

Свойства азотсодержащего органо-минерального удобрения на основе коры осины

Веприкова Е.В., Королькова И.В., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В.

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр
СО РАН», Академгородок 50/24, Красноярск, 660036, Россия
E-mail: veprikova2@mail.ru*

Предложен способ получения азотсодержащего органо-минерального удобрения, обогащенного микроэлементами (медью и цинком), с повышенной устойчивостью к вымыванию азота водой, основанный на пропитке подложки из коры осины растворами мочевины и сульфата калия. Приведены данные о составе и свойствах азотсодержащего удобрения на основе пористой подложки из коры осины. Выявлено влияние K_2SO_4 на устойчивость удобрения к вымыванию азота водой. Установлена способность азотсодержащего удобрения на основе коры осины к медленному вымыванию минеральных компонентов водой в течение длительного времени, что определяет его пролонгированное действие. Показано, что после обработки водой при комнатной температуре в течение 12 суток удобрение содержит 43,2 % азота, 36,7 % калия, 32,6 % меди и 33,8 % цинка. Вегетационные эксперименты по проращиванию семян овса выявили ростостимулирующее действие азотсодержащего удобрения на основе коры осины.

Ключевые слова: кора осины, удобрение, мочевина, сульфат калия, вымывание водой, пролонгированное действие.

Введение

Древесная кора, в том числе и кора осины, является доступным и воспроизводимым сырьем для получения биологически активных веществ, кормовых добавок и др. [1 - 3]. Традиционный способ утилизации коры осины – получение органических и органо-минеральных удобрений [4, 5]. Известно, что биотехнологические методы, имеющие наибольшее практическое применение, характеризуются большой продолжительностью процесса получения удобрений из древесной коры. Поэтому разработка способов, позволяющих сократить продолжительность получения удобрений из такого сырья и повысить их эффективность, является актуальной задачей.

Перспективным направлением утилизации отходов биомассы является получение удобрений, способных к медленному, контролируемому выделению питательных элементов в почву. Такие удобрения характеризуются пролонгированным действием и, как следствие, являются более эффективными по сравнению с традиционными водорастворимыми удобрениями. Известно, что медленное выделение питательных элементов в почву повышает их биодоступность для растений [6. 7]. Применение удобрений пролонгированного действия позволяет снизить техногенную нагрузку в агропромышленном комплексе за счет загрязнения почвы и грунтовых вод избытком минеральных удобрений [8].

Следует отметить, что получение азотсодержащих удобрений пролонгированного действия представляет практический и научный интерес. Азот является основным элементом, необходимым для полноценного развития растений. Поэтому его дефицит или избыток в почве может отрицательно влиять на количество и качество растительной продукции. Анализ литературы показал, что наиболее распространенным способом, позволяющим обеспечить медленное и контролируемое выделение азота из удобрений, является применение полимерных покрытий различной природы [9 - 11]. Такой способ позволяет использовать разнообразные отходы, что следует отнести к его достоинствам, а к недостаткам – достаточно высокую стоимость получаемых удобрений.

В литературе описан способ получения водостойких азотсодержащих удобрений, получение которых основано на пропитке древесных опилок водным раствором нитрата аммония [12]. Получаемые азотсодержащие материалы характеризуются медленным вымыванием азота – через 768 часов из них удаляется от 42 до 56 % азота в зависимости от природы древесных опилок. Однако получение таких удобрений является сложным технологическим процессом, поскольку требует применения вакуума. В работе [13] предложен способ получения карбамидсодержащего удобрения с повышенной водостойкостью, включающий пропитку подложки из коры осины водным раствором мочевины и последующее осаждение нитрата мочевины. Установлено, что превращение мочевины на поверхности подложки в нитратную форму позволяет уменьшить вымывание азота из получаемого удобрения в среднем в 2 раза. Разработанное удобрение содержит в своем составе кислоту, что ограничивает возможность его применения на кислых и слабокислых почвах.

Древесные отходы являются дешевым и доступным сырьем, их вовлечение в получение удобрений пролонгированного действия позволит снизить стоимость последних.

Цель работы состояла в изучении свойств азотсодержащего органо-минерального удобрения на основе подложки из коры осины.

