

УДК 606

doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.77-92

ИЗМЕНЕНИЕ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПИРОУГЛЯ ИЗ КУРИНОГО ПОМЕТА В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

П.А. Курынцева, И.Б. Выборнова, П.Ю. Галицкая, С.Ю. Селивановская
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

Аннотация

Представлены данные об изменении химического состава и токсикологических характеристик пироугля при его модификации методом допирования азотом с использованием карбамида ((NH₂)₂CO), а также калием с фосфором с использованием дигидроортофосфата калия (KH₂PO₄). Проанализировано четыре варианта допирования, различающихся последовательностью обработки агентами и кратностью процессов пиролиза. Токсичность определена с использованием простейших *Paramecium caudatum*, низших ракообразных *Daphnia magna* и высших растений *Hordeum vulgare*. Полученные результаты подвергнуты обработке методом главных компонент. Установлено, что как сам пиролиз, так и химическая модификация приводят к существенному изменению содержания органогенных элементов и токсичности. Применение метода главных компонент позволило выявить вариант модификации, позволяющий получить пироуголь с высоким содержанием органогенных элементов при незначительном увеличении их токсичности и включающий пиролиз исходного субстрата в течение 2 ч, обработка регентами в сухом или растворенном виде и повторный пиролиз в течение 2 ч.

Ключевые слова: пироуголь, токсичность, модификация пироугля

Введение

Твердым продуктом, образующимся в процессе пиролиза органических субстратов (разложение органической массы в бескислородных условиях), является пироуголь [1, 2]. Пироуголь получают из различных органических субстратов, чаще всего из растительных отходов и сырой древесины [3, 4], реже из отходов животноводства [5], осадков сточных вод [6], скорлупы орехов [7], биомассы кормовых растений [8]. Поскольку пироуголь содержит большое количество органогенных элементов, таких как калий, фосфор, азот, одним из направлений применения пироугля является его использование в качестве нетрадиционного удобрения [9–11]. Качество пироугля, а именно его состав и физическая структура, зависит от исходного субстрата и режимов пиролиза [1, 2, 11–17]. Ключевыми параметрами режима пиролиза являются температура (пиковая температура), длительность (время удерживания субстрата при пиковой температуре), скорость нагрева [13, 14]. Традиционно процесс пиролиза осуществляют при температуре 200–900 °С [1, 2, 13, 14, 18] и времени удерживания от 1 до 4 ч [1]. В целом процесс пиролиза приводит к снижению содержания органического углерода

и к увеличению содержания зольных элементов в пироугле по сравнению с исходным субстратом, причем эффект зависит от температурного режима процесса [13]. Так, Сонг и Гуо показали, что содержание К, Са, Mg и Р в пироугле, полученном из птичьего помета, увеличивалось на 32%, 30%, 30% и 34% соответственно при увеличении температуры пиролиза с 300 °С до 600 °С [18]. Лиу с соавторами показали, что большее содержание токсичных 5- и 6-колечных полициклических ароматических углеводородов образуется при температуре пиролиза 250–300 °С, соответственно при увеличении температуры пиролиза токсичность биочара снижается [19]. Кроме того, процесс пиролиза позволяет снизить риски, связанные с применением исходного субстрата, такие как загрязнение почвы антибиотиками, патогенной микрофлорой [20]. Принимая во внимание, что пироуголь рассматривается как нетрадиционное удобрение увеличение содержания таких элементов, как К и Р, в пироугле по сравнению с исходным субстратом является полезным, поскольку они являются биогенными элементами для растений. Однако даже при этом, зачастую, содержание биогенных элементов в пироугле оказывается недостаточным для его эффективного применения. В этом случае пироуголь подвергают модификации, которая может быть направлена на изменение структуры и состава частиц биочара [21, 22]. Для изменения структуры частиц пироугля применяют так называемые методы активации пироугля, которые делятся на химические и физические, а для изменения состава частиц используют методы допирования [23]. Углеродный каркас пироуглей чаще всего допируют азотом, фосфором и серой [21]. Эффективность допирования зависит от свойств исходного субстрата, условий процесса и веществ, используемых при допировании.

Высокая адсорбционная и поглощательная способность пироугля позволяет успешно проводить допирование пироугля атомами азота. В качестве основных соединений используют аммиак NH_3 [24–26], мочевины (NH_4HCO_3) [27] и другие азотсодержащие органические соединения [28]. Допирование происходит в результате реакции NH_3 с группами $-\text{OH}$ и $-\text{C}=\text{O}$ с образованием пиридина и пиррола. Эти соединения наряду с белками являются основными азотсодержащими соединениями в пироугле [27]. В качестве веществ, используемых для увеличения количества фосфора в пироугле, применяют H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, органические соединения, в состав которых входит фосфор. Наиболее эффективно химическая модификация протекает по следующим функциональным группам $-\text{C}-\text{P}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{P}-\text{O}-$, $-\text{C}-\text{P}=\text{O}$ [29].

Таким образом, при применении пироугля в качестве нетрадиционного удобрения целесообразно использовать его модифицированный вариант. Однако модификация пироугля химическими соединениями, как и сам процесс пиролиза, может привести к изменению их токсичности [30]. Исходя из этого, целью настоящей работы явилось определение оптимального варианта модификации пироугля с точки зрения получения продукта с максимальным содержанием органических элементов и минимально токсичных.

1. Материалы и методы

1.1. Получение пироугля. В качестве субстрата для получения пироугля использовали куриный помет, образующийся на птицефабрике г. Набережные

Челны (Республика Татарстан, Россия). Образцы куриного помета хранили при температуре 4 °С. Для получения исходного образца пироугля высушенный куриный помет измельчали с использованием лабораторной мельницы и помещали в пиролизную печь. Температура пиролиза составила 400 °С, время удерживания при максимальной температуре 4 ч, скорость нагрева 10 °С мин⁻¹. В качестве допинг-агентов были использованы: источник азота – карбамид ((NH₂)₂CO), источник калия и фосфора – дигидроортофосфат калия (KH₂PO₄). При разработке методов химической модификации пироугля было применено четыре варианта режимов: а) обработка исходного субстрата сухими реагентами и дальнейший пиролиз, как при получении немодифицированного образца; б) пиролиз исходного субстрата в течение 4 ч, обработка раствором реagensов, высушивание; в) пиролиз исходного субстрата в течение 2 ч, обработка раствором реagensов, высушивание образцов, повторный пиролиз в течение 2 ч; г) пиролиз исходного субстрата в течение 2 ч, обработка сухими реагентами, повторный пиролиз в течение 2 ч. В качестве контроля использовали исходный пироуголь (cont).

