

Санкт-Петербургский государственный университет

СМИРНОВА Ксения Александровна

Выпускная квалификационная работа

**НОВЫЕ ФОРМЫ КОМПЛЕКСНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА**

Уровень образования:

Направление 06.04.02 «Почвоведение»

Основная образовательная программа ВМ.5522.2020 «Почвоведение»

Научный руководитель:

доцент каф. агрохимии СПбГУ, к.б.н.,

ОРЛОВА Наталия Евгеньевна

Рецензент:

ст. науч. сотр., к.б.н. ФГБНУ «ВНИИСХМ»

АХТЕМОВА Гульнар Асановна

Санкт-Петербург

2022

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	7
1.1. Органические удобрения.....	7
1.2. Компосты.....	7
1.2.1. Роль компостов в мелиорации почв.....	7
1.2.2. Процесс компостирования	8
1.2.3. Факторы, влияющие на процесс компостирования	9
1.2.4. Биохимия процесса компостирования	10
1.2.5. Разложение соединений углерода и азота.....	10
1.2.6. Микро- и макроорганизмы, участвующие в процессе компостирования.....	11
1.2.7. Конечный продукт и его качество	12
1.2. Гуминовые вещества.....	13
1.2.1. Общее понятие	13
1.2.2. Состав и структура	13
1.2.3. Роль в сельском хозяйстве	15
1.3. Биоуголь (БУ).....	16
1.3.1. Свойства и применение	16
1.3.2. Влияние на почвенные параметры	16
1.3.3. Влияние на сельскохозяйственные культуры.....	16
1.3.4. БУ в компостах.....	17
1.3.5. Взаимодействие с почвенной биотой	18
1.4. Безопасность органических удобрений	19
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	20
2.1. Объекты исследования	20
2.2. Методы исследования	21
2.2.1. Химический и элементный состав исследуемого материала.....	21
2.2.2. Содержание углерода в компостах.....	21
2.2.3. Групповой и фракционный состав.....	21
2.2.4. Определение оптической плотности ГК.....	22
2.2.5. Определение численности бактерий и грибов в компостах.....	23
2.2.6. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР).....	23
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	24
3.1. Минерализация органического вещества.....	24
3.2. Процесс гумификации.....	25

3.3. Качественный состав сформированных ГК	27
3.4. Оптическая плотность новообразованных ГК.....	31
3.4. Влияние CaCO ₃ и БУ на элементный состав и молекулярную структуру новообразованных ГК.....	32
3.5. Численность бактерий и грибов в компостах	36
3.6. Характеристика полученного компоста.....	39
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	41
ВЫВОДЫ	42
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	43
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	54

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

БУ – биоуголь;

ГВ – гумусовые вещества;

ГК – гуминовые кислоты;

ОВ – органическое вещество;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время всё большее внимание уделяется негативным последствиям изменения климата, росту населения и увеличению количества отходов. Особое беспокойство вызывают: растущая антропогенная нагрузка на почвы, их деградация, потеря гумуса, и, как следствие, снижение важнейшей почвенной функции – плодородия.

Органическое вещество почв и гумус являются главнейшими факторами, поддерживающими плодородие, а также обеспечивающими устойчивость и стабильность экосистем. Для пополнения запасов гумуса в основном используются органические удобрения в виде компостов. Однако большую их часть, как правило, составляют новообразованные слабо гумифицированные соединения. Они не обладают способностью закрепляться в почве и быстро подвергаются минерализации, не достигая глубокой химической зрелости. Кроме того, небольшую долю в компостах занимают трудногидролизуемые органические остатки, которые слабо трансформируются, и являются источником нерастворимого остатка гумуса. Так, возникает необходимость разработки и использования удобрений, в которых содержатся стабилизированные формы гуминовых веществ, а их использование не ухудшает качество органического вещества почвы.

Повысить эффективность применения удобрений в виде компостов, полученных из органических отходов, можно путём перевода лабильных гуминовых кислот в их устойчивые формы. А возрастание роли процесса гумификации может привести к снижению доли трудногидролизуемых соединений. Полученные удобрения могли бы стать надёжной основой для формирования и сохранения плодородия почв.

Цель работы – определить возможность получения новых видов органических удобрений, содержащих стабилизированные формы новообразованных гуминовых кислот.

Задачи:

- изучить влияние карбоната кальция и биоугля на минерализацию и гумификацию растительных остатков;
- охарактеризовать состав новообразованных гуминовых кислот, формирующихся при трансформации растительных остатков с участием карбоната кальция и биоугля;

- определить оптическую плотность и элементный состав новообразованных гуминовых кислот;
- оценить возможность получения относительно устойчивых форм гуминовых кислот в процессе разложения растительных остатков в присутствии карбоната кальция и биоугля.

Данная работа была выполнена на кафедре агрохимии биологического факультета СПбГУ в 2020-2022 годах. Автор выражает искреннюю благодарность всем сотрудникам кафедры за помощь в проведении исследования.

Работа частично поддержана грантом РФФИ №22-26-00187 «Новые формы комплексных органических удобрений: принципы производства, критерии качества, перспективы применения в сельском хозяйстве».

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Органические удобрения

Органические удобрения, при производстве которых перерабатывается большое количество отходов, образующихся в результате сельскохозяйственной, лесной, городской и промышленной деятельности, являются наиболее популярным и эффективным методом для восстановления и поддержания плодородия почв, а также улучшения качества гумуса. Их значимость подчеркивается многими зарубежными и российскими авторами (Орлов и др., 1985; Минеев, 2004; Senesi et al., 2007; Jílkova & Angst, 2022). Органические удобрения являются основным источником пополнения и воспроизводства почвенного гумуса, обуславливая потенциальное и актуальное плодородие. Для высокогумусированных почв характерны благоприятные физические и химические свойства, водно-воздушные и тепловые режимы, повышенная микробиологическая активность, а также устойчивость к эрозионным процессам.

Тем не менее, некоторые вопросы производства и применения органических удобрений по сей день остаются нерешёнными. Нет единого мнения относительно методологических разработок и подходов к оценке органического вещества почвы по устойчивости к разложению (Семенов, Когут, 2015). Кроме того, в работе Шевцовой с соавторами (2019) было показано, что длительное применение слабогумифицированных удобрений приводит к снижению качества органического вещества в почве, а именно – наблюдается увеличение периферической части ГК и снижение бензоидности, что приводит к «разрыхлению» молекулярной структуры и снижению их устойчивости к микробиологическому разложению. Следовательно, возникает необходимость совершенствования качественного состава органических удобрений.

1.2. Компосты

1.2.1. *Роль компостов в мелиорации почв*

В наши дни наиболее перспективным и рациональным способом переработки отходов, повышения содержания органического вещества, а также улучшения общего состояния окружающей среды считается производство и внесение в почву компостов (Fischer & Glaser, 2012; Zhang et al., 2014; Omar et al., 2021). В первую очередь важно отметить, что внесение компостов улучшает физические и химические свойства почвы. Многими исследователями показано положительное влияние на биологические процессы в почве, а также улучшение её физического и химического состояния, а именно, значений pH, содержания ОБ, количества ГВ, пористости, влажности,

агрегатной устойчивости и содержания питательных для растений веществ (Zhang et al., 2012). Это обуславливает благоприятное влияние на рост и развитие растений и почвенной биоты. Так, внесение компоста в почву привело к росту корней и увеличению высоты стебля и сухой массы исследуемого растения (Soheil et al., 2012), также было показано улучшение качества урожая кукурузы с добавлением компоста в почву (Abdel-Rahman, 2009). Более того, отмечено положительное влияние компоста на содержание белка в семенах (Tayebeh et al., 2010).

1.2.2. Процесс компостирования

Существуют разные определения термина «компостирование». По ГОСТУ (34103—2017), компостирование является биотермическим процессом минерализации и гумификации органических отходов, проходящим в аэробных условиях под воздействием микроорганизмов. Смит и Коллинз (2007) считают, что компостирование — это биологический процесс, в ходе которого происходит разложение и стабилизация органического вещества, полученного из растений, животных или человека, при участии микроорганизмов в аэробных условиях. Е.М. Романов с соавторами (2001) акцентирует внимание на том, что компостирование является управляемым человеком аэробным биотермическим процессом, в ходе которого происходит разложение и гумификация органического материала при участии микро- и макроорганизмов, и в результате которого образуются и накапливаются устойчивые к разложению органические соединения. Таким образом, суть компостирования заключается в возможности преобразовать разлагаемые органические отходы в продукты, которые можно безопасно и эффективно использовать в качестве удобрений и почвоулучшителей (Yu et al., 2019).

В процессе компостирования выделяют четыре ключевые фазы: мезофильную, термофильную, охлаждения и созревания (Smith & Collins, 2007; Meena et al., 2021). Продолжительность процесса зависит от множества факторов, главные из которых: pH компоста, соотношение C/N, качество исходного сырья, влажность, аэрация и технология компостирования. Содержание углерода и азота, температура и pH, как правило, существенно изменяются в ходе компостирования.

В первой (мезофильной) фазе, когда исходный субстрат богат питательными веществами, микроорганизмы разлагают наиболее легкодоступные соединения, такие как сахара, аминокислоты и липиды. На этой стадии температура компоста составляет примерно 20-40°C. Такая температура благоприятна для бактерий и грибов (Biyada et al., 2021). Они разрушают химические связи органического материала с высвобождением

энергии, в результате температура компоста поднимается выше мезофильного диапазона.

При повышении температуры до 45°C и выше наступает вторая фаза компостирования – термофильная. Основные структурные молекулы органического вещества – белки, жиры, сложные углеводы расщепляются термофильными группами микроорганизмов. Значимость этой фазы состоит в том, что во время неё под действием высоких температур происходит снижение содержания различных патогенов в компостируемом субстрате (Ceusterman et al., 2019).

Когда активность термофильных микроорганизмов начинает снижаться из-за истощения субстрата, происходит снижение температуры, и начинается вторая, мезофильная фаза охлаждения, для которой характерно увеличение количества организмов, разлагающих крахмал и целлюлозу.

На этапе созревания происходит стабилизация компостной кучи, увеличение доли грибов и снижение количества бактерий. Кроме того, на этом этапе образуются устойчивые соединения, не подвергающиеся дальнейшему разложению, например, лигниногумусовые комплексы. Происходит конденсация и полимеризация углеродсодержащих соединений, формируются гумусовые вещества (Smith & Collins, 2007).

1.2.3. Факторы, влияющие на процесс компостирования

Важным фактором, оказывающим влияние на активность микроорганизмов и указывающим на стадию компостирования, является температура. В мезофильной фазе оптимальной для роста микроорганизмов считается температура порядка 25-40°C, а в термофильной – выше 45°C (Jain et al., 2019). Температура компоста также влияет на вредоносные микроорганизмы, которые погибают при температурном диапазоне 40–70°C (Miyatake et al., 2005). Однако, стоит отметить, что при повышении температуры до 60°C и выше погибают почти все микроорганизмы, так как происходит денатурация белков и разрушение их ферментных систем (Alkarimiah, 2019). Поэтому, чтобы избежать гибели полезных микроорганизмов, необходимо поддерживать температуру компоста на относительно низком уровне

Еще одним значимым фактором, влияющим на компостирование, является влажность. Влага является необходимым агентом для растворения различных веществ, а также для протекания биохимических реакций. Оптимальный уровень влажности для протекания процесса компостирования составляет 50-60% (Bernal et al., 2009). При

влажности ниже 30% активность микроорганизмов снижается, а при влажности выше 70% начинают преобладать анаэробные условия, и компостирование замедляется. Этим обуславливается необходимость отслеживать и поддерживать оптимальное содержание влаги на протяжении всего процесса компостирования.

Для баланса питания и роста микроорганизмов является важным соотношение углерода к азоту, поскольку углерод является главным источником энергии для микроорганизмов, а азот влияет на процессы синтеза. Оптимальным соотношением C/N считается 25-35:1 (Huang et al., 2004). Для достижения этого показателя смешивают различные органические материалы. Более высокие значения замедляют рост микроорганизмов, так как наблюдается недостаток азота. В таких условиях начинает происходить окисление избытка углерода до тех пор, пока не будет достигнуто оптимальное соотношение, что приводит к потере азота, и для инкубирования требуется больше времени (Igoni et al., 2008). А при значениях, ниже оптимальных, будут происходить потери азота в виде NH_3 (Jiang et al., 2011).

1.2.4. Биохимия процесса компостирования

Биологическое разложение органических материалов представляет собой сложный процесс, в котором ключевую роль играют микроорганизмы. Он сильно зависит от метаболических механизмов самих микробов, и включает ряд различных ферментативных процессов.

Для каждого этапа компостирования характерны определенные микробные группы, выделяющие различные типы ферментов, участвующих в разложении органических материалов. Протеаза катализирует расщепление белков на отдельные аминокислоты, уреазы – гидролиз мочевины до углекислого газа и аммиака. Фермент амилазы катализирует гидролиз крахмала с образованием сахаров. Существует также ряд ферментов, участвующих в разложении целлюлозы, гемицеллюлозы и пектина с образованием глюкозы, ксилозы, галактуроновой кислоты и рамнозы (Ho et al., 2022).

1.2.5. Разложение соединений углерода и азота

В процессе компостирования в результате нескольких биохимических реакций происходит трансформация соединений азота. Так, образуется NH_3 – основное азотистое соединение, выделяющееся в газообразном виде (Toledo et al., 2018). При температурах 45–55°C его эмиссия возрастает (Sikora, 1999). В результате нитрификации ион NH_4^+ превращается в NO_3^- и побочные продукты, такие как N_2O , путем окисления (Luo et al., 2021). Кроме того, во анаэробных условиях протекает процесс денитрификации, во

время которой NO_3^- трансформируется в N_2O и N_2 (Caceres et al., 2017). Следовательно, в зависимости от условий компостирования содержание азота может варьировать, однако, конечное соотношение C/N находится в пределах от 13 до 15,5 (Luo et al., 2021).

Углекислый газ является основным продуктом разложения органического субстрата в аэробных условиях. Кроме того, может образовываться метан и его производные под действием метанообразующих бактерий в анаэробных условиях (Нао et al., 2004). В процессе компостирования формируются и выделяются различные классы органических веществ: кислородсодержащие соединения (спирты, кетоны, альдегиды), соединения серы (тиолы, сульфиды), соединения азота (амины, нитрилы), алкановые углеводороды (пентан, гексан) и ароматические соединения (Krzymien et al., 1999).

1.2.6. Микро- и макроорганизмы, участвующие в процессе компостирования

В процессе компостирования принимают участие различные микроорганизмы – грибы, актиномицеты и бактерии, а иногда водоросли и дрожжи. В ходе своей жизнедеятельности они потребляют органические остатки, в которых содержатся необходимые для них элементы питания (азот, калий, фосфор, углерод и различные микроэлементы). При этом, используя различные ферменты, они разлагают сложные соединения до простых и выделяют в окружающее пространство воду, углекислый газ, аммиак и энергию тепла. Кроме того, в данном процессе могут участвовать простейшие, высшие грибы и представители макрофауны (термиты, черви, муравьи, жуки, многоножки, клещи) (Звягинцев, 2005).

80-90% всех микроорганизмов, участвующих в процессе компостирования, составляют бактерии. Выделяют четыре наиболее распространенные группы бактерий, идентифицированные в компостах: *Actinobacteria*, *Bacteroidetes*, *Firmicutes*, *Proteobacteria* (Antunes et.al., 2016).

