

УДК 661.183.2, 503.53.062.4

## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ СОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, НА ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ Zn В ПОЧВЕ

© *М.В. Бурачевская\**, *Т.В. Бауэр*, *И.П. Лобзенко*, *А.В. Горовцов*, *Е.М. Вечканов*, *А.А. Плотников*, *А.В. Барахов*, *Е.С. Федоренко*, *И.В. Замулина*, *Т.М. Минкина*

*Академия биологии и биотехнологии ЮФУ, пр. Стачки, 194/1, Ростов-на-Дону, 344090 (Россия), e-mail: marina.0911@mail.ru*

Загрязнение почвы тяжелыми металлами не только снижает урожайность сельскохозяйственных культур, но и негативно влияет на здоровье человека и животных. Даже такой биофильный элемент, как Zn, при избыточном поступлении в живые организмы оказывает токсическое воздействие. Внесение в почву сорбентов позволяет обеспечить связывание поллютантов *in situ*, приводящее к уменьшению их подвижности и биологической доступности. В ходе работы были исследованы и сопоставлены физико-химические характеристики гранулированного активированного угля (ГАУ) коммерческого производства и биоугля (биочара), получаемого из региональных отходов сельского хозяйства (шелуха риса), обуславливающие их поглотительную способность по отношению к ионам Zn. В условиях модельного эксперимента показана инактивация металла в загрязненных почвах при применении углеродистых сорбентов. Благодаря высоким сорбционным свойствам ГАУ и биочара установлено уменьшение содержания подвижных (обменных, комплексных и специфически сорбированных) соединений Zn в загрязненных почвах. Наиболее эффективная доза для снижения подвижности ионов металла в почве оказалась равной 5% от массы почвы как для биочара, так и для ГАУ.

*Ключевые слова:* биочар, гранулированный активированный уголь, тяжелый металл, ремедиация, подвижные формы, моделируемое загрязнение.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) № 22-76-10054.*

### **Введение**

В последнее время остро стоит проблема загрязнения почв химическими соединениями различного класса. Среди загрязняющих веществ тяжелые металлы (ТМ) имеют особое экологическое и биологическое значение. Биофильные микроэлементы как, например, Zn, при значительных концентрациях в окружающей среде переходят в разряд загрязняющих веществ [1].

В современных технологиях ремедиации все шире применяется обработка почвы путем внесения в нее сорбентов и/или мелиорирующих добавок, что позволяет обеспечить связывание ТМ, приводящее к уменьшению их подвижности и биологической доступности [2–4]. Кроме того, выбор сорбентов должен

---

*Бурачевская Марина Викторовна* – кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: marina.0911@mail.ru

*Бауэр Татьяна Владимировна* – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, e-mail: bauertatyana@mail.ru

*Лобзенко Илья Павлович* – младший научный сотрудник, e-mail: bkmzyoyo@gmail.com

*Горовцов Андрей Владимирович* – кандидат биологических наук, доцент, e-mail: avgorovcov@sfedu.ru

*Вечканов Евгений Михайлович* – кандидат биологических наук, доцент, e-mail: emvchkanov@sfedu.ru

*Плотников Андрей Александрович* – преподаватель, e-mail: aap@mail.ru

быть основан не только на их способности к прочному закреплению ТМ, но и на создании оптимальных условий произрастания растений. В этом случае увеличиваются не только барьерные функции почв, но и барьерные функции произрастающих на них растений, что позволяет достичь наибольшего эффекта от их применения. Для этих целей в качестве сорбентов используют широкий ряд природных минеральных и органических веществ, отходов промышленности и сельского хозяйства, а также специально разработанных материалов [5, 6].

*Окончание на С. 324.*

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

Углеродистые сорбенты – продукты термической обработки (пиролиза) растительных материалов и некоторых промышленных отходов. Пиролиз преобразует биомассу при повышенных температурах в отсутствие кислорода в углеродсодержащий высокопористый материал [7]. Возможности использования активированного угля и биочара для прочного закрепления загрязняющих веществ в почве способствует их чрезвычайно высокая стабильность в почве. Так, полупериод минерализации биочара (Т50) достигает 100 лет и более, а скорость минерализации ГАУ – еще ниже [8]. Современные исследования [9], основанные на изучении влияния биоуглей на дыхание почв, подтверждают, что содержание углерода в биоуглях, который находится в устойчивой к окислению форме, может сохраняться в почвах до тысячи лет.

Углеродистые сорбенты (активированный уголь, биочар, сажа и другие) могут прочно связывать различные загрязняющие вещества в почве, поскольку обладают большой сорбционной способностью [6]. Удельная площадь поверхности пор гранулированного активированного угля (ГАУ) велика и варьируется в интервале 400–2000 м<sup>2</sup>/г в зависимости от марки угля и способа измерения [10]. ГАУ производится из древесного сырья и является одним из наиболее эффективных средств для очищения почвы. Отличие его от других углеродистых сорбентов заключается в дополнительном этапе активизации в присутствии окислителей при температуре от 800 до 1000 °С после процесса пиролиза, что обеспечивает получение специфической структуры пор и улучшает его адсорбционные свойства [11]. Однако следует отметить высокую стоимость и сложность производства ГАУ, в то время как биочар может быть получен из сельскохозяйственных отходов, сточных вод и других отходов. Имобилизация загрязняющих веществ с использованием биочара становится все более распространенным явлением.

