

УДК 547.913

DOI: 10.15372/KhUR2022376

EDN: AMHWFR

Свойства азот-, калий- и фосфорсодержащих биокomпозитных удобрений на основе коры сосны

М. Ю. БЕЛАШ, Е. В. ВЕПРИКОВА, И. П. ИВАНОВ, Н. В. ЧЕСНOKОВ, О. П. ТАРАН

Институт химии и химической технологии СО РАН,
Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”,
Красноярск (Россия)

E-mail: belash_mikhail@mail.ru

(Поступила 25.08.21; после доработки 11.09.21)

Аннотация

Предложен способ получения биокomпозитных удобрений с повышенной водостойкостью, основанный на последовательной пропитке подложек из коры сосны растворами мочевины и дигидрофосфата калия. Методом растровой электронной микроскопии исследовано строение полученных подложек из коры сосны и удобрений на их основе. Установлена способность биокomпозитных удобрений на основе подложек из коры сосны к медленному вымыванию минеральных компонентов водой в течение длительного времени. В результате обработки удобрений водой при комнатной температуре в течение 15 сут из них удаляется азот, фосфор и калий не более 34,4, 74,3 и 58,4 мас. % соответственно (от их исходного содержания), что свидетельствует об эффекте пролонгированного действия биокomпозитных удобрений из коры сосны. Показано, что применение подложки, полученной экстракционной обработкой коры сосны органическими растворителями, позволяет создать удобрение с большей устойчивостью к удалению водой азота по сравнению с удобрением на основе подложки, полученной обработкой коры сосны 1 % раствором NaOH. Вегетационные эксперименты по проращиванию семян овса сорта “Мегион” выявили одинаковое ростостимулирующее действие биокomпозитных удобрений на основе подложек, полученных разными способами: длина ростков и корней увеличилась в 1,5 раза по сравнению с контрольным опытом (водой). Проведенные исследования продемонстрировали перспективность разработанных удобрений в качестве альтернативы традиционным водорастворимым удобрениям и свидетельствуют о возможности применения для их получения как исходной коры сосны, так и отходов ее экстракционной переработки.

Ключевые слова: кора сосны, пористая подложка, биокomпозитное удобрение, мочевина, дигидрофосфат калия, пролонгированное действие

ВВЕДЕНИЕ

Сосна относится к основным хвойным лесобразующим породам и по распространенности на территории России занимает второе место после лиственных. Древесина сосны благодаря своим особым свойствам находит широкое применение в различных отраслях в качестве строительного и конструкционного материала, при производстве мебели, в качестве сырья для

производства целлюлозы и кормовых дрожжей. Кора составляет в среднем до 11 % от общего объема ствола сосны, поэтому при получении древесины на лесоперерабатывающих предприятиях накапливаются многотоннажные отходы. Основные практические методы утилизации отходов коры (вывоз в отвалы или сжигание) создают серьезную негативную нагрузку на окружающую среду, включая выделение парниковых газов. Для снижения этой нагрузки и создания

системы рационального природопользования необходима разработка подходов к квалифицированной переработке таких отходов – уникального и практически неисчерпаемого сырья для получения различных функциональных материалов [1–3].

Перспективным направлением утилизации древесных отходов является получение органоминеральных удобрений на их основе. Применение таких удобрений приводит к улучшению структуры почвы и ее физико-химических свойств, поскольку биоразложение древесной составляющей способствует улучшению гумусного статуса почв [4–6]. Наиболее перспективными представляются удобрения пролонгированного действия, обладающие способностью к медленному выделению питательных элементов в почву в течение длительного времени. Это позволяет повысить эффективность использования удобрений данного типа по сравнению с водорастворимыми видами удобрений и уменьшить уровень загрязнения грунтовых и поверхностных вод в районах земледелия [7, 8]. Азотсодержащие удобрения пролонгированного действия наиболее интересны с практической точки зрения, так как азот является важнейшим элементом для нормального развития растений и повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Обзор литературы показал, что для обеспечения медленного и контролируемого выделения азота из удобрения в почву преимущественно применяются полупроницаемые полимерные покрытия различной природы для капсулирования соединений азота [7, 9–11]. Описаны способы получения удобрений с замедленным выделением азота путем пропитки древесных опилок и коры осины водными растворами соответствующих соединений – нитрата аммония и мочевины [12–14]. В работах [13, 14] с целью удаления полифенольных веществ, способных отрицательно влиять на рост растений, и раскрытия пористой структуры предложено проводить обработку коры осины 1 % водным раствором щелочи. После такой обработки в получаемой подложке содержалось 24.9 % лигнина – источника образования гумуса при биоразложении подложки в почве.

Отходы коры сосны по своему масштабу и распространенности на территории России – наиболее доступное сырье для получения удобрений. Следовательно, изучение возможности создания на их основе удобрений с повышенной водостойкостью имеет актуальное значение. Однако в деревоперерабатывающей отрасли после

разных видов переработки образуются отходы сосновой коры с различными физико-химическими свойствами и капиллярно-пористой структурой. В частности, в процессе экстракционной переработки коры сосны образуются ее остатки, которые могут быть использованы в качестве пористых носителей при создании удобрений пролонгированного действия.

