МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАЗАНСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ВЕТЕРИНАРНОЙ МЕДИЦИНЫ ИМ. Н.Э. БАУМАНА
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НАУЧНЫЕ ТРУДЫ
международной научно-практической конференции

«СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО И ПРОДОВОЛЬСТВЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ: ТЕХНОЛОГИИ, ИННОВАЦИИ, РЫНКИ, КАДРЫ»

посвященной 100-летию аграрной науки, образования и просвещения в Среднем Поволжье

13-14 ноября 2019 г.

Казань – 2019

13. Ягодин Б.А. Кольцо жизни. / Б.А. Ягодин // Кольцо жизни. – Энтузиасты аграрной науки: Тр. Куб. ГАУ. – Краснодар, 2010. – вып. 11. – С.28-202.

УДК 631.8

Окунев Родион Владимирович
Доцент, кандидат биологических наук, Казанский федеральный университет, г. Казань
E-mail:tutinkaz@yandex.ru
Смирнова Елена Васильевна
Заведующий кафедрой, кандидат биологических наук, Казанский федеральный университет, г. Казань
E-mail: elenavsmirnova@mail.ru
Гиниятуллин Камиль Гашикович
Доцент, кандидат биологических наук, Казанский федеральный университет, г. Казань
E-mail: ginijatullin@mail.ru
Гусева Ирина Александровна
Ассистент, Казанский федеральный университет, г. Казань
E-mail: gusevaira92@bk.ru

ПИРОУГЛИ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЧВЕННЫЕ МЕЛИОРАНТЫ: ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОГО НЕГАТИВНОГО ВЛИЯНИЯ НА ПОЧВЫ

Аннотация. При применении пироуглей совместно с липидной фракцией пирогенного продукта в почвы могут попадать полициклические ароматические углеводороды, которые могут оказывать токсическое воздействие на почвенные организмы и загрязнять почвенную экосистему в целом. Пироугли (8 видов) были получены из остатков древесной и травянистой растительности (липа, ива, кукуруза, просо) при двух режимах пиролиза: низкотемпературные пироугли – при <400°С и высокотемпературные пироугли при 400-600°С. Наибольшее количество липидной фракции (от 0,54 до 2,78% от массы пироугля) и ПАУ было обнаружено в пироуглях, полученных при низкой температуре пиролиза. По содержанию ПАУ наиболее неблагоприятным для внесения в почвы являлся пироуголь полученный из остатков просо низкотемпературного пиролиза (602,21 мкг/кг), однако при высокой температуре пиролиза образовывается наиболее безопасный продукт с наименьшей концентрацией ПАУ и значительным содержанием липидной фракции. Результаты опытов показали, что следует точно контролировать условия пиролиза и тщательно вбирать материал для пироуглей, чтобы получать наиболее благоприятные по содержанию липидной фракции и ПАУ продукты для дальнейшего использования в качестве мелиорантов.

Ключевые слова: пироугль, биоуголь, липидная фракция, полициклические ароматические углеводороды

Okunev Rodion Vladimirovich
Associate professor, PhD in Biology, Kazan Federal University, Kazan
E-mail:tutinkaz@yandex.ru
Smirnova Elena Vasilyevna
Head of the Department, PhD in Biology, Kazan Federal University, Kazan
E-mail: elenavsmirnova@mail.ru
Giniyatullin Kamil Gashikovich
Associate professor, PhD in Biology, Kazan Federal University, Kazan
E-mail: ginijatullin@mail.ru
Гусева Ирина Александровна
Assistant, Kazan Federal University, Kazan
E-mail: gusevaira92@bk.ru

PIROCHARS AS PROMISING SOIL MELIORANTS: EVALUATION OF POSSIBLE NEGATIVE EFFECTS ON SOILS

Abstract. With the lipid fraction of the applied pyrochars polycyclic aromatic hydrocarbons can enter the soil, which can have a toxic effect on soil organisms and pollute the soil ecosystem. Pyrochars (8 species) were obtained from the crop and wood residues (linden, willow, corn, millet) by two pyrolysis regimes: low-temperature pyrolysis (<400°C) and high-temperature pyrolysis (400-600°C). The largest amount of lipid fraction (from 0.54 to 2.78%) and PAHs were found in pyrochars obtained at a low pyrolysis temperature. According to the PAH content, the most unfavorable for application to the soil was pyrochar obtained from the residues of millet of low-temperature pyrolysis (602.21 μg/kg), however, at a high pyrolysis temperature, the safest product with the lowest PAHs concentration and a significant amount of lipid fraction is formed. The results of the experiments showed that it is necessary to precisely control the conditions of pyrolysis and carefully select the material for pyrochar in order to obtain the products most favorable in terms of lipid fraction and PAHs content for further use as meliorants.