Для производства биочара используют отходы разного рода. Это значительно удешевляет данный продукт, при этом качество получаемого биочара зависит от исходного сырья. Однако сведений по характеристике различных видов биочара недостаточно [12]. Биочар химически инертен и стабилен, имеет высокую абсорбционную способность и огромную пористость [13]. Показано, что внесение в почвы (sandy loam paddy soil) биочара из рисовой соломы и древесины бамбука также существенно снижало концентрацию подвижных форм Cd, Cu, Pb и Zn [14]. Неодинаковые свойства и эффективность, а также чистота получаемых биочаров представляют интерес и требуют дальнейшего изучения. Потенциал производимых биочаров может быть очень полезным для улучшения свойств почвы и восстановления загрязненных почв.

Из-за различий в свойствах углеродистых сорбентов не всегда отмечаются однозначно положительные результаты от внесения их в почву [15, 16]. В основном исследования по действию углеродистых сорбентов проводились на бедных песчаных и кислых почвах. Остается актуальным вопрос в изучении свойств углеродистых сорбентов, эффективность их применения на черноземах, а также влияние их внесения в почву на условия произрастания и развития растений.

Цель работы – изучить влияние внесения углеродистых сорбентов (биочара из шелухи риса и ГАУ из древесины березы) на подвижность ионов Zn в черноземе обыкновенном.

### **Объекты исследования**

Объектами исследования являлись ГАУ коммерческого производства марки БАУ-А [17], полученных из древесины березы под воздействием водяного пара при температуре 800–950 °С с последующим дроблением, и биочар из шелухи риса, полученный на кафедре почвоведения и оценки земельных ресурсов Южного федерального университета, Ростов-на-Дону. Биочар для исследования получали из шелухи риса путем ступенчатого пиролиза в среде без доступа кислорода, включающего стадии просушки сырья (Т=150 °С), предварительной термической обработки (Т<300 °С) и непосредственно пиролиза при температуре 700 °С в течение 45 мин. Выход биочара составил 34%.

---

*Барахов Анатолий Вадимович* – кандидат биологических наук, младший научный сотрудник,  
e-mail: tolik.barakhov@mail.ru

*Федоренко Елена Сергеевна* – младший научный сотрудник, e-mail: elena.fedorenko.99@mail.ru

*Замулина Инна Валерьевна* – ассистент,  
e-mail: ivzmulina@sfned.ru

*Минкина Татьяна Михайловна* – доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой,  
e-mail: tminkina@mail.ru

Исследования выполнялись в условиях модельного опыта. Отбирался верхний слой (0–20 см) чернозема обыкновенного мощного карбонатного среднегумусного тяжелосуглинистого на лессовидных суглинках целинного участка, находящемся вдали от возможных источников загрязнения. Исследуемая почва характеризуется следующими физико-химическими показателями: рН–7.3; 48.1% физической глины (частиц с диаметром <0.01 мм),

28.6% ила (частиц с диаметром  $<0.001$  мм), содержание органического углерода 3.7%; карбонатов – 0.1%; ЕКО почвы –  $36 \text{ сМ}(+)\cdot\text{кг}^{-1}$ . Состав обменных оснований вместе со значительным содержанием органического вещества, наличием высокодисперсных мицеллярных форм карбонатов и лессовидным характером почвообразующих пород обусловили благоприятные физические свойства чернозема обыкновенного: водо- и воздухопроницаемость, неплотное сложение и большую влагоемкость.

Для закладки модельного опыта на дно полиэтиленовых сосудов емкостью 2 л, использованных в качестве вегетационных сосудов, помещали дренаж. В сосуды с дренажем помещали по 2 кг почвы, просеянной через сито диаметром ячеек 2 мм, добавляли Zn в виде водного раствора ацетата металла в дозе 2000 мг/кг в пересчете на чистый элемент. Данный металл является одним из приоритетных загрязняющих веществ почв Ростовской области [18]. Используемая доза внесения металла в форме ацетата в модельном опыте соответствует встречающемуся уровню загрязнения почв импактных зон Ростовской области [15] и других регионах вблизи добычи и переработки руд цветных металлов и химических предприятий [19, 20]. Через 2 месяца после закладки опыта в загрязненную почву добавляли углеродистые сорбенты. В качестве сорбентов вносили ГАУ и биочар. Сорбенты добавляли в загрязненную почву в количестве 1, 2.5 и 5% от массы почвы. Предыдущие исследования показали, что двух месяцев достаточно для процесса трансформации загрязняющих веществ в черноземе [21]. Инкубация проходила при температуре  $+20\text{--}22$  °C и естественном освещении в течение 4 месяцев, также поддерживалась влажность почвы на уровне 60% от полной полевой влагоемкости.

### **Методы исследований**

Массовую долю влаги в сорбентах определяли по ГОСТ Р 52917. По ГОСТ 26714 (1985) была определена зольность сорбентов. Элементный состав углеродистых сорбентов выполнен методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на рентгеновском (РФА) спектрометре «Спектроскан МАКС-GV» (Спектрон, Россия). Морфология поверхности исследуемых сорбентов изучалась при помощи методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ Carl Zeiss EVO-40 XVP, Германия) и конфокальной микроскопии (КМ Keyence VK-9700 Generation II, Япония). Съемка проводилась в стандартных для непроводящих и мало контрастных образцов условиях (низкий вакуум, 15 кВ, повышенная эмиссия), напыление проводящего слоя не проводилось (исследование морфологии в неактивных условиях).