1.2. Анализ физико-химических параметров пироугля. Определение валового содержания углерода, азота проводили с использованием элементного анализатора Perkin Elmer по методу Дюма – Прегля [31]. Органический углерод определяли методом мокрого окисления с бихроматом калия [32]. Определения содержания калия и фосфора проводили согласно ПНД Ф 16.1:2:3:3.11-98 [33], используя метод, основанный на атомно-эмиссионной спектроскопии с ионизацией в индуктивно-связанной аргонной плазме на ICPE 9000 Shimadzu. pH анализировали в водных вытяжках пироугля (1 : 5 по массе) [34].

1.3. Анализ токсикологических параметров пироугля. Токсичность устанавливали методами биотестирования в тестах с простейшими *Paramecium caudatum* [35,36], с низшими ракообразными *Daphnia magna* [37] и с высшими растениями *Hordeum vulgare* [38].

Для токсикологического тестирования с использованием *P. caudatum* и *D. magna* готовили водные вытяжки (1 : 10 по массе, 6 ч перемешивания при комнатной температуре и 12 ч отстаивания). Для тестирования использовали элюат, полученный центрифугированием смеси в течение 30 мин при 3500 g, и последующим фильтрованием. Полученный элюат разбавляли биологизированной водой (при соотношении элюат : биологизированная вода, равном 1 : 1, 1 : 4, 1 : 16). В качестве контроля использовалась биологизированная вода.

Биотестирование с *D. magna* проводили в специальных сосудах объемом 50 мл, которые заполняли 20 мл тестируемого раствора. Пять тест-организмов помещали в тестируемый раствор, кормление в период эксперимента не осуществляли. Тестирование проводили при температуре 20 ± 2 °С и режиме освещения 16 ч освещения с последующими 8 ч темноты. После 96-часовой экспозиции визуально устанавливали количество иммобилизованных особей.

Биотестирование с *P. caudatum* проводили в микроаквариумах объемом 0.3 мл, которые заполняли 0.2 мл тестируемого раствора. Десять тест-организмов помещали в тестируемый раствор, кормление в период эксперимента не осуществляли. Тестирование проводили при температуре 20 ± 2 °С в течение 1 ч.

Спустя 1 ч определяли количество иммобилизованных особей визуально с использованием биокуляра (Микромед МС-2-ZOOM).

Для тестов с *P. caudatum*, *D. magna* рассчитывали показатель смертности (I, %) как отношение иммобилизованных особей к их исходному количеству. На основании данных, полученных при разных разведениях исходной вытяжки, определяли разведение вытяжки, которое приводит к гибели не более чем 10% тест-организмов – безвредную кратность разведения (БКР10). Элюат считался нетоксичным, если БКР10 была равна 1.

Тестирование с ячменем (*H. vulgare*) проводили контактным методом. Для этого пироуголь в количестве 10% по массе добавляли в почву (серая лесная), помещали смесь в инкубационные сосуды (100 г) и засевали ячменем (10 семян на сосуд). В качестве контроле использовали чистую почву. Через 10 сут определяли всхожесть и длину корня. Индекс прорастания (GI, %) рассчитывали согласно формуле, приведенной в работе [39].

1.4. Статистическая обработка данных. Все экотоксикологические и физико-химические анализы проводили в трехкратной повторности. В таблицах приведены значения средних и стандартных отклонений. Нормальность распределения данных была оценена с использованием *W*-критерия Шапиро – Уилка ($p > 0.05$). В случае нормального распределения данных достоверность различия проверялась с использованием *t*-критерия Стьюдента ($p > 0.05$). В случае если нормальность распределения данных не была доказана, то статистически значимые различия определяли с использованием непараметрического *U*-критерия Манна – Уитни ($p > 0.05$) и теста Вилкоксона ($p > 0.05$). Всю статистическую обработку результатов проводили в программном пакете STATISTICA 10.0 (StatSoft, Tulsa, США).

2. Результаты и их обсуждение

Исходные образцы пироугля получали из куриного помета в процессе пиролиза при 400 °С в течение 4 ч. Характеристики исходного помета и продукта пиролиза представлены в табл. 1.

Табл. 1

Характеристики исходного помета и продукта пиролиза

Показатель	Исходный помет	Пироуголь
C, %	32.31	18.64
C _{орг} , %	22.8	7.23
N, %	2.74	1.88
P, %	1.06	1.51
K, %	1.04	1.77
Токсичность <i>D. magna</i> , БКР10	28.6	4.5
Токсичность <i>P. caudatum</i> , БКР10	2.2	1
Индекс прорастания (GI), %	19	74

Как видно из полученных данных, в исходном субстрате содержание общего углерода составило 32.3%, а органического углерода – 22.8%. Пиролиз субстрата привел к снижению их содержания, причем если в случае общего углерода

снижение составило 42%, то снижение органического углерода оказалось более существенным – 68%. Снижение на 31% было получено при анализе содержания азота. В то же время в пироугле обнаружено повышение содержания К и Р по сравнению с исходным пометом, которое составило 29 и 41% для калия и фосфора соответственно.

Такие изменения, вероятно, связаны с тем, что при высокой температуре пиролиза органические компоненты биомассы в значительной степени преобразуются и высвобождаются в виде летучих веществ и газов, а минеральные соединения, такие как соединения Mg, Ca, K и P, остаются и, таким образом, концентрируются в пироугле [40].

На следующем этапе была проведена химическая модификация полученных образцов пироугля. Поскольку пироуголь предполагается использовать в качестве нетрадиционного удобрения, основным направлением химической модификации являлось увеличение содержания органогенных элементов – азота, фосфора и калия. В качестве реагентов использовали дигидроортофосфат калия (как источник К и Р) и карбамид (как источник азота). Режимы модификации представлены в разделе «Материалы и методы». В результате модификации были получены образцы dor9 (обработка исходного субстрата сухими реагентами и пиролиз, как при получении немодифицированного образца), dor11 (пиролиз исходного субстрата в течение 4 ч, обработка раствором реагентов, высушивание), dor13 (пиролиз исходного субстрата в течение 2 ч, обработка раствором реагентов, высушивание образцов, повторный пиролиз в течение 2 ч), dor15 (пиролиз исходного субстрата в течение 2 ч, обработка сухими реагентами, повторный пиролиз в течение 2 ч). В качестве контроля использовали исходный пироуголь (cont).