Экспериментальная часть

Исходным сырьем для получения азотсодержащего удобрения служила воздушно-сухая (влажность 8,5 %) кора осины, измельченная до следующего фракционного состава, мас. %: (0,5 – 1,0) мм – 75; (1,0 – 2,0) мм – 25. Содержание корки и луба в полидисперсном сырье составляло 60,6 и 39,4 мас. %, соответственно.

Схема получения удобрения включает три основные стадии: получение пористой подложки из коры осины; нанесение на подложку мочевины; нанесение на карбамидсодержащую подложку сульфата калия и микроэлементов (рис. 1).



Рис. 1. Схема получения азотсодержащего удобрения на основе коры осины

Пористую подложку получали обработкой коры осины 1% водным раствором NaOH в течение 1 ч при температуре 90 °С и перемешивании. Значение гидромодуля на стадии щелочной обработки было равно 15. После отделения щелочного раствора фильтрованием подложку промывали водой, нейтрализовали остатки щелочи раствором азотной кислоты и отмывали водой. Стадии промывок водой и нейтрализации проводили при гидромодуле 10 согласно методике, описанной в работе [14]. Пористую подложку сушили до воздушно-сухого состояния при 50°С.

Нанесение мочевины проводили пропиткой пористой подложки водным раствором мочевины. Объем пропиточного раствора мочевины составлял 1,6 см³ на 1 г подложки, что соответствовало влагоемкости подложки, которую определяли по ГОСТ 24160-80. Это количество раствора содержало 100 мг мочевины. Пропитанную подложку выдерживали в закрытой посуде в течение 30 мин при комнатной температуре. Затем сушили до постоянного веса при 100 °С.

Нанесение калийной соли (K_2SO_4) и микроэлементов (Cu^{2+} и Zn^{2+} в виде сульфатов) на карбамидсодержащую подложку проводили пропиткой раствором солей из расчета $1,6 \text{ см}^3$ раствора на 1 г подложки. Концентрацию компонентов в пропиточном растворе рассчитывали так, чтобы удобрение содержало по 0,1 мас.% меди и цинка, а мольное соотношение мочевины и сульфата калия варьировали от 1:0,25 до 1:2. Пропитанный образец выдерживали в закрытой посуде в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем готовое удобрение сушили до постоянного веса при $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Также готовили образец без сульфата калия.

Для изучения химико-группового состава, вымывания активных компонентов и проведения вегетативных опытов применяли удобрение, полученное при мольном соотношении мочевины и сульфата калия, равном 1:1.

Вымывание азота, калия, меди и цинка из получаемого удобрения проводили в стационарном режиме при комнатной температуре по аналогии с методикой работы [12]. К исследуемому образцу массой 4 г приливали 1 дм^3 дистиллированной воды и выдерживали от 24 ч до 12 дней, проводя замену воды над удобрением каждые сутки. По истечении заданного времени в водных растворах определяли концентрацию исследуемых компонентов. Содержание общего азота в растворах определяли по методу Кьельдаля (ГОСТ 32467-2013). Азот мочевины определяли фотометрическим методом (по содержанию биурета) согласно ГОСТ 32555-2013.

Количество калия, меди и цинка определяли атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным методами на приборе Analyst-400. Величину вымывания активных компонентов из удобрения (V_i , %) рассчитывали следующим образом:

$$V_i = [m_i^2 : m_i^1] * 100 \quad (1)$$

где m_i^1 – исходное количество компонента (азота, калия, меди или цинка) в удобрении, мг/г; m_i^2 – количество компонента, перешедшего в раствор, мг/г.

Содержание в подложке лигнина (в модификации Комарова), целлюлозы (по Кюршнеру), веществ, растворимых в 1 % NaOH, и золы определяли согласно общепринятым в химии древесины методикам [15]. Химический анализ золы проводили по ГОСТ 10538-87, определяя металлы атомно-эмиссионным методом на приборе Analyst-400.

ИК спектры подложки из коры осины до и после нанесения мочевины были получены на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в области $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$. Образцы для получения ИК спектров готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия при одинаковых условиях (5 мг на 1000 мг бромида калия). Полученная спектральная информация была обработана с помощью пакета программ OPUS (версия 5.5).