В течение первой недели после начала процесса обнаруживаются такие бактерии как *Streptococcus sp.*, *Bacillus sp.*, *Vibrio sp.*, семейство *Lactobacillales*, а также *Actinomycetes* (Riffaldi et al., 1986). В термофильной фазе из общего числа бактерий выделяется семейство *Bacillus*, в составе которого обнаруживаются следующие виды: *B. circulans*, *B. licheniformis*, *B. subtilis*, а также род *Thermus* (Tuomela et.al., 2000). В стабилизированных фрагментах обнаружены представители родов *Bacillus* и *Thermobifida*, а также микроскопические грибы родов *Thermomyces* и *Aspergillus* (Zhang et.al., 2016). На стадии созревания компоста активность проявляют актиномицеты и

бактерии семейств *Pseudomonadales* и *Enterobacteriales*, они приводят к более полному разложению органического материала (Antunes et.al., 2016).

При достижении температуры выше 55°C большинство микромицет теряют свою активность. Однако существуют термофильные микромицеты *Ascomycota*, принимающие участие в разложении лигнина во время второй фазы компостирования (Tuomela et.al., 2000). Кроме того, обнаружен вид *Thermomyces lanuginosus*, который способен существовать при высокой температуре, выделяя ферменты гемицеллюлазы, целлюлазы, лигниназы, тем самым играя главную роль при разложении гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина (Zhang et.al., 2015).

Актиномицеты являются высшей формой бактерий, сходной с грибами. Они способны разрушать некоторые наиболее устойчивые к разложению соединения, например, крахмал и целлюлозу. Из грибов в компостах выделяются зиго- и аскомицеты, а также дрожжи.

1.2.7. Конечный продукт и его качество

Конечным продуктом компостирования является гумусоподобный, стабильный субстрат, не содержащий патогенов и семян растений, который можно применять в качестве средства для мелиорации почвы или как органическое удобрение (Zhang et al., 2014). Главной концепцией компостирования является достижение максимальной степени гумификации органического материала, минимизация потерь органических веществ, сохранение полезных для растений элементов питания, уничтожение семян сорных растений и гибель патогенных микроорганизмов.

К нашему времени разработано большое количество методик и систем компостирования. Несмотря на различные производственные процессы, химические, физические и биологические аспекты процесса компостирования сохраняются неизменными (Smith, Collins, 2010). В первую очередь это касается пригодности исходных материалов и различных добавок, их состава, способности субстрата к биодеструкции, контроля оптимальной влажности, воздушного пространства, энергетического баланса, а главное, процессов разложения и стабилизации (Bidlingmaier et al., 2000). Главнейшими показателями, указывающими на качество полученного компоста, содержание органического вещества и минеральных элементов, доступных растениям, соотношение C/N, а также степень гумификации (Бакина и др., 2004).

К настоящему времени получены обширные разработки технологий компостирования различных отходов с добавлением минеральных и органических

компонентов, которые вносятся с целью ускорить процесс и улучшить качество конечного продукта (Awasthi, et al., 2018; Meng. et al., 2018; Antonangelo et al., 2021). Активно ведётся поиск эффективных и рациональных рецептов производства компостов (Wang et al., 2018; Toledo, 2018). Так, существует ряд работ, показывающих возможность внесения БУ в компостную смесь (Zhang et al., 2014; Jindo et al., 2016; Godlewska et al., 2016). Такая возможность обусловлена полученными многими исследователями данных о его положительном влиянии на физико-химические свойства почвы, а также повышения урожайности сельскохозяйственных культур (Al-Wabel et al., 2017; Videgain-Marco et al., 2020). Более подробно характеристики БУ и его влияние на различные аспекты будут рассмотрены далее.

1.2. Гуминовые вещества

1.2.1. Общее понятие

Внесение различных органических материалов, в том числе, органических удобрений, в почву приводит к увеличению содержания органического вещества, а также к изменениям в групповом составе гумуса, способствуя образованию гумусовых веществ (ГВ) (Александрова, 1980). Они представляют собой особую высокомолекулярную систему, характеризующуюся полидисперсностью, гетерогенностью и содержащую азотистые ароматические соединения кислотной природы. ГВ представлены гуминовыми кислотами (ГК), фульвокислотами (ФК) и гумином. Такое деление было создано с основанием на способе их выделения из почвы. Исследованиями выдающихся российских почвоведов: М.М. Кононовой, Л.Н. Александровой, И.В. Тюрина, В.В. Пономарёвой, Д.С. Орловым были определены специфические свойства, состав и структура ГВ.

1.2.2. Состав и структура

Элементный состав является важнейшей характеристикой ГК как особого класса органических соединений, так как эти сведения позволяют судить о степени их «зрелости», конденсированности и определять направление процесса гумификации (Орлов, 1985). Для ГК в среднем характерно следующее содержание основных элементов (мас.%): 46-62% С, 3-6% N, 3-5% Н и 32-38% О, в индивидуальных препаратах возможны некоторые отклонения. Также в ГК содержится фосфор (сотые и десятые доли процента), сера (десятые доли процента – 1,2%) и катионы некоторых металлов. Сера присутствует в составе аминокислот, а также в виде адсорбционных комплексов. Фосфор находится в нуклеопротеидах, фосфолипидах, хемосорбированных фосфатов. Катионы металлов присутствуют в составе ГК не постоянно, их наличие свидетельствует об образовании

гуматов – солей гумусовых кислот. Считается, что ГК по элементному составу занимают промежуточное положение между лигнином и углеводами.

Еще одна важная характеристика гумусовых веществ представлена степенью их окисленности. При этом используется относительная величина, показывающая окисленность в расчете на один атом углерода. В основном в ГВ степень окисления близка к нулевой, однако в среднем наблюдается преобладание слабо восстановленных соединений. Как правило, процесс гумификации сопровождается увеличением степени окисления образующихся продуктов.

Определение структурных фрагментов, лежащих в основе строения ГВ, совершалось методом химической деструкции, позволяющим выделить структурные единицы. Выделяют два приёма деструкции: гидролиз (для изучения периферической части) и окисление (для изучения ароматической ядерной части). Стоит отметить, что все используемые методы условны, так как при деструкции образуются лишь фрагменты молекул, в некоторой степени видоизмененные по сравнению с теми, что были в исходной молекуле ГК. Так, в результате гидролиза ГК были обнаружены аминокислоты, моносахариды с преобладанием гексоз и пентоз, показано наличие пептидных и гликозидных связей. Д.С. Орлов (1985) приходит к выводу о том, что ГК с большей долей вероятности представлены полисахаридами бактериального и растительного происхождения, отметив, что бактериальная слизь способна склеивать почвенные частицы, формируя тем самым структуру почвы. В результате окисления показано присутствие бензолполикарбонновых кислот, что подтверждает наличие в ГК структур бензоидного типа. Происхождение этих типов молекул связывают с разложением лигнина и флавоноидов в органических остатках. Помимо моносахаридов, аминокислот и циклических структур в продуктах расщепления ГК в малых количествах были обнаружены алканы, жирные кислоты и некоторые другие соединения.

Молекула ГК по В. Мистерски и В. Логинову (1959) представляет собой «ядро», которое представлено ароматическими кольцами, включая хиноны, и гетероциклы. По краям «ядра» располагаются алифатические цепи углеводного и полипептидного характера. Также за счет сорбции и комплексообразования в составе ГК содержатся минеральные компоненты (железо, алюминий, кальций, фосфаты).

Каждая фракция ГК характеризуется особыми свойствами и играет особую роль в почвообразовании и почвенном плодородии, однако остановимся на рассмотрении наиболее стабильной и значимой фракции ГК2. В исследовании Н.Е. Орловой и Л.Г. Бакиной (2003) показаны особенности строения ГК фракции 2. Такие свойства как большая степень ароматичности и высокая оптическая плотность и содержание

карбокисльных групп определяют химическую активность ГК. Именно ГК с такими свойствами считаются более «зрелыми». Они обладают способностью взаимодействовать с щелочными и щелочноземельными ионами (главное с кальцием). Поэтому для данной фракции характерна максимальная степень химической зрелости, и именно она отражает глубину гумификации почвенного органического вещества.

1.2.3. Роль в сельском хозяйстве

За несколько десятков лет накоплен опыт применения удобрений, содержащих ГВ, в сельском хозяйстве. Показано, что ГВ играют ключевую роль в улучшении качества почвы, роста и развития растений, улучшения качества сельскохозяйственных культур (Безуглова, Самоничева, 2007). Компостирование способствует превращению органического материала в стабильные соединения, являющиеся предшественниками гуминовых веществ (Füleky et al., 2010).

Выявлен эффект стимулирования роста растений в результате внесения гуминовых препаратов (Iakimenko, 2005; Hassanpanah et al., 2008), а также повышение устойчивости сельскохозяйственных культур по отношению к болезням (Кудрявцев, 2004). Помимо использования в роли удобрений существует возможность применения ГВ в качестве детоксикантов загрязненных тяжелыми металлами почв, благодаря их адсорбционным свойствам (Крамарев и др., 2004), структурообразователей (Coelho et al., 2008), также показана возможность применения при мелиорации засоленных почв (Александров и др., 1993). Кроме того, ГВ используют при рекультивации почв, загрязненных нефтью (Дагуров и др., 2005).

Считается, что основными факторами, оказывающими влияние на трансформацию органического вещества в почве и структуру ГК, являются биоклиматические условия, возраст ОВ и частота внесения удобрений (Amoah-Antwi et al., 2022).

Многие авторы отмечают, что важнейшими факторами, обеспечивающими успешное и эффективное использование органических отходов в сельском хозяйстве, являются химическая стабильность и биологическая зрелость гумусовых веществ (Li et al., 2020; Polyakov et al., 2021). Стабилизация и созревание сырых органических отходов подразумевает под собой достижение экстенсивной гумификации, то есть широкого превращения легкоразлагаемого органического вещества в стабилизированные органические соединения, напоминающие ГВ природных почв (Senesi et al., 2007).

Таким образом, ГВ являются наиболее важными компонентами почвенного органического вещества, отвечающими за множество функций и процессов. Поэтому

количество и качество фракций ГВ в органическом удобрении имеют первостепенное значение при оценке его агрономической эффективности.

1.3. Биоуголь (БУ)

1.3.1. Свойства и применение

Как отмечалось ранее, биоуголь (БУ) представляет собой потенциально полезный компонент компоста (Godlewska et al., 2016). Биоуголь, являясь новым перспективным видом органических мелиорантов, привлекает внимание всё больших исследователей по всему миру (Jindo et al., 2019; Yang et al., 2020; Ibrahim & Alghamdi, 2022; Li et al., 2022). Его получают из различных видов органического сырья: отходов (Jeffery et al., 2011; Karimi et al., 2019), древесины разнообразных пород (Allaire et al., 2015; Jalal et al., 2020), соломы (Kraska et al., 2016) путём пиролиза по различным технологиям при температурах порядка 350-800°C. Конечный продукт, как правило, обладает большой удельной площадью поверхности, высокой пористостью и емкостью ионного обмена (Shinogi et al., 2003). Данному органическому материалу находят разные применения: разрабатываются всё новые направления использования БУ в области очистки сточных вод (Bogaah et al., 2022; Zeghioud et al., 2022), показана его эффективность в иммобилизации тяжёлых металлов и ремедиации почв (Gao et al., 2022; George, 2022; Rahi et al., 2022).

1.3.2. Влияние на почвенные параметры

Существует ряд данных, показывающих положительное воздействие БУ на физико-химические свойства почвы и на её водный и воздушный режимы. Уменьшение объемной плотности и возрастание относительной доли макроагрегатов и среднего диаметра агрегатов отмечены в работе Н. Ма с соавторами (2016). Применение БУ может вызывать рост почвенной адсорбционной и водоудерживающей способности, а также доли пор (Рижия и др., 2015). В работе И.М. Мухиной с соавторами (2019) БУ увеличил доступную растениям влагу на 7%. Многие авторы считают, что БУ способен удерживать углерод и азот (Ma et al., 2016), увеличивая доступность питательных элементов, необходимых растениям (Соколик и др., 2015; Karimi et al., 2019; Kätterera et al., 2019). Кроме того, во многих работах показано возрастание запасов углерода после внесения в почву БУ (Horák et al., 2016; Kraska et al., 2016; Blanco-Canqui et al., 2019).

1.3.3. Влияние на сельскохозяйственные культуры

Более того, БУ способен оказывать положительное влияние на урожайность и продуктивность различных сельскохозяйственных культур. Так, наблюдалось увеличение сухой массы корней на 52% по сравнению с контрольным вариантом

(Videgain-Marco et al., 2020), рост урожайности культуры просо на 10% (Allaire et al., 2015).

Некоторые авторы рекомендуют вносить БУ совместно с минеральными удобрениями, так как именно в таких вариантах получается наиболее мощный эффект от его применения. Например, при внесении БУ с мочевиной был отмечен рост урожайности и биомассы риса и пшеницы (Zhang et al., 2019), а с кремнием – урожайности семян подсолнечника (Seleiman et al., 2019). Имеются данные о влиянии БУ в сочетании с бобовыми культурами на рост биомассы, запасов азота, а также увеличения эффективности использования азота растениями (Jalal et al., 2020).

1.3.4. БУ в компостах

В ряде исследований отмечается возможность использования БУ как компонента компоста (Fischer et al., 2018; Jílková & Angst, 2022; Nguyen et al., 2022; Rahi et al., 2022). В работе Шульца с соавт. (2013) компостируемый вместе с органическим материалом БУ повысил рост овса и увеличил массу семян.

Ранее было показано улучшение качества компостных продуктов (Jindo et al., 2012; Zhang et al., 2014). При совместном применении БУ в процессе компостирования потенциально может быть создан полезный субстрат для улучшения качества почвы и роста растений по сравнению с обычным компостированием (Schulz et al., 2013; Kammann et al., 2016). БУ оказал положительное влияние на процесс компостирования, ускорив его, а также улучшил характеристики стабильности конечных продуктов и в работе Фишера с соавторами (2018).

Недавние исследования показали, что БУ в матрице компоста взаимодействует с органическими материалами (Sánchez-García et al., 2015; Darby et al., 2016; Wu et al., 2017).

Внесение БУ ускоряет и усиливает гумификацию за счет сорбции на его поверхности, увеличивая формирование ароматических полимеров (Awasthi et al., 2018; Jindo et al., 2019). В работе Лю с соавторами (2021) было показано, что добавление БУ, полученного из соломы риса, к свиному навозу привело к повышению ароматизации и карбоксилирования гуминовых кислот. Внесение БУ в компост сыграло важную роль при увеличении общей пористости и снижении объемной плотности, связанном, по мнению авторов, с разложением органического вещества. Степень гумификации при добавлении БУ увеличивалась до 31% (Nguyen et al., 2022).

Фишер с соавторами (2018) указывает улучшение стабильности и зрелости конечных продуктов компоста, основываясь на высокой биологической степени стабилизации в процессе компостирования, и приходит к выводу о том, что БУ является

идеальным наполнителем для компостирования с благотворным влиянием на стабильность углерода в полученных компостах. Стабилизация в процессе компостирования является биологическим процессом, способствующим превращению легкоразлагаемого органического вещества в более стабильные и гумифицированные продукты (Dimambro et al., 2015).

