



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра прикладной и системной экологии

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
МАГИСТРАНТА**

На тему Накопление биогенных элементов и тяжелых металлов в системе
почва-растение при внесении древесного биоугля

Исполнитель

Бигати Давид Мухоза
(фамилия, имя, отчество)

Руководитель

кандидат биологических наук, доцент
(ученая степень, ученое звание)

Рижия Елена Яновна
(фамилия, имя, отчество)

**«К защите допускаю»
Заведующий кафедрой**

(подпись)

кандидат географических наук, доцент
(ученая степень, ученое звание)

Алексеев Денис Константинович
(фамилия, имя, отчество)

«09» 06 2023 г.

Санкт-Петербург
2023

Содержание

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	7
1.1. Основные биогенные элементы в агроэкосистемах	7
1.1.1. Азот	9
1.1.2. Фосфор	14
1.1.3. Калий	17
1.2. Накопление тяжелых металлов в сельскохозяйственных почвах и растениях	20
1.2.1. Тяжелые металлы в почвах	20
1.2.2. Накопление тяжелых металлов в почвах	22
1.2.3. Вынос тяжелых металлов растениями из почв	23
1.3. Древесный биоуголь	25
1.3.1. Основные способы производства биоугля	26
1.3.2. Важные характеристики биоугля	30
1.3.3. Виды биоугля	34
1.3.4. Влияние биоугля на накопление тяжелых металлов в почвах	35
Глава 2. Объекты и методы по тематике исследования	39
2.1. Объекты	39
2.1.1. Почвенные характеристики объекта исследования	39
2.1.2. Схема опыта и описание выращиваемых культур	43
2.1.3. Характеристика биоугля	44
2.2. Методы исследования	45
Глава 3. Результаты исследования	47
3.1. Влияние внесенного биоугля на содержание ТМ в почве и растение	47
3.1.1. Концентрация цинка в почве и частях ячменя ярового	50
3.1.2. Концентрация марганца в почве и частях ячменя ярового	14

3.1.3.	Концентрация кадмия в почве и частях ячменя ярового	55
3.1.4.	Концентрация меди в почве и частях ячменя ярового	56
3.2.	Влияние внесенного биоугля на содержание биогенных элементов (N, P, K) в почве и растение	58
	Заключение	63
	Список использованной литературы	65
	ПРИЛОЖЕНИЕ	71

Введение

Производство биоугля — это метод, с помощью которого углерод из определенного вида биомассы преобразуется в стабильный углерод, который можно секвестировать в почве, т.е. сохранять на длительное время. В дополнение долгосрочного связывания углерода биоуголь также полезен для плодородия почвы, поскольку он улучшает многие физические и химические свойства, удерживает воду и питательные вещества, необходимые для растений [44].

В настоящее время биоуглем называется высокостойкий углеродистый мелиорант для внесения в почвы сельского и лесного хозяйства. Производится путем сжигания возобновляемой биомассы, а лучше биологических отходов (навоза различных животных, сельскохозяйственных или лесных отходов) без кислорода (пиролиз). После обработки в пиролизной печи в высокотемпературных с ограниченным доступом кислорода сырье для производства биоугля превращается в твердый, пористый, богатый углеродом и стабильный материал. Эта стабильность может варьироваться от нескольких десятилетий до нескольких столетий [37].

При добавлении такого карбонизированного продукта в почву отмечается его способностью удерживать питательные вещества и воду, благодаря своей пористой структуре и высокой удельной поверхности [4].

Биоуголь был обнаружен в «terra preta» («чернозем» на португальском языке) участках Амазонки. Исследование почв terra preta показало, что более 2000 лет назад индейцы Амазонки закапывали уголь в почву, но данная смесь различных карбонических материалов сохранила свой высокий потенциал плодородия до наших дней [5]. Было осознано, что воспроизведение данного метода могло бы улучшить деградировавшие почвенные и решить вопрос с утилизацией органических отходов, которые накапливаются во всем мире в огромных количествах.

В настоящее время внесение биоугля в почву рассматривается учеными и исследователями как вероятный способ решения таких важных экологических проблем как накопление, а также вымывание, биогенных элементов и тяжелых металлов в почве [27].

Актуальность темы исследования. Почва является важнейшим элементом экологической среды и одним из наиболее значимых ресурсов. Различные физико-географические условия формируют особенности почвенного покрова. Исследования почв необходимы для сохранения плодородия земель, улучшения их экологического состояния и для дальнейшего пользования в условиях проблемы продовольственной безопасности мира.

Изменение основных характеристик почвенной среды с помощью биоугля в той или иной мере оказывает влияние на состояние и подвижность присутствующих в почве природных и техногенных тяжелых металлов и радионуклидов, что может повлиять на их накопление в растительной продукции [28]. Так, установлено, что щелочная среда биоугля, обусловленная неорганическими минеральными веществами в его составе, может обеспечивать удаление Cd и Pb из почвы путем формирования кадмиевых и свинцовых преципитатов [27]

Применение биоугля в почвах сельскохозяйственного назначения во многих случаях показало много агрономических преимуществ. Физико-химические свойства биоугля являются ключом к пониманию функции биоугля в почве. Высокопористая структура и большая площадь поверхности биоугля могут стать подходящей средой обитания для процветания полезных микроорганизмов; другие физико-химические свойства, такие как высокая способность к ионному обмену, также могут влиять на ряд процессов в круговороте азота в почве, связанных с повышением плодородия почвы [4]. Повышение плодородия почвы за счет добавления биоугля зависит от его количества, процесса активации или инокуляции биоугля, нормы внесения, видов сельскохозяйственных культур, типов почвы и других факторов, вносимых в почву, а также комбинации этих факторов В настоящее время

имеются данные, что внесение биоугля в почву способно изменить концентрации и соотношение форм азота, фосфора и калия в почве, что может улучшить плодородие почвы и текстуру почвы. Так, например, при внесении березового угля в почву приводит к обогащению ее доступными для растений водорастворимой и обменной формами калия, а также увеличивает содержание резервного калия в почве.

В настоящее время многие теоретические и практические стороны проблемы загрязнения почв ТМ изучены явно недостаточно. Дискуссионным остается вопрос о способах эффективной ремедиации загрязненных почв, особенно высокоплодородных, к которым, в первую очередь, относятся и сильноокультуренные почвы. В качестве поглотителей ТМ представляют интерес мелиоранты с высокой удельной поверхностью и обладающие высокой емкостью обменного поглощения. Адсорбционные свойства биоуглей определяются их уникальной кристаллической решеткой, характеризующейся развитой внутренней поверхностью.

Исходя из вышесказанного целью настоящей работы является изучение накопления биогенных элементов и тяжелых металлов в системе почва-растение при внесении древесного биоугля (на примере дерново-подзолистой почвы и ячменя с подсевом многолетних трав).

Исходя из цели работы, были сформулированы следующие задачи:

1. Изучить научную литературу об основных биогенных элементах в различных почвах, а именно NPK;
2. Рассмотреть вопрос о накоплении тяжелых металлов в сельскохозяйственных почвах и растениях;
3. Определить влияние древесного биоугля на накопление тяжелых металлов в почве и исследуемой культуре;
4. Оценить накопление основных биогенных элементов в системе почва-растение при внесении древесного биоугля.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Основные биогенные элементы в агроэкосистемах

Почва - один из важнейших компонентов экологической среды и важнейший ресурс нашей страны. Она действует как естественный буфер, препятствующий изменению важнейших показателей, которые сформировались на протяжении сотен и тысяч лет, а также контролирует перенос химических элементов и соединений в атмосферу и гидросферу. В целом, почвы обеспечивают основные экосистемные функции. Но заметную роль на протяжении многих столетий стало играть давление человеческой деятельности, которое во многом определяет заметные сдвиги в окружающей среде.

Различные природные условия, неодинаковый растительный покров и глубина залегания грунтовых вод ведут к формированию различных типов почв, затрудняя тем самым их успешное освоение и использование. Значительная часть почв может быть непосредственно использована в сельском хозяйстве, но многие из них требуют специальных агрохимических мероприятий, например, таких как мелиорация, включающая активное регулирование водно-воздушного, теплового, биологического и питательного режимов.

Продуктивная способность земли является фактором, определяющим продуктивность сельскохозяйственного производства, и подразумевает способность растений снабжаться водой и необходимыми минеральными веществами через корневую систему.

Плодородие почвы – важный фактор любой сельскохозяйственной земли, которое подразумевает динамическое состояние различных физических, химических и биологических свойств и процессов в почве, благодаря которому возможна различная жизнедеятельности растений, животных и даже человека.

Почва является основным источником питательных веществ, необходимых растениям для роста. Тремя основными питательными веществами

в почвах являются азот (N), фосфор (P) и калий (K). Вместе они составляют всем известный NPK.

Азот (N) является ключевым элементом в росте растений. Среди всех основных питательных веществ азот требуется растениям в наибольшем количестве и важен для плодородия и качества почвы, ограничивающим урожайность сельскохозяйственных культур.

Фосфор - второй наиболее важный элемент, также лимитирующий питание наземной первичной продукции. Современное сельское хозяйство сильно зависит от фосфорных удобрений, а предложение фосфора имеет стратегическое значение на глобальном уровне [3].

Калий выполняет различные функции в жизни растений; он входит в состав ферментов и действует как регулятор засухоустойчивости и водопотребления [4]. В почве основными источниками калия являются полевые шпаты и слюды, которые выделяют калий при выветривании [8]. Учитывая широкое распространение минералов, содержащих калий, и тот факт, что его выщелачивание предотвращается катионным обменом, его истощение из почвы происходит довольно редко.

Деятельность человека, чаще всего сельскохозяйственное производство, может увеличивать или уменьшать плодородие земли. Факторами, угрожающими плодородию почвы, могут быть: уменьшение запасов органического вещества, уплотнение почвы, ухудшение структуры и ухудшение водно-воздушного и теплового режима, снижение биологической активности, т.е. нарушения в численности и наличии различных групп полезных микроорганизмов, загрязнение остатками пестицидов, загрязнение тяжелыми металлами, радионуклидами, засоление, подщелачивание и закисление почв, эрозию, временные и постоянные потери почвы в связи с изменением характера землепользования и многое другое.

Интенсификация сельского хозяйства значительно увеличила продуктивную способность агроэкосистем, но имела непреднамеренные последствия для окружающей среды, включая деградацию почвы и водных

ресурсов и изменение биогеохимических циклов. Текущие стратегии управления питательными веществами направлены на то, чтобы доставлять растворимые неорганические питательные вещества непосредственно к сельскохозяйственным культурам и иметь несвязанные циклы углерода, азота и фосфора в пространстве и времени. В результате сельскохозяйственные экосистемы поддерживаются в состоянии насыщения питательными веществами и по своей природе негерметичны, поскольку для достижения целей по урожайности требуется постоянное избыточное добавление азота и фосфора.

Основными параметрами агрохимического мониторинга является исследование почв для определения концентрации основных форм азота, а также подвижных форм фосфора и калия [11].

1.1.1. Азот

Содержание азота в почвах колеблется от 0,07% до 0,5%. В настоящее время считается, что азот и его запасы в почве является важнейшим показателем потенциального плодородия почв, в которых он на 97-98% азот органическими соединениями и лишь 2-3% в минеральном виде. Наибольшие запасы азота сосредоточены в торфяно-болотных почвах, а из черноземов наибольшая концентрация элемента отмечается для выщелоченных подтипов. В метровом слое максимальное количество азота находится в черноземах обыкновенных (до 28 т/га). К северу и югу от зоны их распространения запасы азота снижаются [1].

Установлено, что для растений органическая форма азота является недоступной, но благодаря биологическим процессам, протекающим в почве, органический азот частично переходит в минеральную форму, которая легко усваивается растениями [2].

Общий азот является основным резервным фондом для минерализации и накопления подвижных минеральных форм азота в процессе аммонификации и нитрификации. С момента открытия процесса Габера-Боша азот играет ключевую роль в сельскохозяйственном производстве и является ключевым

питательным веществом, влияющим на урожайность сельскохозяйственных культур. Во всем мире потребности в азотных удобрениях растут (параллельно с ростом населения). Являясь компонентом основных питательных веществ, N имеет решающее значение для роста и продуктивности животных. Жвачные животные, однако, являются относительно неэффективными утилизаторами азота [3].

В результате неполного процесса разложения органических веществ почвы образуется две формы азота: трудно- и легкогидролизуемый азот. В наземных экосистемах на круговорот азота (N) влияет огромное количество компонентов, например, осадки, которые способствуют таким процессам, как выщелачивание, эрозия почвы и микробную активность. Увеличение количества осадков может привести к значительным явлениям выщелачивания и стока, уменьшая удержание азота и увеличивая потери азота. Поскольку более 90% азота почвы связано с органическим веществом почвы, доступность азота в большинстве наземных экосистем контролируется микробной минерализацией, которая сильно зависит от влажности и температуры почвы. Почвенные микроорганизмы могут минерализовать азот, но низкая активность растений и, как следствие, слабое поглощение азота корнями может привести к накоплению в почвах легкоусвояемого азота, потенциально подверженного выщелачиванию в случае сильных дождей. С увеличением количества осадков и влажности почвы микробная активность увеличивается, ускоряя минерализацию азота, с одной стороны, но увеличивая иммобилизацию азота в растущей микробной биомассе, с другой стороны, что влияет на распределение азота по профилю почвы - от микробно-активного верхнего слоя почвы к подпочвам с низким микробным обилием и активностью [2].

Азот является критическим ограничивающим элементом для роста и производства растений. Это основной компонент хлорофилла, наиболее важного пигмента, необходимого для фотосинтеза, а также аминокислот, ключевых строительных блоков белков. Он также содержится в других важных биомолекулах, таких как АТФ и нуклеиновые кислоты. Несмотря на то, что это

один из самых распространенных элементов (преимущественно в форме газообразного азота (N_2) в атмосфере Земли), растения могут использовать только восстановленные формы этого элемента.

Фиксация азота. Восстановление атмосферного азота — сложный процесс, требующий больших затрат энергии. Молекула азота состоит из двух атомов азота, соединенных тройной ковалентной связью, что делает молекулу очень инертной и нереакционноспособной. Нитрогеназа катализирует разрыв этой связи и присоединение трех атомов водорода к каждому атому азота. Небольшое количество азота может быть зафиксировано в результате климатических процессов, протекающих во время грозы — с помощью молнии, которая обеспечивает энергию, необходимую для реакции N_2 с кислородом с образованием оксида азота NO и диоксида азота NO_2 . Затем эти формы азота попадают в почву с дождем или снегом.

Азот также можно зафиксировать с помощью промышленного процесса. Эта форма фиксации происходит при высокой температуре и давлении, во время которых атмосферный азот и водород объединяются с образованием аммиака (NH_3), который затем может быть переработан для получения нитрата аммония (NH_4NO_3), формы азота, которую можно добавлять в почвы и используются растениями [2].

Большая часть фиксации азота происходит естественным образом, в почве, бактериями. Биологическая азотфиксация осуществляется специализированной группой прокариот. Эти организмы используют фермент нитрогеназу для катализа превращения атмосферного азота (N_2) в аммиак (NH_3). Растения могут легко усваивать NH_3 с образованием вышеупомянутых азотсодержащих биомолекул. К таким прокариотам относятся водные организмы, такие как цианобактерии, свободноживущие почвенные бактерии, такие как азотобактер, бактерии, образующие ассоциативные отношения с растениями, такие как азоспириллы, и, что наиболее важно, бактерии, такие как ризобии и брадиризобиумы, образующие симбиозы с бобовыми и другие растения.

Некоторые бактерии прикрепляются к корням растений и имеют симбиотические (полезные как для растения, так и для бактерий) отношения с растением [6]. Бактерии получают энергию посредством фотосинтеза и, в свою очередь, фиксируют азот в нужной растению форме. Затем фиксированный азот переносится в другие части растения и используется для формирования растительных тканей, чтобы растение могло расти. Другие бактерии свободно живут в почве или воде и могут фиксировать азот без этих симбиотических отношений. Эти бактерии также могут создавать формы азота, которые могут использоваться организмами.