Key words: pyrochar, biochar, lipid fraction, polycyclic aromatic hydrocarbons

Введение. Пироуголь – мелиорант, получаемый при пиролизе органического материала, применение которого нацелено на изменение свойств почв, увеличения их плодородия и секвестрации углерода в экосистеме. Кроме того, пироугли используют и для других целей: в качестве сорбентов тяжелых металлов, пестицидов, различных ионов, органических загрязняющих соединений, для предохранения питательных веществ из почвы от вымывания [1, 2]. С агрохимической точки зрения, пироуголь является (продуктом) - источником углерода, который довольно устойчив к микробиологическому разложению [3]. Пироугли изготавливают из различного растительного материала (пожнивных остатков культур, остатков древесной растительности,

остатков продуктов животноводства) при разных температурно-временных условиях пиролиза. Вне зависимости от условий пиролиза, конечный продукт содержит (или может содержать) некоторое количество лабильного органического вещества, в составе которого могут быть и органические загрязнители.

При производстве пироуглей растительного происхождения выделяются значительные количества уксусной кислоты, метанола, фенольных соединений [4]. В получаемой продукции наряду с бензолполикарбоновыми кислотами, которые являются инертными составляющими продукта, значительная часть углерода представлена гуминоподобными веществами, гликолипидами, фосфолипидами и др. [2], которые при внесении пироуглей в почвы могут частично пополнить фракцию почвенных липидов. Внесение в почвы пироуглей с высоким содержанием липидов может оказывать положительное влияние за счет обеспечения почвенной биоты доступным органическим веществом [2, 5]. Вместе с тем, пироугли с высоким содержанием липидной фракции теоретически могут оказать негативное влияние за счет ухудшения почвенных свойств или попадания вместе с ними таких опасных продуктов пиролиза, как полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ). Значительная доля ПАУ неизбежно образуется в процессе производства пироуглей, что представляет угрозу из-за их стойкости в окружающей среде и увеличения интенсивности применения пироугля в сельском хозяйстве [6]. Считается, что основными предшественниками ПАУ при пиролизе являются целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин [7], содержания, которых в растениях разных видов сильно варьируют, что обеспечивает сильные различия в концентрациях ПАУ пироуглей различного происхождения [6]. Вторым фактором, сильно влияющем как на качественный и количественный состав ПАУ, так и на липидную составляющую прироуглей в целом, является сам процесс пиролиза [8]. Основная опасность для человека представлена канцерогенными, иммунотоксичными, тератогенными свойствами ПАУ. Попадая в организм по пищевой цепочке, они вмешиваются в функцию клеточных мембран и ферментных систем [9].

Целью данной работы являлась оценка возможного негативного влияния на почвы органической составляющей пироуглей. Для этого было изучено содержание липидной фракции и концентрация ПАУ в пироуглях различного происхождения.

Материалы и методы исследований. Для проведения опытов использовали образцы пироуглей (8 шт.), приготовленные из различных древесных и травянистых материалов в разных режимах медленного пиролиза в двух термических условиях. Предварительно нарезанные образцы первоначально измельчали до размера стружки ножевой дробилкой. Затем навески по 50г подвергали пиролизу в лабораторной реторте d = 32 мм в муфельной печи с парогазовой смесью, отводимой через конденсатор при различных температурных условиях. Образцы пироуглей пожнивных остатков просо и кукурузы, опилок ивы и липы получали при температурах <400°C

(низкотемпературные пироугли) и 400-600°С (высокотемпературные пироугли) при медленном пиролизе (10°С/мин) в течение 170 мин.

Общие химические свойства пироуглей представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Химические свойства пироуглей

Растительная масса использованная для пиролиза	Температура пиролиза	Общее содержание, %		
		С	N	Золы
Липа	400-600°С	-	-	-
Ива		79,6	0,28	6,8
Кукуруза		66,3	0,86	19,9
Просо		71,2	0,66	13,9
Ива	< 400°С	77,3	0,23	2,7
Кукуруза		63,1	0,47	8,3
Просо		71,9	0,16	3,6
Липа		-	-	-

Экстракцию свободной липидной фракции проводили смесью спирт:бензол (1:1) в аппаратах Сокслета в течение 48 часов. Экстракт доводили до объема 250 мл. Общее содержание липидов определяли гравиметрически после испарения спиртобензольной смеси из аликвоты экстракта. Полученный остаток свободных липидов перед взвешиванием высушивали при 50˚С в течение 48 часов. Содержание органического углерода ($С_{орг}$) определяли мокрым сжиганием по методу Тюрина [10].