Рассмотрим полученные результаты содержания биогенных элементов в модифицированных образцах. Как видно из данных, представленных на рис. 1, все варианты химической модификации привели к увеличению содержания азота в пироугле. Так, максимальное увеличение содержания (в 2.6 и 2.0 раза) установлено при использовании вариантов модификации б) и в) соответственно. В образцах dor9 и dor15 кратность увеличения содержания азота составила 1.6 и 1.8 раз. Таким образом, содержание азота в образцах увеличилось до 3–4.9%, что сопоставимо с данными, представленными в [28].

Химическая модификация привела также к увеличению содержания фосфора во всех образцах. Однако корреляции с изменением содержания азота выявлено не было. Так, в отличие от азота, в образце dor11 увеличение фосфора оказалось наименьшим и составило 1.5 раз. Для всех остальных образцов установлено увеличение в 1.7–1.8 раз по сравнению с исходным образцом, однако необходимо отметить, что при сравнении результатов внутри модифицированных образцов достоверных различий обнаружено не было.

Аналогичная закономерность выявлена при анализе содержания калия. Минимальное увеличение его содержания установлено для образца dor11. В то же время по сравнению с фосфором кратность увеличения содержания калия во всех остальных образцах была выше. Так, превышение содержания составило в среднем 2 раза.

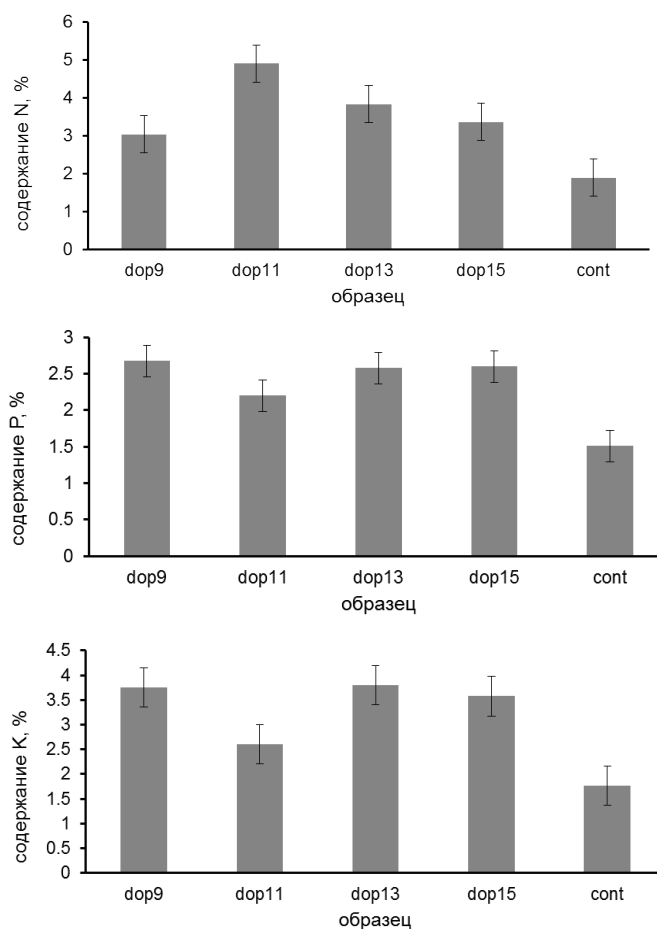


Рис. 1. Содержание азота, фосфора и калия в химически модифицированных образцах и исходном пироугле

Таким образом, химическая модификация пироугля привела к увеличению содержания в нем азота, причем максимальное увеличение достигнуто при использовании варианта модификации б). Отмечено также увеличение содержания P и K, которое не коррелировало с изменениями азота, однако было синхронно друг с другом. Скорее всего, это связано с тем, что для модификации калием с фосфором использовали один реагент.

Поскольку пироуголь предполагается вносить в почву как нетрадиционное удобрение, на следующем этапе было определено потенциальное влияние модифицированных пироуглей на почвенные организмы. Для этого определяли их токсичность. В качестве тестовых организмов применяли семена ячменя *H. vulgare*, инфузории *P. caudatum* – обитателя водных пленок почв, ветвистые рачки *D. magna* – обитателей водоемов, в которые возможен смыв с полей при использовании пироугля. При тестировании пироуглей с парамециями и дафниями готовили водные вытяжки, как указано в разделе «Материалы и методы». Тестированию подвергали серию разведений исходных водных экстрактов, определяли смертность организмов и рассчитывали безвредную кратность разведения (БКР10). Данные представлены на рис. 2.

