

Надежда Александровна Величко<sup>1✉</sup>, Ирина Владимировна Бондарь<sup>2</sup>,  
Яна Викторовна Смольникова<sup>3</sup>, Оксана Валерьевна Стутко<sup>4</sup>

<sup>1,2,3,4</sup>Красноярский государственный аграрный университет, Красноярск, Россия

<sup>1</sup>vena@kgau.ru

<sup>2</sup>i.v.bond@mail.ru

<sup>3</sup>ya104@yandex.ru

## ПОЛУЧЕНИЕ ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ЛЕОНАРДИТА

Цель исследования – определение технологических параметров получения фульвовых кислот из леонардита (добыча осуществляется ООО «Разрез «Степановский», Канско-Ачинский бассейн). Задачи: определение рациональных параметров извлечения фульвовых кислот из леонардита, суммарного выхода фульвовых кислот из леонардита. Определение выхода фульвовых кислот проводили по ГОСТ 9517-94 «Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот» с модификациями. Для извлечения фульвовых кислот из леонардита использовали 1 % раствор бикарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ) как доступный и безопасный реагент с целью дальнейшего их применения в пищевой промышленности. Для разделения фракций на гуминовые и фульвовые кислоты полученный щелочной экстракт с pH от 9 до 13 подкисляли растворами кислот до pH 1–2, в результате чего гуминовые кислоты выпадают в осадок, а в растворе остаются фульвовые кислоты. Разработаны технологические параметры извлечения фульвовых кислот из леонардита месторождения, расположенного в Канско-Ачинском бассейне ООО «Разрез «Степановский». Разработка технологических параметров извлечения фульвовых кислот из леонардита заключалась в определении зависимостей выхода фульвовых кислот от жидкостного модуля, продолжительности процесса и температурного режима. Наибольший выход фульвовых кислот (7,45 %) наблюдался при применении в качестве экстрагента едкого натрия при гидромодуле 1 : 50. В то время как при таком же значении гидромодуля, но при использовании в качестве экстрагента бикарбоната натрия выход фульвовых кислот был незначительно ниже (7,40 %). При использовании в качестве экстрагента бикарбоната натрия рациональным гидромодулем для извлечения фульвовых кислот является гидромодуль 1 : 100, рациональной температурой 60 °С. При увеличении продолжительности процесса экстракции до 3,5 ч наблюдается незначительное увеличение выхода фульвовых кислот, однако экстракция в течение 2 ч может быть рекомендована для большей экономической целесообразности.

**Ключевые слова:** леонардит, экстракция, технологические параметры, фульвовые кислоты, выход фульвовых кислот из леонардита

**Для цитирования:** Получение фульвовых кислот из леонардита / Н.А. Величко [и др.] // Вестник КрасГАУ. 2024. № 10. С. 231–237. DOI: 10.36718/1819-4036-2024-10-231-237.

Nadezhda Aleksandrovna Velichko<sup>1✉</sup>, Irina Vladimirovna Bondar<sup>2</sup>,  
Yana Viktorovna Smolnikova<sup>3</sup>, Oksana Valerievna Stutko<sup>4</sup>

<sup>1,2,3,4</sup>Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk, Russia

<sup>1</sup>vena@kgau.ru

<sup>2</sup>i.v.bond@mail.ru

<sup>3</sup>ya104@yandex.ru

## OBTAINING FULVIC ACIDS FROM LEONARDITE

The objective of the study is to determine the process parameters for obtaining fulvic acids from leonardite (mining is carried out by OOO Stepanovsky Razrez, Kansk-Achinsk basin). Tasks: to determine the rational parameters for extracting fulvic acids from leonardite; to determine the total yield of fulvic acids from leonardite. The yield of fulvic acids was determined according to GOST 9517-94 "Solid Fuel. Methods for Determining the Yield of Humic Acids" with modifications. To extract fulvic acids from leonardite, a 1 % solution of sodium bicarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ ) was used as an accessible and safe reagent for their further use in the food industry. To separate the fractions into humic and fulvic acids, the resulting alkaline extract with a pH of 9 to 13 was acidified with acid solutions to a pH of 1–2, as a result of which humic acids precipitate, and fulvic acids remain in the solution. Technological parameters for extracting fulvic acids from leonardite deposit located in the Kansk-Achinsk basin of OOO Stepanovsky Razrez have been developed. The development of technological parameters for extracting fulvic acids from leonardite consisted of determining the dependencies of the fulvic acid yield on the liquid module, the duration of the process and the temperature regime. The highest yield of fulvic acids (7.45 %) was observed when using caustic soda as an extractant with a water module of 1:50. While with the same value of the water module, but when using sodium bicarbonate as an extractant, the yield of fulvic acids was slightly lower (7.40 %). When using sodium bicarbonate as an extractant, a rational water module for extracting fulvic acids is a water module of 1:100 with a rational temperature of 60 °C. With an increase in the duration of the extraction process to 3.5 hours, an insignificant increase in the yield of fulvic acids is observed, however, extraction for 2 hours can be recommended for greater economic feasibility.