Электронно-микроскопические исследования и рентгеноспектральный микроанализ (РСА) качественного состава образцов проводили на электронных растровых микроскопах ТМ-1000 и ТМ - 3000 (НИТАСНИ, Япония).

В качестве тест-объекта для оценки ростостимулирующего действия удобрения на основе коры осины использовали семена овса сорта «Мегион». Их проращивание проводили согласно методике ГОСТ 12038-84, используя рулоны из фильтровальной бумаги. На увлажненные кипяченной охлажденной водой рулоны фильтровальной бумаги наносили 4 г удобрения. Затем на поверхность удобрения равномерно помещали 60 штук семян овса и выдерживали в течение 7 дней при температуре 21-25 °С. В качестве контрольного варианта служила кипяченая водопроводная вода. Ростостимулирующее действие удобрения оценивали по изменениям средней длины образовавшихся корней и ростков. Также определяли всхожесть семян.

Результаты и обсуждение

Как следует из рис. 1, разработанное азотсодержащее удобрение представляет собой биокomпозитный материал, органическая составляющая которого формируется за счет подложки из коры осины и мочевины, а минеральная – представлена, помимо золы подложки, сульфатом калия и микроэлементами. На долю подложки в получаемом удобрении приходится 80,85 мас.%, поэтому ее физико-химические свойства оказывают существенное влияние на его свойства.

Основными компонентами органической части подложки и, следовательно, полученного удобрения являются целлюлоза, лигнин и вещества, способные растворяться 1% водным раствором щелочи (табл. 1).

Таблица 1. Групповой химический состав подложки из коры осины и органо-минерального удобрения на ее основе

Компоненты*	Подложка из коры осины	Органо-минеральное удобрение
Вещества, извлекаемые горячей водой	7,3	6,2
Вещества, извлекаемые 1% NaOH	22,8	19,5
Целлюлоза	40,1	35,0
Лигнин	24,9	21,2
Зола	4,9	18,1

*В пересчете на абсолютно сухую массу

Было установлено, что в результате щелочного гидролиза из коры осины удаляется до 40,9 мас. % органических веществ, включая полифенольные кислоты, полипептиды, смолы, жиры и др. [15, 16]. За счет этого содержание в подложке щелочерастворимых веществ уменьшается в 2,25 раза по сравнению с исходной корой (кора содержит 51,4 % таких

веществ). Очевидно, что щелочной гидролиз приводит к повышению устойчивости подложки к гниению, поскольку способность растительных материалов растворяться в 1% растворе NaOH характеризует их активность к микробиологической деградации (гниению) [15]. Это является важным фактором, характеризующим возможность применения подложки для создания удобрений с длительным сроком действия.

Увеличение содержания золы в удобрении на основе коры осины и отдельных микроэлементов в ней является следствием нанесения сульфатов калия меди и цинка. Было установлено, что количество натрия в подложке, а следовательно, и в удобрении, в 2,3 раза больше, чем в исходной коре (0,18 мг/г) (табл. 2). Очевидно, это обусловлено неполным удалением щелочи из подложки при ее получении.

Таблица 2. Содержание микроэлементов в золе подложки из коры осины и органо-минерального удобрения на ее основе

Микроэлемент	Содержание микроэлементов, мг г*	
	Подложка из коры осины	Органо-минеральное удобрение
Калий	6,08	136,39
Кальций	14,78	14,80
Магний	1,32	1,31
Натрий	0,42	0,41
Медь	0,015	1,02
Цинк	0,32	1,35

*В пересчете на абсолютно сухую массу

Химический анализ золы подложки выявил высокое содержание в ней кальция (табл. 2). С помощью электронно-микроскопических исследований было установлено различие в распределении кальция по поверхности подложки. Согласно РЭМ изображениям поверхностей частиц корки и луба, большая его часть локализована на поверхности частиц последнего (рис. 2).