Следующий этап, который протекает в почве носит название минерализации. Азотная минерализация — это процесс, при котором органический азот, присутствующий в различных материалах, преобразуется в неорганические (или минеральные) формы, включая NH_3 , NH_4^+ и NO_3^- . Во время аминизации, первой стадии минерализации азота, более крупные макромолекулы органических соединений азота разлагаются на более мелкие более простые органические соединения (например, аминокислоты, сахара и нуклеиновые кислоты. Во время последующей аммонификации аминогруппы (R-NH_2) превращаются в NH_3 в ходе реакции, проводимой исключительно гетеротрофными микроорганизмами.

Скорость минерализации зависит от температуры почвы, влажности и аэрации. Минерализация обычно сочетается с иммобилизацией, которая действует в обратном направлении. Иммобилизация может быть достигнута посредством биотических или абиотических процессов [2].

Потери азота при выщелачивании NO_3^- могут составлять от 10 до 40% и могут привести к потере экономических возможностей для производителя и последствиям для окружающей среды. Дело в том, что в почве протекает важная стадия цикла азота — нитрификация. При умеренных температурах и влажности почвы нитрификация может произойти на влажных почвах в течение нескольких недель. Нитрификация представляет собой естественный двухстадийный процесс превращения аммонийного (NH_4^+) азота в нитрат (NO_3^-)

) в почве. Аммоний сначала превращается в нитрит (NO_2^-) бактериями *Nitrosomonas*, а затем в нитрат (NO_3^-) бактериями *Nitrobacter*. Нитраты могут использоваться растениями и животными, которые потребляют растения. Некоторые бактерии в почве могут превращать аммиак в нитриты. Хотя нитриты не используются растениями и животными напрямую, другие бактерии могут превращать нитриты в нитраты — форму, пригодную для использования растениями и животными [7]. Процесс нитрификации важен для растений, так как он производит дополнительный запас доступного азота, который может быть поглощен растениями через их корневую систему.

Четвертая стадия круговорота азота — иммобилизация, иногда описываемая как обратная минерализации. Некоторые органические питательные среды могут иммобилизовать значительное количество азота в процессе выращивания и особенно в течение первых недель использования в качестве питательной среды или компонента горшечной почвы. Для этих сред важно оценить потенциал иммобилизации азота средой до их использования. Таким образом, иммобилизация связывает азот в микроорганизмах. Однако иммобилизация важна, потому что она помогает контролировать и балансировать количество азота в почве, связывая его или иммобилизируя азот в микроорганизмах.

На пятой стадии азотного цикла азот возвращается в воздух, поскольку нитраты превращаются в атмосферный азот (N_2) бактериями в процессе, который мы называем денитрификацией. Это приводит к общей потере азота из почвы, поскольку газообразная форма азота перемещается в атмосферу, туда, где мы начали наш рассказ.

Циркуляция азота в экосистеме имеет решающее значение для поддержания продуктивных и здоровых экосистем без избытка или недостатка азота. Производство растений и биомасса (живой материал) ограничены наличием азота. Понимание того, как работает цикл азота между растениями и почвой, может помочь нам принимать более правильные решения о том, какие культуры выращивать и где их выращивать, чтобы у нас был достаточный запас

пищи. Знание круговорота азота также может помочь нам уменьшить загрязнение, вызванное внесением слишком большого количества удобрений в почву. Некоторые растения могут поглощать больше азота или других питательных веществ, таких как фосфор, другое удобрение, и даже могут использоваться в качестве «буфера» или фильтра для предотвращения попадания чрезмерного количества удобрений в водоемы [3].

1.1.2. Фосфор

Фосфор относится к числу важнейших биогенных макроэлементов почвы. Его общее содержание в большинстве поверхностных почв достаточно низкое, в среднем составляет всего 0,6% ф. Это сопоставимо со средним содержанием в почве 0,14% азота и 0,83% калия. Содержание фосфора в почвах весьма изменчиво: от менее 0,04% P_2O_5 в песчаных почвах до более 0,3% в почвах северо-западных территорий северного полушария.

На содержание фосфора в почве влияют многие факторы: тип исходного материала, из которого образована почва, степени выветривания и эрозии территории, климатических условий. Человечество активно вмешивается в круговорот данного элемента и влияет на его содержание через постоянное удаление урожая и внесение минеральных удобрений.

Почвенный фосфор подразделяется на две большие группы. Это фосфор органический и фосфор неорганический. Первый - содержится в растительных остатках, навозе и микробных тканях. Почвы с низким содержанием органического вещества могут содержать только 3% общего содержания фосфора в органической форме, но почвы с высоким содержанием органического вещества могут содержать 50% или более общего содержания фосфора в органической форме.

Неорганические формы почвенного фосфора состоят из апатита (первоисточника всего фосфора), комплексов фосфатов железа и алюминия и фосфора, абсорбированного частицами глины. Растворимость этих соединений

фосфора, а также органического фосфора чрезвычайно низка, и только очень небольшое количество почвенного фосфора находится в растворе в любой момент времени. Большинство почв содержат менее фунта на акр растворимого фосфора, а некоторые почвы содержат значительно меньше.

При адекватном внесении фосфорных удобрений и надлежащем управлении культурой/почвой фосфор в почвенном растворе может быть заменен достаточно быстро для оптимального производства сельскохозяйственных культур.

Наличие почвенного фосфора

Растворимый фосфор, полученный либо из удобрений, либо из-за естественного выветривания, вступает в реакцию с глиной, соединениями железа и алюминия в почве и легко превращается в менее доступные формы в процессе фиксации фосфора. Из-за этих процессов фиксации фосфор очень мало перемещается в большинстве почв (менее дюйма), остается близко к месту своего происхождения, и культуры редко поглощают более 20 процентов фосфора удобрений в течение первого посевного сезона после внесения. В результате при выщелачивании теряется небольшое количество почвенного фосфора. Этот фиксированный остаточный фосфор остается в корневой зоне и постепенно становится доступным для последующих культур [4].

Достаточный запас других питательных веществ для растений, как правило, увеличивает поглощение фосфора из почвы. Применение аммонийных форм азота с фосфором увеличивает поглощение фосфора из удобрения по сравнению с применением только фосфорного удобрения или внесением азотных и фосфорных удобрений по отдельности. Применение серы часто увеличивает доступность почвенного фосфора на нейтральных или основных почвах, где почвенный фосфор присутствует в виде фосфатов кальция.

Почвы с высоким содержанием органического вещества содержат значительные количества органического фосфора, которые минерализованы (аналогично органическому азоту) и обеспечивают доступный фосфор для роста растений. В дополнение к поставке фосфора органическое вещество также

действует как хелатирующий агент и соединяется с железом, тем самым предотвращая образование нерастворимых фосфатов железа. Интенсивное внесение органических материалов, таких как навоз, растительные остатки или сидеральные культуры, в почвы с высокими значениями pH не только поставляет фосфор, но и при разложении дает кислые соединения, которые увеличивают доступность минеральных форм фосфора в почве [5].

Частицы глины имеют тенденцию удерживать или фиксировать фосфор в почвах. Следовательно, почвы с тонким гранулометрическим составом, такие как суглинистые почвы, обладают большей способностью связывать фосфор, чем песчаные почвы с крупнозернистым гранулометрическим составом. Глины типа 1:1 (каолинит) обладают большей фосфорфиксирующей способностью, чем глины типа 2:1 (монтмориллонит, иллит, вермикулит). Почвы, образовавшиеся при обильных осадках и высоких температурах, содержат большое количество каолинистых глин и поэтому обладают гораздо большей способностью связывать фосфор, чем почвы, содержащие глину типа 2:1. Высокие температуры и обильные осадки также увеличивают количество оксидов железа и алюминия в почве, что в значительной степени способствует фиксации фосфора, добавляемого в эти почвы.

Фиксация почвенного фосфора увеличивается со временем контакта растворимого фосфора с почвенными частицами. Следовательно, более эффективное использование фосфора удобрений обычно достигается путем внесения удобрений незадолго до посева сельскохозяйственных культур. Эта практика особенно эффективна на почвах с высокой фосфорфиксирующей способностью. На прибрежных равнинных участках удобрения можно вносить за несколько месяцев до посева, при этом доступность фосфора удобрений для сельскохозяйственных культур практически не снижается. Ленточное внесение удобрений для пропашных культур также с гораздо большей вероятностью повысит эффективность фосфорных удобрений на почвах с высокой способностью связывания фосфора, чем на почвах с низкой способностью связывания фосфора.

Поглощение фосфора растением снижается при низкой температуре почвы и плохой аэрации почвы. Стартовые удобрения, содержащие водорастворимый фосфор, с большей вероятностью увеличат рост урожая в прохладную погоду. Чрезмерная влажность почвы или уплотнение почвы снижает снабжение почвы кислородом и снижает способность корней растений поглощать почвенный фосфор. Уплотнение уменьшает аэрацию и поры в корневой зоне. Это снижает поглощение фосфора и рост растений. Уплотнение также уменьшает объем почвы, в который проникают корни растений, ограничивая их общий доступ к почвенному фосфору [5].

Если производитель ищет максимальную отдачу от инвестиций с высоким содержанием фосфора на почвах с низким уровнем испытаний, лучше всего использовать ленточное внесение. Там, где практикуется противоэрозионная обработка почвы, может потребоваться комбинация полосного и разбросного внесения фосфора. Это обеспечивает раннее и доступное снабжение фосфором для развивающихся саженцев и резерв питательных веществ в конце вегетационного периода, когда потребность в фосфоре остается высокой.

1.1.3. Калий

Из основных питательных элементов в почве обычно больше всего калия. Он входит в группу восьми важных химических элементов и его содержание в земной коре составляет примерно 2,41% по массе. Наряду с азотом и фосфором, калий является важнейшим элементом, который оказывает значительное влияние на развитие живой природы, в особенности автотрофных её представителей. Так, содержание калия в организме человека составляет 2-3-г/кг веса, у животных – 1,5-2 г/кг, а у растений это значение в 3-4 раза выше остальных [10].

Магматические породы земной коры имеют более высокое содержание калия, чем осадочные породы. Из магматических пород в гранитах и сиенитах содержится от 46 до 54, в базальтах 7, в перидотитах 2,0 г К кг⁻¹. Среди осадочных пород в глинистых сланцах их содержится 30, а в известняках в

среднем всего 6 г/кг. Из этого общего содержания калия 98% связано в минеральной форме, тогда как 2% находится в почвенном растворе и обменных фазах.

Большая часть общего калия в почву поступает из калийсодержащих и кристаллических решеток силикатных минералов, содержащих калий, которые при физическом, химическом и биовыветривании постепенно выделяют его в почву. Присутствие калия в почвах возникает в результате дезинтеграции и разложения калийных минералов. Наиболее важные минералы считаются источником калия, а именно калиевые полевые шпаты (ортоклаз и микроклин, KAlSi_3O_8), мусковит $[\text{KAlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, биотит $[\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ и др.

В почвах калий встречается как в виде первичных, так и вторичных минералов. Различные вторичные глинистые минералы, такие как иллиты (водянистые слюды), вермикулиты, хлориты и межслоистые минералы, вносят большой вклад в содержание калия в почвах. Кроме того, вторичные минералы, такие как каолинит, галлуазит и т. д., высвобождают К в почву, в то время как высвобождение К очень затруднено из глинистых минералов типа 2:1, а именно, монтмориллонита, иллита, вермикулита и т. д.

Почвенный К существует в почвах в четырех формах: растворенной, обменной, фиксированной или необменной и структурной или минеральной форме. Формы почвенного К в порядке доступности для растений и микробов: растворимая > обменная > фиксированная (необменная) > минеральная. Необменный или фиксированный калий отличается от минерального К тем, что он не связан в кристаллических структурах минеральных частиц почвы. Он удерживается между соседними тетраэдрическими слоями диоктаэдрических и триоктаэдрических слюд, вермикулитов и промежуточных глинистых минералов, таких как хлоритизированный вермикулит. Уровни обменного и необменного калия составляют небольшую часть от общего К. В минеральной фракции существуют равновесные и кинетические реакции между четырьмя формами почвенного калия, которые влияют на уровень почвенного раствора

калия в любой конкретный момент времени и, следовательно, на количество легкодоступного калия для растений.

Содержание калия в минеральных почвах обычно намного выше, чем содержание фосфора и азота. Среднее содержание калия в земной коре составляет около 1,9%, а фосфора всего около 0,11%. Однако концентрация К в почвенном растворе варьируется от почвы к почве в зависимости от материнской породы, минерального вещества и других климатических условий.

В России содержание обменного и необменного калия колеблется от менее 14 до 132 или более и от 172 до примерно 3000 мг кг⁻¹ со средними значениями 52 и 450 мг кг⁻¹, соответственно. Для большинства минеральных почв содержание калия (K₂O) колеблется от 0,05 до 3,5%. [6].

Феномен фиксации или удержания К значительно влияет на доступность К. Тот факт, что процессы фиксации ограничиваются межслоевыми ионами, такими как К⁺, объясняется хорошей посадкой ионов К⁺ (кристаллический радиус и координационное число идеальны) в области, созданной дырками и соседними кислородными слоями. Важными силами, участвующими в межслоевых реакциях в глинах, являются электростатическое притяжение между отрицательно заряженными слоями и положительными межслоевыми ионами, а также силы расширения из-за гидратации ионов.

Степень фиксации К в глинах и почвах зависит от типа глинистого минерала и плотности его заряда, степени прослойки, влажности, концентрации ионов К⁺, а также концентрации конкурирующих катионов и рН окружающей среды. раствор, омывающий глину или почву. Основными глинистыми минералами, ответственными за фиксацию калия, являются монтмориillonит, вермикулит и выветрелые слюды. В кислых почвах основным глинистым минералом, ответственным за фиксацию калия, является диоктаэдрический вермикулит. Выветренные слюды фиксируют К как во влажных, так и в сухих условиях, тогда как некоторые монтмориillonиты фиксируют К только в сухих условиях. [7].

Доступность растений и использование калия частично связаны с содержанием глины, но более тесно связаны с поверхностями катионного обмена, связанными как с минеральными, так и с органическими компонентами, а также. Наиболее эффективным способом фиксации элемента были почвы с высокой емкостью катионного обменного, где, по-видимому, большее количество обменных участков было связано с гуминовым веществом. У некоторых культур поглощение калия превышает потребление азота, например, у бананов и хлопка в период наполнения коробочек. Калий не является компонентом какого-либо органического соединения в растениях. Его основная функция заключается в поддержании ионного баланса. [9]. Так, например, в ранее проведенных исследованиях было продемонстрировано отсутствие корреляции между валовым содержанием калия и его фракциями, экстрагируемыми из почвы используемыми растворителями. Отсутствие корреляции скорее всего связано с тем, что ионы калия занимают неодинаковые позиции в структуре различных минералов. Все минералы, содержащие в своем составе калий, могут, в той или иной степени, служить источниками калийного питания растений.

1.2. Накопление тяжелых металлов в сельскохозяйственных почвах и растениях

1.2.1. Тяжелые металлы в почвах

В современном мире сильное влияние технического прогресса сказывается на агроэкосистемах прежде всего накоплением тяжелых металлов в почве, где они распределяются между жидкой и твердой фазой почвы [12]. Под термином «тяжелые металлы» (ТМ) в настоящее время подходит достаточно широкая группа загрязняющих веществ, и для определения элементов к группе используются многочисленные характеристики. Считается, что тяжелые металлы — это элементы с металлическими свойствами и атомной массой > 20.

