Spis treści

Wstęp 9

Jan Koper, Joanna Lemanowicz, Oddziaływanie wieloletniego nawożenia mineralno-organicznego na zmiany zawartości wybranych frakcji fosforu i aktywności fosfatazowej gleby 11

Jan Koper, Joanna Lemanowicz, Dynamika zawartości fosforu przyswajalnego oraz aktywności fosfatazy kwaśnej w glebie nawożonej obornikiem i nawozem mineralnym 21

Przemysław Tkaczyk, Wiesław Bednarek, Microelements in limed soil fertilized with nitrogen and phosphorus 30

Daniel Mikła, Krystyna Hoffmann, Józef Hoffmann, Andrzej Biskupski, Zastosowanie związków fosforu do produkcji nawozów zawiesinowych 36

Stanisław Kowalik, Problem fosforu w objętych rekultywacją rolniczą bardzo zwięzłych gruntach zwałowiskowych górnictwa siarki 49

Zdzisław Ciećko, Tomasz Najmowicz, Mirosław Wyszkowski, Kazimierz Markiewicz, Oddziaływanie zanieczyszczenia gleby arsenem na zawartość fosforu w roślinach 60

Stanisław Kalembasa, Beata Kuziemska, Wpływ zanieczyszczenia gleby niklem na plon i zawartość fosforu w kupkówce pospolitej oraz aktywność enzymatyczną gleby 72

Grażyna Jurgiel-Małecka, Marzena Gibczyńska, Danuta Brzostowska-Żelechowska, Wpływ nawożenia azotem na zawartość fosforu i wartość stosunku N:P w wybranych odmianach botanicznych cebuli 82

Michał Kopeć, Krzysztof Gondek, Zmiany zawartości fosforu w kukurydzy nawożonej materiałami organicznymi 89

Barbara Wiśniowska-Kielian, Kazimierz Klima, Ocena zawartości przyswajalnych form fosforu w glebach spod uprawy pszenicy z gospodarstw ekologicznych i konwencjonalnych województwa małopolskiego na tle wybranych ich właściwości 99

Dorota Kalembasa, Beata Wiśniewska, Wpływ nawożenia podłożem popieczarkowym na zawartość, pobranie i wykorzystanie fosforu przez życicę wielokwiatową 109

Stanisław Kalembasa, Barbara Symanowicz, Zmiany zawartości fosforu całkowitego w glebie i rutowicy wschodniej (*Galega orientalis* Lam.) pod wpływem nawożenia mineralnego NPKCa 115

Józef Koc, Andrzej Skwierawski, Wskaźniki ilościowe i uwarunkowania przemieszczania się fosforu ze zlewni rolniczych do wód powierzchniowych 122

Andrzej Wysokiński, Stanisław Kalembasa, Wpływ dodatków mineralnych i organicznych do osadów ściekowych oraz ich kompostowania na zawartość, pobranie i współczynnik wykorzystania fosforu przez rośliny 141

Agnieszka Godlewska, Stanisław Kalembasa, Wpływ osadów ściekowych, popiołu węgla kamiennego i wapnowania na zawartość, pobranie i współczynnik wykorzystania fosforu przez rośliny 152

Edyta Krutysz-Hus, Katarzyna Pawęska, Kazimierz Chmura, Krzysztof Kuczewski, Stopień usuwania związków fosforu w roślinno-glebowych oczyszczalniach ścieków i z gruntów rolniczego wykorzystania osadów ściekowych 159

Maja Słupczyńska, Stefania Kinal, Barbara Król, Monika Hadryś, Biodostępność fosforu u rosnących owiec żywionych mieszankami treściwymi zawierającymi różne związki cynku i selenu 171

Maria Dymnicka, Magdalena Dębska, Ewa Arkuszewska, Wanda Olech, Ocena zaopatrzenia żubrów z Puszczy Białowieskiej w fosfor i wapń na podstawie zawartości w tkankach i sierści 181

Regina Kijkowska, Krystalizacja w układzie $Eu_2O_3 – MgO – P_2O_5 – H_2O$ 190

Regina Kijkowska, Zygmunt Kowalski, Danuta Pawłowska-Kozińska, Zbigniew Wzorek, Wpływ zanieczyszczeń obecnych w kwasie fosforowym H_3PO_4 na temperaturę tworzenia się difosforanu sodu 198

Regina Kijkowska, Zygmunt Kowalski, Danuta Pawłowska-Kozińska, Zbigniew Wzorek, Antagonizm między jonami SiF_6^{2-} i Al^{3+} względem przemiany polimorficznej (Faza-II $\rightarrow$ Faza-I) tripolifosforanu sodu 207

Irena Szczygieł, Aleksandra Matraszek, Otrzymywanie fosforanów lantanowców – możliwości i ograniczenia 215

Władysława Szuszkiewicz, Ewa Radomińska, Badania dielektryczne $Ba_3La(PO_4)_3$ i $Ba_3Y(PO_4)_3$ 230

Summaries

Jan Koper, Joanna Lemanowicz, The effect of long-term mineral-organic fertilization on the content of some phosphorus fractions and the soil phosphatase activity 11

Jan Koper, Joanna Lemanowicz, The content of available phosphorus and acid phosphatase activity in soil fertilized with farmyard manure and mineral nitrogen 21

Przemysław Tkaczyk, Wiesław Bednarek, Mikroelementy w glebie wapnowanej nawożonej azotem i fosforem 30

Daniel Mikła, Krystyna Hoffmann, Józef Hoffmann, Andrzej Biskupski, Application of phosphorus compounds in production of suspension fertilizers 37

Stanisław Kowalik, The problem of phosphorus in the agricultural reclamation of very compact grounds in the heap of sulphur mining 49

Zdzisław Ciećko, Tomasz Najmowicz, Mirosław Wyszkowski, Kazimierz Markiewicz, Effect of soil contamination with arsenic on the phosphorus content in plants 60

Stanisław Kalembasa, Beata Kuziemska, The influence of soil contamination by nickel on the yield and content of phosphorus in *Dactylis glomerata* L. and enzymatic activity of soil 72

Grażyna Jurgiel-Małecka, Marzena Gibczyńska, Danuta Brzostowska-Żelechowska, Effect of nitrogen fertilization on the phosphorus content and N:P weight ratio in selected onion cultivars 83

Michał Kopeć, Krzysztof Gondek, Changes in the phosphorus content in maize fertilized with organic materials 89

Barbara Wiśniowska-Kielian, Kazimierz Klima, Estimate of available phosphorus forms content in the winter wheat soils from organic and conventional farms of Małopolska voivodship on the background of their selected properties 100

Dorota Kalembasa, Beata Wiśniewska, The influence of fertilization of bed after mushroom production on the amount, uptake and utilization coefficient of phosphorus by *Lolium multiflorum* 109

Stanisław Kalembasa, Barbara Symanowicz, The changes in the content of total phosphorus in soil and biomass of goat's rue (*Galega orientalis* Lam.) under the influence of mineral fertilization NPKCa 115

Józef Koc, Andrzej Skwierawski, Quantity indicators and conditions of phosphorus export from rural catchment basins to surface water 123

Andrzej Wysokiński, Stanisław Kalembasa, The influence of mineral and organic additions to the waste activated sludges and the duration of composting process on the content, uptake and utilization coefficient of phosphorus by plants 142

Agnieszka Godlewska, Stanisław Kalembasa, The influence of sewage sludge, ash hard coal and liming on the content, uptake and utilization coefficient of phosphorus by crops 152

Edyta Krutysz-Hus, Katarzyna Pawęska, Kazimierz Chmura, Krzysztof Kuczewski, Extent of reduction of phosphor compounds in plant-soil treatment plants and areas with agricultural utilization of sewage sludge 160

Maja Słupczyńska, Stefania Kinal, Barbara Król, Monika Hadryś, The bioavailability of phosphorus for growing lambs fed concentrates containing different forms of zinc and selenium 171

Maria Dymnicka, Magdalena Dębska, Ewa Arkuszewska, Wanda Olech, Supply of the European bison in phosphorus and calcium in the Białowieża Forest 182

Regina Kijkowska, Crystallisation in the system: $Eu_2O_3 – MgO – P_2O_5 – H_2O$ 190

Regina Kijkowska, Zygmunt Kowalski, Danuta Pawłowska-Kozińska, Zbigniew Wzorek, Effect of impurities, present in phosphoric acid, on temperature of sodium diphosphate formation 198

Regina Kijkowska, Zygmunt Kowalski, Danuta Pawłowska-Kozińska, Zbigniew Wzorek, Antagonism between SiF_6^{2-} and Al^{3+} towards polymorphic (Form-II $\rightarrow$ Form-I) transformation of tripolyphosphate 207

Irena Szczygieł, Aleksandra Matraszek, Synthetic preparation of lanthanide phosphates – possibilities and constraints 215

Władysława Szuszkiewicz, Ewa Radomińska, Dielectric studies of $Ba_3La(PO_4)_3$ and $Ba_3Y(PO_4)_3$ 230

Wstęp

Katedra Chemii Nieorganicznej Wydziału Inżynieryjno-Ekonomicznego Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu już po raz dwudziesty jest organizatorem konferencji naukowej poświęconej związkom fosforu. Z okazji jubileuszu należy przypomnieć, że inicjatorem tych cyklicznych spotkań odbywających się co dwa lata, a w ostatnim okresie – co trzy lata, był śp. Józef Berak – wieloletni kierownik Katedry Chemii Nieorganicznej.

Pierwsza konferencja dotycząca związków fosforu odbyła się w 1965 r., a więc ponad czterdzieści lat temu. W miarę upływu czasu zakres tematyczny konferencji ulegał stopniowemu wzbogaceniu, obejmując coraz więcej dziedzin i coraz więcej obszarów – poczynając od gleby (przemiany fosforu) poprzez rośliny, zwierzęta, a na człowieku kończąc. Było to zgodne z sugestiami i zainteresowaniami uczestników kolejnych spotkań, ale zawsze dotyczyło znaczenia, jakie mają lub mogą mieć fosfor i jego związki.

Na obecną dwudziestą, jubileuszową Konferencję zgłoszono 23 opracowania naukowe. Wszystkie wydrukowane w niniejszym wydaniu zostały pozytywnie ocenione przez recenzentów.

Organizatorzy Konferencji dziękują serdecznie wszystkim autorom za życzliwe zainteresowanie naszą konferencją. Szczególne wyrazy wdzięczności składamy tym osobom, które od wielu lat zaszczycają swoją obecnością nasze kolejne konferencje, aktywnie w nich uczestnicząc.

Wrocław, lipiec 2008 r. *Teresa Znamierowska*

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Jan Koper, Joanna Lemanowicz

Katedra Biochemii Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy

ODDZIAŁYWANIE WIELOLETNIEGO NAWOŻENIA MINERALNO-ORGANICZNEGO NA ZMIANY ZAWARTOŚCI WYBRANYCH FRAKCJI FOSFORU I AKTYWNOŚCI FOSFATAZOWEJ GLEBY

Streszczenie

Celem pracy było określenie zmian zawartości fosforu ogółem i fosforu związków organicznych w glebie wywołanych wieloletnim zróżnicowanym nawożeniem mineralno-organicznym. W doświadczeniu zastosowano 14 kombinacji nawozowych. Próby glebowe pobierano dwukrotnie: wiosną – w maju, i jesienią – we wrześniu. Stwierdzono istotny wpływ nawożenia mineralno-organicznego na dynamikę zawartości fosforu w badanych frakcjach. Zawartość P_{og} i P_{org}, a także aktywność fosfataz glebowych zmieniała się w zależności od terminu pobierania prób. Wartości stosunku C_{org}:P_{org} świadczą o intensyfikacji procesów mineralizacji P_{org} w badanej glebie.

THE EFFECT OF LONG-TERM MINERAL-ORGANIC FERTILIZATION ON THE CONTENT OF SOME PHOSPHORUS FRACTIONS AND THE SOIL PHOSPHATASE ACTIVITY

Summary

The objective of the study was to assess changes in total phosphorus and phosphorus of organic compounds content in soil caused by a long-term differentiated mineral-organic fertilization (14 combinations). Soil samples were taken in May and September. A significant effect of mineral-organic fertilization and sampling dates on phosphorus fractions content was found. Concentrations of P_{og} and

P_{org} as well as the activity of soil phosphatases changed over the study period. The values of the C_{org}:P_{org} ratio indicated the fertilization existence of intense processes of P_{org} mineralisation in the soil under study.

1. Wstęp

Oprócz węgla, azotu i siarki, fosfor należy do tych biopierwiastków, które odgrywają jedną z najważniejszych ról w metabolizmie roślin. Zawartość fosforu w glebie zależy od wielu czynników przyrodniczych i antropogenicznych. Do ważniejszych z nich należą: typ, wilgotność i odczyn gleby, stosowane nawożenie, sposób uprawy, gatunek uprawianych roślin, ilość i jakość substancji organicznej oraz obecność jonów wapnia, glinu i żelaza. Cykl biogeochemiczny fosforu odzwierciedla wszelkie zmiany wywołane rolniczą działalnością człowieka, chociażby dlatego, że większość stosowanych nawozów mineralnych zawiera ten pierwiastek. Dotychczasowe badania w większości poświęcone są mineralnym frakcjom fosforu, natomiast proces mineralizacji fosforu związków organicznych jest ciągle mało poznany. Fosfor związków organicznych może stanowić 30-50% zawartości fosforu ogółem w glebie. Jednakże dostępność fosforu związków organicznych dla roślin nie zależy od ogólnej zawartości związków organicznych, ale od tempa ich mineralizacji.

Celem pracy było zbadanie zawartości w glebie fosforu ogółem i fosforu związków organicznych na tle aktywności fosfatazy alkalicznej i kwaśnej. Określono tempo mineralizacji P_{org}, a także zmiany zawartości i aktywności badanych parametrów w zależności od terminu pobierania prób glebowych. Badania nad aktywnością fosfataz glebowych mogą zostać wykorzystane w praktyce jako wskaźnik potencjalnego wykorzystania fosforu przez rośliny w różnych warunkach.

2. Materiał i metody

Obiektem badań było wieloletnie statyczne doświadczenie polowe, założone na terenie Rolniczego Zakładu Doświadczalnego w Mochełku (woj. kujawsko-pomorskie), prowadzonego przez Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy. Próbki glebowe pobrano w 52. roku trwania eksperymentu, z głębokości 5-15 cm dwukrotnie w trakcie sezonu wegetacyjnego uprawianych roślin: wiosną: (maj) – w fazie krzewienia jęczmienia jarego (odmiana rudzik) i rozety koniczyny czerwonej (odmiana hruszowska) oraz jesienią (wrzesień) – po zbiorze jęczmienia jarego. Średnia miesięczna temperatura powietrza panująca na terenie RZD Mochełek w maju: 14,5 ^{o}C we wrześniu 11,7 ^{o}C. Miesięczna suma opadów atmosferycznych: maj – 24,6 mm, wrzesień – 57,8 mm. Gleba charakteryzuje się

składem granulometrycznym piasku gliniastego lekkiego, kompleks przydatności rolniczej żytniego dobrego, klasa bonitacyjna IVa.

W celu zapewnienia roślinom odpowiedniej ilości składników pokarmowych stosowano nawożenie organiczne w postaci obornika bydlęcego w dawce 50 t · ha^{-1} (+5 t słomy) pod burak cukrowy co pięć lat oraz zróżnicowane nawożenie mineralne.

Tabela 1. Dawki nawozów mineralnych [kg · ha^{-1}] zastosowanych w doświadczeniu w ciągu jednej rotacji

Zmianowanie	Rok	N	P	K	Mg	Ca
1. Koniczyna czerwona	1996	30	26,1	83,0	–	–
2. Pszenica ozima	1997	100	43,6	99,6	–	–
3. Rzepak ozimy	1998	150	52,3	132,8	48	1071
4. Burak cukrowy	1999	180	52,3	182,6	42	2144
5. Jęczmień jary + wsiewka koniczyny	2000	50	34,8	–	–	–

W doświadczeniu wykorzystano następujące kombinacje nawozowe:

Tabela 2. Zastosowane kombinacje nawozowe

Nr kombinacji	Nawożenie	Nr kombinacji	Nawożenie
1	Bez nawożenia (kontrola)	8	Obornik + KN + MgO
2	Słoma + NPK	9	Obornik + PN
3	NPK + CaO	10	Obornik + PN + MgO
4	NPK	11	Obornik + NPK
5	Obornik	12	Obornik + NPK + MgO
6	Obornik + PK	13	Obornik + NPK + CaO
7	Obornik + KN	14	Obornik + NPK + CaO + MgO

W odpowiednio przygotowanym materiale glebowym oznaczono:

- fosfor ogółem (P_{og}) według metody Mehty [1954],
- fosfor związków organicznych (P_{org}) wyliczono z różnicy między ogólną zawartością fosforu oznaczonego w próbkach zmineralizowanych a zawartością fosforu nieorganicznego oznaczonego w próbkach niemineralizowanych,
- aktywność fosfatazy alkalicznej (AlP) i kwaśnej (AcP) metodą Tabatabai i Bremnera [1969], na ich podstawie obliczono wartość stosunku AlP/AcP określający prawidłowy odczyn gleby [Dick i in. 2000],
- węgiel związków organicznych (C_{org}) według Tiurina [Lityński i in. 1976],
- pH w H_2O i 1 mol·dm^{-3} KCl oznaczono potencjometrycznie.

Wyniki poddano analizie wariancji i korelacji, stosując test Tukeya do określenia stopnia zależności między badanymi parametrami.

3. Wyniki i dyskusja

Odczyn badanej gleby w zależności od zastosowanego nawożenia wahał się w granicach 4,4-6,6 (pH_{H2O}) i 3,7-6,1 (pH_{KCl}) (tab. 3). Na podstawie pomiaru pH badaną glebę można zakwalifikować do gleb bardzo kwaśnych i kwaśnych. Wzrost odczynu nastąpił w glebie pobranej z obiektów, na których dodano CaO (obiekty 3, 13, 14). Najniższy odczyn gleby oznaczono w próbkach glebowych z obiektów, na których zastosowano tylko nawożenie mineralne (NPK); pH_{H_2O} – 4,4, pH_{KCl} – 3,7. W glebach zakwaszonych aktywność enzymatyczna znacznie spada, zmniejsza się szybkość rozkładu organicznych związków węgla, fosforu, azotu i siarki, a przez to spowolniony jest obieg biogenów w agroekosystemie, którego produktywność w efekcie znacznie się obniża [Filipek 2001].

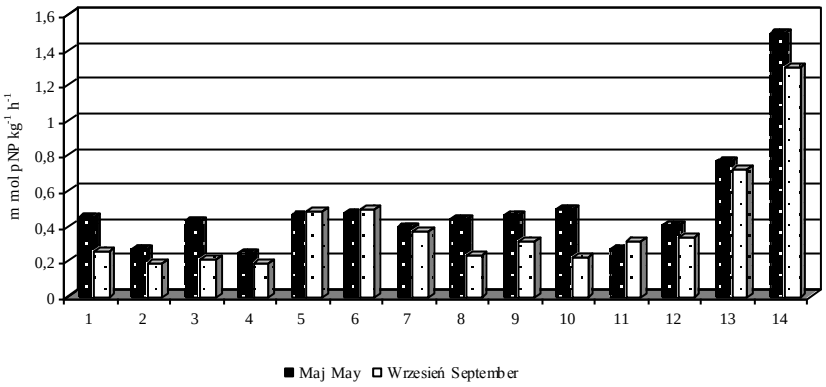
Zawartość C_{org} mieściła się w przedziale od 3,1 $g \cdot kg^{-1}$ do 6,7 $g \cdot kg^{-1}$. Niższą zawartość węgla związków organicznych uzyskano w glebie z obiektów nawożonych mineralnie (tab. 3). Dodatek obornika w obiektach od 5 do 14 spowodował wzrost zawartości C_{org} o 21% w porównaniu do zawartości C_{org} w glebie, na której nie zastosowano tego nawozu. Również Urbanowski i in. [1999] stwierdzili spadek zawartości C_{org} w glebie z obiektów kontrolnych (bez nawożenia). We wcześniejszych badaniach Strzelec [1997] stwierdziła 2,5-krotne zwiększenie materii organicznej pod wpływem wieloletniego nawożenia obornikiem. Natomiast ilość węgla związków organicznych nie uległa zmianie pod wpływem nawożenie NPK w formie mineralnej.

Tabela 3. Zawartość węgla organicznego (C_{org}) [$g \cdot kg^{-1}$], pH gleby oraz wartość stosunku C_{org}:P_{org} i AlP:AcP

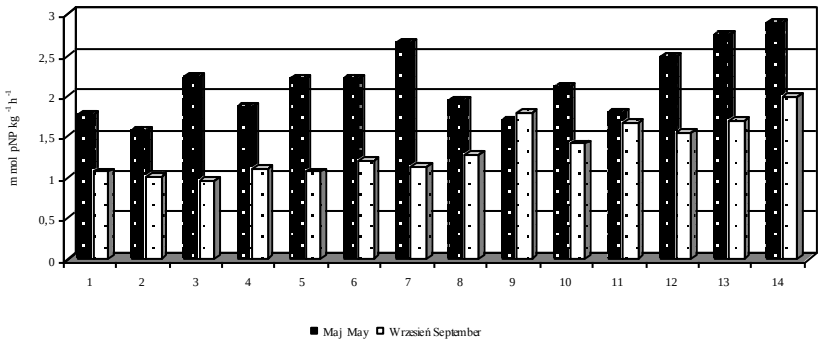
Nr kombinacji	pH H_2O	pH KCl	C_{org}	C_{org}:P_{org}	AlP:AcP
1	4,7	3,9	3,1	62,0	0,30
2	5,3	4,3	4,2	61,7	0,18
3	5,6	4,6	5,2	57,7	0,20
4	4,4	3,7	5,4	49,5	0,15
5	4,8	4,0	6,4	52,0	0,29
6	4,8	4,2	5,8	39,1	0,29
7	5,3	4,2	6,3	37,9	0,20
8	4,9	4,0	4,1	23,9	0,21
9	4,7	3,8	5,5	39,8	0,22
10	4,8	3,9	6,4	44,7	0,20
11	4,7	3,9	4,9	33,7	0,17
12	4,5	3,8	4,5	29,6	0,18
13	6,2	5,5	5,8	35,1	0,33
14	6,6	6,1	6,7	34,7	0,57

Stwierdzono istotny wpływ nawożenia mineralno-organicznego na aktywność fosfatazy alkalicznej i kwaśnej w badanej glebie (rys. 1, rys. 2). Aktywność fosfatazy alkalicznej w glebie pobranej w maju mieściła się w zakresie od 0,26 do 1,495 m mol $pNP \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$.

Najniższą aktywność stwierdzono w próbkach glebowych z obiektów kontrolnych. Natomiast najwyższą aktywność AlP (1,495 mmol pNP · kg^{-1} · h^{-1}) oznaczono w glebie z obiektów z pełnym nawożeniem mineralno-organicznym (obornik + NPK + CaO + MgO), co daje wzrost aktywności o 83% w stosunku do kontroli. Według Dicka [1992] aktywność fosfatazową w glebie podnosi dodatek materii organicznej. Chen [2003] stwierdził, że wzrostowi aktywności fosfatazy towarzyszy równocześnie wzrost uwalniania fosforanów z organicznych związków fosforu. Najniższą aktywność fosfatazy kwaśnej (1,568 mmol pNP · kg^{-1} · h^{-1}) stwierdzono w próbkach glebowych pobranych w maju z obiektów nawożonych słomą + NPK. Najwyższą aktywność (2,895 mmol pNP · kg^{-1} · h^{-1}) oznaczono w glebie z obiektów nawożonych obornikiem + NPK + CaO + MgO. Aktywność fosfatazy kwaśnej była wyższa od aktywności fosfatazy alkalicznej. Jest to związane z bardzo kwaśnym oraz kwaśnym odczynem badanej gleby.



Rys. 1. Aktywność fosfatazy alkalicznej w badanej glebie



Rys. 2. Aktywność fosfatazy kwaśnej w badanej glebie

Istotny wpływ na aktywność badanych fosfataz glebowych miał również termin pobierania próbek glebowych. Wyższą aktywność AlP i AcP oznaczono w glebie pobranej wiosną. Jesienią nastąpił spadek aktywności fosfatazy alkalicznej o 13%, a fosfatazy kwaśnej o 37%. Również Nagaraja i in. [1988] zaobserwowali wzrost aktywności fosfatazy w glebie pobranej wiosną i latem oraz spadek w próbkach analizowanych jesienią. Duże zapotrzebowanie młodych roślin na fosfor przyswajalny powoduje produkcję zewnątrzkomórkowych fosfataz, katalizujących reakcje hydrolizy fosforu z połączeń organicznych.

Stwierdzono istotny wpływ nawożenia na zmiany całkowitej zawartości fosforu w badanej glebie. Najniższą zawartość P_{og} (0,260 $g \cdot kg^{-1}$) w glebie pobranej w maju uzyskano z obiektów nawożonych słomą + NPK (tab. 4). W glebie pobranej w tym terminie najwyższą zawartość (0,445 $g \cdot kg^{-1}$) tej frakcji fosforu stwierdzono w próbkach z obiektów nawożonych obornikiem + NPK + CaO. Nastąpił 42-procentowy wzrost P_{og} w porównaniu z najniższą zawartością tej frakcji fosforu w badanej glebie. Niską zawartość P_{og} w glebie nawożonej słomą należy tłumaczyć biologiczną sorpcją fosforu wiosną i uruchamianiem pod koniec wegetacji w wyniku rozkładu powstałych połączeń. Z obornikiem wprowadza się nieco więcej fosforu niż z nawozami mineralnymi, natomiast rośliny pobierają więcej składnika pokarmowego dostarczonego w nawozach mineralnych. Najniższą (0,191 $g \cdot kg^{-1}$) zawartość P_{og} stwierdzono w glebie pobranej we wrześniu z obiektów kontrolnych (nie nawożonych). Natomiast najwyższą (0,377 $g \cdot kg^{-1}$) zawartość uzyskano w glebie nawożonej obornikiem + NPK. Jest to zawartość wyższa o 49% w porównaniu z zawartością P_{og} w glebie z obiektów kontrolnych. Na kształtowanie się zawartości P_{og} istotny wpływ miał również termin pobierania prób glebowych. Średnia zawartość fosforu ogółem była wyższa o 16% w glebie pobranej wiosną w porównaniu do zawartości P_{og} w glebie pobranej jesienią.

Nawożenie mineralno-organiczne miało istotny wpływ na zawartość fosforu związków organicznych w badanej glebie. W próbkach pobranych w maju najniższą zawartość P_{org} oznaczono w glebie z obiektów kontrolnych (0,042 $g \cdot kg^{-1}$).

Najwyższą zawartość P_{org} (0,168 $g \cdot kg^{-1}$) uzyskano w glebie nawożonej obornikiem + NPK + CaO + MgO, co stanowiło 75% wzrostu w stosunku do kontroli. Wyłączne nawożenie nieorganiczne nie pokrywa w pełni zapotrzebowania roślin na N i P. Połączone nawożenie organiczne w postaci obornika z nawozami mineralnymi daje najlepszą skuteczność w dostarczaniu podstawowych składników pokarmowych [Agbenin, Goladi 1997]. Najwyższą (0,219 $g \cdot kg^{-1}$) zawartość P_{org} oznaczono w glebie z obiektów nawożonych obornikiem i pełnym nawożeniem mineralnym NPK + CaO + MgO, pobranej w maju i we wrześniu. Jest to zawartość wyższa o 74% w porównaniu do gleby pobranej z obiektów kontrolnych (0,058 $g \cdot kg^{-1}$) (tab. 4). W glebie, na której nie zastosowano nawożenia obornikiem (obiekty 1, 2, 3, 4), zawartość P_{org} była średnio niższa o 55%, w porównaniu z zawartością tej frakcji fosforu w glebie z obiektów, na których zastosowano nawożenie organiczne w postaci obornika. Szara i in. [2005] stwierdzili, że ilość fosforu w połą-

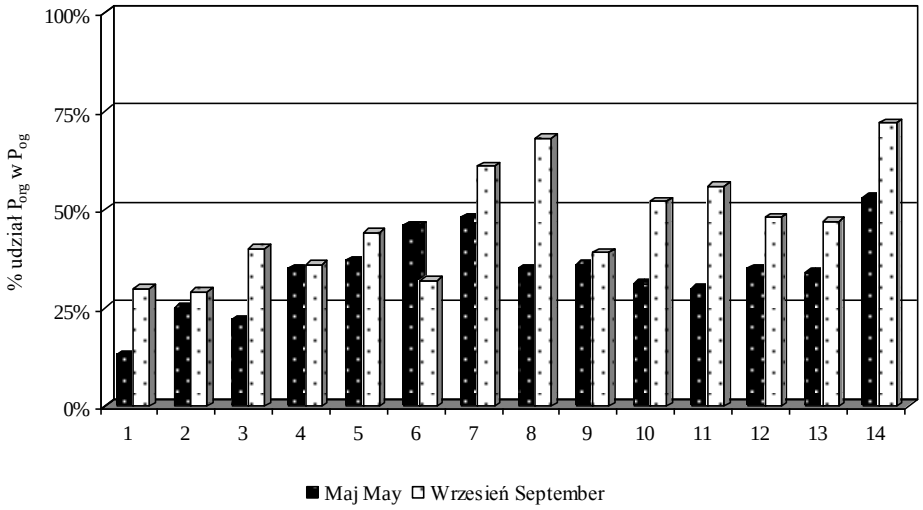
czeniach organicznych na obiektach nawożonych obornikiem była wyższa w porównaniu z obiektami, na których nie zastosowano tego nawozu.

Tabela 4. Zawartość fosforu ogółem i fosforu związków organicznych w glebie w zależności od zastosowanej kombinacji nawozowej i terminu pobierania prób glebowych

Nr kombinacji I czynnik	P_{og} [g · kg^{-1}]		P_{org} [g · kg^{-1}]	
	Termin pobierania próbek glebowych II czynnik			
	Maj	Wrzesień	Maj	Wrzesień
1	0,313	0,191	0,042	0,058
2	0,260	0,244	0,065	0,071
3	0,359	0,254	0,079	0,101
4	0,310	0,330	0,099	0,119
5	0,330	0,332	0,101	0,146
6	0,309	0,325	0,141	0,156
7	0,289	0,317	0,140	0,193
8	0,355	0,319	0,125	0,218
9	0,415	0,317	0,151	0,124
10	0,380	0,328	0,117	0,169
11	0,419	0,287	0,127	0,162
12	0,388	0,377	0,137	0,167
13	0,445	0,345	0,152	0,179
14	0,316	0,303	0,168	0,219
Średnia	0,364	0,305	0,105	0,142
NIR $_{0,05}$ I czynnik	0,014		0,035	
$LSD_{0,05}$ II czynnik	0,009		0,031	
Interakcja I/II	0,024		0,037	

Zawartość P_{org} w badanej glebie pobranej w maju i we wrześniu wahała się w bardzo szerokich granicach. Odpowiednio: w maju – 0,042-0,168 g · kg^{-1}, we wrześniu – 0,058-0,219 g · kg^{-1}, co stanowi 13-53% oraz 29-72% fosforu ogółem (rys. 3). W badaniach Szarej i in. [2005] zakres udziału tej frakcji fosforu w P_{og} mieścił się w przedziale 24-52%. Według Potarzyckiego [2003] w większości gleb uprawnych fosfor związków organicznych stanowi 25-50% ogólnej zawartości tego składnika. Jednakże jego ilość może się wahać w granicach 5-95% [Paul, Clark 2000]. Wartość stosunku fosforu związków organicznych do całkowitej zawartości tego pierwiastka zależy przede wszystkim od zawartości substancji organicznej w glebie. W badanej glebie, na której zastosowano obornik (obiekty 5-14), można zauważyć wzrost procentowego udziału P_{org} w zawartości fosforu ogółem.

Wartość stosunku C_{org}: P_{org} kształtowała się w granicach 23,9-62,0. Podobne wyniki uzyskali wcześniej Borie i Rubio [2003]. Autorzy ci podają, że wartość stosunku C_{org}: P_{org} w organicznych glebach uprawnych mieściła się w granicach 31--53, a dla gleb nieuprawnych w przedziale 41-71. Najwyższą wartość stosunku C_{org}:P_{org} stwierdzono w glebie pobranej z obiektów kontrolnych (tab. 3), natomiast



Rys. 3. Procentowy udział fosforu związków organicznych w całkowitej zawartości fosforu w badanej glebie

najniższą (23,9) w glebie z obiektów nawożonych obornikiem + KN + MgO. W badanej glebie pobranej ze wszystkich 14 obiektów, panują warunki sprzyjające procesom mineralizacji, gdyż przy stosunku C_{org}:P_{org} mniejszym niż 200:1 następuje uruchamianie fosforu ze związków organicznych. Wartości stosunku C_{org}:P_{org} były wyższe w glebie pobranej z obiektów, na których nie zastosowano obornika.

W pracy przedstawiono również wartości wskaźnika określającego potrzeby wapnowania gleby, który został opracowany przez Dicka i in. [2000]. Dla wszystkich próbek glebowych wartości stosunku AlP:AcP mieściły się w zakresie 0,18-0,57 (tab. 3). Najniższą wartość stosunku (0,18) uzyskano w glebie z poletek nawożonych słomą + NPK, natomiast najwyższą wartość (0,57) uzyskano w glebie z obiektów z pełnym nawożeniem mineralnym i organicznym (obornik + NPK + CaO + MgO). Również z pomiarów wartości pH wynika, że gleba z tych poletek ma odczyn wyższy średnio o 2,3 jednostki w porównaniu z najniższym odczynem badanej gleby. Według Dicka i in. [2000], jeśli wartość stosunku AlP/AcP jest niższa od 0,5, świadczy to o kwaśnym odczynie gleby i wskazane jest jej wapnowanie. Dla gleb z doświadczenia z Mochełka jest ono zatem wskazane w obiektach 1-13.

Na podstawie analizy korelacji stwierdzono istotną zależność między zawartością fosforu ogółem a aktywnością fosfatazy kwaśnej (r = 0,44*). Wysoką wartość współczynnika (r = 0,53*) uzyskano dla zależności między zawartością fosforu związków organicznych w glebie a zawartością węgla związków organicznych. Wysoką korelację pomiędzy $P_{org,}$ a C_{org} (r = 0,73) uzyskali Borie i Rubio [2003], co sugeruje duże powinowactwo między fosforem a próchnicą gleb. Istotną zależność

stwierdzono również między zawartością C_{org} a aktywnością AlP badanej gleby (r = 0,45*). Dodatnie korelacje między aktywnością fosfataz a frakcjami fosforu wskazują na to, że fosfatazy mogłyby być stosowane jako wskaźnik zawartości fosforu w glebach [Nannipieri i in. 1990; Amador i in. 1997]. Natomiast Deng i Tabatabai [1997] uzyskali istotną korelację dla zawartości C_{org} i AcP w 40 badanych glebach. Wskazuje to, że materia organiczna gleby pełni istotną funkcję w ochronie AcP i utrzymaniu jego aktywności.

Tabela 5. Współczynniki korelacji pomiędzy badanymi parametrami

P_{og}/P_{org}	P_{og}/AlP	P_{og}/AcP	P_{org}/AlP	P_{org}/AcP	P_{org}/C_{org}	C_{org}/ AlP	C_{org}/ AcP
–	–	0,44*	0,39*	–	0,53*	0,45*	–

4. Wnioski

1. Stwierdzono istotne oddziaływanie nawożenia mineralno-organicznego na dynamikę zawartości fosforu ogółem i fosforu związków organicznych w badanej glebie. Najwyższą kumulację fosforu w badanych frakcjach stwierdzono w glebie nawożonej obornikiem z pełnym nawożeniem mineralnym z uwzględnieniem jej wapnowania i dodatku magnezu.

2. Wykazano, że zarówno zawartość fosforu ogółem i fosforu związków organicznych jak i aktywność fosfataz glebowych uległy istotnym zmianom w zależności od terminu pobierania próbek glebowych, co jest związane z fazą rozwojową roślin.

3. Uzyskane wartości stosunku C_{org}:P_{org} świadczą o przewadze procesów mineralizacji fosforu związków organicznych w badanej glebie nad procesem immobilizacji tego biopierwiastka.

4. Na podstawie aktywności fosfatazy alkalicznej i kwaśnej, obliczone wartości wskaźnika AlP/AcP wskazują na potrzeby wapnowania badanej gleby w zdecydowanej większości obiektów doświadczenia.

Literatura

Agbenin J.O., Goladi J.T. 1997. *Carbon, nitrogen and phosphorus dynamics under continuous cultivation as influenced by farmyard manure and inorganic fertilizers in thesavanna of northern Nigeria*. Agricult. Ecosys. Envir. 63: 17-24.

Amador J.A., Glucksman A.M., Lyons J.B., Gorres J.H. 1997. *Spatial distribution of soil phosphatase activity within a riparian forest.* Soil Sci. 162: 808-825.

Borie F., Rubio R. 2003. *Total and organic phosphorus in Chilean volcanic soils.* Gayana Bot. 60 (1): 69-78.

Chen H. 2003. *Phosphatase activity and P fractions in soils of an 18-year-old Chinese fir (Cunninghamia lanceolata) plantation.* Forest Ecol. Manag. 178: 301-310.

Deng S.P., Tabatabai M.A. 1997. *Effect of tillage residue management on enzyme activities in soils: III. Phosphatases and arylosulphatase.* Biol. Fertil. Soils 24: 141-146.

Dick R.P. 1992. *Long-term effect of agricultural systems on soil biochemical and microbial parameters.* Agric. Ecosyst. Environ. 40: 25-36.

Dick W.A., Cheng L. Wang P. 2000. *Soil acid and alkaline phosphatase as pH adjustment indicators.* Soil Biol. Biochem. 32: 1915-1919.

Filipek T. 2001**.** *Przyrodnicze i antropogeniczne przyczyny oraz skutki zakwaszenia gleb.* Fertilizers and Fertilization 3 (8): 5-26.

Lityński T., Jurkowska H., Gorlach E. 1976. *Analiza chemiczno-rolnicza.* PWN, Warszawa.

Mehta N.C., Legg J.O., Goring C.A., Black C.A. 1954. *Determination of organic phosphorus in soils.* Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 44: 443-449.

Nagaraja M.S., Parama V.R.R., Srinivasamurthy C.A., Siddaramappa R., Suseela-Devi L., Lalitha B.S. 1988. *Soil biological processes*: *Seasonal changes in natural and man made ecosystems.* Proc. 16th Word Congress of Soil Sci., Montpellier, France (CD ROM).

Nannipieri P., Grego S., Ceccanti B. 1990. *Ecological significance of the biological activity in soil.* Soil Biochem. 6: 293-355.

Paul E.A., Clark F.E. 2000. *Mikrobiologia i biochemia gleb.* UMCS, Lublin.

Potarzycki J. 2003. *Fosfor w glebie. Pierwiastki w środowisku. Fosfor*. J. Elementol. Suppl.:19-32.

Strzelec A. 1997. *Zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi gleb a ich aktywnością biologiczną.* W: *Drobnoustroje w środowisku, występowanie aktywność i znaczenie*. AR, Kraków, s. 639-645.

Szara E., Mercik S., Sosulski T. 2005. *Formy fosforu w doświadczeniach wieloletnich.* Fragm. Agron. 22, 1 (85): 298-309.

Tabatabai M.A., Bremner J.M. 1969. *Use of p-nitrophenyl phosphate for assay of soil phosphatase activity.* Soil. Biol. Bioch. 1: 301-307.

Urbanowski S., Jaskulska I., Urbanowska T. 1999. *Zmiany zawartości węgla organicznego oraz makroelementów w glebie pod wpływem wieloletniego nawożenia.* Zesz. Post. Nauk Roln. 465: 353-361.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Jan Koper, Joanna Lemanowicz

Katedra Biochemii Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy

DYNAMIKA ZAWARTOŚCI FOSFORU PRZYSWAJALNEGO ORAZ AKTYWNOŚCI FOSFATAZY KWAŚNEJ W GLEBIE NAWOŻONEJ OBORNIKIEM I AZOTEM MINERALNYM

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań zmian zawartości fosforu przyswajalnego oraz aktywności fosfatazy kwaśnej w glebie płowej typowej pobranej spod uprawy kukurydzy. W doświadczeniu zastosowano zróżnicowane nawożenie obornikiem (0, 20, 40, 60, 80 $t \cdot ha^{-1}$) i azotem mineralnym (0, 45, 90, 135 $kg \cdot ha^{-1}$). Stosowanie obornika i azotu mineralnego istotnie wpłynęło na zawartość fosforu przyswajalnego w glebie, przy czym zwiększające się dawki obornika powodowały wzrost P_{E-R}. Maksymalne dawki azotu mineralnego spowodowały spadek oznaczonej frakcji fosforu w glebie. Zawartość P_{E-R} w glebie zmieniała się w trakcie sezonu wegetacyjnego kukurydzy.

THE CONTENT OF AVAILABLE PHOSPHORUS AND ACID PHOSPHATASE ACTIVITY IN SOIL FERTILIZED WITH FARMYARD MANURE AND MINERAL NITROGEN

Summary

Results of the study on the content of available phosphorus and acid phosphatase activity in a brown podzolic soil sampled under corn have been presented. Farmyard manure and mineral nitrogen were used in the experiment in the following doses: 0, 20, 40, 60, 80 $t \cdot ha^{-1}$ and 0, 45, 90, 135 $kg \cdot ha^{-1}$, respectively. This fertilization system significantly changed concentration of available phosphorus in the soil, while increasing doses of manure increased the P_{E-R} content. The highest doses of nitrogen caused a decrease on the phosphorus fraction assayed. The P_{E-R} concentration changed over the corn vegetation period.

1. Wstęp

Fosfor przyswajalny stanowi potencjalne źródło fosforanów w roztworze glebowym, z którego rośliny mogą korzystać w okresie wegetacyjnym [Filipek 2002]. Udział fosforu przyswajalnego w ogólnej ilości tego składnika znajdującego się w glebie jest niewielki i stanowi najczęściej kilka procent. Obornik jest łatwo dostępnym źródłem fosforu dla roślin, gdyż w zależności od stopnia rozkładu, 50-70% całego fosforu zawartego w tym nawozie występuje w związkach mineralnych [Potarzycki 2003]. Według Czuby [1996] wykorzystanie fosforu z obornika przez rośliny w pierwszym roku wynosi 20-25%, a w ciągu rotacji dochodzi do 65-70%, zależy to od zasobności gleby w przyswajalną formę tego składnika. Nawożenie azotowe, stosowane w optymalnych dawkach i proporcjach, wpływa na plon roślin, decydując w znacznym stopniu o składzie chemicznym biomasy. Zależność między zawartością azotu i fosforu w glebach jest zaliczana do najważniejszych interakcji fosforu z głównymi składnikami pokarmowymi [Rabikowska, Piszcz 1998].

Celem podjętych badań było analiza zmian zawartości fosforu przyswajalnego w glebie płowej nawożonej zróżnicowanymi dawkami obornika i azotu mineralnego. Określono również zmiany aktywności fosfatazy kwaśnej w glebie spod uprawy kukurydzy w trakcie jej rozwoju wegetacyjnego.

2. Materiał i metody

Próby glebowe pobrano z wieloletniego doświadczenia polowego założonego w 1980 r. na terenie Rolniczego Zakładu Doświadczalnego w Grabowie, prowadzonego przez Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach, na glebie płowej o składzie granulometrycznym piasku gliniastego mocnego, kompleksu przydatności rolniczej żytniego bardzo dobrego, klasy bonitacyjnej IVa. Próbki glebowe pobrano z poziomu próchnicznego z głębokości 0-20 cm spod uprawy kukurydzy na kiszonkę w 24. roku trwania doświadczenia. Kukurydza (odmiana nimba) uprawiana była w zmianowaniu uwzględniającym następujący dobór roślin: ziemniaki, pszenica ozima, jęczmień jary, kukurydza. Obornik bydlęcy pod ziemniaki stosowano w następujących dawkach: 0, 20, 40, 60, 80 $t \cdot ha^{-1}$, natomiast azotu w postaci saletry amonowej użyto w dawkach: N_0 – 0 kg $N \cdot ha^{-1}$, N_{45} – 45 kg $N \cdot ha^{-1}$, N_{90} – 90 kg $N \cdot ha^{-1}$, N_{135} – 135 kg $N \cdot ha^{-1}$. Nawożenie fosforem w postaci superfosfatu potrójnego w dawce 57 kg $P \cdot ha^{-1}$ i potasem w postaci soli potasowej w dawce 85 kg $K \cdot ha^{-1}$ było jednakowe dla wszystkich obiektów doświadczenia.

