



**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОУГЛЯ КАК НОВОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УДОБРЕНИЯ ДЛЯ
ДОЛГОВРЕМЕННОГО УВЕЛИЧЕНИЯ ПЛОДОРОДИЯ ПОЧВ**

*Гиниятуллин К.Г., Смирнова Е.В., Григорьян Б.Р.,
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань*

**THE USE OF BIOCHAR AS A NEW ORGANIC FERTILIZER TO LONG-TERM INCREASE
THE SOIL FERTILITY**

*Ginijatullin K.G., Smirnova E.V., Grigoryan B.R.,
Kazan (Volga region) Federal University, Kazan*

Аннотация

В работе изучалась возможность использования методов, разработанных для исследования почвенного органического вещества (ПОВ), для оценки свойств биоуглей с целью получения информации, позволяющей прогнозировать их поведение в почвах. Для характеристики биоуглей, приготовленных в разных режимах пиролиза из различных древесных и травянистых материалов, использовали методы, разработанные для оценки лабильности (стабильности) ПОВ. Было показано, что методы ступенчатого окисления ПОВ и методы выделения отдельных его фракций могут быть модифицированы и адаптированы для оценки свойств биоуглей, причем между содержанием легкоокисляемого органического вещества (ОВ) в биоуглях и содержанием в них лабильных фракций ОВ наблюдается сильная прямая корреляционная связь.

Annotation

This paper deals with the possibility of using methods developed for studies of soil organic matter (SOM) to evaluate of biochar properties for obtain information to predict their behavior in soils. For biochar characteristics prepared in different pyrolysis modes of various woody and herbaceous materials used methods developed to assess the lability (stability) SOM. It was shown that the stepwise oxidation methods of SOM and methods of extraction of individual fractions can be modified and adapted to evaluate of biochar properties. There is a strong positive correlation between the content of oxidizable organic matter (OM) and content of labile fractions in biochar samples.

Хотя плодородие почвы имеет чисто прагматическое определение как «способность почвы удовлетворять потребность растений в элементах питания, воде и воздухе, а также обеспечивать условия для их нормальной жизнедеятельности» [1, стр. 2], растет понимание того, что плодородные земли являются весьма ограниченным природным ресурсом, наиболее подверженным деградации (в первую очередь за счет эрозии и нерационального сельскохозяйственного использования). В ближайшем будущем человечество неизбежно столкнется с проблемой восстановления утерянного естественного плодородия земель за счет создания искусственного плодородия с использованием возобновляемых ресурсов, прежде всего отходов сельскохозяйственного и лесохозяйственного производства.

В настоящее время возрастает интерес к биоуглям как перспективному органическому удобрению, поскольку его применение позволяет одновременно решать две важнейшие проблемы современности: долговременное улучшение плодородия почв и необходимость секвестрации углерода атмосферы. По данным археологических исследований, жители бассейна Амазонки еще в доколумбову эпоху для повышения продуктивности почв использовали биоуголь, который добывали тлением растительного материала и отходов сельского хозяйства [2]. Даже во влажном тропическом климате частицы мелкоизмельченного биоугля сохраняются в течение сотен и тысяч лет [3], причем возраст углерода биоуглей, как правило, старше, чем любых других форм углерода в почвах [4]. Современные исследования [5], основанные на изучении влияния биоуглей на дыхание почв, также



подтверждают, что содержание углерода в биоуглях, который находится в устойчивой к окислению форме, может сохраняться в почвах до тысячи лет. В перспективе внесение в почву биоугля, приготовленного промышленным способом, позволяет вывести до 50 % углерода исходных растительных остатков из биологического кругооборота, но устойчивость биоуглей в почвах будет в значительной степени зависеть как от вида исходных растительных остатков, так и условий проведения пиролиза [6].