1.3.5. Взаимодействие с почвенной биотой

Имеются противоречивые данные о влиянии БУ на процессы минерализации. Так, показано усиление минерализации органического вещества под действием БУ (Zimmerman et al., 2011; Kätterer et al., 2019). Некоторые авторы объясняют это явление стимулированием деятельности микроорганизмов (Wardle et al., 2008; Zimmerman et al., 2011). В других исследованиях, БУ, напротив, снижает процессы минерализации (Kuzyakov et al., 2009; Jones et al., 2011; Liang et al., 2010; Zimmerman et al., 2011), что связывают с сорбцией ферментов и лабильной части органического вещества на поверхности БУ, и как следствие, снижение активности почвенной биоты.

Стоит отметить, что результаты по влиянию БУ на почву и биоту в ней неоднозначны, а механизмы на сегодняшний день полностью не раскрыты (Cheng and Lehmann, 2009; Nguyen et al., 2010). Существующие исследования указывают на различное его действие на биомассу почвенных микроорганизмов (Grossman et al., 2010; Khodadad et al., 2011; O'Neill et al., 2009). В одних работах показано увеличение биомассы после внесения БУ (Luo et al., 2013; Zimmerman et al., 2011), в других – влияния не наблюдается (Castaldi et al., 2011; Zavalloni et al., 2011). Вместе с этим, имеются сведения и об уменьшении численности почвенной биоты за счет эффекта токсичности (Dempster et al., 2011).

Ло с соавторами (2013) выделяют три механизма роста микробной биомассы после внесения БУ: а) прямую стимуляцию, связанную с увеличениями доступности углерода, азота и других питательных микроэлементов, которые высвобождаются из БУ; б) благоприятную среду, сформированную БУ; в) снижение токсичности Al и Mn и повышение растворимости питательных веществ за счёт повышения pH. Более того, имеются данные о том, что внесение БУ приводит к улучшению богатства и разнообразия микробного сообщества, тем самым увеличивая микробиологическую активность и способствуя росту содержания питательных веществ и гумификации во время компостирования (Nguyen et al., 2022).

Существуют работы, показывающие влияние БУ на водорастворимую, лабильную фракцию органического вещества компостов, путём её сорбции на поверхности БУ и увеличении её в конечном продукте – компосте (Wang et al., 2014).

Вместе с тем, вопрос о влиянии БУ на процесс гумификации органических остатков в ходе компостирования изучен недостаточно (Zhang et al., 2014; Jindo et al., 2016; Guo, et al., 2019). Работы, направленные на совместное изучение изменений в компостах под действием БУ гумусового состояния и микробоценоза практически отсутствуют (Zhang et al., 2014).

Всё вышеперечисленное делает БУ интересным и эффективным инструментом в воспроизводстве и сохранении органического вещества в агроэкосистемах, и требует дальнейшего изучения (Fischer et al., 2018; George, 2022).

1.4. Безопасность органических удобрений

Приоритетной задачей агропромышленного комплекса на сегодняшний день является повышение эффективности производства и обеспечение безопасности сельскохозяйственной продукции. Для повышения урожайности культур необходимо уделить внимание оптимизации эффективности органических удобрений. Для достижения этих целей разработаны специальные стандарты, санитарные правила и нормы (ГОСТ 17.4.3.05.86; СанПиН 2.1.7.573).

Установлено, что большей частью органических отходов птицеводства и животноводства являются помет и навоз. Предприятия, связанные с разведением крупного рогатого скота и птиц, должны иметь специальные оборудования по удалению и подготовке навоза к использованию (Мишуров, 2016). Эта необходимость обусловлена тем, что в составе свежего навоза и помёта находятся различные простейшие, микроорганизмы, гельминты, семена сорняков, которые негативно сказываются на почвенные параметры и продукцию сельскохозяйственных угодий. Разработаны требования к качеству органических удобрений по степени биологического загрязнения, контролю, транспортировке, условиям хранения, обработки, обеззараживания, утилизации утверждены и закреплены на разных уровнях в стандартах. Так, например, в материале должны отсутствовать личинки и яйца гельминтов, патогенные бактерии, куколки и личинки мух, цисты простейших. Установлен предел для индекса санитарно-показательных микроорганизмов (бактерии группы кишечной палочки и энтеробактерии) от 1 до 9 клеток на грамм.

Таким образом, в целях обеспечения продовольственной безопасности и улучшения экологического состояния агроэкосистем применяемые удобрения должны соответствовать существующим на данный момент разработанным стандартам и нормам.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Исследование проводилось методом экспериментального моделирования в лабораторных условиях.

В ходе работы было поставлено три серии опытов. Объектом работы являлись компосты, полученные на основе растительных остатков. Растительный материал был представлен сухой соломой овса (*Avena sativa L.*), зеленой массой ржи (*Secale cereale L.*) и зеленой массой клевера (*Trifolium pratense L.*) – опыт 1, опыт 2 и опыт 3 соответственно. Характеристика растительного материала приведена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика растительного материала

Растение	C	N	Зола	C:N
	% на сухую массу			
Рожь	43,2 ± 1,6	1,12 ± 0,05	5,88 ± 0,03	38,6
Клевер	41,6 ± 0,8	1,88 ± 0,02	5,34 ± 0,01	22,1
Овес	42,0 ± 1,0	0,61 ± 0,08	5,72 ± 0,04	68,4

± стандартное отклонение, при $P < 0,05$

Минеральным субстратом для компостирования являлся прокаленный при температуре 700°C кварцевый песок. Растительный материал тщательно измельчался и перемешивался с кварцевым песком в отношении 1:5. Готовый для компостирования субстрат помещался в небольшие пластиковые сосуды и инкубировался в течение 90 суток. В качестве агентов, интенсифицирующих процессы гумификации и стабилизации новообразованных гуминовых веществ, в измельченном виде использовались БУ в концентрации 1% и CaCO₃ в концентрации 5%.

БУ был получен в процессе пиролиза из древесины березы и осины при температуре 550°C. Основные параметры БУ: Сорг = 85,6%; Нобщ = 0,43%; рН_{H2O} = 8,1; зольность=1,8%; размер частиц 0,5-2 см. Подробная его характеристика представлена ранее (Orlova et al., 2019).

Компостирование проводилось при оптимальной влажности (60% от полной влагоемкости) и комнатной температуре 24-25°C. Длительность инкубации составила 90 суток, наблюдения проводились в динамике (30 и 90 сут).

Все три опыта по компостированию проводились по общей схеме, представленной тремя вариантами:

1. Контроль (песок + растительный материал без добавления реагентов).
2. Контроль + CaCO₃ (5%).
3. Контроль + БУ (1%).

Повторность вариантов 4-кратная

2.2. Методы исследования

2.2.1. Химический и элементный состав исследуемого материала

В растительном материале и БУ углерод определялся методом сухого сжигания; общий азот – микрохромовым методом по Тюрину (Орлова и др., 2008). По показателю C:N была охарактеризована обогащённость материала азотом. Элементный состав препаратов ГК был охарактеризован с использованием анализатора EA3028-НТ.

2.2.2. Содержание углерода в компостах

Определение углерода органического вещества осуществлялось по методу Тюрина в модификации Никитина (Минеев, 2001). Метод основан на окислении органических соединений раствором бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) в серной кислоте (хромовой смесью), в котором углерод определяется косвенно по избытку окислителя путём титрования.

Ход работы:

Исследуемый образец предварительно измельчается и растирается в агатовой ступке до состояния пудры, затем помещается в колбу. В термостойкую колбу с пробой добавляется 10 мл 0,4 н. хромовой смеси, затем накрывается обратным холодильником – «слёзкой». После чего в течение 20 минут в сушильном шкафу проводится сжигание при температуре $150^{\circ}C$. По истечении времени колбы извлекались из шкафа и остужались. Затем «слёзки» промывались дистиллированной водой, в раствор добавлялось 3-4 капли индикатора – фенилантрапиновой кислоты и проводилось титрование 0,2 н. раствором соли Мора до изменения окраски анализируемого раствора в изумрудно-зеленый цвет.

2.2.3. Групповой и фракционный состав

Для исследования сформированных ГК в компосте и их трансформации использовался метод Тюрина модификации Пономаревой-Плотниковой в сочетании с ускоренным пирофосфатным методом определения состава гумуса Кононовой и Бельчиковой (Пономарева, Плотникова, 1980; Минеев и др., 2001). В работе использовались две отдельные вытяжки, которые извлекают основные группы и фракции гумусовых веществ – непосредственная щелочная (0,1 М NaOH), извлекающая фракции ГК1 и ФК1, и пирофосфатная (0,1 М $Na_4P_2O_7$), извлекающая фракции ГК1, ФК1 + ГК2, ФК2). Содержание лабильных ГК оценивалось по содержанию в щелочной вытяжке, гуматов кальция – по разнице между количеством в пирофосфатной и щелочной вытяжках (Овчинникова, 2013; Семенов, Когут, 2015).

Ход работы:

Исследуемые компосты в воздушно-сухом состоянии тщательно измельчались и растирались в фарфоровой ступке с последующим просеиванием через сито с диаметром ячеек равным 1 мм. Средняя проба бралась методом квартования. Для каждого варианта бралось две навески по 10 г и помещались в стеклянные колбы. Далее, первая навеска заливалась 200 мл 0,1 н. раствора NaOH, вторая – свежеприготовленным раствором $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. По истечении 24 часов в колбы приливалось 50 мл насыщенного раствора Na_2SO_4 , содержимое перемешивалось и фильтровалось. Аликвоты из фильтратов выпаривались на водяной бане для дальнейшего определения в них углерода.

Как известно, при воздействии щелочи в вытяжку переходят свободные и связанные с подвижными R_2O_3 гумусовые кислоты, что соответствует фракции ГК1 и ФК1. В свою очередь в пирофосфатной вытяжке выделяются фракция ГК1 и ФК1, а также устойчивые, связанные с кальцием гумусовые кислоты 2 фракции (ГК2 и ФК2). Так, вторая фракция гумусовых кислот находилась вычислительным способом по разнице между значениями двух описанных выше вытяжек.

Гуминовые кислоты отделяли от фульвокислот при помощи серной кислоты. Под её воздействием ГК выпадают в осадок, который можно отфильтровать. Так, в отобранные из вытяжки аликвоты, добавлялось двойное эквивалентное количество 1,0 н. раствора H_2SO_4 . После чего полученные растворы грелись на электрических плитках и фильтровались. Всё, что осталось на фильтрах, промывалось и растворялось горячей щелочью. Полученный раствор с гуминовыми кислотами доводился до конкретного объема, из него отбирались аликвоты для определения углерода.

2.2.4. Определение оптической плотности ГК

Для исследования природы и строения гуминовых кислот использовался упрощенный метод определения коэффициента оптической плотности E_c (мг/мл). Данный коэффициент является частным от деления полученной на фотоэлектроколориметре оптической плотности при синем светофильтре (440 нм) на концентрацию углерода в растворе, выраженную в мг на 1 мл (Пономарева, Плотникова, 1967; Орлова и др., 2008). Рабочая длина кюветы составляла 1 см, раствором сравнения являлась дистиллированная вода. Измерения проводились на участках шкалы фотоэлектроколориметра в диапазоне от 0,150 до 0,500, поскольку именно в нём показания считаются более точными.

Данный показатель (E_c) отражает соотношение углерода ароматической части гуминовых кислот к углероду боковых цепей (Кононова, 1963). Более высокие значения коэффициента соответствуют более «зрелым» гуминовым кислотам, поскольку для них

характерна более высокая степень конденсированности ароматических циклов, тогда как для химически «молодых» ГК, напротив, характерно преобладание боковых радикалов.

2.2.5. Определение численности бактерий и грибов в компостах

Численность бактерий, а также численность и разнообразие грибов-микромикробов определялись с использованием метода разведений посевом на среду Звягинцева и среду Чапека соответственно (Лабутова, 2008). Определение численности КОЕ бактерий проводилось в трехкратной повторности, грибов – в пятикратной повторности. Чашки Петри с посевами инкубировались в термостате при температуре 25°C в течение 7-10 дней. Затем производился подсчет колоний, выросших на средах, вычислялось среднее значение и производился пересчет для определения содержания колониобразующих единиц (КОЕ) в 1 г компоста. Для определения грибов до рода проводилось выделение чистых культур. Идентификацию выделенных чистых культур грибов проводили на основании морфологических признаков с использованием определителя (Barnett H.L., Hunter V.B, 1987).

2.2.6. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

Исследование молекулярной структуры ГК проводилось с помощью метода ядерного магнитного резонанса. Твердотельные ¹³C-ЯМР спектры ГК измерялись с использованием спектрометра Bruker Avance 500 ЯМР в 3,2-мм Роторе ZrO₂ (Исследования выполнены на базе ресурсного центра СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследований»).

Статистическая обработка

Статистическая обработка данных проводилась с использованием пакета программ IBM SPSS Statistics, Version 25. Достоверность различий между средними оценивалась с помощью теста Стьюдента-Ньюмена-Келса (Student-Newman-Keuls test) при $P < 0,05$. Равенство дисперсий оценивалось с помощью критерия Ливиня (Levene test).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Минерализация органического вещества

В течение всего периода компостирования во всех исследуемых вариантах наблюдался процесс минерализации органического материала (табл. 2). Стоит отметить, что процесс сохранялся и спустя 90 суток от начала компостирования.

Внесение карбоната кальция и биоугля в компосты усилило данный процесс по сравнению с контрольными вариантами. Кроме того, данное усиление проявилось не только в начале компостирования, на богатом легкодоступными соединениями субстрате, но и сохранилось спустя 90 суток. Вероятно, CaCO₃ и БУ способствуют разложению не только наиболее легких для деструкции веществ, но и труднообилизуемых соединений.

Таблица 2. Влияние карбоната кальция и биоугля на содержание углерода в разлагающихся растительных остатках

Варианты опыта		Сисх.,% от сухой массы	30 суток компостирования		90 суток компостирования	
			С,% от сухой массы	С, % от Сисх.	С,% от сухой массы	С, % от Сисх.
Рожь	К	7,50 ± 0,12	4,07 ± 0,16	54,3	3,39 ± 0,10	45,2
	CaCO ₃		3,74 ± 0,09	49,9	3,06 ± 0,06	40,8
	БУ		3,62 ± 0,05	48,3	2,78 ± 0,14	37,1
Клевер	К	6,94 ± 0,08	3,34 ± 0,04	53,9	2,88 ± 0,06	41,5
	CaCO ₃		2,82 ± 0,08	46,4	2,72 ± 0,04	39,2
	БУ		2,88 ± 0,09	47,3	2,36 ± 0,06	34,0
Овес	К	7,30 ± 0,10	4,62 ± 0,06	63,3	3,65 ± 0,12	50,0
	CaCO ₃		4,02 ± 0,10	56,4	3,30 ± 0,09	45,2
	БУ		4,00 ± 0,08	54,8	3,08 ± 0,07	42,2

± стандартное отклонение при P<0,05

Наибольшую минерализацию в процессе компостирования вызывала добавка БУ. Данное явление наблюдалось при компостировании всех растительных остатков, независимо от их вида. Наибольший эффект получен в компостах с клевером и рожью, в них минерализация растительных остатков под действием БУ превысила контрольные варианты на 18%, в то время как добавка карбоната кальция в компосте с рожью повысила минерализацию на 10%, а с клевером – на 6%. В овсяном компосте при внесении БУ отмечена минерализация растительного материала порядка 16%, а с добавкой кальция – 10%.