**Keywords:** leonardite, extraction, process parameters, fulvic acids, yield of fulvic acids from leonardite

**For citation:** Obtaining fulvic acids from leonardite / N.A. Velichko [et al.] // Bulliten KrasSAU. 2024;(10): 231–237 (In Russ.). DOI: 10.36718/1819-4036-2024-10-231-237.

**Введение.** Леонардит – это органическое отложение черного или коричневого цвета, не превратившееся в уголь [1, 2]. Он формировался в процессе гумификации остатков животных и растений в течение миллионов лет. По химическому составу леонардит содержит 55 % воды, 12 % минеральных веществ, 15 % горного воска, 79,60 % гуминовых кислот [3]. Ценность леонардита обусловлена содержанием в нем гуминовых и фульвовых кислот. Фульвокислоты представляют собой результат деструкции гуминовых кислот либо их предшественников [4]. Это смесь высокомолекулярных соединений, растворимых в щелочах, кислотах, воде. Химический состав фульвокислот выражается формулой  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_{12}\text{N}$  (по Д.С. Орлову) [5].

В настоящее время известны следующие методы извлечения гуминовых и фульвовых кислот из гумусосодержащего сырья: химические и безреагентные методы (механическое, кавитационное, ультразвуковое воздействия, электрогидравлическая обработка) [6–8]. Сущность химического метода заключается в экстрагировании различными щелочами гуминовых веществ с образованием растворимых гуматов,

которые при подкислении раствора выпадают в осадок, при этом в раствор переходят фульвовые кислоты [6].

Фульвовая кислота имеет низкую молекулярную массу и высокую биологическую активность [5, 6]. Ее химический состав может изменяться в зависимости от источника и метода получения. Фульвовая кислота является термически устойчивой. Она может распадаться при воздействии высоких температур. Фульвовая кислота представляет собой темно-бурое или черное вещество в зависимости от ее источника происхождения и может быть в виде раствора, порошка или гранул. Фульвовая кислота обычно имеет низкую кислотность, которая не может быть изменена при добавлении различных растворителей или регуляторов кислотности. Она обладает высокой связывающей способностью с металлами и другими химическими соединениями и может образовывать комплексы с различными ионами, придавая функциональные свойства [9].

Фульвовые кислоты содержат большое количество ценных веществ, обладают иммуномодулирующей и антиоксидантной активностью, про-

тивоаллергическим, иммуномодулирующим, цитостатическим, противовоспалительным, фунгицидным действием, улучшают пищеварение, способствуют организму усвоению питательных веществ из пищи [7, 10].

В настоящее время их синтез не реализован.

Перспективным направлением является изучение возможности применения фульвовых кислот в пищевой промышленности. В настоящее время они используются как пищевая добавка. В состав фульвовых кислот входят: 74 минерала; 18 аминокислот; витамины; жирные омега-кислоты; флавоноиды, энзимы, гормоноподобные вещества, пептиды, полисахариды, кетоны и другие физиологически значимые вещества [11].

В фульвовых кислотах минералы присутствуют в виде ионов, которые могут преодолевать клеточные мембраны [10].

Кроме того, фульвовые кислоты используются в пищевой промышленности в качестве антиоксидантов. Они снижают окислительные процессы в пищевых продуктах и повышают их срок годности. Фульвовые кислоты способны усилить