Определение площади удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) и пористости ( $V$ ) углеродистых образцов выполнено на волюметрическом анализаторе «ASAP 2020» (Micromeritics, США) по методу низкотемпературной адсорбции азота. Расчет поверхности и параметров пористости осуществлен методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по  $N_2$  в диапазоне равновесных значений  $P/P_0=0.05\text{--}0.33$ . Рассчитывали объемы микро-, мезо- и макропор, общий предельный объем адсорбционного пространства. Определение объемов микро- и мезопор сорбентов выполняли с помощью сравнительного t-метода с использованием уравнения Hurkins-Jura для расчета толщины статистического слоя адсорбата. Распределение пор по размеру было рассчитано с помощью метода теории функционала плотности NLDFT (density functional theory).

Для оценки подвижности ионов Zn в почве и влияния на нее углеродистых сорбентов применяли 3 параллельные вытяжки: 1н ацетатно-аммонийный буфер (ААБ), pH 4.8, извлекающий обменные формы металла; 1% ЭДТА в ААБ, pH 4.8 – обменные и комплексные формы и 1н HCl – кислоторастворимые формы [22]. Вытяжка ААБ+ЭДТА, предположительно, извлекает обменные и связанные в органо-минеральные комплексы металлы, соответственно, разница между содержанием металлов в вытяжке (ЭДТА+ААБ) и ААБ характеризует соединения металлов, связанные в органо-минеральные комплексы. Раствор 1н HCl вместе с обменными формами переводит в раствор и специфически сорбированные соединения металлов. Значительная часть их представлена металлами, относительно непрочно удерживаемыми оксидами и гидроксидами железа, алюминия, марганца и карбонатами. Следовательно, по разнице между содержанием металла в вытяжке HCl и ААБ рассчитывалось количество специфически сорбированных форм элемента. Суммарное содержание обменных, комплексных и специфически сорбированных форм составляет группу непрочно связанных соединений. С экологической точки зрения данная группа является наиболее важной, поскольку именно входящие в нее соединения металла поступают в растения и выносятся в грунтовые воды [22]. Содержание ионов металла в экстрактах было определено с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) (КВАНТ 2-АТ, ООО «Кортек», Россия). Валовое содержание Zn в почве определяли рентгенофлуоресцентным методом РФА.

Все лабораторные исследования были выполнены в трех повторностях. Статистическую обработку экспериментальных данных (средние и стандартные отклонения) проводили с использованием статистических функций программы STATISTICA 10.0. Результаты считались статистически значимыми при  $p \leq 0.05$ .

### *Результаты и обсуждение*

Содержание гигровлаги в биочаре из шелухи риса составляет 3.3%. В ГАУ, изготовленном из древесины, массовая доля влаги составила 3.5%. Для биочара, изготовленного из шелухи риса, зольность составила 17.6%. ГАУ имеет зольность 10.2%. Кислотность сорбентов (рН): для биочара из шелухи риса – 9.4, для ГАУ – 9.1. В сравнении, величины содержания влаги и кислотности двух сорбентов отличаются незначительно, однако зольность у биочара, изготовленного из шелухи риса, значительно выше, чем у образца, полученного из древесины. Данная разница объясняется разными свойствами сырья: шелуха риса изначально содержит больше минеральных веществ, чем древесина, в особенности больше оксида кремния (табл. 1). Рис является кремнефильным растением и зола, получаемая при сгорании его шелухи, содержит в основном диоксид кремния [23]. В отличие от биочара, полученного из шелухи риса, ГАУ из древесины характеризуется высоким содержанием кальция (24.08% CaO) (табл. 1).

Методом сканирующей электронной микроскопии проанализированы особенности топографии (поверхности) и морфологии (микргеометрии) фрагментов исследуемых сорбентов (рис. 1). Сорбенты имеют биогенную структуру, унаследованную от исходных материалов. Структура ГАУ из древесины сложена из сети каналов и пор разного размера, которые представляют собой остатки сосудистых систем древесины (рис. 1 А, Б). Как видно, рельеф поверхности неоднороден, присутствуют различные изгибы и впадины, которые могут служить сорбционными центрами. Наблюдалась хорошо развитая поверхность образца со множеством выпуклостей и инвагинаций.

Структура шелухи риса является более однородной из исследуемых (рис. 1, В, Г). Она представлена повторяющимися ячейками приблизительно одинаковой формы. Крупные поры на снимках и 3D модели не детектируются. Поверхность частиц была гладкой и инвагинации не наблюдалось. Более упорядоченная и однородная структура объясняет и его более низкую удельную площадь поверхности по сравнению с другим образцом (табл. 2).

Согласно данным таблицы 2, биочар можно отнести к микропористым углям с небольшим содержанием мезопор ( $0.04 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и большим количеством микропор ( $0.30 \text{ см}^3/\text{г}$ ). В то же время ГАУ, наряду с развитой микропористостью ( $0.49 \text{ см}^3/\text{г}$ ), обладает значительным количеством мезопор. Различия в площади поверхности были вызваны различиями в технологии производства: процесс активации ГАУ позволяет получить большую площадь поверхности.