Wszystkie zabiegi uprawowe i pielęgnacyjne przeprowadzono zgodnie z ogólnie przyjętymi zasadami prawidłowej agrotechniki W odpowiednio przygotowanym materiale glebowym oznaczono:

- zawartość fosforu przyswajalnego (P_{E-R}) metodą Egnera-Riehma – DL [Lityński i in. 1976],
- aktywność fosfatazy kwaśnej (AcP) metodą Tabatabaia i Bremnera [1969],

- węgiel związków organicznych (C_{org}) według Tiurina [Lityński i in. 1976],
- pH w H_2O i w wodnym roztworze KCl o stężeniu 1 mol · dm^{-3} metodą potencjometryczną.

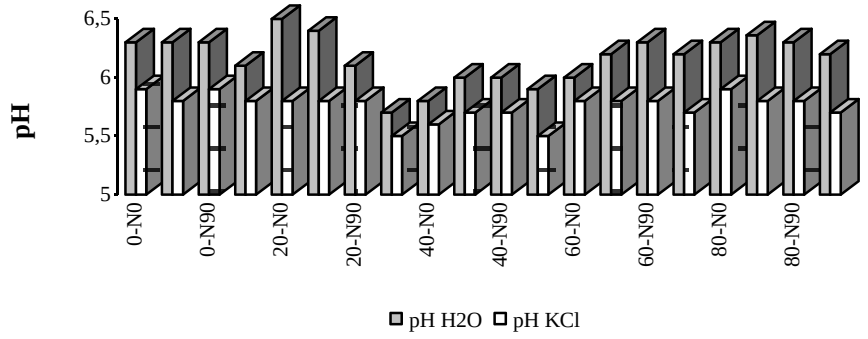
Tabela 1. Dane hydrotermiczne na terenie RZD Grabów w trakcie pobierania prób

Miesiąc	Suma opadów atmosferycznych [mm]	Średnia temperatura miesiąca [°C]
Kwiecień	39,0	7,0
Maj	47,6	15,9
Czerwiec	35,4	17,8
Wrzesień	63,0	13,5

Wyniki opracowano statystycznie za pomocą testu Tukeya na poziomie istotności 0,05.

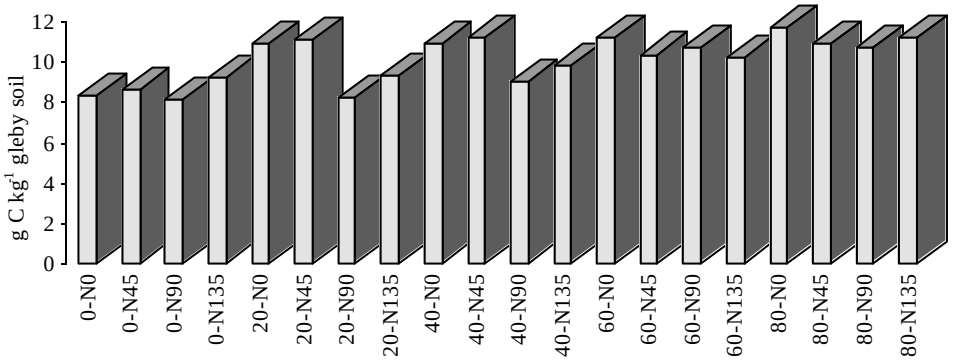
3. Wyniki i dyskusja

Odczyn badanej gleby mieścił się w zakresie 5,7-6,5 (pH_{H_2O}) oraz 5,5-5,9 (pH_{KCl}) (rys. 1). Wartości te świadczą, że badana gleba należy do lekko kwaśnych – kwaśnych. Najwyższe dawki azotu mineralnego w postaci saletry amonowej powodowały zwykle obniżenie odczynu gleby. Saletra amonowa jest nawozem fizjologicznie kwaśnym jako sól mocnego kwasu i słabej zasady. Takie oddziaływanie na odczyn gleby w konsekwencji wpływa na dostępność fosforu dla roślin, gdyż pierwiastek ten jest szczególnie wrażliwy na zmiany wartości pH gleby. Rabikowska i Piszcz [2000] stwierdziły, że wieloletnie stosowanie wzrastających dawek azotu (maksymalnie do 210 kg N · ha^{-1}) powodowało zwiększenia zakwaszenia gleby, jednocześnie obniżając żyzność gleby.



Rys. 1. Zmiany pH w H_2O i pH w 1 mol·dm^{-3} KCl badanej gleby

Zawartość C_{org} była istotnie zależna od zastosowanego nawożenia organicznego i azotu mineralnego oraz ich interakcji (rys. 2). Średnia zawartość C_{org} w badanej glebie wyniosła 10,09 $g \cdot kg^{-1}$. Na obiektach, na których nie zastosowano nawożenia organicznego, stwierdzono spadek zawartości badanego składnika pokarmowego (8,59 $g \cdot kg^{-1}$).



$NIR_{0,05}$ $LSD_{0,05}$ I czynnik 0,185 Interakcja I/II 0,452
II czynnik 0,231

Rys. 2. Zawartość węgla związków organicznych w badanej glebie w zależności od zastosowanego nawożenia

W miarę zwiększania dawek obornika stwierdzono systematyczny wzrost zawartości C_{org} w glebie (11,11 $g \cdot kg^{-1}$ w glebie z obiektów, na których zastosowano dawkę obornika w wysokości 80 $t \cdot ha^{-1}$). Jest to wzrost o 23%. Aktywność enzymów glebowych jest w dużym stopniu związana z zawartością C_{org}, który jest jednym z ważnych i nie kwestionowanych wskaźników żyzności gleb [Maćkowiak, Żebrowski 1999]. Potwierdzeniem tego są uzyskane w naszych badaniach wysoce istotne współczynniki korelacji między aktywnością kwaśnej fosfatazy a zawartością węgla związków organicznych w glebie pobranej w maju (r = 0,70*), czerwcu (r = 0,65*) i wrześniu (r = 0,62*) (tab. 2).

Tabela 2. Współczynniki korelacji pomiędzy badanymi parametrami

Miesiąc	P_{E-R}/AcP	P_{E-R}/C_{org}	P_{E-R}/pH_{H2O}	P_{E-R}/pH_{KCl}	AcP/C_{org}
Kwiecień	0,54*	–	–	–	–
Maj	0,60*	0,75*	0,51*	-	0,70*
Czerwiec	–	–	–	–	0,65*
Wrzesień	–	–			0,62*

Zawartość fosforu przyswajalnego w badanej glebie w trakcie prowadzenia badań wahała się w przedziale 38,51-147,69 mg $P \cdot kg^{-1}$ gleby (tab. 3). Według kryteriów zawartych w PN-R-04023 [1996] badana gleba charakteryzowała się wysoką

zawartością fosforu przyswajalnego. Zawartość fosforu przyswajalnego w glebie była istotnie modyfikowana zastosowanym nawożeniem organicznym i azotem mineralnym oraz ich interakcją we wszystkich terminach pobierania prób (tab. 3), co zostało potwierdzone istotnymi wartościami NIR dla współdziałania obu rodzajami nawożenia. Wraz ze wzrostem dawek obornika stwierdzono zwiększanie się zawartości fosforu przyswajalnego w glebie pobranej we wszystkich terminach. Najwyższą średnią zawartość (100,40 mg $P \cdot kg^{-1}$) oznaczono w glebie z obiektów nawożonych najwyższą (80 $t \cdot ha^{-1}$) dawką obornika, niezależnie od terminu pobierania próbek glebowych. Najniższą średnią (68,46 mg $P \cdot kg^{-1}$) zawartość P_{E-R} stwierdzono w glebie z obiektów nie nawożonych obornikiem. Zastosowanie dawki obornika w wysokości 80 $t \cdot ha^{-1}$ spowodowało wzrost zawartości P_{E-R} średnio o 32% średnio dla wszystkich terminów pobierania próbek w porównaniu z zawartością fosforu przyswajalnego, oznaczonej w glebie, na której nie zastosowano nawożenia organicznego. Wynika to głównie stąd, że wraz z obornikiem wprowadza się do gleby rocznie średnio 5 kg fosforu na hektar [Czuba 2001].

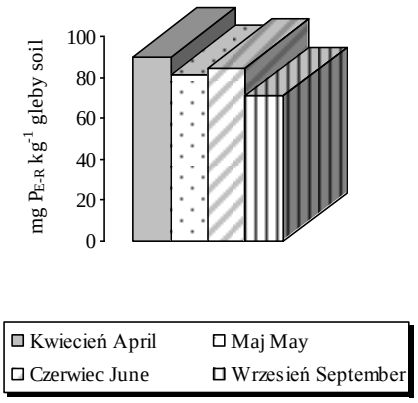
Tabela 3. Zawartość fosforu przyswajalnego [mg $P \cdot kg^{-1}$suchej gleby] w badanej glebie

Dawka obornika I czynnik	Dawka azotu II czynnik	Kwiecień	Maj	Czerwiec	Wrzesień
0	0	95,53	70,50	73,41	55,37
	45	94,05	73,28	74,01	75,76
	90	73,48	67,95	79,04	65,48
	135	65,92	46,97	71,03	63,67
20	0	81,12	75,48	83,55	64,43
	45	74,60	60,65	85,17	72,66
	90	79,82	61,34	81,16	78,08
	135	78,13	38,51	78,33	61,40
40	0	98,96	64,36	79,46	62,47
	45	96,08	104,11	81,81	75,45
	90	66,34	85,34	95,97	85,80
	135	91,71	54,84	68,83	60,81
60	0	107,67	73,05	73,55	85,07
	45	98,63	100,75	96,19	63,17
	90	93,65	108,05	87,51	70,00
	135	87,62	86,15	76,10	74,41
80	0	110,22	147,69	110,23	110,57
	45	111,12	142,94	116,36	84,50
	90	119,27	104,46	101,25	57,26
	135	82,52	68,65	82,87	58,88
$NIR_{0,05}LSD_{0,05}$	I czynnik	0,683	1,207	0,920	1,057
	II czynnik	0,611	1,080	0,823	0,946
Interakcja I/II		1,367	2,414	1,840	2,114

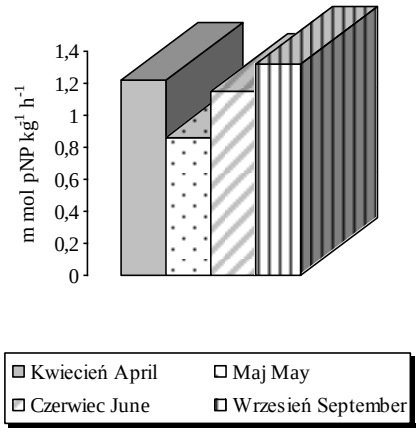
Po zastosowaniu wyższych dawek azotu (N_{90} i N_{135}) stwierdzono istotne obniżenie P_{E-R} średnio o 10% w porównaniu z obiektami, na których zastosowano niż-

sze dawki azotu (N_0 i N_{45}). Łabuda i in. [2003] w swojej pracy stwierdzają również spadek zawartości P_{E-R} w glebie. Jest to związane ze wzmożonym pobraniem fosforu wraz ze zwiększającym się plonem roślin uprawnych. Według Janowiak i in. [2005] wieloletnie stosowanie wysokich dawek azotu powoduje obniżenie wartości odczynu gleby, które sprzyja procesom uwsteczniania fosforu, co prowadzi do spadku zawartości tego pierwiastka w glebie.

Zawartość fosforu przyswajalnego zmieniała się w zależności od terminu pobierania próbek glebowych. W początkowych terminach średnia zawartość P_{E-R} w glebie była stosunkowo wysoka (kwiecień – 90,32 mg $P \cdot kg^{-1}$, maj – 81,75 mg $P \cdot kg^{-1}$) (rys. 3). Wraz ze wzrostem kukurydzy i rosnącym zapotrzebowaniem na składniki pokarmowe zawartość P_{E-R} w glebie malała. Najniższą średnią dla terminów zawartość fosforu przyswajalnego stwierdzono w glebie pobranej we wrześniu (71,26 mg $P \cdot kg^{-1}$). Była ona niższa o 21% od największej zawartości, jaką oznaczono w badanej glebie. Jest to związane z fazą rozwojową kukurydzy, która intensywnie pobiera fosfor przed kwitnieniem (druga połowa lipca) i stopniowo wzrasta do dojrzewania (od września do połowy października). Dynamika zawartości P_{E-R} w trakcie rozwoju wegetacyjnego kukurydzy była również związana ze zmianą aktywności fosfatazy kwaśnej w badanej glebie (rys. 4).



Rys. 3. Średnia zawartość fosforu przyswajalnego w zależności od terminu pobierania prób glebowych



Rys. 4. Średnia aktywność fosfatazy kwaśnej w zależności od terminu pobierania prób glebowych

Stwierdzono istotny wpływ nawożenia obornikiem na aktywność fosfatazy kwaśnej w badanej glebie (z wyjątkiem gleby pobranej w czerwcu). Aktywność badanego enzymu zwiększała się wraz ze wzrostem dawek obornika (tab. 4). W glebie pobranej z obiektów, na których zastosowano dawkę obornika w wysokości

80 t · ha^{-1}, aktywność fosfatazy kwaśnej była średnio wyższa o 28,4% w porównaniu z aktywnością tego enzymu w glebie pobranej z obiektów, na których nie zastosowano obornika. Według Martyniuka i in. [1997] nawożenie organiczne pozwala na nagromadzenie się substancji organicznej w glebie, wpływając korzystnie na aktywność fosfatazy kwaśnej.

Tabela 4. Aktywność fosfatazy kwaśnej w suchej glebie [mmol pNP · kg^{-1} · h^{-1}]

Dawka obornika I czynnik	Dawka azotu II czynnik	Kwiecień	Maj	Czerwiec	Wrzesień
0	0	0,862	0,741	0,945	1,058
	45	1,014	0,732	0,977	1,036
	90	0,952	0,695	0,980	1,049
	135	1,026	0,846	1,084	1,169
20	0	1,006	0,734	1,000	1,102
	45	0,742	0,798	1,015	1,177
	90	1,372	0,778	1,063	1,229
	135	1,387	0,859	1,103	1,306
40	0	1,246	0,857	1,061	1,253
	45	1,182	0,865	1,113	1,526
	90	1,047	0,940	1,266	1,301
	135	1,356	0,928	1,071	1,347
60	0	1,095	0,972	1,483	1,397
	45	1,098	0,956	1,513	1,416
	90	1,461	1,022	0,724	1,370
	135	1,494	1,008	1,286	1,675
80	0	1,532	0,985	1,258	1,470
	45	1,549	0,973	1,272	1,408
	90	1,525	1,002	1,472	1,496
	135	1,378	0,632	1,317	1,651
$NIR_{0,05}LSD_{0,05}$	I czynnik	0,209	0,149	n.i.	0,334
	II czynnik	0,187	n.i.	n.i.	n.i.
Interakcja I/II		0,417	n.i.	n.i.	n.i.

n.i. – nieistotne

Istotny wpływ nawożenia azotem na aktywność fosfatazy kwaśnej stwierdzono tylko w glebie pobranej w kwietniu (tab. 4). Dawka azotu w wysokości 135 kg · ha^{-1} powodowała wzrost aktywności AcP w badanej glebie. Gajda i in. [2000] również zaobserwowali wzrost aktywności kwaśnej fosfatazy w glebie pobranej spod jęczmienia jarego i ziemniaków pod wpływem zwiększających się dawek N-mineralnego. Myśków i in. [1996] nie stwierdzili wyraźnych korelacji związanych z nawożeniem saletrą amonową i aktywnością fosfatazy kwaśnej. Natomiast z badań Nowak i in. [2000] wynika, że zastosowanie saletry amonowej jako nawozu azotowego istotnie zmniejszyło aktywność fosfatazy kwaśnej.

Aktywność fosfatazy kwaśnej w badanej glebie zmieniała się w trakcie sezonu wegetacyjnego kukurydzy (rys. 4). Najwyższą aktywność fosfatazy kwaśnej uzy-

skano w glebie pobranej we wrześniu (średnio 1,321 mmol pNP · kg^{-1} · h^{-1}). Natomiast wysoką aktywność fosfatazową w glebie pobranej wiosną stwierdzili Gianfreda i Bollag [1996]. Również Nagaraja i in. [1988] zaobserwowali wzrost aktywności fosfatazy w glebie pobranej wiosną i latem oraz jej spadek w próbkach analizowanych jesienią.

Stwierdzono istotną dodatnią zależność między zawartością fosforu przyswajalnego a aktywnością AcP w glebie pobranej w kwietniu ($r = 0{,}54^{*}$) i maju ($r = 0{,}60^{*}$).

4. Wnioski

1. Zawartość fosforu przyswajalnego w badanej glebie płowej zwiększała się wraz ze wzrostem zastosowanej dawki obornika. Najbardziej istotne zmiany wystąpiły przy braku nawożenia azotem mineralnym.

2. Stwierdzono istotny wpływ zastosowanych czynników doświadczalnych na zawartość przyswajalnej formy fosforu w glebie.

3. Zastosowanie azotu mineralnego w dawkach N_{90} i N_{135} spowodowało obniżenie się zawartości fosforu przyswajalnego zarówno w glebie nawożonej zróżnicowanymi dawkami obornika, jak i w glebie nie nawożonej organicznie.

4. Wyższe dawki obornika wpłynęły na zwiększenie się zawartości materii organicznej w badanej glebie oraz podwyższyły aktywność fosfatazy kwaśnej, co statystycznie zostało potwierdzone wysoce istotnymi współczynnikami korelacjami między tymi parametrami.

5. Stwierdzono zmienność zasobności gleby w fosfor przyswajalny w czasie wegetacji kukurydzy. Zawartość P_{E-R} w glebie malała wraz ze wzrostem kukurydzy.

Literatura

Czuba R. 1996. *Nawożenie mineralne roślin uprawnych.* Police, s. 32-263.

Czuba R. 2001. *Fosfor we współczesnych krajowych systemach nawożenia.* Prace Nauk. AE Wrocław, Chemia, 888: 144-150.

Filipek T. 2002. *Zarządzanie zasobami fosforu w środowisku rolniczym.* Fertilizers and Fertilization 4 (13): 247-258.

Gajda A.M., Martyniuk S., Stachyra A.M., Wróblewska B., Zięba S. 2000. *Relations between microbiological and biochemical properties of soil under different agrotechnical conditions and its productivity.* Pol. J. Soil Sci. 33 (2): 55-60.

Gianfreda L., Bollag J.M. 1996. *Influence of natural and anthropogenic factors on enzyme activity in soil.* W: *Soil Biochemistry,* red. G. Stotzky, J.M. Bollag. Marcel Dekker, New York, 9: 123-193.

Janowiak J., Spychaj-Fabisiak E., Murawska B. 2005. *Kształtowanie odczynu gleby i zawartości przyswajalnych form fosforu.* Fragm. Agron. 22, 1 (85): 78-87.

Lityński T., Jurkowska H., Gorlach E. 1976. *Analiza chemiczno-rolnicza.* PWN, Warszawa.

Łabuda S.Z., Mazurkiewicz I., Maćkowiak C. 2003. *Pierwiastki zmiennowartościowe w glebie pod wpływem nawożenia substancją organiczną i azotem w doświadczeniu polowym*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 493: 409-420.

Maćkowiak Cz., Żebrowski J. 1999. *Wpływ nawożenia obornikiem i doboru roślin w zmianowaniu na zawartość w glebie węgla organicznego i azotu ogólnego*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 465: 341-351.

Martyniuk S. Stachyra A., Wróblewska B., Zięba S. 1997. *Związki pomiędzy mikrobiologicznymi i enzymatycznymi właściwościami gleby a plonami ziemniaków*. *Drobnoustroje w środowisku, występowanie aktywność i znaczenie*. AR, Kraków, 439-445.

Myśków W., Stachyra A., Zięba S., Masiak D. 1996. *Aktywność biologiczna gleb jako wskaźnik jej żyzności i urodzajności.* Rocz. Glebozn. 47 (1/2): 89-99.

Nagaraja M.S., Parama V.R.R., Srinivasamurthy C.A., Siddaramappa R., Suseela-Devi L., Lalitha B.S. 1988. S*oil biological processes: Seasonal changes in natural and man made ecosystems*. Proc. 16th Word Congres of Soil Sci., Montpellier, France CD.ROM.

Nowak J., Tyrakowska-Bielec U., Durlej J. 2000. *Wpływ zróżnicowanych dawek nawozów azotowych na aktywność fosfomonoesteraz glebowych.* Folia Univ. Stetin. 209 Agricultura (83): 131-138.

Polska Norma. Marzec 1996. PN-R-04023.

Potarzycki J. 2003. *Fosfor w glebie. Pierwiastki w środowisku. Fosfor.* J. Elementol. Suppl.: 19-32.

Rabikowska B., Piszcz U. 1998. *Dynamika nagromadzenia fosforu przez pszenicę ozimą w warunkach trwałego zróżnicowanego nawożenia obornikiem i azotem.* Prace Nauk. AE, Wrocław, Chemia, 792: 308-316.

Rabikowska B., Piszcz U. 2000. *Zakres i zasięg zmian odczynu i właściwości sorpcyjnych w glebie płowej pod wpływem długotrwałego nawożenia obornikiem i azotem.* Zesz. Nauk. AR, Szczecin 84: 422-428.

Tabatabai M.A., Bremner J.M. 1969. *Use of p-nitrophenyl phosphate for assay of soil phosphatase activity.* Soil. Biol. Bioch. 1: 301-307.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Przemysław[1] Tkaczyk, Wiesław Bednarek[2]

[1]Agricultural-Chemical Station in Lublin,
[2]Department of Agricultural and Environmental Chemistry,
University of Agriculture in Lublin

MICROELEMENTS IN LIMED SOIL FERTILIZED WITH NITROGEN AND PHOSPHORUS

Summary

In the pot experiments over the 2-year period the influence of liming and nitrogen and phosphorus fertilization on the content of the soluble forms (in 1 mol · dm^{-3} HCl) of microelements: manganese, copper, iron, zinc in a very acidic podzolic soil with a low available phosphorus content has been evaluated. Triple superphosphate, rock phosphate meal, nitro-chalk and calcium carbonate have been used as fertilizers. On completion of the experiment, liming, nitrogen and phosphorus fertilization did not cause considerable changes of the content of soluble manganese, copper, iron forms in the soil. On the other hand, liming considerably reduced the content of soluble zinc form in the soil. This operation combined with fertilization with rock phosphate meal and nitro-chalk caused the appearance of the lowest content of the evaluated element (Zn).

MIKROELEMENTY W GLEBIE WAPNOWANEJ NAWOŻONEJ AZOTEM I FOSFOREM

Streszczenie

W dwuletnich doświadczeniach wazonowych oceniano wpływ wapnowania oraz nawożenia fosforem i azotem na zawartość rozpuszczalnych form (w 1 mol · dm^{-3} HCl) mikroelementów: manganu, miedzi, żelaza, cynku w glebie bielicowej, bardzo kwaśnej, o niskiej zawartości fosforu przyswajalnego. Jako nawozów użyto superfosfatu potrójnego granulowanego, mączki fosforytowej, saletrzaku i węglanu wapnia. Po zakończeniu eksperymentu wapnowanie oraz nawożenie fosforem i azotem nie wpłynęło istotnie na zawartość w glebie rozpuszczalnych form manganu, miedzi i żelaza. Nato-

miast wapnowanie przyczyniło się do istotnego zmniejszenia zawartości w glebie rozpuszczalnego cynku. Zabieg ten we współdziałaniu z nawożeniem mączką fosforytową i saletrzakiem spowodował wystąpienie najniższej zawartości ocenianego pierwiastka (Zn).

1. Introduction

The mineral fertilizers applied in low doses not always induce the changes of soluble microelement forms in a soil [Bednarek and Lipiński 1996; Mercik et al. 1992; Rabikowska et al. 1992]. Higher doses, however, can bring about such changes, direct – through the introduction of microelements with fertilizers (especially phosphorus), or indirect – through the influence on a soil reaction [Bednarek and Lipiński 1996; Bednarek and Tkaczyk 2002; Błaziak 1998; Czuba and Murzyński 1983; Gembarzewski 1982; Mercik et al. 1992; Rabikowska et al. 1992; Spiak and Wall 2000]. Particularly significant content changes of microelement soluble forms in soil can be brought about by liming [Błaziak 1998; Bogacz and Beliczyńska 1992; Spiak and Wall 2000].

The objective of the investigations was to determine the impact of liming as well as nitrogen and phosphorus fertilization on the content of soluble manganese, copper, iron and zinc forms in soil.

2. Material and methods

The present paper was elaborated on the grounds of the results obtained from 2-year investigations conducted on the material collected from the top podzolic soil of weakly loamy sand granulometric composition. Prior to the experiment the soil showed a very acid reaction, a low content of available phosphorus content and very low available potassium and magnesium as well as soluble microelement contents in 1 $mol \cdot dm^{-3}$ HCl: 76.6 mg Mn, 0.9 mg Cu, 480 mg Fe and 3.3 mg $Zn \cdot kg^{-1}$.

The pot experiment included the following treatments: liming, phosphorus and nitrogen fertilization. The phosphorus and nitrogen fertilizers were applied in two doses as granulate triple superphosphate and rock phosphate meal (P1 – 0.05 g P and P2 – 0.10 g $P \cdot kg^{-1}$) and nitro-chalk (N1 – 0.1 g N and N2 – 0.2 g $N \cdot kg^{-1}$). The acid and limed soil was treated with uniform fertilization with potassium at amount 0.1 g $K \cdot kg^{-1}$ (potash salt 49.8% K) and magnesium – 0.025 g $Mg \cdot kg^{-1}$ (magnesium sulphate – 9.05 % Mg). The mineral fertilizers were used before the plant sowing in each experimental year. Before the experiment was set up half a soil material was $CaCO_3$ limed with the dose calculated according to 1 Hh.

The pots of 3 kg soil were employed for the experiment. Each combination (9) was used at 4 replications on two soil series (very acid and limed). Control was made by the objects fertilized only with potassium and magnesium. Soil moisture

was maintained at the permanent level 60% ppw. Spring barley Start cv. was a test plant harvested at the full maturity phase.

In each experimental year the soil substance was collected for analyses (average from the object) where content of soluble microelement forms: manganese, copper, iron, zinc was determined in 1 mol · dm^{-1} HCl with the ASA method.

The influence of the experimental factors on the microelement content in soil was established by the variance analysis method with Tukey confidence half-intervals (p = 0.05). The results presented in tables are the means from the 2-year experimental period.

3. Results and discussion

The analysis of the results enclosed in Tables 1, 2 indicates that the experimental factors (liming, phosphorus and nitrogen fertilization) have not exerted any significant impact on the content of soluble manganese in soil, whose quantity ranged from 81.1 to 86.6 mg Mn · kg^{-1}. The liming and application of especially a single dose of rock phosphate meal decreased slightly this form of manganese content. It seems that particularly calcium carbonate used as well as rock phosphate meal (with a relatively high $CaCO_3$ content) did not undergo complete transformations, so as a consequence a slightly acid reaction was detected [Bednarek and Tkaczyk 2002] and rather not thoroughgoing influence of the analysed factors on the manganese content.

Table 1. Content of assimilated microelements in soil [mg · kg^{-1}]

Object	Manganese		Copper		Iron		Zinc	
	Super-phosphate	Rock phosphate meal	Super-phosphate	Rock phosphate meal	Super-phosphate	Rock phosphate meal	Super-phosphate	Rock phosphate meal
G1	86.1	84.3	1.49	1.51	529,1	519.3	10.16	9.11
G2	85.8	83.0	1.46	1.36	535,1	517.0	7.24	6.16
P1	85.1	83.5	1.47	1.41	523,5	514.9	8.15	7.46
P2	86.8	83.8	1.47	1.46	540,8	521.4	9.25	7.81
N1	85.7	83.2	1.54	1.41	530,5	516.4	9.15	7.92
N2	86.3	84.1	1.41	1.46	533,8	519.9	8.25	7.35
K1	88.4		1.75		494.5		11.90	
K2	86.7		1.70		519.0		7.75	
LSD p=0,05 G	~		~		~		1,67	

G1 – very acid soil, G2 – limed soil, P1, P2 – P dose, N1, N2 – N dose, K1 – control (very acid soil), K2 – control (limed soil), ~ no significant differences.

In the earlier investigations of Bednarek and Lipiński [1996] there has not been reported any significant impact of phosphorus and nitrogen fertilization or liming influence on this manganese form in a podzolic soil. Similar opinion was also expressed by Mercik et al. [1992] and Rabikowska et al. [1992] who analysed the changes for this element in the soil fertilized with mineral fertilizers for tens of years. Błaziak [1998], however, claims that liming (CaO and CaO + MgO) induced a significant decrease of a manganese content, whereas Czuba and Murzyński [1983] hold that great doses of nitrogen and potassium brought about its content rise, mainly through soil acidification growth.

Likewise, a copper content in soil did not depend on the factors employed or their levels; it maintained within the 1.35-1.60 mg $Cu \cdot kg^{-1}$ range. The liming, especially combined with rock phosphate meal, caused a slight, yet noticeable, decrease of this element amount.

Gębarzewski [1982], Czuba and Murzyński [1983], Mercik et al. [1992] and Rabikowska et al. [1992], having finished the investigations concerning the impact of mineral fertilization on a copper content in soil, reach similar conclusions. They state that fertilization does not differentiate this content significantly, whereas liming may result in copper decrease proven statistically as the studies of Karoń [1992] indicate.

Similarly, the content of soluble iron forms in soil was not related with liming, phosphorus and nitrogen fertilization in a significant way. The amount of this element maintained, subject to the applied agents and their combined operation, at the level between 513.0 and 546.0 mg $Fe \cdot kg^{-1}$. The fertilizers and their doses were too low to have the statistically proven impact on this element amount (manganese and copper alike).

Błaziak [1998] reported that CaO + MgO application has decreased significantly soluble iron content in soil. Gembarzewski [1982] also implied that fertilization with large doses of phosphorus can induce chlorosis of plants caused by insufficient iron supply.

A zinc content in soil was contained within the broad range from 5.5 (limed soil fertilized with a double dose of rock phosphate meal and nitro-chalk) up to 11.2 mg $Zn \cdot kg^{-1}$ (very acid soil fertilized with a single dose of granulated triple superphosphate and nitro-chalk) (Tab. 2). The statistical analyses demonstrated that fertilization with phosphorus and nitrogen did not affect significantly the zinc content. Only liming has brought about statistically proven reduction of zinc amount. Rock phosphate meal fertilization, compared to granulated triple superphosphate, has also brought about a noticeable decrease of soluble zinc in 1 $mol \cdot dm^{-3}$ HCl.

Błaziak [1998] having completed her research reported that liming with CaO and CaO + MgO resulted in a significant diminution of this zinc form in soil. This conclusion concurs with the opinions of Spiak and Wall [2000], Bogacz and

Table 2. Impact of experimental agents interaction on content of assimilated microelements in soil [mg · kg^{-1}]

Object	Manganese				Copper			
	Superphosphate		Meal		Superphosphate		Meal	
	very acid soil	limed soil	very acid soil	limed soil	very acid soil	limed soil	very acid soil	limed soil
P1N1	84.8	84.1	85.0	81.2	1.55	1.50	1.35	1.35
P1N2	87.7	84.0	86.0	81.9	1.40	1.45	1.55	1.40
P2N1	86.3	87.6	82.1	84.7	1.60	1.50	1.60	1.35
P2N2	85.9	87.6	84.1	84.4	1.40	1.40	1.55	1.35
K	88.4	86.7	88.4	86.7	1.75	1.70	1.75	1.70
LSD (p = 0.05)	~				~			
	Iron				Zinc			
P1N1	515.5	527.5	513.0	514.5	11.20	6.35	8.85	6.35
P1N2	515.5	535.5	516.0	516.0	9.20	5.85	8.55	6.10
P2N1	539.0	540.0	520.0	518.0	10.65	8.40	9.80	6.70
P2N2	546.5	537.5	528.0	519.5	9.60	8.35	9.25	5.50
K	494.5	519.0	494.5	519.0	11.90	7.75	11.90	7.75
LSD (p = 0.05) G	~				1.67			

Denotation as in Tab. 1.

Beliczyńska [1992]. Mercik et al. [1992] as well as Rabikowska et al. [1992] did not detect any significant changes in zinc content in soil fertilized for many years.

The great doses of phosphorus fertilizers can reduce significantly the element availability for plants [Gembarzewski 1982]. Czuba and Murzyński [1983] noticed that after seven years' of application of large doses of nitrogen and potassium there can be observed a marked increase of a zinc content available in soil in relation to the initial content.

4. Conclusions

1. The process of liming and fertilization with phosphorus (granulated triple superphosphate and rock phosphate meal) and nitrogen (nitro-chalk) did not affect significantly the content of soluble forms of manganese, copper and iron.
2. It was detected that liming induced a significant decrease of the soluble zinc content in soil. This measure combined with fertilization with rock phosphate meal (P2) and nitro-chalk (N2) brought about the appearance of the lowest content of the evaluated element (Zn).

References

Bednarek W., Lipiński W. 1996. *Występowanie manganu i cynku w glebie poddanej działaniu nawożenia mineralnego i wapnowania*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 434: 469-473.

Bednarek W., Tkaczyk P. 2002. *Wskaźniki zakwaszenia gleby wapnowanej nawożonej azotem i fosforem*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 482: 53-58.

Błaziak J. 1998. *Wpływ wapnowania i magnezowania gleby w różnych warunkach jej wilgotności na zawartość manganu, cynku i żelaza w glebie*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 456: 183-186.

Bogacz W., Beliczyńska K. 1992. *Wpływ wapnowania na zawartość różnych form cynku w glebie*. Mat. VII Symp. „Mikroelementy w rolnictwie", Wrocław, 103-108.

Czuba R., Murzyński J. 1983. *Zawartość przyswajalnych form mikroelementów w glebie łąkowej pod wpływem długoletniego stosowania wzrastających dawek azotu i potasu*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 242: 279-285.

Gembarzewski H. 1982. *Wpływ nawożenia fosforem na przyswajalność mikroelementów*. Prace Nauk. Akad. Ekonom. we Wrocławiu 200: 49-56.

Karoń B. 1992. *Wpływ wapnowania na przemieszczanie miedzi w glebie*. Mat. VII Symp. „Mikroelementy w rolnictwie", Wrocław, 93-97.

Mercik S., Stępień W., Kubik J. 1992. *Wpływ wieloletniego nawożenia mineralnego i organicznego na zawartość mikroelementów w glebie*. Mat. VII Symp. „Mikroelementy w rolnictwie", Wrocław, 71-75.

Rabikowska B., Piszcz U., Wilk K. 1992. *Oddziaływanie wieloletniego nawożenia mineralnego na zawartość miedzi, manganu i cynku w glebie*. Mat. VII Symp. „Mikroelementy w rolnictwie", Wrocław, 87-92.

Spiak Z., Wall Ł. 2000. *Wpływ nawożenia mineralnego na zawartość cynku w glebach zanieczyszczonych przez hutę miedzi*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 471: 135-143.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Daniel Mikła, Krystyna Hoffmann, Józef Hoffmann, Andrzej Biskupski
Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej

ZASTOSOWANIE ZWIĄZKÓW FOSFORU DO PRODUKCJI NAWOZÓW ZAWIESINOWYCH

Streszczenie

Przeprowadzono badania mające na celu sprawdzenie możliwości zastosowania szlamu odpadowego, pochodzącego z procesu produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w Zakładach Chemicznych ALWERNIA SA do produkcji nawozów zawiesinowych. Szlam ten charakteryzuje się dużą zawartością związków fosforu (~45%). Wykonano próbki nawozowe NPK oraz PK i zbadano ich właściwości fizykochemiczne (lejność, gęstość, stopień synerezy). Stwierdzono zmianę stopnia synerezy mieszczącą się w przedziale 0-30%, lejność 10-14 s (oprócz próbki NPK 3-9,5-12,5 + 4% S – lejność >30 s) oraz wartości gęstości od 1,25 do 1,50 g/cm^3. Dla poprawienia właściwości reologicznych korzystne jest również dodatkowe zastosowanie fosfogipsu w ilości odpowiadającej 1-2% siarki. Zbadano możliwość zastosowania surowca fosforytowego jako źródła związków fosforu do produkcji nawozów zawiesinowych wieloskładnikowych. Wykonano serię 4 próbek i zbadano ich właściwości zmiany stopnia synerezy, lejności oraz gęstości. Najlepszymi właściwościami charakteryzował się nawóz oparty na bazie NH_4NO_3-$CO(NH)_2$-H_2O (RSM) – stopień synerezy po 14 dobach wyniósł 21%, lejność 12,5 s, gęstość 1,2010 g/cm^3. Do wykonania próbek nawozowych użyto ponadto KCl, $(NH_4)_2SO_4$, $CO(NH)_2$ i czeskiego bentonitu Most. Zbadano również możliwość uaktywnienia ośmiu minerałów ilastych jako stabilizatorów zawiesiny. Uaktywnianie polegało na wymianie jonowej takich jonów, jak Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+} na jony Na^+. Do tego celu wykorzystano roztwory wodorotlenku sodu w różnych stężeniach (0,1 M; 0,5 M; 1 M; 1,5 M; 2 M). Stwierdzono, że jest możliwe uaktywnienie bentonitu SN pochodzącego z Zakładów Górniczo-Metalowych ZĘBIEC SA oraz ukraińskiego iłu TIK. Wzrost wartości współczynnika stabilności po 14 dobach i przy stężeniu użytego roztworu NaOH = 0,1 M wyniósł odpowiednio 0,889 dla bentonitu SN i 0,516 dla iłu TIK.

APPLICATION OF PHOSPHORUS COMPOUNDS IN PRODUCTION OF SUSPENSION FERTILIZERS

Summary

The aim of this investigation was to test out the possibilities of using the waste sludge, as obtained from the production of extraction phosphoric acid by the ALWERNIA S.A. Chemical Works, to be recycled in production of suspension fertilizers. This sludge shows a high content of phosphorus compounds (~45%). Fertilizer samples NPK and PK were prepared and investigated for their physicochemical properties (such as fluidity, density, degree of syneresis). Changes in degree of syneresis were observed in the range from 0 to 30%, in fluidity from 10 to 14 s (except for an NPK sample of the content 3-9.5-12.5 + 4% S; fluidity > 30 s), and in density from 1.25 to 1.50 g/cm^3. To improve the rheological properties, it was advantageous to add an amount of phosphogypsum corresponding to 1 to 2% sulfur.

The possibility of applying the phosphorite stock as the source of phosphorus compounds to production of multicomponent suspension fertilizers was tested out, too. A series of four samples was prepared for the investigation of changes in degree of syneresis, fluidity and density. A fertilizer based on NH_4NO_3-$CO(NH)_2$-H_2O (RSM) showed the best properties; with its degree of syneresis 21% after 14 days, fluidity 12.5 s, and density 1.2010 g/cm^3. In addition, KCl, NH_4SO_4, $CO(NH)_2$, and a Czech bentonite "Most" were used to prepare fertilizer samples.

Also, the possibility of activating eight clayey minerals as the suspension stabilizers was checked. The activation consisted in the ion exchange of Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+} with Na^+ ions. For this purpose, sodium hydroxide solutions were used at different concentrations (0.1 M, 0.5 M, 1 M, 1.5 M, 2 M). It was found that a bentonite SN from the ZĘBIEC S.A. Metal-Mining Works as well as a Ukrainian clay TIK surrendered to activation. The increase of the stability coefficient after 14 days at the 0.1 M concentration of the used solution NaOH was 0.889 for the bentonite SN and 0.516 for the clay TIK.

1. Wstęp

Fosfor to jeden z trzech podstawowych pierwiastków chemicznych najbardziej potrzebnych roślinom uprawnym do prawidłowego wzrostu. Jako nawóz związki fosforu są stosowane w bardzo wielu formach. Są to m.in. superfosfat czy fosforan amonu [1; 2]. Jako nawóz jest również stosowany nie przetworzony fosforyt. Musi to być jednak tzw. fosforyt miękki, który charakteryzuje się większą zdolnością uwalniania związków fosforu do gleby [3-5]. Znane są również z literatury badania aktywowania mączki fosforytowej z użyciem $(NH_4)_2SO_4$ [6; 7]. Związki fosforu do celów nawozowych można również zastosować w postaci zawiesinowej [8-10]. Pozwala to na usunięcie problemów związanych ze stosowaniem nawozów stałych, takich jak nierównomierna aplikacja, niedogodności w czasie transportu i przeładunku czy wrażliwość na zawilgocenia [11]. Zastosowanie nawozów w formie zawiesinowej pozwala na zastosowanie substancji pylistych trudno rozpuszczalnych w wodzie, takich jak drobno zmielony fosforyt. Jednocześnie surowce zastosowane do ich wytworzenia nie muszą charakteryzować się dużą czystością, co jest konieczne w przypadku nawozów roztworowych. W pracy zbadano możliwość wy-

twarzania nawozu zawiesinowego zawierającego fosforyt o uziarnieniu 1-15 µm i zawartości fosforu 27% w przeliczeniu na P_2O_5. Jako stabilizator zawiesiny zastosowano czeski bentonit Most. Zbadano możliwość wytworzenia nawozu zawiesinowego na bazie szlamu pofiltracyjnego, pochodzącego z procesu produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w Zakładach Chemicznych ALWERNIA SA. Przeprowadzono również badania nad uaktywnianiem ośmiu minerałów ilastych w celu poprawienia ich właściwości stabilizujących zawiesinę [12-15]. Pochodziły one z Polski oraz kilku krajów europejskich.

2. Metodyka badawcza

Skład chemiczny szlamu zbadano za pomocą ICP w Laboratorium Analiz Wielopierwiastkowych Politechniki Wrocławskiej. Składy poszczególnych próbek ustalono, wzorując się na składach nawozów produkowanych obecnie w Doświadczalnej Stacji Nawozów Płynnych w Łagiewnikach Średzkich (SNP). Do wykonania próbek nawozowych opartych na bazie zmielonego fosforytu użyto soli potasowej, RSM, siarczanu amonu, mocznika oraz bentonitu Most. Wykonano cztery rodzaje próbek. Trzy z nich charakteryzowały się składem NPK 3-9,5-12,5 i różniły się rodzajem surowca azotowego (próbka 1 – mocznik, próbka 3 – RSM, próbka 4 – siarczan amonu). Próbka nr 2 nie zawierała składnika zawierającego azot (PK 10-15).

Do wykonania próbek nawozowych opartych na bazie szlamu poneutralizacyjnego wykorzystano takie surowce, jak sól potasowa, RSM oraz fosfogips pochodzący z Zakładów Chemicznych WIZÓW SA. Wykonano dwie próbki bez dodatku fosfogipsu (próbka 3: PK 10-15, próbka 4: NPK 3-9,5-12,5), trzy próbki NPK 3-9,5-12,5 zawierające różną ilość fosfogipsu w przeliczeniu na siarkę (próbka 1 – 2% S, próbka 2 – 4% S, próbka 5 – 1% S).

W celu wykonania zawiesin próbek nawozowych odważano określoną ilość poszczególnych składników i mieszano w mieszalniku z mieszadłem pionowym przez okres 5 min. Następnie badano takie parametry fizykochemiczne wykonanych próbek, jak gęstość oraz lepkość. Badanie lepkości (lejności) polegało na pomiarze czasu wypływu nawozu z kubka wylewowego o średnicy dyszy wylewowej równej 4 mm. Na podstawie informacji uzyskanych w SNP przyjęto dopuszczalne zakresy gęstości i lejności (gęstość: 1,200-1,400 g/cm^3, lejność 10-15 s). Wykonaną zawiesinę przelewano do cylindra miarowego o pojemności 100 ml i badano zmianę stopnia synerezy przez czas 14 dni. Im niższy stopień synerezy, tym bardziej stabilny układ i tym lepsze właściwości wykonanego nawozu.

W celu wykonania próbek nawozowych opartych na bazie zmielonego fosforytu, jako czynnik żelujący zastosowano bentonit Most. Bentonit mieszano z wodą destylowaną, tak aby stężenie bentonitu wynosiło 14% mas. i pozostawiano na okres 24 h. Po tym czasie mieszaninę bentonit-woda dodawano do sporządzanego nawozu w ilości odpowiadającej zawartości 1,4% mas. bentonitu.