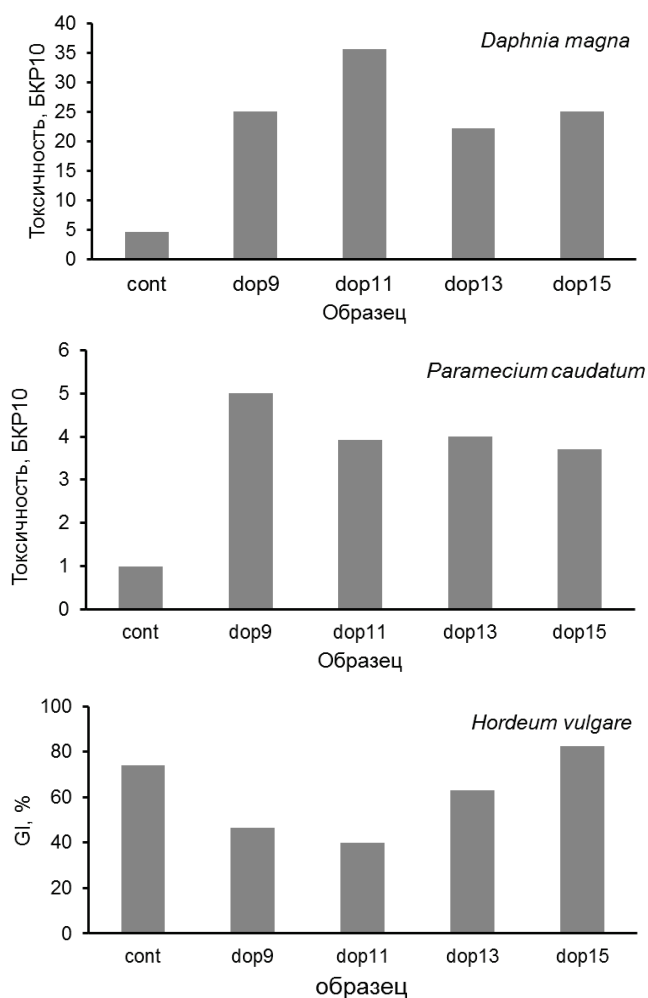


Рис. 2. Токсичность химически модифицированных образцов и исходного пироугля

Согласно полученным данным, рассчитанные значения БКР10 водного экстракта исходного куриного помета составили 28.6 и 2.2 для тестов объектов *D. magna* и *P. caudatum* соответственно. Пиролиз помета приводит к снижению БКР10 до 4.1 и 1 соответственно для *D. magna* и *P. caudatum*. Это означает, что процесс пиролиза приводит к снижению токсичности помета, что, скорее всего, связано с улетучиванием токсичных органических веществ при воздействии высокой температуры.

Последующая химическая модификация привела к существенному изменению токсичности. Так, при тестировании образцов с *P. caudatum* выявлено увеличение значения БКР10 для образцов dop9, dop11, dop13 и dop15 в 5, 3.9, 4 и 3.7 раз соответственно. В случае использования в качестве тест-объекта *D. magna* увеличение БКР10 было более существенным и составило для указанных образцов 5.5, 7.9, 4.8 и 5.5 раз.

Абсолютные значения БКР10 оказались выше в случае с *D. magna* по сравнению с *P. caudatum* в среднем в 6 раз. Эти результаты согласуются с представ-

ленными в литературе данными о том, что дафнии являются более чувствительными тест-объектами по сравнению с парameциями [41].

Оценку токсичности пироуглей для растений проводили в контактном тесте, когда в почву вносили пироуголь в количестве 10%. В качестве показателя токсичности использовали индекс прорастания. Чем ниже его значение, тем выше уровень токсичности образца. При анализе токсичности пироугля на семенах растений *H. vulgare* выявлено, что в случае образцов dop9 и dop11 GI оказался ниже по сравнению с немодифицированным образцом на 37 и 46% соответственно. В то же время GI, установленный для образца dop13, существенно не отличался от немодифицированного образца, а для образца dop15 даже превышал его на 10%.

Такие различия могут быть связаны со следующим: известно, что азот необходим растениям для роста, однако аммоний в высоких концентрациях может ингибировать рост растений [42–44].

Разные способы модификации могут приводить к различному закреплению азота на пироуглях, в результате чего он может более легко мобилизоваться в почвенный раствор.

Таким образом, анализ совокупности полученных результатов показал, что в процессе химической модификации изменяется как содержание агрохимически ценных элементов в пироуглях, так и токсичность образцов. Поэтому на следующем этапе для того, чтобы выбрать наиболее оптимальные варианты модификации, результаты были проанализированы методом главных компонент. Каждый из образцов был представлен объектом с шестью характеристиками: содержанием азота, фосфора, калия, уровнем токсичности для дафний, парameций, семян ячменя. Предварительно полученные данные были стандартизированы. Результаты анализа представлены в виде биplotов (рис. 3).

Согласно данным, представленным на рис. 3, а, первые две оси объясняют 91.1% изменчивости. Изменения содержания органогенных элементов и токсичности носят разнонаправленный характер. В целом все модифицированные образцы расположены на существенном удалении от контрольного (немодифицированного) образца, что демонстрирует изменение свойств пироуглей в процессе модификации.

При проведении анализа, в который были включены только модифицированные образцы, выявлено, что первые две компоненты объясняют 96.3% изменчивости (рис. 3, б). Согласно полученным данным два образца (dop13 и dop15) располагаются сильно удаленно от двух других и достаточно близко друг к другу. Кроме того, необходимо отметить, что, в отличие от образцов dop9 и dop11, эти образцы располагаются в направлении увеличения индекса прорастания семян ячменя и снижения уровня токсичности для дафний и парameций. В направлении увеличения содержания азота располагается образец dop11, однако он существенно отличается по степени токсичности.

Таким образом, для того, чтобы получить пироуголь с высоким содержанием органогенных элементов при незначительном увеличении их токсичности следует использовать варианты модификации, включающие пиролиз исходного субстрата в течение 2 ч, обработку регентами в сухом или растворенном виде и повторный пиролиз в течение 2 ч.

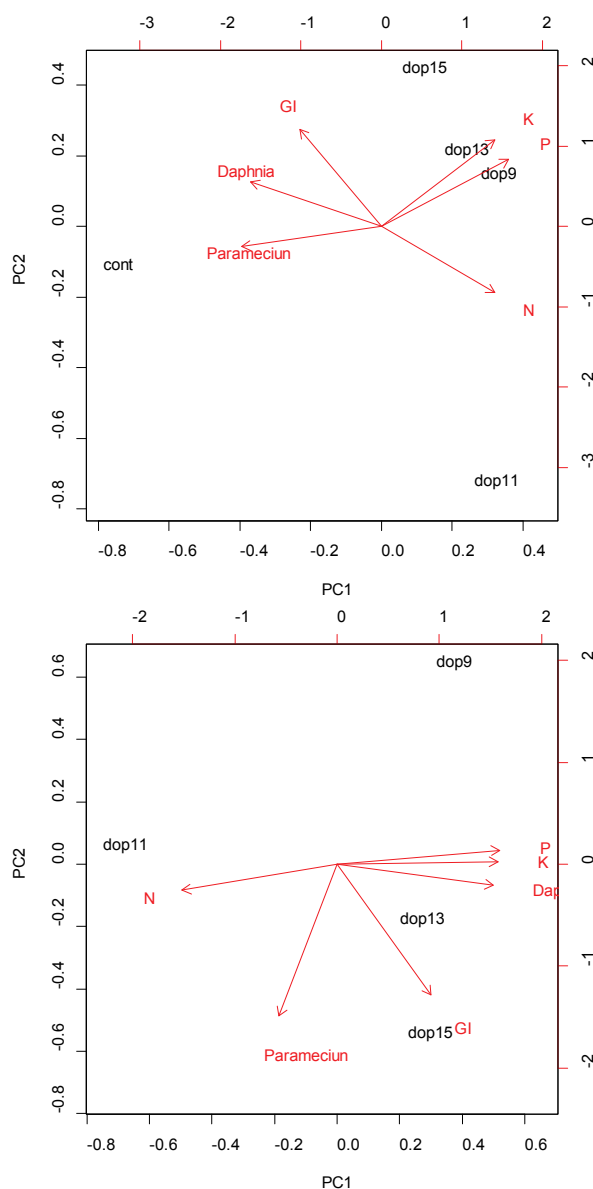


Рис. 3. Статистический анализ методом главных компонент результатов химической модификации пироугля

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Соглашения № 14.581.21.0024 о предоставлении субсидии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI58117X0024).