Загрязнение почвы тяжелыми металлами (ТМ) представляет собой серьезную угрозу для безопасности мирового сельскохозяйственного производства риса. Промышленная, сельскохозяйственная и горнодобывающая деятельность являются важными антропогенными источниками загрязнения ТМ. Многочисленные исследования показали, что чрезмерное накопление ТМ в почвах часто угрожает здоровью человека, безопасности пищевых продуктов и экологическим функциям почв.

Почвы представляют собой сложные экосистемы, включающие минералы, органические вещества, микроорганизмы и другие твердые компоненты. Эти матрицы также включают различные мелкие неорганические и органические частицы глины, которые являются критически важными активными компонентами, участвующими в судьбе ТМ в почвах, где их количество, состав и характеристики поверхности в конечном итоге определяют циклическую активность ТМ. Иммобилизация и подвижность ТМ в почвенной среде сильно зависят от их взаимодействия с твердыми компонентами почвы, особенно с минералами, органическим веществом и микроорганизмами, которые являются основными составляющими почвенных

Во всем мире зарегистрировано более 10 миллионов участков загрязнения почвы, при этом более 50% участков загрязнены тяжелыми металлами и/или металлоидами (например, мышьяком). Загрязнение тяжелыми металлами оказывает совокупное экономическое воздействие во всем мире, которое, по оценкам, превышает 10 миллиардов долларов США в год [13].

Источниками загрязнения тяжелыми металлами являются естественные процессы и антропогенная деятельность. Почвы могут наследовать тяжелые металлы от исходных материалов, таких как породы, обогащенные металлами, включая серпентин и черный сланец. Антропогенные источники загрязнения тяжелыми металлами включают добычу полезных ископаемых, плавку металлов, сжигание ископаемого топлива, удаление отходов, коррозию и сельскохозяйственные методы. Например, орошение промышленными сточными водами привело к загрязнению тяжелыми металлами больших

площадей пахотных земель и одновременно привело к загрязнению миллионов тонн зерна каждый год в Китае.

Многие биогеохимические свойства/параметры были предложены и применены для определения загрязнения почвы тяжелыми металлами. Они включают, но не ограничиваются: химические индикаторы (общее/извлекаемое содержание, доступное/извлекаемое количество и фракционирование); биохимические показатели (ферментативная активность, гидролиз); микробные показатели (микробная биомасса, микробный коэффициент, специфическое дыхание, микробный метаболический коэффициент и структура микробного сообщества); индикаторы почвенных животных – количество и разнообразие дождевых червей); и индикаторы растений (урожай биомассы, поглощение металлов и накопление металлов в съедобных частях). Тем не менее, наиболее часто используемым индикатором загрязнения почвы тяжелыми металлами по-прежнему является общее/извлекаемое содержание, хотя извлекаемое количество часто более тесно связано с поглощением или наличием растений.

Загрязнение тяжелыми металлами — это глобальная проблема, требующая совместных усилий правительств, ученых и общества. Правительственные постановления необходимы как для контроля источника, так и для устранения загрязнения.

Установлены нормативы содержания тяжелых металлов в сельскохозяйственных почвах [13].

Кроме определения ПДК или ОДК, основным параметром определения загрязнения почвы тяжелыми металлами является изменение их подвижности.

Процессы трансформации в загрязненных тяжелыми металлами почвах зависят от ряда факторов, например таких, как: вид металла, его количества в почве, присутствия металлов-спутников, физико-химических свойств загрязненных почв, а также времени нахождения металла в почве [12].

1.2.2. Накопление тяжелых металлов в почвах

Загрязнение земельных ресурсов тяжелыми металлами по-прежнему находится в центре внимания многочисленных экологических исследований и привлекает большое внимание ученых всего мира. В первую очередь это связано с отсутствием биоразлагаемости и устойчивостью тяжелых металлов в почвах [14].

Микробная активность и активность ферментов постепенно снижаются из-за тяжелых металлов. Активность микробов подавляется. Различные металлы в почве по-разному влияют на нее. Низкая концентрация тяжелых металлов указывает на высокую микробную активность и рост, и, таким образом, высокая микробная биомасса, а высокое количество металлов в почве указывает на очень низкий микробный рост и, таким образом, приводит к низкой микробной биомассе. Значительную роль в процессах разложения органических веществ и круговорота питательных веществ играют ферменты. Так из-за избытка тяжелых металлов в почве снижается ее ферментативная активность. Они ухудшают качество и количество почвы, которая не подходит для удобрения. Почва теряет плодородие и полностью деградирует. Итак, деградированная почва бесполезна; это будет считаться только бесплодной землей [16].

Риск присутствия тяжелых металлов в овощах, выращиваемых вблизи старых промышленных зон, значителен. Промышленные и городские сточные воды также являются важным источником тяжелых металлов. Кроме того, орошение сточными водами является важным подходом к орошению в сельском хозяйстве, которое обрабатывается биологически. Орошение сточными водами изменило физико-химические свойства почвы и привело к поглощению тяжелых металлов растениями, в основном овощами, так как в основном выращиваются овощи. А в овощах, выращенных на таких почвах, накапливается большое количество тяжелых металлов. Кроме того, концентрация тяжелых металлов в почве также зависит от количества используемых в почве удобрений и пестицидов. Чем больше мы используем удобрений и пестицидов в почве, чтобы растения лучше росли и защищали их от насекомых и сорняков, тем выше уровень химических веществ достигнет почвы и будет поглощен растениями или

овощами, выращиваемыми в этой конкретной почве. Таким образом, количество удобрений и дозы пестицидов также влияют на количество тяжелых металлов в почве. Кроме того, некоторые другие источники тяжелых металлов используются в качестве средств защиты растений. Динамика тяжелых металлов в почве и их поглощение растениями зависят от свойств почвы, которые играют ключевую роль в биодоступности этих металлов. Уровень и количество накопления этих тяжелых металлов в растениях зависит, среди прочего, от типа почвы, pH, влажности и содержания питательных микроэлементов, а также от времени сбора урожая. Среди них кислый pH считается наиболее важным фактором, влияющим на увеличение поглощения тяжелых металлов растительностью. В то время как в щелочных почвах риск выщелачивания тяжелых металлов и их биодоступность для растений ниже, а присутствие органического вещества может препятствовать поглощению металлов из почвенного раствора. Изменяя следующие свойства почвы, определяющие растворимость металлов в почве, тяжелые металлы переходят в ее твердую фазу. На подвижность и биодоступность металлов может влиять добавление органических и неорганических веществ [13].

1.2.3. Вынос тяжелых металлов растениями из почв

Растения обладают естественным механизмом поглощения и хранения питательных веществ в соответствии с их биодоступностью в почве и потребностями растений. Среди них гипераккумуляторы имеют тенденцию поглощать даже несущественные элементы в 100 раз больше, чем негипераккумуляторы. Из-за своей большей биомассы они могут собирать тяжелые металлы, используя ионные каналы и транспортные белки металлов через корни, и сохранять их в надземных органах, где они либо хранятся в вакуолях и клеточных стенках, либо детоксицируются. [13].

При воздействии тяжелых металлов растения испытывают окислительный стресс, что приводит к повреждению клеток и нарушению клеточного ионного

гомеостаза. Для того, чтобы минимизировать пагубное влияние ТМ и снизить их накопление в тканях, у растений в ходе эволюции сформировались молекулярные механизмы детоксикации, основанные на хелатировании металлов и субклеточной компартментализации. Основным классом хелаторов тяжелых металлов, установленных для растительных организмов, являются фитохелатины, синтезируемые из восстановленного глутатиона в реакции транспептидации. Кроме того, учеными установлено, что еще одним проявлением токсичного воздействия высоких концентраций ТМ в почве является снижение содержания хлорофилла в хлоропластах в растениях, произрастающих на загрязненных территориях, что приводит к снижению интенсивности фотосинтеза [14].

Были проведены исследования по аккумуляции растениями тяжелых металлов из почвенного раствора. На загрязненных ТМ территориях выращивались горчица сарептская (*Brassica juncea*) или подсолнечник (*Helianthus annuus* L.), и по истечению эксперимента было установлено, что концентрация растворенных ТМ, а именно Cd и Zn, уменьшилась на всех опытных площадках, что было связано с увеличением pH почвенного раствора после уборки растений. Концентрации растворенных Cu и Pb значительно снижались в кислых почвах, но увеличивались в щелочных почвах. Учеными было продемонстрировано, что растения-гипераккумуляторы могут действовать на форму тяжелых металлов двумя путями: либо подкисляют ризосферу, увеличивая тем самым концентрацию тяжелых металлов в растворе, либо увеличивают pH почвы по мере роста растения. Повышенный pH и растворенный органический углерод в почве проявляют антагонистическое действие в отношении повышенных концентраций ТМ в растворе. В кислых почвах (pH 6,5) влияние повышения pH было сильнее, чем органического углерода, что приводит к общему снижению концентрации растворенных форм ТМ в почвах. В противоположность этому, увеличение концентрации органического углерода в почве по мере роста растений увеличивало концентрацию растворенных металлов в щелочных почвах. Химические

изменения в ризосфере также играли важную роль в регулировании формообразования металлов в почвенном растворе. Изменения концентрации растворенных металлов оказывают сильное влияние на способность растений поглощать ТМ из почвы. Поглощение растениями в первую очередь было связано с концентрацией металлов в почвенном растворе, а не с общей концентрацией металлов в почве [14].

В связи с тем, что растения способны поглощать корневой системой тяжелые металлы из почвы, они активно применяются в методе очистки почвы от ТМ - фитокстракции. Суть метода заключается в посеве и выращивании на загрязненной территории в течение определенного периода времени специально отобранных для извлечения из почвы тяжелых металлов видов сельскохозяйственных растений. Эти растения адсорбируют из почвы корневой системой тяжелые металлы и аккумулируют их в надземной биомассе, которая в последующем утилизируется. При этом коэффициент накопления металлов в растениях повышается благодаря внесению в почву эффекторов фитоэкстракции [18].

Накопление тяжелых металлов в растениях является специфическим, что подтверждено некоторыми исследованиями [19].

1.3. Древесный биоуголь

Биоуголь представляет собой биологическую замену ископаемому топливу, содержащемуся в каменном угле. В настоящее время, по сути — это органическое вещество, которое нагрели до высоких температур в среде с очень низким содержанием кислорода (процесс, называемый пиролизом или разложением), который превращает органический материал в черное рассыпчатое вещество, похожее на древесный уголь. Люди использовали пиролиз для обработки органических материалов со времен Древнего Египта.

Идея использования, данного материалы была выдвинута в 1910 году немецким химиком Фридрихом [20].

Наибольшее распространение получил биоуголь произведенный из древесных остатков. Необходимо учитывать существенные различия между биоуглем и древесным углем. Первое отличие — это просто разница в применении. Древесный уголь обычно относится к карбонизированной биомассе, используемой для приготовления пищи, тогда как биоуголь вносится в почву и используется в сельском хозяйстве или садоводстве. Второе отличие состоит в том, что биоуголь можно изготовить из самых разных материалов, от древесины до зерна, костей, мякины или навоза, но чаще всего делают из дерева. В зависимости от того, какой тип биомассы будет использоваться для получения биугля, будут зависеть его качественные и количественные характеристики. Следует учитывать, что они не являются постоянными, во многом они зависят от используемого сырья и режима термической обработки [21].

1.3.1. Основные способы производства биоугля

На сегодняшний день разработано несколько действенных способов термической переработки различной биомассы для получения из ней твердого топлива, а именно биоугля. К таким способам относятся пиролиз, торрефикация и гидротермальная карбонизация. Наиболее распространенными способами являются пиролиз, однако его основным недостатком является перед карбонизацией необходимость в предварительной сушке сырья [23].

Пиролиз является наиболее распространенной технологией производства биоугля, а также применяется на ранних стадиях процессов сжигания и газификации. Помимо биоугля, из современных установок пиролиза можно производить пиролизный газ, который в основном представляет собой смесь окиси углерода (CO) и водорода (H₂) с меньшим количеством CO₂, CH₄, H₂O и ряда летучих соединений. Хранение и транспортировка пиролизного газа

обходится дорого, поэтому его обычно сжигают на месте для удовлетворения потребности пиролизной печи. Однако, если тепловая энергия, высвобождаемая при сжигании пиролизного газа и превышает потребности системы биоугля и рядом с установкой существуют возможности его сбора, то пиролизный газ можно использовать для обеспечения теплом внешних процессов. Если энергия, обеспечиваемая пиролизным газом, преобразуется в электричество, то его можно подавать в сеть [20].

Технология печей. Технологии производства не претерпели значительных изменений за столетия, за исключением использования печей вместо земляных насыпей. Печи для производства угля строят из глины, кирпичей и даже стали. Но эти печи по-прежнему выделяют много твердых частиц и дыма, включая парниковые газы, ответственные за глобальное нарушение климата.

Улавливание энергии. Сегодня биоуголь производят с помощью пиролиза, то есть биомассу подвергают перегреву в отсутствие кислорода при высоких температурах (350-700°C) в специально сконструированных печах. Наиболее устойчивыми запасами корма являются то, что сейчас считается отходами: излишки навоза, древесные отходы, строительные отходы, отходы рубки леса, отходы пищевой промышленности, остатки метановых установок или обрезки городских деревьев. Большая часть этого будет оставлена гнить, сожжена или выброшена на свалку.

В этом современном методе летучие газы, углеводороды и большая часть кислорода и водорода в биомассе сжигаются или удаляются и улавливаются, включая парниковые газы. Эти уловленные выбросы известны как синтез-газ (синтетический газ) и могут использоваться как природный газ. Жидкости, называемые биомаслами, также улавливаются, создавая еще один источник энергии, оставляя биоуголь, обогащенный углеродом. Тепло, выделяющееся в процессе пиролиза, также может генерировать электричество. [24].

В результате нагрева биомассы наблюдаются следующие изменения:

при 100 градусов – вода, воски, жиры и сахарочувствительные термочувствительные вещества, такие как белки и витамины, разлагаются

при температуре от 100 до 500 градусов разлагаются обычные органические соединения, такие как лигнин, целлюлоза и большинство сахаров. Образуется нелетучий, богатый углеродом остаток черного и коричневого цвета.

при 200-400 градусах, если участвует кислород, начинается экзотермическая реакция оставшихся азота, серы и хлора, мышьяка и др. летучих соединений в оксидной форме [24].

В настоящее время пиролиз, в зависимости от условий проведения, разделяют на три способа: медленный, быстрый и мгновенный. Все они различаются по температуре протекания реакции, скорости нагрева, времени проведения реакции, а также размеру частиц используемой биомассы.

Термин «быстрый пиролиз» относится к постепенному быстрому нагреву биомассы в диапазоне температур 800–1300 °С. Скорость нагрева колеблется от 10 до 200 °С при коротком сроке - от 1 до 10 секунд. Быстрый пиролиз проводится для жидких продуктов, так как он дает больше жидкости. Ассортимент продуктов составляет 60–75% жидких продуктов биотоплива, 15–20% твердых биоуглей и 10–20% неконденсируемых газообразных продуктов.

Реакторы для быстрого пиролиза:

В зависимости от желаемых продуктов, условий и биомассы используются различные реакторы. Некоторые из самых популярных реакторов для быстрого пиролиза:

Проточный реактор с увлечением,

Реактор с проволочной сеткой,

Вакуумный печной реактор,

Вихревой реактор,

Вращающийся реактор,

Реактор с циркулирующим псевдоожиженным слоем и т.д.

Самым современным возобновляемым источником энергии является биомасса. Биомасса легкодоступна. Она может трансформироваться в продукт, дающий энергию. Это безопасная альтернатива сохранению традиционных источников энергии.

Медленный пиролиз — это традиционный тип пиролиза. Это связано с длительным временем пребывания и медленной скоростью нагрева. При медленном пиролизе биомасса пиролизуется при температуре около 400–500 °С со скоростью нагрева 0,1–1 °С / с. Приблизительное время медленного пиролиза составляет от 5 до 30 минут. Медленный пиролиз приводит к получению твердого углеродистого полукокса. Жидкие и газообразные продукты образуются, но в небольших количествах.