Do badań uaktywniania wykorzystano osiem minerałów ilastych. Były to: bentonit Cloclay (Francja), bentonit Most (Czechy), bentonity SPECIAL i SN (Słowacja), ił Turoszów (Polska), ił TIK (Ukraina) oraz bentonity UKJ i UKC (Ukraina). Badania nad uaktywnianiem polegały na wymianie jonów Ca^{2+}, K^{+}, Mg^{2+}, jonami Na^{+}. W tym celu do erlenmajerki o pojemności 250 ml naważano 5 g minerału oraz dodawano 100 ml roztworu NaOH o stężeniach 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 i 2,0 M. Tak sporządzone próbki poddawano wytrząsaniu przez 4 h, a następnie sączono pod zmniejszonym ciśnieniem w celu rozdzielenia frakcji stałej od przesączu. Osad pozostały na sączku poddawano następnie suszeniu w temperaturze 110 ^{o}C przez 2 h. Do dalszych badań pobierano 1 g wysuszonego minerału, mieszano ze 100 ml wody destylowanej i część przelewano do cylindra miarowego o pojemności 25 ml. Następnie przez okres 2 tygodni (jeden pomiar na dobę) mierzono zmianę objętości osadu, zawiesiny i klarownego roztworu nad zawiesiną. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczano współczynnik stopnia stabilności *D*:

$$D = \frac{m_u \cdot m_s \cdot (V_1 + V_2)}{V \cdot m_1 \cdot m_2},$$

gdzie:
V_1 – objętość osadu,
V_2 – objętość zawiesiny,
V – objętość łączna zawiesiny osadu i klarownej cieczy,
m_1 – masa naważki pobieranej do uaktywniania,
m_2 – masa naważki do badania w cylindrach,
m_u – teoretyczna masa naważki pobieranej do uaktywniania,
m_s – teoretyczna masa naważki do badania w cylindrach.

Współczynnik ten określa teoretyczną stabilność zawiesiny. Pełną stabilność osiąga się, gdy wartość współczynnika stopnia stabilności jest bliska jedności. Stabilność spada wraz ze spadkiem wartości *D*. Na tej podstawie można ocenić zmianę aktywności żelotwórczej badanej substancji.

3. Wyniki badań

Wyniki badań zmiany stopnia synerezy oraz pomiarów lepkości i gęstości próbek nawozowych wykonanych na bazie zmielonego fosforytu przedstawiono w tab. 1 oraz na rys. 1.

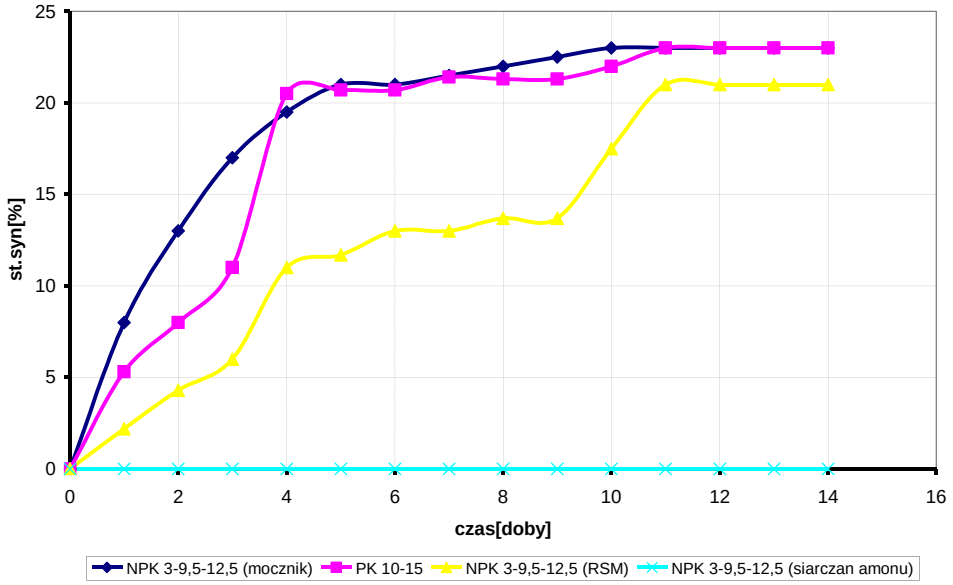
Stwierdzono, że najlepszymi właściwościami charakteryzował się nawóz NPK z RSM jako surowcem azotowym. Wzrost stopnia synerezy był najniższy i po 9 dniach nie przekraczał 15% obj., a wartość gęstości oraz lejności mieściły się w wyznaczonych zakresach.

Tabela 1. Charakterystyka próbek nawozów zawiesinowych opartych na fosforycie

Nr	Zawartość składników nawozowych [%]				Gęstość [g/cm^3]	Lejność [s]
	N	P	K	Bentonit		
1	3	9,5	12,5	6,66	1,2010	12,5
2	–	10	15	6,66	1,3100	13,1
3	3	9,5	12,5	6,66	1,2597	12,8
4	3	9,5	12,5	6,66	1,43	17,5

*próbka 1 – RSM, próbka 3 – mocznik, próbka 4 – siarczan amonu

Nawóz z dodatkiem siarczanu amonu nie wykazywał wzrostu stopnia synerezy, ale wartości zarówno gęstości, jak i lejności eliminują go jako możliwy do zastosowania. Lejność i gęstość pozostałych nawozów mieściły się w wyznaczonych granicach, jednak stwierdzono dużą zmianę stopnia synerezy (po 4 dobach ~ 20% obj.). Wytwarzanie nawozów o takich właściwościach jest możliwe, należy jednak wykonywać aplikację w ciągu 48 h po wytworzeniu.



Rys. 1. Zmiana stopnia synerezy w czasie dla nawozu NPK na bazie fosforytu

Skład pierwiastkowy oraz wilgotność szlamu poneutralizacyjnego przedstawiono w tab. 2. Skład próbek nawozowych wykonanych na bazie szlamu oraz wartości zbadanych parametrów lejności i gęstości przedstawiono w tab. 3. Zmianę stopnia synerezy przedstawiono na rys. 2.

Tabela 2. Skład pierwiastkowy oraz wilgotność szlamu

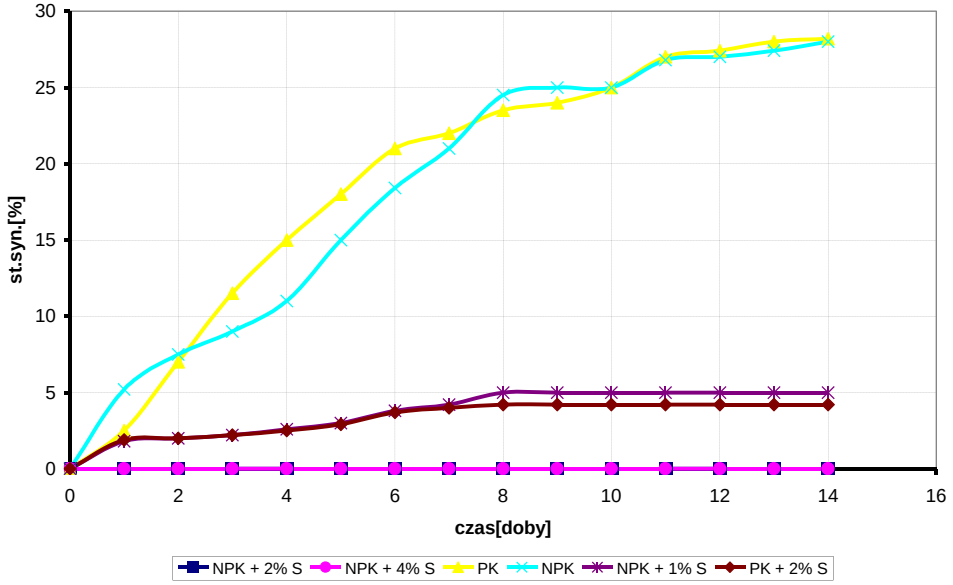
Lp	Składnik lub operacja	Szlam Alwernia
1	Straty prażenia w 105 °C, % mas.	47,48
2	Straty prażenia w 400 °C, % mas.	48,55667
3	Straty prażenia w 1000 °C, % mas.	49,65
4	P_2O_5, % mas.	42,68
5	CaO, % mas.	–
6	Na_2O, % mas.	39,43333
7	Fe_2O_3, % mas.	0,026667
8	$A1_2O_3$, % mas.	0,03
9	SO_4^{2-}, % mas.	–
10	SiO_2, % mas.	–
11	F^-, % mas.	–
12	Cl^-, % mas.	–
13	Pb, ppm	0,5
14	Cr, ppm	72,33333
15	Cd, ppm	0,0025
16	As, ppm	0,5
17	Ba, ppm	13
18	Sr, ppm	–
19	Ti, ppm	1778,333
20	Cu, ppm	11,33333
21	Ni, ppm	–

Tabela 3. Charakterystyka próbek nawozów zawiesinowych opartych na szlamie poneutralizacyjnym

Nr	Zawartość składników nawozowych [%]				Gęstość [g/cm^3]	Lejność [s]
	N	P	K	S		
1	3	9,5	12,5	–	1,327	11,0
2	3	9,5	12,5	1	1,366	11,1
3	3	9,5	12,5	2	1,396	12,8
4	3	9,5	12,5	4	1,459	>30
5	–	10	15	–	1,259	11,1
6	–	10	15	2	1,376	13,5

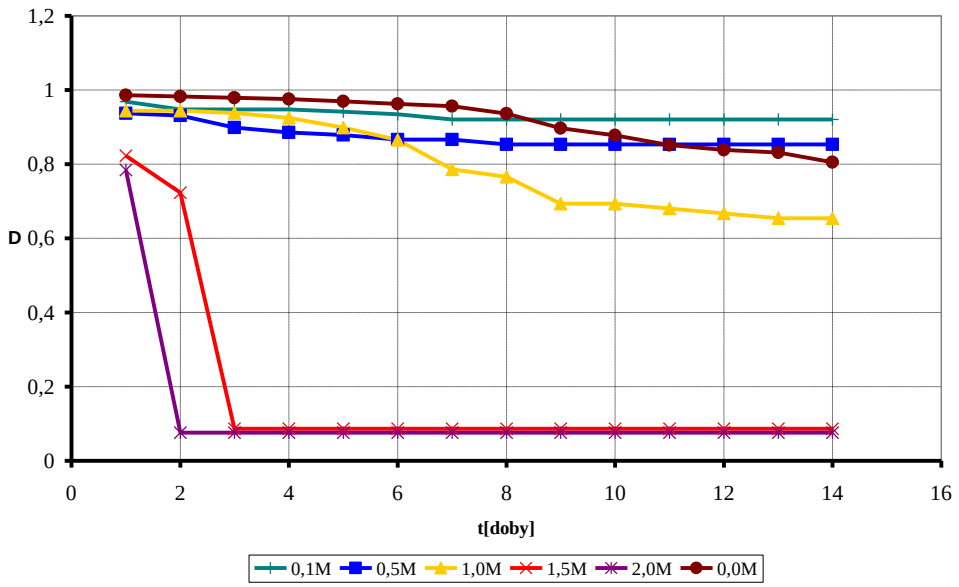
Stwierdzono, że niewielki dodatek fosfogipsu poprawia stabilność zawiesiny. W przypadku próbek NPK dodatek 2% fosfogipsu (w przeliczeniu na siarkę) pozwala uzyskać całkowitą stabilność. Bez dodatku fosfogipsu zmiana stopnia synerezy wyniosła dla tej samej próbki 28% obj. Próbka z dodatkiem 4% S również charakteryzowała się całkowitą stabilnością, jednak wartości gęstości oraz lejności wykraczały poza ustalony zakres. Dla pozostałych próbek zawierających fosfogips zmiana stopnia synerezy nie przekraczała 5% obj. Wartości gęstości i lejności dla

wszystkich próbek (poza NPK 3-9,5-12,5 + 4% S – próbka 2) mieściły się w ustalonych zakresach.

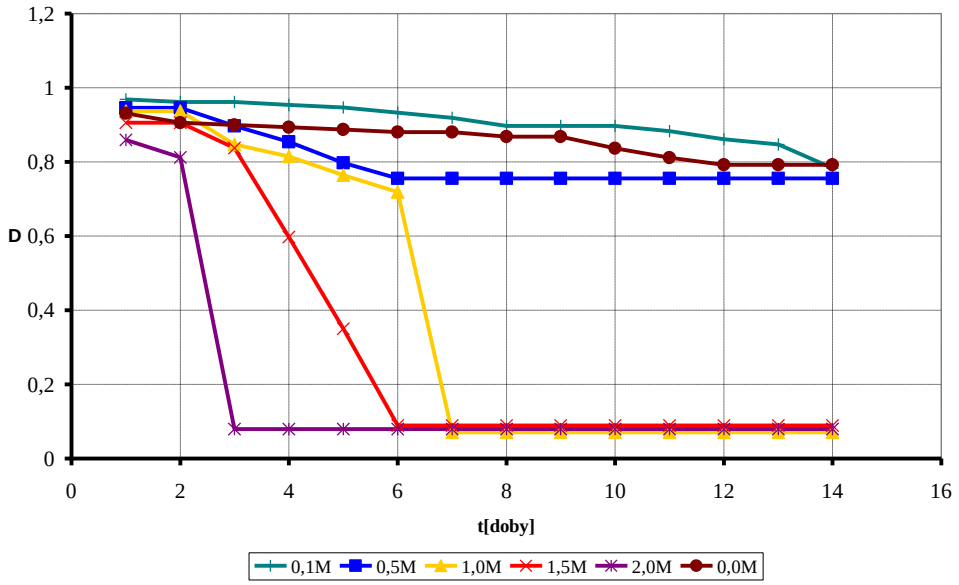


Rys. 2. Zmiana stopnia synerezy w czasie dla nawozów NPK i PK z siarką na bazie szlamu z dodatkiem fosfogipsu jako źródła siarki oraz substancji zwiększającej stabilność zawiesiny

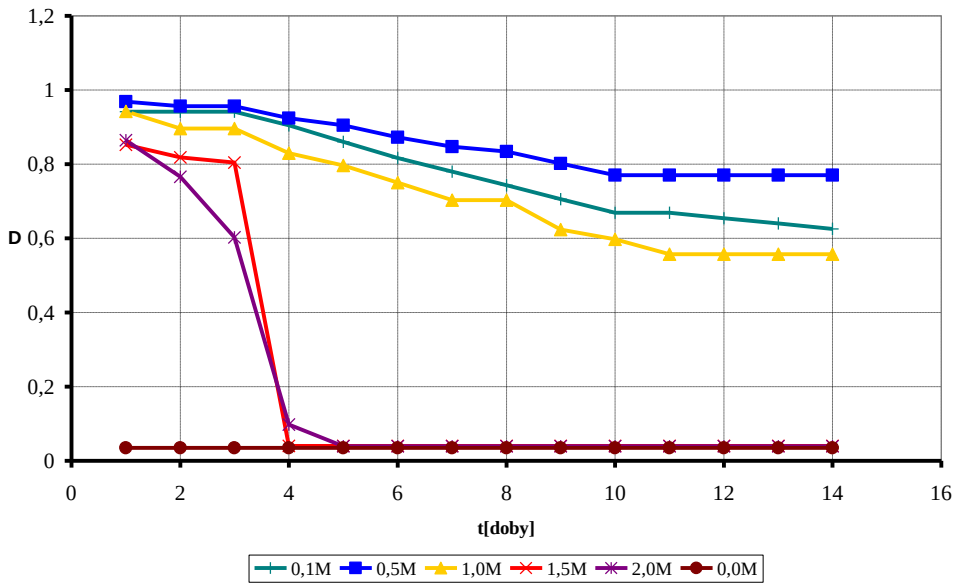
Wyniki badań uaktywniania ośmiu badanych minerałów ilastych przedstawiono na rys. 3-10. Stwierdzono, że znaczny wzrost stabilności układów zawiesinowych sporządzonych z uaktywnionych minerałów nastąpił w przypadku bentonitu SN oraz iłu TIK. Wzrost współczynnika stabilności (ΔD) wyniósł 0,735 dla iłu TIK oraz 0,847 dla bentonitu SN, uwzględniając pomiary po 14 dobach. W przypadku zarówno bentonitu SN, jak i iłu TIK największy wzrost stabilności uzyskano, stosując roztwór NaOH o stężeniu 0,5 M. W przypadku bentonitów UKJ, UKC, SPECIAL, Colclay i iłu TUR nie zauważono zmiany właściwości lub była ona nieznaczna (SPECIAL, UKC, TUR – nieznaczny wzrost stabilności, UKJ, Colclay – pogorszenie właściwości) i wynosiła od –0,04 do 0,07. Bentonit Most uległ procesowi uaktywniania, jednak w mniejszym stopniu niż bentonit SN i ił TIK (ΔD = 0,28). Najlepszymi warunkami uaktywniania dla bentonitu Most było stężenie NaOH równe 1,0 M.



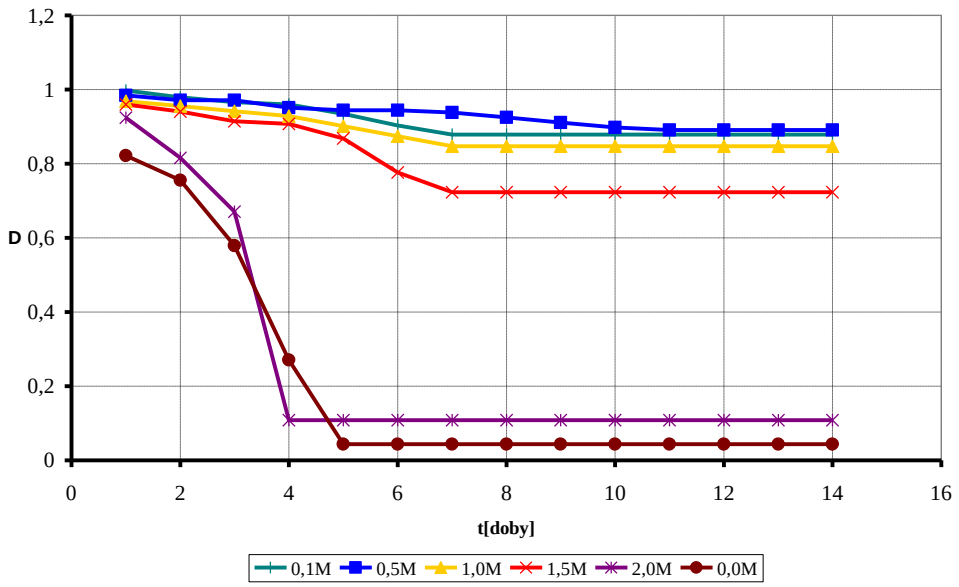
Rys. 3. Zależność stopnia stabilności układu zawiesinowego wykonanego na bazie bentonitu UKJ od czasu



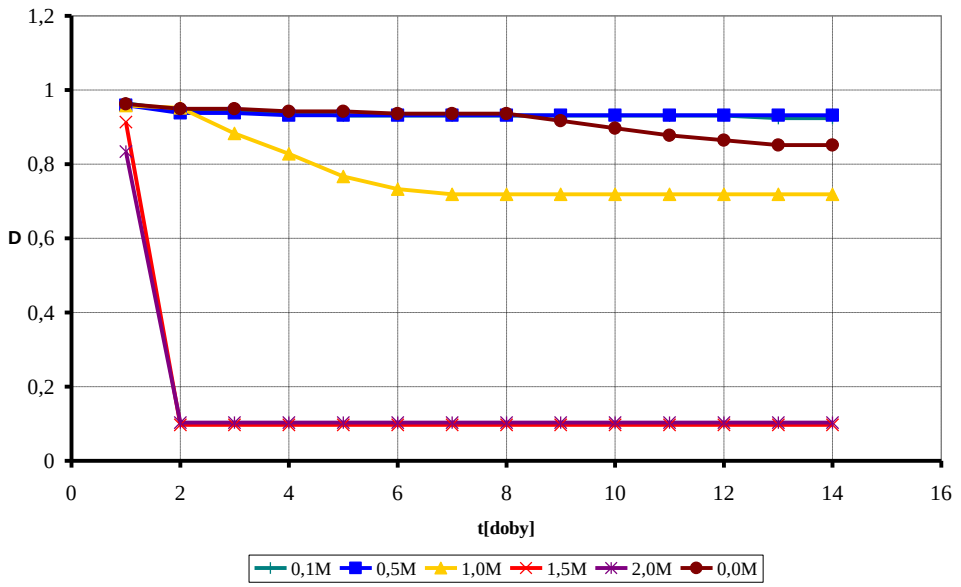
Rys. 4. Zależność stopnia stabilności układu zawiesinowego wykonanego na bazie bentonitu UKC od czasu



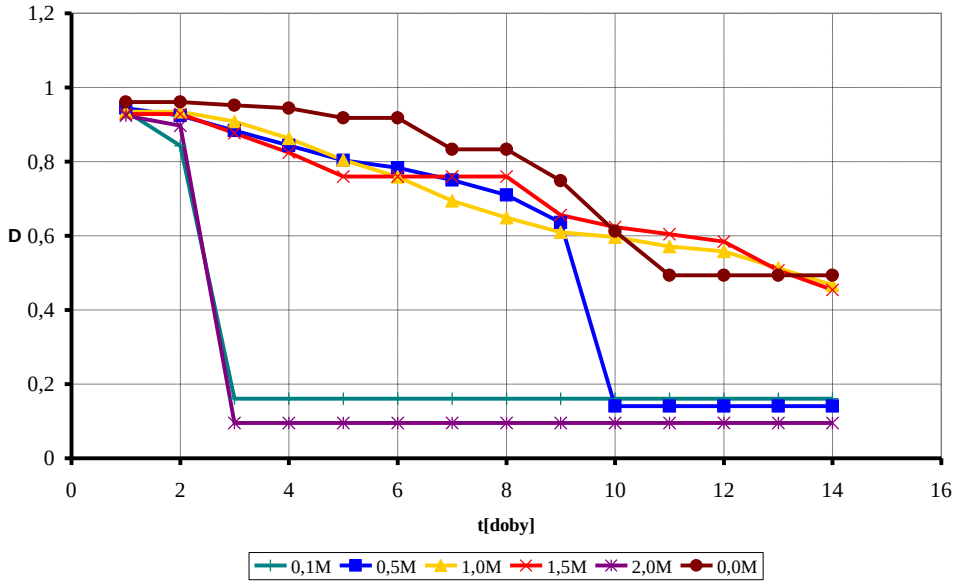
Rys. 5. Zależność stopnia stabilności układu zawiesinowego wykonanego na bazie iłu TIK od czasu



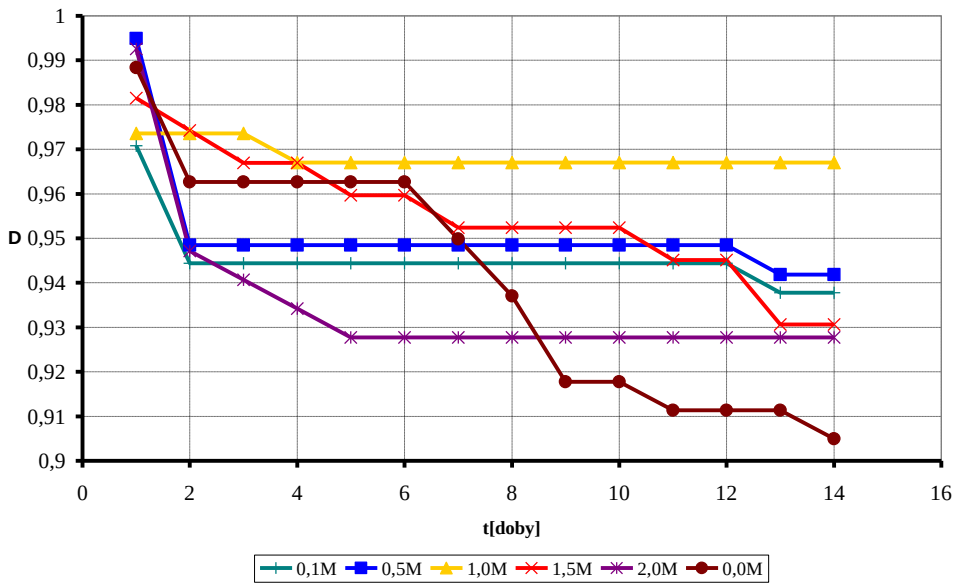
Rys. 6. Zależność stopnia stabilności układu zawiesinowego wykonanego na bazie bentonitu SN od czasu



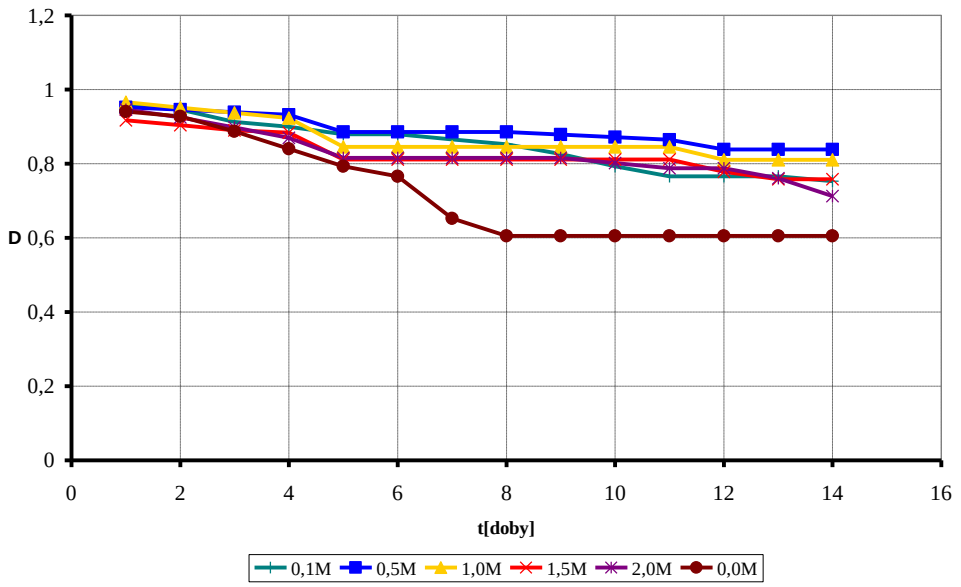
Rys. 7. Zależność stopnia stabilności układu zawiesinowego wykonanego na bazie bentonitu SPECIAL od czasu



Rys. 8. Zależność stopnia stabilności układu zawiesinowego wykonanego na bazie bentonitu Colclay od czasu



Rys. 9. Zależność stopnia stabilności układu zawiesinowego wykonanego na bazie bentonitu Most od czasu



Rys. 10. Zależność stopnia stabilności układu zawiesinowego wykonanego na bazie iłu TUR od czasu

4. Wnioski

W pracy przedstawiono badania nad wykorzystaniem dwóch surowców fosforowych do produkcji nawozów zawiesinowych. Przedstawiono również badania nad uaktywnianiem ośmiu minerałów ilastych.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że skład oraz właściwości szlamu pofiltracyjnego pozwalają na wykorzystanie go do celów nawozowych. Szlam charakteryzuje się wysoką zawartością składników odżywczych (42,68% mas. P_2O_5). W celu otrzymania zawiesiny o pełnej stabilności należy zastosować dodatek fosfogipsu, który jest jednocześnie źródłem siarki. Najlepsze właściwości reologiczne uzyskano dla próbki NPK 3-9,5-12,5 + 2% S.

W wyniku wykonanych badań nad możliwościami zastosowania fosforytu jako surowca fosforowego stwierdzono, że najlepszą stabilnością charakteryzuje się próbka NPK wykonana na bazie RSM. Pełną stabilność uzyskano dla próbki NPK wykonanej na bazie siarczanu amonu. Wartości lejności oraz gęstości nie mieszczą się w wyznaczonych zakresach.

Po wykonaniu badań nad uaktywnianiem minerałów ilastych okazało się, że za pomocą roztworu wodorotlenku sodu można uaktywnić dwa minerały: bentonit SN oraz ił TIK. W przypadku pozostałych minerałów nie zauważono wzrostu stopnia współczynnika uaktywnienia, a dla bentonitów UKJ i Colclay stwierdzono nawet jego spadek. Stężenie roztworu NaOH optymalne do uaktywnienia bentonitu SN i iłu TIK to 0,5 M.

Literatura

[1] Czuba R., *Nawożenie mineralne roślin uprawnych*. Zakłady Chemiczne „POLICE" SA, Police 1996.

[2] Kępiński J., *Technologia chemiczna nieorganiczna*. PWN, Warszawa 1974.

[3] Koter M., *Chemia rolna*. PWN, Warszawa 1979.

[4] Góralski J., *Nawozy mineralne*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1965.

[5] Sokołow A., *Agrochemia fosforu*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1956.

[6] Schroeder J., Górecki H., *Badania nad aktywacją mączki fosforytowej* $(NH_4)_2SO_4$. „Przemysł Chemiczny" 1981 nr 11, 12.

[7] Schroeder J., Górecki H., Pawełczyk A., *Badania nad wzbudzaniem mechanicznym reakcji* $(NH_4)_2SO_4$ *z surowcem fosforytowym i jej znaczenie techniczne*. Prace Naukowe AE we Wrocławiu nr 159, AE, Wrocław 1980.

[8] KEMIA GROWHOW OYJ, *Method for preparing a suspension containing phosphate*. Pat WO, nr 2005/113470A2.

[9] Äijälä H., *Aquaeous fertilizer suspension containing at least phosphate ions and calcium or magnesium ions and a useof the suspension*. Pat USA, nr 5997602.

[10] Kulscár M., Kolláth F., Oláh E., Örffy L., Keszthely J., *Suspenzni stabilni NPK hnojivo*. Pat ČSR, nr 204538.

[11] Hoffmann J., Górecki H., *Nawozy zawiesinowe – nowa ekologiczna generacja nawozów rolniczych i ogrodniczych*. „Przemysł Chemiczny" 1995, nr 74, s. 87-91.
[12] Stoch L., *Minerały ilaste*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1974.
[13] Kvasha F.S., Zhukov V.V., Aniskovich I.I., *Sposob aktivacii gliniastych matierialov*. Pat RUS, nr RU2044587C1, 1995.
[14] Vetjugov A.V., Voevodin L.I., Mal'tseva V.E., *Sposob aktivacii bientonitowoj gliny*, Pat RUS, nr RU2199504C1, 2001.
[15] Šebek V., Malechowǎ V., *Způsob aktivacej ilových materiálů*. Pat. CSR, nr CS231830 (B1), 1986.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Stanisław Kowalik
Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

PROBLEM FOSFORU W OBJĘTYCH REKULTYWACJĄ ROLNICZĄ BARDZO ZWIĘZŁYCH GRUNTACH ZWAŁOWISKOWYCH GÓRNICTWA SIARKI

Streszczenie

Grunty budujące zwałowiska nadkładu w górnictwie odkrywkowym, mimo dużego zróżnicowania litologicznego charakteryzują się minimalną zawartością azotu, a także dość powszechnie niedoborem fosforu, zwłaszcza jego form dostępnych dla roślin. W pracy przedstawiono wyniki doświadczenia wazonowego z gruntami ze zwałowiska Odkrywkowej Kopalni Siarki „Machów". W doświadczeniu tym badano wpływ nawożenia zróżnicowanymi dawkami fosforu na plon lucerny i życicy wielokwiatowej oraz zawartość w zebranej masie roślinnej fosforu i innych wybranych składników. Sporządzono także przybliżony bilans fosforu w gruncie. Badania potwierdziły głęboki deficyt fosforu w gruntach doświadczalnych oraz jego sukcesywne uruchamianie się w wyniku procesów wietrzeniowych i uprawy. Stwierdzono jednocześnie dużą dynamikę retrogradacji fosforu nawozowego. Dla porównania zamieszczono także niektóre wyniki wcześniejszych doświadczeń polowych. W rekultywacji rolniczej tego rodzaju gruntów zachodzi konieczność stosowania większych niż na glebach uprawnych dawek nawożenia fosforowego, nie tylko ze względu na plon, ale przede wszystkim w celu uzyskania odpowiedniej zawartości fosforu w paszy.

THE PROBLEM OF PHOSPHORUS IN THE AGRICULTURAL RECLAMATION OF VERY COMPACT GROUNDS IN THE HEAP OF SULPHUR MINING

Summary

The grounds forming the heap of the overburden in open cast mining, despite their great lithological differences, are quite often characterised by the deficiency of phosphorus, and a small content of nitrogen. The phosphorus deficiency especially refers to its forms easily available to plants.

In the paper the results of pot and field experiments carried out on the grounds of the Open Cast Sulphur Mine „Machów" were presented. The influence of fertilization with differentiated doses of phosphorus fertilizer on the crops of the lucerne hybrid and Italian ryegrass as well as the content of phosphorus and some other ingredients in hay. An approximate balance of phosphorus in soil was also made. The studies confirmed a large deficit of phosphorus in experimental soils and its subsequent release due to weathering processes and cultivation. At the same time also great dynamics of the retrogradation of fertilizer phosphorus was found. In the agricultural reclamation of such grounds, it is necessary to apply higher doses of phosphorus fertilizing than in agricultural soils. It is not only because of the amount of the crop, but also to obtain a proper content of phosphorus in the pasture.

1. Wstęp

W różnym stopniu zwietrzałe skały naturalne, tworzące zwałowiska górnictwa odkrywkowego różnorodnych kopalin, mają często zróżnicowane właściwości fizyczne i chemiczne. Jednak wszystkie, z natury rzeczy, nie zawierają łatwo rozkładalnej substancji organicznej, która mogłaby stanowić źródło składników pokarmowych dla roślin, szczególnie azotu. Wielu autorów [4; 7-12; 14; 16; 17], oprócz braku azotu, wskazuje także na dość powszechnie występujący w gruntach zwałowiskowych deficyt fosforu, zwłaszcza jego form dostępnych dla roślin. Niektórzy badacze [2; 15; 17] uważają kierunki i dynamikę przemian fosforu glebowego za ważny wskaźnik stopnia zaawansowania procesu glebotwórczego, a w glebach wykształconych jako element diagnostyczny. Smeck [15] zwraca uwagę, że fosfor występuje w skałach głównie w postaci apatytu, z którego powoli jest uwalniany w miarę postępu procesów wietrzeniowych. Duże zróżnicowanie właściwości fizycznych i chemicznych gruntów pogórniczych (często wydobytych z dużych głębokości) wpływa na różne tempo przemian minerałów zawierających fosfor. Ponadto mogą występować czynniki sprzyjające retrogradacji przyswajalnych form tego składnika, takie jak odczyn kwaśny lub alkaliczny, czy duża zawartość węglanów wapnia.

W celu głębszego rozpoznania tego zagadnienia i doprecyzowania wyników wcześniejszego doświadczenia polowego [8; 9] przeprowadzono 5-letnie doświadczenie wazonowe z „surowym", bardzo zwięzłym gruntem, pochodzącym ze zwałowiska zewnętrznego Odkrywkowej Kopalni Siarki „Machów". Wyniki tego doświadczenia, w zakresie wpływu nawożenia fosforem na plonowanie, skład chemiczny roślin i zasobność gruntu w ten składnik, prezentuje niniejsza praca.

2. Materiał i metody

Grunty zwałowiska zewnętrznego Odkrywkowej Kopalni siarki „Machów" należą do bardzo zwięzłych (dominują iły krakowieckie), mają skład granulometryczny iłu lub gliny ciężkiej (tab. 1). Taki skład frakcyjny utworów warstw przypowierzchniowych zwałowiska jest przyczyną zwiększonego stopnia trudności jego

rekultywacji, mimo że grunty te mają na ogół korzystne właściwości chemiczne. Charakteryzują się lekko alkalicznym odczynem, korzystną zawartością $CaCO_3$, dużą zasobnością w Ca, Mg i K, w tym także w ich formy przyswajalne. Grunty zwałowiska „Machów" wykazują natomiast znikomą zasobność w azot i bardzo małą w fosfor przyswajalny dla roślin. W gruntach tych stwierdzono większą, niż na ogół w glebach uprawnych, zawartość siarki ogólnej (ok. 1%) i siarczanowej, jednak w kontekście dużej zawartości wapnia i magnezu nie stanowi to zagrożenia dla prawidłowego kierunku i dynamiki procesów glebotwórczych ani dla uprawianych na niej roślin. Szczegółową charakterystykę utworów budujących zwałowisko „Machów" zamieszczono w pracach wcześniejszych [8; 10]. Tabela 1 zawiera wyniki oznaczeń niektórych właściwości gruntów, na których przeprowadzono doświadczenie polowe oraz użytych do doświadczenia wazonowego.

Tabela 1. Niektóre właściwości gruntów zwałowiska „Machów" przed założeniem doświadczeń

Właściwości		Doświadczenie polowe		Doświadczenie wazonowe
		wartość uśredniona*	współczynnik zmienności [%]	wartość
Zawartość cząstek [%] o średnicy [mm]:				
	1,0 – 0,1	10	–	16
	0,1 – 0,02	12	–	18
	< 0,02	78	5,9	66
	< 0,002	48	12	38
pH	H_2O	7,6	1	7,7
	KCl	7,0	2	7,3
Zawartość –	[%] $CaCO_3$	10,8	15	9,1
Przyswajalne [$mg \cdot kg^{-1}$]:				
	K	473,9	20	639,0
	P	8,8	21	12,6
	Mg	451,0	25	599,6
P w 20% HCl	[$mg \cdot kg^{-1}$]	420,0	25	320,0

*Na podstawie wyników analiz 32 próbek pobranych z powierzchni doświadczalnej na zwałowisku.

W doświadczeniu wazonowym rolę roślin testowych spełniały lucerna mieszańcowa i życica wielokwiatowa. Wazony pod zasiew lucerny wypełniono „surowym" gruntem zwałowiskowym w ilości 4,5 kg suchej masy, a pod życicę wielokwiatową 2,5 kg. Corocznie wczesną wiosną stosowano nawożenie azotem i fosforem (jak w objaśnieniach pod tab. 2), mieszano nawozy z gruntem oraz wysiewano nasiona lucerny (w pierwszym roku zaprawione nitraginą) i życicy wielokwiatowej. Każdy obiekt w 4 powtórzeniach. W doświadczeniu nie stosowano nawożenia potasem ze względu na dużą zasobność gruntu w ten składnik (tab. 1).

Doświadczenie polowe przeprowadzono w latach 1982-1987 na objętej rekultywacją wierzchowinie zwałowiska „Machów". Było to doświadczenie poletkowe, typu nawozowego, założone metodą losowanych bloków, w 4 powtórzeniach. Doświadczenie obejmowało 2 uprawy wieloletnie – lucernę i mieszankę traw (życica

trwała, kupkówka pospolita i wiechlina łąkowa). Szczegółowy opis doświadczenia i jego wyniki zamieszczono we wcześniejszych pracach [8; 9].

Metody oznaczeń laboratoryjnych gruntu: skład granulometryczny – areometrycznie według Prószyńskiego; pH – potencjometrycznie; $CaCO_3$ – metodą Scheiblera; przyswajalne P i K – zmodyfikowaną Egnera–Riehma [11] (ekstrakcja buforem mlecznu amonu w kwasie octowym – liczby graniczne dla P – 44 i 88 $mg \cdot kg^{-1}$, dla K – 83 i 166 $mg \cdot kg^{-1}$); przyswajalny magnez – metodą Schachtschabla.

Oznaczenia laboratoryjne materiału roślinnego wykonano metodami: azot – Kjeldahla; fosfor – po zmineralizowaniu na mokro; potas, magnez, wapń, sód – na spektrofotometrze absorpcji atomowej, po uprzednim zmineralizowaniu na mokro mieszaniną kwasu azotowego i chlorowego(VII) w stosunku 4:1.

3. Wyniki i dyskusja

Plon suchej masy roślin ze wszystkich obiektów doświadczenia wazonowego wykazywał znaczne zróżnicowanie w poszczególnych latach uprawy (tab. 2), które jednak należy wiązać przede wszystkim ze zmiennymi warunkami pogodowymi i terminem siewu nasion. Skutek nawożenia azotem i zróżnicowanymi dawkami fosforu dla plonowania roślin w tym doświadczeniu był zdecydowanie różny w przypadku lucerny i życicy wielokwiatowej. W obiekcie bez nawożenia plon życicy wielokwiatowej był skrajnie mały, lucerny mały, jednak średniorocznie pięciokrotnie większy niż życicy (tab. 2).

Zestawione w tab. 3 dane dotyczące zawartości podstawowych składników w suchej masie odrostów roślinnych wskazują, że dla uzyskanego plonu w obiekcie bez nawożenia zasobność gruntu w makroskładniki pokarmowe była dobra lub wystarczająca, z wyjątkiem fosforu w przypadku lucerny oraz azotu w przypadku życicy wielokwiatowej. Uzyskana wielkość plonu lucerny o odpowiedniej zawartości azotu w obiekcie bez nawożenia wskazuje, że zachodzi proces wiązania azotu przez symbiotyczne bakterie *Rhizobium*, których odpowiedni szczep został wprowadzony przez zaprawienie nasion nitraginą. Bardzo niska zawartość fosforu w odrostach zarówno lucerny, jak i życicy dowodzi natomiast skrajnie małej zasobności gruntu w przyswajalne formy tego składnika.

Zastosowanie nawożenia tylko azotowego miało duży wpływ na plon i skład chemiczny życicy wielokwiatowej, natomiast stosunkowo niewielki w odniesieniu do lucerny (tab. 2 i 3, rys. 1 i 2). Plon życicy wielokwiatowej zwiększył się w pięcioletnim okresie ponad 4,5-krotnie, a w pierwszym roku uprawy aż 6,5-krotnie. Znacznie też zmieniła się zawartość azotu i fosforu w jej odrostach, stwierdzono większą zawartość azotu o ponad 50% oraz 2,5-krotnie mniejszą zawartość fosforu.

Tabela 2. Plon suchej masy lucerny i życicy wielokwiatowej w zależności od nawożenia azotem i zróżnicowanymi dawkami P [g na wazon]

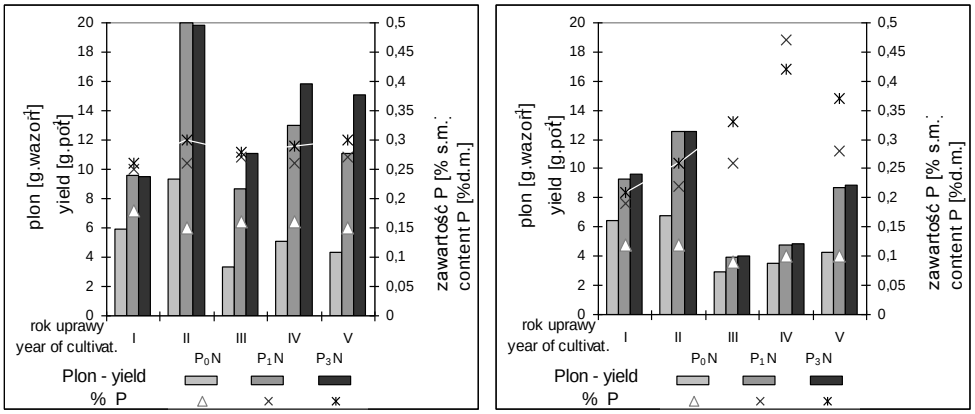
Obiekty nawozowe	Rok uprawy					Suma z pięciu lat	
	I	II	III	IV	V	g na wazon	liczby względne
Lucerna							
P_0 N_0	5,01	9,03	2,83	4,94	3,17	24,98	100
P_0N	5,91	9,30	3,32	5,08	4,35	27,96	112
P_1 N	9,56	19,99	8,68	13,00	11,66	62,89	249
P_3 N	9,53	19,80	11,05	14,80	15,06	70,24	281
$NIR_{0,05}$	1,18	1,60	1,97	1,34	1,69	3,92	–
Życica wielokwiatowa							
P_0 N_0	0,93	1,05	0,75	1,06	1,34	5,13	100
P_0 N	6,46	6,79	2,94	3,55	4,23	23,97	465
P_1 N	9,33	12,59	3,93	4,79	8,67	39,31	763
P_3 N	9,63	12,55	4,02	4,85	8,84	39,89	775
$NIR_{0,05}$	0,59	0,66	0,43	1,08	0,73	1,20	–

P_0 – bez nawożenia fosforem, N_0 – bez zawożenia azotem, P_1 – 40 mg $P \cdot kg^{-1}$ s.m. gruntu rocznie, P_3 – 120 mg $P \cdot kg^{-1}$ s.m. gruntu rocznie, N – pod lucernę 20 mg $N \cdot kg^{-1}$ s.m. gruntu rocznie; – pod życicę 95 mg $N \cdot kg^{-1}$ s.m. gruntu rocznie

Tabela 3. Średnia ważona zawartość wybranych składników oraz stosunki N:P i Ca:P w plonie rocznym roślin w zależności od nawożenia azotem i fosforem – pięcioletni okres doświadczenia wazonowego

Obiekty nawozowe	Zawartość [%] w suchej masie						Stosunki wagowe	
	N	P	K	Ca	Mg	Na	N : P	Ca : P
	Lucerna							
P_0 N_0	3,05	0,16	2,86	1,42	0,52	0,16	18,60	8,66
P_0 N	3,15	0,16	2,66	1,54	0,53	0,15	19,81	9,69
P_1 N	2,91	0,26	2,75	1,28	0,46	0,16	11,06	4,87
P_3 N	3,00	0,29	2,82	1,34	0,45	0,16	10,34	4,62
	Życica wielokwiatowa							
P_0 N_0	1,56	0,27	2,56	0,58	0,63	0,26	5,89	2,19
P_0 N	2,42	0,11	3,49	0,47	0,44	0,13	22,20	4,31
P_1 N	1,72	0,26	2,88	0,46	0,43	0,11	6,56	1,76
P_3 N	1,56	0,30	2,99	0,47	0,44	0,09	5,18	1,56

Bardzo duże obniżenie zawartości fosforu w odrostach życicy, w przypadku zwyżki plonu stymulowanego nawożeniem azotowym, potwierdza głęboki deficyt przyswajalnego fosforu w gruncie. Bardzo zmniejszyła się też zawartość sodu w życicy, w mniejszym stopniu także magnezu i wapnia, natomiast nieznacznie zwiększyła się zawartość potasu.