Литература

1. *Qambrani N.A., Rahman M.M., Won S., Shim S., Ra Ch.* Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater

- treatment: A review // *Renewable Sustainable Energy Rev.* – 2017. – V. 79. – P. 255–273. – doi: 10.1016/j.rser.2017.05.057.
2. *Ding Y., Liu Y., Liu Sh., Huang X. Li Zh., Tan X., Zeng G., Zhou L.* Potential benefits of biochar in agricultural soils: A review // *Pedosphere.* – 2017. – V. 27, No 4. – P. 645–661. – doi: 10.1016/S1002-0160(17)60375-8.
 3. *Preston C.M., Schmidt M.W.I.* Black (pyrogenic) carbon: A synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions // *Biogeosciences.* – 2006. – V. 3. – P. 397–420. – doi: 10.5194/bg-3-397-2006.
 4. *Knicker H.* How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review // *Biogeochemistry.* – 2007. – V. 85, No 1. – P. 91–118. – doi: 10.1007/s10533-007-9104-4.
 5. *Liesch A.M., Weyers S.L., Gaskin J.W., Das K.C.* Impact of two different biochars on earthworm growth and survival // *Ann. Environ. Sci.* – 2010. – V. 4. – P. 1–9.
 6. *Knowles O.A., Robinson B.H., Contangelo A., Chucas L.* Biochar for the mitigation of nitrate leaching from soil amended with biosolids // *Sci. Total Environ.* – 2011. – V. 409, No 17. – P. 3206–3210. – doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.05.011.
 7. *Novak J.M., Frederick J.R., Bauer P.J., Watts D.W.* Rebuilding organic carbon contents in coastal plain soils using conservation tillage systems // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 2009. – V. 73, No 2. – P. 622–629.
 8. *Husk B., Major J.* Biochar Commercial Agriculture Field Trial in Québec, Canada – Year Three: Effects of Biochar on Forage Plant Biomass Quantity, Quality and Milk Production. – 2011. – URL: <https://wiki.opensourceecology.org/images/5/55/BlueLeafBiochar-ForageFieldTrial-Year3Report.pdf>.
 9. *Ahmad M.R., Musirin I., Othman M.M., Rahmat N.A.* PHEV charging strategy via user preferences and its impacts on power system network // 2014 IEEE Conf. on Energy Conversion (CENCON). – IEEE, 2014. – P. 19–24. – doi: 10.1109/CENCON.2014.6967470.
 10. *Lehmann J., Joseph S.* Biochar for Environmental Management: Science and Technology. – Earthscan Publ. Ltd, 2009. – 450 p.
 11. *Godlewska P., Schmidt H.P., Oleszczuk P.* Biochar for composting improvement and contaminants reduction. A review // *Bioresour. Technol.* – 2017. – V. 246. – P. 193–202. – doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.095.
 12. *Chen X., Chen G., Chen L., Chen Y., Lehmann J., McBride M.B., Hay A.G.* Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution // *Bioresour. Technol.* – 2011. – V. 102, No 19. – P. 8877–8884. – doi: 10.1016/j.biortech.2011.06.078.
 13. *Xu L., Yao Q., Zhang Y., Fu Y.* Integrated production of aromatic amines and N-doped carbon from lignin via *ex Situ* catalytic fast pyrolysis in the presence of Ammonia over Zeolites // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2017. – V. 5, No 4. – P. 2960–2969. – doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02542.
 14. *Cha J.S., Park S.H., Jung S.C., Ryu C., Jeon J.K., Shin M.C., Park Y.K.* Production and utilization of biochar: A review // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2016. – V. 40. – P. 1–15. – doi: 10.1016/j.jiec.2016.06.002.
 15. *Tan Z., Lin C., Ji X., Rainey T.J.* Returning biochar to fields: A review // *Appl. Soil Ecol.* – 2017. – V. 116. – P. 1–11. – doi: 10.1016/j.apsoil.2017.03.017.
 16. *Agegehu G., Srivastava A.K., Bird M.I.* The role of biochar and biochar-compost in improving soil quality and crop performance: A review // *Appl. Soil Ecol.* – 2017. – V. 119. – P. 156–170. – doi: 10.1016/j.apsoil.2017.06.008.
 17. *Li Z., Zhang X., Xiong X., Zhang B., Wang L.* Determination of the best conditions for modified biochar immobilized petroleum hydrocarbon degradation microorganism by orthogo-