Целью данной работы является изучение возможности использования методов, разработанных для исследования ПОВ, для оценки свойств биоуглей различного происхождения целью получения информации, позволяющей прогнозировать их поведение в почвах. Для исследования использовали размолотые образцы биоугля, пропущенные через сито 0,25 мм (0,1 мм при определении общего содержания углерода и азота). Выборка образцов биоуглей (10 шт.), использованная для изучения, оценивалась как достаточно однородная по содержанию общего углерода, но сильно отличающаяся по отношению C/N и содержанию зольных элементов. Определение общего углерода и азота в препаратах биоуглей проводили на приборе vario MICRO cube (Fa Elementar). Содержание золы определялось прокаливанием при 1000 °С. Для характеристики лабильной фракции образцов биоуглей использовали метод экстракции ОВ горячей водой. Для оценки содержания собственно гумусовых веществ (ГВ) в образцах биоуглей использовали метод ускоренного определения содержания органического углерода, извлекаемого смесью $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-NaOH}$. Для общей характеристики устойчивости всего пула органических веществ биоуглей использовали метод ступенчатого окисления, успешно реализованный для изучения ПОВ, – модифицированный метод Уолки-Блейка, предложенный Ханом с соавторами [7]. Данный метод предполагает проведение окисления почвы бихроматом калия при различных концентрациях серной кислоты с определением количества ОВ, подвергнувшегося окислительной деструкции, по остатку непрореагировавшего $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Подход предполагает выделение 4 составляющих пула ПОВ (SOM) по подверженности окислению. Фракция 1 – органический углерод, окисляемый 0,167 моль/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при концентрации 12 моль/л H_2SO_4 ; фракция 2 – разница между содержанием органического углерода, окисляемого при 18 N и 12 N H_2SO_4 ; фракция 3 – разница между содержанием органического углерода, окисляемого при 24 N и 18 N H_2SO_4 ; фракция 4 – разница между общим органическим углеродом, определяемым сухого сжигания, и углеродом, окисляемым при 24 N H_2SO_4 .

В таблице 1 приведены результаты определения содержания углерода фракций ОВ, с высокой степенью окисляемости при концентрации серной кислоты 12 и 18 N (фракция 1 и 2, определяемые методом Хана) и фракций ОВ выделяемые кипящей водой и смесью $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-NaOH}$ в образцах биоугля различного происхождения, в % к общему углероду.

Содержание легкоразлагаемого (фракция 1 по Хану) и среднеразлагаемого ОВ (фракция 2 по Хану) в образцах, полученных пиролизом при низких температурах (< 400 °С) из грубых остатков кукурузы, проса и ивы, значительно выше, чем в биоуглях, получаемых пиролизом в диапазоне температур 400–600 °С. Содержание этих фракций в образцах, полученных высокотемпературным пиролизом, хотя и находится примерно в одном диапазоне, сильно варьирует. Результаты свидетельствуют о высокой степени зависимости содержания активных фракций ОВ как от вида исходного материала, так и температурного режима пиролиза. Этот вывод согласуется с данными, полученными при оценке биоуглей по содержанию фракций ОВ, растворимых в кипящей воде и смеси $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-NaOH}$.

В то же время содержание ОВ, инертного к окислению бихроматом калия в присутствии 24 N H_2SO_4 в биоуглях, получаемых пиролизом в диапазоне температур 400–600 °С достаточно однородное и составляет от 82 до 91 %, при этом коэффициент вариации составляет всего 4 %. Содержание инертного ОВ в образцах, полученных при низкотемпературном пиролизе (< 400 °С) из грубых остатков кукурузы, проса и ивы, значительно ниже. Результаты могут трактоваться как отсутствие существенного влияния на содержание неокисляемой фракции ОВ, свойств исходного материала при использовании высокотемпературных технологий пиролитической обработки.



Таблица 1.

Содержание углерода фракций ОВ с высокой степенью окисляемости (фракция 1 и 2, определяемые методом Хана) и фракций ОВ, выделяемых кипящей водой и смесью $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-NaOH}$ в образцах биоугля различного происхождения, в % к общему углероду