Цель настоящей работы – изучение возможности получения водостойких (к удалению водой азота, калия и фосфора) биокomпозитных удобрений на основе подложек из коры сосны, полученных разными способами, и определения их ростостимулирующего действия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья для получения пористых подложек использовали воздушно-сухую кору сосны с размером частиц 1–3 мм. Подложки получали двумя способами: 1) обработкой коры 1.0 % водным раствором NaOH; 2) последовательной экстракцией гексаном, диэтиловым эфиром и этанолом. Водно-щелочной гидролиз коры сосны проводили при следующих условиях: температура 93 ± 3 °C; продолжительность 1 ч; значение гидромодуля равно 10; перемешивание. Промывку подложки водой и нейтрализацию остатков щелочи раствором 0.1 М HNO_3 (значения гидромодулей равны 9 и 7 соответственно) выполняли по методике, описанной в работе [15]. Последовательную экстракционную обработку коры проводили в течение 24 ч в аппарате Сокслета емкостью 1 л, что обеспечивало полное удаление растворимых веществ каждым растворителем. Полученные подложки сушили до воздушно-сухого состояния при 100 ± 5 °C.

Нанесение минеральных компонентов (мочевина (карбамид) и дигидрофосфат калия (KH_2PO_4)) проводили пропиткой подложек водным раствором мочевины, затем – раствором дигидрофосфата калия. Объемы пропиточных растворов рассчитывали в соответствии с влагоемкостью подложек, которую определяли по ГОСТ 24160-80. Концентрацию компонентов в пропиточном растворе вычисляли таким образом, чтобы готовые удобрения содержали 10 мас. % мочевины и 20 мас. % дигидрофосфата калия. Пропитанную мочевиной подложку выдерживали в закрытой посуде в течение 1 сут при комнатной температуре, затем сушили до воздушно-сухого состояния в сушильном шкафу при 120 ± 1 °C. После охлаждения при нормальных условиях карбамидсодержащую подложку пропитывали рас-

твором дигидрофосфата калия. Условия выдержки и сушки готового удобрения аналогичны выше приведенным. Полученные удобрения имели следующий состав, мас. %: N 3,6, P_2O_5 3,5, K_2O 4,4, остальное – подложка из коры сосны.

Для исследования подложки и полученных удобрений применяли метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием электронных растровых микроскопов ТМ-1000 и ТМ-3000 (Hitachi, Япония). Пористую структуру подложек изучали методом низкотемпературной адсорбции азота в интервале $P/P_0 = 0.06-0.99$ с помощью анализатора ASAP 2029MP-C (Micromeritics, США). Удельную поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$, m^2/g), объемы микро- ($V_{\text{мк}}$, cm^3/g) и мезопор ($V_{\text{ме}}$, cm^3/g) рассчитывали по методу БЭТ (Брунауэр–Эммет–Теллер) [16]. Объем макропор ($V_{\text{мак}}$, cm^3/g) диаметром до 300 нм рассчитан с помощью метода ВЈН (Barrett–Joyner–Halenda) [17]. Регистрацию ИК-спектров подложек и удобрений на их основе выполняли с использованием ИК-Фурье спектрометра IR Tracer-100 (Shimadzu, Япония) в области $4000-400\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток в матрице KBr при одинаковых условиях (3 мг на 1000 мг бромида калия). Полученную спектральную информацию обрабатывали с помощью пакета программ LabSolutions IR.

Обработку удобрений водой с целью удаления минеральных компонентов проводили в стационарном режиме при комнатной температуре по методике, описанной в работах [12, 14]. Содержание азота в растворах мочевины определяли фотометрическим методом (по содержанию биурета) согласно ГОСТ 32555-2013. Количество калия, перешедшего в раствор, устанавливали атомно-эмиссионным методом с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Analyst-400 (Perkin Elmer, США). Концентрацию фосфора определяли методом масс-спектрометрии с помощью спектрометра Agilent ICP-MS 7500 (Agilent Technologies, США). Количество перешедших в раствор компонентов (в процентах) рассчитывали, принимая их исходное содержание в удобрении за 100 %. Данные по удалению фосфора и калия из удобрений водой приведены в пересчете на P_2O_5 и K_2O .

Для определения ростостимулирующего действия удобрений из коры сосны проводили проращивание семян овса сорта “Мегион” с применением фильтровальной бумаги согласно ГОСТ 12038-84. Масса удобрений составляла 8 г, количество семян овса – 60 шт. Удобрение помещали на лист бумаги (10 × 10 см), увлажняли и