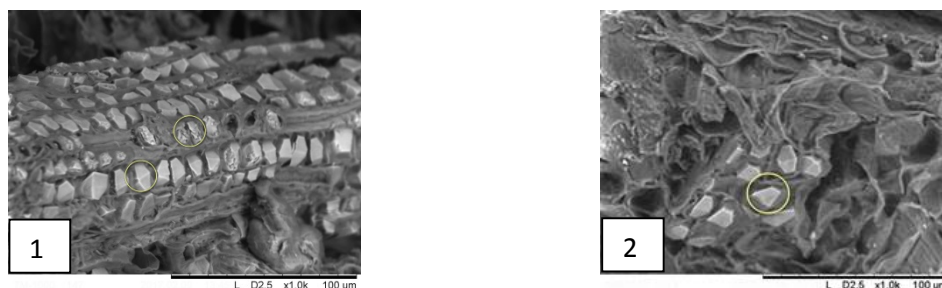


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности частиц луба (1) и корки (2), входящих в состав подложки из коры осины. Увеличение в 1000 раз.

Основная часть включений на поверхности частиц луба имеет размер от 6,35 до 14,82 мкм. Качественный анализ выделенной области (желтый кружок на рис. 2-1) методом РСА показал, что эти включения представляют собой кристаллы кальция в виде преимущественно карбонатов и оксалатов. На поверхности присутствуют и более мелкие включения с размером от 0,88 до 2,45 мкм, представляющие собой, помимо кальция, кристаллы солей магния, калия, натрия. Рис. 2-1 показывает, что частицы минеральных включений практически полностью заполняют крупные поры луба. Размер пор на поверхности частиц луба, идентифицируемых на РЭМ изображении, составляет от 3,46 до 12,11 мкм. На рис. 2-1 видны 6 рядов пор, заполненных минеральными включениями, основная часть которых представлена кальцием. На поверхности корки присутствует существенно меньше частиц кальция, который был идентифицирован в результате РСА анализа выделенной области на рис. 2-2. Следует отметить, что полученные данные по распределению кальция в отдельных компонентах коры осины согласуются с данными работ [16, 17].

Кроме того, сравнение рис. 2-1 и 2-2 показало различие текстуры поверхности луба и корки. На поверхности корки присутствуют крупные поры и полости с более широким, по сравнению с лубом, распределением пор по размерам. Отсутствует и упорядоченность в расположении пор, характерная для текстуры луба. На полученном РЭМ изображении были идентифицированы поры размером от 2,96 до 45,37 мкм. На стенках отдельных крупных пор было выявлено присутствие многочисленных мелких пор размером от 454 нм до 1,11 мкм (рис. 2-2). Эти мелкие поры, (так называемые «ситовые поля» [18]) соединяют между собой соседние, более крупные элементы. Такая текстура подложки способствует равномерному распределению минеральных компонентов, наносимых из водных растворов.

На рис. 3 приведены ИК спектры подложки из коры осины (кривая 1) и органо-минерального удобрения, полученного нанесением на подложку мочевины (кривая 2) с последующей пропиткой его раствором сульфата калия (кривая 3). В ИК - спектре подложки из коры осины (кривая 1, рис. 3) присутствуют полосы поглощения (п.п.) в области 3800–2500 см^{-1} , при 1626 см^{-1} и в области 850-400 см^{-1} , принадлежащие валентным, деформационным и маятниковым колебаниям связанной воды и различных типов ОН - групп. П.п. при 292 и 2851 см^{-1} относятся к валентным колебаниям алифатических CH_3 - и CH_2 - групп. Полоса при 1739 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$ групп, которые могут входить в состав кетонов, альдегидов, карбоновых кислот. Поглощение в области 1300-850 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{C}$ связей и деформационным колебаниям CH_2 и CH_3 групп [19].