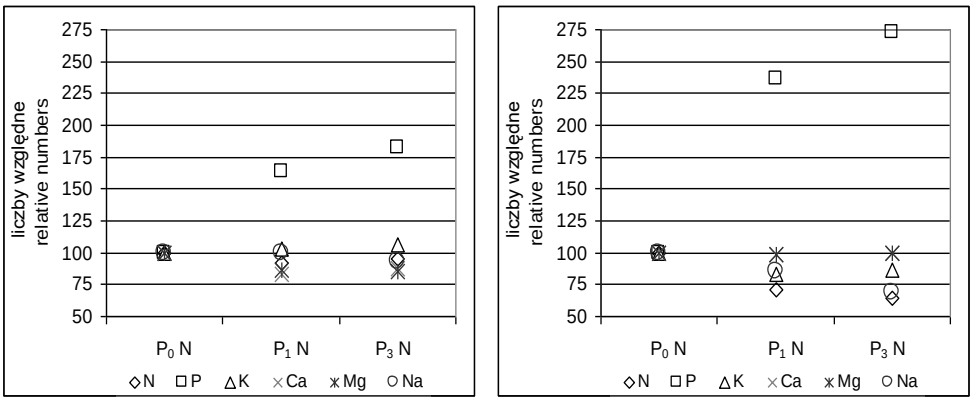


Rys. 1. Plon suchej masy lucerny i życicy wielokwiatowej oraz zawartość w nim fosforu w kolejnych latach doświadczenia wazonowego

Znacznie pogorszyły się relacje między niektórymi składnikami; prawie 4-krotnie zwiększył się stosunek N:P i ok. 2-krotnie Ca:P. W przypadku lucerny zastosowanie nawożenia tylko azotem spowodowało stosunkowo niewielką (statystycznie nieistotną) zwyżkę plonu, wynoszącą w pięcioletnim okresie uprawy 12%, nieco więcej w pierwszym roku – 18%. Jeszcze mniejszy wpływ tego nawożenia dotyczył składu chemicznego odrostów lucerny – odnotowano tylko nieznacznie większą zawartość azotu i wapnia oraz równie niewielką obniżkę zawartości potasu.

Uzyskane wyniki w obiektach bez nawożenia i z nawożeniem tylko azotowym jednoznacznie wskazują, że azot i przyswajalny fosfor są składnikami głęboko deficytowymi w użytym do doświadczenia „surowym" gruncie zwałowiskowym.

Mimo stwierdzonej analitycznie i doświadczalnie minimalnej zasobności „surowego" gruntu w przyswajalny fosfor, w okresie 5 lat doświadczenia wazonowego nie stwierdzono załamania się plonu na obiekcie bez nawożenia (chociaż w pierwszych dwóch latach był nieco wyższy). Podobnie było z zawartością fosforu w suchej masie plonu, która kształtowała się na bardzo niskim poziomie, lecz zbliżonym we wszystkich latach uprawy (tab. 2 i 3, rys. 1). Dowodzi to uruchamiania się fosforu w drodze procesów biochemicznych [15] stymulowanych uprawą roślin. Dodatkowym tego potwierdzeniem jest sporządzony przybliżony bilans fosforu przyswajalnego w gruncie poszczególnych obiektów doświadczenia wazonowego (tab. 4). Na obiektach bez nawożenia tym składnikiem, po 5 latach doświadczenia, zasobność gruntu w przyswajalny fosfor zwiększyła się prawie dwukrotnie, mimo odprowadzenia pewnej jego ilości z plonem.



Rys. 2. Zmiana zawartości podstawowych makroskładników w zależności od dawki nawożenia fosforem – średnio dla pięcioletniego okresu doświadczenia wazonowego

Pojedyncza dawka fosforu, przy stałym nawożeniu azotem, spowodowała, w stosunku do obiektu bez nawożenia tym składnikiem, 120-procentowy przyrost plonu lucerny i ok. 65-procentowy wzrost zawartości w nim fosforu. Wpływ na zawartość innych składników w sianie lucerny był nieznaczny (tab. 1 i 2, rys. 2). Reakcja życicy wielokwiatowej na zastosowanie pojedynczej dawki fosforu była podobna jak lucerny, z tym że przyrost plonu był mniejszy, jednak statystycznie istotny we wszystkich latach doświadczenia. Większe zmiany wystąpiły w składzie chemicznym zebranej masy roślinnej. Zawartość fosforu wzrosła w niej 2,5-krotnie w stosunku do odrostów uzyskanych na obiekcie nawożonym tylko azotem, zmniejszyła się natomiast zawartość azotu, potasu i sodu. Uzyskana średnia zawartość fosforu w plonie obydwu gatunków była zbliżona, lecz w dalszym ciągu mniejsza od uznawanej za odpowiednią w dobrej jakości paszy objętościowej [1; 13]. Duża efektywność nawożenia fosforem jest oczywista w kontekście głębokiego deficytu form przyswajalnych tego składnika w gruncie, także w glebach uprawnych stwierdza się zależność efektywności nawożenia fosforem od wyjściowej ich zasobności w ten składnik [3; 5]. Po 5 latach doświadczenia zawartość przyswajalnego fosforu w gruncie wzrosła z 12,6 mg $P \cdot kg^{-1}$ do 37,4 mg $P \cdot kg^{-1}$ w przypadku lucerny i do 39,6 mg $P \cdot kg^{-1}$ w przypadku życicy, co stanowi odpowiednio 15,2% i 17,0% teoretycznie wyliczonej zwyżki zasobności gruntu w przyswajalne formy tego składnika (tab. 4).

Potrojenie dawki fosforu, przy takim samym nawożeniu azotowym, wpłynęło już w mniejszym stopniu na zwiększenie plonu obydwu gatunków roślin, jednak statystycznie istotną w trzecim, czwartym i piątym roku doświadczenia z lucerną (tab.1). Potrójna dawka nawożenia fosforowego przyczyniła się także do dalszego, znacznego zwiększenia zawartości fosforu w odrostach obydwu gatunków, do poziomu wymaganego w dobrej paszy objętościowej. Znacznie zwiększyła się także

Tabela 4. Przybliżony bilans przyswajalnego fosforu w gruncie dla pięcioletniego okresu doświadczenia wazonowego

Obiekty nawozowe	Wyjściowa ilość P	Po zakończeniu doświadczenia			
		różnica bilansowa P nawozowego*	wyliczona zasobność gruntu w P	stwierdzona zasobność gruntu w P	względny przyrost P w gruncie**
	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m. gruntu				%
Doświadczenie z lucerną					
$P_0 N_0$	12,6	-9,1	3,5	21,5	–
$P_0 N$	12,6	-9,9	2,7	20,2	–
$P_1 N$	12,6	163,6	176,2	37,4	15,2
$P_3 N$	12,6	554,7	567,3	61,4	8,8
Doświadczenie z życicą wielokwiatową					
$P_0 N_0$	12,6	-5,4	7,2	19,8	–
$P_0 N$	12,6	-10,4	2,2	19,8	–
$P_1 N$	12,6	158,8	171,4	39,6	17,0
$P_3 N$	12,6	552,0	564,6	62,9	9,1

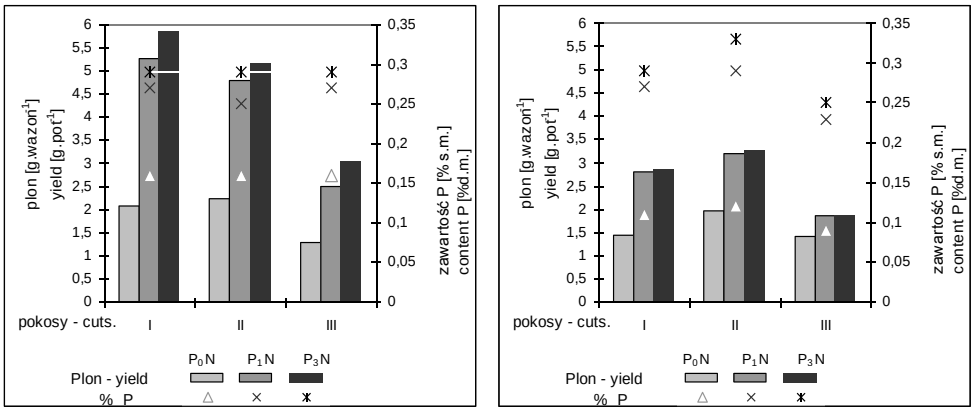
*różnica między P wprowadzonym z nawozem i pobranym z plonem, **przyrost P przyswajalnego w gruncie w stosunku do ilości P wynikającej z różnicy bilansowej.

zawartość tego składnika w gruncie, do poziomu średniej zasobności podawanej dla gleb rolnych [11]. Stwierdzony przyrost przyswajalnego fosforu w gruncie stanowi jednak zaledwie 9% jego zwyżki wyliczonej teoretycznie (tab. 4). Mimo że część fosforu pozostała w resztkach pożniwnych i organizmach glebowych, stwierdzony przyrost zasobności gruntu w przyswajalne formy tego składnika, po zastosowaniu pojedynczej, a tym bardziej potrójnej dawki nawozu fosforowego, należy ocenić jako bardzo mały. Świadczy to o intensywnej retrogradacji fosforu, sięgającej (łącznie z sorpcją biologiczną gleby) 80-90%. Uwstecznianiu się tego składnika w „surowym" gruncie, jaki został użyty w doświadczeniu, sprzyjały lekko alkaliczny odczyn, ok. 10-procentowa zawartość $CaCO_3$ oraz śladowa ilość związków próchnicznych. W glebach uprawnych, nawet w przypadku niekorzystnego ich odczynu, retrogradacja fosforu jest zwykle znacznie mniejsza, głównie dzięki zawartości próchnicy [1; 6].

Wyniki zilustrowane na rys. 1 i 3 wskazują, że zawartość fosforu w zebranej masie lucerny nie zależała znacząco od wysokości plonu w poszczególnych latach doświadczenia, ani od analizowanego pokosu, zależała głównie od dawki nawożenia tym składnikiem. W przypadku życicy wielokwiatowej wystąpiła natomiast wyraźna zależność zawartości fosforu od analizowanego pokosu.

Wyniki uzyskane w doświadczeniu wazonowym stanowią potwierdzenie i doprecyzowanie wyników wcześniejszego doświadczenia polowego na zwałowisku „Machów" [8; 9], w którym to doświadczeniu pojedyncza dawka nawozu fosforowego (na poziomie zalecanej dla gleb uprawnych o małej zasobności w ten składnik), przy stałym, odpowiednio dobranym nawożeniu azotem, zapewniła wysoki

plon lucerny i mieszanki traw, jednak o niewystarczającej zawartości fosforu w sianie (tab. 5 i 6). Dalsze zwiększanie dawki nawożenia tym składnikiem



Rys. 3. Plon poszczególnych pokosów i zawartość w nim fosforu w zależności od dawki nawożenia fosforem – średnio dla pięcioletniego okresu doświadczenia wazonowego

Tabela 5. Plon roślin wieloletnich uprawianych na „surowym" gruncie zwałowiska „Machów" w zależności od nawożenia zróżnicowanymi dawkami fosforu – średniorocznie w trzyletnim doświadczeniu poletkowym

Obiekty nawozowe	Lucerna		Mieszanka traw	
	sucha masa [$t \cdot ha^{-1}$]	liczby względne	sucha masa [$t \cdot ha^{-1}$]	liczby względne
$N\ P_1\ K$	9,53	100	9,92	100
$N\ P_2\ K$	9,77	103	10,33	104
$N\ P_3\ K$	9,97	105	11,08	112
$NIR_{0,05}$	0,4	–	0,95	–

Dla lucerny, rocznie: N = 50 kg $N \cdot ha^{-1}$, P_1 = 31 kg $P \cdot ha^{-1}$, K = 100 kg $K \cdot ha^{-1}$
Dla mieszanki traw, rocznie: N = 450 kg $N \cdot ha^{-1}$, P_1 = 35 kg $P \cdot ha^{-1}$, K = 125 kg $K \cdot ha^{-1}$.

Tabela 6. Średnia ważona zawartość wybranych składników w plonie roślin wieloletnich uprawianych na „surowym" gruncie zwałowiska „Machów" w zależności od nawożenia zróżnicowanymi dawkami fosforu – trzyletnie doświadczenie poletkowe

Obiekty nawozowe	Zawartość [%] w suchej masie						Stosunki wagowe	
	N	P	K	Ca	Mg	Na	N : P	Ca : P
	Lucerna							
$N\ P_1\ K$	3,57	0,24	3,08	1,59	0,20	0,07	14,9	6,63
$N\ P_2\ K$	3,41	0,27	3,05	1,55	0,20	0,07	12,6	5,74
$N\ P_3\ K$	3,33	0,30	3,03	1,51	0,20	0,07	11,1	5,03
	Mieszanka traw							
$N\ P_1\ K$	2,35	0,28	3,88	0,38	0,18	0,08	8,4	1,36
$N\ P_2\ K$	2,81	0,32	3,70	0,38	0,17	0,07	8,8	1,19
$N\ P_3\ K$	2,81	0,33	3,72	0,38	0,16	0,06	8,5	1,15

było mało efektywne w odniesieniu do plonu uprawianych w doświadczeniu roślin, natomiast przyczyniło się do pożądanego wzrostu zawartości fosforu i poprawy stosunków między składnikami w sianie. Stwierdzono także mniejszy przyrost zasobności inicjalnej gleby w przyswajalny fosfor, niż wynikałoby to z uśrednionego dla warunków glebowych Polski równoważnika bilansowego tego składnika [3; 10].

4. Wnioski

1. W „surowych" gruntach zwałowiska górnictwa siarki, zaliczonych do kategorii utworów bardzo ciężkich, występuje głęboki niedobór azotu i dostępnych dla roślin form fosforu.
2. W wyniku procesów wietrzeniowych i uprawy następuje sukcesywne uruchamianie się fosforu, a jednocześnie na obiektach nawożonych – intensywne jego uwstecznianie.
3. W uprawie gruntów zwałowiskowych zachodzi konieczność stosowania większych, niż na glebach uprawnych, dawek nawożenia fosforowego, nie tylko ze względu na plon, ale przede wszystkim w celu uzyskania odpowiedniej zawartości tego składnika w paszy.

Literatura

[1] Czuba R., Muszyński J. 1989. *Zmiany w zawartości składników pokarmowych w sianie i glebie łąkowej w okresie 15-letniego intensywnego nawożenia mineralnego,* cz. II. *Zawartość makroelementów w sianie i pobieranie ich z nawozów*. Roczn. Glebozn. XL (2): 171-187.

[2] Czępińska-Kamińska D. 1992. *Wpływ procesów glebotwórczych na rozmieszczenie mineralnych związków fosforu w glebach*. Rozprawy Naukowe i Monografie. Wydawnictwo SGGW, 78 s.

[3] Fotyma M., Gosek S. 1986. *Elementy bilansu fosforu jako podstawa nawożenia tym składnikiem*. Roczn. Glebozn. XXXVII (1): 175-189.

[4] Gilewska M. 1991. *Rekultywacja biologiczna gruntów pogórniczych na przykładzie KWB „Konin"*. Roczn. AR w Poznaniu, Rozprawy Naukowe, 211, 57 s.

[5] Gosek S., Adamus M., Fotyma M., Kozłowska H. 1984. *Wpływ dużych dawek nawozów fosforowych na plony roślin oraz na bilans i zawartość przyswajalnego fosforu w glebie*. Pam. Puł. 82: 69-84.

[6] Grzywnowicz I. 1993. *Zmiany zawartości różnych form fosforu w górskiej glebie łąkowej pod wpływem długotrwałego nawożenia i wapnowania*. Zeszyty Nauk. AR Kraków, 277, 37, cz. I: 75-83.

[7] Katzur J., Hanschke L. 1990. *Pflanzenerträge auf meliorierten schwefelhaltigen Kippböden und die bodenkundlichen Zielgrössen der landwirtschaftlichen Rekultivierung*. Arch. Acker-Pflanzenbau Bodenkd., 34, Berlin: 35-43.

[8] Kowalik S. 1989. *Plonowanie upraw rolniczych na gruntach zwałowiskowych górnictwa siarki.* Archiwum Ochrony Środowiska 3-4: 129-151.

[9] Kowalik S. 1989. *Wartość paszowa produktów rolnych uzyskiwanych na gruntach zwałowiskowych górnictwa siarki*. Archiwum Ochrony Środowiska 3-4: 154-169.
[10] Kowalik S. 1995. *Właściwości gleby inicjalnej, ukształtowanej w wyniku wieloletniej uprawy rolniczej gruntów zwałowiskowych górnictwa siarki*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 418, cz. II: 709-716.
[11] Lityński T., Jurkowska H., Gorlach E. 1976. *Analiza chemiczno-rolnicza*. PWN, Warszawa, s. 154-156.
[12] Powell J.L., Barnmisel R.J., Akin G.U. 1980. *Reclamation of surface mined soil spoils in western Kentucky*. Agronomy J. 72 (4): 597-600.
[13] Przesmycka W. 1991. *Możliwość uzyskania pożądanej dla zwierząt zawartości fosforu w paszy łąk*. Zesz. Nauk. AR Kraków, 34, Sesja Nauk. „Nawożenie a jakość plonów roślin pastewnych", cz. II, Kraków: 329-336.
[14] Schulze E. 1970. *Zusammenhänge zwischen NPK-Düngung, Ertrag, Qualität des Aufwuchses und laktatlöslichen PK-Gechalt auf rekultivierten Lössböden im Rheinischen Braunkohlengebiet*. Braunkohle Wärme und Energie 22 (3): 73-82.
[15] Smeck N.E., 1973. *Phosphorus: An indicator of pedogenetic weathering processes*. Soil Sci. 115 (3): 199-206.
[16] Węgorek T. 2003. *Zmiany niektórych właściwości materiału ziemnego i rozwój fitocenoz na zwałowisku zewnętrznym kopalni siarki w wyniku leśnej rekultywacji docelowej*. Rozpr. Nauk. AR w Lublinie, 275, 140 s.
[17] Vetterlein D., Bergmann C., Hüttl R. 1999. *Phosphorus availability in different types of opencast mine spoil and the potential impact of organic matter application*. Plant and Soil 213: 189-194.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Zdzisław Ciećko[1], Tomasz Najmowicz[1], Mirosław Wyszkowski[1], Kazimierz Markiewicz[2]

[1]Katedra Chemii Środowiska Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie,
[2]Katedra Towaroznawstwa i Badań Żywności Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie

ODDZIAŁYWANIE ZANIECZYSZCZENIA GLEBY ARSENEM NA ZAWARTOŚĆ FOSFORU W ROŚLINACH

Streszczenie

Podjęte badania miały na celu określenie oddziaływania zanieczyszczenia gleby arsenem na zawartość fosforu w wybranych roślinach uprawnych. Do gleby wprowadzono również substancje inaktywujące działanie arsenu. Były to: wapno, dolomit, zeolit naturalny i syntetyczny, węgiel drzewny, ił i kompost. Zawartość fosforu w rozpatrywanych organach badanych roślin była uzależniona od zanieczyszczenia podłoża arsenem i dodatków neutralizujących oraz od gatunku i organu roślin. Ujemną zależność między zanieczyszczeniem gleby arsenem a zawartością fosforu w roślinach odnotowano w częściach nadziemnych kukurydzy, kupkówki pospolitej i łubinu żółtego, a dodatnią w słomie i korzeniach jęczmienia jarego oraz w korzeniach kupkówki pospolitej. W przypadku korzeni kukurydzy, łubinu żółtego, ziarna jęczmienia jarego, a także korzeni i liści brukwi pastewnej te zależności były mniej jednoznaczne. Aplikacja dodatków neutralizujących do gleby wywoływała zmiany w zawartości fosforu w testowanych roślinach. Ich wpływ był większy w korzeniach niż w częściach nadziemnych roślin. Powodowały one na ogół zwiększenie zawartości fosforu w korzeniach kukurydzy, kupkówki pospolitej, łubinu żółtego oraz w częściach nadziemnych i korzeniach brukwi. Spośród wszystkich zastosowanych dodatków neutralizujących najsilniej działał ił.

EFECT OF SOIL CONTAMINATION WITH ARSENIC ON THE PHOSPHORUS CONTENT IN PLANTS

Summary

The aim of the study was to determine the effect of soil contamination with arsenic on the phosphorus content in some plants. The experimental soil was also supplemented with substances that in-

activate arsenic activity. They included: lime, dolomite, natural and synthetic zeolite, charcoal, clay and compost. The phosphorus content in the organs of the studied plants depended on the degree of soil contamination with arsenic and the neutralising supplements as well as on the species and organ of the plant. The relationship between the soil contamination with arsenic and the content of phosphorus in plants was negative in the above-ground parts of maize, cocksfoot and yellow lupine. This relationship was positive in straw and the roots of spring barley as well as in the roots of cocksfoot. In the roots of maize, yellow lupine, spring barley grain as well as the roots and leaves of swede, this relationship was less explicit. The application of the neutralizing supplements into the soil modified the content of phosphorus in the studied plants. Their effect was greater in the roots than in the above-ground parts of the plants. They generally caused an increase in the content of phosphorus in the roots of maize, cocksfoot, yellow lupine and in the above-ground parts and roots of swede. Clay was the strongest soil supplement from among all the neutralising substances used.

1. Wstęp

Produkcja przemysłowa i działalność bytowa człowieka wiążą się z wprowadzaniem do środowiska różnych zanieczyszczeń organicznych i mineralnych. Do najgroźniejszych z nich należą metale ciężkie, w tym arsen. Do występowania punktowych nadmiernych kumulacji tego pierwiastka w środowisku przyczyniają się różne rodzaje aktywności ludzkiej. Zalicza się tu działalność przemysłową, a zwłaszcza przemysł hutniczy, energetyczny, szklarski i chemiczny [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Główną przyczyną zanieczyszczenia wód, powietrza i gleby arsenem jest wydobycie i hutnictwo metali nieżelaznych, a w szczególności miedzi, ołowiu oraz srebra i złota. Arsen, występując w związkach z wymienionymi metalami, bardzo często ulega uwolnieniu do środowiska podczas ich przerobu [Milton, Johnson 1999]. Ogromny wpływ na zanieczyszczenie środowiska arsenem mają również wydobycie i spalanie węgli zawierających znaczne ilości minerałów arsenowych, takich np. jak arsenopiryt, realgar i orpiment, oraz w mniejszej ilości spalanie ropy naftowej. Ważnymi źródłami tego pierwiastka są również rolnictwo (głównie stosowanie związków arsenu w substancjach aktywnych środków ochrony roślin w minionych latach oraz stosowanie nawozów organicznych w przypadku, gdy zwierzętom podaje się leki oraz pasze zawierające ten metal) oraz nieodpowiednie składowanie odpadów miejskich i przemysłowych [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Zanieczyszczenie środowiska arsenem w Polsce nie jest duże, jakkolwiek należy on do pierwiastków silnie oddziałujących na kolejne ogniwa łańcucha troficznego, w tym także na ludzi i zwierzęta [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. W przypadku gleb zanieczyszczonych arsenem pierwiastek ten jest pobierany przez rośliny, co może destrukcyjnie wpływać na ich zwiększenie i rozwój, a także na skład chemiczny. Dochodzi wtedy oczywiście do znacznego zwiększenia jego zawartości w roślinach, ale może on także oddziaływać na pobieranie innych pierwiastków przez rośliny [Gorlach, Gambuś 1991; Kabata-Pendias, Pendias 1999; Paivoke, Simola 2001], co z kolei prowadzi najczęściej do zaburzenia ich równo-

wagi jonowej. Toksyczny wpływ arsenu na rośliny nie jest jednakowy i jest uzależniony od gatunku roślin oraz rodzaju gleby [Gorlach, Gambuś 1991; Jiang, Singh 1994; Carbonell-Barrachina i in. 1998]. Niebezpieczeństwo przemieszczania się arsenu, w następnej kolejności, do organizmów zwierząt i ludzi (w których może on wywoływać liczne zaburzenia metaboliczne) sprawia, że ciągle poszukuje się skutecznych metod ograniczających wpływ kontaminantów, w tym arsenu, na rośliny.

Przedstawione przesłanki skłoniły do wykonania badań, których celem było wyjaśnienie oddziaływania zanieczyszczenia gleby arsenem na zawartość fosforu w pięciu roślinach użytkowych. Działanie arsenu rozpatrywano w połączeniu z dodatkiem do gleby wybranych substancji inaktywujących ten pierwiastek.

2. Metodyka badań

Za podstawę badań przyjęto pięć wegetacyjnych doświadczeń wazonowych, które przeprowadzono w hali wegetacyjnej Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Wykonano je na trzech glebach o odczynie kwaśnym lub lekko kwaśnym charakteryzujących się podobnymi właściwościami fizykochemicznymi. Pobrano je z poziomu próchnicznego gleb brunatnych właściwych o składzie granulometrycznym piasku gliniastego lekkiego. Wybrane gleby zanieczyszczono arsenem w dawkach: 0, 10, 20, 30 i 40 mg $As \cdot kg^{-1}$ gleby w doświadczeniu z łubinem żółtym (*Lupinus luteus* L.) odmiany Juno oraz w ilości: 0, 25, 50, 75 i 100 mg $As \cdot kg^{-1}$ gleby w badaniach z kukurydzą (*Zea mays* L.) odmiany Scandia, kupkówką pospolitą (*Dactylis glomerata* L.) odmiany Nawra, brukwią pastewną (*Brassica napus* var. *napobrassica*) odmiany Sara i jęczmieniem jarym (*Hordeum vulgare* L.) odmiany Ortega. Z wyjątkiem serii kontrolnej (bez dodatków) do gleby wprowadzono w celu zmniejszenia wpływu arsenu na rośliny następujące materiały: w doświadczeniu z kukurydzą – wapno, zeolit naturalny, węgiel drzewny, ił, kompost; w badaniach z kupkówką i łubinem żółtym – wapno, zeolit naturalny, węgiel drzewny, ił, kompost i zeolit syntetyczny oraz w doświadczeniach z jęczmieniem jarym i brukwią pastewną – torf, korę sosnową, ił, dolomit i zeolit syntetyczny. Wymienione substancje stosowano w ilości 3% w stosunku do masy gleby w wazonie, z wyjątkiem wapna i dolomitu, które dodano do gleby w ilości równoważnej 1 kwasowości hydrolitycznej (Hh). Dodatkowo do wszystkich wazonów wprowadzono jednakowe uzupełniające nawożenie NPK, zgodnie z potrzebami nawozowymi roślin. Arsen wniesiono do gleby w postaci wodnego roztworu arsenianu sodu, azot w formie mocznika, fosfor w postaci superfosfatu potrójnego, a potas w formie soli potasowej. Wymienione komponenty dokładnie wymieszano z 9 kg gleby i przeniesiono do wazonów polietylenowych. Następnie wykonano siew roślin. Gleby wykorzystane w poszczególnych doświadczeniach charakteryzowały się kwaśnym lub lekko kwaśnym odczynem, średnią zawartością przyswajalnego fosforu i potasu oraz średnią lub niską ilością dostępnego magnezu. Zawartość arsenu w użytych glebach wynosiła od 2,21 do 3,58 mg $As \cdot kg^{-1}$ gleby, a więc mieściła się w granicach norm dla gleb użytkowanych rolniczo. Zawartość po-

zostałych pierwiastków śladowych była także na niskim poziomie. Obsada roślin testowanych w badaniach w 1 wazonie była następująca: kukurydza – 10, kupkówka pospolita – 8, łubin żółty – 8, jęczmień jary – 15 i brukiew pastewna – 3 sztuki. Doświadczenie prowadzono w trzech powtórzeniach. Podczas wegetacji roślin wilgotność gleby w wazonach utrzymywano na poziomie 60% polowej pojemności wodnej. Zbiór roślin przeprowadzono w fazie dojrzałości technologicznej, w tym czasie pobrano także próbki materiału roślinnego do analiz laboratoryjnych, z wydzieleniem części nadziemnych i korzeni.

Pobrane do analiz próbki rozdrabniano, suszono w temperaturze 60 °C i następnie mielono do stanu mąki. Zawartość fosforu oznaczano kolorymetrycznie metodą wanadowo-molibdenową. Uzyskane wyniki badań poddano analizie statystycznej za pomocą programu STATISTICA [StatSoft, Inc. 2006] z wykorzystaniem analizy wariancji dwuczynnikowej. Określono również zależności między dawką arsenu a zawartością fosforu w roślinach z użyciem korelacji prostej Pearsona.

3. Omówienie i dyskusja wyników

Zawartość fosforu w poszczególnych organach badanych roślin była uzależniona od zanieczyszczenia podłoża arsenem oraz od zaaplikowanych do gleby substancji neutralizujących (tab. 1-5). W częściach nadziemnych łubinu żółtego odnotowano niższe zawartości fosforu aniżeli w korzeniach (tab. 1). Jego średnia zawartość wynosiła w częściach nadziemnych od 3,2 do 5,7 g P · kg^{-1}, a w korzeniach od 5,4 do 6,7 g P · kg^{-1} s.m. Części nadziemne łubinu reagowały zmniejszeniem zawartości fosforu wraz ze zwiększeniem zanieczyszczenia podłoża arsenem. Oddziaływanie to najsilniej wystąpiło w serii z wapnem i iłem, gdzie spadek zawartości fosforu odpowiednio wynosił: 38% ($r = -0{,}942$) i 46% ($r = -0{,}963$). Znacznie mniejszy i mniej jednoznaczny wpływ arsenu stwierdzono w korzeniach. Jednocześnie należy podkreślić, że aplikacja dodatków neutralizujących sprzyjała nagromadzaniu fosforu w korzeniach, zwłaszcza w przypadku węgla drzewnego i w mniejszym stopniu kompostu, wapna i zeolitu. Natomiast w częściach nadziemnych wystąpiło zmniejszenie zawartości fosforu po dodaniu do gleby wapna, iłu i węgla drzewnego. W przypadku korzeni kukurydzy stwierdzono istotne zmiany zawartości fosforu pod wpływem wzrastającego zanieczyszczenia podłoża arsenem (tab. 2). W serii bez dodatków w częściach nadziemnych kukurydzy wystąpiło niewielkie zwiększenie zawartości fosforu do poziomu 50 mg As · kg^{-1} gleby, podczas gdy większe jego dawki działały ujemnie ($r = -0{,}808$). Podobne zależności wystąpiły w korzeniach tej rośliny, przy czym zwiększenie zawartości fosforu występowało do dawki 75 mg As · kg^{-1} gleby. Zawartość fosforu w roślinach kukurydzy była różnicowana w zależności od rodzaju dodatków inaktywujących arsen. Najmniejsze ilości tego składnika części nadziemne kukurydzy gromadziły w seriach z iłem

Tabela 1. Zawartość fosforu (P) w częściach nadziemnych i korzeniach łubinu żółtego (*Lupinus luteus* L.), g · kg^{-1} s.m.

Dawka arsenu w mg As · kg^{-1} gleby	Rodzaj substancji neutralizującej							Średnia
	bez dodatków	węgiel drzewny	zeolit naturalny	zeolit syntetyczny	ił	kompost	wapno	
Części nadziemne								
0	6,6	5,1	5,7	6,4	5,2	6,1	4,2	5,6
10	6,1	5,0	5,6	6,3	4,9	5,2	3,3	5,2
20	5,1	4,6	5,2	5,9	3,5	5,1	3,1	4,6
30	5,0	4,3	5,1	5,3	3,1	4,9	2,7	4,3
40	4,8	4,1	4,5	4,5	2,8	4,5	2,6	4,0
Średnia	5,5	4,6	5,2	5,7	3,9	5,2	3,2	4,8
r	–0,946**	–0,987**	–0,962**	–0,962**	–0,963**	–0,938**	–0,942**	–0,995**
NIR	a – 0,50**; b – 0,40**; a · b – n.i.							
Korzenie								
0	5,3	6,2	6,4	5,9	6,0	6,3	6,1	6,0
10	5,6	6,2	5,9	6,4	6,7	6,5	5,7	6,1
20	5,1	7,2	5,7	6,3	5,5	6,7	5,2	6,0
30	5,5	7,4	5,6	6,3	5,2	6,1	6,6	6,1
40	5,7	6,7	6,1	5,6	4,7	5,2	6,7	5,8
Średnia	5,4	6,7	5,9	6,1	5,6	6,2	6,1	6,0
r	0,460	0,627*	–0,443	–0,326	–0,846**	–0,707*	0,530	–0,575*
NIR	a – 0,50**; b – n.i.; a · b – n.i.;							

a – rodzaj dodatków, b – zanieczyszczenie arsenem; istotne dla: * $p = 0{,}05$, ** $p = 0{,}01$, n.i. – różnice nieistotne; *r* – współczynnik korelacji.

i wapnem – średnio 1,53 g P · kg^{-1}, a korzenie w obiektach z kompostem – 1,26 g P · kg^{-1} s.m. W pozostałych seriach średnia zawartość fosforu wynosiła od 1,56 (zeolit naturalny) do 1,83 g P · kg^{-1} części nadziemnych (węgiel drzewny) i od 1,37 (bez dodatków) do 1,76 g P · kg^{-1} suchej masy korzeni (zeolit naturalny). W przypadku kupkówki oddziaływanie wzrastającego zanieczyszczenia gleby arsenem na zawartość fosforu było zależne od organu rośliny (tab. 3). W częściach nadziemnych zaznaczyło się zmniejszenie zawartości fosforu, a w korzeniach następowało jego zwiększenie. Pod wpływem najwyższego poziomu zanieczyszczenia arsenem spadek zawartości fosforu w częściach nadziemnych tej rośliny wynosił od 5% ($r = -0{,}671$) w obiektach z zeolitem naturalnym do 29% ($r = -0{,}933$) w serii kontrolnej (bez dodatków). W odniesieniu do korzeni zanieczyszczenie podłoża arsenem we wszystkich seriach doświadczenia stymulowało nagromadzanie fosforu.

Tabela 2. Zawartość fosforu (P) w częściach nadziemnych i korzeniach kukurydzy (*Zea mays* L.), g · kg^{-1} s.m.

Dawka arsenu w mg As · kg^{-1} gleby	Rodzaj substancji neutralizującej						Średnia
	bez dodatków	kompost	węgiel drzewny	ił	wapno	zeolit naturalny	
Części nadziemne							
0	1,99	1,32	1,91	1,60	1,32	1,81	1,66
10	2,01	1,43	1,84	1,46	1,48	1,76	1,66
20	2,15	1,54	1,74	1,55	1,52	1,63	1,69
30	1,47	1,71	1,68	1,58	1,84	1,32	1,60
40	1,32	1,92	1,97	1,45	1,48	1,27	1,57
Średnia	1,79	1,58	1,83	1,53	1,53	1,56	1,64
r	–0,808**	0,989**	–0,053	–0,412	0,564	–0,963**	–0,775**
NIR	a – 0,12**; b – n.i.; a · b – 0,27**						
Korzenie							
0	1,29	1,35	1,35	1,42	1,72	1,74	1,48
10	1,31	1,33	1,29	1,60	1,61	1,61	1,46
20	1,33	1,23	1,34	1,56	1,60	1,68	1,46
30	1,57	1,21	1,47	1,54	1,51	1,83	1,52
40	1,33	1,20	1,62	1,50	1,68	1,95	1,55
Średnia	1,37	1,26	1,41	1,52	1,62	1,76	1,49
r	0,466	–0,941**	0,857**	0,231	–0,352	0,763**	0,788**
NIR	a – 0,10**; b – n.i.; a · b – n.i.;						

a – rodzaj dodatków, b – zanieczyszczenie arsenem; istotne dla: * $p = 0,05$, ** $p = 0,01$, n.i. – różnice nieistotne; *r* – współczynnik korelacji

Zwiększenie jego zawartości w zależności od rodzaju substancji neutralizującej wynosiło od 9% w obiektach z węglem drzewnym ($r = 0,884$) i zeolitem syntetycznym ($r = 0,530$) do 33% w kombinacjach z dodatkiem zeolitu naturalnego ($r = 0,993$) i 35% w wariantach z kompostem ($r = 0,976$). Zastosowane dodatki powodowały zwiększenie zawartości fosforu w korzeniach kupkówki pospolitej, przy czym wpływ węgla drzewnego, zeolitu syntetycznego, iłu i kompostu był silniejszy niż zeolitu naturalnego i wapna. W częściach nadziemnych podobną zależność stwierdzono tylko w serii z iłem. W serii bez dodatków neutralizujących drugi poziom zanieczyszczenia gleby arsenem (50 mg As · kg^{-1}) spowodowało wyraźne zwiększenie zawartości fosforu w liściach brukwi pastewnej, podczas gdy wyższe dawki działały ujemnie (tab. 4). W przypadku korzeni brukwi nie odnotowano tak jednoznacznego oddziaływania zanieczyszczenia gleby arsenem na zawartość fosforu.

Tabela 3. Zawartość fosforu (P) w częściach nadziemnych i korzeniach kupkówki pospolitej (*Dactylis glomerata* L.), g · kg^{-1} s.m.

Dawka arsenu w mg As · kg^{-1} gleby	Rodzaj substancji neutralizującej							Średnia
	bez dodatków	zeolit naturalny	wapno	węgiel drzewny	ił	kompost	zeolit syntetyczny	
Części nadziemne								
0	2,8	2,2	2,7	2,4	3,4	2,3	2,7	2,6
10	2,5	2,1	2,6	2,3	3,3	2,2	2,6	2,5
20	2,1	2,1	2,5	2,1	3,1	2,1	2,5	2,4
30	2,1	2,0	2,4	2,1	2,9	2,3	2,3	2,3
40	2,0	2,1	2,3	2,2	2,7	2,1	2,0	2,2
Średnia	2,3	2,1	2,5	2,2	3,1	2,2	2,4	2,4
r	-0,933**	-0,671*	-0,999**	-0,728*	-0,994**	-0,474	-0,969**	-0,988**
NIR	a – 0,20**; b – 0,20**; a · b – 0,40**							
Korzenie								
0	1,8	1,8	2,0	2,3	2,1	2,0	2,2	2,0
10	1,8	1,9	2,0	2,3	2,2	2,1	2,4	2,1
20	1,8	2,1	1,9	2,3	2,4	2,2	2,4	2,2
30	2,0	2,2	2,1	2,4	2,3	2,5	2,3	2,3
40	2,3	2,4	2,3	2,5	2,5	2,7	2,4	2,4
Średnia	1,9	2,1	2,1	2,4	2,3	2,3	2,3	2,2
r	0,866**	0,993**	0,730*	0,884**	0,900**	0,976**	0,530	0,969**
NIR	a – 0,20**; b – 0,20**; a · b – n.i.							

a – rodzaj dodatków, b – zanieczyszczenie arsenem; istotne dla: * $p = 0,05$, ** $p = 0,01$, n.i. – różnice nieistotne; *r* – współczynnik korelacji.

Pewne zróżnicowanie zawartości fosforu w tej roślinie wykazano natomiast na tle substancji wprowadzanych do gleby w celu inaktywacji arsenu, które na ogół powodowały zwiększenie jego zawartości w roślinach. I tak w liściach brukwi silniejszym wpływem charakteryzowały się obiekty z torfem, iłem, zeolitem syntetycznym i korą niż z dolomitem, podczas gdy w korzeniach większe oddziaływanie miały ił, dolomit, kora i zeolit syntetyczny.

Słoma i korzenie jęczmienia jarego zawierały ok. 2-krotnie mniej fosforu niż ziarno (tab. 5). Średnia jego zawartość w odniesieniu do tych trzech organów była następująca: ziarno – 4,4 g P · kg^{-1}, słoma – 2,2 g P · kg^{-1} i korzenie – 1,9 g P · kg^{-1} s.m. W serii bez dodatków jedynie w przypadku słomy (r = 0,973) i korzeni (r = 0,970) jęczmienia odnotowano statystycznie udowodnioną zależność o charakterze dodatnim między zanieczyszczeniem gleby arsenem a kształtowaniem się w tych organach zawartości fosforu.

Tabela 4. Zawartość fosforu (P) w częściach nadziemnych i korzeniach brukwi pastewnej *(Brassica napus* L. var. *napobrassica* (L.) Rchb.), g · kg^{-1} s.m.

Dawka arsenu w mg As · kg^{-1} gleby	Rodzaj substancji neutralizującej						Średnia
	bez dodatków	torf	kora	ił	dolomit	zeolit syntetyczny	
Części nadziemne							
0	1,7	2,1	2,1	2,0	1,6	2,3	2,0
10	1,7	2,0	2,1	2,0	1,7	2,1	1,9
20	2,1	2,0	2,2	2,1	1,7	2,0	2,0
30	1,8	2,4	1,8	2,3	1,5	2,1	2,0
40	1,7	2,2	1,9	2,2	1,6	2,2	2,0
Średnia	1,8	2,1	2,0	2,1	1,6	2,1	2,0
r	0,091	0,567	–0,674*	0,849**	–0,378	–0,277	0,261
NIR	a – 0,20**; b – n.i. a · b – n.i.						
Korzenie							
0	2,6	2,0	2,6	2,6	2,3	2,3	2,4
10	1,8	2,1	2,4	2,5	2,5	2,4	2,3
20	1,3	2,2	1,5	2,5	2,6	2,5	2,1
30	1,4	2,2	2,4	2,3	2,3	2,4	2,2
40	2,5	2,3	2,5	2,2	2,0	2,0	2,3
Średnia	1,9	2,2	2,3	2,4	2,3	2,3	2,2
r	–0,157	0,971**	–0,071	–0,962**	–0,549	–0,493	–0,575*
NIR	a – 0,20**; b – 0,20**; a · b – 0,40**						

a – rodzaj dodatków, b – zanieczyszczenie arsenem; istotne dla: * $p = 0,05$, ** $p = 0,01$, n.i. – różnice nieistotne; *r* – współczynnik korelacji.

W przypadku ziarna obecność arsenu w glebie miała podobny wpływ po zastosowaniu drugiej dawki arsenu (50 mg As · kg^{-1}), w odróżnieniu od dawek wyższych. Zastosowane dodatki neutralizujące w stosunkowo niewielkim stopniu oddziaływały na zmianę zawartości fosforu w jęczmieniu jarym, z wyjątkiem iłu, który powodował zmniejszenie jego zawartości we wszystkich organach tej rośliny. Arsen na piątym stopniu utlenienia cechuje się właściwościami zbliżonymi do właściwości fosforu. Oznacza to, iż może on współzawodniczyć z fosforem w procesach energetycznych komórki. Inhibicyjne działanie arsenu pięciowartościowego na oddychanie mitochondrialne w dużym stopniu decyduje o jego toksyczności wobec organizmów żywych [WHO 2004]. Niektóre gatunki roślin, jako rodzaj odpowiedzi na toksyczne działanie metali ciężkich wykształciły specyficzną gospodarkę wodą i niektórymi makroelementami, w tym fosforem, wapniem i potasem. Inne gatunki

Tabela 5. Zawartość fosforu (P) w ziarnie, słomie i korzeniach jęczmienia jarego (*Hordeum vulgare* L.), g · kg^{-1} s.m.