на его поверхности равномерно размещали семена. Затем накрывали листом увлажненной фильтровальной бумаги. Проращивание проводили в течение 7 сут при температуре 21–23 °С. Контрольный опыт выполняли с кипяченой водопроводной водой. Эксперименты по проращиванию семян овса с применением раствора минеральных компонентов (мочевины и дигидрофосфата калия) осуществляли в условиях, аналогичных контрольному опыту. Количество этих веществ в растворе соответствовало их содержанию в 8 г удобрения. В этих экспериментах количество листов фильтровальной бумаги, на которые помещали семена, выбирали таким образом, чтобы их суммарная влагоемкость была равна влагоемкости слоя удобрения. Через 2 сут верхний лист убирала. По мере подсыхания все образцы смачивали одинаковыми порциями кипяченой водопроводной воды комнатной температуры. Результаты экспериментов оценивали по средней длине образовавшихся корней и ростков. На седьмые сутки определяли всхожесть семян овса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пористые подложки, полученные обработкой коры сосны щелочью (ПП) или экстрагированием органическими растворителями (ЭК), являются основным компонентом биокomпозитных удобрений. Они выступали в качестве носителя минеральных веществ – мочевины и KH_2PO_4 . Метод пропитки по влагоемкости подложки, используемый для их нанесения, широко применяется для приготовления нанесенных катализаторов и позволяет вводить в подложку заданное количество активных компонентов. Известно, что равномерность распределения нанесенных компонентов и прочность их закрепления на поверхности подложки во многом зависят от ее пористой структуры [18]. В случае биокomпозитных удобрений на основе древесной коры выявлено влияние характера распределения минеральных компонентов по поверхности пористого носителя на водостойкость этих удобрений [19, 20].

В данной работе приготовлены две подложки: 1) методом водно-щелочного гидролиза коры (подложка ПП); 2) методом экстракции органическими растворителями (подложка ЭК). Используемые методы позволили извлечь из коры сосны 34,5 и 14,3 мас. % органических веществ соответственно, включая различные по-

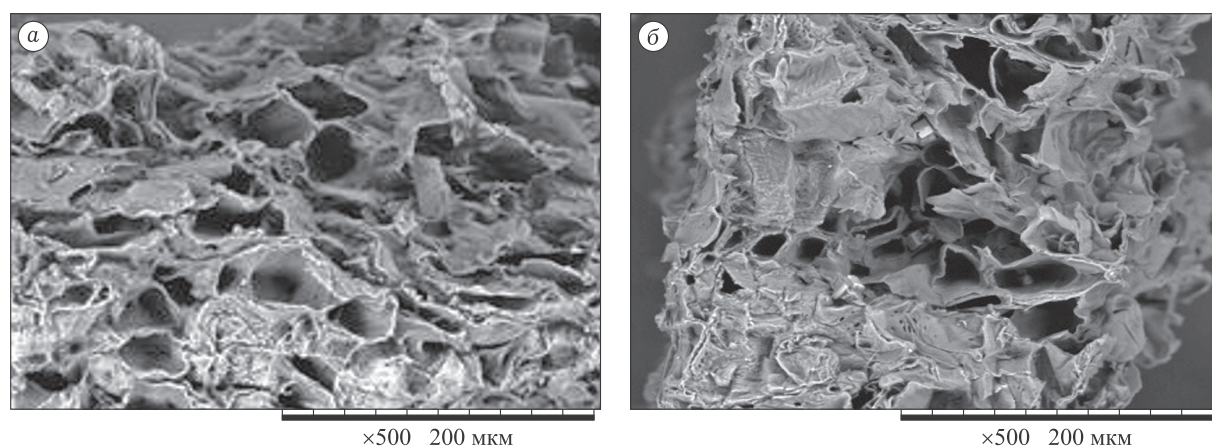


Рис. 1. РЭМ-изображения подложек, полученных обработкой коры сосны 1.0 % раствором NaOH (а) и органическими растворителями (б).

лифенольные соединения. Удаление этих веществ из пор и капилляров коры приводит к повышению проницаемости получаемых подложек для воды, о чем свидетельствует увеличение влагоемкости подложки ПП до 4.1 г/г и подложки ЭКС до 3.7 г/г (влагоемкость исходной коры составляет 2.5 г/г). Это имеет большое практическое значение, так как величина влагоемкости определяет объем растворов для пропитки подложек, а также количество минеральных компонентов в получаемом удобрении.

С помощью электронно-микроскопических исследований установлено, что подложки, независимо от способа получения, имеют сходную морфологию (рис. 1). На РЭМ-изображениях подложек ПП и ЭКС идентифицированы крупные поры и полости размером от 3.8 до 47.2 мкм, что свидетельствует о макропористой структуре образцов. На стенках отдельных крупных пор подложек выявлено присутствие многочисленных мелких пор размером от 554 нм до 1.8 мкм (так называемые ситовые поля), соединяющих их с соседними элементами (см. рис. 1).

Методом низкотемпературной адсорбции азота изучена текстура приготовленных подложек. Установлено влияние условий их получения на

распределение пор по размерам. Так, подложки, полученные разными способами, характеризуются близкими значениями объема мезопор. Однако для подложки ЭКС, полученной обработкой коры сосны органическими растворителями, объем микропор в 5.7 раза превосходит тот же параметр для подложки ПП, полученной обработкой коры 1.0 % водным раствором NaOH, а объем макропор диаметром до 300 нм – в 2.8 раза (табл. 1). Таким образом, суммарный объем пор для подложки ЭКС примерно в 2 раза больше, чем для подложки ПП, а удельная поверхность – примерно в 1.6 раза.