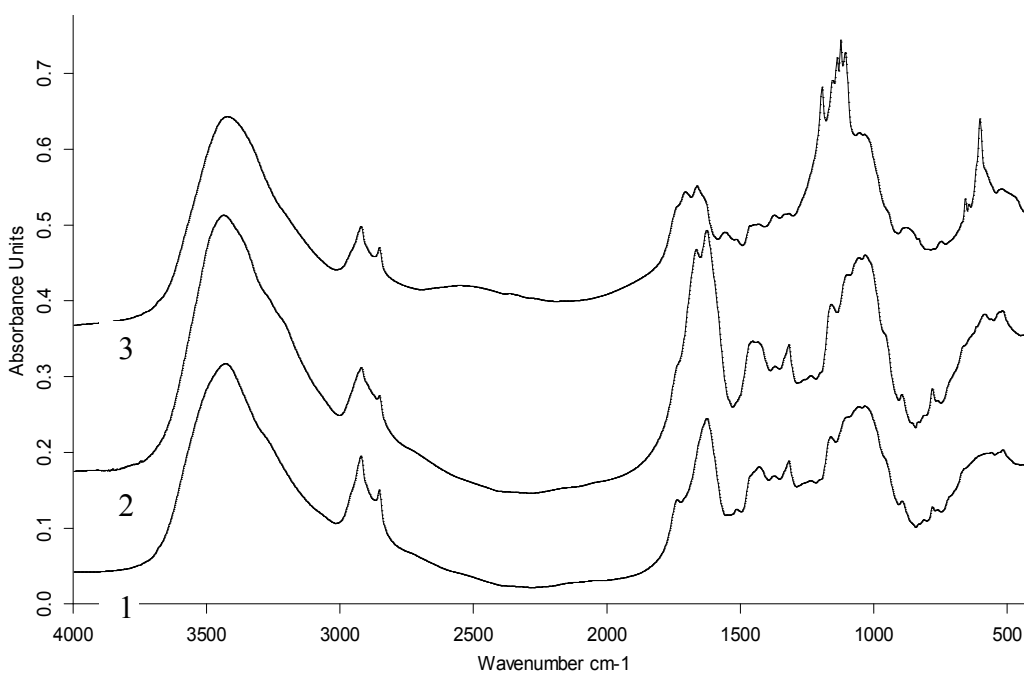


Рис. 3. ИК спектры подложки из коры осины (1), подложки после нанесения мочевины (2) и органо-минерального удобрения (3). Удобрение получено при мольном соотношении мочевины и сульфата калия 1:1.

ИК спектр образца, полученного пропиткой подложки раствором мочевины (кривая 2, рис. 3) значительно отличается от исходного спектра подложки: появляются новые п.п., отдельных структурных групп мочевины. При этом сдвига характеристических п.п. как подложки, так и мочевины не происходит, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между мочевиной и подложкой [13, 19].

Из сравнения ИК спектров подложки, пропитанной мочевиной (кривая 2, рис. 3) со спектром подложки, прошедшей дополнительную обработку сульфата калия (кривая 3, рис. 3) следует, что сульфат ионы входят в состав образца, о чем свидетельствует наличие п.п. в областях 1300-1070 и 700-530 cm^{-1} [19].

Благодаря своему химико-групповому составу, удобрение на основе подложки из коры осины является источником ценных органических веществ, которые переходят в почву в результате его биоразложения.

Было установлено, что нанесение на карбамидсодержащую подложку сульфата калия приводит к уменьшению вымывания азота. Увеличение содержания калийной соли в удобрении до 1 моль на моль мочевины приводит к уменьшению показателя вымывания в 1,8 раза по сравнению с образцом, не содержащим сульфата калия. Дальнейшее увеличение содержания этого компонента в удобрении мало влияет на вымывание азота (рис. 4).

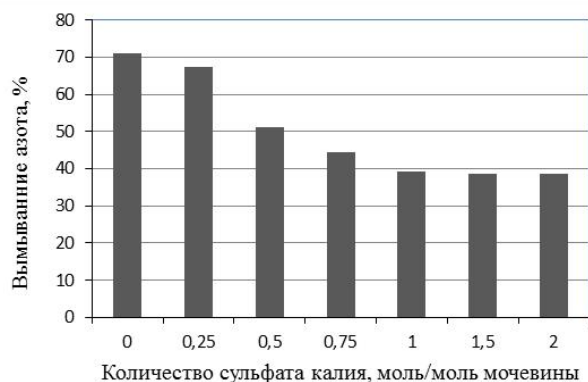


Рис. 4. Влияние содержания сульфата калия в удобрении на основе подложки из коры осины на вымывание азота водой (продолжительность вымывания 24 ч)

Следует отметить, что образцы удобрений, полученные при мольном соотношении мочевины и сульфата калия 1:1 - 1:2, по вымыванию азота мало уступают удобрению, содержащему нитрат мочевины – из этого удобрения в течение 24 ч вымывается 38,2 % азота [13]. Но, в отличие от него, в состав разработанного удобрения не входит азотная кислота, что расширяет возможность применения на различных типах почв.