- nal test // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. – 2017. – V. 94. – Art. 012191, P. 1–7. – doi: 10.1088/1755-1315/94/1/012191.
18. *Song W., Guo M.* Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2012. – V. 94. – P. 138–145. – doi: 10.1016/j.jaap.2011.11.018.
 19. *Lyu H., He Y., Tang J., Hecker M., Liu Q., Jones P.D., Codling G., Giesy J.P.* Effect of pyrolysis temperature on potential toxicity of biochar if applied to the environment // *Environ. Pollut.* – 2016. – V. 218. – P. 1–7. – doi: 10.1016/j.envpol.2016.08.014.
 20. *Shakya A., Agarwal T.* Poultry litter biochar: An approach towards poultry litter management – A review // *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* – 2017. – V. 6, No 10. – P. 2657–2668. – doi: 10.20546/ijcmas.2017.610.314.
 21. *Li B., Dai F., Xiao Q., Yang L., Shen J., Zhang C., Cai M.* Nitrogen-doped activated carbon for a high energy hybrid supercapacitor // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – V. 9, No 1. – P. 102–106. – doi: 10.1039/c5ee03149d.
 22. *Tan X., Liu Y., Zeng G., Wang X., Hu X., Gu Y., Yang Z.* Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions // *Chemosphere.* – 2015. – V. 125. – P. 70–85. – doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.058.
 23. *Chen Y., Zhang X., Chen W., Yang H., Chen H.* The structure evolution of biochar from biomass pyrolysis and its correlation with gas pollutant adsorption performance // *Biore-sour. Technol.* – 2017. – V. 246. – P. 101–109. – doi:10.1016/j.biortech.2017.08.138.
 24. *Zhang J.-X., Maddison W.P.* *Tisaniba*, a new genus of marpissoid jumping spiders from Borneo (Araneae: Salticidae) // *Zootaxa.* – 2014. – V. 3852, No 2. – P. 252–272. – doi: 10.11646/zootaxa.3852.2.5.
 25. *Chen P., Wang L.-K., Wang G., Gao M.-R., Ge J., Yuan W.-J., Shen Y.-H., Xie A.-J., Yu S.-H.* Nitrogen-doped nanoporous carbon nanosheets derived from plant biomass: An efficient catalyst for oxygen reduction reaction // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – V. 7, No 12. – P. 4095–4103. – doi: 10.1039/C4EE02531H.
 26. *Chen W., Yang H., Chen Y., Chen X., Fang Y., Chen H.* Biomass pyrolysis for nitrogen-containing liquid chemicals and nitrogen-doped carbon materials // *J. Anal. Appl. Pyroly-sis.* – 2016. – V. 120. – P. 186–193. – doi: 10.1016/j.jaap.2016.05.004.
 27. *Chen J., Yang J., Hu G., Hu X., Li Zh., Shen S., Radosz M., Fan M.* Enhanced CO₂ capture capacity of nitrogen-doped biomass-derived porous carbons // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2016. – V. 4, No 3. – P. 1439–1445. – doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01425.
 28. *Deng Y., Xie Y., Zou K., Ji X.* Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: Preparations and applications in supercapacitors // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – V. 4, No 4. – P. 1144–1173. – doi: 10.1039/C5TA08620E.
 29. *Wang Y., Zuo S., Yang J., Yoon S.-H.* Evolution of phosphorus-containing groups on ac-tivated carbons during heat treatment // *Langmuir.* – 2017. – V. 33, No 12. – P. 3112–3122. – doi: 10.1021/acs.langmuir.7b00095.
 30. *Roupcovápetra P., Friedrichová R., Klouda K., Weisheitelová M., Perďochová M.* Bio-char modification, thermal stability and toxicity of products modification // *Saf. Eng. Ser.* – 2017. – V. 12, No 2. – P. 30–43. – doi: 10.1515/tvsbses-2017-0012.
 31. *Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Кипаренко Л.М., Резл В.* Методы коли-чественного органического элементного микроанализа. – М.: Химия, 1987. – 296 с.
 32. ISO 14235:1998. Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxida-tion. – 1998. – 5 p.
 33. ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98. Количественный химический анализ почв. Методика вы-полнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. – М., 1998. – 13 с.

34. ISO 10390:2005. Soil quality – Determination of pH. P. 7. – 2005. – 5 p.
35. *Kuryntseva P., Galitskaya P., Selivanovskaya S.* Changes in the ecological properties of organic wastes during their biological treatment // *Waste Manage.* – 2016. – V. 58. – P. 90–97. – doi: 10.1016/j.wasman.2016.09.031.
36. *Kryuchkova M., Danilushkina A., Lvovab Y., Fakhrullin R.* Evaluation of toxicity of nanoclays and graphene oxide *in vivo*: A *Paramecium caudatum* study // *Environ. Sci.: Nano.* – 2016. – V. 3, No 2. – P. 442–452. – doi: 10.1039/C5EN00201J.
37. ISO 6341:2012. Preview Water quality – Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) – Acute toxicity test. – 2012. – 22 p.
38. ISO 22030:2005. Soil quality – Biological methods – Chronic toxicity in higher plants. – 2005. – 18 p.
39. *Zucconi F., Pera A., Forte M., DeBertolli M.* Evaluating toxicity of immature compost // *Biocycle.* – 1981. – V. 22, No 2. – P. 54–57.
40. *Zhang J., Wang Q.* Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia–nitrogen capture // *J. Cleaner Prod.* – 2016. – V. 112, Pt. 5. – P. 3927–3934. – doi: 10.1016/j.jclepro.2015.07.096.
41. *Степанова Н.Ю., Ахметшина А.Д., Латыпова В.З.* Сравнение чувствительности тест-объектов при токсикологической оценке донных отложений, загрязненных нефтью разного происхождения // *Поволжский экол. журн.* – 2012. – № 3. – P. 319–325.
42. *Causin H.F., Barneix A.J.* Regulation of NH_4^+ uptake in wheat plants: Effect of root ammonium concentration and amino acids // *Plant Soil.* – 1993. – V. 151, No 2. – P. 211–218. – doi: 10.1007/BF00016286.
43. *Li S.-X., Wang Z.-H., Stewart B.A.* Responses of crop plants to ammonium and nitrate N // *Adv. Agron.* – 2013. – V. 118. – P. 205–397. – doi: 10.1016/B978-0-12-405942-9.00005-0.
44. *Mary B., Recous S., Darwis D., Robin D.* Interactions between decomposition of plant residues and nitrogen cycling in soil // *Plant Soil.* – 1996. – V. 181, No 1. – P. 71–82. – doi: 10.1007/BF00011294.