Выявленные различия значений объемов пор разного размера обусловлены, очевидно, расхождением способов получения подложек. Следует отметить, что распределение пор по размерам может в существенной мере определять равномерность распределения мочевины и дигидрофосфата калия при пропитке пористых подложек их растворами. Локализация молекул этих веществ в микро-, мезо- и мелких макропорах может также способствовать их медленному удалению в процессе обработки удобрения водой.

Ранее в работах [19, 20] по получению биокomпозитных удобрений пропиткой подложек

ТАБЛИЦА 1

Параметры текстуры и пористой структуры подложек из коры сосны

Подложка	Способ получения	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Объем пор, 10 ⁻⁴ см ³ /г			
			V_{tot}	V_{mi}	V_{me}	V_{mac}
ПП	Обработка 1.0 % раствором NaOH	0.425	10.16	0.31	3.30	6.55
ЭКС	Экстракция	0.698	22.98	1.77	3.11	18.10

Примечание. $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность; V_{tot} – общий объем пор шириной до 300 нм; V_{mi} – объем микропор; V_{me} – объем мезопор; V_{mac} – объем макропор шириной до 300 нм.

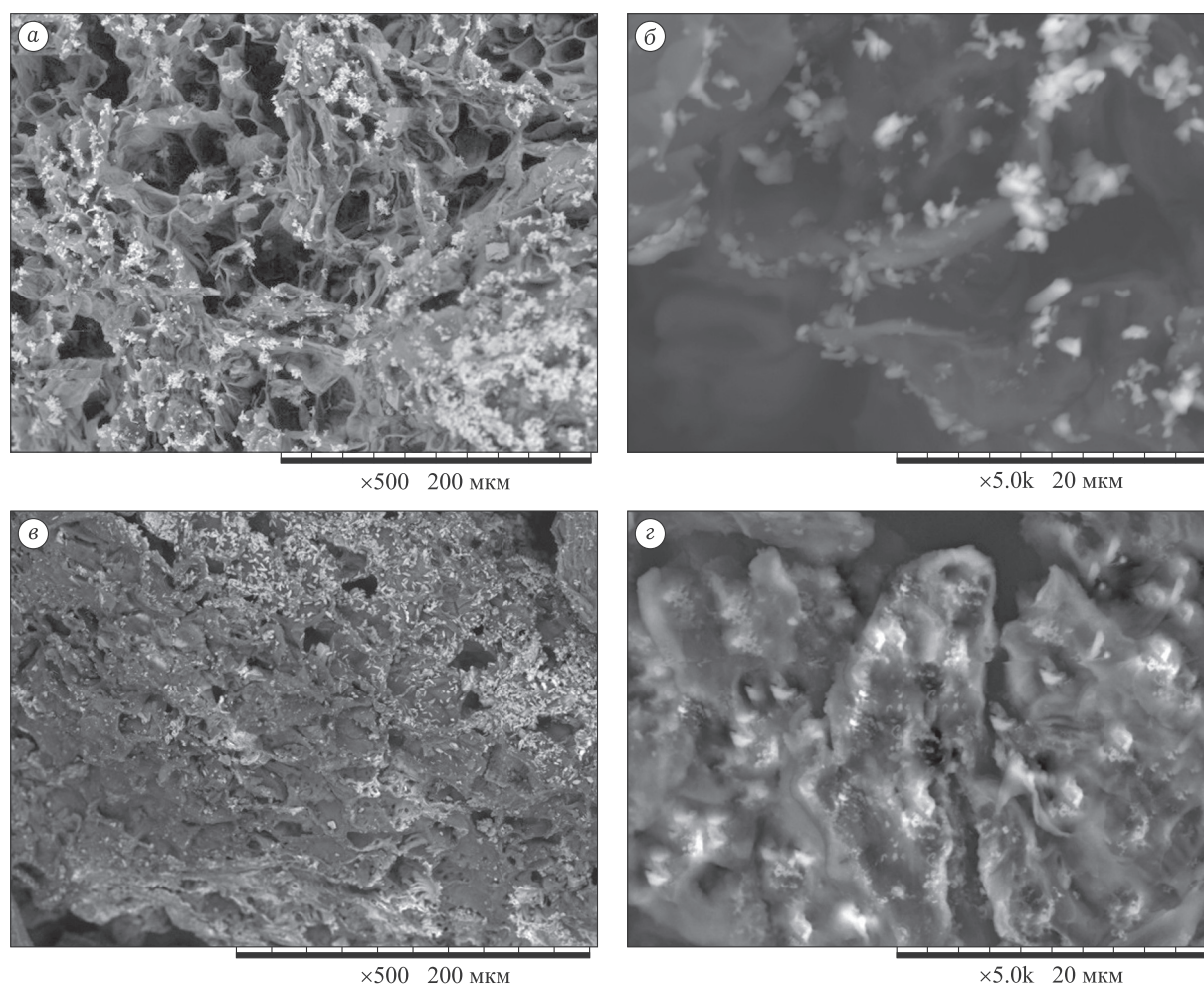


Рис. 2. РЭМ-изображения при разном увеличении удобрений на основе подложек, полученных обработкой коры сосны 1.0 % раствором NaOH (а, б) и органическими растворителями (в, г).