Реакторы для медленного пиролиза. Условия применяются в зависимости от различных факторов для использования подходящих реакторов. Некоторые широко известные реакторы для медленного пиролиза:

Шнек/шнек,

Барабан,

вращающиеся печи,

Хайнц возражает,

Трубчатый реактор

Реактор с неподвижным слоем

Медленный пиролиз используется для

Медленный пиролиз используется во многих областях для производства твердого биотоплива.

Медленный пиролиз биомассы в основном нацелен на биоуголь (до ~ 60 мас.%), Вместе с 25-30 мас.% бионефти и остальное в виде газа. Медленный пиролиз приводит к хорошему производству древесного угля. При контролируемой температуре и соотношении азота результаты могут быть изменены. При повышении температуры образуются соответственно твердое, жидкое, газообразное топливо и масла. [24].

Третьим и менее распространенным методом получения биоугля из растительной биомассы является гидротермальная карбонизация, которая представляет собой процесс получения биоугля при температуре 180-220°C и давлении до 25 атм в присутствии воды в анаэробных условиях. Во время процесса, занимающего от 2 до 16 часов, биомасса обезвоживается и

карбонизируется, в результате чего образуется минимальное количество углеродсодержащих газов (CO_2 или CH_4), и практически весь углерод сырья остается в твердом остатке.

Основными преимуществами данного метода перед другими является возможность перерабатывать биомассу высокой влажности (до 80%), без предварительной сушки, а также экзотермичность реакции. Выделившаяся в процессе реакции теплота может быть использована для снижения энергетических затрат при разогреве реактора.

Биоуголь, полученный в процессе гидротермальной карбонизации, по сравнению с другими биоуглями имеет пониженную влажность и гидрофобность, что дает возможность для его лучшей транспортировки и хранения. Благодаря гидрофобным свойствам биоуголь после реакции может быть обезвожен механическим способом. Первичный продукт имеет довольно мелкий размер, но он может быть сформован в виде гранул, которые могут быть использованы для работы газогенератора или угольной электростанции [23].

1.3.2. Важные характеристики биоугля

На свойства биоугля большое влияние оказывают источник сырья и условия пиролиза [14, 15]. В целом, биоугли имеют высокое общее содержание углерода; низкую зольность; низкое общее содержание N, P, K, S, Ca, Mg, Al, Na и Cu.

Повышение температуры пиролиза увеличивает его зольность, pH, основность поверхности и снижает кислотность поверхности [15]. В случае быстрого пиролиза биомасса быстро нагревается до 400–550 °C, и основным продуктом является бионефть, в то время как при медленном пиролизе биомасса медленно нагревается до желаемой пиковой температуры, а основными продуктами являются биоуголь и синтетический газ [16]. Некоторыми из важных физико-химических свойств биоугля являются более высокая площадь

поверхности и пористость, низкая объемная плотность, более высокая емкость катионного обмена (CEC), pH от нейтрального до высокого и более высокое содержание углерода [17]. Он также содержит N, P и основные катионы, такие как Ca, Mg и K [18], которые являются важными питательными веществами растений для роста и развития сельскохозяйственных культур. Пиролиз при низкой температуре дает более высокий биоуголь, в то время как биоуголь с более высоким содержанием углерода, большой площадью поверхности, высокими адсорбционными характеристиками, большей пористостью и более стабильным углеродом получают при более высоких температурах [18]. При высокой температуре пиролиза ($>600\text{ }^{\circ}\text{C}$) функциональные группы постепенно теряются, оставляя материал с высокой степенью конденсации и более неподатливым с полициклической ароматической структурой [18, 19]. Стабильность биоугля сохраняться в почве от сотен до тысяч лет объясняется более высокой долей ароматических структур, что, в свою очередь, обеспечивает более высокую устойчивость к химическому и биологическому разложению [20]. Концентрации C и N для биоугля на растительной основе увеличиваются с повышением температуры пиролиза, тогда как концентрации C и N в богатом минералами сырье снижаются с повышением температуры пиролиза.

В настоящее время биоуголь используют в качестве мелиоранта. Он способствует улучшению доступа кислорода, циркуляции воздуха и жидкости в почве. Кроме того, биоуголь нейтрализует повышенную кислотность почв. Внесение биоугля в почву в качестве удобрения позволяет улучшить состав неплодородных почв, например, глиноземных и песчаных, и позволяет поддерживать необходимые для нормальной жизнедеятельности растений концентрации питательных веществ и микроэлементов [24].

Известно, что биоуголь улавливает углерод и улучшает функции почвы. Взаимодействие биоугля с почвой, микробами и корнями растений в течение короткого времени происходит после его внесения в почву [1]. Факторами, влияющими на типы взаимодействий, являются (i) состав сырья, в частности, общее процентное содержание и удельный состав минеральной фракции; (ii)

условия процесса пиролиза; (iii) размер частиц биоугля и система доставки; и (iv) свойства почвы и местные условия окружающей среды. Старение биоугля начинается перед добавлением в почву, и после внесения его скорость частично определяется влажностью почвы и температурным режимом [21]. Непосредственно после применения поправки биоугля выделение углерода, полученного из биоугля, можно наблюдать в течение первых 2 недель, и оно экспоненциально уменьшается со временем [22]. Вода играет важную роль в процессах выветривания минералов, таких как гидролиз, растворение, карбонизация и декарбонизация, гидратация и окислительно-восстановительные реакции. Скорость этих реакций зависит от вида биоугля, характера реакций и педоклиматических условий. Растворение и выщелачивание растворимых солей (например, карбонатов и оксидов K и Na), присутствующих в биоугле, является первой реакцией среди всех взаимодействий. Растворение приводит к увеличению pH водной пленки вокруг частиц биоугля [23]. Биоуголь, преобразованный из биомассы, все еще термодинамически нестабилен в окислительном состоянии большинства поверхностных почв [24]. Низкотемпературный биоуголь содержит значительную долю неароматического углерода, что делает биоуголь более восприимчивым к микробной атаке [25] и последующему окислению, чем высокотемпературный биоуголь [26]. Несмотря на высокую стабильность ароматического C, он обладает окислительно-восстановительной активностью и действует как восстановитель, причем O₂ является наиболее распространенным электроноакцептором. Электронодонорные свойства области с высокой плотностью π-электронов усиливали абиотическую реакцию и инициировали окисление биоугля [27]. Количество свободных радикалов в биоугле зависит от процесса пиролиза [28] и тем самым увеличивает реакционную способность по отношению к окислению [29]. Частицы биоугля могут иметь как кислотные, так и основные свойства, и на них сильно влияет состояние влажности и удержание ионов на поверхности посредством электростатических взаимодействий [30]. Обычно они сосуществуют, при окислительных процессах концентрация основных центров

уменьшается по мере выветривания частицы биоугля [31, 32]. Биоуголь с более высоким содержанием минералов взаимодействует с органическим веществом и поверхностями глинистых минералов в зависимости от типа глины (2:1, 1:1), распределения функциональных групп на глинах (силоксан, OH) и органического вещества (COOH), C=O, C–O, CN), полярность этих соединений, состав и концентрация катионов и анионов в растворе [33]. Существуют также сложные взаимодействия биоугля с корнями растений и микроорганизмами. Биоуголь взаимодействует с почвой вместе с корневыми волосками. Как только корневая система сталкивается с частицей биоугля, корневые волоски могут проникать в заполненные водой макропоры частицы и органические соединения (включая соединения с низким и высоким молекулярным весом, такие как свободные экссудаты и слизь); отслоившиеся клетки и ткани; а лизаты растущего корня могут поглощаться поверхностями биоугля [34]. Фауна (например, черви, термиты, личинки и другие насекомые), присутствующая в почве, поглощает или живет внутри биоугля, разрушая его или покрывая органическими соединениями. Биотурбация дождевыми червями играет важную роль в физическом перемешивании почвенного профиля с биоуглем. Со временем нисходящее движение биоугля увеличивается в почвенном профиле, где микробная активность почвы низкая.

Применение биоугля в почве представляет собой новый подход к установлению значительного долгосрочного поглотителя атмосферного углекислого газа (CO₂) в наземных экосистемах. При использовании широкого спектра программ применения биоугля к 2100 году в почве потенциально может храниться 9,5 млрд. тонн углерода. Около 50 % углерода может быть секвестрировано при преобразовании углерода биомассы в биоуголь по сравнению с удерживанием углерода в почве только 3 % путем сжигания и менее 10–20 % (через 5–10 лет) путем биологического разложения, что дает более высокие выход стабильного почвенного углерода в почве при внесении [9]. Механизм неподатливости в биоугле считается одним из наиболее важных явлений для секвестрации углерода на более длительный период. Долгосрочные

поглотители углерода биоугля также связаны с медленным микробным разложением и химической трансформацией [20]. Сообщалось, что биоуголь с поправками на уровне 2, 5, 10, 20, 40 и 60% по весу, соответствующему норме внесения в полевых условиях 24–720 Мг/га, снижает производство CO_2 , а также значительно подавляет окисление CH_4 в окружающей среде. и продукция N_2O на всех уровнях по сравнению с неизмененными почвами. Таким образом, биоуголь может обеспечить как большой, так и долгосрочный поглотитель углерода в почве, что делает его одним из желательных вариантов связывания углерода для смягчения последствий изменения климата. [22].

1.3.3. Виды биоугля

Разнообразие видов угля, также как и его свойства, зависят от используемого для его изготовления сырья, а также условий его получения. Для производства биоугля используют отходы разного рода: древесины, стеблей, листьев, шелухи сельскохозяйственных растений, при этом качество биоугля зависит от исходного сырья. Установлено, что разные виды биоугля оказывают различное воздействие на один и тот же тип почвы, но воздействие одного типа биоугля на разные типы почв может значительно различаться. Сырье представляет собой материал, который используется для приготовления биоугля, играющий важную роль в определении его характеристик и типа. Углерод, водород и кислород являются основными элементарными компонентами источников сырья, неорганические компоненты присутствуют в биоугле в меньших количествах, а концентрация минеральных составляющих чаще всего находится в пределах 5 г/кг биоугля. Биоуголь на основе древесины содержит больше углерода, удельную площадь поверхности и объем пор, а также меньше минеральных компонентов по сравнению с другими типами. Биоуголь на основе навоза богат питательными веществами, доступными для растений, но имеет меньшую удельную поверхность [25].

Другим способом получения разных типов биоуглей основано на изменении температурного режима пиролиза, а также времени нахождения сырья в реакторе. Так, например, в исследовании Рязанова С.С. с коллегами изучалось влияние концентраций биоуглей из осадков сточных вод, полученных при разных температурах, по сравнению с экологически чистым древесным биоуглем, на содержание тяжелых металлов в исследуемых растениях [26]. Сырье в рамках исследования подвергалось пиролизу при разных температурах: при 300-320°C и 500-520°C. Биоугли полученные из осадков сточных вод характеризуются большим содержанием тяжелых металлов по сравнению с древесным биоуглем, что было отмечено и в эксперименте с растительными организмами. Кроме того, в ходе выполнения исследования было установлено, что растения, выращенные на биоугле из осадков сточных вод, полученном при 300-320°C, характеризуются более высокой концентрацией меди, марганца и цинка по сравнению с растениями, которые выращивались на биоугле, произведенном при температуре 500-520°C. Полученные результаты указывают на то, что содержание подвижных форм тяжелых металлов снижается при увеличении температуры пиролиза [26].

1.3.4. Влияние биоугля на накопление тяжелых металлов в почвах

В настоящее время загрязнение почвы тяжелыми металлами является серьезной экологической проблемой, так как в отличие от органических поллютантов большинство ТМ не подвергается химической или микробиологической, что приводит к их накоплению в почвах в течение длительного времени. На сегодняшний день все большую популярность набирают исследования по использованию биоугля для ремедиации загрязненных почв. Большая удельная поверхность и емкость катионного обмена характерная для биоугля делает возможным увеличить сорбцию на поверхности вещества органических и неорганических поллютантов, а также уменьшить мобильности тяжелых металлов в загрязненных почвах [29].

Проблема с тяжелыми металлами заключается в их небиоразлагаемом характере, из-за чего их стойкость, вероятно, будет сохраняться в течение более длительного времени. Большинство процессов очистки, таких как электрокоагуляция, адсорбция, мембранные процессы, ионный обмен, осаждение и процессы химического окисления, используются для удаления как тяжелых металлов, так и возникающих загрязнителей из почв. Количество возникающих загрязнителей, присутствующих в твердой фазе, можно разделить на экстрагируемые и неэкстрагируемые части. Среди технологий, упомянутых выше, адсорбция считается экономически эффективным способом очистки почв от тяжелых металлов и возникающих загрязнителей. Кроме того, в сочетании с адсорбцией в настоящее время весьма популярны недорогие адсорбенты. Для удаления тяжелых металлов используется довольно много типов сорбентов, например, угольная летучая зола, кирпичная пыль, гематит и полевой шпат, известняк, красный шлам, активированный уголь, активированный оксид алюминия, цеолит, глинистые минералы и наночастицы. из воды, а также сточных вод. Из всех недорогих адсорбентов биоуголь является одним из тех новых адсорбентов, которые использовались, когда возникает потребность в недорогих адсорбентах для удаления загрязняющих веществ.

Биоуголь появился как мелиоративное средство для снижения биоаккумуляции загрязняющих веществ в окружающей среде и преимуществ восстановления почвы и смягчения последствий изменения климата. Он также хорошо зарекомендовал себя при отделении тяжелых металлов из воды. Благодаря своим характеристикам биоуголь считается экономически эффективным материалом для восстановления почвы, который может влиять на физические и химические свойства почвы, а также способен повышать урожайность и качество сельскохозяйственных культур. В некоторых случаях ремедиация почвы, загрязненной тяжелыми металлами, чистым биоуглем дает неудовлетворительные результаты и для того, чтобы добиться лучшего эффекта, производят модифицированный уголь, дополненный различными химическими элементами, например железом или цезием. Использование модифицированного

железом биоугля для восстановления загрязненных кадмием почв может уменьшить накопление кадмия в растениях кукурузы, адсорбированного из почвы. Это происходит из-за повышения pH почвы на 0,04–0,10 единиц, приводящего к образованию ионов кадмия, образующих карбонат-связывающие частицы и оксиды марганца, что соответственно приводит к снижению подвижности кадмия в почве [30].

Физические и химические свойства почвы могут существенно влиять на стабильность тяжелых металлов в почве. Добавление биоугля и модифицированного биоугля в почву приводит к изменению физико-химических свойств почвы, тем самым влияя на биодоступность тяжелых металлов для растений. Например, добавление 5 % биоугля из рисовой соломы и 5 % биоугля из рисовой соломы, модифицированного щелочью, снижает концентрацию доступной формы Zn в почве на 28,96 % и 36,86 %. Добавление биоугля, полученного из сфагноума, значительно снижает подвижность Pb, Cu и Cd и их биодоступность для растений в загрязненной почве. По сравнению с внесением чистого биоугля накопление Cd в коричневом рисе уменьшилось на 25,1% при добавлении биоугля, модифицированного серой, и на 34,6% при добавлении биоугля, модифицированного серой и железом, соответственно. Для восстановления почвы, загрязненной мышьяком, использовался модифицированный бромидом гексадецилтриметиламмония биоуголь, произведенный из кукурузной соломы. Так, при внесении модифицированного биоугля в почву отмечалось снижение поглощения мышьяка растениями на 80,77% по сравнению чистым биоуглем [31]. В целом можно говорить, что биоугли оказывают влияние на распределение и содержание тяжелых металлов в почве, влияя на соотношение твердой и жидкой фаз в почве, и меняя их биодоступность для растений [30]

Установлено, что внесение биоугля оказывает влияния на формы тяжелых металлов, а именно Cd, Pb и U, в почве, а также определяет их миграционную способность из почвы в растительные организмы. Было установлено, что спустя месяц после добавление биоугля в почвенные образцы

запас Cd, Pb и U заметно уменьшился. Дозы биоугля 3 и 5% сокращали запас в почвах обменных форм Cd, Pb и U на 8-16; 20-75 и 20-30 % соответственно. Дозы биоугля до 5% существенно не изменяли запас подвижных форм Cd, Pb и U в почвах [28].