Общее содержание Zn в незагрязненной почве составило 84.3 мг/кг, что согласуется с фоновым уровнем содержания элемента в черноземах [18] (табл. 3). Установлено следующее распределение непрочно связанных соединений Zn в незагрязненной почве: специфически сорбированные > обменные > комплексные.

Содержание обменных соединений Zn в почве без загрязнения согласуется с литературными данными [15, 24], не превышая 3% от общего содержания (рис. 2). При загрязнении почвы наблюдается наибольший рост обменных форм (до 21%), что отражает склонность Zn к ионному обмену в почве (рис. 2).

В почве, загрязненной Zn, доля комплексных форм не превышает 10% от общего содержания (рис. 2). Это связано со слабой комплексообразующей способностью Zn с органическим веществом [25, 26]. При одинаковом рН 1 г гуминовых кислот смог связать 0.995 мг-экв Zn и 2.390 мг-экв Cu, хотя первого элемента было в системе в 2 раза больше второго [27]. Рядом исследователей также отмечалось, что ионы Zn более склонны к взаимодействию с минеральными почвенными компонентами [28, 29].

Подвижные соединения металла представлены в основном их специфически сорбированными формами (табл. 3, рис. 2). При искусственном внесении легкорастворимой соли Zn в почве также наблюдается увеличение концентрации их специфически сорбированных форм. Наибольшее увеличение доли этой фракции с 11 до 27% наблюдается для Zn в загрязненной почве, что говорит об увеличении роли аморфных соединений полуторных оксидов и карбонатов в поглощении и удерживании ионов данного металла [25].

Таблица 1. Элементный состав углеродистых сорбентов, %

Сорбент	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO
ГАУ	24.08	6.30	7.80	3.91	9.40	4.14	2.76
Биочар	5.90	5.02	47.52	3.16	6.93	0.46	3.33

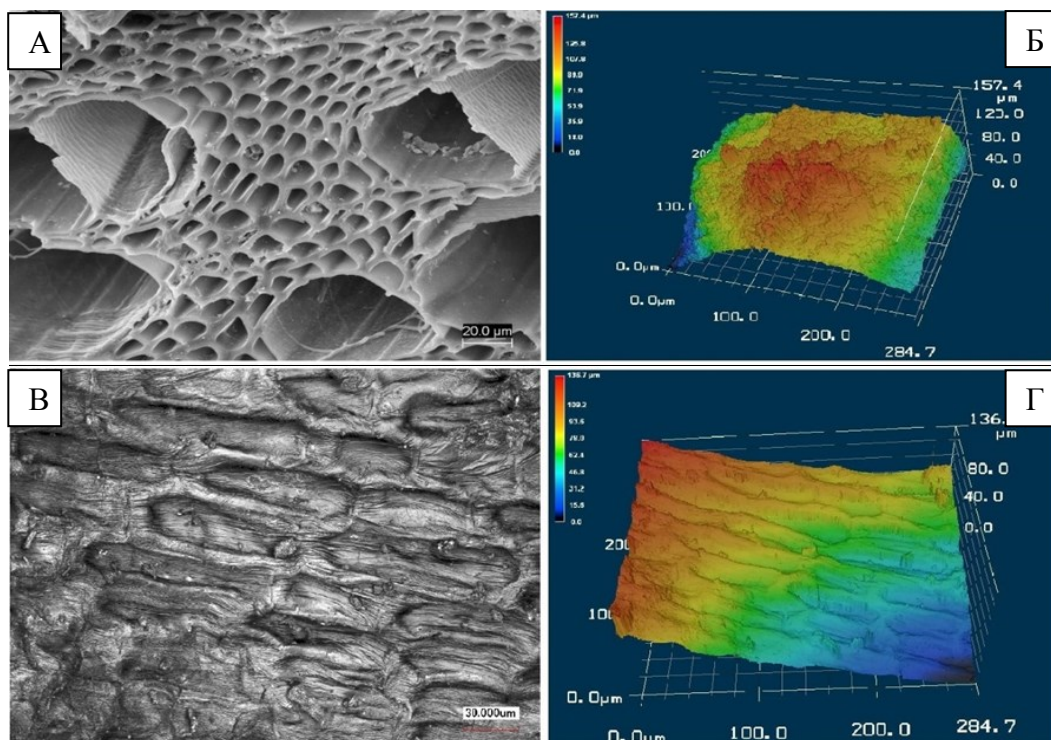


Рис. 1. Результаты микроскопии биочаров: А – СЭМ-фотография ГАУ; Б – 3D модель поверхности ГАУ; В – СЭМ-фотография биочара из шелухи риса; Г – 3D модель поверхности биочара из шелухи риса

Таблица 2. Свойства пористых углеродистых сорбентов

Сорбент	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	V, см <sup>3</sup> /г			
		общий	микро-	мезо-	макро-
ГАУ	766	0.82	0.49	0.17	0.16
Биочар	194	0.65	0.30	0.04	0.31

Таблица 3. Общее содержание и количество обменных, комплексных и специфически сорбированных соединений Zn в почве модельного опыта, мг/кг

