19.04.1996.
- [28] 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.
- [29] Pawłowski F., Wesołowski M., Styk B. 1981. Przydatność granulatu keratyno-koro-mocznikowego w odchwaszczaniu zbóż i rzepaku jarego. Cz. II. Następcze działanie granulatu na zachwaszczenie. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **370**: 229–236.
- [30] Prosiński S. 1969. Chemia drewna. PWRiL, Warszawa.
- [31] Styk B. 1989. Reakcja pszenicy i jęczmienia na nawożenia granulatem keratyno-koro-mocznikowym. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **370**: 179–192.
- [32] Styk B. 1989. Wpływ nawożenia granulatem keratyno-koro-mocznikowym na plonowanie i niektóre cechy rzepaku jarego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **370**: 193–197.
- [33] Styk B. 1989. Wpływ nawożenia granulatem keratyno-koro-mocznikowym na pszenicę ozimą i owies. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **370**: 199–208.
- [34] Trojanowski J. 1973. Przemiany substancji organicznej w glebie. PWRiL, Warszawa.
- [35] Warshaw R.L. 1994. Membrane-micelle model for humus in soils and sediments and its relation to humification. *U.S. Geological Survey water - Supply Paper 2410*.
- [36] Wiater J., Dębicki R. 1993. Wpływ substancji organicznych i organiczno-mineralnych na zmiany C-organicznego i azotu w glebach. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **409**: 65–72.
- [37] Wegner K., Gonet S.S., Wolski T. 1993. Właściwości materii organicznej kompostów keratyno-koro-mocznikowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **411**: 249–257.
- [38] Wojdyła A., Orlikowski L. 1985. Suppressive effect of urea on *Phytophthora cryptogea* in various substrata. *Prace ISK s.B 10*: 168–178.
- [39] Wolski T. 1985. Zmodyfikowane białka keratynowe, ich właściwości fizyko-chemiczne, analiza oraz zastosowanie. Rozprawa habilitacyjna. AM w Lublinie.
- [40] Wolski T. 1986. Wykorzystanie odpadów przemysłowych do otrzymywania preparatów próchnicopodobnych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **315**: 325–340.
- [41] Wolski T., Dechnik I., Gliński J. 1981. Sposób otrzymywania nawozów mineralno-organicznych. Pat. pol. nr 107879.
- [42] Wolski T., Dechnik I., Gliński J., Mazurkiewicz A. 1986. Nawozy organiczno-mineralne i sposób otrzymywania nawozów organiczno-mineralnych. Pat. pol. nr 129662.
- [43] Wolski T., Gliński J. 1989. Organiczne odpady przemysłowe i ich przetwarzanie na użyteczne rolniczo preparaty. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* **370**: 12–20.
- [44] Wolski T., Gliński J. 1987. Processing of organic industrial wastes into bark-keratine-urea granulates. Trans. 4th Int. CIEC Symposium "Agricultural waste management and environmental protection", E. Welte, I. Szaboleds eds. Braunschweig, 11–14.05.1987, 263–270.

- [45] Wolski T., Gliński J. 1995. Naturalne biopolimery i ich zastosowanie na przykładzie keratyny i surowców zawierających ligninę. Materiały Krajowej Konferencji nt. "Polimery – Środowisko – Recycling". Szczecin-Międzyzdroje, 27–29.09.1995, 144–162.
- [46] Wolski T., Gliński J., Tys J. 1988. Processing of organic wastes to manure. Proc. CIGR Seminar "Storing Handling and Spreading of Manure and Municipale Waste", Uppsala, Sweden, Sept. 20-22, 1988 1 (15): 1–7.
- [47] Wolski T., Głowniak K., Doraczyńska-Szopa A., Gliński J. 1991. Influence of keratin-bark-urea granulate on the yield of some medical herbs and their alkaloid contents. Preliminary results. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 389: 283–287.
- [48] Wolski T., Orlikowski L., Gliński J.: Możliwość wykorzystania przetworzonych odpadów lignino-celulozowych i keratynowych w ochronie roślin. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* (w druku).
- [49] Wolski T., Szot B., Gliński J., Rudko T. 1991. Influence of keratin-bark-urea granulate on the yield of rape and mechanical properties of siliques. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 389: 239–245.
- [50] Załęcki R., Kordana S., Wolski T., Gliński J. 1991. Wpływ granulatu keratyno-koro-mocznikowego na plon surowca i zawartość olejku w roślinach zielarskich. *Herba Pol.* 37, 3/4: 143–149.

## **Modified lignin-cellulose and keratin structures and their possible applications to soil fertilization and plant protection**

---

### **Summary**

The paper presents methods for obtaining bark-urea (KM), keratin-bark-urea (KKM) granulates and their liquid extracts. It also reviews their physical properties as well as their chemical composition. It deals with the significance of granulates as organo-mineral fertilizers in increasing the yield and quality of crops and in improving soil properties. It is pointed out that granulates can be used as biocides against plant diseases.