Одним из возможных механизмов, объясняющих усиление минерализации при совместном компостировании растительных остатков с БУ, является стимуляция почвенных микроорганизмов. Считается, что это связано с ростом содержания

доступных для микробов питательных элементов, содержащихся в БУ, а также с тем, что сама микроструктура БУ является благоприятной для жизнедеятельности и закрепления микроорганизмов средой (Steiner et al., 2008; Luo et al., 2013).

3.2. Процесс гумификации

Наряду с процессом минерализации в компостируемых смесях параллельно шёл процесс гумификации.

Предварительно было проанализировано наличие ГК в исходных растительных материалах (до начала компостирования). Установлено, что в щелочных вытяжках из растительных материалов ГВ обнаружено не было (табл. 3). Об этом свидетельствует незначительное количество растворимых в щелочи органических соединений и фракции, осаждаемой кислотой, а также очень низкий индекс их оптической плотности, нехарактерный для ГВ (Орлова и др., 2008).

Таблица 3. Количество и оптические свойства компонентов растительных остатков, растворимых в 0,1 н. NaOH-вытяжке

Варианты опыта		Сумма растворимых веществ		Осаждаемые 0,5 М H ₂ SO ₄	
		% к Собщ	Ес ^{мг/мл}	% к Собщ	Ес ^{мг/мл}
Рожь	К	1,5±0,1	0,8±0,1	1,2±0,2	0,8±0,1
	CaCO ₃	1,8±0,2	0,7±0,1	1,1±0,2	0,7±0,1
	БУ	1,4±0,1	0,7±0,1	1,2±0,3	0,8±0,1
Клевер	К	2,1±0,1	0,8±0,1	2,1±0,1	0,8±0,1
	CaCO ₃	1,6±0,1	0,5±0,0	1,3±0,2	0,5±0,1
	БУ	2,0±0,2	0,5±0,1	2,0±0,1	0,6±0,1
Овес	К	2,0±0,1	0,4±0,1	1,4±0,1	0,5±0,1
	CaCO ₃	1,6±0,1	0,4±0,1	1,3±0,1	0,4±0,1
	БУ	1,7±0,1	0,5±0,0	1,5±0,1	0,6±0,1

± стандартное отклонение при P<0,05

В процесс гумификации было вовлечено большое количество растительного материала (рис. 1).

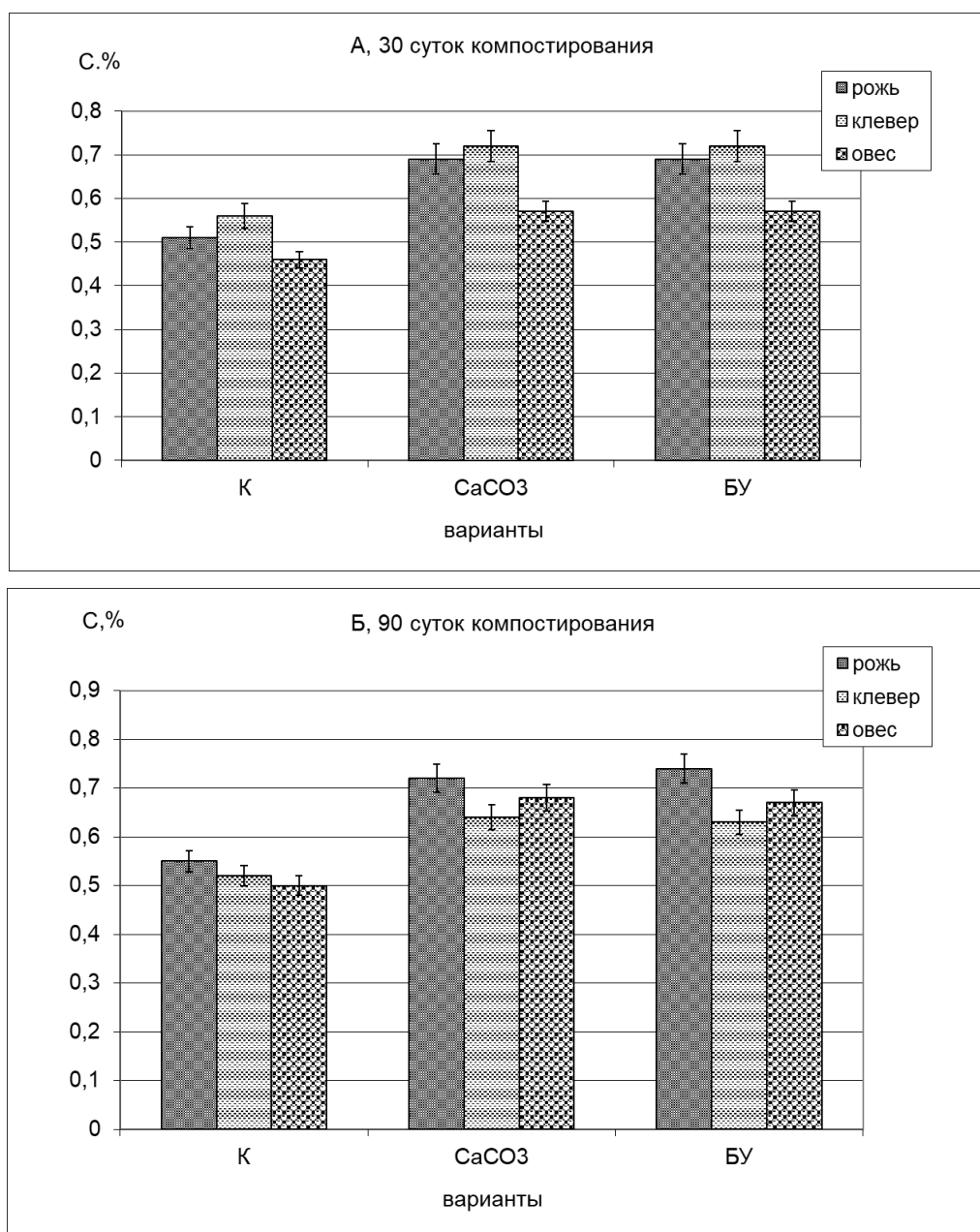


Рис. 1. Количество новообразованных гуминовых кислот, сформированных при разложении растительных остатков, экстрагированных раствором 0,1 М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, С, %. А – спустя 30 суток компостирования, Б – спустя 90 суток компостирования.

Новообразованные ГК перешли в пирофосфатно-натриевую вытяжку, которая извлекает 1 и 2 фракции. В целом процесс гумификации растительных остатков соответствовал установленным ранее закономерностям (Александрова, 1980; Кононова, 1963; Орлов, 1992; Семенов, Когут, 2015 и др.). На протяжении всего опыта количество вовлеченного вещества в вариантах с карбонатом кальция и БУ превышало контроль.

Внесенные добавки значительно изменили характер и объемы новообразования ГК, а также их дальнейшую трансформацию (рис. 1). В присутствии карбоната кальция и БУ формирование ГК протекало значительно активнее, чем в контрольных вариантах. На фоне добавок в гумификацию вовлекалось большее количество органического

материала (на 20 – 30%). При этом по общему количеству сформированных ГК (экстрагируемых раствором пирофосфата натрия из разлагающихся растительных остатков) компосты с добавками практически не различались между собой.

Таким образом, CaCO_3 и БУ оказали одинаковое влияние количество новообразованных ГК во всех вариантах опыта на протяжении всего эксперимента, увеличив содержание углерода, вовлекаемого в процесс гумификации.

Сравнивая между собой компосты на основе разных растительных материалов, стоит отметить, что изначально количество вовлекаемого в образование ГК материала в компосте с клевером и с БУ, и с CaCO_3 превышало все остальные варианты, однако эффект не сохранялся в течение всего периода компостирования, и уже через 90 дней содержание ГК несколько уменьшилось. Это связано с очень высокой биологической активностью компоста и проявлением процесса минерализации уже сформированных ГК. В то время как в компостах с растительными остатками злаковых культур процесс новообразования ГК продолжался и в течение всего эксперимента, на что указывает достоверное повышение содержания углерода в данных вариантах.

3.3. Качественный состав сформированных ГК

Рассмотрим качественный состав новообразованных ГК, то есть относительное содержание соединений в процентах к общему углероду. Содержание лабильной фракции ГК1 за весь период компостирования увеличилось во всех вариантах в ржаном и овсяном компостах (рис. 2 А, В). В то время как в компосте с клевером в контрольном варианте и в варианте с БУ значительных изменений в составе ГК выявлено не было (рис. 2 Б), а при добавлении карбоната кальция наблюдалось даже её уменьшение. Также стоит отметить, что в компосте с клевером процесс формирования новообразованных ГК активно протекал лишь в первые 30 суток компостирования, а к концу эксперимента несколько замедлился. Это можно объяснить тем, что зеленая масса клевера, богатая азотом и легкообилизуемыми соединениями, является наиболее доступным к разложению микроорганизмами субстратом.

В компосте с рожью количество сформированных ГК1 под действием БУ за наблюдаемый период значительно превысило контрольный вариант на 18,9%, с клевером – на 2,8%, в компосте с овсом роста содержания лабильной фракции по сравнению с контролем не отмечалось. В то время как действие исследуемых реагентов между собой различалось. Под влиянием БУ независимо от качества растительных остатков было сформировано значительно больше лабильных ГК (на 28,6 – 78,4%), чем при воздействии CaCO_3 .

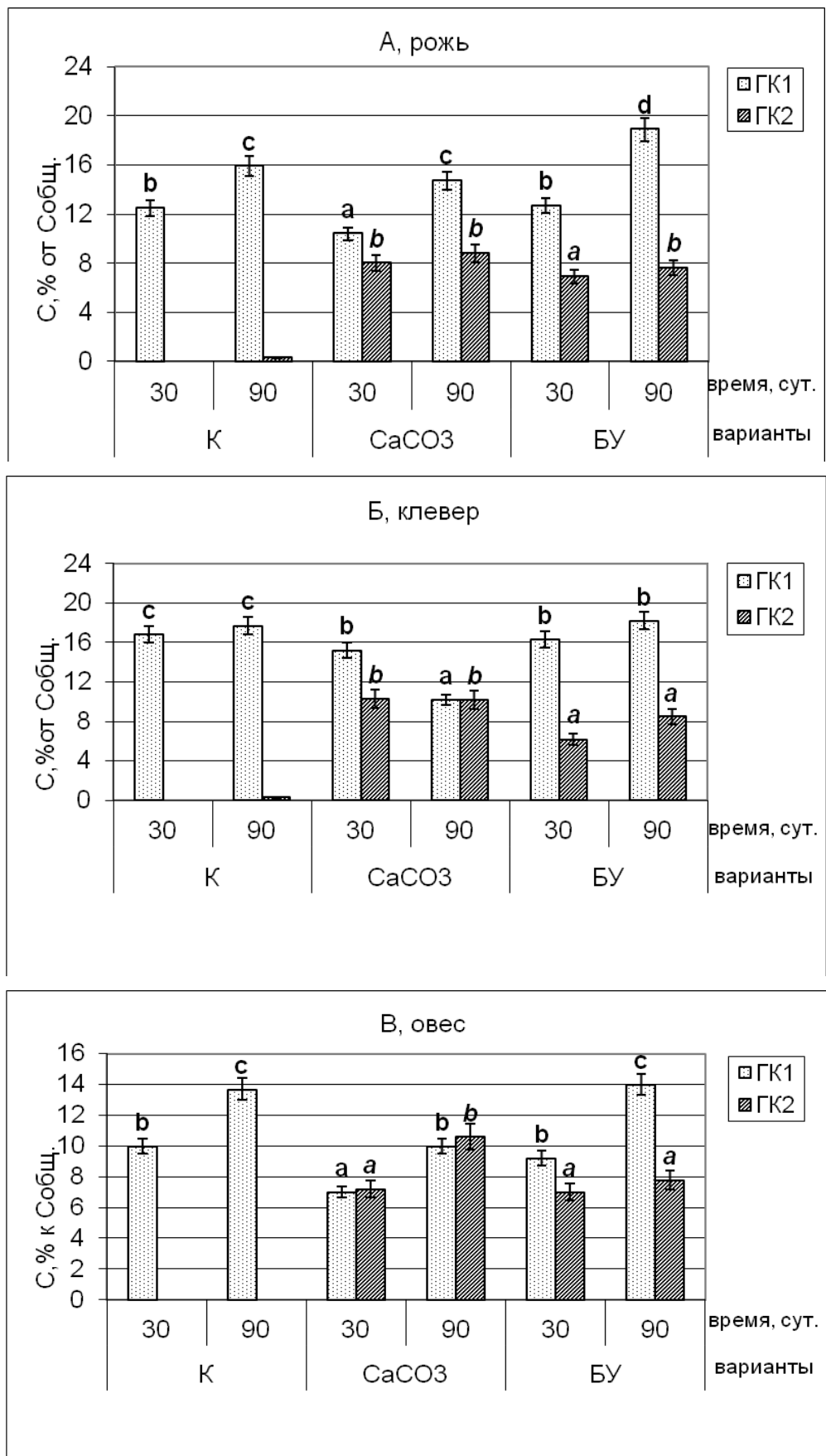
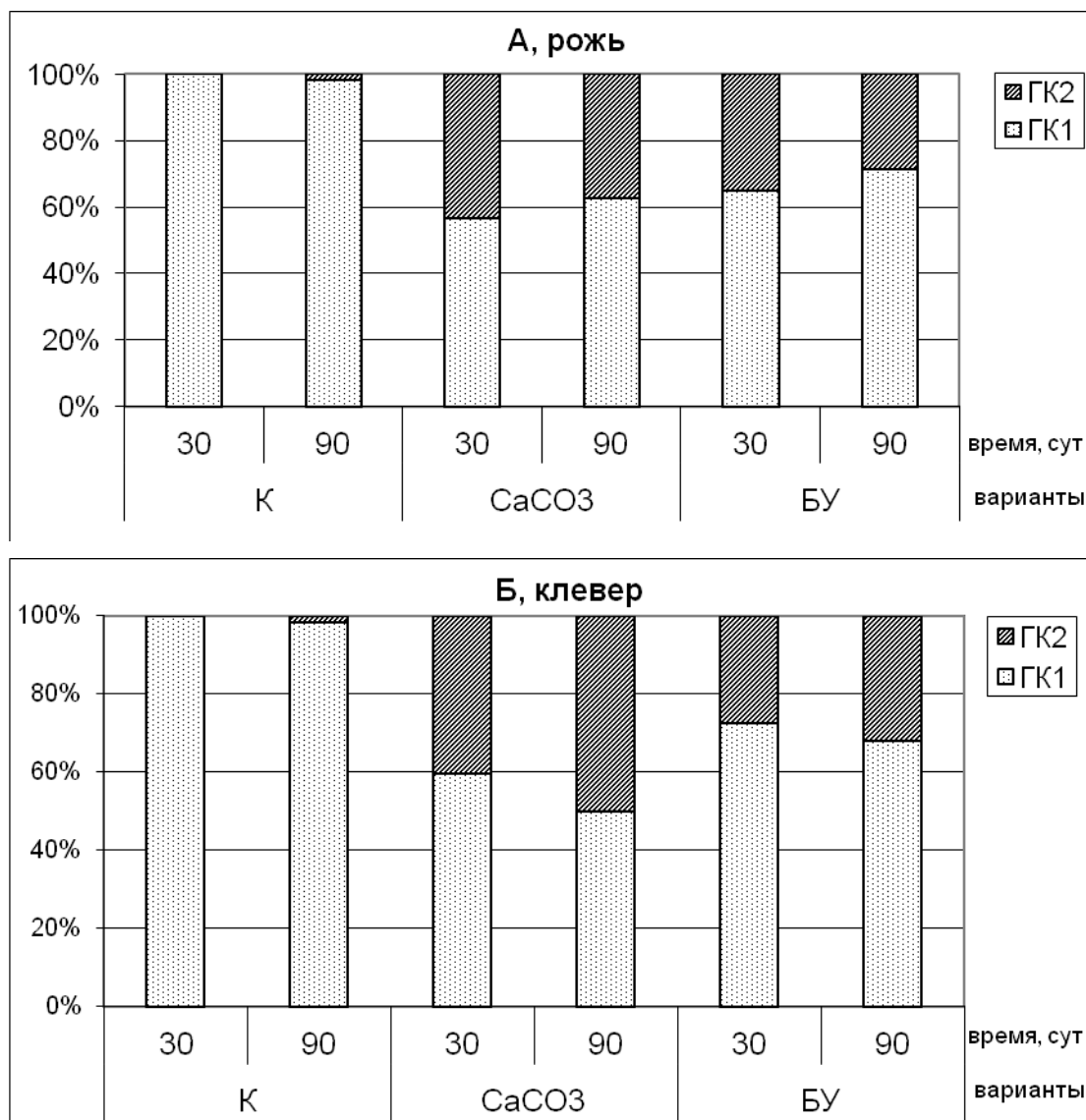


Рис. 2. Содержание ГК1 и ГК2 в компостах спустя 30 и 90 суток: А – рожь, Б – клевер, В – овёс.