из луба коры березы растворами KCl и K_2HPO_4 было установлено, что характер распределения нанесенных веществ на поверхности подложки и водостойкость удобрения зависят от температуры сушки. В случае азотсодержащих удобрений на основе подложек из коры сосны максимальная температура сушки ограничена значением температуры плавления мочевины (132.7 °C), выше которой начинается ее разложение. Известно, что присутствие солей щелочных металлов способно интенсифицировать разложение мочевины [21], поэтому высушивание удобрений проводили при 120 °C.

Следует отметить, что сушка древесных материалов при относительно невысоких температурах (например, при 100 °C) сопровождается определенными деформационными изменениями их структуры – уменьшением размеров полостей и макропор, “схлопыванием” мелких пор и др. [22]. Вероятно, такие изменения могут способствовать повышению устойчивости удобре-

ний на основе древесных подложек к удалению нанесенных минеральных компонентов водой.

На рис. 2 приведены данные исследования поверхностей биокомпозитных удобрений (БУ) на основе подложек ПП и ЭКС (БУ-1 и БУ-2 соответственно) методом РЭМ. Видно, что в процессе сушки часть нанесенных на подложки минеральных компонентов выносится фронтом испарения на внешнюю поверхность частиц удобрения и осажается по краям крупных пор и полостей. На представленных РЭМ-изображениях идентифицированы частицы размером 2.6–5.1 мкм и крупные агломераты размером 6.8–14.2 мкм. При этом агломераты частиц присутствуют только на поверхности образца на основе подложки ПП (см. рис. 2, а, б).

Заметное количество частиц минеральных компонентов остается в более мелких порах подложек и располагается преимущественно по краям и на стенках пор (см. рис. 2, б, г). Для удобрения БУ-1 на основе подложки ПП раз-

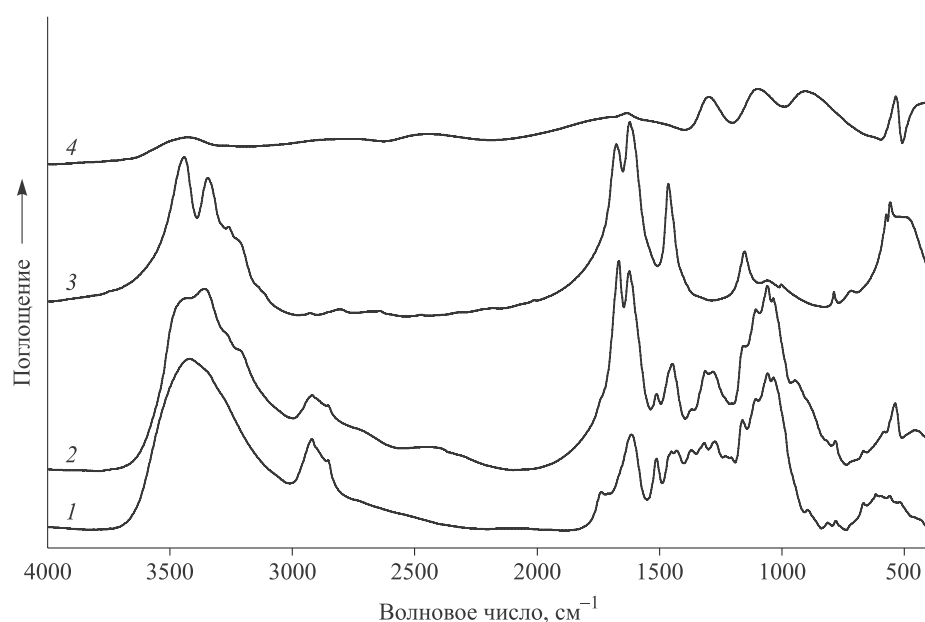


Рис. 3. ИК-спектры подложки, полученной обработкой коры сосны 1.0 % раствором NaOH (1), биокомпозитного удобрения на ее основе (2), мочевины (3) и дигидрофосфата калия (4).