Наблюдаемое изменение вымывания азота может быть, вероятно, следствием уменьшения растворимости мочевины в присутствии сульфата калия. Это может быть обусловлено возможным взаимодействием мочевины с неорганической солью. Так же известна способность некоторых солей, в частности хлорида калия, уменьшать растворимость мочевины [20]. В предварительных экспериментах было установлено, что максимальный уменьшение вымывания азота достигается в случае применения сульфата калия. При пропитке карбамидсодержащей подложки раствором хлорида или нитрата калия (мольное соотношение мочевины и калийной соли составляло 1:1) вымывание азота уменьшается не более, чем в 1,2 раза.

Ранее было показано, что температура сушки биокomпозитных удобрений на основе подложек из луба коры березы является важным фактором уменьшения вымывания нанесенных компонентов водой [21]. В данном случае максимально возможная температура сушки ограничена значением температуры плавления мочевины (132,7 °C), выше которой начинается ее разложение [20]. Поэтому высушивание на всех этапах получения удобрения проводили при 100 °C.

Рис. 5 - 1 показывает, что в процессе сушки часть нанесенных на подложку солей, выносится фронтом испарения на внешнюю поверхность частиц удобрения, располагаясь по краям крупных пор и полостей.

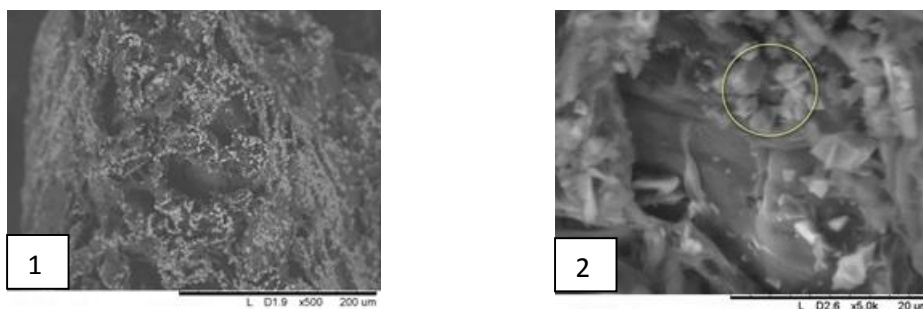


Рис. 5. РЭМ изображения поверхности азотсодержащего органо-минерального удобрения на основе подложки из коры осины (мольное соотношение мочевины и K_2SO_4 1:1). Увеличение в 500 раз (1) и 5000 раз (2).

На поверхности удобрения были обнаружены частицы размером от 0,74 до 1,17 мкм и крупные агломераты, минимальный размер которых составляет 3,18 – 4,75 мкм. Часть минеральных компонентов остается в более мелких порах подложки (рис. 5– 2). Эти включения расположены, в основном, по краям и на стенках пор. Были определены размеры минеральных частиц, локализованных в выделенной области поверхности, которые составили от 0,68 до 1,93 мкм. Так же на представленной поверхности присутствуют единичные более мелкие частицы размером 0,18 – 0,57 мкм. Представленное на рис. 5-2 изображение участка поверхности удобрения показывает, что в мелких порах остается достаточно много частиц минеральных солей. Вследствие такого распределения, процессы внутренней диффузии могут затруднять вымывание водой минеральных компонентов из удобрения.

В табл. 3 приведены результаты вымывания минеральных компонентов из удобрения на основе подложки из коры осины водой в течение 12 суток. Удобрение было получено при мольном соотношении мочевины и сульфата калия, равном 1:1. Наибольшее количество минеральных компонентов вымывается из удобрения в первые сутки, затем их вымывание существенно замедляется. Следует отметить, что по способности к вымыванию водой калий и микроэлементы отличаются незначительно. Азот же, как следует из табл. 3, вымывается в меньшей степени – на 6,5 - 10,6 %.