Поступила в редакцию
19.07.18

Курьнцева Полина Александровна, кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры прикладной экологии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: polinazwerewa@yandex.ru

Выборнова Ирина Борисовна, инженер лаборатории «Экологические инновации»

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: irflying@mail.ru

Галицкая Полина Юрьевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры прикладной экологии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: gpolina33@yandex.ru

Селивановская Светлана Юрьевна, доктор биологических наук, профессор кафедры прикладной экологии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: svetlana.selivanovskaya@kpfu.ru

doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.77-92

**Changes in the Toxicological Characteristics
of Biochars from Chicken Manure Dependent
on Their Chemical Modification**P.A. Kuryntseva^{*}, I.B. Vybornova^{**}, P.Yu. Galitskaya^{***}, S.Yu. Selivanovskaya^{****}

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

E-mail: ^{*}polinazwerewa@yandex.ru, ^{**}irflying@mail.ru,
^{***}gpolina33@yandex.ru, ^{****}svetlana.selivanovskaya@kpfu.ru

Received July 7, 2018

Abstract

Data on changes in the chemical composition and toxicological characteristics of the biochars modified by nitrogen doping with urea ((NH₂)₂CO), potassium, and phosphorus using potassium dihydroorthophosphate (KH₂PO₄) have been presented. Four variants of doping, differentiated by the sequence of treatment with agents and the multiplicity of pyrolysis processes, have been analyzed. The toxicity has been determined using the protozoa *Paramecium caudatum*, planktonic crustacean *Daphnia magna*, and higher plants *Hordeum vulgare*. The results obtained have been processed by the method of principal components. It has been established that both pyrolysis and chemical modification lead to a significant change in the content of organogenic elements and toxicity. Using the method of principal components, we have identified a variant of the biochar modification, which allows to produce biochar with a high content of organogenic elements and a low increase of toxicity. This variant implies pyrolysis of the raw substrate for 2 h, treatment with reagents in dry or dissolved forms, and repeated pyrolysis for 2 h.

Keywords: biochar, toxicity, biochar modification**Acknowledgements.** The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (agreement no. 14.581.21.0024, project no. RFMEFI58117X0024).**Figure Captions**

Fig. 1. Nitrogen, phosphorus, and potassium content in the chemically modified and source samples of biochars.

Fig. 2. Toxicity of the chemically modified and source samples of biochars.

Fig. 3. Statistical analysis of the results of the chemical modification of biochars using the method of principle components.

References

1. Qambrani N.A., Rahman M.M., Won S., Shim S., Ra Ch. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2017, vol. 79, pp. 255–273. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.057.
2. Ding Y., Liu Y., Liu Sh., Huang X. Li Zh., Tan X., Zeng G., Zhou L. Potential benefits of biochar in agricultural soils: A review. *Pedosphere*, 2017, vol. 27, no. 4, pp. 645–661. doi: 10.1016/S1002-0160(17)60375-8.
3. Preston C.M., Schmidt M.W.I. Black (pyrogenic) carbon: A synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions. *Biogeosciences*, 2006, vol. 3, pp. 397–420. doi: 10.5194/bg-3-397-2006.

4. Knicker H. How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review. *Biogeochemistry*, 2007, vol. 85, no. 1, pp. 91–118. doi: 10.1007/s10533-007-9104-4.
5. Liesch A.M., Weyers S.L., Gaskin J.W., Das K.C. Impact of two different biochars on earthworm growth and survival. *Ann. Environ. Sci.*, 2010, vol. 4, pp. 1–9.
6. Knowles O.A., Robinson B.H., Contangelo A., Clucas L. Biochar for the mitigation of nitrate leaching from soil amended with biosolids. *Sci. Total Environ.*, 2011, vol. 409, no. 17, pp. 3206–3210. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.05.011.
7. Novak J.M., Frederick J.R., Bauer P.J., Watts D.W. Rebuilding organic carbon contents in coastal plain soils using conservation tillage systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2009, vol. 73, no. 2, pp. 622–629.
8. Husk B., Major J. Biochar Commercial Agriculture Field Trial in Québec, Canada – Year Three: Effects of Biochar on Forage Plant Biomass Quantity, Quality and Milk Production. 2011. Available at: <https://wiki.opensourceecology.org/images/5/55/BlueLeafBiocharForageFieldTrial-Year3Report.pdf>.
9. Ahmad M.R., Musirin I., Othman M.M., Rahmat N.A. PHEV charging strategy via user preferences and its impacts on power system network. *Proc. 2014 IEEE Conf. on Energy Conversion (CENCON)*. IEEE, 2014, pp. 19–24. doi: 10.1109/CENCON.2014.6967470.
10. Lehmann J., Joseph S. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan Publ. Ltd, 2009. 450 p.
11. Godlewska P., Schmidt H.P., Oleszczuk P. Biochar for composting improvement and contaminants reduction. A review. *Bioresour. Technol.*, 2017, vol. 246, pp. 193–202. doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.095.
12. Chen X., Chen G., Chen L., Chen Y., Lehmann J., McBride M.B., Hay A.G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresour. Technol.*, 2011, vol. 102, no. 19, pp. 8877–8884. doi: 10.1016/j.biortech.2011.06.078.
13. Xu L., Yao Q., Zhang Y., Fu Y. Integrated production of aromatic amines and N-doped carbon from lignin via *ex Situ* catalytic fast pyrolysis in the presence of Ammonia over Zeolites. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, vol. 5, no. 4, pp. 2960–2969. doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02542.
14. Cha J.S., Park S.H., Jung S.C., Ryu C., Jeon J.K., Shin M.C., Park Y.K. Production and utilization of biochar: A review. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2016, vol. 40, pp. 1–15. doi: 10.1016/j.jiec.2016.06.002.
15. Tan Z., Lin C., Ji X., Rainey T.J. Returning biochar to fields: A review. *Appl. Soil Ecol.*, 2017, vol. 116, pp. 1–11. doi: 10.1016/j.apsoil.2017.03.017.
16. Agegnehu G., Srivastava A.K., Bird M.I. The role of biochar and biochar-compost in improving soil quality and crop performance: A review. *Appl. Soil Ecol.*, 2017, vol. 119, pp. 156–170. doi: 10.1016/j.apsoil.2017.06.008.
17. Li Z., Zhang X., Xiong X., Zhang B., Wang L. Determination of the best conditions for modified biochar immobilized petroleum hydrocarbon degradation microorganism by orthogonal test. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2017, vol. 94, art. 012191, pp. 1–7. doi: 10.1088/1755-1315/94/1/012191.
18. Song W., Guo M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2012, vol. 94, pp. 138–145. doi: 10.1016/j.jaap.2011.11.018.
19. Lyu H., He Y., Tang J., Hecker M., Liu Q., Jones P.D., Codling G., Giesy J.P. Effect of pyrolysis temperature on potential toxicity of biochar if applied to the environment. *Environ. Pollut.*, 2016, vol. 218, pp. 1–7. doi: 10.1016/j.envpol.2016.08.014.
20. Shakya A., Agarwal T. Poultry litter biochar: An approach towards poultry litter management – A review. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.*, 2017, vol. 6, no. 10, pp. 2657–2668. doi: 10.20546/ijemas.2017.610.314.
21. Li B., Dai F., Xiao Q., Yang L., Shen J., Zhang C., Cai M. Nitrogen-doped activated carbon for a high energy hybrid supercapacitor. *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, no. 1, pp. 102–106. doi: 10.1039/c5ee03149d.
22. Tan X., Liu Y., Zeng G., Wang X., Hu X., Gu Y., Yang Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 2015, vol. 125, pp. 70–85. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.058.