Dawka arsenu w mg As · kg^{-1} gleby	Rodzaj substancji neutralizującej						Średnia
	bez dodatków	torf	kora	ił	dolomit	zeolit syntetyczny	
Ziarno							
0	4,4	5,0	4,8	4,4	4,5	3,7	4,5
10	4,7	4,8	4,4	3,9	4,3	4,1	4,4
20	5,0	4,7	4,4	3,9	4,2	4,5	4,5
30	4,6	4,7	4,5	3,8	4,2	4,6	4,4
40	4,4	4,5	4,5	3,5	4,0	4,5	4,2
Średnia	4,6	4,7	4,5	3,9	4,2	4,3	4,4
r	–0,064	–0,957**	–0,481	–0,927**	–0,957**	0,881**	–0,738*
NIR	a – 0,20**; b – n.i. a · b – 0,50**						
Słoma							
0	1,9	2,3	2,4	2,3	2,3	1,9	2,2
10	2,0	1,9	2,2	1,8	2,0	2,0	2,0
20	2,2	1,9	2,1	1,8	2,0	2,2	2,0
30	2,5	2,4	2,2	2,0	2,2	2,4	2,3
40	2,9	2,7	2,3	2,2	2,4	2,5	2,5
Średnia	2,3	2,2	2,2	2,0	2,2	2,2	2,2
r	0,973**	0,598	–0,277	0,000	0,354	0,992**	0,712*
NIR	a – n.i.; b – 0,20**; a · b – n.i.						
Korzenie							
0	1,7	1,9	2,1	1,9	1,9	1,6	1,9
10	1,7	2,0	2,0	1,6	1,8	1,7	1,8
20	1,9	2,2	2,0	1,6	2,1	1,9	2,0
30	2,1	2,1	1,8	1,7	2,2	2,1	2,0
40	2,3	2,3	1,8	1,9	2,1	2,1	2,1
Średnia	1,9	2,1	1,9	1,7	2,0	1,9	1,9
r	0,970**	0,900**	–0,943**	0,104	0,770*	0,971**	0,925**
NIR	a - 0,20**; b - 0,20**; a · b - n.i.						

a – rodzaj dodatków, b – zanieczyszczenie arsenem; istotne dla: * $p = 0,05$; ** $p = 0,01$; n.i. – różnice nieistotne; *r* – współczynnik korelacji

roślin mają także możliwość syntezowania enzymów odpornych na obecność ksenobiotyków w komórkach [Seregin, Ivanov 2001; Baranowska-Morek 2003]. Jak podają Gorlach i Gambuś [2000], arsen może wywierać wpływ na procesy biochemiczne zachodzące w roślinach, w tym może zakłócać gospodarkę fosforem i azotem. Ci sami autorzy [Gorlach, Gambuś 1991] donoszą, iż arsen znajdujący się w roślinach w stężeniu toksycznym powoduje w nich zmniejszenie zawartości fosforu

i innych makroelementów, między innymi potasu, wapnia i magnezu. Opinię taką podzielają również Kabata-Pendias i Pendias [1999]. Badania wykonane z grochem (*Pisum sativum*) [Paivoke i Simola 2001], z mieszanką owsa z grochem [Stepanok 1998] i [Ghoshal i in. 2003] oraz [Rabbi i in. 2007] z ryżem, a także z soczewicą [Ahmed i in. 2006] wskazują także na zmniejszenie zawartości fosforu w roślinach pod wpływem wzrastającego zanieczyszczenia gleby arsenem, zarówno w częściach nadziemnych, jak i w korzeniach. Jest to częściowo zgodne z wynikami badań własnych, w których takie zależności stwierdzono w częściach nadziemnych kukurydzy, kupkówki pospolitej i łubinu żółtego, w odróżnieniu od słomy i korzeni jęczmienia jarego oraz korzeni kupkówki pospolitej.

Wpływ aplikacji do gleby dodatków neutralizujących na zawartość fosforu w roślinach zależy od rodzaju dodatku oraz gatunku i organu rośliny, co stwierdzono w badaniach własnych. We wcześniej wykonanych doświadczeniach [Ciećko i in. 1995, 1998, 2001] węgiel brunatny i wapnowanie działały raczej w kierunku zmniejszenia zawartości tego pierwiastka w roślinach. Według Nakayamy [1988] oraz Mongii i in. [1998] wapno także może zmniejszać zawartość fosforu w roślinach. Zdaniem Fernandesa i Coutinho [1999] w przypadku gleb kwaśnych wapno przez zmianę odczynu gleby zwiększa zawartość form przyswajalnych fosforu i jego pobieranie przez rośliny. Z kolei w innych badaniach Ciećki i in. [2004] aplikacja węgla brunatnego, wapna i bentonitu do gleby zmniejszyła zawartość fosforu, w odróżnieniu od ziemi kompostowej, która sprzyjała jego nagromadzaniu w roślinach. Bentonit zwykle powodował zwiększenie zawartości fosforu w pszenicy [Abed i in. 1999] i w kukurydzy [Boskovic-Rakocevic i in. 2004]. Zeolity natomiast mogą zwiększać pobieranie fosforu przez rośliny, np. sałatę [Bernardi i in. 2005], lucernę siewną [Notario del Pino i in. 1994] czy [Wu 1994].

4. Wnioski

1. Zawartość fosforu w rozpatrywanych organach badanych roślin była uzależniona od zanieczyszczenia podłoża arsenem i dodatków neutralizujących oraz gatunku i organu roślin.
2. Ujemną zależność między zanieczyszczeniem gleby arsenem a zawartością fosforu w roślinach odnotowano w częściach nadziemnych kukurydzy, kupkówki pospolitej i łubinu żółtego, a dodatnią w słomie i korzeniach jęczmienia jarego oraz w korzeniach kupkówki pospolitej. W przypadku korzeni kukurydzy, łubinu żółtego, ziarna jęczmienia jarego, a także korzeni i liści brukwi pastewnej te zależności były mniej jednoznaczne.
3. Aplikacja dodatków neutralizujących do gleby wywoływała zmiany w zawartości fosforu w testowanych roślinach. Ich wpływ był większy w korzeniach niż w częściach nadziemnych roślin. Powodowały one na ogół zwiększenie zawartości fosforu w korzeniach kukurydzy, kupkówki pospolitej, łubinu żółtego oraz czę-

ściach nadziemnych i korzeniach brukwi. Spośród wszystkich zastosowanych dodatków neutralizujących najsilniej działał ił.

Literatura

Abed A.M. Medani R.A., Mohamed S.A., El-Shewy A.A., Khafaga E.R. 1999. *Effect of bentonite and hydrogel on wheat plants grown under salinity conditions*. Ann. Agricult. Sci. 37 (4): 2383-2398.

Ahmed F.R.S., Killham K., Alexander I. 2006. *Influences of arbuscular mycorrhizal fungus Glomus mosseae on growth and nutrition of lentil irrigated with arsenic contaminated water*, Plant Soil 283 (1-2): 33-41.

Baranowska-Morek A. 2003. *Roślinne mechanizmy tolerancji na toksyczne działanie metali ciężkich*. Kosmos, 52 (2-3): 283-298.

Bernardi A.C.C., Verruma-Bernardi M.R., Werneck C.G., Haim P.G., Monte M.B.M. 2005. *The yield, appearance, and nitrogen, phosphorus and potassium contents of lettuce grown in a substrate with zeolite*. Horticult. Brasil. 23 (4): 920-924.

Boskovic-Rakocevic L., Ubavic M., Jakovljevic M., Milivojevic J. 2004. *Effects of pseudogley chemical amelioration on the changes in soil and plant phosphorus and potassium contents*. J. Agricult. Sci. 49 (2): 149-158.

Carbonell-Barrachina A.A., Aarabi M.A., DeLaune R.D., Gambrell R.P., Patrick W.H. 1998. *The influence of arsenic chemical form and concentration on Spartina patens and Spartina alterniflora growth and tissue arsenic concentration*. Plant Soil 198: 33-43.

Ciećko Z., Kalembasa S., Wyszkowski M., Rolka E. 2004. *The effect of soil contamination with cadmium on the phosphorus content in plants*. Electron. J. Pol. Agricult. Univers., Environm. Develop. 7(1): http://www.ejpau.media.pl/series/ volume7/issue1/environment/art-05.html.

Ciećko Z., Wyszkowski M., Krajewski W., Zabielska J. 2001. *Effect of organic matter and liming on the reduction of cadmium uptake from soil by triticale and spring oilseed rape*. Sci. Total Environ. 281 (1-3): 37-45.

Ciećko Z., Wyszkowski M., Żołnowski A. 1995. *Ocena wpływu kory drzewnej i torfu oraz wapnowania na pobieranie kadmu przez owies i kukurydzę.* Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 418 (2): 603-611.

Ciećko Z., Wyszkowski M., Żołnowski A. 1998. *Pobranie kadmu przez kukurydzę w warunkach stosowania węgla brunatnego, kompostu i wapna.* Zesz Probl. Post. Nauk. Rol. 455: 47-56.

Fernandes M.L.V., Coutinho J.F. 1999. *Effect of liming and phosphate application on sudangrass growth and phosphorus availability in two temperate acid soils*. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 30 (5/6): 855-871.

Ghoshal S.K., Mukhopadhyay D., Ghosh T.K. 2003. *Effect of arsenic-contaminated irrigation water on the uptake of arsenic and phosphorus by rice (cv. IET-4094)*. Crop Res. Hisar. 26 (2): 243-248.

Gorlach E., Gambuś F. 1991. *Desorpcja i fitotoksyczność metali ciężkich zależnie od właściwości gleby*. Rocz. Glebozn. 42 (3/4): 207-214.

Gorlach E., Gambuś F. 2000. *Potencjalne toksyczne pierwiastki śladowe w glebach (nadmiar, szkodliwość i przeciwdziałanie)*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 472 (1): 287-295.

Jiang Q.Q., Singh B.R. 1994. *Effect of different forms and sources of arsenic crop yield and arsenic concentration*. Water Air Soil Pollut. 74 (3/4): 321-343.

Kabata-Pendias A., Pendias H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.

Milton A., Johnson M. 1999. *Arsenic in the food chains of revegetated metalliferous mine tailings pond*. Chemosphere 39 (5): 765-779.

Mongia A.D., Singh N.T., Mandal L.N., Guha A. 1998. *Effect of liming, superphosphate and rock phosphate application to rice on the yield and uptake of nutrients on acid sulphate soils*. J. Indian Soc. Soil Sci. 46 (1): 61-66.

Nakayama L.H.I. 1988. *Influence of the forms of lime and gypsum application on cocoa growing*. Revista Theobroma 18 (4): 241-246.

Notario del Pino J.S., Arteaga-Padron I.J., Gonzalez-Martin M.M., Garcia-Hernandez J.E. 1994. *Response of alfalfa to a phillipsite-based slow-release fertilizer*. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 25 (13/14): 2231-2245.

Paivoke A.E.A., Simola L.K. 2001. *Arsenate toxicity to pisum sativum: Mineral nutrients, chlorophyll content, and phytase activity*. Ecotoxicol. Environm. Safety 49: 111-121.

Rabbi S.M.F., Rahman A., Islam M.S., Kibria K.Q., Huq S.M.I. 2007. *Arsenic uptake by rice (Oryza sativa L.) in relation to salinity and calcareousness in some soils of Bangladesh*. Dhaka Univ. J. Biol. Sci. 16 (1): 29-39.

Seregin I. V., Ivanov V.B., 2001. *Physiological aspects of cadmium and lead toxic effects on higher plants*. Russ. J. Plant Physiol. 48: 523-544.

StatSoft, Inc. 2006, *STATISTICA (data analysis software system), version 7.1*. www.statsoft.com.

Stepanok V.V. 1998. *The effect of arsenic on the yield and elemental composition of agricultural crops*. Agrokhimiya 12: 57-63.

WHO 2004, *United Nations synthesis report on arsenic in drinking water*. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/arsenic3/en/print.html.

Wu J.C. 1994. *Mechanism of the effect of natural zeolite on the improvement of cold rice soil*. J. Jilin Agricult. Univ. 16 (3): 63-66.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Grażyna Jurgiel-Małecka, Marzena Gibczyńska,
Danuta Brzostowska-Żelechowska

Katedra Chemii Ogólnej Akademii Rolniczej w Szczecinie

WPŁYW NAWOŻENIA AZOTEM NA ZAWARTOŚĆ FOSFORU I WARTOŚĆ STOSUNKU N:P W WYBRANYCH ODMIANACH BOTANICZNYCH CEBULI

Streszczenie

W trzyletnim doświadczeniu polowym badano wpływ nawożenia azotem na zawartość fosforu i wartość stosunku wagowego N:P w plonie cebuli zwyczajnej (*Allium cepa* L. var. *cepa* Helm.), cebuli piętrowej (*Allium cepa* var. *proliferum* Targioni-Tozzetti) i szalotki (*Allium cepa* L. var. *ascalonicum*). Zastosowano mocznik, saletrę amonową i saletrę wapniową w zróżnicowanych dawkach azotu – 100 i 200 kg N · ha^{-1}. Nawożenie azotem spowodowało istotne zmiany zawartości fosforu i stosunku wagowego N:P w plonie wszystkich badanych odmian. Pod wpływem rosnących dawek azotu nastąpiło w roślinach zmniejszenie zawartości fosforu oraz rozszerzenie stosunku wagowego N:P. Przeprowadzona analiza statystyczna wyników doświadczenia wykazała, że czynnikiem istotnie odpowiedzialnym za zmiany zawartości fosforu w plonie badanych odmian cebuli była zastosowana w nawożeniu dawka azotu, a nie rodzaj użytego nawozu. W cebuli zwyczajnej i szalotce również wartości stosunku wagowego N:P zależały istotnie tylko od zastosowanej dawki azotu. Natomiast w cebuli piętrowej oba czynniki (dawka azotu i rodzaj zastosowanego nawozu) miały istotny wpływ na zmiany stosunku wagowego N:P. Zawartość fosforu i wartość stosunku wagowego N:P oraz zakres zmian spowodowanych nawożeniem zależały od badanej odmiany botanicznej cebuli.

EFFECT OF NITROGEN FERTILIZATION ON THE PHOSPHORUS CONTENT AND N:P WEIGHT RATIO IN SELECTED ONION CULTIVARS

Summary

The effect of nitrogen fertilization on the phosphorus content and N:P weight ratio in the yield of onion (*Allium cepa* L. var. *cepa* Helm.), top onion (*Allium cepa* var. *proliferum* Targioni-Tozzetti) and shallot onion (*Allium cepa* L. var. *ascalonicum*) was examined in a three-year field experiment. Urea, ammonium nitrate and calcium nitrate were applied in two different nitrogen doses: 100 kg N · ha^{-1} and 200 kg N · ha^{-1}. The nitrogen fertilization significantly changed the phosphorus content and N:P weight ratio in the yield of all tested cultivars. Bulb phosphorus content decreased with increasing nitrogen dose, while bulb N:P weight ratio decreased. The analysis of the three-year experiment results led to the conclusion that a significant effect on the phosphorus content in the yield of onion, top onion and shallot onion had nitrogen doses applied, whereas the kind of used fertilizer had no effect. Also in onion and shallot onion N:P weight ratio only depended on applied nitrogen dose, whereas in the top onion both factors (nitrogen dose and kind of fertilizer) had a significant influence. The phosphorus content, N:P weight ratio and range of the changes by nitrogen fertilization depended on the tested onion cultivars.

1. Wstęp

Fosfor wchodzi w skład wielu substancji ważnych z punktu widzenia przemian biochemicznych zachodzących w roślinach. Jako składnik błon komórkowych, koenzymów i buforów uczestniczy w fotosyntezie, przemianach metabolicznych białek, węglowodanów i tłuszczów. Jest pierwiastkiem niezbędnym do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Fosfor zwiększa tolerancję roślin na stresy abiotyczne i biotyczne, a tym samym wpływa na wielkość i jakość plonu. Plonotwórcze działanie fosforu występuje w całym okresie wegetacji, lecz szczególnie silnie zaznacza się w fazie budowy przez roślinę systemu korzeniowego i procesu dojrzewania [Grzebisz, Potarzycki 2003].

W intensywnej produkcji warzywniczej najczęściej stosowane są nawozy mineralne, a składnikiem o największej efektywności plonotwórczej jest azot. W warunkach intensywnego nawożenia mogą zachodzić istotne przesunięcia w ilościach składników pobranych przez rośliny, które nawożone azotem azotanowym pobierają większe ilości kationów, a nawożone azotem amonowym – większe ilości anionów [Czuba 1996; Kołota 1981]. Konsekwencją tego zjawiska jest nieprawidłowa wegetacja roślin prowadząca do ograniczenia plonów lub zmniejszenia ich wartości odżywczej. Objawem niedoboru fosforu w cebuli jest słaby wzrost roślin, jaśniejsze zabarwienie liści, opóźnione dojrzewanie prowadzące często do bączastości cebul (grube, nie zasychające szyjki) [Domagała-Świątkiewicz 2002].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu zróżnicowanych form i dawek nawozów azotowych zastosowanych w polowej uprawie cebuli zwyczajnej, cebuli piętrowej oraz szalotki na zawartość fosforu i kształtowanie się stosunku wagowego N:P w plonie badanych roślin.

2. Materiał i metody

Badania z trzema odmianami botanicznymi cebuli: cebulą zwyczajną (*Allium cepa* L. var. *cepa* Helm.), cebulą piętrową (*Allium cepa* var. *proliferum* Targioni--Tozzetti) i szalotką (*Allium cepa* L. var. *ascalonicum*) przeprowadzono w latach 2000-2003 w Warzywniczej Stacji Badawczej w Dołujach na glebie pobagiennej (zaliczanej do czarnych ziem właściwych, klasy bonitacyjnej IIIb) o pH w H_2O 6,7--7,3. Doświadczenie założono w układzie zrandomizowanych bloków w czterech powtórzeniach na poletkach o powierzchni 2,7 m^2 (1,8 · 1,5 m) z uwzględnieniem następujących czynników:

I – rodzaju nawozu azotowego (mocznik, saletra amonowa i saletra wapniowa).

II – dawki azotu (kontrola – 0 oraz 100 i 200 kg $N \cdot ha^{-1}$).

W każdym roku badań, przed wysadzeniem cebulek, wszystkie obiekty doświadczalne nawożono jednakowymi (ustalonymi na podstawie wykonanej przed założeniem doświadczenia analizy gleby) dawkami fosforu (80 kg $P \cdot ha^{-1}$) i potasu (200 kg $K \cdot ha^{-1}$), a następnie na poszczególnych obiektach stosowano zróżnicowane pod względem formy i wielkości jednorazowe dawki azotu. Cebulki wysadzano do gleby na początku kwietnia w rozstawie 30 · 5 cm (cebula zwyczajna) i 30 · 10 cm (cebula piętrowa i szalotka). W okresie wegetacji roślin wykonywano standardowe zabiegi pielęgnacyjne zgodnie z zaleceniami dla tego gatunku. Zbiory cebuli zwyczajnej i szalotki przeprowadzano w okresie, kiedy ok. 75% roślin miało załamany szczypior. Tak wyznaczony termin zbioru przypadał – zależnie od warunków pogodowych panujących w danym roku – na koniec lipca lub początek sierpnia. Cebulę piętrową zbierano w ostatnich dniach września.

Z plonu handlowego pobierano losowo ok. 2 kg świeżych cebul. Cebule po oczyszczeniu z łusek krojono, suszono w temperaturze 60 °C i mielono, otrzymując w ten sposób jednorodny materiał do oznaczeń chemicznych. Fosfor ogólny oznaczano kolorymetrycznie metodą Bartona w próbkach zmineralizowanych „na mokro" mieszaniną stężonych kwasów: azotowego(V) i chlorowego(VII) (zmieszanych w stosunku 3:1). Azot ogólny oznaczano metodą Kjeldahla w próbkach zmineralizowanych stężonym kwasem siarkowym(VI) z dodatkiem nadtlenku wodoru.

Wyniki opracowano statystycznie z wykorzystaniem dwuczynnikowej analizy wariancji w układzie zrandomizowanych bloków z jednym obiektem kontrolnym. Do oceny istotności różnic między średnimi i wyznaczania półprzedziałów ufności zastosowano test Tukeya na poziomie istotności $\alpha \leq 0,05$.

3. Wyniki badań i dyskusja

Zastosowane nawożenie azotem spowodowało istotne zmniejszenie zawartości fosforu w suchej masie badanych roślin (tab. 1). Podobne wyniki zmniejszenia zawartości fosforu w cebuli nawożonej nawozami azotowymi o spowolnionym działaniu uzyskali Kołota i in. [1994], a w cebuli nawożonej mocznikiem – Rostamfrodi i in. [1999].

Tabela 1. Zawartość fosforu w cebuli zwyczajnej, piętrowej i szalotce

Obiekt nawozowy	Dawka azotu*	Fosfor [g·kg^{-1} s.m.]											
		cebula zwyczajna				cebula piętrowa				szalotka			
		2000	2001	2002	$\overline{X}$	2000	2001	2003	$\overline{X}$	2000	2001	2002	$\overline{X}$
Kontrola	0	3,55	3,53	3,38	3,49	6,38	4,54	3,28	4,73	3,98	4,00	4,11	4,03
Mocznik	100	3,22	2,99	3,21	3,14	5,78	4,03	3,15	4,32	3,92	3,60	3,92	3,81
	200	3,10	2,96	3,06	3,04	5,23	3,85	3,03	4,04	3,65	3,39	3,58	3,54
Saletra amonowa	100	3,16	3,29	3,10	3,18	5,93	3,89	3,19	4,34	3,82	3,74	4,08	3,88
	200	3,08	2,90	2,90	2,96	5,13	3,62	3,06	3,94	3,60	3,36	3,80	3,59
Saletra wapniowa	100	3,21	3,26	3,30	3,26	5,90	3,87	3,21	4,33	3,71	3,59	3,96	3,75
	200	2,99	2,84	2,99	2,94	5,18	3,57	3,08	3,94	3,62	3,30	3,71	3,54
$\overline{X}_{d}$		3,19	3,11	3,13	3,14	5,65	3,91	3,14	4,23	3,76	3,57	3,88	3,73
$\overline{X}_{\text{dla obiektów nawożonych}}$		3,13	3,04	3,09	3,09	5,53	3,81	3,12	4,15	3,72	3,50	3,85	3,69
Średnie dla rodzaju nawozów													
Kontrola		3,55	3,53	3,38	3,49	6,38	4,54	3,28	4,73	3,98	4,00	4,11	4,03
Mocznik		3,16	2,98	3,14	3,09	5,51	3,94	3,09	4,18	3,79	3,50	3,75	3,68
Saletra amonowa		3,12	3,10	3,00	3,07	5,53	3,76	3,13	4,14	3,71	3,55	3,94	3,73
Saletra wapniowa		3,10	3,05	3,15	3,10	5,54	3,72	3,15	4,14	3,67	3,45	3,84	3,65
$NIR_{0,05}$		r.n.	r.n.	r.n.	r.n.	r.n.	r.n.	r.n.	r.n.	r.n.	r.n.	r.n.	r.n.
Średnie dla dawki azotu													
0 [kg N · ha^{-1}]		3,55	3,53	3,38	3,49	6,38	4,54	3,28	4,73	3,98	4,00	4,11	4,03
100 [kg N · ha^{-1}]		3,20	3,18	3,20	3,19	5,87	3,93	3,18	4,33	3,82	3,64	3,99	3,81
200 [kg N · ha^{-1}]		3,06	2,90	2,98	2,98	5,18	3,68	3,06	3,97	3,62	3,35	3,70	3,56
$NIR_{0,05}$		0,10	0,17	0,13	0,09	0,27	0,24	0,06	0,19	0,11	0,16	0,15	0,08

*[kg N · ha^{-1}], $\overline{X}$ – średnia, r.n. – różnica nieistotna.

Jak wynika z danych zamieszczonych w tab. 1, cebule badanych odmian różniły się zawartością fosforu w suchej masie. Największą zawartość tego pierwiastka stwierdzono w cebuli piętrowej (średnio 4,23 g $P \cdot kg^{-1}$ s.m.), mniej w szalotce (średnio 3,73 g $P \cdot kg^{-1}$ s.m.), a najmniej w cebuli zwyczajnej (średnio 3,14 g $P \cdot kg^{-1}$ s.m.).

Tabela 2. Stosunek wagowy N:P w cebuli zwyczajnej, cebuli piętrowej i szalotce

Obiekt nawozowy	Dawka azotu*	N : P											
		cebula zwyczajna				cebula piętrowa				szalotka			
		2000	2001	2002	$\overline{X}$	2000	2001	2003	$\overline{X}$	2000	2001	2002	$\overline{X}$
Kontrola	0	5,22	3,56	5,74	4,84	3,06	3,43	3,82	3,44	4,79	4,55	6,06	5,13
Mocznik	100	6,38	4,39	6,27	5,68	3,61	4,03	4,51	4,05	5,96	5,49	6,30	5,92
	200	6,91	5,05	6,89	6,28	4,86	5,37	5,47	5,23	6,74	7,35	8,31	7,47
Saletra amonowa	100	6,33	3,79	6,26	5,46	3,38	4,53	4,79	4,23	6,06	5,93	6,24	6,08
	200	7,11	5,38	7,99	6,83	5,19	6,01	5,68	5,63	6,81	7,69	7,31	7,27
Saletra wapniowa	100	6,37	4,34	6,30	5,67	3,68	4,42	4,89	4,33	6,25	6,21	6,36	6,27
	200	6,77	5,93	7,82	6,84	5,19	5,94	6,15	5,76	6,61	7,77	7,76	7,38
$\overline{X}_d$		6,44	4,63	6,75	5,94	4,14	4,82	5,04	4,67	6,17	6,43	6,91	6,50
$\overline{X}_{\text{dla obiektów nawożonych}}$		6,65	4,81	6,93	6,13	4,32	5,05	5,25	4,87	6,41	6,74	7,05	6,73
Średnie dla rodzaju nawozów													
Kontrola		5,22	3,56	5,74	4,84	3,06	3,43	3,82	3,44	4,79	4,55	6,06	5,13
Mocznik		6,65	4,72	6,58	5,98	4,24	4,70	4,99	4,64	6,35	6,42	7,31	6,69
Saletra amonowa		6,72	4,59	7,13	6,15	4,29	5,27	5,24	4,93	6,44	6,81	6,78	6,68
Saletra wapniowa		6,57	5,14	7,06	6,26	4,44	5,16	5,52	5,04	6,43	6,99	7,06	6,83
$NIR_{0,05}$		r.n.	r.n.	r.n.	r.n.	r.n.	0,59	0,40	0,34	r.n.	r.n.	r.n.	r.n.
Średnie dla dawki azotu													
0 [kg $N \cdot ha^{-1}$]		5,22	3,56	5,74	4,84	3,06	3,43	3,82	3,44	4,79	4,55	6,06	5,13
100 [kg $N \cdot ha^{-1}$]		6,36	4,17	6,28	5,60	3,56	4,33	4,73	4,21	6,09	5,88	6,30	6,09
200 [kg $N \cdot ha^{-1}$]		6,93	5,45	7,57	6,65	5,08	5,77	5,77	5,54	6,72	7,60	7,79	7,37
$NIR_{0,05}$ - $LSD_{0,05}$		0,22	0,40	0,47	0,36	0,45	0,40	0,27	0,23	0,21	0,54	0,37	0,43

*[kg $N \cdot ha^{-1}$], $\overline{X}$ – średnia, r.n. – różnica nieistotna.

Szalotka i cebula zwyczajna zawierały zbliżone ilości fosforu w poszczególnych latach badań. W cebuli piętrowej, w kolejnych latach badań odnotowano znaczne różnice w zawartości tego pierwiastka. W 2000 r. średnia zawartość fosforu w cebuli piętrowej wynosiła 5,65 g $P \cdot kg^{-1}$ s.m., a w 2003 r. już tylko 3,14 g $P \cdot kg^{-1}$ s.m.

Analiza statystyczna wyników z trzech lat badań pozwoliła stwierdzić, że czynnikiem istotnie wpływającym na zmniejszenie zawartości fosforu w suchej masie roślin była zastosowana dawka azotu, a nie rodzaj użytego nawozu. Nawożenie spowodowało największe zmiany zawartości fosforu w cebuli piętrowej, w której stwierdzono również najwięcej tego pierwiastka. Dawki azotu w ilości 100 kg $N \cdot ha^{-1}$ i 200 kg $N \cdot ha^{-1}$ zmniejszyły (w odniesieniu do obiektu kontrolnego) średnio zawartość fosforu w cebuli piętrowej odpowiednio o 8,5 i 16,1%. Odnotowane zmniejszenie zawartości fosforu w cebuli zwyczajnej wynosiło średnio 8,5 i 14,6%, a w szalotce 5,5 i 11,7%.

Zastosowane nawożenie azotem wpłynęło istotnie na rozszerzenie stosunku wagowego N:P w suchej masie badanych roślin (tab. 2). Wartości stosunku wagowego N:P w cebuli zwyczajnej i szalotce zależały istotnie od zastosowanej dawki azotu, a nie od rodzaju użytego nawozu. Dawka azotu w ilości 200 kg $N \cdot ha^{-1}$ powodowała średnio rozszerzenie stosunku wagowego N:P w cebuli zwyczajnej z 4,84 do 6,65 (różnica 1,81), a w szalotce z 5,13 do 7,37 (różnica 2,24). W cebuli piętrowej natomiast oba czynniki (dawka azotu i rodzaj nawozu) miały istotny wpływ na jego zmiany. Stwierdzono, że nawożenie mocznikiem powodowało mniejsze rozszerzenie stosunku wagowego N:P niż nawożenie saletrą amonową lub wapniową.

Wartość stosunku zależała również od odmiany botanicznej cebuli. Największym stosunkiem charakteryzowała się szalotka (średnio 6,50), a najmniejszym – cebula piętrowa (średnio 4,67). Jak podają Bosch Serra i Domingo Olive [1999], w badanych przez nich odmianach cebuli zwyczajnej „Valenciana de Grano", „Staro" i „SWG" cebule duże o średnicy 5,6-5,7 cm charakteryzowały się stosunkiem N:P równym 8. W niniejszym doświadczeniu stwierdzone w cebuli zwyczajnej wartości stosunku wagowego N:P były mniejsze i wahały się w przedziale od 3,56 (0 kg $N \cdot ha^{-1}$, 2001 r.) do 7,99 (saletra amonowa, 200 kg $N \cdot ha^{-1}$, 2002 r.).

Badane odmiany botaniczne cebuli reagowały w sposób zróżnicowany na zastosowane nawożenie azotem, co potwierdzają wcześniejsze doniesienia literaturowe [Lancaster i in. 2001; Abbey i in. 2002; Ariyama i in. 2006]. Spowodowane nawożeniem zmiany w składzie cebuli zwyczajnej, cebuli piętrowej i szalotki nie rzutowały negatywnie na ich wartość biologiczną, ponieważ były porównywalne albo mniejsze od odnotowanych równocześnie różnic odmianowych.

4. Wnioski

1. Nawożenie azotem spowodowało w cebulach wszystkich badanych odmian botanicznych zmniejszenie zawartości fosforu oraz rozszerzenie stosunku wagowego N:P.
2. Badane odmiany botaniczne cebuli charakteryzowały się różnym poziomem kumulacji i zakresem zmian zawartości fosforu.
3. Zawartość fosforu w cebuli zwyczajnej, cebuli piętrowej i szalotce oraz wartość stosunku wagowego N:P w cebuli zwyczajnej i szalotce zależały istotnie od zastosowanej dawki azotu, nie zależały natomiast od rodzaju użytego nawozu (mocznik, saletra amonowa, saletra wapniowa).
4. Wartość stosunku wagowego N:P w cebuli piętrowej zależała istotnie od zastosowanej dawki azotu i rodzaju użytego nawozu. Nawożenie mocznikiem powodowało mniejsze rozszerzenie stosunku wagowego N:P niż nawożenie saletrą amonową lub wapniową.

Literatura

Abbey L., Joyce D.C., Aked J., Smith B. 2002. *Genotype, sulphur nutrition and soil type effects on growth and dry-matter production of spring onion.* J. Hort. Sci. Biotech. 77 (3): 340-345.

Ariyama K., Nishida T., Noda T., Kadorura M., Yasui A. 2006. *Effects of fertilization, crop year, variety, and provenance factors on mineral concentrations in onions*. J. Agr. Food Chem. 54 (9): 3341-3350.

Bosh Serra A.D., Domingo Olive F. 1999. *Ecophysiological aspects of nitrogen management in drip irrigated onion (Allium cepa L.)*. Acta Hortic. 506: 135-140.

Czuba R. 1996. *Nawożenie mineralne roślin uprawnych*. Zakłady Chemiczne „POLICE" SA, Police.

Domagała-Świątkiewicz I., 2002. *Nawożenie cebuli.* Owoce Warz. Kwiaty 4: 28-30.

Grzebisz W., Potarzycki J. 2003. *Czynniki kształtujące pobieranie fosforu przez rośliny.* J. Element. 8: 47-60.

Kołota E., Krężel J., Bereśniewicz A. 1994. *Przydatność spowolnionych nawozów azotowych o zróżnicowanym współczynniku rozpuszczalności oraz ich mieszanek do nawożenia warzyw polowych*, cz. II, *Zawartość składników mineralnych w glebie i roślinach.* Biuletyn Warzywniczy XLI: 81-99.

Kołota E. 1981. *Wpływ nawadniania i nawożenia azotem na wartość odżywczą warzyw.* Ogrodnictwo 12: 294-296.

Lancaster J.E., Farrant J., Shaw M.L. 2001. *Sulfur nutrition affects cellular sulfur, dry weight distribution, and bulb quality in onion.* J. Amer. Soc. Hort. Sci. 126: 164-168.

Rostamfrodi B., Kashi A., Babalar M., Lesani H. 1999. *Effects of different amounts of urea on the nitrate accumulation and changes in phosphorus and potassium contents of leaves and bulbs of onion cultivars (Allium cepa L.).* Iranian J. Agric. Sci. 30: 487-493.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Michał Kopeć, Krzysztof Gondek
Katedra Chemii Rolnej Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie

ZMIANY ZAWARTOŚCI FOSFORU W KUKURYDZY NAWOŻONEJ MATERIAŁAMI ORGANICZNYMI

Streszczenie

W trzyletnim wazonowym doświadczeniu zastosowano osady ściekowe i ich mieszaniny z torfem. Rośliną testową w każdym roku była kukurydza odmiany San. Doświadczenie prowadzono na trzech glebach różniących się składem granulometrycznym. Nawożenie osadami ściekowymi i mieszaninami tych osadów z torfem działało korzystniej na plony kukurydzy niż wyłączne nawożenie nawozami mineralnymi. Tylko nawożenie mineralne, w porównaniu ze stosowanymi doglebowo materiałami organicznymi, istotnie zwiększyło zawartość fosforu w częściach nadziemnych kukurydzy. Zrównoważenie nawozami mineralnymi ilości fosforu wprowadzanego z materiałami organicznymi i jego zbilansowanie mogą powodować zwiększenie zasobności gleby w fosfor przyswajalny w zależności od składu granulometrycznego i zasobności wyjściowej tego składnika. Mieszaniny osadów z torfem działały nieznacznie korzystniej na plon części nadziemnej kukurydzy, jednak decydujące znaczenie miał przede wszystkim skład chemiczny osadu ściekowego.

CHANGES IN THE PHOSPHORUS CONTENT IN MAIZE FERTILIZED WITH ORGANIC MATERIALS

Summary

In three-year pot experiment sewage sludge and its mixture with peat were applied. Each year maize-variety San was used as a test plant. The experiment was conducted on three soils differing in granulometric composition. Fertilization with sewage sludge and its mixture with peat had a better influence on maize yields than mineral fertilization applied exclusively. Only mineral fertilization, in comparison to applied organic materials, significantly increased the phosphorus content in over ground parts of maize. Mineral fertilization supplementing the amount of phosphorus introduced with

organic materials can increase soil phosphorus availability depending on granulometric composition and initial avalibility of this element. The mixture of sewage sludge with peat had a slightly better influence on the yield of over ground parts of maize, however, the chemical composition of sewage sludge was the most important.

1. Wstęp

Znaczenie osadów ściekowych jest powszechnie zauważane [Mazur 1996; Wołoszyk, Krzywy 1999; Grzywnowicz 2004]. Po ustabilizowaniu, higienizacji oraz analizie zawartości metali ciężkich, zwraca się uwagę m.in. na znaczące ilości składników pokarmowych (w tym mikroelementów) i właściwości próchnicotwórcze. W wyniku technologii [Filipek i in. 2004], podczas których następuje ich przetworzenie w formie granulatu, obserwuje się mniejsze rozproszenie azotu w środowisku. Są to przykłady wartości osadów ściekowych. Oprócz azotu, w wyniku procesu technologicznego, osad ściekowy może charakteryzować duża zawartość fosforu. Ewentualnie duże ilości fosforu powodują, że składnik ten, zgodnie z rozporządzeniem [DzU 02.134.1140], powinien być również uwzględniany przy ustalaniu dawki osadu ściekowego [Gorlach, Gambuś 1998; Kabata-Pendias, Piotrowska 1986].

Grzywnowicz [2005] podaje, że możliwości gleby zatrzymywania fosforanów są znacznie większe niż zastosowane dawki tego składnika w nawozach. Według tego autora stosowanie osadów ściekowych do celów nawozowych, zwłaszcza pod kontrolą, nie powoduje takiego zagrożenia dla środowiska jak w przypadku azotu. W sprzyjających sytuacjach ilość fosforu wprowadzona z osadami ściekowymi może poprawiać zasobność gleby w formy przyswajalne tego składnika, stwarzając korzystne warunki rozwoju roślin uprawnych w kolejnych latach.

Celem pracy jest poszukiwanie optymalnego nawożenia osadami ściekowymi z punktu widzenia zawartości w nich fosforu oraz potwierdzenie braku zagrożenia dla roślin fosforem wprowadzanym z osadami.

2. Materiał i metody

Ocenę wpływu nawożenia na zawartość fosforu w kukurydzy przeprowadzono w doświadczeniu wazonowym w latach 2003-2005. Schemat doświadczenia obejmował następujące obiekty prowadzone w czterech powtórzeniach na trzech utworach glebowych: kontrola (0); nawożenie mineralne (NPK); obornik (O); osad ściekowy A (OŚA); osad ściekowy B (OŚB) oraz mieszaniny osadów z torfem (MOŚA, MOŚB). Do badań użyto następujących materiałów glebowych: piasku słabo gliniastego (GI), gliny piaszczystej pylastej (GII) i gliny średniej pylastej (GIII), które zostały pobrane z warstwy ornej (0-20 cm) pól uprawnych okolic Krakowa. Do badań użyto dwóch osadów ściekowych pochodzących z dwóch różnych komunalnych oczyszczalni mechaniczno-biologicznych oraz ich mieszaniny z tor-

fem. Torf o zawartości 40,8% suchej masy charakteryzował się zawartością 8,8% popiołu, 34,4 g N · kg^{-1}, 0,9 g P · kg^{-1} i 13,24 mg Zn · kg^{-1}. Charakterystykę materiału glebowego i materiałów organicznych podano w tab. 1. Wazony PCV użyte w eksperymencie mieściły 5,50 kg powietrznie suchego materiału glebowego.

Tabela 1. Skład chemiczny materiałów użytych w doświadczeniu

Oznaczenie*	Jednostka miary	Obornik [O]	Osad ściekowy [OŚA]	Osad ściekowy + torf (1:1) [MOŚA]	Osad ściekowy B [OŚB]	Osad ściekowy (1:1) [MOŚB]
Sucha masa	%	18,94	31,05	34,28	41,84	37,24
Materia organiczna	% s.m.	67,935	35,315	65,213	55,251	77,134
pH H_2O		6,22	6,12	5,57	5,73	5,20
Przewodność elektrolityczna	mS·cm	3,69	1,69	1,09	2,30	1,59
N	% s.m.	2,159	1,704	2,477	3,745	3,510
P	% s.m.	2,260	0,548	0,300	1,932	0,764
K	% s.m.	2,669	0,271	0,188	0,281	0,164
Ca	% s.m.	0,483	1,566	1,331	0,922	1,195
Mg	% s.m.	0,626	0,486	0,282	0,255	0,159
Na	% s.m.	0,460	0,054	0,040	0,070	0,044
S	% s.m.	0,724	0,881	0,623	1,462	0,795
Cu	mg · kg^{-1} s.m.	338,02	78,32	40,62	119,38	51,84
Cd	mg · kg^{-1} s.m.	1,28	2,71	1,45	2,25	1,03
Cr	mg · kg^{-1} s.m.	6,07	19,74	10,25	37,88	17,47
Pb	mg · kg^{-1} s.m.	3,99	65,88	38,24	29,43	17,50
Ni	mg · kg^{-1} s.m.	11,74	13,32	7,14	25,36	12,07
Zn	mg · kg^{-1} s.m.	531,41	899,36	487,70	1683,69	821,12
Hg	mg · kg^{-1} s.m.	ślady	3,58	1,80	2,29	1,07
Mn	mg · kg^{-1} s.m.	378,96	129,11	101,94	277,40	163,53
Fe	mg · kg^{-1} s.m.	4157,84	9200,87	8348,74	14180,30	8719,79

*Uzyskane wartości przeliczono na absolutnie suchą masę oznaczoną w 105 ^{o}C.

Przed założeniem doświadczenia gleby stopniowo nawilżano, doprowadzając je do wilgotności 30% maksymalnej pojemności wodnej. Po tym okresie glinę piaszczystą pylastą i glinę średnią pylastą zwapnowano, w celu uzyskania odczynu określonego rozporządzeniem [DzU 02.134.1140]. Zabieg ten przeprowadzono oddzielnie w każdym wazonie. Do wapnowania użyto czystego chemicznie CaO, a dawkę ustalono na podstawie całkowitej kwasowości hydrolitycznej gleb. Następnie wszystkie gleby pozostawiono na 4 tygodnie, uzupełniając okresowo straty wody. Po tym czasie wprowadzono nawożenie w formie organicznej, odpowiednio równoważąc dawki azotu w formie mineralnej (NH_4NO_3) do 1,20 g N na wazon. Również fosfor i potas uzupełniono do jednakowego poziomu w glebach wszystkich obiektów (poza kontrolą) stosując w pierwszym roku 1,26 g P na wazon w formie wodnego roztworu $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, a potasu do 1,48 g K na wazon w formie wodnego roztworu KCl. W drugim i trzecim roku do badań zastosowano

składniki nawozowe w formie roztworów czystych chemicznie soli. Ilość wprowadzonych składników wynosiła 0,80 g N, 0,2 g P oraz 1,40 g K na wazon.

W każdym roku doświadczenia uprawiano kukurydzę odmiany San (FAO 240), pozostawiając po 5 roślin w wazonie. Kukurydzę zawsze zbierano w fazie 7-9 liści, dlatego okres wegetacji roślin w poszczególnych latach był różny i wynosił: w pierwszym roku 47 dni, w drugim roku 66 dni oraz w trzecim roku 54 dni. Podczas trwania eksperymentu rośliny podlewano wodą destylowaną do 50% maksymalnej pojemności wodnej gleby. Po zbiorze rośliny suszono (temp. 70 ^{o}C) do stałej wagi i określano plon suchej masy części nadziemnych i korzeni, które rozdrobniono w młynku laboratoryjnym i poddano analizie chemicznej.

W materiale glebowym pobranym w każdym roku po zakończonym okresie wegetacji analizowano i oznaczano zmiany właściwości fizykochemicznych zachodzące w wyniku zastosowanego nawożenia. W materiale wysuszonym i przesianym przez sito o średnicy oczek 1 mm oznaczono zawartość przyswajalnych form fosforu (ekstrakcja mleczanem wapnia).