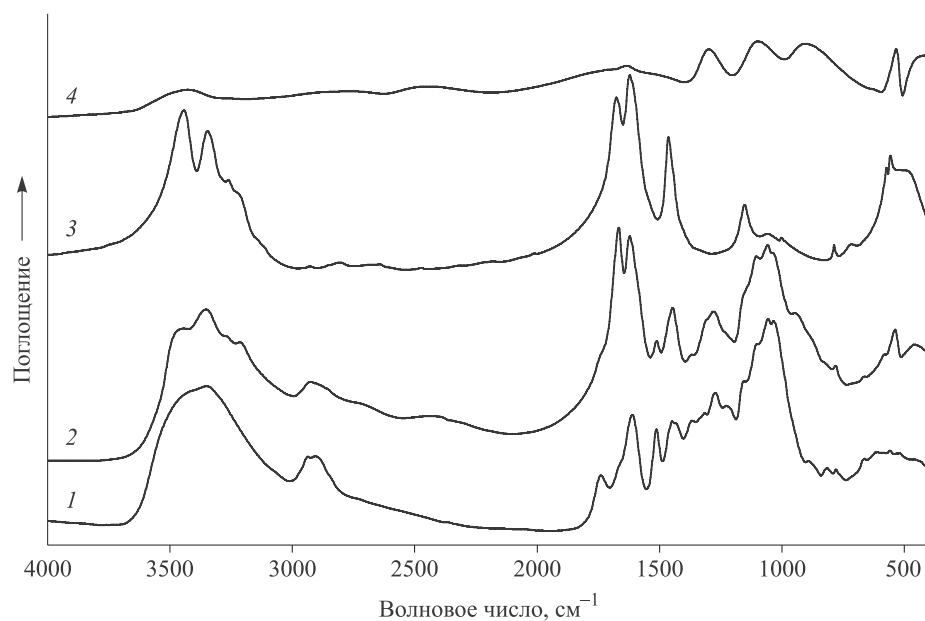


Рис. 4. ИК-спектры подложки, полученной экстракцией компонентов коры сосны органическими растворителями (1), биокомпозитного удобрения на ее основе (2), мочевины (3) и дигидрофосфата калия (4).

меры таких частиц составляют от 0.3 до 2.3 мкм (см. рис. 2, б). На поверхности образца БУ-2 на основе подложки ЭКС идентифицированы более мелкие частицы размером 0.1–0.2 мкм (см. рис. 2, г). Причем для этого удобрения размер крупных частиц не превышает 1.9 мкм. Очевидно, вследствие локализации частиц нанесенных веществ в мелких порах процессы внутренней диффузии могут затруднять их вынос водой

из пористой структуры подложки на ее поверхность.

На рис. 3 и 4 приведены ИК-спектры подложек из коры сосны, полученных разными способами (кривые 1) и БУ на их основе, содержащих мочевины и дигидрофосфат калия (кривые 2).

Сравнение ИК-спектров подложек из коры сосны (см. рис. 3 и 4, кривые 1) со спектрами БУ на их основе (см. рис. 3 и 4, кривые 2) показы-

ТАБЛИЦА 2

Результаты обработки водой биокomпозитных удобрений на основе подложек из коры сосны

Минеральный компонент	Подложка в удобрении	Количество минеральных компонентов, удаляемых из удобрения водой, мас. %*				
		1 сут	2 сут	3 сут	5 сут	15 сут
N	ПП	38.3±0.2	40.7±0.3	42.6±0.3	43.9±0.4	54.4±0.4
N	ЭКС	34.2±0.2	36.9±0.2	39.3±0.3	41.7±0.3	50.8±0.4
P ₂ O ₅	ПП	49.9±0.3	56.9±0.4	60.7±0.4	62.2±0.4	74.3±0.5
P ₂ O ₅	ЭКС	44.6±0.2	53.6±0.3	59.3±0.3	61.5±0.3	73.2±0.5
K ₂ O	ПП	38.7±0.2	42.4±0.3	46.2±0.3	48.9±0.4	57.7±0.5
K ₂ O	ЭКС	39.5±0.2	43.4±0.3	46.3±0.3	49.1±0.3	58.4±0.5

Примечание. ПП – подложка получена обработкой коры сосны 1.0 % раствором NaOH; ЭКС – подложка получена экстракцией компонентов коры сосны органическими растворителями.

* В процентах от исходного содержания в удобрении.

вает, что пропитка подложек растворами мочевины и KN_2PO_4 приводит к появлению в спектре удобрений новых полос поглощения (п. п.). Полосы поглощения при 3440, 3357, 1666, 1623, 1450 см^{-1} можно отнести к колебаниям отдельных структурных групп мочевины, что подтверждает ИК-спектр этого вещества (см. рис. 3 и 4, кривые 3). Полосы поглощения в областях 1350–1220, 970–800 см^{-1} и при 538 см^{-1} в спектре удобрения обусловлены колебаниями структурных групп иона H_2PO_4^- , что следует из данных спектра KN_2PO_4 (см. рис. 3 и 4, кривые 4). Отсутствие сдвига характеристических п. п. мочевины, KN_2PO_4 и п. п. подложек может свидетельствовать об отсутствии химического взаимодействия как между нанесенными веществами и подложками, так и между мочевиной и дигидрофосфатом калия [23].

В табл. 2 представлены результаты обработки водой (в течение 15 сут) БУ на основе подложек, полученных из коры сосны разными способами. Видно, что наибольшее количество азота, фосфора и калия удаляется водой из удобрений в первые сутки. Затем процесс замедляется и в течение последующих 14 сут в раствор дополнительно переходит не более 16.6 % азота, 28.6 % фосфора и 18.9 % калия (от их исходного содержания в БУ).

Такой характер удаления минеральных компонентов согласуется с их распределением на поверхности удобрений. Очевидно, количество веществ, перешедших в раствор в первые сутки, обусловлено их удалением с поверхности крупных пор и полостей подложек. Далее водой удаляются частицы мочевины и дигидрофосфата калия, локализованные в мелких порах, что приводит к замедлению процесса. Кроме того,

набухание частиц подложек так же создает дополнительное диффузионное затруднение для перехода азота, фосфора и калия в раствор.