Вариант опыта	Соединения металла			Общее содержание, мг/кг
	обменные	комплексные	специфически сорбированные	
Контроль	2.3±0.2	1.1±0.1	9.6±0.9	84.3±4.3
Zn 2000	434.0±39.1	200.9±18.1	554.6±49.9	2089.0±117.0
Zn 2000+1% ГАУ	334.7±30.1	165.3±14.9	486.1±43.8	2080.0±101.0
Zn 2000+1% биочар	305.6±27.5	139.8±12.6	450.3±40.5	2077.0±108.0
Zn 2000+2.5% ГАУ	201.3±18.1	91.4±8.2	378.5±34.1	2084.0±110.0
Zn 2000+2.5% биочар	191.0±17.2	87.1±7.8	350.8±31.6	2088.0±114.0
Zn 2000+5% ГАУ	91.9±8.3	59.1±5.3	288.6±26.0	2081.0±116.0
Zn 2000+5% биочар	81.7±7.4	53.1±4.8	280.6±25.3	2084.0±102.0

Внесение ГАУ в загрязненную Zn почву приводит к снижению подвижности соединений металла по сравнению с загрязненным образцом без сорбента. Доля обменных форм Zn снижается на 5–17%, комплексных форм на 2–7%, специфически сорбированных на 4–13%. При внесении биочара отмечается уменьшение подвижности ионов Zn: обменных форм – на 6–17%, комплексных форм – на 3–7%, специфически сорбированных – на 5–14% (рис. 2).

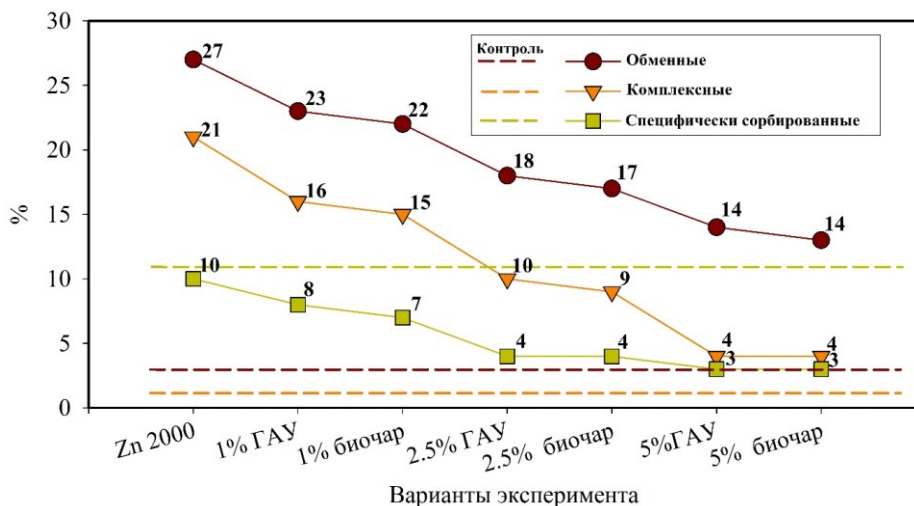


Рис. 2 Доля непрочно связанных соединений Zn в почве модельного опыта, % от общего содержания

С увеличением дозы внесения сорбентов (ГАУ и биочара) отмечается большее снижение подвижности ионов Zn в почве. Полученные данные указывают на способность применяемых сорбентов прочно закреплять на своей поверхности ионы металла и уменьшать их мобильность в загрязненной почве.

Наибольшее снижение подвижности ионов Zn наблюдалось при применении 5% ГАУ/ биочара на дозе ацетата металла 2000 мг/кг (до 4% обменных соединений) (рис. 2). Оба сорбента показали высокую эффективность в загрязненных почвах. Разница между вариантами, как правило, была небольшой (до 2% между применением биочара и ГАУ).

### Заключение

Таким образом, установлены сходства и различия основных показателей физико-химических свойств у исследуемых углеродистых сорбентов. Биочар и ГАУ имеют высокую удельную площадь поверхности, большое количество микропор, низкую влажность и щелочной pH. У ГАУ отмечается более развитая неоднородная поверхность частиц и большее количество мезопор. Биочар отличается большей зольностью. Данные отличия обусловлены природой исходного сырья и условиями получения сорбентов.

Применение биочара и ГАУ в загрязненной почве модельного эксперимента привело к иммобилизации непрочно связанных соединений Zn (обменных, комплексных и специфически сорбированных форм), благодаря их высокопористой структуре. С увеличением дозы внесения углеродистых сорбентов инактивирующий эффект усиливался. Несмотря на большую сложность и стоимость производства ГАУ, сопоставимый уровень эффективности был достигнут при использовании биочара, полученного из отходов сельского хозяйства (шелухи риса). Существенной разницы между эффективностью применения биочара и ГАУ не выявлено. При загрязнении почвы 2000 мг/кг Zn наиболее эффективная доза составляла 5% как в случае биочара, так и ГАУ.

### Список литературы

1. Водяницкий Ю.Н. Сродство тяжелых металлов и металлоидов к фазам-носителям в почвах // *Агрохимия*. 2008. №9. С. 87–94.
2. Liu D., Li S., Islam E., Chen J.R., Wu J.S., Ye Z.Q., Peng D.L., Yan W.B., Lu K.P. Lead accumulation and tolerance of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*) seedlings: applications of phytoremediation // *Journal of Zhejiang University Science B*. 2015. Vol. 16. Pp. 123–130. DOI: 10.1631/jzus.B1400107.
3. Mendez M.O., Maier R.M. Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments an emerging remediation technology // *Environmental Health Perspectives*. 2008. Vol. 116. Pp. 278–283. DOI: 10.1289/ehp.10608.
4. Zhang X., Wang H., He L., Lu K., Sarmah A., Li J., Bolan N.S., Pei J., Huang H. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants // *Environmental Science and Pollution Research*. 2013. Vol. 20. Pp. 8472–8483. DOI: 10.1007/s11356-013-1659-0.
5. Копчик Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // *Почвоведение*. 2014. №7. С. 851–851. DOI: 10.7868/S0032180X14070077.

