

УДК 631.879.42

Л. А. ВАРФОЛОМЕЕВ, А. П. РЫБИНСКАЯ

Архангельский институт леса и лесохимии

ОБ АГРОЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СУЩНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ОКОРКИ ДРЕВЕСИНЫ НА ОРГАНИЧЕСКИЕ УДОБРЕНИЯ*

Изложены результаты лабораторно-химических анализов, растрово-электронного микрофотографирования, электронного и ИК-спектроскопирования, характеризующие процесс гумификации еловой коры при компостировании с минеральными удобрениями.

Laboratory-chemical analyses data of electronic solution microscopy, electronic and IR-spectroscopy characteristic to the spruce bark humification process when composted with the mineral fertilizers have been stated.

Утилизация отходов окорки как задача наиболее полного использования древесного сырья (производственно-экономический аспект) и предотвращения загрязнения среды (экологический аспект) имеет несколько решений. Энергетическое решение — сжигание коры — неперспективно по технико-экономическим расчетам и ввиду нерационального уничтожения природного органического материала [1—3]. Идея глубокой переработки коры с извлечением из нее ценных ингредиентов прогрессивна, но в обозримом будущем вряд ли осуществима в больших масштабах [4]. Наиболее реальна экономически и оправдана экологически утилизация основной массы отходов окорки путем переработки их на органические удобрения. В Российской Федерации ежегодная потребность в них (до 1 млрд т) только наполовину покрывается сельскохозяйственными отходами (навоз, солома), а использование торфа в ряде регионов ограничено. Обеднение почв органическим веществом (дегумификация) становится острой проблемой для развития земледелия, и привлечение древесных отходов на пополнение баланса органических удобрений может стать одним из направлений ее решения [8].

Весьма ограниченное использование древесной коры для производства органических удобрений в настоящее время в значительной мере связано с недооценкой и односторонним пониманием агрономического и экологического значения такой утилизации. Часто эту задачу решают исходя из сугубо ведомственных интересов избавиться от отходов или в них видят только наполнитель, который для обеспечения удобрительного действия следует насыщать элементами питания растений или смешивать с другими отходами, содержащими эти элементы (куриный помет, навоз, избыточный ил ЦБП и др.). При этом упускают из виду экологическую цель — включить переработанные древесные отходы в почвообразовательный процесс по возможности подготовленными, чтобы не причинить вреда растениям, почвенной биоте и сельскохозяйственной продукции. В таком понимании перера-

* Работа выполнена по Государственной научно-технической программе Российской Федерации «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья».

ботка древесной коры имеет конкретный биохимический смысл: освобождение от неспецифических для почвы экстрактивных веществ и приближение по составу к гумусу — системе устойчивых специфических почвенных соединений, обеспечивающих жизненные и экологические функции и плодородие почвы.

С этих позиций представляет интерес изучение физико-химической и биологической природы древесных отходов и изменение ее в процессе переработки на удобрения [7, 9]. В наших исследованиях ставилась задача проследить за гумификацией древесной коры при компостировании с минеральными удобрениями. Использовали свежую дробленую кору ели от сплавной древесины и компосты, приготовленные после добавления к коре мочевины и суперфосфата (1,3 % азота и 0,3 % фосфора на сухую массу коры). Процесс компостирования сопровождался интенсивным разогреванием бурта в первые два месяца до температуры 50...60 °С и последующим постепенным снижением ее до температуры окружающего воздуха. Для исследования были отобраны образцы 2-месячного и 1-годичного (11,5-месячного) компостов. Для идентификации вещественного состава образцов применены растрово-электронное микрофотографирование (РЭМ), электронная и инфракрасная спектроскопия (ИКС), выполненные на стационаре факультета почвоведения МГУ. Здесь же проведен анализ группового состава гумусовых веществ по методу Кононовой и Бельчиковой. Состав водорастворимых веществ (ВОВ), образующихся при разложении коры и компоста, по нашей просьбе был проанализирован старшим научным сотрудником факультета почвоведения и агрохимии ТСХА И. М. Яшиным. Комплекс использованных методов позволил выявить различия образцов, вызванные компостированием коры.