Tabela 2. Fizyczne i chemiczne właściwości gleb użytych do badań

Oznaczenie	Jednostka miary	Gleba		
		lekka (G I)	średnia (G II)	ciężka (G III)
		Piasek słabo gliniasty	Glina piaszczysta pylasta	Glina średnia pylasta
pH H_2O		6,82	6,49	6,36
pH KCl		6,21	5,69	5,30
C – organiczny	$g \cdot kg^{-1}$ s.m.	9,37	13,36	17,68
N – ogólny	$g \cdot kg^{-1}$ s.m.	0,96	1,25	1,72
S – ogólna	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	160,00	283,50	323,00
Kwasowość hydrolityczna (Hh)	$mmol(+) \cdot kg^{-1}$ s.m.	11,22	23,42	33,18
Przyswajalne formy				
P	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	78,71	217,23	28,66
K	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	165,92	359,30	137,93
Mg	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	134,54	154,57	126,00
Formy ogólne metali ciężkich*				
Cr	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	5,93	19,20	17,28
Zn	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	62,00	78,25	77,00
Pb	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	29,75	30,25	36,00
Cu	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	4,00	6,55	7,10
Cd	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	0,68	0,65	0,78
Ni	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	4,15	9,50	10,38
Fe	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	3014,27	8101,31	13 067,96
Mn	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	148,50	420,00	665,00
Hg	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	0,339	0,398	0,389
Co	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	1,98	6,20	8,09
Mo	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	ślady	ślady	ślady
Al	$mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	4021,85	12 996,70	18 975,57

*Uzyskane wartości przeliczono na absolutnie suchą masę oznaczoną w 105 ^{o}C.

3. Wyniki i dyskusja

Zastosowane materiały organiczne różniły się między sobą składem chemicznym. Dodatek torfu do osadu rozcieńczał skład chemiczny mieszaniny w porównaniu z zawartością składników w osadach. Największe różnice między osadami dotyczyły azotu i fosforu oraz siarki. Spośród metali ciężkich znaczący poziom zawartości i różnica pomiędzy osadami dotyczyła cynku (tab. 2).

Tabela 3. Dwuczynnikowa analiza wariancji (obiekty i gleba) plonów suchej masy części nadziemnej, zawartości fosforu w kukurydzy i form przyswajalnych fosforu w glebie (średnie z okresu 3 lat)

Czynnik	Plon kukurydzy	Fosfor w roślinie	Fosfor w glebie
Gleba	g na wazon	g $P \cdot kg^{-1}$ s.m.	mg $P_2O_5 \cdot kg^{-1}$ s.m.
G I	38,4a*	2,83a	187,6b
G II	49,4b	2,89a	389,9c
G III	47,3b	2,56b	90,9a
Obiekt			
Kontrola	22,1a	2,59a	150,5a
NPK	42,5b	3,70c	238,0cd
Obornik	47,9c	2,62a	243,6d
Osad ściekowy (OŚA)	47,3c	2,55a	239,4cd
Osad ściekowy (MOŚA)	49,3c	2,71a	242,8d
Osad ściekowy (OŚB)	50,4c	2,59a	217,4b
Osad ściekowy (MOŚB)	55,6d	2,57a	228,1bc

*Grupy jednorodne według testu Tukeya ($p < 0,05$).

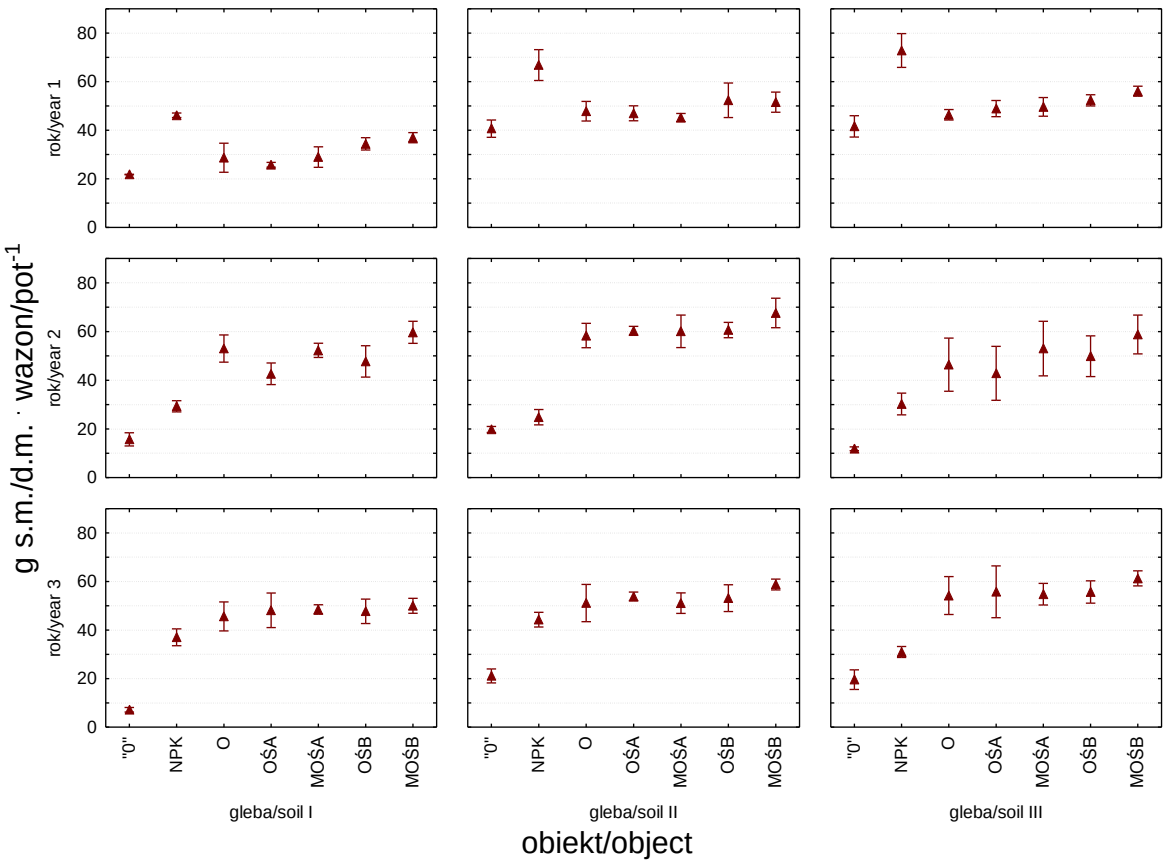
Użyte w doświadczeniu gleby należały do różnych grup granulometrycznych, ale również istotnie różniły się składem chemicznym. Szczególnie gleba średnia charakteryzowała się dużą zasobnością potasu i fosforu przyswajalnego.

Analiza wariancji ujmująca jako czynniki glebę i obiekty wykazała zróżnicowanie w plonie części nadziemnych kukurydzy w okresie 3 lat (tab. 3). Średnie plony ze wszystkich obiektów z okresu 3 lat uzyskane na glebie lekkiej były istotnie mniejsze o ponad 20% od plonów na dwóch pozostałych, cięższych glebach. Różnica w plonie uzyskanym na glinie piaszczystej i średniej nie była duża i wynosiła 2,1 g s.m. na wazon, co stanowiło nieznacznie ponad 4% średniego maksymal-

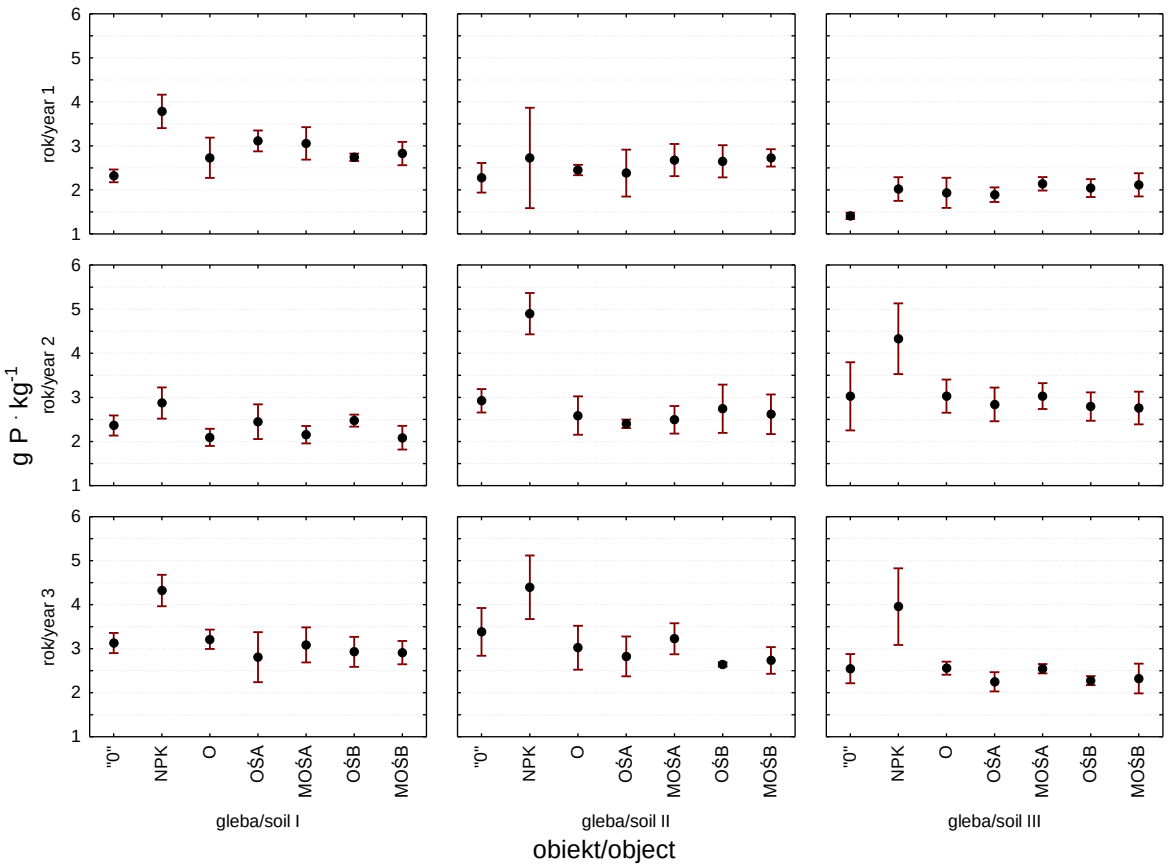
nego plonu uzyskanego na glebie II. Analiza wariancji potwierdziła korzystny efekt nawożenia organicznego. Dawki osadów lub ich mieszanin z torfem oraz obornik pozwoliły na osiągnięcie istotnie większych plonów w porównaniu z plonami z obiektu nawożonego wyłącznie mineralnie. W obu przypadkach zastosowania mieszanin osadów z torfem, a szczególnie w przypadku osadu ściekowego (MOŚB) z Niepołomic, uzyskano większe plony niż stosując sam osad.

Znacznie mniejsze zróżnicowanie stwierdzono w przypadku zawartości fosforu w częściach nadziemnych kukurydzy. Tylko rośliny nawożone mineralnie miały zawartość fosforu różniącą się istotnie. W tym obiekcie średnia zawartość z trzech lat wynosiła 3,7 g $P \cdot kg^{-1}$ s.m. i była zazwyczaj większa o ponad 1 g od zawartości w innych obiektach. Średnia zawartość w obiekcie bez nawożenia (przy istotnie mniejszym plonie) nie odbiegała od zawartości w obiektach nawożonych materiałami organicznymi. Większe relatywne zróżnicowanie odnotowano w zawartości fosforu w częściach nadziemnych w zależności od gleby. W przypadku gleby ciężkiej zawartość ta była najmniejsza, natomiast nie różniła się istotnie średnia zawartość fosforu w kukurydzy na piasku gliniastym i glinie piaszczystej. Te uwarunkowania wynikają niewątpliwie z zawartości fosforu przyswajalnego w glebie. Średnie zawartości dla gleb w trakcie doświadczenia różniły się istotnie w każdym przypadku. Doświadczenie potwierdziło możliwość zwiększenia zawartości przyswajalnych form fosforu w glebie po zastosowaniu materiałów organicznych. Największy przyrost tych form wystąpił w glebie (GII) o wysokiej wyjściowej zawartości fosforu, najmniejszy w glebie (GIII) wyczerpanej z przyswajalnych form fosforu (niska zasobność). Jednak w przypadku tej gleby relatywna zmiana była największa i wynosiła ponad 300%. Średnie (z 3 lat) międzyobiektowe różnice zawartości fosforu w glebie, aczkolwiek istotne w przypadku obiektów nawożonych fosforem, nie były znacząco zróżnicowane. Nieznacznie, aczkolwiek istotnie, odbiega od pozostałych obiektów zawartość fosforu przyswajalnego w glebie z obiektów z osadem z Niepołomic (OŚB, MOŚB). Tę niewielką różnicę można wytłumaczyć większym plonem kukurydzy z tych właśnie obiektów. Można się również doszukiwać wpływu wapnia zawartego w osadach. Osad (B) z Niepołomic zawierał mniej tego pierwiastka (co może ograniczać sorpcję chemiczną fosforu), a zawierał więcej siarki, której kukurydza ze względu na wielkość rośliny potrzebuje w dużych ilościach.

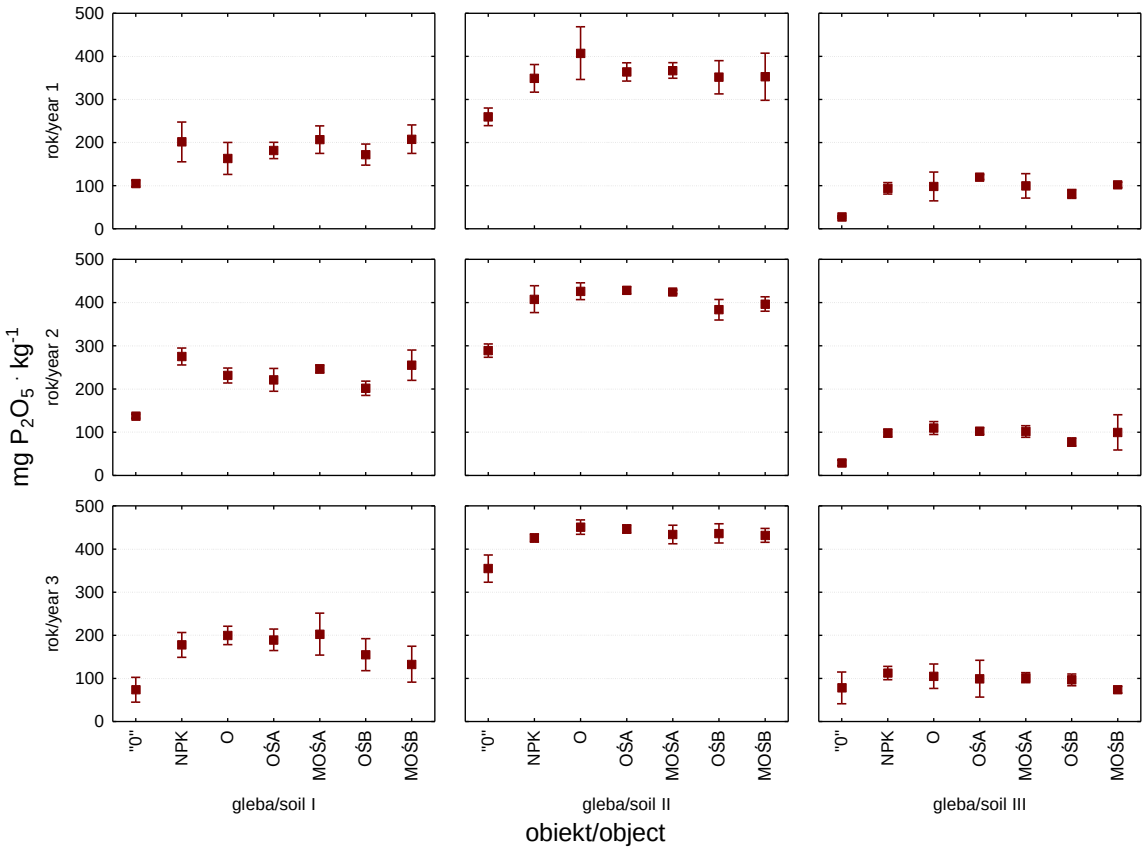
Na rysunkach 1-3 przedstawiono doświadczenia zmiany plonu suchej masy, zawartości w nim fosforu i form przyswajalnych tego składnika w glebie. Przedstawione wyniki potwierdzają na ogół małe zróżnicowanie poszczególnych analizowanych cech w obiektach nawożonych osadami i mieszaninami osadów z torfem. Na uwagę zasługuje reakcja w plonie z obiektu NPK. Większy plon z tego obiektu odnotowano w pierwszym roku. W kolejnych latach reakcja w plonie na nawożenie materiałami organicznymi była korzystna, mimo zacierania się różnic na lżejszych glebach. Omawiana zależność nie była uwarunkowana zawartością fosforu w kukurydzy (rys. 2), która we wszystkich latach w obiekcie nawożonym NPK była



Rys. 1. Plony suchej masy kukurydzy z trzech latach doświadczenia nawozowego na trzech glebach



Rys. 2. Zawartość fosforu w częściach nadziemnych kukurydzy z trzech lat doświadczenia



Rys. 3. Zawartość przyswajalnych form fosforu w glebach z trzech lat doświadczenia

największa i różniła się istotnie od zawartości tego pierwiastka w roślinach z innych obiektów. Zastosowane materiały organiczne przy takich samych dawkach fosforu (rys. 3) nie różnicowały w poszczególnych latach doświadczenia zawartości form przyswajalnych fosforu w glebie. Poziom zawartości fosforu był uwarunkowany zasobnością wyjściową w poszczególnych, różniących się składem granulometrycznym, glebach.

4. Wnioski

1. Nawożenie osadami ściekowymi i mieszaninami tych osadów z torfem działa korzystniej na plony kukurydzy niż wyłączne nawożenie nawozami mineralnymi.
2. Nawożenie mineralne, w porównaniu ze stosowanymi doglebowo materiałami organicznymi, istotnie zwiększyło zawartość fosforu w częściach nadziemnych kukurydzy.
3. W zależności od składu granulometrycznego i zasobności wyjściowej gleby w fosfor można zwiększyć zasobność gleby w fosfor przyswajalny przez jego zbilansowanie i zrównoważenie nawozami mineralnymi ilości fosforu wprowadzanego z materiałami organicznymi.
4. Mieszanina osadu z torfem działała nieznacznie korzystniej na plon części nadziemnej kukurydzy, jednak główny wpływ wywiera przede wszystkim skład chemiczny osadu ściekowego.

Literatura

DzU 02.134.1140 z dnia 27 sierpnia 2002 r., Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 sierpnia 2002 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych.

Filipek T., Fidecki M., Harasim P. 2004. *Wpływ osadu ściekowego z mleczarni na plonowanie i niektóre wskaźniki jakości ziarna pszenicy ozimej*. Annales Univer. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Polonia, LIX, Nr 4 Sectio E: 1925-1931.

Gorlach E., Gambuś F. 1998. *Evaluation of sewage sludges as fertilizer in pot experiment*. Acta Agr. Silv., Ser. Agrar. 36: 23-36.

Grzywnowicz I. 2004. *Wpływ stosowania osadów ściekowych w nawożeniu na zmiany zawartości różnych form fosforu w glebie*. Cz. I. *Zawartość fosforu dostępnego dla roślin*. J. Element. 9 (4): 577-584.

Grzywnowicz I. 2005. *Effect of sewage sludge application as fertilizer on changes in concentrations of phosphorus in soil various forms*. Part II. *Changes of soil phosphorus sorption capacity*. Ecol. Chem. Eng. 12 (3): 225-230.

Kabata-Pendias A., Piotrowska M. 1986. *Pierwiastki śladowe jako kryterium rolniczej przydatności odpadów*. IUNG Puławy, P 33: 1-46.

Mazur T. 1996. *Rozważania o wartości nawozowej osadów ściekowych*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 437: 13-22.

Wołoszyk C., Krzywy E. 1999. *Badania nad rolniczym wykorzystaniem osadów ściekowych z oczyszczalni komunalnych w Goleniowie i Nowogardzie*. Fol. Univ. Stetin. 200, Agricultura 77: 387-398.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Barbara Wiśniowska-Kielian[1], Kazimierz Klima[2]

[1]Katedra Chemii Rolnej Akademii Rolniczej w Krakowie
[2]Katedra Ogólnej Uprawy Roli i Roślin Akademii Rolniczej w Krakowie

OCENA ZAWARTOŚCI PRZYSWAJALNYCH FORM FOSFORU W GLEBACH SPOD UPRAWY PSZENICY Z GOSPODARSTW EKOLOGICZNYCH I KONWENCJONALNYCH WOJEWÓDZTWA MAŁOPOLSKIEGO NA TLE WYBRANYCH ICH WŁAŚCIWOŚCI

Streszczenie

Oceniono zawartość przyswajalnego fosforu w glebach gospodarstw ekologicznych i konwencjonalnych z terenu województwa małopolskiego. Gleby z gospodarstw ekologicznych były mniej zakwaszone, miały mniejszą pojemność sorpcyjną i większe wysycenie kompleksu sorpcyjnego zasadami oraz więcej materii organicznej i przyswajalnego fosforu. W obu grupach gospodarstw przeważały gleby o niskiej i średniej zasobności w fosfor, ale lepszą ocenę uzyskały gleby z gospodarstw ekologicznych (więcej gleb o wysokiej i bardzo wysokiej zasobności w fosfor niż w gospodarstwach konwencjonalnych). Zawartość fosforu w glebach z obu grup gospodarstw była skorelowana z kwasowością gleby, a w glebach z gospodarstw konwencjonalnych z zawartością węgla organicznego.

ESTIMATE OF AVAILABLE PHOSPHORUS FORMS CONTENT IN THE WINTER WHEAT SOILS FROM ORGANIC AND CONVENTIONAL FARMS OF MAŁOPOLSKA VOIVODSHIP ON THE BACKGROUND OF THEIR SELECTED PROPERTIES

Summary

The content of available phosphorus in soils of organic and conventional farms from the Małopolska voivodship was estimated. The soils from organic farms were less acidified, had smaller sorptive capacity and higher saturation of sorptive complex with alkaline cation as well as more organic matter and available phosphorus. In both groups of farms prevailed soils with low and medium abundance in phosphorus, but soils taken from organic farms got a better opinion (more soils with high and very high content of P than in organic farms). Content of phosphorus in both groups of farms was correlated with soil acidity, whereas phosphorus content in soils from conventional farms was correlated with organic carbon content.

1. Wstęp

Fosfor należy do podstawowych pierwiastków, niezbędnych do prawidłowego rozwoju roślin. Ogólna zawartość fosforu w warstwie ornej gleb wynosi 0,1-2 g $P_2O_5 \cdot kg^{-1}$. Dominują w niej połączenia nieorganiczne o różnej rozpuszczalności, głównie z wapniem, magnezem, żelazem i glinem. Fosfor w związkach organicznych stanowi do kilkunastu procent ogólnej jego zawartości [Gorlach, Mazur 2001]. Źródłem fosforu w glebie jest skała macierzysta, z której uwalnia się on na skutek wietrzenia. Dostępnymi dla roślin formami fosforu są jony znajdujące się w roztworze glebowym oraz zasorbowane przez kompleks sorpcyjny gleby. Dodatkowe źródło stanowią nawozy naturalne i organiczne oraz mineralne.

Od początku lat dziewięćdziesiątych wyraźnie zmniejszało się zużycie nawozów mineralnych, zwłaszcza fosforowych [GUS 2007]. Dopiero w ostatnich trzech latach zanotowano niewielki wzrost ich zużycia. Ważnym źródłem fosforu stały się nawozy naturalne, zwłaszcza obornik, którego dawka zastosowana w 2006 r. odpowiadała 46,6 kg $NPK \cdot ha^{-1}$ UR (w przeliczeniu na czysty składnik) [GUS 2007]. Biorąc pod uwagę przeciętny skład obornika mieszanego [Maćkowiak, Żebrowski 2000], wprowadzono do gleby 9,3 kg P_2O_5. Przy obecnym zużyciu nawozów mineralnych problem niedoboru tego składnika dla roślin może się nasilać.

W ciągu ostatnich kilkunastu lat liczba gospodarstw prowadzących produkcję metodami ekologicznymi w Polsce systematycznie się zwiększała. W 2006 r. było ich 9187 (340-krotny wzrost w stosunku do 1990 r.), jednak w tej grupie dominują gospodarstwa w okresie przestawiania – 5683 gospodarstw [GUS 2007]. Liczbę gospodarstw ekologicznych w 2007 r. oceniano na 12 500, a z prognoz Minister-

stwa Rolnictwa wynika, że dzięki systemowi dopłat do tego systemu gospodarowania [Łukomska 2007], do końca 2010 r. będzie w Polsce około 15 000 gospodarstw ekologicznych o łącznej powierzchni 300 000 ha. Podstawą funkcjonowania tych gospodarstw jest nawożenie naturalne i organiczne, a Ustawa o rolnictwie ekologicznym [DzU 93, 2004] nie zezwala na stosowanie w nich nawozów mineralnych otrzymywanych na drodze przemysłowej syntezy chemicznej. Rolnictwo konwencjonalne, obok nawozów naturalnych i organicznych, stosuje też nawozy mineralne produkowane przez przemysł. Jednocześnie wielkość uzyskiwanych plonów pszenicy jest z reguły większa w rolnictwie konwencjonalnym niż w rolnictwie ekologicznym [Solarska 2007; Cyrkler-Degulis, Bulińska-Radomska 2006]. Zatem te dwa systemy gospodarowania mogą modyfikować właściwości gleb, w tym mogą wywierać wpływ na ich zasobność w przyswajalne dla roślin składniki pokarmowe.

Celem badań była ocena wybranych właściwości gleb gospodarstw ekologicznych i konwencjonalnych oraz zawartości w nich przyswajalnych form fosforu.

2. Materiał i metody

Badania przeprowadzono w 2004 r. Próbki gleby pobrano po zbiorze pszenicy ozimej z sąsiadujących ze sobą gospodarstw ekologicznych i konwencjonalnych w miejscowościach należących administracyjnie do 25 gmin województwa małopolskiego. Próbki pobrano ze 100 gospodarstw, uzyskując po 50 średnich próbek z każdego typu gospodarstwa. Próbki wysuszono na powietrzu i przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm. Oznaczono podstawowe właściwości gleby: odczyn (jako pH w 1 mol $KCl \cdot dm^{-3}$), pojemność sorpcyjną metodą Kappena (kwasowość hydrolityczną i sumę kationów zasadowych) oraz zawartość materii organicznej metodą Tiurina. Przyswajalne formy fosforu ekstrahowano z gleby odczynnikiem mleczanowym według metody Egnera-Riehma. W ekstraktach oznaczono fosfor metodą spektrofotometryczną w aparacie Beckman DU 640 po wytworzeniu błękitu molibdenowego, a zawartość składnika odniesiono do suchej masy gleby.

Do wyznaczenia parametrów statystycznych oraz obliczenia współczynników korelacji prostej wykorzystano program Statistica wersja 6.1 minor.

3. Wyniki

Właściwości gleb z obydwu grup gospodarstw były bardzo zróżnicowane (tab. 1). Gleby gospodarstw ekologicznych wykazywały mniejsze zakwaszenie niż gleby gospodarstw konwencjonalnych. Średnie wartości kwasowości hydrolitycznej (Hh) wynosiły odpowiednio 26,63 mmoli H^+ i 36,00 mmoli $H^+ \cdot kg^{-1}$ s.m.

Tabela 1. Zawartość przyswajalnych form fosforu w glebach spod uprawy pszenicy

Gmina	Miejscowość	Gospodarstwa ekologiczne			Gospodarstwa konwencjonalne		
		Hh	MO*	P_2O_5	Hh	MO	P_2O_5
		mmol $H^+ \cdot kg^{-1}$	$g \cdot kg^{-1}$	$mg \cdot kg^{-1}$	mmol $H^+ \cdot kg^{-1}$	$g \cdot kg^{-1}$	$mg \cdot kg^{-1}$
Niepołomice	Wola Batorska	15,61	7,79	99,2	26,01	7,94	74,4
Lipnica Murowana	Lipnica Górna	18,21	15,72	219,4	26,88	12,31	52,0
	Lipnica Górna	22,54	14,57	101,8	18,21	15,45	133,2
	Lipnica Górna	19,07	11,40	103,4	20,81	11,25	98,4
Tymbark	Podłopień	19,94	17,31	185,9	22,54	10,19	81,2
	Podłopień	18,21	29,18	327,2	13,01	11,49	160,0
	Podłopień	14,74	28,29	299,7	16,47	10,99	103,7
	Tymbark	13,01	12,93	166,7	15,61	12,65	92,1
	Zamieście	18,21	12,11	137,7	17,34	7,19	95,4
	Zamieście	15,61	14,49	146,2	28,61	11,19	123,3
	Zamieście	17,34	12,45	134,7	31,21	9,25	75,0
	Zawadka	6,07	12,69	132,4	10,40	13,70	108,7
	Piekiełko	10,40	15,95	145,6	9,54	12,96	110,2
	Piekiełko	9,54	18,68	94,5	8,67	16,62	215,8
Bochnia	Buczyna	14,74	16,22	152,7	24,28	11,57	90,5
	Grabina	36,41	17,40	109,8	53,75	15,45	144,3
	Krzeczów	22,54	16,90	201,6	31,21	10,29	169,0
	Krzeczów	26,01	16,17	179,3	42,48	13,32	150,7
Gnojnik	Biesiadki	19,94	29,20	237,5	92,77	26,84	52,2
	Biesiadki	26,88	31,51	103,3	88,43	26,81	58,5
Nowy Wiśnicz	Olchawa	71,09	17,77	57,7	85,83	23,40	54,4
Żegocina	Rozdziele	23,41	22,47	115,2	43,35	24,14	176,5
Wieliczka	Grajów	19,94	31,87	274,1	15,61	17,65	78,0
Radgoszcz	Radgoszcz	6,94	16,08	88,1	13,01	12,52	118,6
	Radgoszcz	9,54	16,32	223,4	69,36	18,41	78,5
	Radgoszcz	11,27	15,74	215,1	68,49	17,98	109,0
Dąbrowa Tarnowska	Gruszów	22,54	27,28	108,7	29,48	19,01	126,3
Szczucin	Maniów	41,62	18,64	135,5	35,55	17,70	138,0
	Laskówka	17,08	15,68	98,2	12,14	15,36	118,9
Gręboszów	Hubenice	25,14	16,60	119,1	18,21	14,89	139,6
Nowe Brzesko	Przybysławice	6,94	14,79	219,6	6,07	17,25	227,6
Szczyżyc	Szczyżyc	35,55	22,18	92,9	39,88	14,63	92,4
Liszki	Rączna	38,15	13,68	105,9	67,63	18,19	112,4
Michałowice	Zagórzyce	8,67	10,12	136,2	26,01	10,76	116,9
	Michałowice	23,41	12,09	77,8	28,61	8,77	84,8
Skała	Sobiesęki	30,35	13,85	106,9	31,21	11,35	199,7
Radziszów	Radziszów	10,40	15,07	146,5	11,27	13,38	120,5
Jerzmanowice	Sąspów	23,41	15,30	180,6	33,81	11,24	87,8
	Sąspów	24,28	17,05	154,9	30,35	14,87	23,1
Biadoliny	Maszkienice	30,35	28,62	252,2	27,74	17,02	146,3
Tarnów	Mościce	45,08	19,76	90,2	33,81	19,65	156,0
	Chyszów	38,06	31,52	151,4	69,36	30,10	133,5
	Świerczków	26,01	14,96	123,7	45,08	17,08	104,6
Ryglice	Lubcza	45,08	17,45	175,4	29,48	24,94	146,6
	Lubcza	58,09	18,69	87,2	19,07	18,33	129,1
Brzesko	Uszew	58,96	11,72	33,6	57,22	10,07	28,3
Krynica	Czyrna	89,30	28,25	59,5	81,50	27,68	69,9
	Czyrna	82,37	30,45	81,9	82,37	24,36	66,1
	Czyrna	27,74	23,48	102,0	73,70	19,54	57,6
Nowy Targ	Lubomierz	15,61	18,87	186,7	16,47	19,74	168,9

* Materia organiczna.

Gleby gospodarstw ekologicznych zawierały więcej materii organicznej niż gleby gospodarstw konwencjonalnych. Średnie zawartości materii organicznej wynosiły: w glebach gospodarstw ekologicznych 18,55 $g \cdot kg^{-1}$ s.m., a w glebach gospodarstw konwencjonalnych 15,95 $g \cdot kg^{-1}$ s.m. Na podstawie pH_{KCl} 10% gleb z gospodarstw ekologicznych zaliczono do bardzo kwaśnych, 8% do kwaśnych, 20% do słabo kwaśnych, 32% do obojętnych i 30% do zasadowych. W gospodarstwach konwencjonalnych gleby bardzo kwaśne stanowiły 24%, kwaśne – 20%, słabo kwaśne – 20%, obojętne – 14%, a zasadowe – 22%. Gleby gospodarstw ekologicznych miały mniejszą pojemność sorpcyjną (*T*), ale większe wysycenie kompleksu sorpcyjnego zasadami (*V*%) niż gleby gospodarstw konwencjonalnych. Gleby z gospodarstw ekologicznych wykazywały większe zróżnicowanie pod względem kwasowości i wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami, a gleby gospodarstw konwencjonalnych pod względem pH i zawartości węgla organicznego.

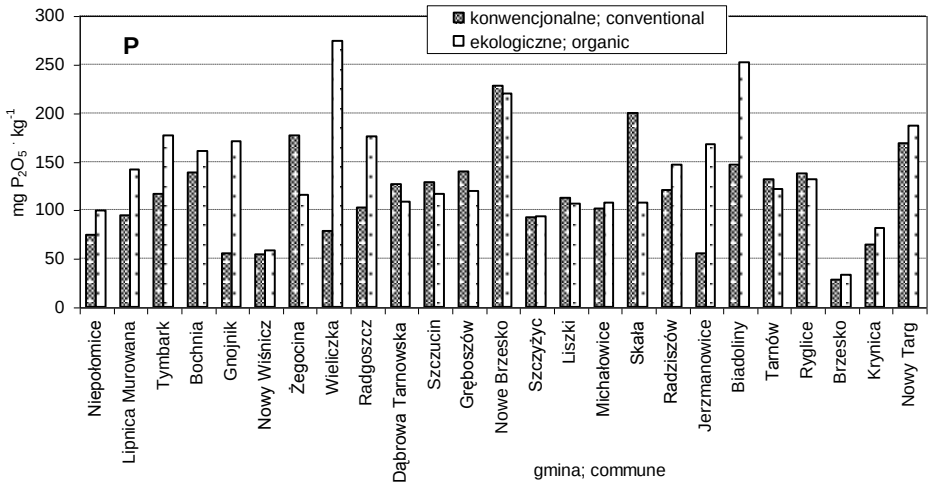
Zawartość przyswajalnych form fosforu w glebach spod uprawy pszenicy z gospodarstw ekologicznych wahała się w granicach od 33,6 do 327,2 mg $P_2O_5 \cdot kg^{-1}$, a w konwencjonalnych od 23,1 do 227,6 mg $P_2O_5 \cdot kg^{-1}$ (tab. 1 i 2). Średnio więcej przyswajalnego fosforu zawierały gleby z gospodarstw ekologicznych (145,6 mg $P_2O_5 \cdot kg^{-1}$) niż z konwencjonalnych (112,0 mg $P_2O_5 \cdot kg^{-1}$). Podobne zależności prezentują wartości średnich geometrycznych oraz median (tab. 2). Stwierdzono nieco większe zróżnicowanie wielkości kwasowości oraz zawartości fosforu w glebach z gospodarstw ekologicznych niż z gospodarstw konwencjonalnych (tab. 2).

Tabela 2. Parametry statystyczne zawartości przyswajalnych form fosforu w glebach spod uprawy pszenicy

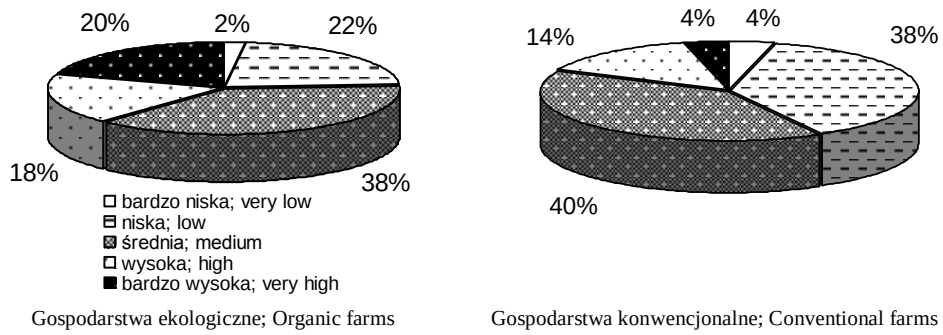
Parametr	Gospodarstwa ekologiczne			Gospodarstwa konwencjonalne		
	Hh	MO*	P_2O_5	Hh	MO	P_2O_5
	mmol $H^+ \cdot kg^{-1}$	$g \cdot kg^{-1}$	$mg \cdot kg^{-1}$	mmol $H^+ \cdot kg^{-1}$	$g \cdot kg^{-1}$	$mg \cdot kg^{-1}$
Wartość minimalna	6,07	7,79	33,6	6,07	7,19	23,1
Wartość maksymalna	89,30	31,87	327,2	92,77	30,10	227,6
Średnia arytmetyczna	26,63	18,55	145,6	36,00	15,95	112,0
Średnia geometryczna	21,86	17,58	132,7	28,87	15,06	102,1
Mediana	22,54	16,46	135,1	29,05	15,12	109,6
Odchylenie standardowe	18,51	6,34	63,4	24,18	5,56	45,0
Przedział ufności $p = 0,05$	5,13	1,76	17,57	6,70	1,54	12,46
%						
Względne odchylenie standardowe	69,5	34,2	43,5	67,2	34,9	40,2

* Materia organiczna.

Średnie zawartości przyswajalnych form fosforu w glebach z obydwu systemów gospodarowania z poszczególnych gmin nie wykazywały jednoznacznej zależności (rys. 1), ale gleby gospodarstw ekologicznych w 64% gmin zawierały więcej tego składnika.



Rys. 1. Średnia zawartość przyswajalnych form fosforu w glebach spod uprawy pszenicy z poszczególnych gmin



Rys. 2. Udział gleb w poszczególnych klasach zasobności w przyswajalne formy fosforu

Oceniając zawartość przyswajalnych form fosforu, można stwierdzić, że gleby wykazywały względnie dobrą zasobność w fosfor (rys. 2). W obydwu grupach gospodarstw przeważały gleby o niskiej i średniej zasobności w przyswajalny fosfor, jednak ogólnie lepszą ocenę zasobności uzyskały gleby z gospodarstw ekologicznych niż z gospodarstw konwencjonalnych. Udział gleb z gospodarstw ekologicznych zaliczonych do klas bardzo niskiej i niskiej zasobności w przyswajalny fosfor był ok. 2-krotnie mniejszy, a gleb z klas wysokiej i bardzo wysokiej zasobności blisko 2-krotnie większy niż w gospodarstwach konwencjonalnych, odpowiednio 24 i 42% oraz 38 i 18%.

Zawartości przyswajalnego fosforu w glebach z obydwu grup gospodarstw były istotnie ujemnie skorelowane ($p < 0,01$) z kwasowością hydrolityczną gleb: $r = -0,455$ i $-0,442$, odpowiednio dla gospodarstw ekologicznych i konwencjonal-

nych. Podobnie silne, ale dodatnie zależności korelacyjne stwierdzono z pH gleb, odpowiednio $r = 0,480$ i 0,421. Ponadto zawartości przyswajalnego fosforu w glebach z gospodarstw ekologicznych były istotnie skorelowana ($p < 0,05$) z zawartością materii organicznej ($r = 0,314$).

4. Dyskusja

Gleby, na których uprawiano pszenicę ozimą, w obydwu ocenianych grupach gospodarstw w województwie małopolskim wykazywały względnie dobrą zasobność w przyswajalne formy fosforu. Van Diepeningen i in. [2006] podobnie ocenili zasobność gleb gospodarstw ekologicznych i konwencjonalnych w Holandii. Gosling i Shepherd [2005] stwierdzili jednak, że mimo wysokiego wejściowego poziomu fosforu w glebie, system ekologiczny może prowadzić do stopniowego wyczerpywania zapasów jego form dostępnych dla roślin, zakumulowanych w okresie gospodarowania metodami konwencjonalnymi. Zdaniem tych autorów może to wywołać ujemne skutki środowiskowe.

Gosek [2000] ocenił, że większość gleb w Polsce jest uboga w fosfor. Jak wynika z badań stacji chemiczno-rolniczych [Lipiński 2005], w województwie małopolskim gleby o bardzo niskiej zasobności w fosfor stanowią 28%, tj. ponad 2-krotnie więcej od średniej krajowej wynoszącej 11%. Gleby o niskiej zasobności, w tym województwie, stanowią 26%. Gleb o średniej zasobności jest 17%, wysokiej – 10% i bardzo wysokiej – 19%, czyli poniżej średniej krajowej wynoszącej odpowiednio 25, 17 i 20%. Przekłada się to na małą zawartość fosforu w roślinach uprawnych, zwłaszcza w paszach z użytków zielonych [Wiśniowska-Kielian, Paździorko 2004].

Wyniki uzyskane z obydwu ocenianych grup gospodarstw nie są zgodne z rezultatami wcześniejszych badań autorki, dotyczących gleb spod uprawy pszenicy z gmin Tymbark oraz Przemyśl [Wiśniowska-Kielian 2003], a także użytków zielonych z rejonu Beskidu Żywieckiego, na których stosuje się nawożenie mineralne w niewielkim zakresie [Wiśniowska-Kielian, Paździorko 2004]. Podobnie nie potwierdza ich porównanie zawartości przyswajalnych form fosforu w glebach użytków zielonych z gospodarstw ekologicznych i konwencjonalnych województwa małopolskiego (dane niepublikowane). Może to wskazywać na utrzymywanie gleb gruntów ornych w wyższej kulturze niż gleb użytków zielonych, mimo stosunkowo niskiego średniego zużycia w naszym kraju nawozów mineralnych zawierających fosfor [GUS 2007]. Martin i in. [2007] stwierdzili jednak, że w gospodarstwach z przewagą uprawy zbóż oraz na fermach bydła mlecznego w Kanadzie, prowadzonych od wielu lat systemem ekologicznym, gleby w większości wykazują niską i bardzo niską zasobność w przyswajalny fosfor. Jednocześnie podkreślili, że w gospodarstwach ekologicznych tego kraju dominują gleby o wysokich wartościach pH, a w tych warunkach jest zahamowane uwalnianie fosforu z fosforytów, akceptowanego źródła tego pierwiastka w rolnictwie ekologicznym. Alternatywną meto-

dą zwiększania przyswajalności fosforu jest wzmożona aktywność mikrobiologiczna gleb tych gospodarstw.

Oceniane próbki gleb pobierano z sąsiadujących ze sobą gospodarstw, co wskazuje na porównywalną zasobność wyjściową gleb gospodarstw, które w ostatnich latach przestawiły się na ekologiczny system gospodarowania, oraz gleb gospodarstw konwencjonalnych, ze względu na prowadzony we wcześniejszym okresie podobny system uprawy i nawożenia. Gospodarstwa, zarówno ekologiczne, jak i konwencjonalne, na terenie badań stosują porównywalne dawki obornika, które w latach 2004-2006 wynosiły odpowiednio 13,5 i 11,3 $t \cdot ha^{-1}$ [Wiśniowska-Kielian, Klima 2007].

Fotyma [2003] ocenił, że w warunkach Polski bilans fosforu był dodatni i wynosił 3,2 kg $P_2O_5 \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$. W województwie małopolskim bilans ten był mniej korzystny i wynosił 2,1 kg $P_2O_5 \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$. Gosek [2000] odnotował dodatni bilans fosforu w przypadku nawożenia obornikiem lub nawozami mineralnymi w dawce odpowiadającej co najmniej 75% wymagań pokarmowych roślin. Przeciwne zależności stwierdzili Barszczewski i in. [2007] w przypadku gleb gospodarstw ekologicznych, niezależnie od ich areału. Bilans fosforu w 75% takich gospodarstw był ujemny.