Использование чистых и модифицированных биоуглей является эффективной технологией для быстрого увеличения содержания органического вещества в почве и снижения тяжелых металлов в почве, тем самым увеличивая урожайность и качество сельскохозяйственных культур. Многие исследования подтверждают благотворное влияние биоуглей на сельскохозяйственные культуры, выращиваемые в почвах, загрязненных тяжелыми металлами. Биоуголь, полученный из шлама бумажной фабрики, показал значительно высокую эффективность иммобилизации Cd (100%) и Pb (94%) в почве. После добавления в почву биоуглей сухая масса салата была на 26% выше, чем у контрольной почвы. Дальнейшие исследования показали, что доступный в почве Cd уменьшился на 56% после внесения 5,0% биоугля, а масса корней, побегов, колоса и зерна увеличилась по сравнению с контрольной группой [32, 33].

Несмотря на позитивный эффект от внесения биоугля в почву, нужно учитывать факт, что чрезмерное его добавление может вызвать подкисление почвы, дисбаланс питательных веществ и вторичное загрязнение, что обязательно необходимо учитывать при внесении биоугля в почву. Необходимо подобрать исходное сырье для того, чтобы не вызвать вторичное загрязнение почвы тяжелыми металлами [30].

Глава 2. Объекты и методы по тематике исследования

Для исследования влияния древесного биоугля на изменение концентрации основных макроэлементов и тяжелых металлов в агродерново-подзолистой супесчаную почве были проведены полевые вегетационные эксперименты.

2.1. Объекты

Главнейший объект исследования – почва. Исследования проходили на дерново-подзолистой почве, длительно находящейся в сельскохозяйственном использовании. Испытания проводились в Гатчинском районе (деревня Меньково). Был предоставлен доступ к образцам Агрофизического стационара, где почва различалась по степени окультуренности.

2.1.1. Почвенные характеристики объекта исследования



Рис 2.1 – Вид на Агрофизический стационар (выделен красным) с высоты самолета, где дерново-подзолистая супесчаная почва: 1 – слабоокультуренная; 2 – среднеокультуренная; 3 - хорошоокультуренная

Данный стационар интересен тем, что на нем с 2003 года изучается влияние различной степени окультуренности почвы на свойства и урожай зерновых и овощных пропашных культур. Участок, площадью 1,5 га разделили на три парцеллы площадью 0,5 га (50×100 м). Один участок был оставлен в качестве контроля, который соответствовал слабой степени окультуренности для дерново-подзолистых почв, а в два других на протяжении нескольких лет вносили различные высокие дозы органических удобрений. Для вегетационно-полевого эксперимента были выбраны участки со слабой и сильной степенью окультуренности. Накануне проведения эксперимента (апрель 2022 года) данные разновидности существенно различались по совокупности агроэкологических характеристик. Так содержание общего углерода в хорошоокультуренной почве в среднем составляло 3,1%, тогда как в плохоокультуренной почве – в 1,9 раза меньше.

Таблица 2.1 Агрохимическая характеристика агродерново-подзолистой супесчаной почвы разной по степени окультуренности (исходные данные)

Почва	рН _{KCl}	Собщ %	Нобщ %	Минеральный азот, мг/кг		Подвижные формы, мг/кг	
				N-NO ₃	N-NH ₄	P ₂ O ₅	K ₂ O
А	5,3	1,51	0,17	10,4	5,6	180	112
Б	6,4	3,10	0,28	19,3	7,5	495	220

Где: А – почва со слабой степенью окультуренности; Б – почва с сильной степенью окультуренности;

Схема агрофизического стационара представлена на рисунке 2.2. В схеме не показано, что каждая парцелла с вариантом окультуренной почвы представлена в 3-х кратной повторности.

Защитная полоса												
защитная	Ср. окультуренная			защитная	Хор. окультуренная			защитная	Выс. Окультуренная			защитная
	K	N60	N90		K	N60	N90		K	N60	N90	
	защитная				защитная				Защитная			
	K	N60	N90		K	N60	N90		K	N60	N90	
Защитная полоса												

Рисунок 2.2 – Схема агрофизического стационара. Где К – контроль (без внесения минеральных удобрений); N60 – участок с внесением дозы минерального удобрения из расчета 60 кг азота на гектар; N90 – участок с внесением дозы минерального удобрения из расчета 90 кг азота на гектар.

Таблица 2.2 – Физическая характеристика пахотного горизонта дерново-подзолистой супесчаной почвы разной степени окультуренности (исходные данные на октябрь 2021 года).

Вариант	Горизонт	Гранулометрический состав почвы, %		Пл. сл	Тверд.	Пороз	НВ	ПВ
	см	$\Sigma >0,01$ мм	$\Sigma <0,01$ мм	г см ⁻³		%		
А	0-22	86,2	13,7	1,3	2,61	48,7	21,4	32,8
Б	0-30	83,8	16,2	1,1	2,58	51,7	23,9	36,5

Где: НВ – наименьшая влагоемкость, ПВ – полная влагоемкость.

Осенью (октябрь) 2021 года, были заложены почвенные разрезы на парцеллах со слабой и хорошей степенью окультуренности. Разрезы закладывались на контрольных вариантах агростационара. Описание профилей исследуемой агродерново-подзолистой супесчаной почвы, подстилаемой красноцветными девонскими песками представлено ниже.

Ствол - постлитогенные

Отдел: Текстурно - дифференцированные почвы

Тип: Дерново-подзолистые

(А) Слабоокультуренная почва:

Апах (0-22) Буровато-темно-серый, структура комковатая, супесь, уплотнен, корни, мелкий гравий, граница ровная, переход резкий по цвету
EL (22-32(35)) Светло-бурый, палево-бурый, структура призматическая, супесь, уплотнен, гравий, затеки гумуса, граница волнистая, переход четкий по цвету

BElg (32(35)-55) Бурый с сизо-белесыми пятнами, структура плитчатая, супесь, уплотнен, редкая мелкая щебенка, граница волнистая, переход ясный по количеству валунов

BT (55-90) Красновато-бурый, песок, уплотнен, редкие корни, мелкая щебенка, граница волнистая, переход ясный по цвету и по количеству гравия
C (90-130) Светло-бурый, структура плитчатая, легкий суглинок, уплотнен, очень много гравия, граница волнистая, переход четкий по цвету

(Б) Хорошоокультуренная почва:

Апах (0 – 30) Черный, свежий, супесчаный, комковатый, рыхлый, переход четкий, граница ровная

EL (30 – 40) Серовато-желтый, свежий, супесчаный, комковатый, уплотненный, переход постепенный, граница ровная

BEI (40 – 72) Буровато-желтый, свежий, плотный, песчаный, бесструктурный, переход постепенный, граница неровная

BT (72 – 86) Красновато-желтый, свежий, плотный, песок, бесструктурный, переход постепенный, граница неровная

C (86 – 120) Красновато-бурый, влажный, песок, бесструктурный, плотный.

2.1.2. Схема опыта и описание выращиваемых культур

Для вегетационного эксперимента по двадцать 25-литровых вегетационных сосудов без дна (высота – 50 см, площадь поверхности 0,07 м²) были установлены в изучаемую почву, как в слабо-, так сильноокультуренную.

Схема эксперимента включала следующие варианты:



- (1) контроль (почва без биоугля и азотного удобрения) – на рисунке пустые сосуды
- (2) почва с биоуглём (85 г на ведро из расчета 12 т/га)
- (3) почва с азотным удобрением (1,4 г нитроаммофоска на ведро из расчета 90 кг N/га) и
- (4) почва с биоуглем и азотным удобрением.

В качестве исследуемой культуры использовалась универсальная смесь по широте распространения и использования на северо-западе России ячменя (*Hordeum vulgare* L., сорт Суздалец) с подсевом многолетних трав (*Phleum*

pretense L. И *Trifolium pretense* L.) Повторность эксперимента – 5-ти кратная. На следующем рисунке представлена схема вегетационного опыта.

Ячмень яровой (*Hordeum vulgare* L.) — однолетнее растение высотой 30—60 см, у культурных сортов — до 90 см. Ячмень — древнейшее культурное растение, в зерне содержится 68 % углеводов, до 18 % белка, 2 % жира, 2 % золы, 5 % клетчатки, 9-11 % сырого протеина [3, 4]. Белковый комплекс зерна ячменя включает более 20 аминокислот, в т.ч. 8 незаменимых. Наиболее важными из них являются лизин, триптофан, метионин, треонин [5].

Уникальный аминокислотный и углеводный состав зерна ячменя определяет широкий спектр его полезных свойств. Его используют, в первую очередь, для производства перловой крупы, ячневой крупы и приготовления кормовых рационов. Разнообразное использование культуры обуславливает необходимость увеличения урожая зерна из-за увеличения урожая на основе совершенствования технологии возделывания ячменя в условиях Ленинградской области.



Рисунок 2.3 Схема вегетационного-полевого эксперимента.

Клевер луговой (*Trifolium pratense* L.) — двулетнее, но чаще многолетнее травянистое растение, достигает в высоту 15—55 см. Широко культивируется как кормовое растение. Является одной из наиболее ценных кормовых трав. 100 г сена клевера лугового содержат 52.2 кормовых единицы. Накапливающийся в корнях азот остается в почве после запахивания.

2.1.3. Характеристика биоугля

Биоуголь — это высокоуглеродистый продукт, созданный из возобновляемой биомассы. Производился в результате пиролиза в отсутствие кислорода при температуре 600 °С из биомассы древесного происхождения

Биоуголь, внесенный в почвы в 2021 году был произведен из березы на предприятии ООО «Файервуд» (Ленинградская обл, Тосненский р-н, д. Коркино). Биоуголь (ВС) был приготовлен с помощью быстрого пиролиза сырья в обычном резервуаре для пиролиза. Сначала березу сушили на воздухе, а затем все сырье сушили в сушильном шкафу при 105 °С в течение 24 часов. Процесс пиролиза проводили в герметичном сосуде, состоящем из двух металлических бочек, при температуре 600 °С. Пространство между стволами воспламенялось за счет природного газа. Процесс занял 4 часа, а полученный биоуголь оставляли охлаждаться на 2 часа, превращая 50% биомассы в биоуголь. Использовалась фракция от 0,5 - 2 см. Уголь характеризовался высоким содержанием С_{общ} – 87%, низким содержанием N_{общ} – 0,45%, щелочной реакцией среды – pH=8,7. В таб 2.3 представлена его химическая характеристика.

Таблица 2.3 - Химическая характеристика биоугля

С _{общ} , %	N _{общ} , %	pH	Влажность	Зольность, %
87	0,45	8,7	4,3	8

2.2. Методы исследования

Полевые и лабораторные исследования проводились по общепринятым методикам. Органические материалы охарактеризованы путем определения их физико-химического состава по следующим параметрам с использованием стандартных методов.

Кислотные показатели почвы (рН сол) определяли по ГОСТ 26483-85. рН в образцах биоугля размером < 2 см определялся при помощи вымачивания в дистиллированной воде при соотношении твердое вещество/вода 1:5 в течение 24 часов. рН образцов определяли с помощью стандартизированного рН-метра.

Фосфор подвижный определялся по ГОСТ Р 54650-2011, калий подвижный – по ГОСТ Р 54650-2011, органическое вещество – по ГОСТ 26213-91. Содержание азота фосфора и калия в сухой биомассе определено путем мокрого озоления салицил-серной и хлорной кислотами. Общий фосфор измеряли после взятия 5 мл переваренного фильтрата в пробирку на 100 мл и добавляли 5 мл красящего реагента. Образец хорошо перемешивали и оставляли на 1 ч для полного проявления окраски. Показания записывали на спектрофотометре. Общий калий измеряли после разбавления фильтрата до подходящего диапазона концентраций, а затем определяли концентрацию калия в аликвоте на пламенном фотометре.

Отбор биомассы – по Гришиной [5].

Влажность определяли по следующей формуле: Влажность (%) = $\frac{A-B}{B} \times 100$, где A = граммы использованной воздушно-сухой пробы (т. е. 1 г); B = граммы образца после сушки при 105 °С.

Для определения зольности тигли предварительно нагревали примерно до 500 °С, затем охлаждали в эксикаторе и взвешивали. В тигли добавляли по 1 г каждой пробы повторно взвешивали. Тигли помещали в муфельную печь, повышали температуру до 500 °С в течение примерно 90 мин, охлаждали в эксикаторе при комнатной температуре и затем повторно взвешивали. Зольность рассчитывали по уравнению: Зола (%) = $\frac{\text{масса золы (г)}}{\text{сухая масса печи (г)}} \times 100$

Содержание органического углерода определяли методом сухой золы. Образец прогревали в течение 4 ч в печи при температуре 500 °С и рассчитывали по формуле: Органический С (%) = 100% - (Зольность%)/1,8

Массовая доля кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы – при помощи атомно-абсорбционного анализатора. Валовые формы - по РД 52.18.191-2018, а подвижные формы - по МУ по определению тяжелых металлов в почвах с/х угодий и продукции растениеводства ЦИНАО, 1992 г. Для извлечения из почвы кислоторастворимых форм ТМ применяют 1 н. раствор азотной или соляной кислоты. Фильтрат использовали для анализа микроэлементов тяжелых металлов на атомно-абсорбционном спектрофотометре (Shimadzu, АА 6300, Япония). Кроме того, с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии определяли общее содержание микронутриентов (Zn, Fe, Cu и Mn) и тяжелых металлов (Ni, Pb, Cd и Cr) в переварах [57].

Пакет программ «Microsoft Excel» использовался для статистической обработки данных.

Глава 3. Результаты исследования

3.1. Влияние внесенного биоугля на содержание ТМ в почве и растение

Проводились измерения тяжелых металлов в исследуемой почве, которые по вариантам различаются степени окультуренности (слабая степень (Сл), сильная (С) и в биоугле (Б) (см табл 2.1)

Таблица 3.1 – Содержание тяжелых металлов, мышьяка и бенз(а)пирена в исходной дерново-подзолистой супесчаной почве и в древесном биоугле (мг/кг)

Показатель	Сл	С	Б
рН KCl	5,3	6,4	8,7
Бенз(а)перен	<0,005	<0,005	<0,005

Цинк	23,5	26,6	112,1
Кадмий	0,27	0,33	0,82
Медь	3,3	3,8	14,7
Мышьяк	3,6	3,9	2,5
Свинец	4,2	4,9	<0,1
Никель	3,5	3,8	12,7
Ртуть	0,018	0,022	0,049

Примечание: Сл – слабая степень окультуренности, С – сильная степень окультуренности, Б – биоуголь.

По данным, представленным в таблице, можно видеть, что концентрация некоторых веществ (бенз (а)перен, мышьяк и свинец) в биоугле ниже, чем в Сл и С почве, а содержание таких ТМ, как ртуть, кадмий, медь, никель и цинк, наоборот, в биоугле было выше, чем в исходной почве. Однако, концентрация практически всех веществ (кроме цинка) в чистом биоугле ниже даже почвенных ПДК и фоновых значений.

В следующей таблице представлены значения фонового содержания тяжелых металлов в почве Ленинградской области

Таблица 3.2 Региональные нормативы фонового содержания тяжелых металлов в почвах ЛО, мг кг⁻¹

Фоновые значения исследуемых показателей, мг/кг	Концентрация
Нефтепродукты	175
Бенз(а)перен	0,035
As	2,51
Zn	35
Pb	16,2
Cd	0,15

Ni	13,7
Co	3,1
Mn	116,2
Cu	17,6
Cr	11,7
Hd	0,06

Можно отметить, что содержание некоторых металлов в исходной почве и биоугле превышает фоновые содержания. Следующие элементы имеют концентрацию больше норматива: мышьяк, кадмий, цинк (в биоугле). Фиторемедиация относится к комплексному методу очистки почвы при использовании растений, которые поглощают, а том числе загрязнители, например, тяжелые металлы, и преобразовывают их в летучие, менее опасные химические соединения посредством транспирации.