23. Chen Y., Zhang X., Chen W., Yang H., Chen H. The structure evolution of biochar from biomass pyrolysis and its correlation with gas pollutant adsorption performance. *Bioresour. Technol.*, 2017, vol. 246, pp. 101–109. doi:10.1016/j.biortech.2017.08.138.
24. Zhang J.-X., Maddison W.P. *Tisaniba*, a new genus of marpissoid jumping spiders from Borneo (Araneae: Salticidae). *Zootaxa*, 2014, vol. 3852, no. 2, pp. 252–272. doi: 10.11646/zootaxa.3852.2.5.
25. Chen P., Wang L.-K., Wang G., Gao M.-R., Ge J., Yuan W.-J., Shen Y.-H., Xie A.-J., Yu S.-H. Nitrogen-doped nanoporous carbon nanosheets derived from plant biomass: An efficient catalyst for oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, no. 12, pp. 4095–4103. doi: 10.1039/C4EE02531H.
26. Chen W., Yang H., Chen Y., Chen X., Fang Y., Chen H. Biomass pyrolysis for nitrogen-containing liquid chemicals and nitrogen-doped carbon materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 2016, vol. 120, pp. 186–193. doi: 10.1016/j.jaap.2016.05.004.
27. Chen J., Yang J., Hu G., Hu X., Li Zh., Shen S., Radosz M., Fan M. Enhanced CO₂ capture capacity of nitrogen-doped biomass-derived porous carbons. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, vol. 4, no. 3, pp. 1439–1445. doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01425.
28. Deng Y., Xie Y., Zou K., Ji X. Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: Preparations and applications in supercapacitors. *J. Mater. Chem. A.*, 2016, vol. 4, no. 4, pp. 1144–1173. doi: 10.1039/C5TA08620E.
29. Wang Y., Zuo S., Yang J., Yoon S.-H. Evolution of phosphorus-containing groups on activated carbons during heat treatment. *Langmuir*, 2017, vol. 33, no. 12, pp. 3112–3122. doi: 10.1021/acs.langmuir.7b00095.
30. Roupcovápetra P., Friedrichová R., Klouda K., Weisheitelová M., Perďochová M. Biochar modification, thermal stability and toxicity of products modification. *Saf. Eng. Ser.*, 2017, vol. 12, no. 2, pp. 30–43. doi: 10.1515/tvsbses-2017-0012.
31. Gel'man N.E., Terent'eva E.A., Shanina T.M., Kiparenko L.M., Rezl V. *Metody kolichestvennogo organicheskogo elementnogo mikroanaliza* [Methods of Quantitative Organic Elemental Microanalysis]. Moscow, Khimiya, 1987. 296 p. (In Russian)
32. ISO 14235:1998. Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation. 1998. 5 p.
33. Federal Environmental Regulatory Document 16.1:2.3:3.11-98. Quantitative chemical analysis of soil. Methods for measuring the content of metals in solid objects using spectrometry with inductively coupled plasma. Moscow, 1998. 13 p. (In Russian)
34. ISO 10390:2005. Soil quality – Determination of pH. P. 7. 2005. 5 p.
35. Kuryntseva P., Galitskaya P., Selivanovskaya S. Changes in the ecological properties of organic wastes during their biological treatment. *Waste Manage.*, 2016, vol. 58, pp. 90–97. doi: 10.1016/j.wasman.2016.09.031.
36. Kryuchkova M., Danilushkina A., Lvovab Y., Fakhrullin R. Evaluation of toxicity of nanoclays and graphene oxide *in vivo*: A *Paramecium caudatum* study. *Environ. Sci.: Nano*, 2016, vol. 3, no. 2, pp. 442–452. doi: 10.1039/C5EN00201J.
37. ISO 6341:2012. Preview Water quality – Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) – Acute toxicity test. 2012. 22 p.
38. ISO 22030:2005. Soil quality – Biological methods – Chronic toxicity in higher plants. 2005. 18 p.
39. Zucconi F., Pera A., Forte M., DeBertolli M. Evaluating toxicity of immature compost. *Biocycle*, 1981, vol. 22, no. 2, pp. 54–57.
40. Zhang J., Wang Q. Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia–nitrogen capture. *J. Cleaner Prod.*, 2016, vol. 112, pt. 5, pp. 3927–3934. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.07.096.
41. Stepanova N.Yu., Akhmetshina A.D., Latypova V.Z. Test-organism sensitivity comparison in toxicological evaluation of bottom sediments polluted with oil of various origin. *Povolzh. Ekol. Zh.*, 2012, no. 3, pp. 319–325. (In Russian)
42. Causin H.F., Barneix A.J. Regulation of NH₄⁺ uptake in wheat plants: Effect of root ammonium concentration and amino acids. *Plant Soil*, 1993, vol. 151, no. 2, pp. 211–218. doi: 10.1007/BF00016286.

-
43. Li S.-X., Wang Z.-H., Stewart B.A. Responses of crop plants to ammonium and nitrate N. *Adv. Agron.*, 2013, vol. 118, pp. 205–397. doi: 10.1016/B978-0-12-405942-9.00005-0.
 44. Mary B., Recous S., Darwis D., Robin D. Interactions between decomposition of plant residues and nitrogen cycling in soil. *Plant Soil*, 1996, vol. 181, no. 1, pp. 71–82. doi: 10.1007/BF00011294.
-

Для цитирования: Курынцова П.А., Выборнова И.Б., Галицкая П.Ю., Селивановская С.Ю. Изменение токсикологических характеристик пироугля из куриного помета в процессе химической модификации // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2019. – Т. 161, кн. 1. – С. 77–92. – doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.77-92.

For citation: Kuryntseva P.A., Vybornova I.B., Galitskaya P.Yu., Selivanovskaya S.Yu. Changes in the toxicological characteristics of biochars from chicken manure dependent on their chemical modification. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2019, vol. 161, no. 1, pp. 77–92. doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.77-92. (In Russian)