W województwie małopolskim w latach 1999-2001 stosowano 18,2 kg $P_2O_5 \cdot ha^{-1}$, przy czym zużycie fosforu było wyższe od średniej krajowej [GUS 2001]. Najwięcej fosforu stosowano w uprawie buraka cukrowego, którego areał w ostatnich latach wyraźnie się zmniejszył, oraz rzepaku, odpowiednio 52 i 41 kg $P_2O_5 \cdot ha^{-1}$. Średnio o połowę mniejsze dawki stosowano w uprawie pszenicy i ziemniaka. W województwie małopolskim w roku gospodarczym 2004/05 stosowano 93,8 kg NPK, mniej niż przeciętnie w Polsce, w tym 22,8 kg $P_2O_5 \cdot ha^{-1}$ – więcej, niż wynosiła średnia krajowa.

Na podstawie stężeń związków fosforu w wodach gruntowych i wodach drenarskich na gruntach ornych, które wynoszą na różnych glebach odpowiednio: 0,04-0,11 mg $P\text{-}PO_4$ i 0,20-0,35 mg $P_{og} \cdot dm^{-3}$ oraz 0,06 mg $P\text{-}PO_4$ i 0,23 mg $P_{og} \cdot dm^{-3}$, Cymes i Szymczyk [2004] ocenili, że straty tego składnika z gleby są stosunkowo małe. Biorąc to pod uwagę, można sądzić, że zawartość fosforu w glebach w okresie poprzedzającym badania mogła systematycznie wzrastać. Dlatego w prezentowanych badaniach ocena zasobności w przyswajalny fosfor była dość wysoka, niezależnie od analizowanej grupy gospodarstw.

5. Wnioski

1. Gleby z gospodarstw ekologicznych wykazywały średnio mniejsze zakwaszenie, a zawierały więcej materii organicznej niż gleby z gospodarstw konwencjonalnych.

2. Średnio istotnie więcej przyswajalnego fosforu zawierały gleby z gospodarstw ekologicznych niż z konwencjonalnych. W większości gmin gleby z gospodarstw ekologicznych zawierały średnio więcej tego składnika.

3. Gleby z obydwu grup gospodarstw wykazywały względnie dobrą zasobność w przyswajalny fosfor. Przeważały gleby o niskiej i średniej zasobności, a udział gleb o bardzo niskiej zasobności był niewielki.

4. Lepszą ogólną ocenę uzyskały gleby z gospodarstw ekologicznych, w których udział gleb o bardzo niskiej i niskiej zasobności w przyswajalny fosfor był dwukrotnie mniejszy niż w gospodarstwach konwencjonalnych, natomiast dwukrotnie więcej było w nich gleb o wysokiej i bardzo wysokiej zasobności w ten składnik.

5. Zawartość przyswajalnego fosforu w glebach z obu grup gospodarstw była ujemnie skorelowana z kwasowością, a dodatnio z pH gleby, a w glebach z gospodarstw ekologicznych z zawartością materii organicznej.

Literatura

Barszczewski J., Jankowska-Huflej H., Wolicka M. 2007. *Bilanse azotu, fosforu i potasu w zróżnicowanych obszarowo gospodarstwach ekologicznych*. J. Res. Applications in Agricultural Engineering 52 (3): 5-9.

Cymes I., Szymczyk S. 2004. *Wpływ sposobu użytkowania terenu, melioracji i czynników naturalnych na stężenie związków azotu, fosforu i potasu w wodach gruntowych gleb zwięzłych.* Nawozy i Nawożenia VI, 2 (19): 9-19.

Cyrkler-Degulis M., Bulińska-Radomska Z. 2006. *Plonowanie i zdrowotność odmian i populacji czterech gatunków pszenicy ozimej w warunkach gospodarstw ekologicznych*. J. Res. Applications in Agricultural Engineering 51 (2): 17-21.

Dz.U. 93, 2004. Ustawa z dnia 20 kwietnia 2004 r. o rolnictwie ekologicznym. DzU 2004, Nr 93, poz. 898.

Fotyma M. 2003. *Fertilizer use by crop in Poland*. Nawozy i Nawożenia 1 (14): 5-46.

Gorlach E., Mazur T. 2001. *Chemia rolna*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.

Gosek S. 2000. *Wpływ zróżnicowanego nawożenia na produkcyjność roślin i bilans składników w zmianowaniu*. Nawozy i Nawożenia II, 4 (5): 164-172.

Gosling P., Shepherd M. 2005. *Long-term changes in soil fertility in organic arable farming systems in England, with particular reference to phosphorus and potassium*. Agriculture, Ecosystems and Environment 105: 425-432.

GUS, 2001. „Rocznik Statystyczny Rzeczpospolitej Polskiej". GUS, Warszawa.

GUS, 2007. *Ochrona środowiska 2007 – Informacje i opracowania statystyczne*. M. Grzesiak i W. Domańska (red.), GUS, Warszawa.

GUS, 2007. *Rolnictwo w 2006 r*. GUS, Warszawa [online] http://www.stat.gov.pl/ 20.10.2007.

Lipiński W. 2005. *Zasobność gleb Polski w fosfor przyswajalny*. Nawozy i Nawożenia VII 2 (23): 49-54.

Łukomska A. 2007. *Wsparcie finansowe rolnictwa ekologicznego w Polsce*. Rocz. Nauk. Stowarzyszenia Ekonomistów i Agrobiznesu IX(1): 288-293.

Maćkowiak C., Żebrowski J. 2000. *Skład chemiczny obornika w Polsce*. Nawozy i Nawożenia II, 4 (5): 119-130.

Martin R.C., Lynch D.H., Frick B., van Straaten P. 2007. *Phosphorus status on Canadian organic farms*. Journal of the Science of Food and Agriculture 87 (15): 2737-2740.

Solarska E. 2007. *Plonowanie i jakość pszenicy ozimej w zależności od systemu produkcji*. [w:] *Wybrane zagadnienia ekologiczne we współczesnym rolnictwie*, Monografia t. 4. red. Z. Bytek. PIMR, Poznań, s. 9-14.

Van Diepeningen A.D., de Vos O.J., Korthals G.W., van Bruggen A.H.C. 2006. *Effects of organic versus conventional management on chemical and biological parameters in agricultural soils*. Appl. Soil Ecol. 31: 120-135.

Wiśniowska-Kielian B. 2003. *Alkalic cation contents in soil and winter wheat*. Proc. International Conference „Plant Nutrition in Sustainable Agriculture", Brno, 4-6.06.2003, MUAF, Brno, s. 88-92.

Wiśniowska-Kielian B., Klima K. 2007. *The farmyard manure fertilization of agricultural lands in organic and conventional farms of the Małopolska Province in 2005-2007*. Proc. 13th Intern. Conf.: „Reasonable Use of Fertilizers dedicated to current nitrogen fertilization trends", Praga, 29.11.2007, s. 148-151.

Wiśniowska-Kielian B., Paździorko A. 2004. *Ocena zawartości makroelementów i pierwiastków śladowych w glebach i roślinności użytków zielonych w regionie górskim*. Cz. I. *Właściwości gleby*. J. Elementol. 9 (4): 829-836.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Józef Koc, Andrzej Skwierawski

Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska
Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie

WSKAŹNIKI ILOŚCIOWE I UWARUNKOWANIA PRZEMIESZCZANIA SIĘ FOSFORU ZE ZLEWNI ROLNICZYCH DO WÓD POWIERZCHNIOWYCH*

Streszczenie

Celem pracy było prześledzenie uwarunkowań i poziomu ilościowego migracji fosforu ze zlewni do wód powierzchniowych. Praca stanowi podsumowanie badań, prowadzonych w ostatnich latach w Katedrze Melioracji i Kształtowania Środowiska UWM w Olsztynie, dotyczących dróg przemieszczania oraz ilościowego ujęcia odpływu fosforu ze zlewni o różnym sposobie użytkowania.

Koncentracja w wodach i ilość fosforu odprowadzanego ze zlewni rolniczych uzależnione są od wielu nakładających się czynników, takich jak rzeźba terenu, rodzaj gleb i sposób użytkowania gruntów. W związku z tym notowane w różnych obiektach wartości stężeń i ładunków utrudniają ustalenie miarodajnych poziomów migracji fosforu dla określonych typów zlewni. W pracy omówiono zależności między cechami zlewniowymi a ilością fosforu migrującego z różnych terenów, zlokalizowanych w północno-wschodnich rejonach Polski.

* Praca została dofinansowana ze środków badawczych MNiSW nr N N305069133.

QUANTITY INDICATORS AND CONDITIONS OF PHOSPHORUS EXPORT FROM RURAL CATCHMENT BASINS TO SURFACE WATER

Summary

The aim of the study was to follow through conditions and the level of phosphorus migration from catchment basins to surface water. This paper is a summary of investigations concerning ways of migration and quantity indicators of phosphorus, carried out in the last few years in the Department of Land Reclamation and Environmental Management.

Concentration in water and the loads of phosphorus exported from rural catchment basins depend on many factors, e.g. the lie of the land, type of soil and land use. Because of these determinants, different concentrations and loads of phosphorus are observed in rural catchment basins, and reliable level of phosphorus export is very hard to establish. In the paper the relationships of catchment basins characteristics in north-eastern Poland and the presence of phosphorus in water are shown and discussed.

1. Wstęp

Odpływ fosforu ze zlewni rolniczych jest istotnym problemem współczesnej ochrony środowiska ze względu na udział fosforu w procesie eutrofizacji wód [Kajak 2001; Mulqueen i in. 2004]. Problem nadmiaru fosforu w wodach oraz potencjalne i rzeczywiste skutki takiego stanu zauważalne są już od kilku dziesięcioleci [Kiliński 1974; Bartoszewicz, Margowski 1979; Margowski 1979; Kajak 1979; Smith i in. 1999]. W związku z coraz większym stopniem ograniczania ładunków ze źródeł punktowych (poprawa sanitacji, zwłaszcza osiedli wiejskich), rolę podstawowej przyczyny zanieczyszczenia wód fosforem przejmują odpływy ze źródeł obszarowych [Smith i in. 1999; Kajak 2001; Koc, Skwierawski 2004]. Źródła obszarowe często są utożsamiane z zanieczyszczeniami pochodzenia rolniczego, ze względu na ich przeważający udział w strukturze użytkowania ziemi w Polsce (stanowią ok. 60% powierzchni kraju). W wielu europejskich krajach fosfor pochodzący z terenów użytkowanych rolniczo jest uważany za główny czynnik wpływający na pogorszenie stanu ekologicznego wód powierzchniowych [Thunney i in. 1997; Schoumans i in. 2002].

Obieg fosforu w ekosystemach lądowych, skąd trafia on do wód, jest uzależniony od wielu czynników, a przede wszystkim: rzeźby terenu, rodzaju gleb i sposobu użytkowania gruntów [Gotkiewicz i in. 1990; Lossow, Więcławski 1991; Kajak 2001; Sapek 2001]. Czynniki te wpływają zarówno na koncentrację w wodach, jak i na ładunek fosforu odprowadzany ze zlewni. Na obszarach rolniczych podstawowe znaczenie mają rodzaj i intensywność stosowanych zabiegów agrotechnicz-

nych, w tym przede wszystkim związanych z nawożeniem mineralnym i organicznym [Sapek 2001; Koc i in. 1999].

W ujęciu ilościowym, wobec niewielkiego poziomu koncentracji w środowisku, fosfor jest składnikiem decydującym o kierunku procesu eutrofizacji ekosystemów wodnych. Jest to pierwiastek, który z reguły stanowi czynnik limitujący produktywność ekosystemów wodnych [Kajak 2001; Wade i in. 2001]. Stężenie fosforu ogółem, które może powodować wzrost trofii wód zbiorników wodnych, szacowane jest na ok. 0,015 $mg \cdot dm^{-3}$ [Vollenweider 1976; Nurnberg 1996]. Według kryteriów prawnych, stosowanych do wyznaczania wód wrażliwych na zanieczyszczenia ze źródeł rolniczych [Rozporządzenie 2002], jako graniczne wartości procesu eutrofizacji przyjmuje się znacznie wyższy pułap: 0,1 $mg\ P \cdot dm^{-3}$ dla wód stojących w okresie wegetacyjnym i 0,25 $mg\ P \cdot dm^{-3}$ dla mniej podatnych na eutrofizację wód płynących. W porównaniu do wartości najczęściej notowanych w wodach gruntowych oraz zasilających zbiorniki wodne, tak niski limit stężenia może sugerować nieuchronność postępu procesu eutrofizacji wód.

Celem niniejszej pracy jest prześledzenie, na podstawie obecnego stanu wiedzy, uwarunkowań i nasilenia migracji fosforu ze zlewni do wód powierzchniowych. Praca stanowi także podsumowanie badań prowadzonych ostatnio w Katedrze Melioracji i Kształtowania Środowiska UWM w Olsztynie, dotyczących dróg przemieszczania oraz ilościowego ujęcia odpływu fosforu ze zlewni o różnym sposobie użytkowania terenu.

2. Mechanizmy przemieszczania się fosforu do wód

W porównaniu do większości makroskładników migrujących z wodami, uważanych za zanieczyszczenia wód, fosfor przemieszcza się w środowisku w stosunkowo niewielkich ilościach. Wynika to przede wszystkim z tego, że:

- związki chemiczne fosforu są trudno rozpuszczalne, związki o charakterze trwałym występują przy odczynie zarówno kwaśnym, jak i zasadowym;
- w wielu ekosystemach, zwłaszcza wodnych i mokradłowych, fosfor jest składnikiem deficytowym, podlegającym wzmożonej biosorpcji.

Fosfor występuje w glebach w różnej postaci i w bardzo zróżnicowanych ilościach. Fosfor w formie rozpuszczonej przyjmuje koncentracje rzędu 0,003÷8,0 $mg \cdot dm^{-3}$, przy czym optymalne dla roślin są stężenia rzędu 0,2÷0,3 $mg \cdot dm^{-3}$ [Daniel i in. 1998]. W roztworze glebowym gleb Polski stężenie fosforanów waha się w granicach 0,75÷14,6 $mg \cdot dm^{-3}$ i wartości takie ocenia się jako niskie [Łabętowicz, Rutkowska 2001]. Fosfor aktywny to druga z form fosforu występująca w glebie, która jest zaadsorbowana na cząsteczkach gleby, ale może przechodzić do roztworu glebowego, uzupełniając stan równowagi, a tym samym przekształcać się w formę dostępną dla roślin i podatną na wymywanie [Mulqueen i in. 2004]. Trzecią z glebowych form omawianego pierwiastka stanowi fosfor związany, występu-

jący w trudno rozpuszczalnych połączeniach mineralnych z żelazem, glinem, manganem i wapniem oraz z obecną w glebie substancją organiczną.

Większość opracowań dotyczących przemieszczania się fosforu wskazuje, że główny mechanizm eksportu tego pierwiastka do wód opiera się na uruchamianiu fosforu z gleb wraz ze spływem powierzchniowym w wyniku erozji. Wynika to z małego udziału fosforu występującego w glebach w formie rozpuszczonej, z przewagą form związanych z materią organiczną (do 70% ogólnej ilości fosforu) oraz mineralnych trudno rozpuszczalnych form w postaci sorbowanych na koloidach glebowych. Takie właściwości i udział poszczególnych form zapobiegają łatwemu wymywaniu fosforu przez wodę infiltrującą w głąb profilu glebowego.

Największa rozpuszczalność mineralnych form fosforu występuje przy odczynie zbliżonym do obojętnego. W miarę zwiększania się wartości pH od odczynu kwaśnego, dochodzi do wzrostu rozpuszczalności fosforanów glinu i żelaza, a w zakresie pH 6,0-7,0 także fosforanów wapnia, a tym samym zwiększa się koncentracja fosforanów w roztworze glebowym [Łabętowicz 1986; Holford 1989]. Powoduje to, że koncentracja, a tym samym potencjalny odpływ fosforu są największe w przypadku gleb mających z punktu widzenia rolniczego prawidłowy odczyn. Potencjalne zwiększenie koncentracji fosforanów w roztworze glebowym ma związek również z zawartością materii organicznej w glebie, która dzięki zdolności chelatowania jonów wapnia zwiększa możliwość uwalniania fosforanów.

Dodatkowy mechanizm uruchamiania fosforu jest związany z oddziaływaniem wody deszczowej spływającej po powierzchni gruntu, zostaje ona wzbogacona w fosfor nie tylko w drodze erozyjnego porywania cząsteczek gleby, ale także dzięki zjawisku przyspieszonej dyfuzji, powodującej przemieszczenie fosforu z wody glebowej (*porewater*) do spływającej po powierzchni [Ahuja, Lehman 1983]. Taka interakcja, wywołana mechanicznym oddziaływaniem kropel deszczu i przepływem wody po powierzchni, zachodzi jednak tylko w bardzo płytkiej (20÷50 mm) wierzchniej warstwie profilu glebowego [Sharpley, Smith 1989; Mulqueen i in. 2004].

Uruchamianie fosforu glebowego w wyniku opisanych mechanizmów ma związek z zasobnością gleb w ten składnik. Poziom wymywania (uruchamiania) fosforu jest zależny od zawartości fosforu w glebach. Wysoka zawartość w glebie potencjalnie stanowi zwiększone zagrożenie wymywania ponadprzeciętnych ładunków fosforu z użytków rolnych [Sapek 2001]. Na poziom form fosforu podlegających wymywaniu z roztworu glebowego wpływa ponadto wiele czynników, a w szczególności: odczyn gleby, wilgotność, temperatura (pora roku), aktywność mikrobiologiczna czy wreszcie rodzaj i poziom stosowanego nawożenia.

3. Koncentracje fosforu w wodach odpływających z obszarów rolniczych

Fosfor w wodach obszarów rolniczych występuje najczęściej w niewielkich koncentracjach w porównaniu do innych makroskładników. Stężenie tego składnika w wodach gruntowych lub odprowadzanych ze zlewni rolniczych nie przekracza 1 mg $P \cdot dm^{-3}$ [Kajak 2001]. Wody gruntowe pochodzące z piezometrów zlokalizowanych w północno-wschodniej Polsce (tab. 1) z reguły zawierały stężenia fosforu ogólnego w zakresie od 0,20 do 0,60 mg $P \cdot dm^{-3}$, w tym udział form mineralnych wynosił <50%. Większość wyników oscylowała w zakresie bliskim średniej, wynoszącej 0,36 mg $P \cdot dm^{-3}$. Na podstawie tych danych nie można stwierdzić wyraźnych różnic pomiędzy różnymi sposobami użytkowania terenu, co potwierdzają także inne prowadzone na ten temat badania [Igras 2001; Bartoszewicz 2005]. W skrajnych przypadkach wody gruntowe mogą zawierać znacznie większe stężenia omawianego pierwiastka (tab. 1). Wskazują na to badania prowadzone w zlewniach o silnej antropopresji [Czyżyk 1996; Igras 2001].

Wody gruntowe stanowią pierwsze ogniwo obiegu fosforu w zlewniach rolniczych. Wody te podlegają migracji w układzie zarówno pionowym, jak i poziomym, w rezultacie przemieszczając się do cieków i zbiorników wodnych, lub też stanowią źródło zasilania wód podziemnych głębszych poziomów. Podczas migracji w profilu glebowym w wodach tych rozpuszczeniu ulegają różne substancje, stąd często są to wody o bardzo wysokim stopniu zanieczyszczenia. Stanowią zatem potencjalne zagrożenie dla stanu jakościowego wód powierzchniowych, do których mogą trafiać za pośrednictwem dopływu podziemnego [Lossow, Więcławski 1991; Bartoszewicz 2001; Fic, Mioduszewski 2003]. Szczególnym zagrożeniem dla jakości wód gruntowych obszarów rolniczych są okresy pozostawania gleby bez okrywy roślinnej poza okresem wegetacyjnym lub po zbiorach, kiedy dochodzi do wzmożonego odpływu składników w głąb profilu glebowego [Józefczyk i in. 2001; Szymczyk 2004].

Według Cymesa i Szymczyka [2004] wody gruntowe w zlewni rolniczej o glebach ciężkich na Równinie Sępopolskiej charakteryzują się zbliżonymi koncentracjami fosforu na gruntach ornych i użytkach zielonych, uprawianych naprzemiennie kośnie i pastwiskowo. Stosunkowo niskie koncentracje fosforu w wodzie gruntowej gleb użytkowanych ornie autorzy przypisują dobremu wykorzystaniu tego składnika, a zwłaszcza formy fosforanowej, przez rozwijające się rośliny uprawne. Drenowanie gruntów, przy obu omawianych formach użytkowania, nie wpłynęło natomiast na poziom fosforu. Stwierdzono nieco wyższe stężenia fosforu ogółem na drenowanych użytkach zielonych (0,30 mg $P \cdot dm^{-3}$) w porównaniu z glebami wyłączonymi z użytkowania (0,24 mg $P \cdot dm^{-3}$). Forma fosforanowa występowała w podwyższonych ilościach w wodach gruntowych terenów zdrenowanych, zarówno na użytkach zielonych, jak i na gruntach ornych. Cytowani autorzy zwracają uwagę, że stężenie fosforu w wodach gruntowych jest zależne również od konfiguracji

terenu. Najwyższe koncentracje w tym układzie notowano w warunkach płytko zalegających wód gruntowych u podnóża stoku – 0,42 mg $P \cdot dm^{-3}$, przy 0,25 i 0,21 mg $P \cdot dm^{-3}$ odpowiednio na zboczu i wierzchowinie wzgórza. Badania Fiedlera i in. [2005] wskazują, że zależność ta może kształtować się inaczej – największe stężenia fosforanów notowane były w środkowych partiach zbocza. Zmienność stężeń fosforu ogółem w warunkach analizowanych przez Cymesa i Szymczyka [2004], mimo wyraźnych różnic wynikających ze sposobu użytkowania i konfiguracji terenu, była jednak znacznie mniejsza w porównaniu ze zróżnicowaniem mineralnych form azotu notowanych w tych samych warunkach.

Tabela 1. Stężenie fosforu ogółem (P_{og}) i fosforanów ($P\text{-}PO_4$) w wodach gruntowych (piezometry) różnych użytków [mg $P \cdot dm^{-3}$] według badań prowadzonych w Katedrze Melioracji i Kształtowania Środowiska UWM (wartości średnie roczne lub wieloletnie)

Użytkowanie terenu	Charakterystyka obiektu	Stężenie		Źródło
		P_{og}	$P\text{-}PO_4$	
Grunty orne	gleby zwięzłe, zdrenowane, średni poziom nawożenia	0,23	0,05	Cymes, Szymczyk 2004
	grunty orne o różnej charakterystyce	0,28	–	Koc i in. 2003
	gleba lekka	0,29	0,09	Szymczyk 2004
	gleba zwięzła	0,33	0,11	
	zlewnia o glebach średnio zwięzłych	0,36	0,12	Szyperek 2005
Użytki zielone	gleby zwięzłe – czarne ziemie i gleby brunatne, zdrenowane	0,28	0,08	Cymes, Szymczyk 2004
	łąka, gleba organiczna	0,33	0,15	Szymczyk 2004
	łąka, gleba lekka	0,37	0,12	
	użytek zielony w zagłębieniu terenowym, w sąsiedztwie oczka wodnego	0,43	0,18	Szyperek 2005
Zlewnie rolnicze	gleby w sąsiedztwie zagrody wiejskiej – 20 m od zabudowań – 60 m od zabudowań	 0,54 0,33	 0,26 0,13	Szymczyk 2004
	wody gruntowe dorzecza Narwi	5,60	3,98	Grabińska i in. 2004

Szyperek i Szymczyk [2005], badając zlewnie rolnicze użytkowane ornie, stwierdzili odwrotnie proporcjonalną zależność koncentracji związków fosforu w wodach drenarskich do ilości opadów w danym roku hydrologicznym. Potwierdza to tezę, że fosfor w okresach o intensywnej filtracji wody w glebie ulega procesowi rozcieńczenia. Najwyższe koncentracje fosforu notowano w sezonach suchych lub bardzo suchych, niezależnie od sposobu użytkowania terenu i rodzaju gleb w zlewni. W porach roku ubogich w opady notowano 2-krotnie wyższe koncentracje fosforu ogólnego, a w przypadku fosforanów były to wartości nawet 7-krotnie wyższe niż w sezonach wilgotnych.

Efekt rozcieńczania skutkujący zwiększeniem ilości fosforu w wodach o mniejszym wskaźniku odpływu jednostkowego wody uwidocznił się w zlewniach bada-

nych przez Koca i Szymczyka [2003]. Znacznie większe koncentracje były notowane w wodach odpływających systemami odwadniającymi składającymi się z drenów niż w wodach odprowadzanych rowami melioracyjnymi. Podobną zależność stwierdził Durkowski [1998]. Inne wyniki na ten temat podaje Igras [2005], według którego woda w rowach melioracyjnych zawierała czterokrotnie większe koncentracje niż notowane w wodach drenarskich. Ta odmienna zależność mogła być powodowana wzmożonym transportem fosforanów wraz z koloidami glebowymi, dostającymi się do rowów za pośrednictwem spływów powierzchniowych.

Tabela 2. Stężenie fosforu ogółem (P_{og}) i fosforanów ($P\text{-}PO_4$) [mg $P \cdot dm^{-3}$] w wodach odpływających różnych użytków (wartości średnie roczne lub z wielolecia)

Użytkowanie terenu	Charakterystyka obiektu	Stężenie		Źródło
		P_{og}	$P\text{-}PO_4$	
1	2	3	4	5
Grunty orne	odpływy drenarskie z gleb zwięzłych	0,16	0,06	Szymczyk, Cymes 2004
	zlewnia o glebach lekkich i średnich, odwadniana drenami	0,17	0,11	Koc, Solarski 2004
	zlewnia o glebach lekkich i średnich, odwadniana rowami	0,16	0,10	
	rowy – gleby ciężkie	0,18	0,11	Koc, Szymczyk 2003
	rowy – gleby średnie	0,20	0,12	
	rowy – gleby lekkie	0,20	0,14	
	dreny – gleby ciężkie	0,09	0,06	
	dreny – gleby średnie	0,24	0,15	
	dreny – gleby lekkie	0,20	0,12	
	pola uprawne – rowy	0,19	0,12	Koc, Szymczyk 2003
	pola uprawne – dreny	0,17	0,11	
	odpływy drenarskie, gleby średnie, średni poziom nawożenia	0,20	0,12	Szyperek, Szymczyk 2005
	odpływy drenarskie, gleby lekkie, przeciętny poziom nawożenia	0,20	0,11	
	ciek ze zlewni o glebach średnio zwięzłych	0,30	0,08	Koc, Sidoruk 2005
	zlewnia odwadniana rowami, gleby lekkie	1,36	0,76	Glińska-Lewczuk, Kobus 2004
Użytki zielone	odpływy drenarskie z gleb zwięzłych	0,27	0,09	Szymczyk, Cymes 2004

1	2	3	4	5
Lasy i mokradła	potok leśny, gleby lekkie	0,16	0,11	Koc i in. 2000
	strumienie w zlewni zalesionej, o glebach lekkich	0,13	0,09	
	zlewnie leśne w dorzeczu Narwi	0,17	–	Grabińska i in. 2005
	ciek odwadniający zlewnię leśną o glebach średnio zwięzłych	0,20	0,08	Koc, Sidoruk 2005
	cieki odpływające z borów sosnowych na glebach lekkich	0,33	0,06	
	ciek odwadniający tereny podmokłe i nieużytki	0,34	0,06	Koc, Sidoruk 2005
	potok odwadniający las na glebach lekkich	0,36	0,20	Glińska-Lewczuk, Koc 2003
Zlewnie mieszane	zlewnie rolnicze dorzecza Narwi	0,24	–	Grabińska i in. 2005
	zlewnie rolniczo-leśne	0,09	–	
	zlewnie leśno-rolnicze poniżej aglomeracji miejskiej	0,16	–	
	cieki odwadniające zlewnię rolniczą z rozproszoną zabudową	0,25	0,07	Koc, Sidoruk 2005
	zlewnie intensywnie użytkowane	2,06	–	Koc, Szymczyk 2003
	zlewnie średnio intensywnie użytkowane	0,27	–	

Wody przemieszczające się w zlewniach w układzie poziomym w postaci spływu powierzchniowego i podziemnego składają się na wielkość odpływu ze zlewni. Woda, a wraz z nią rozpuszczone zanieczyszczenia, jest odprowadzana ze zlewni elementarnych systemem cieków lub rowów i drenów w warunkach odpływów regulowanych. Koncentracja fosforu w wodach odpływających ze zlewni jest na tym etapie zależna od hydrologicznych uwarunkowań odpływu wody. Przyspieszony odpływ wody w systemach melioracyjnego odwodnienia gruntów powoduje często, że koncentracje fosforu są stosunkowo niskie, co jest wynikiem rozcieńczania przy zwiększonej ilości odpływu wody.

Odpływy charakteryzujące zlewnie zalesione, bez gwałtownych wezbrań wiosennych, zapobiegają erozyjnemu wynoszeniu z gleb składników mineralnych, w tym szczególnie fosforu [Glińska-Lewczuk, Koc 2003]. Z tego względu wiele badań wskazuje, że w ciekach odwadniających zlewnie leśne występują relatywnie małe koncentracje większości zanieczyszczeń, w tym fosforu (tab. 2).

Stężenie fosforu w wodach drenarskich odpływających z gleb zwięzłych, w okresie obejmującym różne lata pod względem przebiegu warunków meteorologicznych, wahało się od 0,14 do 0,29 mg $P \cdot dm^{-3}$, w tym formy mineralne wahały się w zakresie od 0,05 do 0,12 mg $P \cdot dm^{-3}$ [Szymczyk, Cymes 2004]. Wyraźnie większe wartości stwierdzono dla użytków zielonych (średnio 0,27 mg $P \cdot dm^{-3}$) w porównaniu z gruntami ornymi (0,16 mg $P \cdot dm^{-3}$). W znacznie mniejszym stopniu na-

tomiast różnice koncentracji fosforu ujawniły się w poszczególnych latach (zróżnicowanie na poziomie 16 i 35%, P_{og} oraz 20 i 70% $P\text{-}PO_4$ odpowiednio dla użytków zielonych i gruntów ornych). Mniejsze stężenia fosforu stwierdzono w roku bardzo wilgotnym, co mogło być rezultatem rozcieńczenia w warunkach zwiększonej infiltracji wód w profilu glebowym.

Obserwacje prowadzone w Wielkopolsce przez Falkowskiego i in. [1996] wykazały że na zmniejszenie koncentracji fosforu w ciekach przepływających przez zlewnie rolnicze ma wpływ obecność w zlewni terenów zajętych przez zbiorowiska łąkowe. W wodach rzeki Samicy koncentracja na odcinku zlewni łąkowej wynosiła w okresie letnim 0,139 mg $P \cdot dm^{-3}$ i jesienią 0,038 mg $P \cdot dm^{-3}$, natomiast fragment otoczony gruntami ornymi charakteryzował się wartościami 0,376 i 0,071 mg $P \cdot dm^{-3}$ w analogicznych okresach.

Według badań prowadzonych przez Koca i Solarskiego [2004] na Pojezierzu Olsztyńskim, wody odprowadzane drenami i rowami otwartymi zawierały podobne średnie koncentracje fosforu (dreny 0,17 mg $P \cdot dm^{-3}$, rowy 0,16 mg $P \cdot dm^{-3}$), w przeciwieństwie do mineralnych form azotu. W wodach drenarskich notowano bowiem 13-krotnie większe koncentracje azotanów niż w wodzie rowów, natomiast wody rowów cechowały się 2-krotnie większymi wartościami stężenia azotu amonowego.

W badaniach dotyczących dopływów powierzchniowych do jezior [Koc, Sidoruk 2005] największe stężenia fosforu stwierdzono w wodach odpływających ze zlewni o charakterze seminaturalnym, tj. ze zlewni bagiennych oraz leśnych (tab. 2). Zlewnie rolnicze charakteryzowały się jednak znacznie szybszym odpływem wody, co powodowało rozcieńczenie składników i w efekcie notowano mniejsze koncentracje fosforu w tych wodach. Badania te wskazują, że znajomość stężenia fosforu, bez określenia ładunku odpływającego z wodami, nie stanowi informacji o stopniu zagrożenia wód zanieczyszczeniami pochodzącymi ze zlewni.

Koncentracje fosforu w wodach odpływających ze zlewni w dużym stopniu zależą od poziomu nawożenia, stosowanego na użytkach rolnych. Przykład takiej zależności podają Falkowski i in. [1996] dla rzeki Struga w Wielkopolsce, która pod wpływem nawożenia pól w zlewni gnojowicą została wzbogacona z 0,070 mg $P \cdot dm^{-3}$ do 0,507 mg $P \cdot dm^{-3}$ poniżej terenów nawożonych (średnia z 2 lat obserwacji).

4. Ilość fosforu trafiającego do wód ze zlewni

Fosfor ze zlewni rolniczych odprowadzany jest w zróżnicowanych ilościach, uzależnionych od czynników, o których była mowa w części dotyczącej koncentracji fosforu w wodach. W odniesieniu do ilości fosforu odprowadzanego z wodami, znacznie większe znaczenie przypisuje się warunkom klimatycznym, a przede wszystkim ilości opadów i ich rozkładowi w ciągu roku.

Ilość fosforu odprowadzanego ze zlewni zależy od wielu czynników. Podstawowym rozpatrywanym kryterium jest z reguły sposób użytkowania terenu. Dla

różnych typów użytkowania zlewni przeciętne wartości podawane w literaturze zawierają się w szerokim zakresie wartości, można jednak zauważyć pewne prawidłowości odzwierciedlające się w postaci przeciętnych ładunków dla różnych typów użytków (tab. 3).

Ze zlewni uprawianych ornie odpływ fosforu kształtuje się przeciętnie na poziomie 0,60 $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$, ale maksymalnie może osiągać wartość nawet 5,0 $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$ [Koc i in. 1999; Kajak 2001]. Według Falkowskiego i in. [1996], w warunkach klimatu umiarkowanego, z wodą gruntową fosfor wymywany jest w ilości 0,01÷0,20 $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$ z trwałych łąk i lasów, natomiast dla gruntów ornych wartości te są średnio 5--krotnie wyższe.

Tabela 3. Stężenie fosforu ogółem (P_{og}) i fosforanowego ($P\text{-}PO_4$) w wodach odprowadzanych ze zlewni o różnym sposobie użytkowania [$kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$]

Użytkowanie terenu	Charakterystyka obiektu	Stężenie		Źródło
		P_{og}	$P\text{-}PO_4$	
1	2	3	4	5
Grunty orne	odpływy drenarskie, gleby średnio-zwięzłe, przeciętny poziom nawożenia	0,14	0,08	Szyperek, Szymczyk 2005
	odpływy drenarskie, gleby lekkie, przeciętny poziom nawożenia	0,08	0,06	
	zlewnia o glebach lekkich i średnich, odwadniana drenami	0,27	0,12	Koc, Solarski 2004
	zlewnia o glebach lekkich i średnich, odwadniana rowami	0,16	0,05	
	pola uprawne – rowy	0,16	0,06	Koc, Szymczyk 2003
	pola uprawne – dreny	0,30	0,17	
	rowy – gleby ciężkie	0,13	0,05	Koc, Szymczyk 2003
	rowy – gleby średnie	0,17	0,06	
	rowy – gleby lekkie	0,18	0,08	
	dreny – gleby ciężkie	0,16	0,08	
	dreny – gleby średnie	0,34	0,18	
	dreny – gleby lekkie	0,40	0,23	
	odpływy drenarskie z gleb zwięzłych	0,30	0,10	Szymczyk, Cymes 2004
	zlewnia odwadniana rowem, gleby lekkie	0,71	0,24	Glińska-Lewczuk, Kobus 2004
	ciek odpływający ze zlewni o glebach zwięzłych, z udziałem zabudowy	1,20	0,30	Koc, Sidoruk 2005
	ciek odpływający ze zlewni o glebach średnio zwięzłych	0,40	0,10	
Użytki zielone	odpływy drenarskie z gleb zwięzłych	0,40	0,20	Szymczyk, Cymes 2004

Tabela 3, cd.

1	2	3	4	5
Lasy i mokradła	potok leśny, gleby lekkie	0,16	0,11	Koc i in. 2000
	strumienie w zlewni zalesionej, o glebach lekkich	0,13	0,09	
	las mieszany na glebach lekkich	0,25	0,14	Szymczyk, Glińska-Lewczuk 2004
	ciek odwadniający zlewnię leśną o glebach średnio zwięzłych	0,20	0,10	Koc, Sidoruk 2005
	cieki odpływające z borów sosnowych na glebach lekkich	0,50	0,10	Koc, Sidoruk 2005
	zlewnie leśne dorzecza Narwi	0,66	0,30	Grabińska i in. 2004
	potok odwadniający las na glebach lekkich	0,49	0,27	Glińska-Lewczuk, Koc 2003
	ciek odwadniający tereny podmokłe i nieużytki	0,90	0,20	Koc, Sidoruk 2005
Zlewnie mieszane	obszary rolnicze – intensywne użytkowanie	1,06	0,40	Grabińska i in. 2004
	tereny rolniczo-leśne	0,50	0,33	
	tereny leśno-rolnicze	0,59	0,35	
	zlewnia leśno-rolnicza, z udziałem aglomeracji miejskiej	1,27	–	Grabińska i in. 2005
	zlewnie rolniczo-leśne z udziałem terenów bagiennych i jezior	0,13	–	
	zlewnia rolniczo-leśna, odwadniana rowem	0,97	0,62	Glińska-Lewczuk, Kobus 2004

Zależność między intensywnością rolniczego użytkowania a ładunkiem fosforu odprowadzanym z wodami drenarskimi stwierdzili Szyperek i Szymczyk [2005]. Z badanych przez nich obiektów odpływało w skali wielolecia ponad 2-krotnie więcej fosforu przy bardziej intensywnym użytkowaniu terenu. Tę samą zależność, chociaż z nieco mniejszą skalą dysproporcji, między poziomami denudacji chemicznej fosforu z gruntów intensywnie i średnio intensywnie użytkowanych, stwierdzili Koc i Szymczyk [2003]. Wyższe ładunki wraz ze wzrostem poziomu nawożenia notowano w odniesieniu zarówno do fosforu ogólnego, jak i do jego form mineralnych. Prawidłowość powyższa występowała także niezależnie od sposobu odprowadzania wód ze zlewni (dreny/rowy otwarte). Wyższy poziom denudacji chemicznej z gleb intensywnie użytkowanych odwadnianych drenami stwierdził także Koc [1998]. Intensyfikacja nawożenia powodowała 2-krotny wzrost ładunku fosforu odpływającego z gleb lekkich i 3-krotny w przypadku gleb ciężkich, przy czym z gleb ciężkich intensywnie użytkowanych odpływało mniej fosforu niż z gleb lekkich o przeciętnym poziomie nawożenia.

W warunkach Równiny Sępopolskiej, z gleb zwięzłych fosfor ogółem odpływał w różnych hydrologicznie latach w ilości 0,20÷0,60 kg · ha^{-1} · rok^{-1}, w tym w formie fosforanowej 0,10÷0,20 kg · ha^{-1} · rok^{-1} [Szymczyk, Cymes 2004]. Największe straty fosforu zanotowano w roku bardzo wilgotnym z użytków zielonych (0,60 kg · ha^{-1} · rok^{-1}), przy ilości 0,20 kg · ha^{-1} · rok^{-1} z gruntów ornych. Taka zależność, odmienna od powszechnego poglądu dotyczącego wpływu sposobu użytkowania terenu na odpływ składników ze zlewni, mogła być spowodowana zarówno słabszym wykorzystaniem fosforu przez roślinność trawiastą w warunkach nadmiernego uwilgotnienia, jak i łatwiejszym uruchamianiem fosforu w warunkach niedoboru tlenu w glebie. Stosunkowo niewielki odpływ z gleb zwięzłych użytkowanych jako grunty orne, może być także wynikiem dużej pojemności sorpcyjnej i pojemności wodnej takich gleb. W związku z tym notowane wartości denudacji chemicznej fosforu z takich gleb osiągają wartości zaledwie 0,10÷0,20 kg · ha^{-1} · rok^{-1}, podczas gdy dla gleb lekkich typowe są wartości odpływu na poziomie 0,40÷0,50 kg P · ha^{-1} · rok^{-1} [Koc 1998].

Na ilość fosforu odpływającego ze zlewni może mieć wpływ także sposób odprowadzania wód z systemów melioracyjnych. Odwadnianie użytków rolnych powoduje przyspieszony odpływ wody gruntowej poza zlewnię, a tym samym migrację rozpuszczonych składników. Zależność ta dotyczy zwłaszcza gleb lekkich, charakteryzujących się znaczną dynamiką migracji wody w układzie pionowym [Koc i in. 1999; Lipiński 2003; Koc, Szymczyk 2003]. Według Koca i Solarskiego [2004] stosowanie systemu drenów skutkowało odpływem ponad 2-krotnie wyższych ładunków fosforu (0,27 kg · ha^{-1} · rok^{-1}) w porównaniu z rowami otwartymi (0,12 kg · ha^{-1} · rok^{-1}). Również badania odpływów prowadzone przez Koca i Szymczyka [2003] potwierdzają tę zależność. Wody odprowadzane drenami były obciążone ładunkiem 0,303 kg · ha^{-1} · rok^{-1}, co stanowiło wartość o 37% wyższą niż notowana w przypadku rowów otwartych, przy czym stężenia wykazywały zależność odwrotną, tzn. wyższe wartości występowały w wodach rowów.

Według badań Szymczyka i Cymesa [2004] orne użytkowanie gleb zwięzłych zmeliorowanych w porównaniu z użytkami zielonymi o podobnym rodzaju gleb, powodowało zmniejszony odpływ fosforu (zarówno ogółem, jak i form mineralnych), podczas gdy łatwo rozpuszczalne formy biogenów ($N\text{-}NH_4$ i $N\text{-}NO_3$) wynoszone były w zwiększonych ilościach z gruntów ornych.

W zlewniach badanych przez Koca i Sidoruka [2005] największe ilości fosforu odprowadzane były z obszarów rolniczych z zabudową rozproszoną (1,20 kg · ha^{-1} · rok^{-1}). W tej zlewni zanotowano również największy ładunek mineralnych form fosforu (0,30 kg · ha^{-1} · rok^{-1}). Znaczny ładunek (0,90 kg · ha^{-1} · rok^{-1}), w którym prawie 80% stanowiły organiczne formy fosforu, odpływał z terenów podmokłych. Mniejsze było obciążenie wód pochodzących ze zlewni leśnych. Zanotowano tu znaczną rozbieżność – ze zlewni leśnej o glebach średnio zwięzłych odpływało 0,2 kg · ha^{-1} · rok^{-1}, a z boru sosnowego na glebach lekkich – 0,5 kg · ha^{-1} · rok^{-1} (tab. 3).

Obszary leśne są postrzegane jako charakteryzujące się najmniejszym stopniem zagrożenia wód pod kątem dopływu zanieczyszczeń ze zlewni. Prowadzone na ten temat badania tylko częściowo potwierdzają tę tezę. Ilość fosforu odprowadzanego ze zlewni leśnych kształtuje się bowiem na różnym poziomie, niekiedy przekraczającym wartości stwierdzane dla zlewni rolniczych (tab. 3). Według badań prowadzonych przez Szymczyka i Glińską-Lewczuk [2004] ze zlewni lasu mieszanego średnio odpływało 0,25 $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$, przy zróżnicowaniu od 0,15 do 0,35 $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$ w różnych hydrologicznie latach. Stosunkowo wysokie ładunki fosforu, odprowadzane ze zlewni leśnych, takie jak podawane przez Koca i Sidoruka [2005] oraz Glińską-Lewczuk i Koca [2003] wartości 0,50 $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$, dotyczą lasów iglastych na glebach lekkich, które oddziałują na spływające wody zakwaszająco.

Wpływ sposobu użytkowania terenu na ilość fosforu odpływającego ze zlewni uwidacznia się również w przypadku systemów hydrograficznych większych niż zlewnie cząstkowe. Badania prowadzone w zlewni Narwi [Grabińska i in. 2005] wykazały, że największy transport fosforu poza zlewnię występuje na obszarach obejmujących znaczny udział terenów rolniczych intensywnie zagospodarowanych lub duże skupiska ludności. Najmniejsze ładunki fosforu notowano natomiast w zlewniach z rozległymi powierzchniami trawiastymi, bagiennymi lub jeziorami (tab. 3).