Под действием карбоната кальция и БУ была сформирована вторая фракция ГК, которая полностью отсутствовала в контрольных вариантах (рис. 2). Практически во всех вариантах опыта под действием карбоната кальция сформировалось большее количество этой фракции ГК. За весь период компостирования в компостах с клевером и овсом их количество превысило вариант с БУ на 16,7% и 26,4% соответственно. В ржаном компосте количество сформированных ГК2 под влиянием CaCO_3 и БУ статистически не отличалось.

Кроме того, следует отметить, что в компостах с клевером и рожью количество сформированных в первый период разложения растительных остатков гуматов кальция сохранилось до конца эксперимента. И только в варианте с овсяным компостом под действием CaCO_3 количество ГК фракции 2 увеличилось на 47,2% за наблюдаемый период компостирования.

При этом, доля сформированной фракции, связанной с кальцием, в составе ГК (% к сумме ГК) значительно повысилась во всех наблюдаемых вариантах (рис. 3).



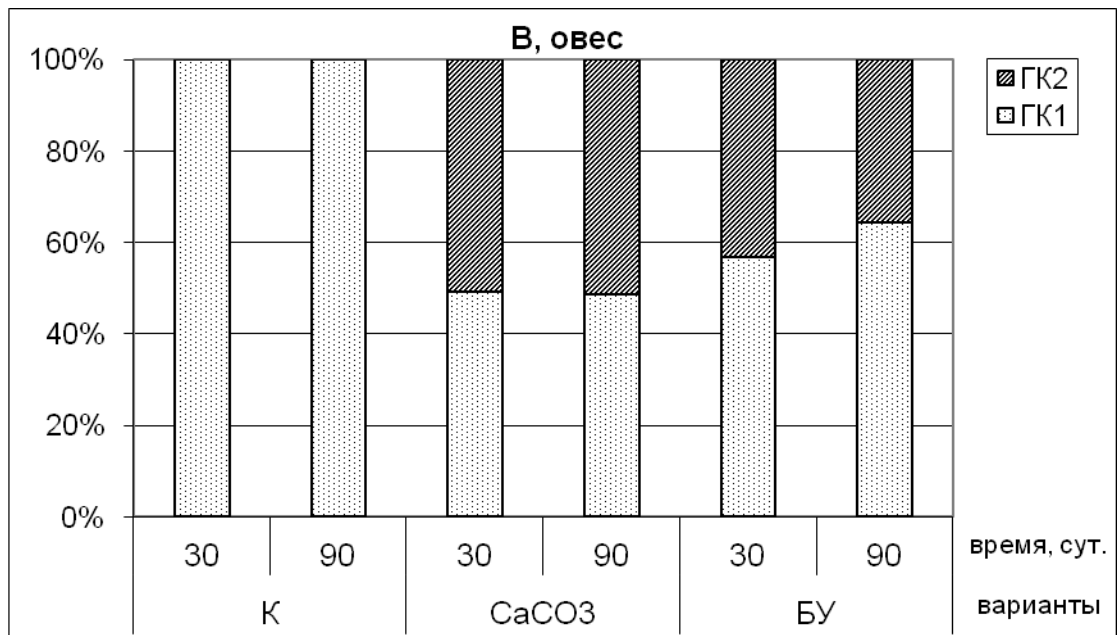


Рис. 3. Доля новообразованной второй фракции в компостах: А – рожь, Б – клевер, В – овёс.

В целом, под действием CaCO_3 было сформировано больше новообразованных ГК, связанных с кальцием, чем под влиянием БУ. В компосте с рожью за период компостирования доля 2 фракции ГК под действием CaCO_3 и БУ возросла по сравнению с контролем на 35,5% и 26,8% соответственно. С клевером добавка CaCO_3 повысила содержание ГК2 на 48,5%, а БУ – на 30,3%. Наилучший эффект обнаружен в компосте с овсом, где доля новообразованных ГК2 в процессе компостирования превысила контроль в варианте с CaCO_3 и БУ на 51,5% и 35,8% соответственно.

3.4. Оптическая плотность новообразованных ГК

Для более подробной оценки формирования новообразованных ГК была исследована их оптическая плотность. Полученные данные свидетельствуют о различной природе сформированных ГК (рис. 4). Так, для кислот, сформированных под действием БУ, характерны более высокие значения коэффициента оптической плотности, чем в остальных вариантах.

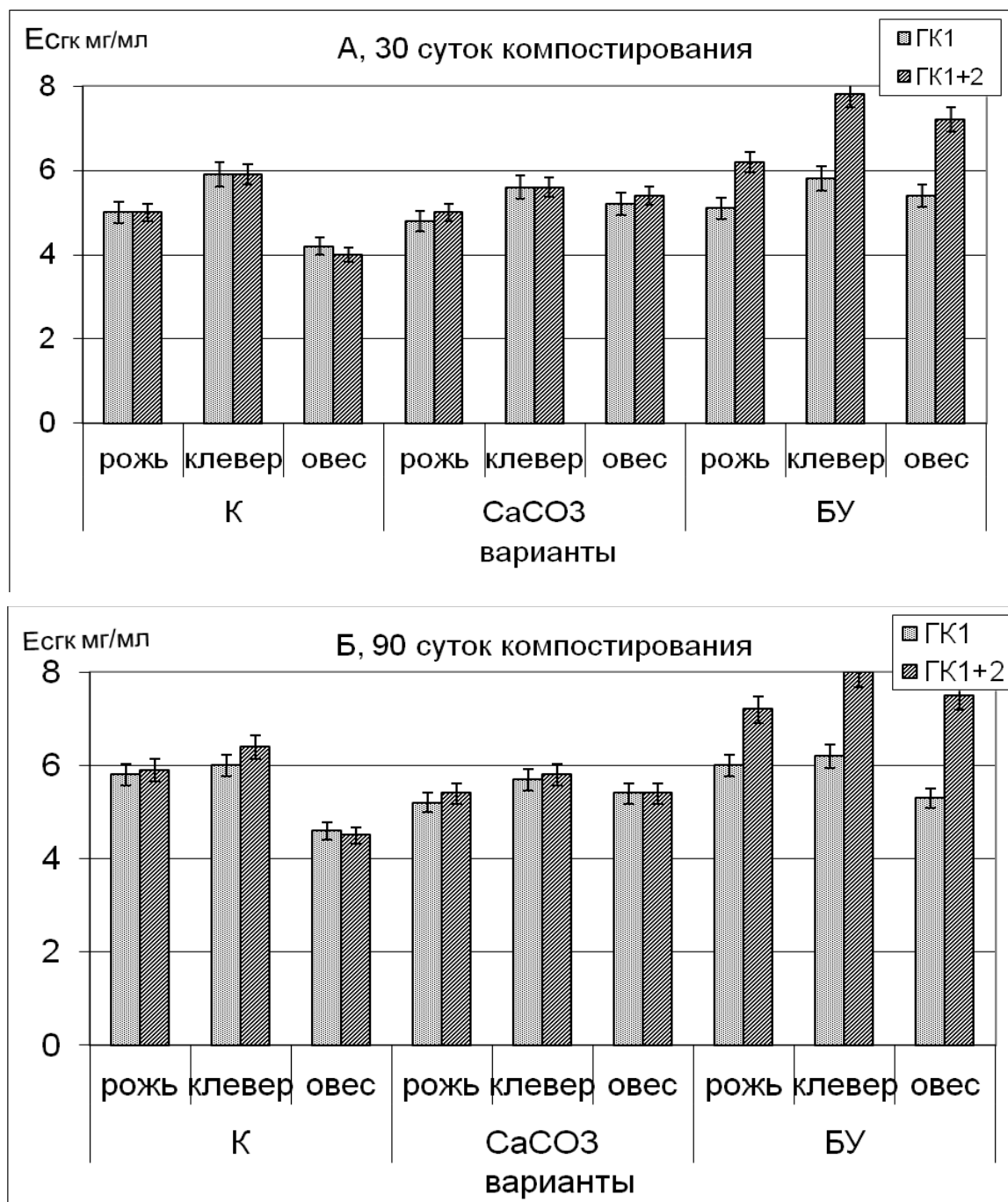


Рис. 4. Индекс оптической плотности новообразованных ГК: А – 30 суток компостирования, Б – 90 суток компостирования.

Данные значения приближаются к значениям почвенных ГК (Плотникова, 1972). Такое повышение оптической плотности может быть обусловлено увеличением

микробиологической активности. Несмотря на более высокую долю ГК2 в вариантах с добавлением CaCO_3 значения коэффициента оптической плотности за весь период компостирования существенно ниже, чем в БУ и $E_c^{\text{мг/мл}}$ составляют 5,0-5,8. Кроме того, оптическая плотность существенно не изменяется к концу наблюдений, и практически не отличается от контрольных вариантов. Поэтому в данном случае вероятным механизмом формирования гуматов кальция является перегруппировка фракций (Орлова и др., 1992).

В вариантах с добавлением БУ, напротив, процесс гумификации активно продолжается, и в компосте с клевером значение оптической плотности максимально и достигает 8. Это свидетельствует о более высокой степени ароматичности ГК, повышении их химической «зрелости» и в целом углублении процесса гумификации за период компостирования. Это, вероятно, связано не только с перегруппировкой фракций (поскольку в составе БУ тоже присутствует Са в больших количествах), но и с положительным влиянием БУ на микробиологическую активность в компостируемом материале.

3.4. Влияние CaCO_3 и БУ на элементный состав и молекулярную структуру новообразованных ГК

Для оценки молекулярной структуры и свойств ГК одним из наиболее информативных показателей является их элементный состав и анализ ЯМР-спектроскопии. Элементный состав гуминовых кислот очень специфичен, что позволило выделить ГК в самостоятельную группу соединений (Тюрин, 1937; М.М. Кононова, 1963; Пономарева, 1962; Орлов, 1974). На основании результатов изучения элементного состава можно оценить соотношение ароматической и алифатической частей в молекуле, определить степень ее ароматизации, охарактеризовать направленность процессов трансформации ГК. Данные элементного состава, выраженные в массовых процентах, дают нам сведения об истинном содержании элемента в препарате. Применение ЯМР-спектроскопии для анализа ГК дает представление об их составе и структуре, позволяет расширить представления о механизмах гумификации.

Для изучения элементного состава на завершающей стадии эксперимента из всех полученных компостов были выделены препараты ГК. Экстракцию проводили из компостов с использованием пирофосфатно-натриевой вытяжки, извлекающей все сформированные ГК (сумму фракций 1 и 2). Результаты изучения элементного состава исследуемых новообразованных ГК представлены в таблице 4 и приложении 1.

Независимо от вида растительного материала, все препараты отличались элементным составом, полностью соответствующим параметрам ГК (Александрова,

1970; Орлов, 1991; Семенов, Когут, 2015). При этом, состав исследуемых препаратов характерен для группы новообразованных ГК, с пониженным содержанием углерода и кислорода, а также высоким отношением Н:С (Александрова, 1980; Дергачева, 1989). Такие соединения характеризуются низкой степенью бензоидности, незначительным содержанием кислых функциональных групп и, как следствие, отсутствием средства к кальцию, поэтому и наличие гуматов кальция в их составе неочевидно (Александрова, 1980; Пономарева, Плотникова, 1980). Что касается содержания азота в препаратах, то оно связано с обогащенностью этим элементом исходных растительных остатков – более высокое было отмечено в компостах клевера, пониженное в компостах злаков.

Оценивая результаты совместного компостирования реагентов и растительных остатков, следует отметить, что значительные изменения элементного состава ГК по сравнению с контрольными вариантами наблюдались только под влиянием БУ.

Таблица 4. Элементный состав гуминовых кислот, экстрагируемых пирофосфатно-натриевой вытяжкой, и исходного биоугля, % ат.

Вариант опыта		N	C	H	O	H/C	O/C	C/N
		содержание, % ат.						
Клевер	Контроль	2,69	37,31	41,88	18,12	1,12	0,49	13,87
	CaCO ₃	2,51	36,66	42,17	18,65	1,15	0,51	14,60
	БУ	2,39	38,09	41,22	18,30	1,08	0,48	15,94
Рожь	Контроль	1,60	34,99	46,14	17,26	1,32	0,49	21,87
	CaCO ₃	1,71	35,64	45,19	17,47	1,27	0,49	20,84
	БУ	1,84	37,23	43,23	17,69	1,16	0,48	20,23
Овес	Контроль	1,62	37,54	45,66	17,26	1,22	0,46	23,17
	CaCO ₃	1,56	36,08	44,95	17,42	1,24	0,48	23,13
	БУ	1,60	36,26	44,43	17,74	1,22	0,49	22,66

Добавление карбоната кальция в компосты не оказало заметного влияния на формирование элементного состава ГК. У новообразованных ГК, сформированных в присутствии БУ, отмечено повышение доли углерода, но снижение водорода в молекулах. По-видимому, данные изменения в элементном составе препаратов вызваны пополнением ГК более гумифицированными, относительно химически зрелыми

соединениями, что согласуется с результатами определения оптической плотности ГК (рис. 4), и может свидетельствовать о частичной перестройке углеродного скелета молекул ГК, снижении доли алифатических цепей в результате их частичного разрушения, нарастании степени ароматизации. Максимальные изменения в элементном составе ГК были выявлены при совместной гумификации клевера и БУ.

Для более четкого представления об изменениях под влиянием реагентов молекулярной структуры формирующихся ГК нами была предпринята попытка оценить ее с использованием метода ЯМР. Для анализа были выбраны препараты ГК, выделенные из компоста на основе разлагающейся массы клевера, срок инкубации 90 суток.