6. Pukalchik M., Mercel F., Terekhova V., Tlustos P. Biochar, wood ash and humic substances mitigating trace elements stress in contaminated sandy loam soil: Evidence from an integrative approach // *Chemosphere*. 2018. Vol. 203. Pp. 228–238. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.181.
7. Jafri N., Wong W.Y., Doshi V., Yoon L.W., Cheah K.H. A review on production and characterization of biochars for application in direct carbon fuel cells // *Process safety and environmental protection*. 2018. Vol. 118. Pp. 152–166. DOI: 10.1016/j.psep.2018.06.036.
8. Zimmerman A.R., Ouyang L. Priming of pyrogenic C (biochar) mineralization by dissolved organic matter and vice versa // *Soil Biology and Biochemistry*. 2019. Vol. 130. Pp. 105–112. DOI: 10.1016/j.soilbio.2018.12.011.
9. Kuzyakov Y., Bogomolova I., Glaser B. Biochar stability in soil: Decomposition during eight years and transformation as assessed by compound-specific <sup>14</sup>C analysis // *Soil Biology and Biochemistry*. 2014. Vol. 70. Pp. 229–236. DOI: 10.1016/j.soilbio.2013.12.021.
10. Vasilyeva G.K., Strijakova E.R., Nikolaeva S.N., Lebedev A.T., Shea P.J. Dynamics of PCB removal and detoxification in historically contaminated soils amended with activated carbon // *Environmental Pollution*. 2010. Vol. 158. N3. Pp. 770–777. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.10.010.
11. Gilmour C.C., Riedel G.S., Riedel G., Kwon S., Landis R., Brown S.S., Menzie C.A., Ghosh U. Activated Carbon Mitigates Mercury and Methylmercury Bioavailability in Contaminated Sediments // *Environmental Science and Technology*. 2013. Vol. 47. Pp. 13001–13010. DOI: 10.1021/es4021074.
12. Xu S., Chen J., Peng H., Leng S., Li H., Qu W., Hu Y., Li H., Jiang S., Zhou W., Leng L. Effect of biomass type and pyrolysis temperature on nitrogen in biochar, and the comparison with hydrochar // *Fuel*. 2021. Vol. 291. Article 120128. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120128.
13. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review // *Energy Fuels*. 2006. Vol. 20. N3. Pp. 848–889. DOI: 10.1021/ef0502397.
14. Lu K., Yang X., Gielen G., Bolan N., Ok Y.S., Niazi N.K., Xu S., Yuan G., Chen X., Zhang X., Liu D., Song Z., Liu X., Wang H. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil // *Journal of Environmental Management*. 2017. Vol. 186. N2. Pp. 285–292. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.05.068.
15. Amonette J.E., Joseph S. Characteristics of Biochar: Microchemical Properties // *Biochar for Environmental Management Science and Technology*. Earthscan, London, 2009. Pp. 241–250.
16. Рижия Е.Я., Бучкина Н.П., Мухина И.М., Белинец А.С., Балашов Е.В. Влияние биоугля на свойства образцов дерново-подзолистой супесчаной почвы с разной степенью окультуренности (лабораторный эксперимент) // *Почвоведение*. 2015. №2. С. 211–220.
17. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. М., 1976. 8 с.
18. Minkina T.M., Bauer T.V., Batukaev A.A., Mandzhieva S.S., Burachevskaya M.V., Sushkova S.N., Varduni T.V., Sherstnev A.K., Kalinichenko V.P. Transformation of technogenic Cu and Zn compounds in chernozem // *Environmental Engineering and Management Journal*. 2015. Vol. 4. N2. Pp. 481–486. DOI: 10.30638/eeemj.2015.050.
19. Rodríguez L., Ruiz E., Alonso-Azcarate, J., Rincon J. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain // *Journal of Environmental Management*. 2009. Vol. 90. N2. Pp. 1106–1116. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.04.007.
20. Huang S.H. Fractional distribution and risk assessment of heavy metal contaminated soil in vicinity of a lead/zinc mine // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2014. Vol. 24. Pp. 3324–3331. DOI: 10.1016/s1003-6326(14)63473-7.
21. Minkina T., Rajput V., Fedorenko G., Fedorenko A., Mandzhieva S., Sushkova S., Morin T., Yao J. Anatomical and ultrastructural responses of *Hordeum sativum* to the soil spiked by copper // *Environmental Geochemistry and Health*. 2020. Vol. 42. Pp. 45–58. DOI: 10.1007/s10653-019-00269-8.
22. Minkina T.M., Mandzhieva S.S., Burachevskaya M.V., Bauer T.V., Sushkova S.N. Method of determining loosely bound compounds of heavy metals in the soil // *Methods X*. 2018. Vol. 5. Pp. 217–226. DOI: 10.1016/j.mex.2018.02.007.
23. Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я. Кремний и жизнь. Биохимия, токсикология и фармакология соединений кремния: изд. 2-е, перераб. и доп. Рига, 1978. 588 с.
24. Jacquat O., Voegelin A., Kretzschmar R. Soil properties controlling Zn speciation and fractionation in contaminated soils // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009. Vol. 73. Pp. 5256–5272. DOI: 10.1016/j.gca.2009.05.066.
25. Bauer T., Pinski D., Minkina T., Mandzhieva S., Burachevskaya M., Kalinichenko V., Barakhov A. Stabilization dynamics of easily and poorly soluble Zn compounds in the soil // *Geochemistry Exploration Environment Analysis*. 2019. Vol. 19. Pp. 184–192. DOI: 10.1144/geochem2017-086.
26. Burachevskaya M., Minkina T., Mandzhieva S., Bauer T., Chaplygin V., Sushkova S., Tsitsushvili V., Popileshko Y. Chemical partitioning of Zn in soil: Application of two sequential extraction procedures // *Geochemistry Exploration Environment Analysis*. 2019. Vol. 19. Pp. 93–100. DOI: 10.1144/geochem2017-079.
27. Piccolo A., Stevenson F.J. Infrared spectra of Cu<sup>2+</sup> Pb<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> complexes of soil humic substances // *Geoderma*. 1982. Vol. 27. Pp. 195–208. DOI: 10.1016/0016-7061(82)90030-1.
28. Mellis E.V., Casagrande J.C., Cruz, M.C.P. Iron oxides, pH and organic matter effects on nickel adsorption // *Conference proceedings 7th international Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*. 2003. Vol. 5. Pp. 20–21.