В таблице 3.3 представлены результаты содержания тяжелых металлов в исследуемых вариантах почвы и в ячмене в конце вегетационного периода.

Таблица 3.3 – Концентрация некоторых тяжелых металлов в исследуемой почве со слабой (Сл) и сильной (С) степени окультуренности, в колосе и в соломе ячменя в конце вегетационного периода.

Вариант			Zn	Mn	Cd	Cu
Сл	почва	Контроль	26,76±3	189,37±24	0,84± 0,21	3,42±0,8
		Биоуголь	29,75±7	182,16±21	0,86± 0,18	3,92±0,9
		Нитроаммофоска	30,08±2	191,23±27	0,85± 0,19	4,26±1,1
		Биоуголь+нитроаммофоска	27,56±8	186,69±26	0,91± 0,22	3,52±0,8
С	почва	Контроль	29,67±7	190,96±27	0,94± 0,17	4,45±1,1
		Биоуголь	27,96±5	172,17±22	0,91± 0,24	4,80±1,2
		Нитроаммофоска	28,38±9	215,38±34	0,96± 0,16	5,14±1,2
		Биоуголь+нитроаммофоска	30,25±3	196,36±24	0,92± 0,25	5,53±1,4
Сл	Колос	Контроль	32,15±8	9,96±3	0,25 ± 0,14	3,46±0,8
		Биоуголь	35,53±9	11,02±3	0,30 ± 0,08	3,76±0,9
		Нитроаммофоска	29,67±7	10,31±3	0,27 ± 0,11	3,47±0,8
		Биоуголь+нитроаммофоска	30,07±6	11,33±3	0,35 ± 0,10	3,42±0,8

С	Колос	Контроль	22,11±5	4,74±1	0,31 ± 0,11	2,36±0,6
		Биоуголь	28,25±7	6,96±2	0,27 ± 0,13	3,43±0,8
		Нитроаммофоска	29,69±7	6,38±2	0,39 ± 0,14	3,49±0,9
		Биоуголь+нитроаммофоска	24,70±6	6,09±1	0,37 ± 0,12	2,79±0,7
Сл	Соломина	Контроль	12,98±3	11,67±4	0,36 ± 0,16	2,48±0,6
		Биоуголь	7,43±2	9,95±3	0,41 ± 0,19	2,22±0,5
		Нитроаммофоска	7,87±2	10,40±3	0,38 ± 0,14	2,85±0,7
		Биоуголь+нитроаммофоска	6,24±1	9,38±3	0,45 ± 0,15	2,79±0,7
С	Соломина	Контроль	5,07±3	5,23±1	0,51 ± 0,09	3,08±0,8
		Биоуголь	4,75±2	5,62±1	0,47 ± 0,12	2,57±0,64
		Нитроаммофоска	5,12±1,2	4,69±1	0,53 ± 0,16	3,02±1,5
		Биоуголь+нитроаммофоска	3,81±2	3,2±1	0,48 ± 0,11	3,12±0,8
ПДК почва			100	1000	-	55
ПДК в растениях			50	-	0,1	10

По данным таблицы 3.3 можно судить о содержания ТМ в зерне и соломе ячменя при использовании биоугля. Результаты эксперимента показали, что содержание цинка в Сл почве слегка увеличилось при внесении биоугля и минерального удобрения, и практически не отличалось при внесении совместного внесения биоугля и удобрения, по сравнению с контролем. А в С почве наблюдалась обратная ответная реакция на концентрацию цинка. Внесение по отдельности биоугля и минерального удобрения – снизило концентрацию данного металла, а совместное их внесение привело к тренду повышения показателя. Интересно отметить тот факт, что как раз в колосе ячменя, который выращивался на С почве, отмечено увеличение концентрации Zn по сравнению с содержанием данного элемента в колосе, выращенного на контрольно почве, т.е. без биоугля и без удобрения. Также следует отметить, что концентрация данного металла в

Подобные же тенденции отмечались в изменении концентрации марганца и меди в хорошо окультуренной почве. Отмечено, что содержание данных металлов было несколько выше, на всех вариантах опыта, по сравнению со средне окультуренной, но оно не превышало значения ПДК, как для почвы, так и для культуры ячменя. Содержание цинка в колосе было, примерно, в 2,5 раза

выше, чем в соломине, а содержание марганца и меди одинаково как в зерне, так и соломе ячменя, выращенного на почве с разной степенью окультуренностью.

Таким образом, биоуголь, вносимый как в слабоокультуренную, так и сильноокультуренную дерново-подзолистую супесчаную почву совместно с удобрением или отдельно, не оказывал существенное влияние на снижение или увеличение изучаемых тяжелых металлов, кроме Zn в слабоокультуренной почве.

Медь и цинк в большей концентрации накапливались в колосе, а кадмий – в соломине, тогда как существенных различий по концентрации марганца в изучаемых частях ячменя не были установлены. Биоуголь не оказывал существенное влияние на концентрацию изученных тяжелых металлов в частях растения по сравнению с контролем.

3.1.1 Концентрация цинка в почве и частях ячменя ярового

Хотя цинк (Zn) является микроэлементом и требуется только в очень небольшое количество в растении, дефицит Zn в посевах широко распространен во всем мире. Низкое содержание Zn в продовольственных культурах способствует дефициту Zn примерно у 30 процентов людей, особенно тех, кто сидит на диете. Учитывая, что население мира продолжает расти, крайне важно обратить внимание на цинковое питание при выращивании продовольственных культур. Цинк необходим растениям в очень малых количествах. Нормальная концентрация Zn в большинстве растений составляет от 20 до 100 частей на миллион. Небольшое количество Zn играет ключевую роль в растениях как кофактор ферментов и структурный компонент белков.

Важные биохимические пути, на которые влияет Zn в растениях, включают: синтез белка, регуляция гормонов и производство энергии. В таблице 3.4 представлены данные о содержании цинка (Zn) в почве и различных частях ячменя.

Таблица 3.4. Определение концентрации цинка в почве и частях ячменя

Вариант		почва	солома	колос
Сл	Cont	26,7	13	32,1
	BC	29,7	7,43	35,53
	N16P16K16	30,1	7,87	29,67
	BC+N16P16K16	27,5	6,24	30,07
С	Cont	29,67	5,07	22,11
	BC	27,96	4,75	28,25
	N16P16K16	28,38	5,12	29,69
	BC+N16P16K16	30,25	3,81	24,7

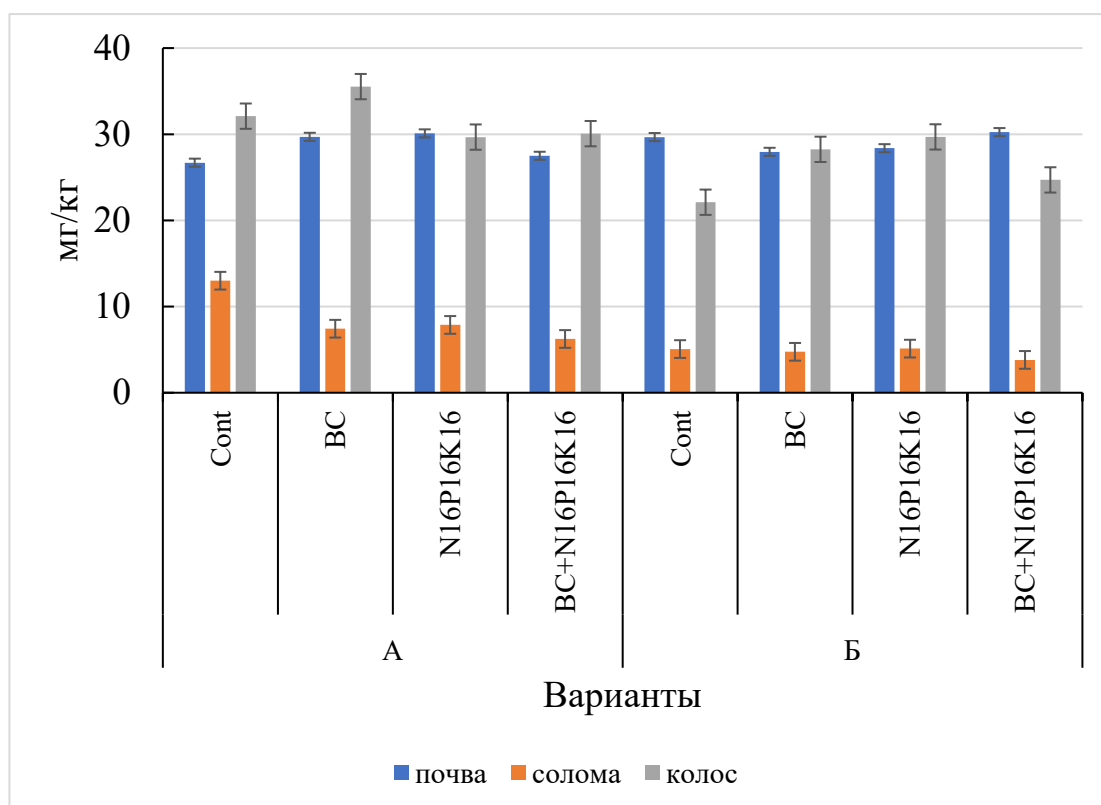


Рисунок 3.1 График среднее содержание концентрации цинка (Zn) в почве и растении по различным вариантам эксперимента. Примечание: А – почва со слабой степени окультуренности; Б – почва со высокой степени окультуренности.

Спустя 4 месяца вегетации культуры было установлено, что биоуголь в слабоокультуренной почве существенно увеличивал содержание Zn по сравнению с контролем, тогда как внесение удобрения и совместного внесения биоугля с удобрением не влияли на содержание данного металла.

Цинк в большей степени накапливался в колосе, чем в стебле ячменя. Максимальное содержание металла было установлено также в варианте с внесением биоугля.

В сильноокультуренной почве существенные различия между изучаемыми вариантами не были установлены.

3.1.2 Концентрация марганца в почве и частях ячменя ярового

Дефицит марганца (Mn) является наиболее распространенной проблемой содержания микроэлементов в пропашных и злаковых культурах в России. Значение этого дефицита с годами возросло из-за расширения площадей зерновых, причем не самых плодородных. Испытаний ярового и озимого ячменя на северо-востоке Российской Федерации показали, что высокоурожайные культуры не обязательно подвержены дефициту марганца, чем низкоурожайные культуры. Существенный увеличение концентрации Mn в почвенном растворе наблюдалось в местах укоренения растений, которые обычно были больше в сильноокультуренной почве. В таблице 3.5 представлены данные о содержании марганца (Mn) в почве и различных частях ячменя.

Таблица 3.5 Определение концентрации марганца в почве и частях ячменя

Вариант		почва	солома	колос
А	Cont	189,4	11,7	9,9
	BC	182,1	9,9	11
	N16P16K16	191,2	10,4	10,3

	BC+N16P16K16	186,7	9,4	11,3
Б	Cont	190,9	5,2	4,7
	BC	172,2	5,6	6,9
	N16P16K16	215,4	4,7	6,4
	BC+N16P16K16	196,3	3,2	6,1

Важным почвенным фактором, влияющим на подвижность Mn, является pH почвы. Внесение кислотообразующих удобрений снижает pH и повышает доступность марганца, а так как исследуемый биогуль имел слабощелочную реакцию, то значения данного металла в вариантах с биоуглем была ниже, чем в контроле. Сделан вывод, что доступность Mn контролируется не только почвой или характеристиками растений, но и сочетание влияния почвы и свойств растений с взаимодействием корней растений с почвой. Корень растения может увеличить доступность Mn за счет выделения органических соединений, которые могут восстанавливать оксиды Mn^{4+} . Некоторые формы органического материала, такие как гуминовая кислота, могут фиксировать Mn, тогда как органическое вещество в целом может служить источником энергии для микробного восстановления, происходящего в почвах.

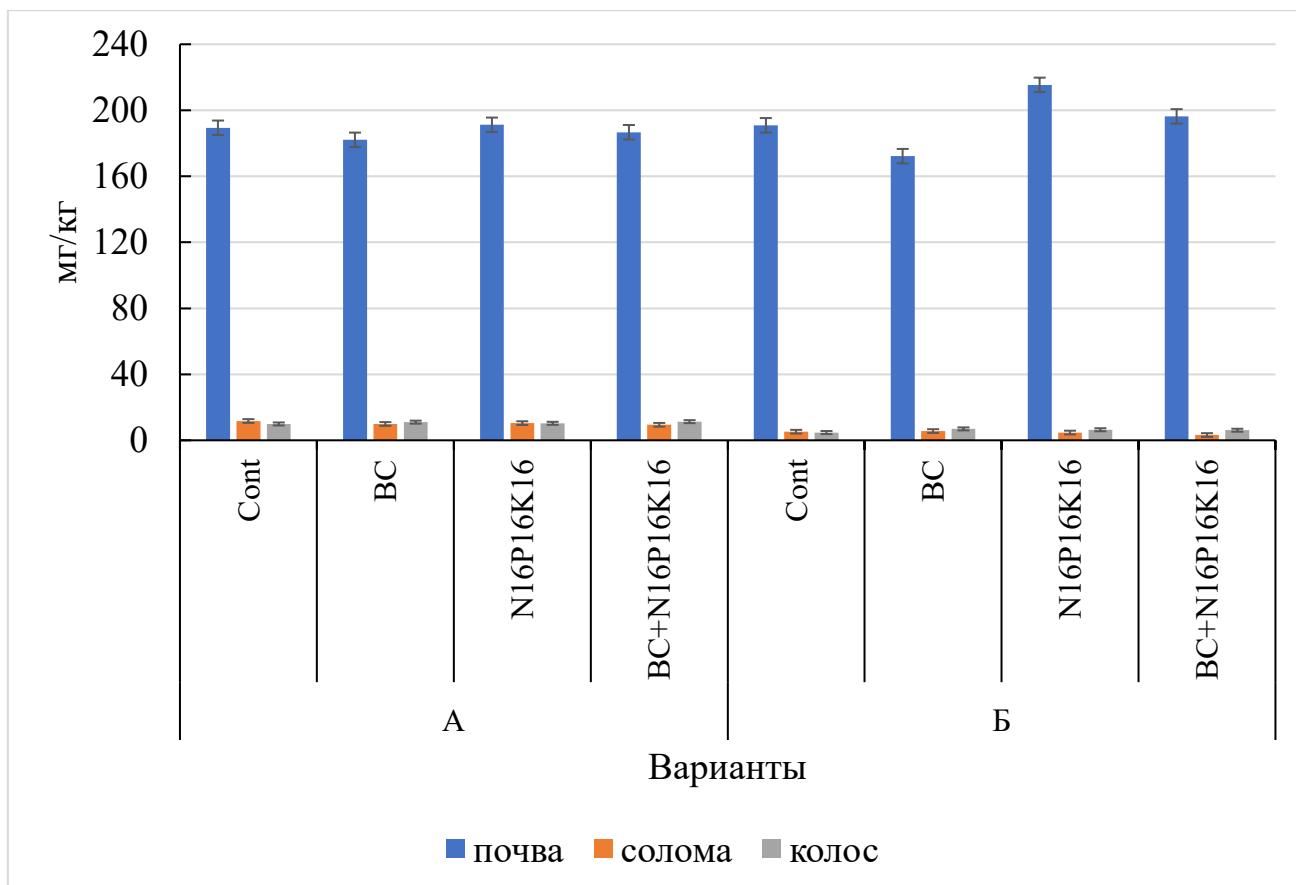


Рисунок 3.2 График содержания концентрации марганца (Mn) в почве и растениях по различным вариантам. Примечание: А – почва со слабой степени окультуренности; Б – почва со высокой степени окультуренности

Результаты исследований показали, что только в сильноокультуренной почве наблюдалось существенное снижение марганца в почве при внесении биоугля по сравнению с контролем. Также в эксперименте не установлены существенные различия по содержанию данного металла в колосе и соломе ячменя во всех вариантах опыта.