Спектры ЯМР были расшифрованы с помощью программного обеспечения Mestrenova с коррекцией базовой линии спектров. При этом выделяли следующие ареалы и соответствующие группы структурных углеродных фрагментов (табл. 5).

Таблица 5. Химические сдвиги атомов углерода ^{13}C молекулярных фрагментов гумусовых кислот

Химические сдвиги, ppm	Тип молекулярных фрагментов
0 - 47	C, H-связанные алифатические фрагменты
47 - 60	Метоксильные и O, N-связанные алифатические фрагменты
60 - 110	Алифатические фрагменты, дважды замещенные гетероатомы (включая углеводы) и простых и сложных эфиры
110 - 160	C, H-связанные ароматические фрагменты. O, N-связанные ароматические фрагменты
160-185	Карбоксильные группы, сложные эфиры, амиды и их производные (ppm) и хиноновые группы
185-200	Хинонные группы. Группы альдегидов и кетонов

Также рассчитывали суммарное содержание ароматических и алифатических групп и их отношение Ar/Al.

Таблица 6. Содержание молекулярных фрагментов гуминовых кислот, сформированных при разложении листьев клевера (по данным ^{13}C -ЯМР), %

Вариант	Химический сдвиг, ppm						Алифати- -ческая группа	Аромати- ческая группа	AL/AR
	0 - 47	47- 60	60- 110	110- 160	160- 185	185- 200			
Контроль	32	7	3	27	24	7	49	51	0,96
CaCO ₃	36	8	2	24	24	6	52	48	1,08
БУ	25	7	18	30	16	4	54	46	1,17
Исходный БУ	15	4	16	55	6	4	39	61	0,64

Полученные данные свидетельствуют о том, что в вариантах опыта содержание ароматических фрагментов существенно ниже, чем в исходном БУ, но при этом все равно остается довольно высоким (табл. 6). Степень разложенности органического вещества изменяется в широком диапазоне. Содержание групп хинонов, альдегидов и кетонов примерно сопоставимо во всех вариантах, что означает отсутствие воздействия эксперимента на эту часть ГК. При этом содержание карбоксильных групп минимально в варианте с добавлением БУ. Также в варианте с БУ повышенное содержание алифатических групп. Однако в целом значительных изменений в результатах ЯМР-анализа компостов выявлено не было, что, по-видимому, связано с высоким пополнением ГК активно формирующимися лабильными соединениями. Для более четкой характеристики требуется дальнейшее разделение фракций ГК1 и ГК2.

Исходный БУ, использованный для внесения в растительные остатки, характеризуется повышенной степенью ароматичности материала, что свидетельствует об изначально высоком содержании в нем полициклических ароматических колец, при этом степень разложенности органического вещества крайне низкая.

В заключение следует отметить, что сравнительный анализ элементного состава ГК и исходного БУ показал, что они имели принципиально различную молекулярную структуру. Это не дает оснований считать БУ материальным источником формирования ГК.

На основании полученных результатов, можно предположить различный механизм формирования гуматов кальция под влиянием CaCO₃ и БУ. В присутствии карбоната кальция он, в первую очередь, обусловлен физико-химическими процессами (перегруппировкой фракций), а в присутствии БУ обусловлен углублением химической

зрелости ГК за счет повышения микробиологической активности компостируемого материала и интенсификации гумификационных процессов.

Для подтверждения данного положения было исследовано влияние исследуемых реагентов на активность микробиоты в компостируемых смесях.

3.5. Численность бактерий и грибов в компостах

Численность КОЕ бактерий и грибов во всех исследованных 30-суточных компостах выше, чем в исходном растительном материале. В компостах на основе овса добавки кальция и БУ привели к незначительному увеличению численности бактерий, но к снижению плотности грибов (рис. 5, рис. 6). В ржаных компостах эти добавки не оказали существенного влияния на данные параметры. В компостах на основе клевера добавка кальция привела к возрастанию плотности грибов, а добавка БУ к возрастанию численности грибов и бактерий. Внесение этих добавок повлияло не только на плотность грибных зачатков (КОЕ), но и на их разнообразие (табл. 7).

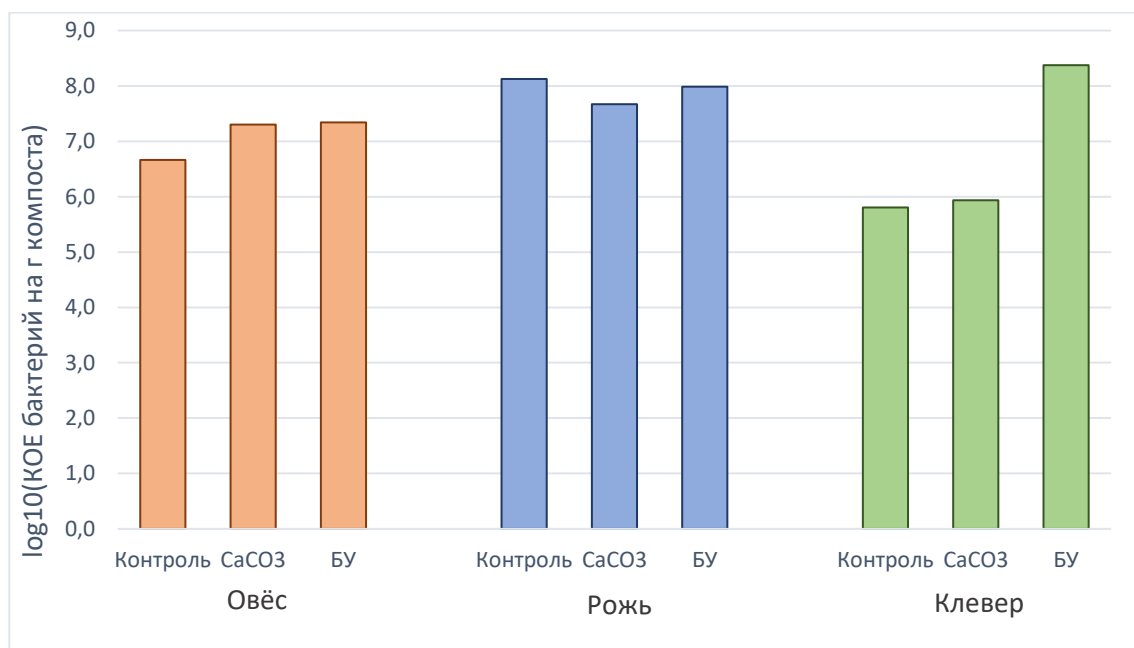


Рис 5. Содержание КОЕ бактерий в исследуемых компостах (log₁₀(КОЕ) бактерий на г компоста).

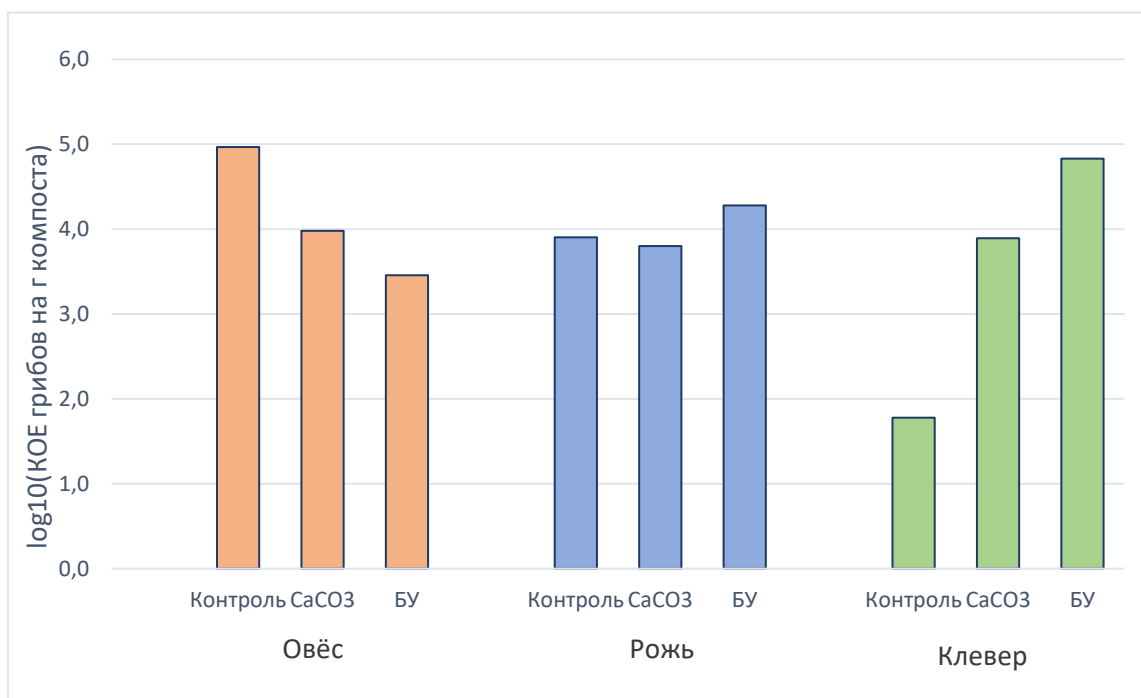


Рис 6. Содержание КОЕ грибов в исследуемых компостах ($\log_{10}(\text{КОЕ})$ грибов на г компоста).

При компостировании овса без добавления кальция и БУ на нём развивались только два микромицета, относящиеся к родам *Fusarium* и *Penicillium* (табл. 7). В овсяном компосте с кальцием наряду с этими грибами развивались также два вида аспергиллов. Внесение БУ привело к значительному обогащению и изменению сообщества микромицетов: оно представлено десятью видами, относящимися к четырём родам.

При компостировании ржи без добавок в ней развивается лишь мукор. В компосте с кальцием микромицеты в основном представлены тем же мукором, кроме того, в небольших количествах появляются грибы рода *Chaetomium* и *Fusarium*. Добавка к ржаному компосту БУ привела к возрастанию разнообразия грибов: обнаружено 9 видов, относящихся к 5 родам.

В компостах с клевером без добавления кальция и БУ развивались лишь грибы рода *Scopulariopsis*. Обогащение компоста кальцием и БУ привело к появлению второго вида того же рода. В варианте «контроль» обнаружен один вид *Scopulariopsis sp. 15*, в вариантах «Са» и «БУ» два вида того же рода: *Scopulariopsis sp. 15*, *Scopulariopsis sp. 16*.

Таблица 7. Состав грибного сообщества

Род (вид)	Овёс			Рожь			Клевер		
	К	Са	БУ	К	Са	БУ	К	Са	БУ
<i>Fusarium sp.</i>	100	70			50				
<i>Penicillium sp.2</i>	100	100	50			20			
<i>Aspergillus sp.3</i>		100	60			40			
<i>Aspergillus niger</i>		10	20			80			
<i>Aspergillus sp. 5</i>			10						
<i>Penicillium sp. 6</i>			70						
<i>Penicillium sp. 7</i>			20						
<i>Aspergillus sp. 8</i>			20						
<i>Aspergillus sp. 9</i>			20						
<i>Acremonium sp.</i>			20						
<i>Mucor sp. 11</i>			30						
<i>Mucor sp. 11</i>				100	100	40			
<i>Chaetomium sp.</i>					10	100			
<i>Aspergillus sp. 13</i>						100			
<i>Scopulariopsis sp. 14</i>						30			
<i>Scopulariopsis sp. 15</i>						10	100	100	100
<i>Scopulariopsis sp. 16</i>								20	100

Все обнаруженные в компостах рода грибов содержат виды, способные разлагать целлюлозу (Somkuti, 1974; Umikalsom et al., 1997; Sohail et al., 2009; Ramanathan et al., 2010; Sarao et al., 2010; Vaishnav et al., 2018), поэтому они и развивались в исследуемых компостах. Кроме того, во многих работах показано, что грибы родов *Mucor*, *Penicillium* и *Aspergillus* первыми появляются на органических остатках и потребляют простые сахара, аминокислоты, белки, а затем продукты разложения, появившиеся в результате действия на субстрат целлюлозолитиков, но не полностью ими усвоенные (Ikram-Ul-haq., 2006; Aghbashlo et al., 2016). Возможно, часть обнаруженных грибов относится к этой экологической группе.

Увеличение количества ГК в вариантах с кальцием и БУ может частично объясняться увеличением разнообразия почвенных грибов, поскольку показано, что ферменты почвенных грибов принимают участие в процессах гумификации (Мирчинк, 1988).

Полностью раскрыть все существующие механизмы воздействия БУ на процесс гумификации в ходе компостирования с имеющимися на сегодняшний день данными мы пока не можем, предстоит дальнейшее исследование для их выяснения.

3.6. Характеристика полученного компоста

В ходе исследований компост, полученный на основе зелёной массы клевера, выделялся лучшими характеристиками и, по-видимому, наиболее пригоден для использования. В нём спустя 90 суток были определены основные агрохимические показатели (табл. 8).

Таблица 8. Агрохимическая характеристика компостов на основе листьев клевера (90 суток компостирования)

Вариант опыта	рН _{H₂O}	C:N	N-NH ₄	N-NO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O
			мг/кг			
Контроль	7,1	26,4	21,8	10,2	14,8	10,2
CaCO ₃	7,6	27,2	16,2	14,5	13,2	14,0
Биоуголь	7,4	22,5	28,7	24,6	94,2	6,4

Анализ полученных показателей свидетельствует о том, что сформированный компост обладает оптимальными параметрами: кислотностью, соотношением C/N и содержанием основных элементов питания растений.

Также характеристика органического вещества полученного компоста сопоставлялась с литературными данными по другим компостам, полученным в недавних работах зарубежными специалистами (*Omar et al., 2021), (табл. 9).

Таблица 9. Сравнительная характеристика органического вещества различных компостов

Показатель	Компост – клевер (БУ)	Компост – рисовая шелуха*	Компост - куриный помет*
рН _{H₂O}	7,4	7,3	7,4
ГК, %	32	3	Не опр.
ГК2, %	16	Не опр.	Не опр.
N _{общ} , %	2,0	1,0	2,0
N-NH ₄ , мг/кг	77	22	27
N-NO ₃ , мг/кг	78	18	Не опр.
P ₂ O ₅ , мг/кг	988	2270	1003
K ₂ O, мг/кг	1270	1612	234

Сравнивая приведённые характеристики, можно судить о том, что показатели вполне сопоставимы. Следовательно, компост, созданный на основе клевера с добавлением БУ, богат гумусовыми веществами, в том числе устойчивыми формами ГК, элементами минерального питания растений и пригоден для производства и использования в качестве органического удобрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существующие в наше время глобальные проблемы, связанные с повышенной антропогенной нагрузкой на почвы, потерей гумуса и снижением плодородия, могут быть решены внесением органических удобрений. Однако в составе используемых на сегодняшний день удобрений содержится слабогумифицированное органическое вещество, не способное закрепляться в почве. Кроме того, они обладают низкой устойчивостью к микробиологическому разложению и подвержены быстрой минерализации. Эта проблема потенциально может быть решена созданием нового вида органических удобрений с улучшенным качественным составом.