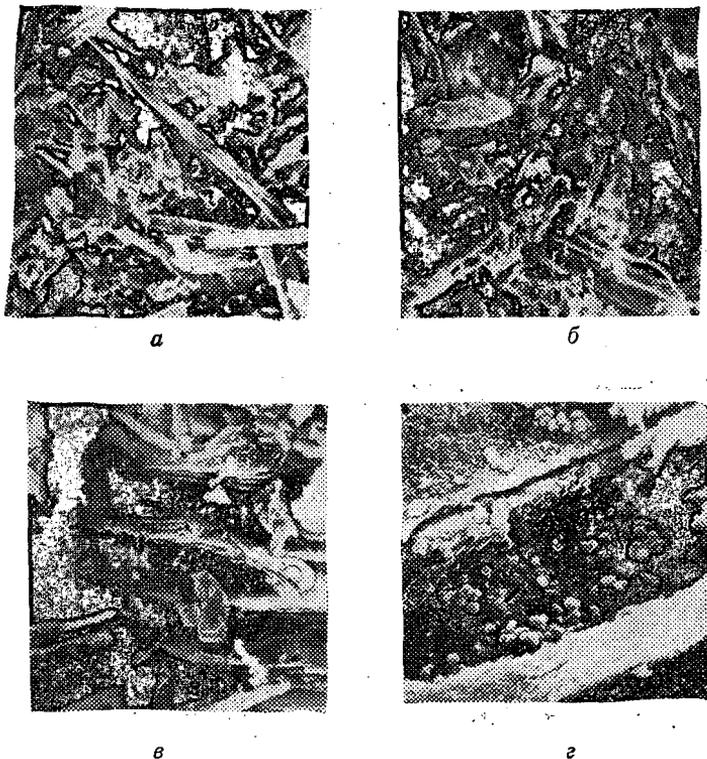


Рис. 1. Растрово-электронные микроснимки исходной коры (а), 2-месячного (б) и 1-годичного (в, г) компостов

Электронное микроскопирование на РЭМ ISH-2 фирмы «Джеол» (Япония) при увеличении от 300 до 3000 раз выявило, что исходная кора имеет четкие границы луба (флоэма) и корки (ритидом) — рис. 1, а. Двухмесячное компостирование привело к изменению первоначальных контуров и их границ. Наблюдается изъеденность, махровость краев на фрагментах коры, появились включения: «наплывы», комочки грибов и органо-минеральных образований (рис. 1, б). Наибольшая деструкция отмечена у частичек коры в 1-годовалом компосте (рис. 1, в), где фрагменты корки и луба трудно различимы между собой, развиты грибной мицелий, бактериальные скопления и кристаллические новообразования (рис. 1, г), возникшие как метаболиты из исходных веществ.

Деструкция растительного материала сопровождалась изменением его химического состава. Содержание органического углерода в компостах несколько снизилось, а введение мочевины привело к увеличению процента азота в 3,0—3,5 раза, что сузило отношение С: N с 75 до 21...27 (табл. 1). В компостированной коре по сравнению с исходной содержание ВОВ уменьшилось почти вдвое, а веществ, экстрагируемых спиртобензолом (липиды, или воскосмолы) в 2,0—3,5 раза. Общий процент веществ, экстрагированных 0,1 М раствором $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, которые условно можно отнести к гумусовым, в коре составил 13,5 от общего углерода, тогда как в компостах не превысил 8,4. Следовательно, 90...92 % углерода, представляющие негидролизуемый остаток (главным образом лигнин), не трансформировались в гумусовые вещества. Сопоставление процентов экстрагированных веществ (13,5 и 8,4) приводит к логически неприемлемому выводу: из свежей коры извлекается больше гумусовых веществ, чем из этого же материала, подвергнувшегося разложению при продолжительном компостировании. Такой артефакт, отмечавшийся и другими исследователями [7, 9], объясняется извлечением из коры других, негумусовых ингредиентов, что свидетельствует о недостаточности используемых в почвоведении методов для анализа органических веществ древесной коры. Однако следует заметить, что в 1-годовалом компосте содержание гуминовых кислот возросло по сравнению с 2-месячным и соотношение групп гумуса

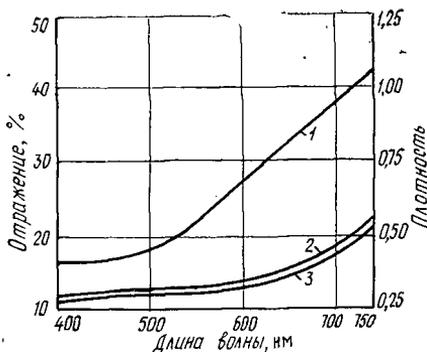
Таблица 1

Групповой состав экстрактивных и гумусоподобных веществ

Показатели	Кора свежая	Компост	
		2-месячный	1-годовалый
Содержание веществ, % от сухой массы:			
водорастворимых	6,5	3,6	3,1
экстрагируемых спиртобензолом	8,4	3,9	2,4
С _{общ.} (по Тюрину)	40,9	40,1	39,1
N _{общ.} (по Къельдалю)	0,54	1,89	1,51
С: N	75	21	27
Содержание веществ в вытяжке 0,1 М раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$:			
С гуминовых кислот	$\frac{3,27}{8,25}$	$\frac{1,90}{4,70}$	$\frac{2,24}{5,70}$
С фульвокислот	$\frac{2,13}{5,20}$	$\frac{1,36}{3,40}$	$\frac{1,04}{2,70}$
С _{г.к.} : С _{ф.к.}	1,6	1,4	2,2
pH водной суспензии	5,6	7,2	6,0