Из пироуглей были выделены ПАУ смесью ацетон:циклогексан (1:1) на аппарате Soxhlet, их определение проводили на ВЭЖХ Flexar по методике описанной в [11](Perkin Elmer, США).

Результаты исследований. В таблице 2 представлены изучаемые характеристики пироуглей. Суммарное содержание ПАУ в исследуемых образцах варьировало в диапазоне от 8,49 до 603,21 мкг/кг (табл.2).

Подобный диапазон значений, обнаружены для стеблей кукурузы, древесины дуба и сосны в работе, для остатков просо и древесных пород - в работе [12, 13]. Наименьшее содержание загрязнителей обнаружено для пироуглей из кукурузы, остатков просо и древесины ивы при высокотемпературном пиролизе. Возможно, при высокой температуре (≥500 ° С) происходит улетучивание аморфных фаз, что сводит к минимуму концентрацию экстрагируемых ПАУ на поверхности пироуглей [14]. Наибольшая концентрация загрязнителей характерна для пироуглей из кукурузы и остатков просо низкотепрературного пиролиза.

В отечественной практике в почвах из ПАУ нормируют только без(а)пирен, ПДК которого составляет 20 мкг/кг (ГН 2.1.7.2041-06). Учитывая данную норму, все пироугли полученные при низкотемпературном пиролизе имеют достаточно большое содержание ПАУ. Однако, дозы внесения пироуглей обычно малы (до 5% от массы почвы), поэтому потенциально опасным для внесения в почвы является только пироуголь из остатков просо.

Таблица 2 - Содержание липидной фракции и ПАУ в пироуглях

Растительная масса, использованная для пиролиза	Липа	Ива	Кукуруза	Просо	Ива	Кукуруза	Просо	Липа
Температура пиролиза	400-600˚С				< 400˚С			
Содержание липидной фракции	-	0,16	0,46	0,38	0,54	3,38	2,78	
Содержание $C_{орг}$ липидной фракции	-	0,13	0,31	0,19	0,26	2,10	1,84	
ПАУ, мкг/кг	71,16	8,61	18,32	8,49	53,95	111,58	603,21	23,37
Количество ПАУ вносимое с пироуглями при дозе 5% от массы почвы	3,56	0,43	0,92	0,42	2,70	5,58	30,16	1,17
Соотношение содержания липидной фракции к концентрации ПАУ (n 10^5)	-	1,9	2,5	4,5	1,0	3,0	0,5	-

Наибольшее количество липидной фракции (от 0,54 до 2,78% от массы пироугля) было обнаружено в пироуглях, полученных при низкой температуре пиролиза. Максимальное ее содержание было обнаружено в пироуглях из остатков кукурузы и просо. Пироугли, полученные в диапазоне температур 400-600˚С характеризуются низким содержанием липидной фракции - от 0,1 до 0,46% к их весу. Наименьшее содержание наблюдается в пироуглях из древесных пород, наибольшее – из травянистых растений.

Привнесенная в почву вместе с пироуглями липидная фракция является источником органического углерода для микроорганизмов. Однако в составе данной фракции может содержаться большая часть обнаруженных нами ПАУ, которые будут отрицательно влиять на жизнедеятельность микрофлоры. Поэтому для выявления наиболее комфортных условий для жизни микроорганизмов были рассчитаны соотношения между содержанием липидной фракции и ПАУ пироуглей. Наибольшее значение соотношения было обнаружено для препарата полученного из остатков просо (высокотемпературный пиролиз) и составило $4{,}5 \cdot 10^5$ (табл.2). Тогда наиболее безопасным и благоприятным для внесения в качестве мелиоранта может рассматриваться данный пироуголь, и несмотря на большое содержание ПАУ, пироуголь из кукурузы (низкотемпературный пиролиз), так как эти образцы содержат наибольшее количество органического вещества в виде липидной фракции.

Выводы. Проведенные исследования показывают, что температура пиролиза и тип растительного материала оказывают влияние на содержание

липидной фракции органического вещества пироуглей и концентрацию ПАУ. Так, по содержанию ПАУ наиболее неблагоприятным для внесения в почвы являлся пироуголь полученный из остатков просо (низкотемпературный пиролиз), однако при высокой температуре пиролиза образовывается безопасный продукт с наименьшей концентрацией ПАУ и значительным содержанием липидной фракции. Данные исследования показали, что пироугли могут нести потенциальную опасность для окружающей среды и их получение должно проводиться в строго контролируемых условиях с тщательным выбором материала для получения продукта и температуры пиролиза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-04-00869.