3.1.3 Концентрация кадмия в почве и частях ячменя ярового

Изучено влияние загрязнения почвы кадмием на яровой ячмень (*Hordeum vulgare* L.) и содержание макроэлементов в его надземной части при внесении древесного биоугля. Загрязнение почвы кадмием может привести к уменьшению массы надземной части ярового ячменя и разнообразию содержания

макроэлементов в растениях. Это положительно сказалось на накоплении в надземных частях ярового ячменя азота, калия, натрия и кальция, но не фосфора или магния. Положительное влияние нейтрализующих добавок на рост и развитие ярового ячменя, проявляющееся в массе его надземной части, наблюдалось после внесения соломы, особенно при наивысшем и среднем уровне загрязнения кадмием, особенно после добавления дополнительного количества азота.

В таблице 3.6 представлены данные о содержании кадмия (Cd) в почве и различных частях ячменя.

Таблица 3.6 Определение концентрации кадмия в почве и частях ячменя

Вариант		почва	солома	колос
А	Cont	0,84	0,36	0,25
	BC	0,86	0,41	0,3
	N16P16K16	0,85	0,38	0,2
	BC+N16P16K16	0,91	0,45	0,35
Б	Cont	0,94	0,51	0,31
	BC	0,91	0,47	0,2
	N16P16K16	0,96	0,53	0,4
	BC+N16P16K16	0,92	0,48	0,4

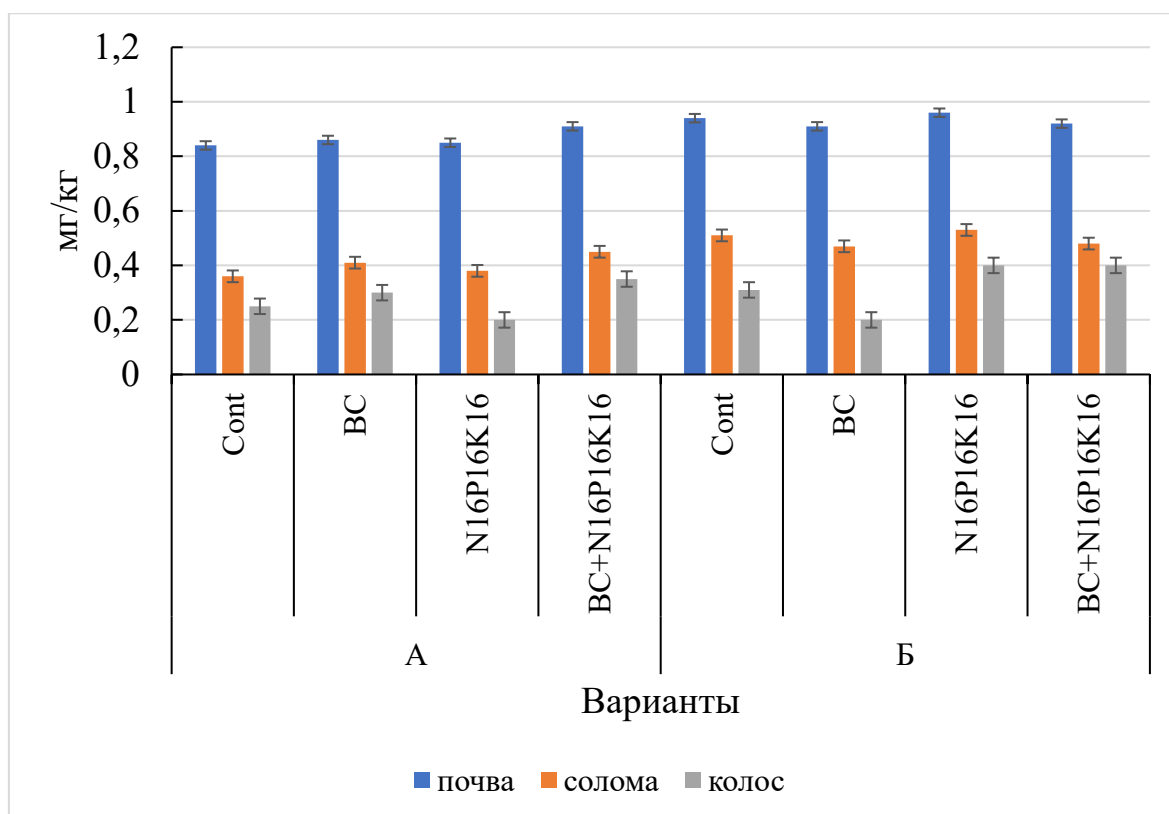


Рисунок 3.3 График содержания концентрации кадмия (Cd) в почве и растении по различным вариантам. Примечание: А – почва со слабой степени окультуренности; Б – почва со высокой степени окультуренности

В слабоокультуренной почве наибольшее количество кадмия определено в варианте совместного внесения биоугля с нитроаммофоской, тогда как в сильноокультуренной почве – в варианте с нитроаммофоской.

Интересно отметить, что большее количество кадмия накопилось в солоmine, чем в колосе.

3.1.4 Концентрация меди в почве и частях ячменя ярового

В таблице 3.7 представлены данные о содержании меди (Cu) в почве и различных частях ячменя. В целом можно отметить, что накопления данного металла к концу эксперимента не наблюдалось при всех вариантах опыта, что указывает на предельную аккумуляционную способность почвы.

Таблица 3.7 Определение концентрации меди в почве и частях ячменя

Вариант		почва	солома	колос
А	Cont	3,4	2,5	3,46
	BC	3,9	2,22	3,76
	N16P16K16	4,2	2,85	3,5
	BC+N16P16K16	3,52	2,8	3,42
Б	Cont	4,45	3,1	2,36
	BC	4,8	2,6	3,43
	N16P16K16	5,14	3,02	3,5
	BC+N16P16K16	5,53	3,12	2,8

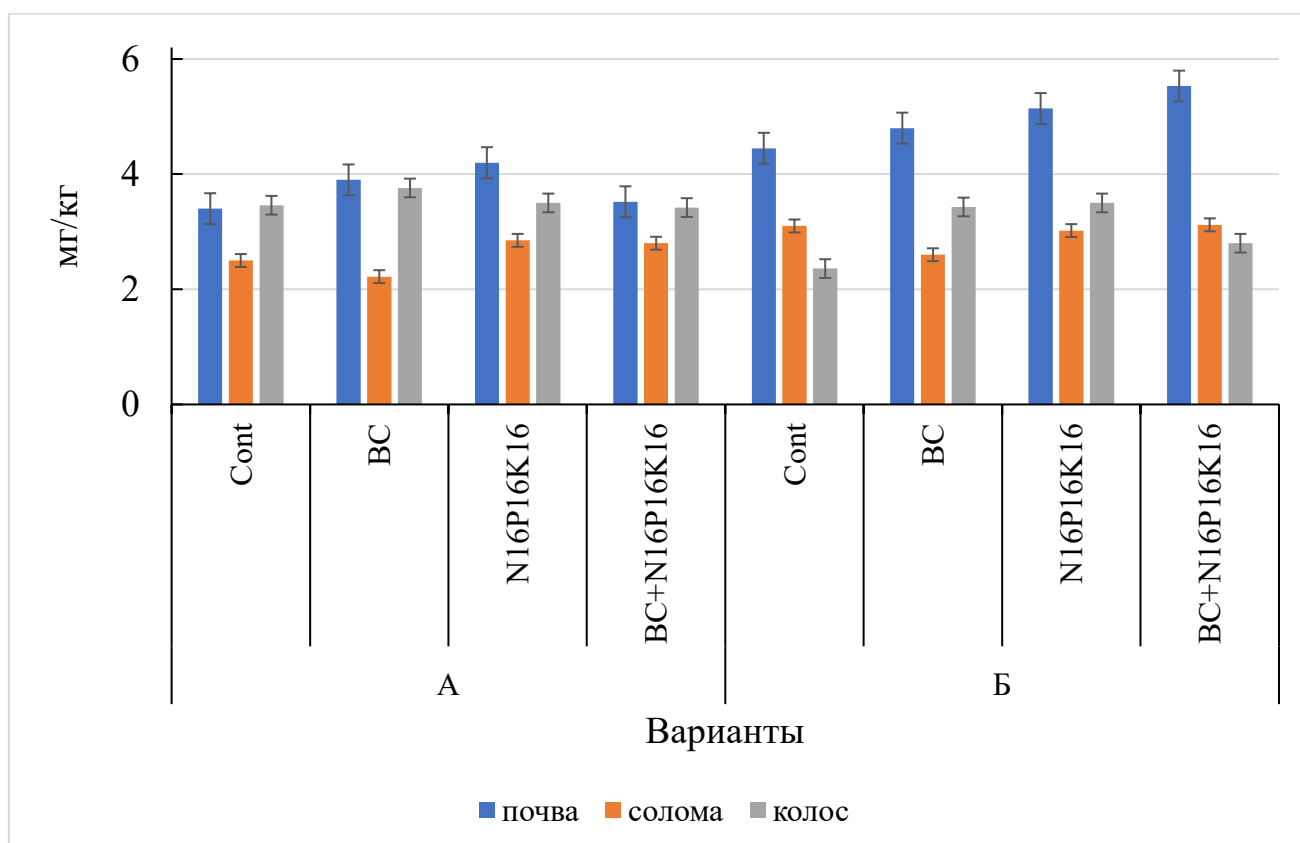


Рисунок 3.4 График содержания концентрации меди (Cu) в почве и растении по различным вариантам. Примечание: А – почва со слабой степени окультуренности, Б – почва со высокой степени окультуренности.

Установлено увеличение содержания меди в вариантах с внесением биоугля и нитроаммофоски по сравнению с контролем, причем в сильноокультуренной почве существенно больше, чем в слабоокультуренной почве. Наибольшие концентрации: в почве при внесении азотистого удобрения; в соломе - азотистое удобрение; колос – при внесении биоугля в почву.

3.2. Влияние внесенного биоугля на содержание биогенных элементов (N, P, K) в почве и растение

В вегетационно-полевом эксперименте, при внесении биоугля и мочевины, были получены следующие показатели динамики сырой биомассы ячменя с подсевом многолетних трав на почве с разной степенью окультуренности в таблице 3.8.

Таблица 3.8 Динамика нарастания сырой биомассы ячменя с подсевом многолетних трав, г/м²

Почва	Варианты опыта	Сырая масса растений ячменя и многолетних трав		
		22.06.22 Кущение	24.07.22 колошение	22.08.22 созревание
А	Контроль	295 ±21	580 ±20	660 ±42
	Биоуголь	340 ±27	655 ±23	775 ±39
	Нитроаммофоска	615 ±35	672 ±37	1350 ±66
	Биоуголь+нитроаммофоска	790 ±29	870 ±18	1365 ±80
Б	Контроль	695±36	1175 ±65	1210 ±41
	Биоуголь	1020 ±41	1405 ±82	1590 ±70
	Нитроаммофоска	1245 ±30	1850 ±60	1950 ±95
	Биоуголь+нитроаммофоска	1640 ±35	2385 ±106	2500 ±115

Исходя из данных приведенных в таблице 2, можно утверждать, что внесение биоугля достоверно ($p < 0,05$) увеличивало сырую биомассу изучаемой смеси бобово-злаковых культур на всех стадиях их вегетационного развития, как на слабо, так и на сильно окультуренной почве. Однако применение азотного удобрения, вне зависимости от степени окультуренности, вызывало большее, по сравнению с применением биоугля, увеличение сырой биомассы на всех стадиях развития растений. Максимально положительный эффект был отмечен при одновременном использовании биоугля и азотного удобрения.

Результаты накопления биогенных элементов в вариантах почвы показали, что они достоверно ($p < 0,05$) зависели от окультуренности почвы и были выше в почве с сильной степенью окультуренности по сравнению со слабой степенью окультуренности. Однако положительный эффект мелиоранта на накопление минерального азота, фосфора и калия был установлен в почве со слабой окультуренностью. В почве со слабой степенью окультуренностью, в среднем за вегетацию, содержание минерального азота варьировало от 3,6 до 18 мг/кг почвы, а внесение биоугля увеличило данный показатель от 4,5 до 25 мг/кг. Внесение нитроаммофоски увеличило содержание минерального азота в 2,2 раза по сравнению с контролем, а совместное внесение биоугля с мочевиной – в 2,7 раза. В почве с сильной степенью окультуренности минеральный азот варьировал от 7 до 35 мг/кг, а внесение биоугля, мочевины и комбинации биоугля с мочевиной увеличило показатель в 1,3; 1,8 и 1,9 раз, соответственно.

Аналогично минеральному азоту наблюдалась картина по содержанию фосфора и калия в почве. Однако эффект по данным элементам был не очевидным, и в слабоокультуренной почве внесение биоугля, нитроаммофоски и совместно биоугля с нитроаммофоской увеличили содержание фосфора на 11, 12 и 13%, соответственно по сравнению с контролем (среднее содержание которого составляло 170 мг/кг за вегетационный период), в сильно окультуренной – на 11, 11 и 12%, по сравнению с контролем (с средним содержанием – 520 мг/кг). Внесение мелиоранта и минерального удобрения

способствовало увеличению содержания калия на 11% в слабоокультуренной почве и на 10 % в сильноокультуренной почве.

Влияние биоугля на содержание азота фосфора и калия в урожае ячменя на почвах разной степени окультуренности представлено в таблице 3.9.

Таблица 3.9 Влияние биоугля, мочевины и совместного внесения биоугля с мочевиной на накопление и вынос ячменем с подсевом многолетних трав азота, фосфора и калия (в конце вегетации), г/м²

вариант		сухая биомасса, г/м ²	накопление в растениях			вынос		
			N	P	K	N	P	K
А	Контроль	435	0,96	0,82	0,94	1,99	1,67	2,17
	Биоуголь	552	1,09	0,88	1,03	3,03	1,86	2,79
	Нитроаммофоска	1005	1,07	0,86	1,03	5,01	3,94	5,19
	Биоуголь+НМФ	954	1,35	0,85	0,95	6,37	4,16	5,82
Б	Контроль	752	1,21	0,86	1,24	3,88	2,83	5,25
	Биоуголь	924	1,22	0,93	1,42	5,44	4,24	6,83
	Нитроаммофоска	1244	1,40	0,91	1,27	7,07	3,72	8,55
	Биоуголь+НМФ	1551	1,21	0,90	1,20	8,23	5,71	10,05

Примечание: НМФ – нитроаммофоска

В почве со слабой степенью окультуренности содержание азота биомассе ячменя с подсевом многолетних трав было достоверно выше только в варианте с использованием азотного удобрения совместно с биоуглем. Прочие варианты опыта от контроля существенно не отличались. В почве с сильной степенью окультуренности содержание азота в сухой биомассе было достоверно выше только в варианте с использованием азотного удобрения. Содержание азота в других вариантах опыта от контроля достоверно между собой не отличалось.

Увеличение рН из-за известкового эффекта биоугля может играть важную роль в наличии основных питательных веществ в почве. Сообщается, что при внесении биоугля в почву увеличивается количество важных макроэлементов (N, P, K, Ca, Mg) и микроэлементов (Cu, Fe, Mn, Zn), которые необходимы для

роста и развития растений. Кроме того, биоуголь из-за его высокой способности удерживать питательные вещества снижает потери питательных веществ из-за вымывания, что, в свою очередь, повышает эффективность использования удобрений растением. Несколько исследований подтвердили, что улетучивание NH_4 - значительно снижается при высокой норме внесения биоугля (10% или 20% по массе) из-за высокой ЕКО, однако биоуголь с высоким содержанием N может привести к более высокому выщелачиванию NO_3 – [14].