* В числителе — % от сухой массы; в знаменателе — % от С_{общ.}

Рис. 2. Спектры отражения исходной коры (1) и 2-месячного (2) и 1-годовалого (3) компостов



$S_{г.к}$: $S_{ф.к}$ увеличилось до 2,2. Такое изменение можно рассматривать как признак гумификации коры, обусловленный новообразованием собственно гуминовых кислот при продолжительном компостировании.

Данные о гумификации коры в компостах дополняются результатами спектральных исследований. На спектрофотометре СФ-14 в диапазоне длин волны от 400 до 750 нм были сняты видимые спектры отражения измельченных воздушно сухих образцов коры, как это применяется для гумифицированных почв. Рассчитанные спектральные кривые коры и компостов однотипны и имеют плавный переход от синей (400 нм) к красной (750 нм) области спектра (рис. 2). Наибольшая разница отражения образцов при длине волны 750 нм соответствовала появлению у компостированной коры интенсивной черной окраски как диагностического признака освобождения ее от танидов рыжего цвета и накопления гумусовых веществ. Показанная связь гумификации коры с отражательной способностью корокомпостов ввиду единичности наших определений и отсутствия аналогичных литературных данных нуждается в подтверждении.

Полученные результаты сопоставимы с ИК-спектрами тех же образцов, снятыми на спектрометре ИКС-29 в диапазоне 4200... 400 см^{-1} . Все спектры коры и компостов (рис. 3) сходны между собой, основу их составляют полосы поглощения гидроксильных и карбоксильных групп. Идентифицируются сложноэфирные группы, ароматические структуры, углеводородные цепочки, обусловленные СН_2 - и СН_3 -группами. Во всех образцах выражены три полосы поглощения: при 2940 (С—Н аром.), 1515 (С=С аром.) и 900 см^{-1} (С—Н). Следовательно, в процессе компостирования ароматические системы в полиассоциатах коры сохраняются без существенных нарушений. Отличительной особенностью коры явилась полоса поглощения при 1740 см^{-1} , характерная для группы сложных эфиров и кетонов. Наличие ее в спектре коры связывается с составом смолистых веществ, разлагающихся в процессе компостирования; в спектрограммах компостов данная полоса отсутствовала, снизилась и интенсивность полосы 1520 см^{-1} , свойственная — ОН -фенольной группе.

Идентифицировать по ИКС наличие собственно гумусовых веществ в исследованных образцах мешает взаимное наложение их спектров на спектры липидов, лигнина и других соединений, присутствующих как в коре, так и в компостах. Но во всех спектрограммах присутствуют характерные для гуминовых кислот полосы поглощения в областях 3400, 2920 и 2860 см^{-1} .

Более определенное представление о присутствии в компостируемой коре гумусовых кислот дают видимые спектры поглощения, снятые

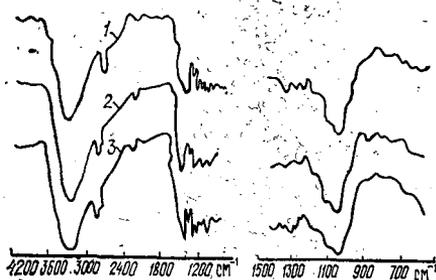


Рис. 3. Инфракрасные спектры исходной коры (1) и коры из 2-месячного (2) и 1-годичного (3) компостов

на СФ-14, и коэффициенты цветности при исследовании пирофосфатных вытяжек. Часть из них можно условно отнести к гуминовым кислотам, учитывая отсутствие достаточно четких пиков, характерных для этой группы соединений, в области 400...750 нм (рис. 4). У исходной коры перегиб спектров поглощения в интервале 480...650 нм свидетельствует не столько о гуминовых кислотах, сколько о наличии окрашенных в рыжий цвет соединений типа танидов. Последние как проявление сложного состава коры хвойных пород [3, 10], по-видимому, и создают отмеченный выше артефакт присутствия гуминовых кислот в свежей и слабо разложившейся коре. Аналогичная картина отмечается и в спектрах поглощения фульвокислот: перегиб в интервале 465—576 нм имеется у свежей коры и отсутствует у компостов.