29. Manceau A., Marcus M.A., Tamura N., Proux O., Geoffroy N., Lanson B. Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. Vol. 68. Pp. 2467–2483. DOI: 10.1016/S0016-7037(03)00883-4.

*Поступила в редакцию 20 июля 2022 г.*

*После переработки 18 ноября 2022 г.*

*Принята к публикации 23 ноября 2022 г.*

**Для цитирования:** Бурачевская М.В., Бауэр Т.В., Лобзенко И.П., Горовцов А.В., Вечканов Е.М., Плотников А.А., Барахов А.В., Федоренко Е.С., Замулина И.В., Минкина Т.М. Влияние углеродистых сорбентов, полученных из растительного сырья, на подвижность ионов Zn в почве // *Химия растительного сырья*. 2023. №1. С. 323–331. DOI: 10.14258/jcrpm.20230111702.

*Burachevskaya M.V.\* , Bauer T.V., Lobzenko I.P., Gorovtsov A.V., Vechkanov E.M., Plotnikov A.A., Barakhov A.V., Fedorenko E.S., Zamulina I.V., Minkina T.M. INFLUENCE OF CARBONACEOUS SORBENTS OBTAINED FROM VEGETABLE RAW MATERIALS ON THE MOBILITY OF ZN IONS IN SOIL*

*Academy of Biology and Biotechnology SFU, pr. Stachki, 194/1, Rostov-on-Don, 344090 (Russia),  
e-mail: marina.0911@mail.ru*

Soil pollution with heavy metals not only reduces crop yields, but also negatively affects human and animal health. Even such a biophilic element as Zn, when excessively supplied to living organisms, has a toxic effect. The introduction of sorbents into the soil makes it possible to ensure the binding of pollutants in situ, leading to a decrease in their mobility and biological availability. In the course of the work, the efficiency of application and the physicochemical characteristics of organic carbonaceous sorbents, granular activated carbon (GAC) of commercial production and biochar obtained from regional agricultural waste (rice husk) were investigated and compared, which determine their adsorption capacity with respect to Zn ions. Under the conditions of a model experiment, metal inactivation was shown in contaminated soils when using carbonaceous sorbents. Due to the high sorption properties of GAC and biochar, a decrease in the content of all mobile forms (exchange, complex and specifically sorbed) of Zn compounds in contaminated soils, was found. The most effective dose for reducing the mobility of metal ions in the soil was 5% of the soil mass for both biochar and GAC.

*Keywords:* biochar, granular activated carbon, heavy metal, remediation, mobile forms, simulated pollution.

## References

1. Vodyanitskiy Yu.N. *Agrokimiya*, 2008, no. 9, pp. 87–94. (in Russ.).
2. Liu D., Li S., Islam E., Chen J.R., Wu J.S., Ye Z.Q., Peng D.L., Yan W.B., Lu K.P. *Journal of Zhejiang University Science B*, 2015, vol. 16, pp. 123–130. DOI: 10.1631/jzus.B1400107.
3. Mendez M.O., Maier R.M. *Environmental Health Perspectives*, 2008, vol. 116, pp. 278–283. DOI: 10.1289/ehp.10608.
4. Zhang X., Wang H., He L., Lu K., Sarmah A., Li J., Bolan N.S., Pei J., Huang H. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, vol. 20, pp. 8472–8483. DOI: 10.1007/s11356-013-1659-0.

\* Corresponding author.