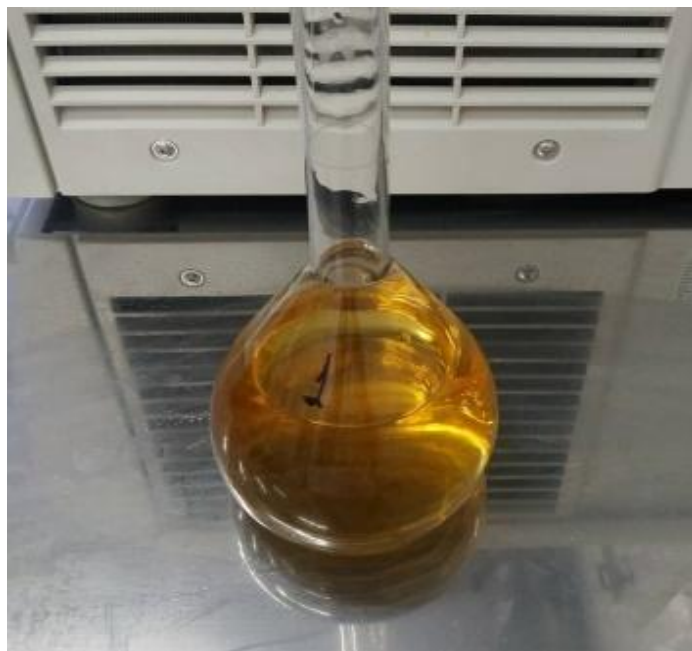
вкус, аромат и цвет продуктов, что является значимым фактором при разработке новых продуктов и улучшении существующих [12, 13].

**Объекты и методы.** В качестве исходного сырья для извлечения фульвовых кислот использовали леонардит месторождения, расположенного в Канско-Ачинском бассейне, ООО «Разрез «Степановский».

Определение выхода фульвовых кислот проводили по ГОСТ 9517-94 «Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот» с модификациями.

Для извлечения фульвовых кислот из леонардита использовали 1 %-й раствор бикарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ) как доступный и безопасный реагент с целью дальнейшего их применения в пищевой промышленности.

Для разделения фракций на гуминовые и фульвовые кислоты полученный щелочной экстракт с pH от 9 до 13 подкисляли растворами кислот до pH 1–2, в результате чего гуминовые кислоты выпадают в осадок, а в растворе остаются фульвовые кислоты (рис. 1).



*Рис. 1. Раствор фульвовых кислот*

**Результаты и их обсуждение.** Разработка технологических параметров извлечения фульвовых кислот из леонардита заключалась в определении зависимостей выхода фульвовых

кислот от жидкостного модуля, продолжительности процесса и температурного режима.

Выход фульвовых кислот при различных технологических параметрах представлен на рисунках 2–5.

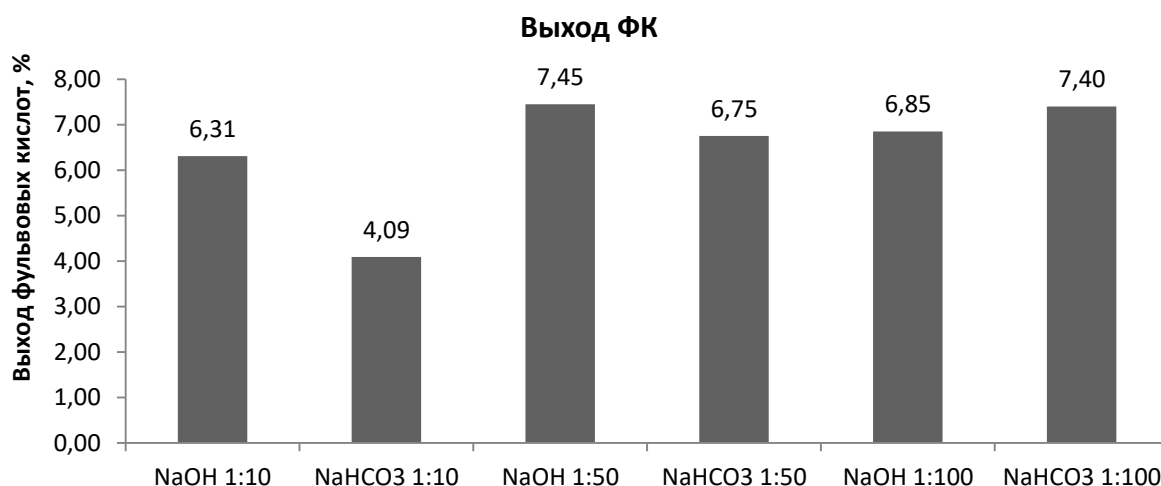


Рис. 2. Зависимость выхода фульвовых кислот от гидромодуля

Наибольший выход фульвовых кислот (7,45 %) наблюдался при применении в качестве экстрагента едкого натрия при гидромодуле 1 : 50. В то время как при таком же значении гидромодуля, но

при использовании в качестве экстрагента бикарбоната натрия выход фульвовых кислот (7,40 %) был незначительно ниже.