Данные табл. 2 показывают, что удобрения на основе подложек из коры сосны характеризуются большей устойчивостью к вымыванию водой азота и калия по сравнению с фосфором. При этом способ получения подложки практически не влияет на их устойчивость к удалению водой калия. Удобрение на основе подложки ЭКС (БУ-2) лучше удерживает азот по сравнению с удобрением на основе подложки ПП (БУ-1). В частности, это может быть результатом большей сорбции мочевины подложкой ЭКС из-за большего объема пор и более высокой удельной поверхности. Кроме того, с подложки ЭКС в течение 2 сут удаляется меньшее количество фосфора, чем с подложки ПП (см. табл. 2). Данный факт может быть результатом локализации частиц KN_2PO_4 в мелких макропорах, по объему которых ЭКС превосходит ПП (см. табл. 1).

Результаты по обработке водой удобрений на основе подложек из коры сосны выявили их бифункциональность: по количеству азота, фосфора и калия, поступающих в раствор в первые сутки, разработанные БУ могут быстро устранять дефицит этих элементов питания растений и являются альтернативой традиционно используемым водорастворимым удобрениям. Способность к медленному удалению вышеперечисленных веществ водой в течение длительного времени обеспечивает эффект пролонгированного действия удобрений на основе коры сосны.

В присутствии биокomпозитных удобрений на основе подложек, полученных обработкой коры сосны 1.0 % раствором NaOH (БУ-1) и органическими растворителями (БУ-2), проведе-

ТАБЛИЦА 3

Результаты вегетационных экспериментов

Вариант опыта	Всхожесть, %	Длина ростка, $X \pm S_x$, мм	K_v , %	Длина корней, $X \pm S_x$, мм	K_v , %
Вода (контроль)	100	85 $\pm$ 3	24	65 $\pm$ 2	28
БУ-1	100	128 $\pm$ 3	23	96 $\pm$ 3	26
БУ-2	100	127 $\pm$ 3	25	98 $\pm$ 4	28
Раствор минеральных компонентов (25 г/л мочевины и 50 г/л KH_2PO_4)	96	84 $\pm$ 2	32	58 $\pm$ 2	35

Примечание. X – среднее значение; S_x – стандартная ошибка среднего; K_v – коэффициент вариации.

ны эксперименты по проращиванию семян овса сорта “Мегион”. Данные табл. 3 показывают, что удобрения на основе разных подложек по контролируемым параметрам различаются мало и оказывают положительный эффект на процесс прорастания семян. Длина ростков, как и длина корней, увеличилась в 1.5 раза по сравнению с контрольным опытом.

Отметим, что в присутствии удобрений, как и в контроле, наблюдалась 100 % всхожесть семян (см. табл. 3).

Применение для проращивания семян овса раствора минеральных компонентов (мочевины и KH_2PO_4) приводит к уменьшению всхожести по сравнению с контрольным опытом и удобрениями на основе подложек из коры сосны. Это может быть вызвано высокой концентрацией минеральных веществ, находящихся в контакте с семенами овса, приводящей к “отравлению” как семян, так и проростков. В результате визуальных наблюдений отмечено и более длительное время появления всходов – первая половина третьих суток. В присутствии БУ и в контрольном опыте всходы появились в первой половине вторых суток. Очевидно, отмеченная задержка всхожести обуславливает меньшую длину образовавшихся проростков и их корней, особенно по сравнению с БУ-1 и БУ-2. Длина ростков, образовавшихся в присутствии раствора минеральных компонентов, сравнима с длиной ростков в контрольном опыте (см. табл. 3). Вероятно, присутствие азота стимулирует развитие ростков, компенсируя тем самым задержку появления всходов. Следует отметить, что по всем контролируемым в экспериментах по проращиванию параметрам удобрения на основе коры сосны превосходят комплекс минеральных компонентов, используемый без нанесения на пористую подложку. Это позволяет предположить, что ростостимулирующее действие разработанных удобрений обусловлено их повышенной водостойкостью, за счет которой обеспе-

чивается меньшая концентрация минеральных питательных веществ при проращивании семян овса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность приготовления биокomпозитных удобрений с повышенной водостойкостью методом пропитки подложек из коры сосны растворами мочевины и дигидрофосфата калия. В результате обработки биокomпозитных удобрений водой в течение 15 сут удаляется не более 34.4 % азота, 74.3 % фосфора и 58.4 % калия (% от исходного содержания), что обеспечивает эффект их пролонгированного действия. Исследования показали, что удобрение на основе подложки, полученной экстракцией компонентов коры сосны органическими растворителями, характеризуется большей устойчивостью к удалению водой азота в течение 15 сут и фосфора в течение первых 2 сут по сравнению с удобрением на основе подложки, полученной обработкой коры сосны 1 % раствором NaOH.

Эксперименты по проращиванию семян овса сорта “Мегион” выявили ростостимулирующее действие биокomпозитных удобрений из коры сосны. Удобрения на основе подложек, полученных разными способами, по своему влиянию на проращивание семян овса практически не различаются. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования для получения биокomпозитных удобрений как исходной коры сосны, так и отходов ее экстракционной переработки.

Установлено, что применение раствора мочевины и дигидрофосфата калия (в количестве, равном их содержанию в удобрениях) оказывает негативное действие на проращивание семян овса: длина ростков уменьшилась в 1.5 раза, а длина корней – в 1.7 раза по сравнению с биокomпозитными удобрениями из коры сосны.