5. Koptsik G.N. *Pochvovedeniye*, 2014, no. 7, pp. 851–851. DOI: 10.7868/S0032180X14070077. (in Russ.).
6. Pukalchik M., Mercl F., Terekhova V., Tlustos P. *Chemosphere*, 2018, vol. 203, pp. 228–238. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.181.
7. Jafri N., Wong W.Y., Doshi V., Yoon L.W., Cheah K.H. *Process safety and environmental protection*, 2018, vol. 118, pp. 152–166. DOI: 10.1016/j.psep.2018.06.036.
8. Zimmerman A.R., Ouyang L. *Soil Biology and Biochemistry*, 2019, vol. 130, pp. 105–112. DOI: 10.1016/j.soilbio.2018.12.011.
9. Kuzyakov Y., Bogomolova I., Glaser B. *Soil Biology and Biochemistry*, 2014, vol. 70, pp. 229–236. DOI: 10.1016/j.soilbio.2013.12.021.
10. Vasilyeva G.K., Strijakova E.R., Nikolaeva S.N., Lebedev A.T., Shea P.J. *Environmental Pollution*, 2010, vol. 158, no. 3, pp. 770–777. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.10.010.
11. Gilmour C.C., Riedel G.S., Riedel G., Kwon S., Landis R., Brown S.S., Menzie C.A., Ghosh U. *Environmental Science and Technology*, 2013, vol. 47, pp. 13001–13010. DOI: 10.1021/es4021074.
12. Xu S., Chen J., Peng H., Leng S., Li H., Qu W., Hu Y., Li H., Jiang S., Zhou W., Leng L. *Fuel*, 2021, vol. 291, article 120128. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120128.
13. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. *Energy Fuels*, 2006, vol. 20, no. 3, pp. 848–889. DOI: 10.1021/ef0502397.
14. Lu K., Yang X., Gielen G., Bolan N., Ok Y.S., Niazi N.K., Xu S., Yuan G., Chen X., Zhang X., Liu D., Song Z., Liu X., Wang H. *Journal of Environmental Management*, 2017, vol. 186, no. 2, pp. 285–292. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.05.068.
15. Amonette J.E., Joseph S., *Biochar for Environmental Management Science and Technology*. Earthscan, London, 2009, pp. 241–250.
16. Rizhiya Ye.YA., Buchkina N.P., Mukhina I.M., Belinets A.S., Balashov Ye.V. *Pochvovedeniye*, 2015, no. 2, pp. 211–220. (in Russ.).
17. GOST 6217-74. *Ugol' aktivnyy drevesnyy droblyenny. Tekhnicheskiye usloviya*. [GOST 6217-74. Coal active wood shredded. Specifications]. Moscow, 1976, 8 p. (in Russ.).
18. Minkina T.M., Bauer T.V., Batukaev A.A., Mandzhieva S.S., Burachevskaya M.V., Sushkova S.N., Varduni T.V., Sherstnev A.K., Kalinichenko V.P. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2015, vol. 4, no. 2, pp. 481–486. DOI: 10.30638/eemj.2015.050.
19. Rodríguez L., Ruiz E., Alonso-Azcarate, J., Rincon J. *Journal of Environmental Management*, 2009, vol. 90, no. 2, pp. 1106–1116. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.04.007.
20. Huang S.H. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, vol. 24, pp. 3324–3331. DOI: 10.1016/s1003-6326(14)63473-7.
21. Minkina T., Rajput V., Fedorenko G., Fedorenko A., Mandzhieva S., Sushkova S., Morin T., Yao J. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, vol. 42, pp. 45–58. DOI: 10.1007/s10653-019-00269-8.
22. Minkina T.M., Mandzhieva S.S., Burachevskaya M.V., Bauer T.V., Sushkova S.N. *Methods X*, 2018, vol. 5, pp. 217–226. DOI: 10.1016/j.mex.2018.02.007.
23. Voronkov M.G., Zelchan G.I., Lukevits E.Ya. *Kremniy i zhizn'. Biokhimiya, toksikologiya i farmakologiya soyedineniy kremniya: izd. 2-ye, pererab. i dop.* [Silicon and life. Biochemistry, toxicology and pharmacology of silicon compounds: ed. 2nd, revised and additional]. Riga, 1978, 588 p. (in Russ.).
24. Jacquat O., Voegelin A., Kretzschmar R. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, vol. 73, pp. 5256–5272. DOI: 10.1016/j.gca.2009.05.066.
25. Bauer T., Pinskiy D., Minkina T., Mandzhieva S., Burachevskaya M., Kalinitchenko V., Barakhov A. *Geochemistry Exploration Environment Analysis*, 2019, vol. 19, pp. 184–192. DOI: 10.1144/geochem2017-086.
26. Burachevskaya M., Minkina T., Mandzhieva S., Bauer T., Chaplygin V., Sushkova S., Tsitsuashvili V., Popileshko Y. *Geochemistry Exploration Environment Analysis*, 2019, vol. 19, pp. 93–100. DOI: 10.1144/geochem2017-079.
27. Piccolo A., Stevenson F.J. *Geoderma*, 1982, vol. 27, pp. 195–208. DOI: 10.1016/0016-7061(82)90030-1.
28. Mellis E.V., Casagrande J.C., Cruz, M.C.P. *Conference proceedings 7th international Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, 2003, vol. 5, pp. 20–21.
29. Manceau A., Marcus M.A., Tamura N., Proux O., Geoffroy N., Lanson B. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, vol. 68, pp. 2467–2483. DOI: 10.1016/S0016-7037(03)00883-4.

Received July 20, 2022

Revised November 18, 2022

Accepted November 23, 2022

**For citing:** Burachevskaya M.V., Bauer T.V., Lobzenko I.P., Gorovtsov A.V., Vechkanov E.M., Plotnikov A.A., Barakhov A.V., Fedorenko E.S., Zamulina I.V., Minkina T.M. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 1, pp. 323–331. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230111702.