В работе были представлены данные, полученные в результате проведения инкубационного эксперимента, направленного на возможность получения органических удобрений, содержащих новообразованные стабилизированные формы гуминовых кислот. Добавки в виде карбоната кальция и биоугля оказали положительное влияние на процессы, происходящие в ходе компостирования. Под их действием наблюдалась активизация процессов гумификации и минерализации. Процесс трансформации органических остатков в присутствии БУ шёл в сторону углубления гумификации. Обнаружено формирование устойчивых гуматов кальция. Сформированные в полученных компостах гуминовые кислоты были близки по своим свойствам к природным и отличались высокой степенью химической «зрелости», ароматичности и устойчивостью к микробиологическим воздействиям.

Полученные компосты можно было бы в дальнейшем применять в сельском хозяйстве с целью улучшения качества почвенного органического вещества, сохранения и воспроизводства плодородия, и, в целом, положительного воздействия на агроэкологическое состояние экосистем.

Изучаемая проблема, связанная с разработкой новых видов органических удобрений, является фундаментальной и носит глобальные масштабы. Необходимо всестороннее изучение аспектов трансформации органических остатков, а также дальнейшее изучение биохимических и микробиологических механизмов формирования устойчивых новообразованных гуминовых кислот в процессе компостирования при участии биоугля.

ВЫВОДЫ

1. Участие карбоната кальция и биоугля в качестве компонентов компостной смеси при разложении растительных остатков привело к активизации процессов минерализации и гумификации.
2. Внесение карбоната кальция и биоугля в компостируемую массу увеличило скорость и объемы минерализации растительных остатков. Под влиянием биоугля минерализация возросла на 16-18%, а под влиянием карбоната кальция – на 6-10%.
3. В присутствии добавок карбоната кальция и биоугля в гумификацию вовлекалось большее количество органического материала (на 20-30%) и формировались гуматы кальция, фракция ГК устойчивая к микробиологическому воздействию и нехарактерная для новообразованных соединений. Воздействие карбоната кальция проявилось в формировании максимальных объемов гуматов кальция (40 – 50% от суммы ГК). Под влиянием биоугля они формировались в несколько меньшем количестве (30-40% от суммы ГК), а основную массу составляли лабильные ГК.
4. Все препараты сформированных ГК отличались оптической плотностью и элементным составом, полностью соответствующим параметрам этой группы соединений. Они характеризовались пониженным содержанием углерода и кислорода, а также высоким отношением Н:С. Внесение карбоната кальция практически не затрагивало природу ГК, тогда как под влиянием биоугля наблюдалось увеличение оптической плотности, повышение доли углерода, но снижение водорода в молекулах ГК, что свидетельствует о снижении в них алифатических структур и увеличении степени бензоидности.
5. Показана возможность формирования устойчивых форм ГК, связанных с кальцием, в процессе разложения растительных остатков при участии карбоната кальция и биоугля в качестве компонентов компостной смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров И.В., Коссов И.И., Бурков П.А. и др. Гуминовые вещества бурых углей как мелиоранты солончаковых почв // Гуминовые вещества в биосфере. – М.: Наука, 1993. – С. 174-178.
2. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: Наука, 1980. – 288 с.
3. Бакина Л.Г., Орлова Н.Е., Орлова Е.Е. Подходы к оценке качества органических удобрений // Гумус и почвообразование. – 2004. – С. 40-45.
4. Безуглова О.С., Самоничева Е.А. Эффективность гуминовых удобрений различной природы // Гуминовые вещества в биосфере, – 2007. – С. 393-398.
5. Дагуров А.В. Стом Д.Н., Вятчина О.Ф. и др. О механизмах антидотного действия гуматов по отношению к нефтепродуктам // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. – 2005. – №6 (44). – С. 143-146.
6. Дергачева М.И. Система гумусовых веществ почв. Новосибирск: Наука, 1989. 110 с.
7. Звягинцев Д.Г., Бабьева И.П., Зенова Г.М. Биология почв.– Изд-во:МГУ, 2005. – 445 с.
8. Кононова М.М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 315 с.
9. Крамарев С.М., Яковишина Т.Ф., Иванов И.И. Детоксикация техногенно-загрязненных подвижными формами металлов черноземов обыкновенных с помощью природных сорбентов – гуминовых кислот // Дождевые черви и плодородие почв. – 2004. – С. 265-266.
10. Крейер К.Г. Практикум по агрохимическому анализу почв: Учеб. пособие / К.Г. Крейер, Т.А. Банкина, Н.Е. Орлова, Г.М. Юрьева – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2005. – 88 с.
11. Кудрявцев Н.А. Лигногумат АМ – средство повышения устойчивости к болезням растений льна-долгунца и их урожая. // Материалы 2-й Международной научно-практической конференции «Дождевые черви и плодородие почв», 2004, с. 267-268.
12. Лабутова Н.М. Методы изучения почвообитающих микроорганизмов: Учебное пособие. – СПб. 2008. – 49 с.
13. Минеев В.Г. Практикум по агрохимии: Учеб. пособие / В.Г. Минеев, В.Г. Сычев, О.А. Амелянчик, Т.Н. Большева, Н.Ф. Гомонова, Е.П. Дурынина, В.С. Егоров,

- Е.В. Егорова, Н.Л. Едемская, Е.А. Карпова, В.Г. Прижукова – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 689 с.
14. Минеев В.Г. Агрохимия: Учебник. - 2-е изд., перераб. и доп.- М.: Изд-во МГУ, Изд-во «Колос», 2004. – 720 с.
 15. Мирчинк Т.Г. Почвенная микология. 1988. М. Изд-во МГУ. 220 с.
 16. Мистерски В. Исследование некоторых физико-химических свойств гуминовых кислот / В. Мистерски, В. Логинов // Почвоведение. - 1959. - № 2. - С. 134.
 17. Мухина И.М., Дурова А.С. Влияние биоугля на биологические свойства дерновоподзолистой супесчаной почвы и эффективность использования растениями питательных веществ // Агрофизика. – 2017. – №1. – С. 26-35.
 18. Мишуров Н.П. Навоз и помет – основные источники получения органических удобрений. *Вестник ВНИИМЖ* – 2016. – №4(24).
 19. Овчинникова М.Ф. Признаки природной устойчивости и агрогенной трансформации гумуса почв. // Почвоведение. 2013. № 12. С. 1449–1463.
 20. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв М.: Изд-во МГУ. 1974. 333 с.
 21. Орлов Д.С. Химия почв: Учебник. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 376 с.
 22. Орлов Д.С., Лозановская И.Н., Попов П.Д. Органическое вещество почв и органические удобрения. М.: Изд-во МГУ. 1985. 99 с.
 23. Орлова Н.Е., Бакина Л.Г. Формы связи гумусовых веществ с минеральными компонентами и фракционно-групповой состав гумуса // Гумус и почвообразование. – 2003. – С. 27-36.
 24. Орлова, Н. Е., Бакина, Л. Г. & Орлова, Е. Е. Методы изучения органического вещества почв – 2008. – 146 с.
 25. Пономарева, В. В. О роли гумусовых веществ в процессах почвообразования / В. В. Пономарева // Проблемы почвоведения. - 1962. - С. 59-76.
 26. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Некоторые данные о степени внутримолекулярной окисленности гумуса разных типов почв (к вопросу о переводном коэффициенте с углерода на гумус) // Почвоведение. – 1967. – №7. – С. 85-95.
 27. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование. – Л.: Наука, 1980. – 222 с.

28. Рижия Е.Я. 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.
29. Семенов В.М., Когут Б.М., Зинякова Н.Б. и др. Биологически активное органическое вещество в почвах европейской части России. Почвоведение. – 2018. – № 4. – с. 457-472.
30. Соколик Г.А. Характеристики дерново-подзолистых почв после внесения биоугля / Г.А. Соколик, С.В. Овсянникова, Т.Г. Иванова, М.В. Попеня, Е.В. Войникова // Весці нацыянальнай акадэміі навук беларусі. – 2015. – №2. – С. 87-94.
31. Тюрин И.В. Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии. Учение о почвенном гумусе. М.–Л.: Сельхозгиз, 1937, 287 с.
32. Шевцова Л.К., Черников В.А., Сычев В.Г. и др. Влияние длительного применения удобрений на состав, свойства и структурные характеристики гумусовых кислот основных типов почв. // Агрохимия. – 2019. – № 10. – С. 3-15.
33. Abdel-Rahman, G. Impacts of compost on soil properties and crop productivity in the sahel north Burkina Faso. *Am.-Eurasian J. Agric. Environ. Sci.*, 2009, vol. 6, pp. 220–226.
34. Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., & Karimi, K. (2016). Exergy-based sustainability assessment of ethanol production via *Mucor indicus* from fructose, glucose, sucrose, and molasses. *Energy*, 98, 240-252.
35. Alkarimiah R. Effects of technical factors towards achieving the thermophilic temperature stage in composting process and the benefits of closed rector system compared to conventional method. *Ecology and Environmental Research*, 2019, vol. 17(4).
36. Allaire, S.E.; Baril, B.; Vanasse, A.; Lange, S.F.; Mackay, J.J.; Smith, D.L Carbon dynamics in a biochar-amended loamy soil under switchgrass, 2015, *Canadian Journal of Soil Science*, vol. 95, pp. 1-13.
37. Amoah-Antwi, C.; Kwiatkowska-Malina, J.; Szara, E.; Fenton., O. et al. Assessing Factors Controlling Structural Changes of Humic Acids in Soils Amended with Organic Materials to Improve Soil Functionality. *Agronomy*, 2022, vol. 12, 283..

38. Antunes L.P., Martins L.F., Pereira R.V., Thomas A.M., Barbosa D. et al. Microbial community structure and dynamics in thermophilic composting viewed through metagenomics and metatranscriptomics. *Sci Rep.*, 2016, vol. 6.
39. Awasthi, M.K.; Awasthi, S.K.; Wang, Q.; Wang, Z. et al. Influence of biochar on volatile fatty acids accumulation and microbial community succession during biosolids composting. *Bioresour Technol*, 2018, vol. 251, pp. 158-164.
40. Barnett H.L., Hunter B.B. Illustrated genera of imperfect fungi. 1987. London-New York. Macmillan publishing company. 218 p.
41. Bernal, M.P.; Albuquerque, J.A.; Moral, R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. *Bioresour, Technol*, 2009, vol. 100, pp. 5444–5453.
42. Biyada, S.; Merzouki, M.; Demcenko, T.; Vasiliauskiene, D. et al. Microbial community dynamics in the mesophilic and thermophilic phases of textile waste composting identified through next-generation sequencing. *Sci. Rep.*, 2021, vol. 11.
43. Blanco-Canqui, H.; Laird, D. A.; Heaton, E. A.; Rathke, S.; Acharya, B.S. Soil carbon increased by twice the amount of biochar carbon applied after 6 years: Field evidence of negative priming. *GCB Bioenergy*, 2019, vol. 12, no. 4, pp. 240–251.
44. Boraah, N., Chakma, S., Kaushal. P. Attributes of wood biochar as an efficient adsorbent for remediating heavy metals and emerging contaminants from water: A critical review and bibliometric analysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, vol. 10, no. 3, 107825.
45. Caceres, R.; Malinska, K.; Marfa, O. Nitrification within composting: a review. *Waste Manag*, 2017, vol. 72, pp. 119-137.
46. Castaldi, S.; Rioldino, M.; Baronti, S. et al. Impact of biochar application to a Mediterranean wheat crop on soil microbial activity and greenhouse gas fluxes. *Chemosphere*, 2011, vol. 85(9), pp. 1464-71.
47. Ceustermans, A.; Coosemans, J.; Ryckeboer, J. Compost Microbial Activity Related to Compost Stability. *Microbes at Work*, 2019, pp. 115–134.
48. Coelho C., Ter Halle A., Guyot G., Richard C. et al. Phytoremediation properties of dissolved organic matter extracted from compost. *In: From Molecular Understanding to Innovative Applications of Humic Substances*, 2008, pp. 635-638.
49. Darby, I., Xu, C.-Y., Wallace, H.M., Joseph, S., Pace, B., Bai, S.H., Short-term dynamics of carbon and nitrogen using compost, compost-biochar mixture and organo-mineral biochar. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016, vol. 23, pp. 11267–11278.

50. Dempster, D.N.; Gleeson, D.; Solaiman, Z.; Jones, D.L.; Murphy, D.V. Decreased soil microbial biomass and nitrogen mineralisation with Eucalyptus biochar addition to a coarse textured soil. *Plant and Soil*, 2011, 354(1-2).
51. Dimambro, M.E., Steiner, J., Rayns, F., Wallace, P. Literature Review: Compost Stability – Impact and Assessment. *Final Report. Waste and Resource, Action Programme (WRAP)*, 2015.
52. Fischer, D.; Glaser B. Synergisms between Compost and Biochar for Sustainable Soil Amelioration. *Management of Organic Waste*, 2012
53. Fischer, D., Erben, G., Dunst, G., Glaser, B. Dynamics of labile and stable carbon and priming effects during composting of sludge and lop mixtures amended with low and high amounts of biochar. *Waste Management*, 2018, vol. 78, pp. 880-893.
54. Füleky, Y.; Benedek, S. Composting to recycle biowaste. *Sociol. Org. Farming Clim. Change Soil Sci*, 2010, vol. 3, pp. 319–346.
55. Gao, Y.; Wu, P. Jeyakumar, P.; Bolan, N.; Wang, H. et al. Biochar as a potential strategy for remediation of contaminated mining soils: Mechanisms, applications, and future perspectives. *Journal of Environmental Management*, 2022, vol. 313, 114973.
56. George M. Unravelling the impact of potentially toxic elements and biochar on soil: A review. *Environmental Challenges*, 2022, vol. 8, 100540.
57. Gonzaga, M.I.S., Mackowiak, C.L., Comerford, N.B., Moline, E.F.D.V., Shirley, J.P., Guimaraes, D.V. Pyrolysis methods impact biosolids-derived biochar composition, maize growth and nutrition. *Soil Tillage Res.*, 2017, vol. 165, pp. 59–65.
58. Grossman, J. M., O'Neill, B. E., Tsai, S. M., Liang, B., Neves, E., Lehmann, J., & Thies, J. E. Amazonian anthrosols support similar microbial communities that differ distinctly from those extant in adjacent, unmodified soils of the same mineralogy. *Microbial Ecology*, 2010, vol. 60(1), pp. 192-205.
59. Iakimenko O.S. Commercial humates from coal and their influence on soil properties and initial plant development. *Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice*, 2005, vol. 52, pp. 365-378.
60. Igoni, A.H.; Ayotamuno, M.J.; Eze, C.L. et al. Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste, *Appl. Energy*, 2008, vol. 85, pp. 430–438.
61. Ikram-Ul-haq, H. M., & Umber, H. (2006). Production of protease by *Penicillium chrysogenum* through optimization of environmental conditions. *Journal of Agriculture & Social Sciences*, 2(1), 23-25.