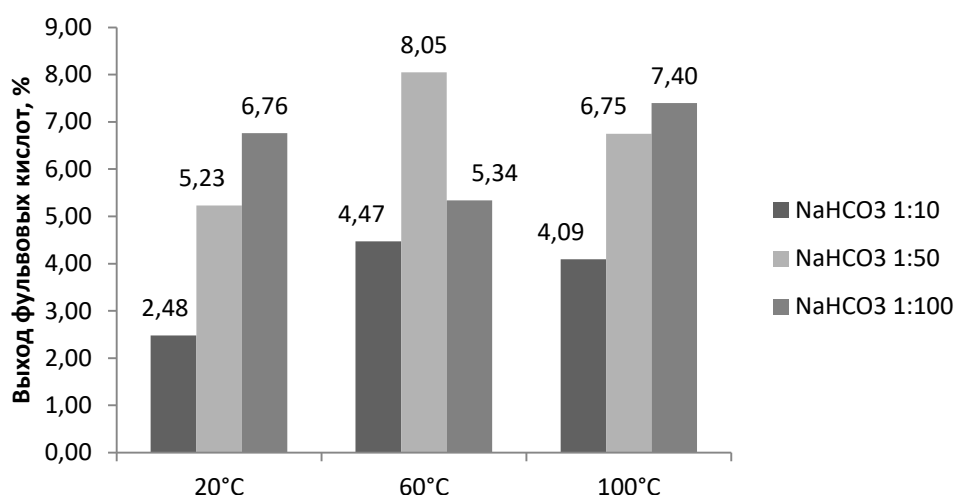


Рис. 3. Зависимость выхода фульвовых кислот от температуры экстрагирования

Из приведенных результатов (см. рис. 3) следует, что наибольший выход фульвовых кислот (8,05 %) достигался при температуре 60 °С при применении в качестве экстрагента едкого натрия при гидромодуле 1 : 50. Дальнейшее повышение температуры, вероятно, приводит к деструкции входящих в набор фульвовых кислот компонентов (аминокислот, витаминов, пептидов, полифенолов, кетонов, катехинов и др.) и снижению соответственно их выхода [14].

Исследование влияния продолжительности процесса на выход фульвовых кислот при температуре 60 °С показало, что максимальный выход фульвовых кислот (9,42 %) происходил при экстрагировании в течение 2 ч и жидкостном модуле 1 : 100. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса приводило к уменьшению их выхода.

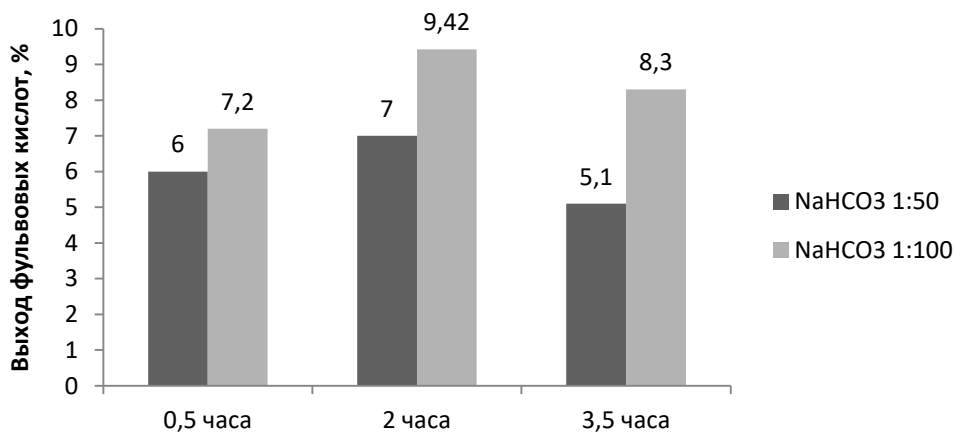


Рис. 4. Выход фульвовых кислот в зависимости от продолжительности процесса экстракции при температуре 60 °C