Список литературы

1. Rizhiya E.Y., Buchkina N.P., Mukhina I.M., Belinets A.S., Balashov E.V. Effect of Biochar on the Properties of Loamy Sand Spodosol Soil Samples with Different Fertility Levels: A Laboratory Experiment // Eurasian Soil Science. 2015. V. 48, № 2. C.192-200.

2. Gaskin J.W., Steiner C., Harris K., Das K.C., Bibens B. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use // American Society of Agricultural and Biological Engineers. 2008. V.51(6). P.2061-2069.

3. Lehmann J., Joseph S., Biochar for Environmental Management: Science and Technology. London: Earthscan Publ., 2009. P.1-12.

4. Sinitsyn A.P., Gusakov A.V., Chernoglazov V.M. Bioconversion of lignocellulosic materials. M.: MSU, 1995. 224 p.

5. Maestrini B., Herrmann A.M., Nannipieri P., Schmidt M.W.I., Abiven S. Ryegrass-derived pyrogenic organic matter changes organic carbon and nitrogen mineralization in a temperate forest soil // Soil Biology and Biochemistry. 2014. V.69. P.291-301.

6. Wang C., Wang Y., Herath H.M. S.K. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar–Their formation, occurrence and analysis: A review // Organic Geochemistry. V.114. P.1-11.

7. Buss W., Graham M.C., MacKinnon G., Mašek O. Strategies for producing biochars with minimum PAH contamination // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2016. V.119. P.24-30.

8. Wei J., Tu C., Yuan G., Bi D., Wang H., Zhang L., Theng B.K.G., Pyrolysis temperature-dependent changes in the characteristics of biochar-borne dissolved organic matter and its copper binding properties // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 2018. P.1-6.

9. Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation // Egyptian Journal of Petroleum. 2016. V.25, I.1. P.107-123.

10. Smirnova E.V., Giniyatullin K.G., Valeeva A.A., Pyrochars as Promising Soil Ameliorants: Assessment of Content and Spectral Properties of Their Lipid Fractions// Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki. 2018. V.160, I.2. P.259-275.

11. Okunev R.V, Smirnova E.V, Sharipova A.R, Gilmutdinova, I.M., Giniyatullin, K.G. Investigation of biological destruction of benzo[a]pyrene andpolycyclic aromatic hydrocarbons of biochar in soil // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2018. V.107, I.1. Art. № 012121.

12. Domene X., Enders A., Hanley K., Lehmann J. Ecotoxicological characterization of biochars: Role of feedstock and pyrolysis temperature // Science of the Total Environment. 2015. V.512–513. P.552-561.

13. Hale S.E., Lehmann J., Rutherford D., A.R. Zimmerman, Bachmann R.T., Shitumbanuma V., O'Toole A., Sundqvist K.L., Peter H., Arp H., Cornelissen G. Quantifying the Total and Bioavailable Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Dioxins in Biochars // Environmental Science & Technology Environ Sci Technol. 2012. V.46(5). 2830-2838.

14. Keiluweit M., Nico P.S., Johnson M.G., Kleber M. Dynamic molecular structure of plant biomass derived black carbon (biochar) // Environmental Science & Technology. 2010. V.44. P.1247-1253.

УДК: 631.587 (575.3)

Партоев Курбонали
Доктор сельскохозяйственных наук, заведующий лабораторией генетики и селекции растений Института ботаники, физиологии и генетики растений АН Республики Таджикистан, г. Душанбе
E-mail.: pkurbonali@mail.ru
Садридинов Сайфидин
Кандидат сельскохозяйственных наук, ведущий научный сотрудник Института экономики и демографии АН Республики Таджикистан, г. Душанбе
Сафармади Мирзоали
Научный сотрудник Института ботаники, физиологии и генетики растений АН Республики Таджикистан, г. Душанбе
E-mail.: safarmadi.mirzoali@mail.ru
Ясинов Шамсиддин Мамедович
Доцент Таджикского аграрного университета им. Ширинщох Шотемур, г. Душанбе
E-mail: yasinov47@mail.ru

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ КОРМОПРОИЗВОДСТВА ПОСРЕДСТВОМ СОВМЕЩЕННЫХ ПОСЕВОВ КОРМОВЫХ КУЛЬТУР В ТАДЖИКИСТАНЕ

Аннотация. Для повышения интенсификации кормопроизводства нами в условиях орошаемых земель село «Мирзобек» сельсовета «Гулистон» Рудакинского района проведены научные работы по определению влияния совмещенного посева трех кормовых культур (топинамбур+ подсолнечник+