Проведенные исследования показали перспективность применения разработанных удобрений в качестве альтернативы традиционным водорастворимым удобрениям. Повышенная водостойкость биокomпозитных удобрений на основе коры сосны способствует эффективному использованию питательных элементов и повышению урожайности сельскохозяйственных культур при их применении.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН (проект № 0287-2021-0017) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН (Красноярск).

Авторы выражают благодарность И. В. Корольковой за съемку и обработку ИК-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кузнецов Б. Н., Левданский В. А., Кузнецова С. А. Химические продукты из древесной коры. Красноярск: Изд-во СФУ, 2012. 260 с.
- Бутылкина А. И., Левданский В. А., Кузнецов Б. Н. Изучение состава экстрактивных веществ, выделенных из коры сосны различными методами // Химия раст. сырья. 2011. № 2. С. 77–82.
- Pásztor Z., Mohácsiné I. R., Gorbacheva G., Börcsök Z. The utilization of tree bark // BioResources. 2016. Vol. 11, No. 3. P. 7859–7888.
- Гаврилов Т. А., Паталайнен Л. С., Колесников Г. Н. О ресурсосберегающих технологиях экологически безопасной утилизации древесной коры // Соврем. науч. исслед. и инновации. 2014. Т. 39, № 7. С. 59–64.
- Беловежец Л. А., Волчатова И. В., Медведева С. А. Перспективные способы переработки вторичного лигноцеллюлозного сырья // Химия раст. сырья. 2010. № 2. С. 5–16.
- Кураченко Н. Л., Ульянова О. А., Чупрова В. В. Влияние систем удобрений на изменение агрофизических свойств темно-серой лесной почвы // Агрохимия. 2011. № 4. С. 22–29.
- Trenkel M. E. Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. Paris: IFA, 2010. 160 p.
- Tian C., Zhou X., Liu Q., Peng J., Wang W., Zhang Z., Yang Y., Song H., Quan C. Effects of a controlled-release fertilizer on yield, nutrient uptake and fertilizer usage efficiency in early ripening rapeseed (*Brassica napus* L.) // Journal of Zhejiang University – SCIENCE B (Biomedicine & Biotechnology). 2016. Vol. 17, No. 10. P. 775–786.
- Lu P., Zhahg Y., Jia C., Wang C., Li X., Zhang M. Polyurethane from liquefied wheat straw as coating material for controlled release fertilized // BioResources. 2015. Vol. 10, No. 4. P. 7877–7888.
- Saffian H. A., Abdan K., Hassan M. A., Ibrahim N. A., Jawaid M. Characterisation and biodegradation of poly(lactic acid) blended with oil palm biomass and fertilizer for bioplastic fertilizer composites // BioResources. 2016. Vol. 11, No. 1. P. 2055–2070.
- Tan B. K., Ching Y. C., Gan S. N., Rozali S. Biodegradable mulches based on poly(vinyl alcohol), kenaf fiber, and urea // BioResources. 2015. Vol. 10, No. 3. P. 5532–5543.
- Ahmed S. A., Kim J. I., Park K. M., Chun S. K. Ammonium nitrate-impregnated woodchips: A slow-release fertilizer for plants // J. Wood Science. 2011. Vol. 57. P. 295–301.
- Веприкова Е. В., Королькова И. В., Чесноков Н. В., Кузнецов Б. Н. Получение карбамидсодержащего биокomпозитного удобрения с повышенной водостойкостью на основе коры осины // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. 2017. Т. 10, № 4. С. 502–514.
- Веприкова Е. В., Королькова И. В., Кузнецов Б. Н., Чесноков Н. В. Свойства азотсодержащего органоминерального удобрения на основе коры осины // Химия раст. сырья. 2018. № 4. С. 299–308.
- Веприкова Е. В., Кузнецов Б. Н., Чесноков Н. В. Получение биокomпозитных фосфор-калийных удобрений пролонгированного действия на основе коры лиственницы // Химия раст. сырья. 2017. № 3. С. 201–209.
- ISO 9277:2010. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method. Geneva, 2010. 24 p.
- Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
- Промышленный катализ в лекциях. Ч. 1. / под ред. А. С. Носкова. М.: Калвис, 2005. 136 с.
- Веприкова Е. В., Кузнецова С. А., Чесноков Н. В., Кузнецов Б. Н. Изучение вымывания KCl водой из биокomпозитных удобрений на основе коры березы // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. 2015. Т. 8, № 1. С. 25–34.
- Веприкова Е. В., Кузнецова С. А., Чесноков Н. В., Кузнецов Б. Н. Получение и свойства фосфорных биокomпозитных удобрений на основе коры березы // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. 2015. Т. 8, № 3. С. 413–421.
- Сергеев Ю. А., Кузнецов Н. М., Чупров А. В. Карбамид: свойства, производство, применение. Н. Новгород: Кварц, 2015. 543 с.
- Расев А. И. Сушка древесины. СПб.: Лань, 2010. 410 с.
- Sokrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. West Sussex: Wiley Sons, 2001. 347 p.