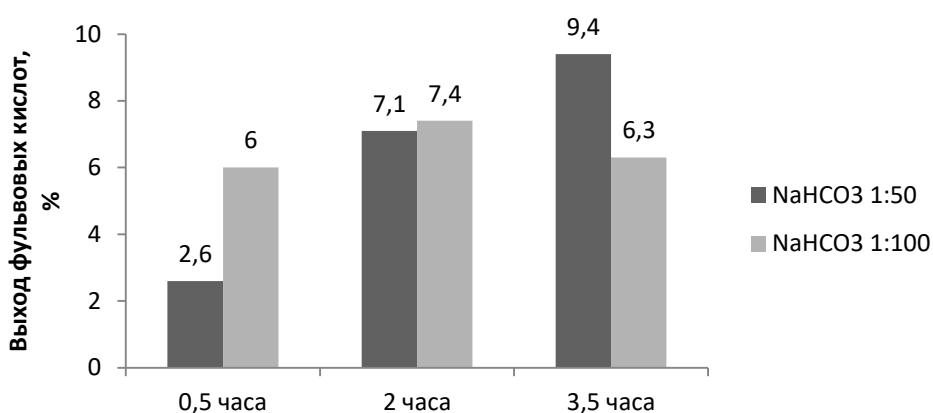


Рис. 5. Выход фульвовых кислот в зависимости от продолжительности процесса экстракции при температуре 100 °C

Исследование влияния продолжительности процесса на выход фульвовых кислот при температуре 100 °C показало, что больший выход фульвовых кислот (9,4 %) достигался при экстрагировании в течение 3,5 ч и жидкостном модуле 1 : 50.

При разработке технологических параметров извлечения фульвовых кислот были получены следующие результаты:

- наиболее рациональным гидромодулем является соотношение масса навески : экстрагент – 1 : 100 при использовании в качестве экстрагента бикарбоната натрия;
- максимальный выход фульвовых кислот (8,05 %) наблюдался при температуре 60 °C при использовании в качестве экстрагента бикарбоната натрия;
- рекомендуемая продолжительность экстракции составила 2 ч.

**Заключение.** Разработаны технологические параметры извлечения фульвовых кислот из леонардита месторождения, расположенного в Канско-Ачинском бассейне, ООО «Разрез Степановский». Установлено, что при использовании в качестве экстрагента бикарбоната натрия:

- рациональным гидромодулем для извлечения фульвовых кислот является гидромодуль 1 : 100;
- рациональной температурой для извлечения фульвовых кислот – 60 °C;
- при увеличении продолжительности процесса экстракции до 3,5 часов наблюдается незначительное увеличение выхода фульвовых кислот, однако экстракция в течение 2 ч также может быть рекомендована, для большей экономической целесообразности.

## Список источников

1. Derivatization and structural studies by spectroscopic methods of humic acids from Leonardite / *G Ricca* [et al.] // *Geoderma*. 2000-12. Т. 98, вып. 3-4. С. 115–125. DOI: 10.1016/s0016-7061(00)00055-0.
2. Кузнецов Н. Свойства бурых углей как сырья для технологической переработки // *Химия твердого топлива*. 2013. Т. 2013, вып. 6. С. 19–23. DOI: 10.7868/s0023117713060066.
3. URL: <https://kak.pedagogik-a.ru/how/leonardit-cto-eto-takoe.html> (дата обращения: 03.02.2024).
4. Johns Hopkins News Services; A report published as a collaborative effort between the National Institutes of Health (NIH), the Centers for Disease Control and Prevention (CDC), the Arthritis Foundation, and the American College of Rheumatology; May, 1998.
5. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/biologicheskaya-aktivnost-fulvovoy-kisloty-perspektivy-primeneniya-v-medicine> (дата обращения: 03.02.2024).
6. Наумова Г.В. Гуминовые препараты и технологические приемы их получения // *Гуминовые вещества в биосфере*. М., 1993. С. 178–188.
7. Денисюк Е.А., Кузнецова И.А., Митрофанов Р.А. Технологии получения гуминовых веществ // *Вестник НГИЭИ*. 2014. № 2 (33). С. 66–80.
8. Гостищева М.В., Федько И.В., Писниченко Е.О. Сравнительная характеристика методов выделения гуминовых кислот из торфов с целью получения гуминовых препаратов // *Доклады ТУСУР*. 2004. № 1. С. 66–68.
9. URL: <https://galaktikaarz.ru/fulvovaya-kislota-svoistva-primenenie-i-poleznye-svoistva> (дата обращения: 03.02.2024).
10. Изучение фунгицидных свойств фульвовых кислот / *К.Б. Чилачава* [и др.] // *Аграрная наука*. 2019. № 2 (8). С. 172–174.
11. URL: <https://dzen.ru/a/YMoR0VG6mxCswBA> (дата обращения: 03.02.2024).
12. URL: <https://sotlinemobile.ru/guminovye-i-fulvovye-kisloty-dlya-celoveka-cto-eto> (дата обращения: 03.02.2024).