62. Hassanpanah D., Gurbanov E., Gadimov A., Shahrairi R. Effect of potassium humate on advanced potato cultivars for water deficit tolerance in Ardabil region, Iran. *In: From Molecular Understanding to Innovative Applications of Humic Substances*; 2008, vol. 2, pp. 647-650.
63. Ho, T.T.K.; Tra, V.T.; Le, T.H.; Nguyen, N.K.Q. et al. Compost to improve sustainable soil cultivation and crop productivity. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2022, vol. 6.
64. Horák, J.; Šimanský, V. Effect of biochar and biochar combined with N-fertiliser on soil organic carbon content. *Agriculture (Poľnohospodárstvo)*, 2016, vol. 62, no. 4, pp. 155-158.
65. Huang, G.F.; Wong, J.W.; Wu, Q.T.; Nagar, B.B. Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust. *Waste Manag*, 2004, vol. 24, pp. 805–813.
66. Jain, M.S.; Daga, M.; Kalamdhad, A.S. Variation in the key indicators during composting of municipal solid organic wastes, *Sustainable Environment Research*, 2019, vol. 29, no. 9.
67. Jalal, F.; Arif, M.; Akhtar, K.; Khan, A.; Naz, M.; Said, F.; Zaheer, S.; Hussain, S.; Imtiaz, M.; Khan, M. A.; Ali, M.; Wei, F. Biochar Integration with Legume Crops in Summer Gape Synergizes Nitrogen Use Efficiency and Enhance Maize Yield. *Agronomy*, 2020, vol. 10, no. 1, p. 58.
68. Jeffery, S.; Verheijena, F.G.A.; van der Velde, M.; Bastos, A.C. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2011, vol. 144, no. 1, pp. 175-187.
69. Jiang, T.; Schuchardt, F.; Li, G.; Guo, R.; Zhao, Y. Effect of C/N ratio, aeration rate and moisture content on ammonia and greenhouse gas emission during the composting, *J. Environ. Sci*, 2011, vol. 23, pp. 1754–1760.
70. Jílková, V., Angst, G. Biochar and compost amendments to a coarse-textured temperate agricultural soil lead to nutrient leaching. *Applied Soil Ecology*, 2022, vol. 173, 104393.
71. Jindo, K., Suto, K., Matsumoto, K., García, C., Sonoki, T., Sanchez-Monedero, M.A. Chemical and biochemical characterisation of biochar-blended composts prepared from poultry manure. *Bioresour. Technol.*, 2012, vol. 110, pp. 396–404.
72. Kammann, C., Glaser, B., Schmidt, H.-P., 2016. Combining biochar and organic amendments Chapter 6, ISBN 0415711665. In: Shackley, S., Ruyschaert, G., Zwar, K., Glaser, B. (Eds.), *Biochar in European Soils and Agriculture – Science and Practice*, 2016, pp. 136–164.

73. Karimi, A.; Moezzi, A.; Chorom, M.; Enayatizamir, N. Application of Biochar Changed the Status of Nutrients and Biological Activity in a Calcareous Soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2019, vol. 20, no. 2, pp. 450-459.
74. Kätterer, T.; Roobroeck, D.; Andrén, O.; Kimutai, G.; Karlton, E.; Kirchmann, H.; Nyberg, G.; Vanlauwe, B.; Röing de Nowina, K. Biochar addition persistently increased soil fertility and yields in maize soybean rotations over 10 years in sub-humid regions of Kenya, *Field Crops Research*, 2019, vol. 235, pp. 18-26.
75. Khaled Ibrahim, Abdulaziz G. Alghamdi, Available water capacity of sandy soils as affected by biochar application: A meta-analysis, *CATENA*, 2022, vol. 214, 106281.
76. Khodadad, C.L.M.; Zimmerman, A.R.; Green, S. et al. Taxa-specific changes in soil microbial community composition induced by pyrogenic carbon amendments. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, vol. 43(2).
77. Kraska, P.; Oleszczuk, P.; Andruszczak, S.; Kwiecińska-Poppe, E.; Różyło, K.; Pałys, E. et al. Effect of various biochar rates on winter rye yield and the concentration of available nutrients in the soil. *Plant Soil Environ.*, 2016, vol. 62, no. 11, pp. 483-489.
78. Krzymien, M.; Day, M.; Shaw, K.; Mohmad, R.; Sheedan, S. The role of feed composition of the composting process. II. Effect on the release of volatile organic compounds and odours. *J. Environ. Sci. Health*, 1999, vol. 34, pp. 1369–1396.
79. Lehmann, J. & Cheng, C.-H. Ageing of black carbon along a temperature gradient. *Chemosphere*, 2009, vol. 75 (8), pp. 1021-1027.
80. Li, Y.; Zhang, Y.; Chang, L.; Zi, C.; Liang, G.; Zhang, D.; Xie, W. Analyses on thermal stability of lignites and its derived humic acids. *Energy Sources Part A Recovery Util. Environ. Eff.*, 2020, pp. 1–12.
81. Luo Y., Durenkamp M., De Nobile M., Lin Q., Devonshire B.J., Brookes P.C. Microbial biomass growth, following incorporation of biochars produced at 350°C or 700°C, in a silty-clay loam soil of high and low pH. *Soil Biology and Biochem*, 2013, vol. 57. pp. 513-523.
82. Luo, J.; Wang, J.; Gao, Q.; Li, D. et al. Effect of microbial inoculation on carbon preservation during goat manure aerobic composting. *Molecules*, 2021, vol. 26, 4441.
83. Ma, N.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Yang L.; Yu C. et al. Biochar Improves Soil Aggregate Stability and Water Availability in a Mollisol after Three Years of Field Application. *PLOS ONE*, 2016, vol. 11(5).
84. Manyà, J.J.; Azuara, M.; Manso, J.A. Biochar production through slow pyrolysis of different biomass materials: Seeking the best operating conditions. *Biomass and Bioenergy*, 2018, vol. 117, pp. 115–123.

85. Meena, A.L.; Karwal, M.; Dutta, D.; Mishra, R.P. Composting: phases and factors responsible for efficient and improved composting. *Agri. food: E-Newsletter*, 2021, vol. 3, pp. 85–90.
86. Meng, L.; Zhang, S.; Gong, H. et al. Improving sewage sludge composting by addition of spent mushroom substrate and sucrose. *Bioresource Technology*, 2018, 253.
87. Miyatake, F.; Iwabuchi, K. Effect of high compost temperature on enzymatic activity and species diversity of culturable bacteria in cattle manure compost. *Bioresour. Technol.*, 2005, vol. 96, pp. 1821–1825.
88. Nguyen, M.K.; Lin, C., Hoang, H.G.; Sanderson, P.; Dang, B.T. et al. Evaluate the role of biochar during the organic waste composting process: A critical review. *Chemosphere*, 2022, vol. 299, 134488.
89. Omar, Latifah & Ahmed, Osumanu & Jalloh, Mohamadu Boyie & Majid, Nik. Rice Husk Compost Production and Use in Mitigating Ammonia Volatilization from Urea. *Sustainability*, 2021, vol. 13, pp 1832.
90. Orlova N., Abakumov E., Orlova E., Yakkonen K., Shahnazarova V. Soil organic matter alteration under biochar amendment: study in the incubation experiment on the Podzol soils of the Leningrad region// *Journal of Soils and Sediments*. 2019. – vol. 19. – pp. 2708-2716.
91. Polyakov, V.; Abakumov, E. Assessments of Organic Carbon Stabilization Using the Spectroscopic Characteristics of Humic Acids Separated from Soils of the Lena River Delta. *Separations* 2021,8, 87.
92. Rahi, A.A.; Hussain, S., Hussain B. et al. Alleviation of Cd stress in maize by compost mixed biochar. *Journal of King Saud University - Science*, 2022, vol. 34, no. 5, 102014.
93. Ramanathan G., Banupriya S., Abirami D. Production and optimization of cellulase from *Fusarium oxysporum* by submerged fermentation. – *Journal of Scientific & Industrial Research* – 2010. – Vol. 69. pp. 454-459.
94. Riffaldi R, Levi-Minzi R, Pera A, de Bertoldi M. Evaluation of Compost Maturity By Means of Chemical and Microbial Analyses. *Waste Management & Research*, 1986, vol. 4(1), pp. 387-396.
95. Sánchez-García, M., Albuquerque, J.A., Sánchez-Monedero, M.A., Roig, A., Cayuela, M.L. Biochar accelerates organic matter degradation and enhances N mineralisation during composting of poultry manure without a relevant impact on gas emissions. *Bioresour. Technol.*, 2015, vol. 192, pp. 272–279.

96. Sarao, L. K., Arora, M., & Sehgal, V. K. (2010). Use of *Scopulariopsis acremonium* for the production of cellulase and xylanase through submerged fermentation. *African Journal of Microbiology Research*, 4(14), 1506-1509.
97. Schulz, H., Dunst, G., Glaser, B. Positive effects of composted biochar on plant growth and soil fertility. *Agronomy Sustain. Dev.*, 2013, vol. 33, pp. 817–827.
98. Seleiman, M.F.; Refay, Y.; Al-Suhaibani, N.; Al-Ashkar, I.; El-Hendawy, S.; Hafez, E.M. Integrative Effects of Rice-Straw Biochar and Silicon on Oil and Seed Quality, Yield and Physiological Traits of *Helianthus annuus* L. Grown under Water Deficit Stress. *Agronomy*, 2019, vol. 9, p. 637.
99. Senesi, N.; Plaza, C. Role of humification processes in recycling organic wastes of various nature and sources as soil amendments. *Clean-Soil Air Water*, 2007, vol. 35, pp. 26–41.
100. Shinogi, Y.; Yoshida, H.; Koizumi, T.; Yamaoka, M.; Saito, T. Basic characteristics of low-temperature carbon products from waste sludge. *Advances in Environmental Research*, 2003, vol. 7(3), pp 661–665.
101. Sikora, L.J. MSW compost reduces nitrogen volatilization during dairy manure composting. *Compost Sci.*, 1999, Util. 7, pp. 34–41.
102. Smith, J.L.& Collins, H.P. Composting, in: E.A. Paul (Ed.), *Soil Microbiology, Ecology, and Biochemistry*, 2007, pp. 483–486.
103. Sohail, M., Siddiqi, R., Ahmad, A., & Khan, S. A. Cellulase production from *Aspergillus niger* MS82: effect of temperature and pH. *New Biotechnology*. – 2009. – 25(6). – pp. 437-441.
104. Soheil, R.; Hossien, M.H.; Gholamreza, S.; Leila, H.; Mozhdeh, J.; Hassan, E. Effects of composted municipal waste and its leachate on some soil chemical properties and corn plant responses, *Int. J. Agric. Res. Rev.*, 2012, vol. 2, pp. 801–814.
105. Somkuti, G. A. (1974). Synthesis of cellulase by *Mucor pusillus* and *Mucor miehei*. *Microbiology*, 81(1), 1-6.
106. Tayebbeh, A.; Abass A., Seyed, A.K. Effect of organic and inorganic fertilizers on grain yield and protein banding pattern of wheat, *Aust. J. Crop. Sci.*, 2010, vol. 4, pp. 384–389.
107. Toledo, M.; Siles, J.; Guti´errez, M.; Mart´ın, M. Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: influence of the operational variables on the odorous impact, *Waste Manag.*, 2018, vol. 76, pp. 266–274.

108. Tuomela M., Vikman M., Hatakka A., Itävaara M. Biodegradation of Lignin in a Compost Environment: A Review. *Biores. Technol.*, 2000, vol. 72, no. 2, pp. 169–183.
109. Umikalsom, M. S., Ariff, A. B., Shamsuddin, Z. H., Tong, C. C., Hassan, M. A., & Karim, M. I. A. (1997). Production of cellulase by a wild strain of *Chaetomium globosum* using delignified oil palm empty-fruit-bunch fibre as substrate. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 47(5), 590-595.
110. Vaishnav, N., Singh, A., Adsul, M., Dixit, P., Sandhu, S. K., Mathur, A., ... & Singhania, R. R. (2018). *Penicillium*: the next emerging champion for cellulase production. *Bioresource Technology Reports*, 2, 131-140.
111. Videgain-Marco, M.; Marco-Montori, P.; Martí-Dalmau, C.; Jaizme-Vega, M.C.; Manyà-Cervelló, J.J.; García-Ramos, F.J. Effects of Biochar Application in a Sorghum Crop under Greenhouse Conditions: Growth Parameters and Physicochemical Fertility. *Agronomy*, 2020, vol. 10, no. 1, p. 104.
112. Wang, Q.; Awasthi, M.; Ren, X.; Zhao, L. et al. Recent Advances in Composting of Organic and Hazardous Waste: A Road Map to Safer Environment. In book: *Biosynthetic Technology and Environmental Challenges*, 2018.
113. Wu, S., He, H., Inthapanya, X., Yang, C., Lu, L., Zeng, G., Han, Z. Role of biochar on composting of organic wastes and remediation of contaminated soils – a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2017, vol. 24, pp. 16560–16577.
114. Yang, H.; Ye, S.; Zeng, Z.; Zeng, G.; Tan, X.; Xiao, R.; Wang, J.; Song, B.; Du, L.; Qin, M.; Yang, Y.; Xu, F. Utilization of biochar for resource recovery from water: A review. *Chemical Engineering*, 2020, vol. 397, 125502.
115. Yu, H.; Xie, B.; Khan, R.; Shen, G. The changes in carbon, nitrogen components and humic substances during organic-inorganic aerobic co-composting, *Bioresour. Technol.*, vol. 271, pp. 228–235.
116. Zavalloni, C.; Alberti, G.; Biasiol, S. et al. Microbial mineralization of biochar and wheat straw mixture in soil: A short-term study. *Applied Soil Ecology*, 2011, vol. 50(1), pp. 45-51.
117. Zhang, Q.C.; Shamsi, I.H.; Xu, D.T.; Wang, G.H.; Lin, X.Y. et al. G. Chemical fertilizer and organic manure inputs in soil exhibit a vice versa pattern of microbial community structure. *Appl. Soil Ecol.*, 2012, vol. 57, pp. 1–8.
118. Zhang, J., Lü, F., Shao, L., He, P. The use of biochar-amended composting to improve the humification and degradation of sewage sludge. *Bioresour. Technol.*, 2014, vol. 168, pp. 252–258.

119. Zhang, Q.; Song, Y.; Wu, Z.; Yan, X.; Gunina, A.; Kuzyakov, Y.; Xiong, Z. Effects of six-year biochar amendment on soil aggregation, crop growth, and nitrogen and phosphorus use efficiencies in a rice-wheat rotation. *Journal of Cleaner Production*, 2019, vol. 242, 118435.
120. Zhang L.L., Zhang H.Q., Wang Z.H., Chen G.J., Wang L.S. *Biores. Technol.*, 2016. vol. 203. pp. 1–10.
121. Zeghioud, H.; Fryda, L.; Djelal, H. et al. A comprehensive review of biochar in removal of organic pollutants from wastewater: Characterization, toxicity, activation/functionalization and influencing treatment factors, *Journal of Water Process Engineering*, 2022, vol. 47, 102801.
122. Zimmerman, A.R., Gao, B., Ahn, M.-Y. Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 2011, vol. 43, pp. 1169-1179.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Элементный состав гуминовых кислот, экстрагируемых пирофосфатно-натриевой вытяжкой, и исходного биоугля, %

Вариант опыта		N	C	H	O
		содержание, %			
Клевер	Контроль	4,56	54,80	5,13	35,51
	CaCO ₃	4,40	54,22	5,20	36,18
	БУ	4,12	55,44	5,00	35,44
Рожь	Контроль	2,90	54,90	6,04	36,16
	CaCO ₃	3,04	55,12	5,82	36,02
	БУ	3,28	55,79	5,40	35,53
Овес	Контроль	2,94	55,54	5,90	35,62
	CaCO ₃	2,78	55,66	5,78	35,78
	БУ	2,76	55,50	5,66	36,08
БУ Исходный		0,3	67,6	35,1	3,4