Таблица 3. Вымывание азота, калия, меди и цинка из органо-минерального удобрения на основе подложки из коры осины

Компонент	Остаточное содержание компонентов в удобрении после вымывания водой, мас. %*				
	1 сутки	2 суток	4 суток	8 суток	12 суток
N	39,1 ± 0,2	43,3 ± 0,2	47,5 ± 0,3	52,7 ± 0,3	56,8 ± 0,4
K_2O	49,6 ± 0,3	54,2 ± 0,3	57,6 ± 0,4	60,2 ± 0,3	63,3 ± 0,4
Cu^{2+}	48,2 ± 0,4	55,4 ± 0,3	60,2 ± 0,4	64,3 ± 0,4	67,4 ± 0,5
Zn^{2+}	49,3 ± 0,2	56,5 ± 0,4	59,7 ± 0,3	63,6 ± 0,3	66,2 ± 0,4

* от исходного содержания калия

Эксперимент по вымыванию минеральных компонентов в течение 12 суток показал, что в удобрении остается 43,2 % азота, 36,7 % калия, 32,6 % меди и 33,8 % цинка (% от исходного количества). Это, наряду со способностью к медленному вымыванию активных компонентов, свидетельствует о эффекте пролонгированного действия удобрения на основе коры осины. Важно отметить, что достаточно большое вымывание активных компонентов водой в первые сутки позволяет променять разработанное удобрение для эффективного устранения дефицита макро- и микроэлементов питания растений. Этот факт, в сочетании со способностью к пролонгированному действию, определяет потенциал удобрения в качестве альтернативы традиционным водорастворимым удобрениям.

Были проведены эксперименты по проращиванию семян овса сорта «Мегион» в присутствии азотсодержащего органо-минерального удобрения (ОМУ), результаты которых приведены в табл. 4. Удобрение имело следующий состав, мас. %: 3,75 азота, 10,72 калия, 4,48 серы, по 0,1 % меди и цинка, остальное – подложка из коры осины.

Таблица 4. Результаты вегетационных экспериментов

Вариант опыта	Всхожесть, % $X \pm Sx$	Kv , %	Длина ростка, мм $X \pm Sx$	Kv , %	Длина корней, мм $X \pm Sx$	Kv , %
Вода – контроль	100	36	61 ± 2	27	72 ± 2	35
ОМУ	100	28	89 ± 3	20	102 ± 4	30

Примечание. ОМУ – азотсодержащее органо-минеральное удобрение на основе подложки из коры осины; X - среднее значение; Sx - стандартная ошибка среднего, Kv – коэффициент вариации.

Разработанное удобрение оказало позитивное действие на процесс прорастания семян овса по сравнению с контрольным опытом. Увеличение длины ростка составило 1,5 %, а длины корней – 1,4%. Всхожесть семян в присутствии удобрения составила 100 % (табл. 4).

Заключение

Разработан способ получения азотсодержащего органо-минерального удобрения с повышенной устойчивостью к вымыванию азота водой, основанный на пропитке подложки из коры осины растворами мочевины и сульфата калия, содержащего в качестве микроэлементов медь и цинк.

Основными компонентами органической части полученного удобрения являются целлюлоза, лигнин и щелочерастворимые вещества.

Установлено, что пропитка карбамидсодержащей подложки раствором сульфата калия приводит к существенному (в 1,8 раза) уменьшению вымывания азота водой из получаемого удобрения.

После обработки органоминерального удобрения водой при комнатной температуре в течение 12 суток в удобрении остается 43,2 % азота, 36,7 % калия, 32,6 % меди и 33,8 % цинка (% от исходного количества), что свидетельствует об эффекте пролонгированного действия удобрения на основе коры осины.

В результате экспериментов по проращиванию семян овса выявлено ростостимулирующее действие полученного азотсодержащего удобрения.

В работе использованы приборы Красноярского регионального Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Литература