13. URL: <https://mylivingfood.ru/fulvic-acid> (дата обращения: 03.02.2024).
14. URL: <https://fb.ru/article/288472/guminovyye-kisloty-cto-eto-takoe-i-kak-oni-vliyayut-na-organizm> (дата обращения: 03.02.2024).

## References

1. Derivatization and structural studies by spectroscopic methods of humic acids from Leonardite / *G Ricca* [et al.] // *Geoderma*. 2000-12. Т. 98, вып. 3-4. С. 115–125. DOI: 10.1016/s0016-7061(00)00055-0.
2. *Kuznetsov N. Svoystva buryh uglej kak syr'ya dlya tehnologicheskoy pererabotki* // *Himiya tverdogo topliva*. 2013. Т. 2013, вып. 6. С. 19–23. DOI: 10.7868/s0023117713060066.
3. URL: <https://kak.pedagogik-a.ru/how/leonardit-cto-eto-takoe.html> (data obrascheniya: 03.02.2024).
4. Johns Hopkins News Services; A report published as a collaborative effort between the National Institutes of Health (NIH), the Centers for Disease Control and Prevention (CDC), the Arthritis Foundation, and the American College of Rheumatology; May, 1998.
5. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/biologicheskaya-aktivnost-fulvovoy-kisloty-perspektivy-primeneniya-v-medicine> (data obrascheniya: 03.02.2024).
6. *Naumova G.V. Guminovye preparaty i tehnologicheskie priemy ih polucheniya* // *Guminovye veschestva v biosfere*. М., 1993. С. 178–188.
7. *Denisyuk E.A., Kuznetsova I.A., Mitrofanov R.A. Tehnologii polucheniya guminovykh veschestv* // *Vestnik NGI'EI*. 2014. № 2 (33). С. 66–80.
8. *Gostischeva M.V., Fed'ko I.V., Pishnichenko E.O. Sravnitel'naya harakteristika metodov vydeleniya guminovykh kislot iz torfov s cel'yu polucheniya guminovykh preparatov* // *Doklady TUSUR*. 2004. № 1. С. 66–68.
9. URL: <https://galaktikaarz.ru/fulvovaya-kislota-svoistva-primenenie-i-poleznye-svoistva> (data obrascheniya: 03.02.2024).
10. *Izuchenie fungicidnykh svojstv ful'vovykh kislot* / *K.B. Chilachava* [i dr.] // *Agrarnaya nauka*. 2019. № 2 (8). С. 172–174.

11. URL: <https://dzen.ru/a/YMoR0VG6mxCswBA> (data obrascheniya: 03.02.2024).  
12. URL: <https://sotlinemobile.ru/guminovye-i-fulvovye-kisloty-dlya-celoveka-cto-eto> (data obrascheniya: 03.02.2024).  
13. URL: <https://mylivingfood.ru/fulvic-acid> (data obrascheniya: 03.02.2024).  
14. URL: <https://fb.ru/article/288472/guminovyye-kisloty-chto-eto-takoe-i-kak-oni-vliyayut-na-organizm> (data obrascheniya: 03.02.2024).

Статья принята к публикации 13.05.2024 / The article accepted for publication 13.05.2024.

Информация об авторах:

**Надежда Александровна Величко**<sup>1</sup>, заведующая кафедрой технологии консервирования и пищевой биотехнологии, доктор технических наук, профессор

**Ирина Владимировна Бондарь**<sup>2</sup>, аспирант кафедры технологии консервирования и пищевой биотехнологии

**Яна Викторовна Смольникова**<sup>3</sup>, доцент кафедры технологии консервирования и пищевой биотехнологии, кандидат технических наук

**Оксана Валерьевна Стутко**<sup>4</sup>, старший преподаватель кафедры химии

Information about the authors:

**Nadezhda Aleksandrovna Velichko**<sup>1</sup>, Head of the Department of Canning Technology and Food Biotechnology, Doctor of Technical Sciences, Professor

**Irina Vladimirovna Bondar**<sup>2</sup>, Postgraduate student at the Department of Canning Technology and Food Biotechnology

**Yana Viktorovna Smolnikova**<sup>3</sup>, Associate Professor at the Department of Canning Technology and Food Biotechnology, Candidate of Technical Sciences

**Oksana Valerievna Stutko**<sup>4</sup>, Senior Lecturer, Department of Chemistry