Вид биоугля	Фракция 1 по Хану ($12 \text{ N H}_2\text{SO}_4$)	Фракция 2 по Хану ($18 \text{ N-}12 \text{ N H}_2\text{SO}_4$),	Фракция ОВ, выделяемая кипящей водой	Фракция ОВ, выделяемая смесью $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-NaOH}$
Сосна (пиролиз при 400–600 °С)	0,99	3,34	0,05	0,28
Кедр (пиролиз при 400–600 °С)	0,39	4,57	0,10	0,25
Дуб (пиролиз при 400–600 °С)	0,95	3,72	0,13	0,35
Miscanthus (пиролиз при 400–600 °С)	0,64	4,23	0,09	0,25
Ива (пиролиз при 400–600 °С)	0,68	4,64	0,18	0,25
Кукуруза (пиролиз при 400–600 °С)	0,94	3,08	0,28	0,31
Просо (пиролиз при 400–600 °С)	2,05	7,76	0,28	0,40
Ива (пиролиз при $t < 400$ °С)	1,40	11,58	0,27	0,40
Кукуруза (пиролиз при $t < 400$ °С)	9,51	33,79	0,93	5,40
Просо (пиролиз при $t < 400$ °С)	5,86	14,05	1,02	6,33

Таблица 2.

Матрица корреляций содержания углерода (в % от общего углерода) во фракциях, выделяемых различными методами из биоуглей

		Фракции ОВ, легко подверженные окислению по методу Хана		Фракция ОВ, выделяемая кипящей водой	Фракция ОВ, выделяемая смесью $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-NaOH}$
		фракция 1	фракция 2		
Фракции ОВ, легко подверженные окислению по методу Хана	фракция 1	1,00	0,95 (p=0,00)	0,92 (p=0,00)	0,92 (p=0,00)
	фракция 2		1,00	0,81 (p=0,01)	0,78 (p=0,01)
Фракция ОВ, выделяемая кипящей водой				1,00	0,98 (p=0,00)
Фракция ОВ, выделяемая смесью $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-NaOH}$					1,00



В таблице 2 представлена матрица корреляций содержания фракций углерода, подверженных в различной степени окислению по Хану, содержания фракций ОВ растворимых в кипящей воде и смеси $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-NaOH}$.

Оценивая корреляционные связи, можно отметить, что существует тесная, статистически значимая корреляция между содержанием органического углерода, извлекаемого горячей водой и смесью $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-NaOH}$. Также отмечается тесная, статистически значимая корреляция между данными показателями с содержанием фракций 1 и 2, оцениваемых по окисляемости по методу Хана.

Заключение

Метод Хана, разработанный для оценки окисляемости ПОВ, можно модифицировать и адаптировать для оценки окисляемости ОВ биоуглей. Разделение пула ОВ биоуглей на 4 фракции: легко-, средне-, трудноразалагаемые и неокисляемые может быть достаточно информативным, поскольку позволяет оценить количество активного и инертного ОВ, вносимого в почвы с биоуглями, полученными из растительного различного происхождения в различных режимах пиролиза. Содержание органического углерода, извлекаемого из биоуглей горячей водой или смесью $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-NaOH}$, имеет сильную корреляцию с содержанием фракций ОВ, определяемых по методу Хана, поэтому эти методы могут быть использованы для быстрого скринингового обследования свойств биоуглей различного происхождения.

Литература

1. ГОСТ 27593-88. Межгосударственный стандарт. Почвы. Термины и определения.
2. Lehmann, J. 2007. Bioenergy in the black. *Front Ecol Environ*, 2007; 5(7): 381-387
3. Sombroek W, Ruivo ML, Fearnside PM, et al. 2003. Amazonian Dark Earths as carbon stores and sinks. In: Lehmann J, Kern DC, Glaser B, and Woods WI (Eds). *Amazonian Dark Earths: origin, properties, management*. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
4. Pessenda LCR, Gouveia SEM, and Aravena R. 2001. Radiocarbon dating of total soil organic matter and humin fraction and its comparison with ^{14}C ages of fossil charcoal. *Radiocarbon* 43: 595-601.
5. Kuzyakov Y, Bogomolova I, Glaser B. 2014. Biochar stability in soil: Decomposition during eight years and transformation as assessed by compound-specific ^{14}C analysis *Soil Biol Biochem* 70 229-236
6. Lehmann J, Gaunt J and Rondon M 2006. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 11: 403-427.
7. Chan KY, Bowman A, Oates A 2001: Oxidizable organic carbon fractions and soil quality changes in an oxic Paleustalf under different pasture leys. *Soil Sci* 166: 61-67.