Природа метаболитов, образующихся в процессе компостирования, частично выявлена при изучении состава водорастворимых веществ [3, 10]. Лабораторный опыт, выполненный И. М. Яшиным на наших образцах коры и компоста, в известной мере моделировал условия и биохимические превращения, происходящие при транспортировке неокоренной древесины в плотях и в анаэробной среде переувлажненной почвы после внесения в нее компостов, особенно весной и осенью. Навески коры и компоста по 50 г помещали в стеклянные банки с притертыми пробками, заливали 60 мл дистиллированной воды и вы-

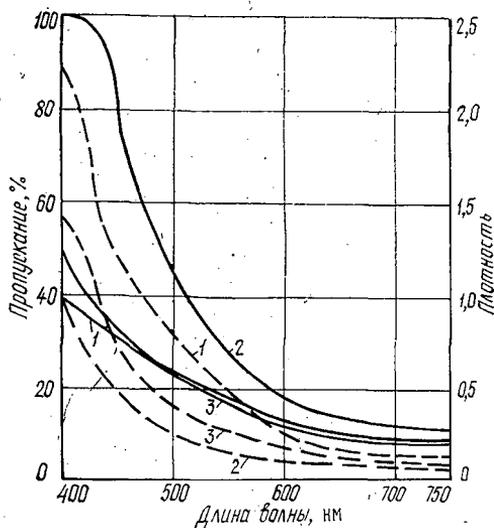


Рис. 4. Спектры поглощения гуминовых кислот (сплошные кривые) и фульвокислот (пунктирные кривые), выделенных из пирофосфатной вытяжки исходной коры (1), 2-месячного (2) и 1-годичного (3) компостов

Таблица 2

Фракционный состав водорастворимых веществ

Показатели	Кора свежая	Компост 2-месячный
$S_{\text{общ}}$ в конце опыта, мг/л	5375	1402
Сорбировано, % от $S_{\text{общ}}$ в растворе	99,5	88,8
Перешло в элюат, % от $S_{\text{общ}}$ на сорбенте:		
водноацетатный	43,2	77,2
аммиачный	28,0	15,0
Десорбировано, % от $S_{\text{общ}}$ на сорбенте	71,2	92,2
pH водной вытяжки:		
в начале опыта	4,4	6,0
в конце опыта	5,9	7,5

держивали в течение 134 сут при температуре около 20 °С. Полученные настои — темноокрашенные растворы — фильтровали через беззольные фильтры, фильтраты фракционировали в хроматографических колонках с активированным углем марки «карболен» в динамическом режиме.

Исследования показали, что в составе фильтратов преобладали ВОВ, полностью сорбировавшиеся углем и представленные индивидуальными органическими соединениями (43,2 % от $S_{\text{общ}}$, табл. 2). В аммиачный элюат из активированного угля перешли вещества полифенольной природы, относящиеся, по мнению И. М. Яшина, к незрелым первым продуктам группы фульвосоединений [6]. Появление таких соединений возможно уже в коре сплавной древесины.

Компостирование резко уменьшило выход ВОВ, и в настое 2-месячного компоста их содержание по $S_{\text{общ}}$ было в 4 раза меньше, чем в настое свежей коры. В составе ВОВ компоста преобладали извлекаемые 90 %-м водным ацетоном неспецифические вещества растительного происхождения, как следствие перехода разлагающихся структур коры в растворимые формы при интенсивном участии грибной микрофлоры и анаэробных целлюлозоразлагающих и маслянокислых бактерий [9]. Изменение реакции pH водных настоев компоста в течение опыта от кислой до слабощелочной свидетельствовало о появлении веществ-метаболитов, среди которых могут находиться и начальные продукты гумификации как синтетического процесса на основе ВОВ.

Проведенные исследования свидетельствуют, что приближение состава коры к гумусовым веществам происходит постепенно и многофазно. Наиболее существенным результатом компостирования является освобождение от основной массы экстрактивных веществ, среди которых имеются токсичные для почвенной биоты и растений [5, 10]. Начальная гумификация характеризуется появлением упрощенных гумусоподобных соединений, близких к фульвокислотам. Лишь при продолжительном компостировании образуются упрощенные легкоподвижные гуминовые кислоты.

Отсутствие фитотоксичности и достаточную гумифицированность коры следует рассматривать как главные показатели экологической безопасности компостов для почвы. В связи с этим необходимо разработать критерии и тесты, характеризующие готовность (спелость) компостов по этим характеристикам.

Почвенно-экологическое требование нетоксичности и гумифицированности не всегда совпадает с требованием сохранения питательной ценности корокомпостов. Необходимое для гумификации продолжитель-