Предполагается, что частицы биоугля действуют как глина и, таким образом, удерживают большое количество неподвижной воды даже при повышенных матричных потенциалах. Несколько других исследований также показывают, что добавление биоугля значительно увеличивает клубеньки ризобий [62], тем самым подтверждая улучшение фиксации азота. В наземных экосистемах биоуголь также выступает в качестве среды обитания микоризных грибов. Пористая структура биоугля обеспечивает среду обитания для микробов в почве и защищает их от хищничества. Среда обитания приводит к повсеместной симбиотической ассоциации между ними и способствует тому, чтобы почвы выполняли различные экосистемные услуги, способствуя устойчивому производству растений и восстановлению экосистем [14].

Применение азотного удобрения совместно с биоуглем достоверно снизило концентрацию фосфора в биомассе ячменя с травами по сравнению с контролем. Достоверных различий между другими вариантами опыта обнаружено не было. Применение биоугля, как в почве со слабой, так и с высокой степенью окультуренности несущественно увеличивало содержание фосфора в биомассе ячменя с подсевом многолетних трав по сравнению с контролем, где наблюдалось компенсация негативного эффекта от азотного удобрения, и концентрация фосфора в этом варианте выравнивалась с контролем. Максимальное содержание калия наблюдалось в варианте с использованием биоугля, и в варианте с применением азотного удобрения, однако при совместном внесении биоугля и мочевины содержание калия становилось таким же, как и в контроле.

Результаты исследования показали, что усвоение N растениями было однотипно как для слабо, так и сильноокультуренной почв. Биоуголь способствовал выносу азота растениями по сравнению с контролем в 1,1 раза, а также усиливал действие азотного удобрения в варианте их совместного применения.

Биоуголь в слабоокультуренной почве не способствовал существенному увеличению поступления фосфора и калия в растения. В почве с сильной степенью окультуренности мелиорант повышал усвоение фосфора и калия растениями в 1,4 раза, а калия – в 1,2 раза, как при отдельном, так и совместном использовании с мочевиной.

Таким образом, общий эффект изучаемых показателей на агродерново-подзолистой почве, как со слабой степенью окультуренности, так и с высокой, увеличивался в ряду: контроль <биоуголь <азотное удобрение <биоуголь + азотное удобрение.

Заключение

На основании проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1. При первичном исследовании почв и биоугля наибольшая концентрация некоторых металлов была изначально выше в биоугле, чем в исследуемых вариантах дерново-подзолистой супесчаной почвы.

2. Биоуголь, вносимый как в слабоокультуренную, так и сильноокультуренную дерново-подзолистую супесчаную почву совместно с удобрением или отдельно, не оказывал существенное влияние на снижение или увеличение изучаемых тяжелых металлов, кроме Zn в слабоокультуренной почве.

3. Медь и цинк в большей концентрации накапливались в колосе, а кадмий – в солоmine, тогда как существенных различий по концентрации марганца в изучаемых частях ячменя не были установлены. Биоуголь не оказывал существенное влияние на концентрацию изученных тяжелых металлов в частях растения по сравнению с контролем.

4. В почве со слабой степенью окультуренности содержание азота в биомассе ячменя с подсевом многолетних трав было достоверно выше только в варианте с использованием азотного удобрения совместно с биоуглем. Прочие варианты опыта от контроля существенно не отличались. В почве с сильной степенью окультуренности содержание азота в сухой биомассе было достоверно выше только в варианте с использованием азотного удобрения. Содержание азота в других вариантах опыта от контроля достоверно между собой не отличалось.

5. Применение азотного удобрения совместно с биоуглем достоверно снизило концентрацию фосфора в биомассе ячменя с травами по сравнению с контролем. Достоверных различий между другими вариантами опыта обнаружено не было.

6. Применение биоугля, как в почве со слабой, так и с высокой степенью окультуренности несущественно увеличивало содержание фосфора в биомассе ячменя с подсевом многолетних трав по сравнению с контролем, где наблюдалось компенсация негативного эффекта от азотного удобрения, и концентрация фосфора в этом варианте выравнивалась с контролем.

7. Максимальное содержание калия наблюдалось в варианте с использованием биоугля, и в варианте с применением азотного удобрения, однако при совместном внесении биоугля и мочевины содержание калия становилось таким же, как и в контроле.

8. Результаты исследования показали, что усвоение N растениями было однотипно как для слабо, так и сильноокультуренной почв. Биоуголь способствовал выносу азота растениями по сравнению с контролем в 1,1 раза, а также усиливал действие азотного удобрения в варианте их совместного применения. Биоуголь в слабоокультуренной почве не способствовал существенному увеличению поступления фосфора и калия в растения. В почве с сильной степенью окультуренности мелиорант повышал усвоение фосфора и калия растениями в 1,4 раза, а калия – в 1,2 раза, как при отдельном, так и совместном использовании с мочевиной.

9. Общий эффект изучаемых показателей на агродерново-подзолистой почве, как со слабой степенью окультуренности, так и с высокой, увеличивался в ряду: контроль <биоуголь <азотное удобрение <биоуголь + азотное удобрение.

Список использованной литературы

1. Завалин А.А., Соколов О.А., Шмырева Н.Я. Азот в агроecosистеме на черноземных почвах. – М.: РАН, 2018. – 180 с
2. Рагимов, И. И. Содержание и формы азота в почве / И. И. Рагимов // Школа Науки. – 2021. – № 5(42). – С. 58-59.
3. Алферов, А. А. Ассоциативный азот, урожай и устойчивость агроecosистемы / А. А. Алферов. – Москва: Российская академия наук, 2020. – 184 с.
4. Чекмарев П. А. и др. Фосфор в земледелии Центрально-Черноземного района //Достижения науки и техники АПК. – 2011. – №. 5. – С. 21-23.
5. Бобрович Л. В., Арзыбов В. А., Мацнев И. Н. Фосфор в почвах лесостепной зоны европейской части России //Вестник Мичуринского государственного аграрного университета. – 2015. – №. 2. – С. 6-13.
6. Плотников А. М. Зависимость урожайности зерновых культур от содержания в почве доступных форм фосфора и калия //Вестник Курганской ГСХА. – 2019. – №. 1 (29). – С. 17-20.
7. Якименко В. Н. Баланс калия, урожайность культур и калийное состояние почвы в длительном полевом опыте в лесостепи Западной Сибири //Агрохимия. – 2019. – №. 10. – С. 16-24.
8. Давлятшин И. Д., Лукманов А. А., Бадиков А. Калий в пахотных почвах лесостепи //Плодородие. – 2013. – №. 2 (71). – С. 27-29.
9. Якименко В. Н. Формы калия в почве и методы их определения //Почвы и окружающая среда. – 2018. – Т. 1. – №. 1. – С. 25-31.
10. Прокошев В. В. Место и значение калия в агроecosистеме //Кукуруза (зеленая масса). – 2005. – Т. 50. – №. 70. – С. 180-250.
11. Зубарев В. А. Территориальное изменение содержания биогенных элементов в почвах Среднеамурской низменности (1976-1991 гг.) //Региональные проблемы. – 2014. – Т. 17. – №. 1. – С. 54-57.

12. Минкина, Т. М. Состав соединений тяжелых металлов в почвах / Т. М. Минкина, О. Г. Назаренко, Г. В. Мотузова. – Ростов-на-Дону: Ростов, 2009. – 208 с.
13. Теплая Г. А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды (обзор литературы) // Астраханский вестник экологического образования. – 2013. – №. 1 (23). – С. 182-192.
14. Минкина Т. М. и др. Накопление тяжелых металлов в системе почва-растение в условиях загрязнения // Мелиорация и гидротехника. – 2011. – №. 4. – С. 9-9.
15. Кошелева, Н. Е. Факторы накопления тяжелых металлов и металлоидов на геохимических барьерах в городских почвах / Н. Е. Кошелева, Н. С. Касимов, Д. В. Власов // Почвоведение. – 2015. – № 5. – С. 536-553.
16. Водяницкий, Ю. Н. Нормативы содержания тяжелых металлов и металлоидов в почвах / Ю. Н. Водяницкий // Почвоведение. – 2012. – № 3. – С. 368-375.
17. Галиулин Р. В., Галиулина Р. А. Очистка почв от тяжёлых металлов с помощью растений // Вестник Российской академии наук. – 2008. – Т. 78. – №. 3. – С. 247-249.
18. Анищенко Л. Н., Шапурко В. Н., Сафранкова Е. А. Особенности аккумуляции тяжелых металлов растениями и лишайниками в условиях сочетанной антропогенной нагрузки // Фундаментальные исследования. – 2014. – №. 9-7. – С. 1527-1531.
19. Разумов Е. Ю., Назипова Ф. В. Биоуголь: современное представление // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №. 2. – С. 220-222.
20. Кулагина В. И. и др. Влияние биоугля на структуру почвы и содержание форм калия // Аграрный научный журнал. – 2019. – №. 1. – С. 16-20.
21. Перспективы использования биоугля из растительных отходов в сельском хозяйстве российской федерации / Е. Я. Рижия, Н. П. Бучкина, И. М. Мухина, Е. В. Балашов // Перспективы и проблемы размещения отходов

производства и потребления в агроэкосистемах : Материалы международной научно-практической конференции, Нижний Новгород, 11–12 декабря 2014 года / Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия. – Нижний Новгород: Нижегородский институт управления - филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Российская академия народного хозяйства и государственной службы при Президенте Российской Федерации", 2014. – С. 119-123.

22. Крысанова, К. О. Получение биоугля из различной биомассы методом гидротермальной карбонизации / К. О. Крысанова, В. М. Зайченко, А. Ю. Крылова // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность - 2018 : сборник статей по материалам международной научно-практической конференции, Севастополь, 24–27 сентября 2018 года / под ред. Л. И. Лукиной, Н. А. Бежина, Н. В. Ляминой. – Севастополь: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Севастопольский государственный университет", 2018. – С. 634-636.

23. Крылова, А. Ю. Получение биоугля пиролизом биомассы / А. Ю. Крылова, Е. Г. Горлов, А. В. Шумовский // Химия твердого топлива. – 2019. – № 6. – С. 55-64.

24. Рязанов С. С. и др. Содержание тяжелых металлов в растениях при внесении различных видов биоуглей в серую лесную почву //Российский журнал прикладной экологии. – 2020. – №. 3 (23). – С. 29-34.

25. Лукашевич В. А., Мацкевич А. С. Влияние внесения биоугля в почву на переход кадмия и свинца в растения пшеницы. – 2015.

26. Соколик Г. А. и др. Оценка возможности биоугля ограничивать миграционные свойства cd , pb и u в почвенно-растительном покрове. – 2015.

27. Копчик Г. Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) //Почвоведение. – 2014. – №. 7. – С. 851-851.

28. Копчик Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение, 2014. №. 7. С. 851-851

29. Юдкевич Ю.Д. Экологически чистые технологии термической переработки древесины. Материалы конференции «Выработка тепловой электрической энергии за счет биотоплива, его применение в России и в мире», 19 мая 2011 г., СПб. С. 31-38.

30. И Семёнов В.М., Иванникова Л.А., Тулина А.С. Стабилизация органического вещества в почве // Агрохимия. 2009, № 10. С. 77-96.

31. Влияние биоугля на свойства образцов дерново-подзолистой супесчаной почвы с разной степенью окультуренности (лабораторный эксперимент) / Е.Я. Рижия, Н.П. Бучкина, И.М. Мухина, А.С. Белинец, Е.В. Балашов // Почвоведение. 2015. №.2. С. 211-220.

32. Гришина Л.А., Самойлова Е.М. Учет биомассы и химический анализ растений. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1971. 99 с.

33. A glasshouse study on the interaction of low mineral ash biochar with nitrogen in a sandy soil / L. Van Zwieten, S. Kimber, A. Downie, S. Morris, S. Petty, J. Rust, K.Y Chan // Aust. J. Soil Res., 2010. v/ 48. P. 569–576.

34. Abbas T. et al. Effect of biochar on cadmium bioavailability and uptake in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in a soil with aged contamination //Ecotoxicology and environmental safety. – 2017. – Т. 140. – С. 37-47.

35. Bourke, J., Manley-Harris, M., Fushimi, C., Dowaki, K., Nunoura, T., Antal, M. J. Jr. Do all carbonised charcoals have the same structure? A model of the chemical structure of carbonized charcoal. Industrial and Engineering Chemistry Research 46, 2007. P. 5954-5967.

36. Effects on biochar–water interactions and application for improved water holding capacity in vineyard soils / J. Marshall, R. Muhlack, B.J. Morton, L.Dunnigan, D. Chittleborough, C.W. Kwong // Soil Syst. 2019. V3 (27). <https://doi.org/10.3390/soilsystems3020027>

37. Fang Y., Singh B., Singh B.P., Krull E.: Biochar carbon stability in four

contrasting soils. *European Journal of Soil Science*, 2014. 65(1): 60–71.

38. Glaser B., Guggenberger G., Zech W., de Lourdes Ruivo M. 2003. Soil organic matter stability in Amazonian dark earths. Chapter 8. In: Lehmann J., Kern D.C., Glaser B., Woods D.J. (eds). *Amazonian dark earths: origin, properties, management*. Kluwer Academic, Dordrecht. P. 141-158.

39. Kim H. S. et al. Examination of three different organic waste biochars as soil amendment for metal-contaminated agricultural soils // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2015. – T. 226. – C. 1-11.

40. Lehmann J., Kern D., German L., McCann J., Martins G. C., Moreira L. Soil fertility and production potential. Chapter 6. In: Lehmann J., Kern D.C., Glaser B., Woods W.I. (eds). *Amazonian dark earths: origin, properties, management*. Kluwer Academic, Dordrecht, 2003. P. 105–124.

41. Li M., Messele S.A., Boluk Y., El-Din M.G. Isolated cellulose nanofibers for Cu (II) and Zn (II) removal: performance and mechanisms. *Carbohydrate Polymers*. 2019. 221(1): 231-241.

42. Liang M. et al. Applications of biochar and modified biochar in heavy metal contaminated soil: A descriptive review // *Sustainability*. – 2021. – T. 13. – №. 24. – C. 14041.

43. Lu K., Yang X., Gielen G., Bolan N., Ok Y.S., Niazi N.K., Xu S., Yuan G., Chen X., Zhang X., Liu D., Song Z., Liu X, Wang X. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil/ *Journal of Environmental Management*, 2017, V. 186 (2). P. 285-292.

44. Naisse C. Potentiel de séquestration de carbone des biochars et hydrochars, et impact après plusieurs siècles sur le fonctionnement du sol. *Sciences de la Terre*. Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2014. ⟨NNT : 2014PA066518⟩. ⟨tel-01130038⟩

45. O'Connor D. et al. Sulfur-modified rice husk biochar: a green method for the remediation of mercury contaminated soil // *Science of the total environment*. – 2018. – T. 621. – C. 819-826.

46. Rathour R., Kumar H., Prasad K., Anerao P., Kumar M., Kapley A. Multifunctional applications of bamboo crop beyond environmental management: an Indian prospective. *Bioengineered*. 2022. 13. P. 8893–8914.
47. Singh R. et al. Heavy metals and living systems: An overview // *Indian journal of pharmacology*. – 2011. – T. 43. – №. 3. – C. 246.
48. Verheijen F., Jeffery S., Bastos A.C., van der Velde M., Diafas I. Biochar application to soils, a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions EUR 24099 EN, Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2009, 149 p.
49. Yousaf M. T. B. et al. Effect of three different types of biochars on eco-physiological response of important agroforestry tree species under salt stress // *International Journal of Phytoremediation*. – 2021. – T. 23. – №. 13. – C. 1412-1422.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А Фото опытного поля до закладки опыта



Приложение Б Фото опытного поля после посева семян



Приложения В Фото урожая