1. Соболева С.В., Ченцов Л.И., Воронин В.М. Переработка коры осины с получением биологически активных веществ и кормовых продуктов. Красноярск: СибГТУ, 2013. 77с.
2. Сафин Р.Г., Зиятдинова Л.Ф., Арсланова Г.Р. Экстрагирование биологически активных веществ из коры осины // Лесной вестник. 2017. Т. 21. № 2. С. 65-69 / DOI: 10.18698/2542-1468-2017-65-69
3. Martin C.N. Vemele, Ahmed Koubaa, Alain Cloutier, Patrice Soulounganga Effect of fiber content and size on the mechanical properties of bark/HDPE composites // Composites: Part A. 2010. Vol.41. P. 131-137.
4. Ульянова О.А., Чупрова В.В. Минерализация коры разных видов деревьев и удобрительных композиций на ее основе // Агрехимия. 2015. № 2, С. 33 – 45.
5. Ульянова О.А., Чупрова В.В. Гумификация коры различных видов деревьев и удобрительных композиций на ее основе // Агрехимия. 2016. № 5, С. 11 – 20.
6. Chang Tian, Xuan Zhou, Quang Liu, Jian-wei Peng, Wen-ming Wang, Zhan-hua Zhang, Yong Yang, hai-xing Song, Chan-yun Quan Effects of a controlled-release fertilizer on yield, nutrient uptake and fertilizer usage efficiency in early ripening rapeseed (*Brassica napus* L.) // Journal of Zhejiang University – SCIENCE B (Biomedicine&Biotechnology). 2016. Vol. 17. No.10. P. 775 – 786 / dx.doi.org/10.1631/jzus.B1500216

7. Azeem B., Kushaari K. Z., Man Z. B. et al Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer // Journal Control. Release 2014, Vol. 181, P. 11 – 21 / dx. doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.02.020
8. Trenkel M.E. Slow- and Controlled – release and stabilized Fertilizers: An option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. Second edition. Paris: IFA, 2010. 160 p.
9. Pantang LU, Yanfei Zhahg, Cong Jia, Chongji Wang, Xiao Li, Min Zhang Polyurethane from liquefied wheat straw as coating material for controlled release fertilized // BioResources 2015. V. 10. No. 4. P.7877 – 7888 / DOI:10.15376/biores.10/4.7877-7888
10. Harmaen Ahmad Saffian, Khalina Abdan, Mohd Ali Hassan, Nor Azowa Ibrahim, Mohammad Jawaid Characterisation and biodegradation of poly(lactic acid) blended with oil palm biomass and fertilizer for bioplastic fertilizer composites // BioResources 2016.. V. 11. No.1. P.2055 – 2070 / DOI:10.15376/biores,11.1.2055-2070
11. Boon Khoon Tan, Yern Chee Ching, Seng Neon Gan, Shaifulazuar Rozali Biodegradable mulches based on poly(vinyl alcohol), Kenaf fiber, and urea // BioResources 2015.. V. 10. No. 3. P.5532 – 5543 / DOI:10.15376/biores.10.3.5532-5543
12. Sheikh Ali Ahmed, Jong In Kim, Kyung Mi Park, Su Kyoung Chun Ammonium nitrate-impregnated woodchips: a slow-release fertilizer for plants // J. Wood Science. 2011. Vol. 57. P. 295-301/ DOI:10.1007/s10086-011-1178-x
13. Веприкова Е.В., Королькова И.В., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Получение карбамидсодержащего биокомпозитного удобрения с повышенной водостойкостью на основе коры осины // Журнал сибирского федерального университета. Химия. 2017. Т.10. № 4. С. 501 – 513 / DOI:10.17516/1998-2836-0044
14. Веприкова Е.В., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Получение биокомпозитных фосфоркалийных удобрений пролонгированного действия на основе коры лиственницы // Химия растительного сырья. 2017. №3. С. 201-209 / DOI:10.14258/jcprgm.2017031788
15. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химиидревесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов. М.: Экология, 1991. 320 с.
16. Дейнеко И.П., Фаустова Н.М. Элементный и групповой химический состав коры и древесины осины // Химия растительного сырья. 2015. № 1. С. 51-62 / DOI:10.14258/jcprgm.201501461
17. Микова Н.М., Фетисова О.Ю., Иванов И.П., Павленко Н.М., Чесноков Н.В. Изучение термического воздействия на превращения древесины и коры осины // Химия растительного сырья. 2017. № 4. С 53 – 64 / DOI: 10.14258/jcprgm.2017042018
18. Фенгель Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. М.: Лесная промышленность, 1988. 512 с.

19. Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts. G.Socrates. John Wiley- Sons, 2004. 347 p.
20. Сергеев Ю.А., Кузнецов Н.М., Чирков А.В. Карбамид: Свойства, производство, применение: монография. Нижний Новгород: Кварц, 2015. 543 с.
21. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Изучение вымывания КСl водой из биокomпозитных удобрений на основе коры березы // Журнал сибирского федерального университета. Химия. 2015. Т. 8. №1. С. 25 – 34.