Badania prowadzone w różnych zlewniach [Koc, Szymczyk 2003; Grabińska i in. 2005] wskazują, że odpływ fosforu z wodami wykazuje charakter sezonowy, skorelowany z objętością wody migrującej ze zlewni. Największy udział w rocznym odpływie zgodnie z tą zależnością wykazują okresy zimowy i wczesnowiosenny, związany z odpływem wód roztopowych. Badania Koca i in. [2003] dotyczące migracji substancji ze zlewni rolniczych wskazują, że odpływy w półroczu zimowym i letnim charakteryzowały się podobną koncentracją fosforu, natomiast 50-90% ładunku odprowadzanego ze zlewni w ciągu roku przypadało na półrocze zimowe. Tym samym potwierdza się teza, że z obszarów rolniczych fosfor w dużej części odpływa w związku z procesami erozyjnymi. Nie jest to jednak regułą, gdyż w zlewniach o małej denudacji (ograniczanej np. dzięki istnieniu trwałej roślinności) może przeważać migracja rozpuszczalnych frakcji fosforu z odpływem podziemnym [Heathwaite, Dils 2000].

Wielkość ładunków fosforu odprowadzanych ze zlewni różni się zatem dość znacznie w poszczególnych omawianych tutaj przypadkach. Na uwagę zasługuje jednak jeszcze jeden aspekt migracji fosforu w zlewniach, tj. jego dostawa z opadami atmosferycznymi. Drogą tą, będącą wynikiem biogeochemicznego obiegu fosforu, w warunkach północno-wschodniej Polski na każdy hektar dostaje się średnio 1,10 $kg \cdot rok^{-1}$, w tym 50% stanowią formy mineralne [Glińska-Lewczuk, Koc 2003; Szymczyk, Glińska-Lewczuk 2004]. W różnych hydrologicznie latach wartości te wahały się od 0,40 do 1,57 $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$. Podobne wartości ($P_{og}$ – 1,30 $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$ i 0,60 $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$ w formie $P\text{-}PO_4$) podają Szymczyk i Cymes [2004] dla warunków Równiny Sępopolskiej. Wielkość odpływu fosforu dla więk-

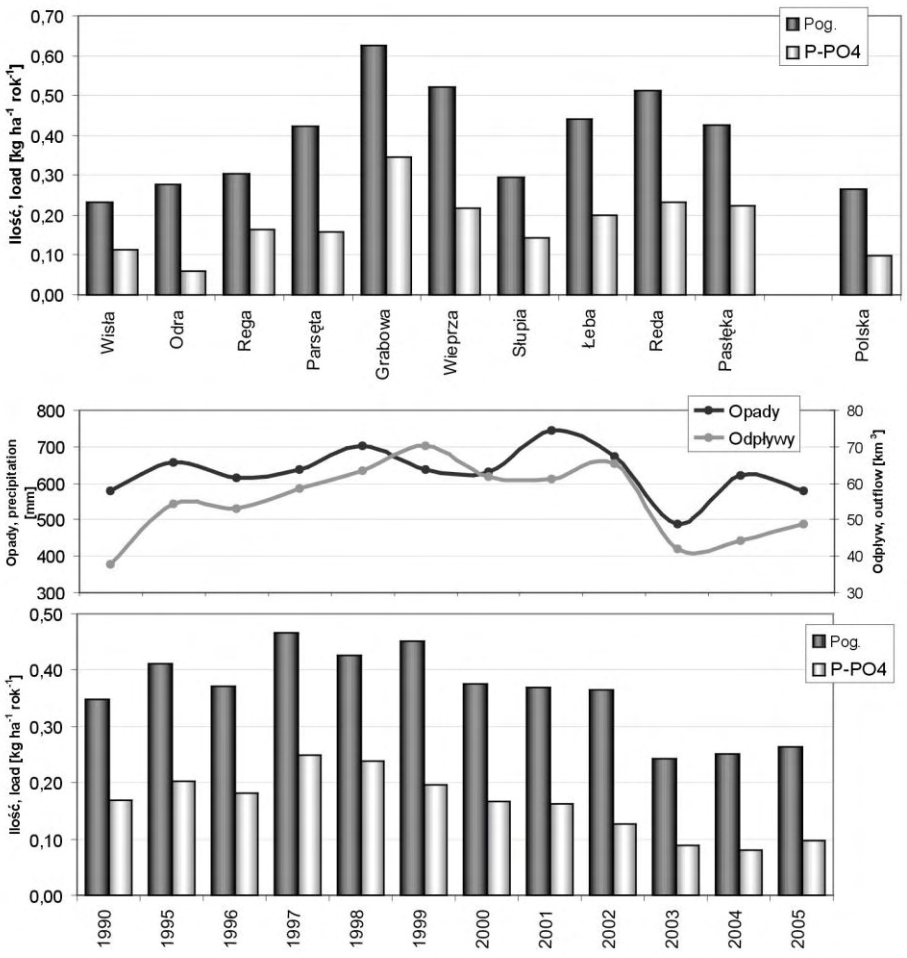
szości zlewni jest zatem znacznie mniejsza niż ilość dostarczana na obszar zlewni z opadami atmosferycznymi. Potwierdza to pogląd, że na terenach pozarolniczych (pozbawionych nawożenia) opady atmosferyczne obciążone zanieczyszczeniami z naturalnego i antropogenicznego obiegu pierwiastków, mogą stanowić podstawowe źródło biogenów [Sapek 1998; Szymczyk, Glińska-Lewczuk 2004]. Dostawa atmosferyczna (zwłaszcza tlenków siarki i azotu) jest przyczyną wzmożenia procesów ługowania gleb, przez co wpływa na ładunek substancji odpływających ze zlewni [Walna i in. 1998; Glińska-Lewczuk, Koc 2003]. W przypadku zlewni leśnej, seminaturalnej, stwierdzono natomiast, że wskaźnik odpływu fosforu kształtuje się na poziomie 0,96, co oznacza stan równowagi z dominacją procesów bioakumulacji tego pierwiastka [Koc i in. 2000].

5. Podsumowanie

Obieg fosforu nie kończy się na poziomie zlewni elementarnych, a właściwie dopiero tutaj zaczyna się migracja tego składnika w ujęciu globalnym. W dalszym swoim cyklu biogeochemicznym fosfor stanowi czynnik eutrofizacji zbiorników wodnych, do których trafia. W tym scenariuszu następuje trwała akumulacja materii, w tym fosforu w osadach dennych (przede wszystkim w postaci połączeń organicznych) [Holtan i in. 1988]. W systemach rzeczno-jeziornych fosfor może podlegać retencji w poszczególnych elementach systemu (akwenach jeziornych lub odcinkach rzek) lub podlegać retencji ujemnej, w warunkach, kiedy uprzednio zakumulowany fosfor zostaje uruchamiany [Bajkiewicz-Grabowska 2005].

Odprowadzony poza zlewnie fosfor może zatem ulegać akumulacji w ekosystemach wód śródlądowych lub z odpływem rzecznym dostawać się do mórz. Za pośrednictwem rzek, przepływających przez obszar Polski, do Morza Bałtyckiego trafiało w ostatnim dziesięcioleciu rocznie średnio 11,94 tys. ton fosforu [GUS 2006], przy czym w poszczególnych latach wielkość ta zmieniała się w zakresie 8,1÷15,5 tys. ton rocznie. Wielkość ta, w przeliczeniu na współczynnik odpływu, kształtowała się na poziomie 0,36 $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$ i była w dużym stopniu skorelowana z wielkością odpływów wód (rys. 1). Uwzględniając tę zmienność, można stwierdzić, że mimo znacznej poprawy jakości ścieków oczyszczonych odprowadzanych do rzek oraz stopniowej eliminacji źródeł rozproszonych (nieskanalizowanych osiedli wiejskich), obciążenie fosforem odpływów ze zlewni nie zmniejszyło się w znaczącym stopniu. Świadczy to o decydującym udziale w ładunku fosforu trudnych do eliminacji źródeł obszarowych.

Badania prowadzone w różnych zlewniach pozwalają na zaproponowanie uśrednionych wskaźników odpływu fosforu ze zlewni, szczególnie dla obszarów młodoglacjalnych, na których prowadzono badania omawiane w niniejszej pracy.



Rys. 1. Jednostkowe ilości fosforu [kg·ha^{-1}·rok^{-1}] odprowadzane do Morza Bałtyckiego z wodami wybranych rzek Polski w 2005 r. oraz wskaźniki odpływu z obszaru Polski w różnych latach na tle ilości opadów i wielkości odpływu wody (wartości obliczone na podstawie danych z opracowania *Ochrona środowiska*, GUS 2006)

Wartości odpływu fosforu uwzględniają intensywność użytkowania (tab. 4). Wyznaczenie takich wskaźników wydaje się jednak niezwykle trudnym zadaniem, gdyż, jak pokazują badania, nie istnieją jednoznaczne zależności pomiędzy sposobem użytkowania terenu, gospodarką wodną, czynnikami klimatycznymi a odpływem fosforu. Wskaźniki te, po uwzględnieniu ich orientacyjnego charakteru, mogą posłużyć do obliczeń szacunkowej ładunku fosforu dostającego się ze zlewni do zbiorników wodnych.

Tabela 4. Przeciętne wskaźniki ilościowe odpływu fosforu z wodami ze zlewni o różnym sposobie i intensywności użytkowania

Typ zlewni	Sposób użytkowania	Współczynnik odpływu fosforu [$kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$]	
		P_{og}	$P\text{-}PO_4$
Grunty orne	intensywny	1,00	0,30
	średnio intensywny	0,35	0,20
	ekstensywny	0,20	0,10
Użytki zielone	intensywny (pastwiska)	0,60	0,20
	ekstensywny	0,15	0,05
Lasy	gleby lekkie	0,40	0,20
	gleby średnie i ciężkie	0,15	0,10
Tereny zurbanizowane	–	1,20	0,60

Obliczenia tego rodzaju zostały zaproponowane przez Giercuszkiewicz-Bajtlik [1990], a uzyskane wartości porównywane są z dopuszczalnym i niebezpiecznym poziomem stężenia obliczanych na podstawie zależności proponowanych przez Vollenweidera [1968; 1976], wskazujących na możliwość postępu eutrofizacji zbiorników wodnych. Przedstawione w tab. 4 wskaźniki są nieco niższe od wartości przyjmowanych powszechnie do tego typu obliczeń [Giercuszkiewicz-Bajtlik 1990]. Szacując wartości dopływu fosforu ze zlewni przy użyciu tej metody, w wielu przypadkach uzyskuje się dla jezior północno-wschodniej Polski obciążenie znacznie przekraczające ładunki niebezpieczne, co często nie ma odzwierciedlenia w rzeczywistym stanie troficznym zbiornika wodnego, znacznie lepszym od spodziewanego [Hillbricht-Ilkowska 1993, Skwierawski, Cymes 2004]. Obliczenie na podstawie proponowanych wskaźników średniego współczynnika odpływu dla terenu Polski, z uwzględnieniem struktury użytkowania gruntów w naszym kraju, równoważy się z podawaną wartością 0,36 $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$. Wskazuje to, że proponowane wskaźniki można zastosować do szacowania wielkości odpływu w skali większych systemów hydrograficznych, w których równoważą się lokalne ekstrema wielkości jednostkowego odpływu fosforu.

Literatura

Ahuja L.R., Lehman O.R. 1983. *The extent and nature of rainfall-soil interaction in the release of soluble chemicals to runoff*. J. Environ. Qual. 12 (1): 34-40.

Bajkiewicz-Grabowska E. 2005. *Rola systemów rzeczno-jeziornych w funkcjonowaniu obszarów młodoglacjalnych*. Rocz. AR Pozn. 365, Melior. Inż. Środ. 26: 13-21.

Bartoszewicz A. 2001. *Zmiany zawartości rozpuszczalnych w wodzie form niektórych składników mineralnych w glebie płowej pod kilkuletnim zadrzewieniem śródpolnym*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 478: 405-411.

Bartoszewicz A. 2005. *Migracja fosforanów w glebach i wodach zlewni rolniczej na terenie Równiny Kościańskiej*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 505: 41-49.

Bartoszewicz A., Margowski Z. 1979. *Rola łąk śródpolnych w ograniczaniu negatywnych wpływów intensyfikacji nawożenia na czystość wód agroekosystemów*. Rocz. AR Pozn. 127: 19-32.

Cymes I., Szymczyk S. 2004. *Wpływ sposobu użytkowania terenu, melioracji i czynników naturalnych na stężenie związków azotu, fosforu i potasu w wodach gruntowych gleb zwięzłych.* Nawozy i Nawożenie 2 (19): 9-19.

Czyżyk F. 1996. *Zanieczyszczenia wód powierzchniowych i gruntowych we wsi nie skanalizowanej*. Przegl. Nauk. SGGW, Wydz. Melior. i Inż. Środ. 10: 125-131.

Daniel T.C., Sharpley A.N., Lemunyon J.L. 1998. *Agricultural phosphorus and eutrophication: a symposium overview*. J. Environ. Qual. 27: 251-257.

Durkowski T. 1998. *Chemizm wód drenarskich obiektów Pomorza Zachodniego*. Zesz. Prob. Post. Nauk Rol. 458: 349-357.

Falkowski M., Kukułka I., Kozłowski S. 1996. *Łąka jako bariera ekologiczna migracji składników mineralnych do wód*. Rocz. AR Pozn. 284: 97-103.

Fic M., Mioduszewski W. 2003. *Pionowa strefowość chemiczna wód podziemnych w rejonie Falent*. Woda Środ. Obsz. Wiej. 3, 6: 39-50.

Fiedler M., Szafrański Cz., Bykowski J. 2005. *Jakość wody gruntowej w mikrozlewni rolniczej na Pojezierzu Gnieźnieńskim*. Zesz. Prob. Post. Nauk Rol. 505: 123-128.

Giercuszkiewicz-Bajtlik M. 1990. *Prognozowanie zmian jakości wód stojących*. Wyd. IOŚ Warszawa, 130 s.

Glińska-Lewczuk K., Kobus S. 2004. *Znaczenie odpływów melioracyjnych w kształtowaniu chemizmu wód starorzeczy*. Część II. *Fosfor*. Nawozy i Nawożenie 2(19): 64-76.

Glińska-Lewczuk K., Koc J. 2003. *Przyrodnicze uwarunkowania odpływu substancji ze zlewni potoku leśnego (pojezierze Mazurskie)*. W: *Kształtowanie i ochrona środowiska leśnego*. Red. A.T. Miler. Wyd. AR w Poznaniu: 100-112.

Gotkiewicz J., Hutorowicz H., Lossow K., Mosiej J., Pawłat H., Szymczak T., Traczyk T. 1990. *Czynniki kształtujące obieg wody i biogenów w krajobrazie młodoglacjalnym*. W: *Obieg wody i bariery biogeochemiczne w krajobrazie młodoglacjalnym*. Wyd. UAM Pozn. 105-126.

Grabińska B., Koc J., Glińska-Lewczuk K. 2004. *Wpływ użytkowania zlewni Narwi na zagrożenie wód związkami fosforu*. Nawozy i Nawożenie 2 (19): 178-191.

Grabińska B., Koc J., Skwierawski A., Rafałowska M., Sobczyńska-Wójcik K. 2005. *Wpływ użytkowania zlewni na sezonowość odpływu fosforu do wód powierzchniowych*. J. Elementol. 10 (3), cz. 2: 693-699.

GUS 2006. *Ochrona środowiska 2006*. Wyd. GUS, Warszawa, 522 s.

Heathwaite A.L., Dils R.M. 2000. *Characterising phosphorus loss in surface and subsurface hydrological pathways*. Sci. Tot. Envir. 251/252: 523-538.

Hillbricht-Ilkowska A. 1993. *Phosphorus loading to lakes of Suwałki Landscape Park (north-eastern Poland) and its relation to lake trophy indices*. Ekol. Pol. 41(1-2): 221-235.

Holford I. 1989. *Phosphate behavior in soils*. Agricult. Sci. 2: 15-21.

Holtan H., Kamp-Nielsen A., Stuanes O. 1988. *Phosphorus in soil, water, and sediment: an overview*. Hydrobiologia 170: 19-34.

Igras J. 2001. *Fosfor w wodach gruntowych w Polsce*. Prace Nauk. AE Wrocł. 888: 86-90.

Igras J., 2005. *Przeciętne i przewidywane zakresy stężeń składników biogennych w płytkich wodach gruntowych w Polsce*. J. Elementol. 10 (3): 711-719.

Józefczyk D., Leśny J., Wanfelt W. 2001. *Zmienność czasowa i przestrzenna biogenów w wodzie gruntowej na terenie gospodarstwa Manieczki*. Rocz. AR Pozn., Melior. Inż. Środ. 21: 87-93.

Kajak Z. 1979. *Eutrofizacja jezior*. PWN, Warszawa.

Kajak Z. 2001. *Hydrobiologia – Limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.

Kiliński T. 1974. *Zasoby wód podziemnych oraz główne kierunki gospodarowania tymi zasobami*. Gosp. Wod. 7: 253-258.

Koc J. 1998. *Badania nad przemieszczaniem fosforu do wód w środowisku rolniczym*. Prace Nauk. AE Wrocł., Chemia 792: 84-91.

Koc J., Nowicki Z., Glińska K., Łachacz A. 2000. *Kształtowanie się jakości wód w warunkach małej antropopresji na przykładzie strugi Ardung (Pojezierze Olsztyńskie)*. Zesz. Nauk. Komitetu Człowiek i Środowisko 25: 155-166.

Koc J., Sidoruk M. 2005. *Wpływ użytkowania zlewni na ładunek fosforu dopływający do jezior z wodami powierzchniowymi*. Zesz. Probl. Post Nauk Roln. 505: 159-168.

Koc J., Skwierawski A. 2004. *Fosfor w wodach obszarów rolniczych*. Prace Nauk. AE Wrocł. 1017: 165-182.

Koc J., Solarski K. 2004. *Wpływ systemu melioracyjnego na odpływ składników nawozowych z gleb użytkowanych rolniczo*. Nawozy i Nawożenie 2 (19): 31-40.

Koc J., Szymczyk S. 2003. *Wpływ intensyfikacji rolnictwa na odpływ fosforu do wód powierzchniowych*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 494: 191-197.

Koc J., Szymczyk S., Cymes I. 2003. *Odpływ substancji z gleb*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 493: 395-400.

Koc J., Szymczyk S., Procyk Z. 1999. *Czynniki kształtujące wymywanie azotu, fosforu i potasu z gleb uprawnych*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 467: 119-125.

Łabętowicz J. 1986. *Dynamika stężenia fosforu w roztworze glebowym w warunkach zróżnicowanego nawożenia*. Prace Nauk. AE Wrocł. Chemia 338: 69-74.

Łabętowicz J., Rutkowska B. 2001. *Czynniki kształtujące stężenie fosforu w roztworze glebowym gleb rolniczych Polski*. Prace Nauk. AE Wrocł. Chemia 888: 151-159.

Lipiński J. 2003. *Drenowanie gleb mineralnych, a środowisko przyrodnicze*. Wiad. Mel. i Łąk. 2: 74-76.

Lossow K., Więcławski F. 1991. *Migracja podstawowych pierwiastków pożywkowych z gleb użytkowanych rolniczo do wód powierzchniowych*. Biul. Inf. ART. Olszt. 31: 123-133.

Margowski Z. 1979. *Przyrodnicze i agrotechniczne czynniki ograniczające eutrofizację wód krajobrazu rolniczego*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 228: 65-75.

Mulqueen J., Rodgers M., Scally P. 2004. *Phosphorus transfer from soil to surface waters*. Agricultural Water Management 68: 91-105.

Nurnberg, G.K. 1996. *Trophic state of clear and colored, soft- and hard-water lakes with special consideration of nutrients, anoxia, phytoplankton and fish*. Lakes and Reservoir Management 12: 432-447.

Rozporządzenie 2002. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie kryteriów wyznaczania wód wrażliwych na zanieczyszczenie związkami azotu ze źródeł rolniczych*. DzU 02.241.2093 z dnia 31 grudnia 2002 r.

Sapek A. 1998. *Udział azotu z opadu atmosferycznego w zanieczyszczeniu zasobów wody*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 458: 485-494.

Sapek A. 2001. *Rozpraszanie fosforu pochodzącego z rolnictwa i potencjalne zagrożenia dla środowiska*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 476: 269-280.

Schoumans O.F., Mol-Dijkstra J., Akkermans L.M.W., Roest C.W.J. 2002. *SIMPLE: Assessment of non-point phosphorus pollution from agricultural land to surface waters by means of a new methodology*. Wat. Sci. Tech. 45: 177-182.

Sharpley, A.N., Smith, S.J. 1989. *Prediction of soluble phosphorus transport in agricultural runoff*. J. Environ. Qual. 18: 313-316.

Skwierawski A., Cymes I. 2004. *Sezonowa zmienność stężeń fosforu I mineralnych form azotu w wodzie odtworzonego płytkiego jeziora w zlewni rolniczej*. Nawozy i Nawożenie 2 (19): 97-107.

Smith V.H., Tilman G.D., Nekola J.C. 1999. *Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems*. Environ. Poll. 100: 179-196.

Szymczyk S. 2004. *Wpływ użytkowania terenów rolniczych na jakość wód gruntowych*. Chem. Inż. Ekol. 11, S4: 399-406.

Szymczyk S., Cymes I. 2004. *Wpływ ilości opadów i sposobu użytkowania terenu na odpływ składników nawozowych siecią drenarską z gleb ciężkich*. Nawozy i Nawożenie, 2 (19): 20-30.

Szymczyk S., Glińska-Lewczuk K. 2004. *Znaczenie pokrywy glebowo-roślinnej w procesie absorpcji zanieczyszczeń atmosferycznych*. Nawozy i Nawożenie 2 (19): 41-49.

Szyperek U. 2005. *Jakość wód gruntowych i powierzchniowych w zlewni użytkowanej rolniczo*. Roczn. AR Pozn. 365, Melior. Inż. Środ. 26: 453-459.

Szyperek U., Szymczyk S. 2005. *Erozja chemiczna gleb obszarów pojeziernych*. Cz. 2. *Odpływ fosforu*. Acta Agrophysica 5 (1):185-192.

Thunney H., Foy R.H., Carton O.T. 1977. *Phosphorus inputs to water from diffuse agricultural sources*. W: *Phosphorus loss from soil to water*. CAB International, Wallingford: 177-203.

Vollenweider R. A. 1968. *Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication*. DAS/CSIO/68.27, OECD, Paris, s. 192.

Vollenweider R.A. 1976. *Advances in defining critical loading level for phosphorus lake eutrophication*. Mem. Ist. Ital. Idrobiol. Dott Marco Marchi, 31.

Wade A.J., Hornberger G.M., Whitehead P.G., Jarvie H.P., Flynn N. 2001. *On modelling the mechanisms that control in-stream phosphorus, macrophyte, and epiphyte dynamics: an assessment of a new model using general sensitivity analysis*. Water Resour. Res. 37 (11): 2777-2792.

Walna B., Drzymała S., Siepak J. 1998. *The impact of acid rain on calcium and magnesium status in typical soils of the Wielkopolski National Park*. Sci. Tot. Env. 220: 115-120.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Agnieszka Godlewska, Stanisław Kalembasa

Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej Akademii Podlaskiej w Siedlcach

WPŁYW OSADÓW ŚCIEKOWYCH, POPIOŁU WĘGLA KAMIENNEGO I WAPNOWANIA NA ZAWARTOŚĆ, POBRANIE I WSPÓŁCZYNNIK WYKORZYSTANIA FOSFORU PRZEZ ROŚLINY

Streszczenie

W pracy przedstawiono wpływ stosowania osadów ściekowych, popiołu węgla kamiennego i wapnowania na zawartość fosforu w roślinach testowych: kupkówce pospolitej i kukurydzy. Stwierdzono większą ilość tego pierwiastka w roślinach, zwiększone jego pobranie i większy współczynnik wykorzystania po zastosowaniu świeżych osadów ściekowych. Dodatek popiołu węgla kamiennego do osadów spowodował zmniejszenie pobrania i wykorzystania fosforu przez rośliny w porównaniu z roślinami z pozostałych obiektów.

THE INFLUENCE OF SEWAGE SLUDGE, ASH HARD COAL AND LIMING ON THE CONTENT, UPTAKE AND UTILIZATION COEFFICIENT OF PHOSPHORUS BY CROPS

Summary

The content of phosphorus in the biomass of cocksfoot and maize under the influence of fertilization by waste activated sludge, ash of hard coal and liming was determined. The higher content of phosphorus, increase in its uptake and the higher coefficient of phosphorus utilization were found in plants fertilized with fresh sewage sludge. The addition of ash of hard coal to the sludge decreased the uptake and utilization of phosphorus in comparison with the other objects.

1. Wstęp

Ostatnio obserwuje się silny rozwój w zakresie oczyszczania ścieków, zwłaszcza w małych i średnich ośrodkach, oraz zastępowanie indywidualnego ogrzewania mieszkań centralnym ogrzewaniem z elektrociepłowni. Prowadzi to do powstawania coraz większej ilości osadów ściekowych wymagających utylizacji, a także składowania popiołu węgla kamiennego, stanowiącego źródło zapylenia i zagrożenia dla środowiska naturalnego. Jednym ze sposobów wykorzystania obu produktów odpadowych może być ich mieszanie i zastosowanie do nawożenia roślin uprawnych.

Według Bernackiej [1998] i Sapków [1999] głównym kierunkiem zagospodarowania osadów ściekowych powinno być ich wykorzystanie do celów nawozowych, ze względu na dużą zawartość substancji organicznej oraz składników pokarmowych dla roślin [Czekała 1999; Czekała, Jakubas 2002]. Dominującym składnikiem nawozowym w osadach ściekowych jest fosfor, a jego ilość wynosi przeciętnie 3,01% s.m. [Maćkowiak 2000]. Taka duża ilość tego pierwiastka jest związana z wytrącaniem się fosforu z osadem w procesie technologii oczyszczania ścieków.

Celem badań było określenie wpływu nawożenia osadem ściekowym, popiołem węgla kamiennego i wapnowania na tle nawożenia mineralnego na zawartość i pobranie fosforu przez rośliny oraz określenie wartości współczynnika wykorzystania fosforu z osadów ściekowych.

2. Materiał i metodyka badań

W szklarni założono doświadczenie wazonowe w układzie całkowicie losowym w trzech powtórzeniach i uwzględniono czynniki:

I – nawożenie materiałem organicznym i mineralnym (osady ściekowe świeże i kompostowane przez 3 miesiące, pochodzące z oczyszczalni ścieków w Siedlcach – ścieki przemysłowe i komunalne; popiół węgla kamiennego z Zakładu Energetycznego w Siedlcach; węglan wapnia); osady ściekowe zastosowano jednorazowo w ilości 5% w stosunku do masy gleby; mieszaninę osadów ściekowych z popiołem węgla kamiennego sporządzono w stosunku 2:1 w przeliczeniu na suchą masę;

II – nawożenie mineralne (bez nawożenia – kontrola, i nawożenie NPK); nawożenie mineralne zastosowano przedsiewnie, stosując mocznik, superfosfat potrójny i siarczan potasu.

Utwór glebowy użyty w doświadczeniu to piasek gliniasty mocny pobrany z warstwy 0-20 cm gleby płowej. Przed założeniem doświadczenia oznaczono w nim pH_{KCl}, które wynosiło 4,29, oraz zawartość fosforu ogółem, która wynosiła 0,49 $g \cdot kg^{-1}$. Wazony wypełniono utworem glebowym o masie 10 kg i w sezonie wegetacyjnym utrzymywano wilgotność na poziomie 60% polowej pojemności wodnej.

Rośliną testową w pierwszym roku badań była kupkówka pospolita (*Dactylis glomerata*), której zebrano trzy pokosy, a w drugim roku kukurydza. Po zebraniu roślin oznaczono plon suchej masy, a następnie po zmieleniu roślin oznaczono fosfor ogólny metodą ICP-AES po mineralizacji „na sucho". Materiał roślinny zmineralizowano w piecu muflowym w temp. 450 ^{o}C, stopniowo podnosząc temperaturę, następnie zmineralizowane próbki zalano roztworem HCl (1:1 z wodą) i odparowano do sucha. Tak przygotowane próbki rozpuszczono i przeniesiono do kolb miarowych przez sączek twardy.

Uzyskane wyniki opracowano statystycznie metodą analizy wariancji (test F Fishera–Snedecora) według programu F.R. Anal var. 4.1, a wartość $NIR_{0,05}$ wyliczono według testu Tukeya.

3. Omówienie wyników i dyskusja

Zawartość fosforu w trawie w pierwszym roku badań (tab. 1) kształtowała się w granicach od 3,99 $g \cdot kg^{-1}$ w roślinach II pokosu z obiektu wapnowanego i nawożonego mieszaniną osadów świeżych z popiołem, bez NPK, do 8,29 $g \cdot kg^{-1}$ w trawie I pokosu z obiektu wapnowanego, nawożonego mieszaniną osadów świeżych z popiołem i NPK. Taka ilość fosforu w kupkówce pospolitej ze względu na potrzeby

Tabela 1. Zawartość fosforu (w $g \cdot kg^{-1}$) w kupkówce pospolitej w pierwszym roku badań

Kombinacje	Bez nawożenia mineralnego				Nawożenie NPK			
	pokosy				pokosy			
	I	II	III	średnie	I	II	III	średnie
1. Kontrola	7,06	6,08	5,88	6,34	5,05	4,85	4,58	4,83
2. Osad świeży	7,19	5,45	5,38	6,01	7,67	4,93	5,05	5,88
3. Osad kompostowany.	7,46	5,81	5,10	6,12	7,51	6,09	4,60	6,07
4. Popiół węgla kamiennego	5,99	5,19	4,70	5,29	6,44	5,76	4,53	5,58
5. Osad świeży + popiół	5,21	5,86	5,38	5,48	7,57	5,71	5,04	6,11
6. Osad kompostowany + popiół	6,69	5,62	5,78	6,03	6,25	5,54	5,54	5,78
7. Wapnowanie	7,12	5,62	4,88	5,87	7,40	4,29	4,52	5,40
8. Ca + osad świeży + popiół	6,43	3,99	4,30	4,91	8,29	4,87	4,59	5,92
9. Ca + osad kompostowany + popiół	4,90	4,72	4,40	4,67	8,13	4,57	5,42	6,04
Średnie	6,45	5,37	5,09	5,64	7,15	5,18	4,87	5,73

$NIR_{(o,o5)}$ dla:	pokosy I	II	III
materiałów organicznych i mineralnych –	1,020	0,394	0,735
nawożenia NPK –	0,288	0,111	0,208
materiałów organicznych i mineralnych z nawożeniem NPK –	1,443	0,558	1,040

żywieniowe zwierząt [Niczyporuk, Jankowska-Huflejt 2001] jest uważana za wystarczającą. Na podstawie uzyskanych wyników należy stwierdzić, że stosowanie osadów ściekowych istotnie zwiększyło zawartość fosforu w roślinach, co potwierdzają inne badania [Ciećko i in. 2006]. Ponadto zaobserwowano spadek zawartości tego pierwiastka w kolejnych pokosach, co można tłumaczyć stopniową minerali-

zacją związków fosforu zawartych w materiałach stosowanych do nawożenia roślin. Analiza statystyczna wykazała, że wszystkie badane czynniki i ich interakcje miały istotny wpływ na zawartość fosforu we wszystkich pokosach kupkówki pospolitej. Nawożenie mineralne w I pokosie trawy istotnie zwiększyło zawartość fosforu, natomiast w kolejnych pokosach obniżyło koncentrację tego pierwiastka w roślinach. Nawożenie materiałem organicznym i popiołem z węgla kamiennego niejednoznacznie różnicowało zawartość tego składnika pokarmowego w kupkówce pospolitej.

Tabela 2. Zawartość fosforu (w $g \cdot kg^{-1}$) w kukurydzy w drugim roku badań

Kombinacje	Bez nawożenia mineralnego	Nawożenie NPK
1. Kontrola	3,87	3,80
2. Osad świeży	4,69	8,41
3. Osad kompostowany	3,79	6,37
4. Popiół węgla kamiennego	3,73	6,92
5. Osad świeży + popiół	4,53	7,12
6. Osad kompostowany + popiół	4,24	6,11
7. Wapnowanie	4,01	3,97
8. Wapnowanie + osad świeży + popiół	6,04	5,68
9. Wapnowanie + osad kompostowany + popiół	6,08	5,46
Średnie	4,55	5,98

$NIR_{(o,o5)}$ dla:
materiałów organicznych i mineralnych – 1,287
nawożenia NPK – 0,364
materiałów organicznych i mineralnych z nawożeniem NPK – 1,819

Kukurydza uprawiana w drugim roku (tab. 2) zawierała od 3,73 $g \cdot kg^{-1}$ fosforu na obiekcie po zastosowaniu popiołu węgla kamiennego i bez NPK do 8,41 $g \cdot kg^{-1}$ z obiektu nawożonego osadem świeżym i NPK. Stosowane materiały organiczne i popiół znacznie różnicowały zawartość fosforu w roślinach. Nawożenie osadem świeżym i jego mieszaniną z popiołem węgla kamiennego znacznie zwiększyło ilość fosforu w kukurydzy w porównaniu z roślinami z pozostałych obiektów, zarówno bez nawożenia, jak i nawożonych NPK. Również nawożenie mineralne istotnie zwiększyło ilość fosforu w kukurydzy, co potwierdzają inne badania [Kuziemska, Kalembasa 2004]. Kukurydza nawożona popiołem węgla kamiennego, a także z obiektów wapnowanych zawierała najmniejszą ilość tego składnika pokarmowego. Pobranie fosforu w I roku badań przez kupkówkę pospolitą (tab. 3) malało w kolejnych pokosach, podobnie jak zawartość tego pierwiastka w roślinach. Na obiektach bez NPK najmniej fosforu pobrały rośliny uprawiane na popiele węgla kamiennego (wszystkie pokosy), a na obiekcie z NPK rośliny uprawiane na obiekcie kontrolnym (I i II pokos). Istotnie większą ilość fosforu w porównaniu z roślinami z pozostałych obiektów pobrała trawa z obiektów nawożonych osadami

Tabela 3. Ilość fosforu (w mg na wazon) pobranego przez kupkówkę pospolitą w pierwszym roku badań

Kombinacje	Bez nawożenia mineralnego				Nawożenie NPK			
	pokosy				pokosy			
	I	II	III	suma	I	II	III	suma
1. Kontrola	56	26	19	101	25	16	29	70
2. Osad świeży	122	93	61	276	70	81	34	185
3. Osad kompostowany.	108	99	43	250	55	99	51	205
4. Popiół węgla kamiennego	53	23	12	88	87	75	16	178
5. Osad świeży + popiół	65	96	59	220	91	95	43	229
6. Osad kompostowany + popiół	97	95	49	241	126	66	33	225
7. Wapnowanie	81	29	19	129	105	27	8	140
8. Ca + osad świeży + popiół	70	34	25	129	153	94	39	286
9. Ca + osad kompostowany + popiół	65	60	36	161	139	78	33	250
Średnie	80	62	36	178	94	70	32	196

$NIR_{(0,05)}$ dla: pokosy	I	II	III
materiałów organicznych i mineralnych –	16,375	12,796	8,464
nawożenia NPK –	4,627	3,616	2,392
materiałów organicznych i mineralnych z nawożeniem NPK –	23,157	18,097	11,970

ściekowymi, zarówno świeżymi, jak i kompostowanymi. Nawożenie popiołem węgla kamiennego, a także jego dodatek do osadów spowodowały znaczny spadek pobrania fosforu przez rośliny testowe. Podobnie wapnowanie obniżyło akumulację fosforu w roślinach, ale jedynie na obiektach bez nawożenia mineralnego. Nawożenie mineralne istotnie zwiększyło pobranie fosforu przez trawę I i II pokosu, natomiast obniżyło w roślinach pokosu III.

W drugim roku badań różnice w pobraniu fosforu przez rośliny testowe były nadal istotne, co potwierdza analiza statystyczna, zwłaszcza że kukurydza zaliczana jest do roślin, które odprowadzają z pola duże ilości fosforu. Najmniej fosforu (tab. 4) pobrały rośliny z obiektu kontrolnego bez NPK (93 mg na wazon), najwięcej – z obiektu nawożonego osadem kompostowanym i NPK (873 mg na wazon). Ponadto kukurydza uprawiana w drugim roku badań pozytywnie zareagowała na nawożenie NPK, istotnie zwiększając pobranie fosforu zarówno na obiekcie kontrolnym, jak i na obiekcie nawożonym materiałem organicznym i mineralnym.

Wartość współczynnika wykorzystania fosforu (tab. 5) była zależna zarówno od stosowanych materiałów organicznych oraz mineralnych, jak i od nawożenia mineralnego.

Wykorzystanie fosforu z osadów ściekowych w pierwszym roku badań wynosiło od 1,69 do 7,54% (średnio 4,73%) i jest to zgodne z badaniami innych autorów [Kalembasa, Wysokiński 2002], a w drugim roku od –1,91 do 23,19% (średnio 6,01%). Najniższą wartość współczynnik ten osiągnął po zastosowaniu mieszaniny osadów i popiołu węgla kamiennego, co może świadczyć o powstawaniu pod wpływem popiołu trudno rozpuszczalnych związków fosforu. Najwyższą wartość tego współczynnika uzyskano po zastosowaniu osadów świeżych, co potwierdzają badania Kalembasy i Kuziemskiej [1999] oraz Mazura [1996].

Tabela 4. Ilość fosforu (w mg na wazon) pobranego przez kukurydzę w drugim roku badań

Kombinacje	Bez nawożenia mineralnego	Nawożenie NPK
1. Kontrola	93	335
2. Osad świeży	122	563
3. Osad kompostowany	272	873
4. Popiół węgla kamiennego	177	513
5. Osad świeży + popiół	299	556
6. Osad kompostowany + popiół	185	510
7. Wapnowanie	103	441
8. Wapnowanie + osad świeży + popiół	225	493
9. Wapnowanie + osad kompostowany + popiół	208	568
Średnie	187,1	539,1

$NIR_{(o,o5)}$ dla:
materiałów organicznych i mineralnych – 52,162
nawożenia NPK – 14,741
materiałów organicznych i mineralnych z nawożeniem NPK – 73,769

Tabela 5. Wartość współczynnika wykorzystania fosforu (%) z osadów ściekowych na tle nawożenia mineralnego

Kombinacje	Bez nawożenia mineralnego			Nawożenie NPK		
	lata			lata		
	1	2	suma	1	2	suma
1. Kontrola	–	–	–	–	–	–
2. Osad świeży	7,54	7,72	15,26	4,96	23,19	28,15
3. Osad kompostowany	5,36	3,02	8,38	4,86	6,40	11,26
4. Popiół węgla kamiennego	–	–	–	–	–	–
5. Osad świeży + popiół	5,70	7,63	13,33	2,19	–0,30	1,89
6. Osad kompostowany + popiół	5,50	2,27	7,77	1,69	–1,91	–0,22
7. Wapnowanie	–	–	–	–	–	–
8. Ca + osad świeży + popiół	–	–	–	–	–	–
9. Ca + osad kompostowany + popiół	–	–	–	–	–	–
Średnie	6,03	5,16	11,19	3,43	6,85	10,27

4. Wnioski

1. Najwyższą średnią zawartość fosforu w kupkówce pospolitej i kukurydzy stwierdzono pod wpływem nawożenia świeżym osadem ściekowym.

2. Stwierdzono istotne zwiększenie pobrania fosforu przez rośliny pod wpływem stosowania osadów, a w drugim roku także nawożenia mineralnego.

3. Wartość współczynnika wykorzystania fosforu była zależna zarówno od stosowanych materiałów organicznych oraz mineralnych, jak i od nawożenia mineralnego.

Literatura

Bernacka J. 1998. *Przeróbka i zagospodarowanie osadów ściekowych*. Ekoprofit 10(25): 66-68.

Ciećko Z., Żołnowski A., Łopieński W. 2006. *Oddziaływanie surowych ścieków z zakładu przetwórstwa owoców i warzyw na plonowanie i skład chemiczny runi łąkowej*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 512: 71-77.

Czekała J. 1999. *Osady ściekowe źródłem materii organicznej i składników pokarmowych*. Zesz. Nauk. AR w Szczecinie 77: 34-37.

Czekała J., Jakubas M. 2002. *Wybrane właściwości fizyczne i chemiczne osadów ściekowych z oczyszczalni województwa wielkopolskiego*. Cz. I. *Materia organiczna, sucha masa i makroskładniki*. Materiały III Międzynarodowej Konferencji Naukowej nt. Odpady organiczne a ochrona i produktywność agrocenozy, Lublin.

Kalembasa S., Kuziemska B. 1999. *Wpływ dawki i terminu stosowania osadów na plon siana oraz wartość współczynnika wykorzystania azotu i fosforu z osadów*. Zesz. Nauk. AR w Szczecinie, 77: 121-124.

Kalembasa S., Wysokiński A. 2002. *Wpływ dodatku CaO lub popiołu z węgla brunatnego do osadów ściekowych na zawartość, pobranie i współczynnik wykorzystania fosforu przez rośliny*. Nawozy i Nawożenie 4 (13): 42-51.

Kuziemska B., Kalembasa S. 2004. *Wpływ pochodzenia i terminu stosowania osadów ściekowych na zawartość fosforu i jego wykorzystanie przez rośliny testowe*. Prace Naukowe AE we Wrocławiu nr 1017: 248-256.

Maćkowiak Cz. 2000. *Nawozowa użyteczność osadów ściekowych w świetle badań IUNG. Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych*. Materiały terenowej Konferencji Naukowo-Technicznej, Puławy – Lublin – Jeziórko.

Mazur T. 1996. *Rozważania o wartości nawozowej osadów ściekowych*. Zesz. Prob. Post. Nauk Rol. 437: 13-22.

Niczyporuk A., Jankowska-Huflejt H. 2001. *Zawartość fosforu w runi łąkowej w warunkach zróżnicowanego nawożenia*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 279: 217-221.

Sapek A., Sapek B. 1999. *Wykorzystanie fosforu z osadów ściekowych w rolnictwie*. Zesz. Nauk. AR w Szczecinie. 77: 331-335.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Edyta Krutysz-Hus[1], Katarzyna Pawęska[2], Kazimierz Chmura[1], Krzysztof Kuczewski[2]

[1]Katedra Rolniczych Podstaw Kształtowania Środowiska Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu,
[2]Katedra Budownictwa i Infrastruktury Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu

STOPIEŃ USUWANIA ZWIĄZKÓW FOSFORU W ROŚLINNO-GLEBOWYCH OCZYSZCZALNIACH ŚCIEKÓW I Z GRUNTÓW ROLNICZEGO WYKORZYSTANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Streszczenie

Nadmierna zawartość składników biogennych w ściekach oczyszczonych odprowadzanych do odbiornika może powodować intensyfikację procesów eutrofizacji i niszczenie biocenozy wodnej, a także negatywnie oddziaływać na zdrowie człowieka. Ważne jest więc prawidłowe i efektywne oczyszczanie ścieków z usuwaniem związków biogennych, a w szczególności związków fosforu, tak by odprowadzane oczyszczone ścieki, a dodatkowo rolniczo wykorzystywane osady ściekowe nie wpływały negatywnie na środowisko przyrodnicze. W artykule porównano skład chemiczny ścieków oczyszczonych z roślinno-glebowej oczyszczalni ścieków w Brzeźnie z odciekami z cylindrów wypełnionych glebą z nasadzeniem wierzby krzewiastej (*Salix viminalis*) nawożonej osadami ściekowymi. Ścieki pobrano w przypadku oczyszczalni roślinno-glebowej z odpływu z oczyszczalni (ścieki oczyszczone po osadniku i złożu roślinno-glebowym), natomiast w doświadczeniu wazonowym pobrano przesącz przez warstwę materiału glebowego zmieszanego z osadem ściekowym. W próbkach ścieków i odcieków oznaczono stężenie fosforu ogólnego oraz fosforanów. Porównanie zawartości związków biogennych w analizowanych próbkach ma na celu ocenę sprawności pobierania tych składników na złożach roślinno-glebowych oraz wstępną ocenę wpływu nawożenia osadami ściekowymi terenów rolniczych na jakość wód odbiornika. Oczyszczalnia roślinno-glebowa w Brzeźnie pracuje nieprzerwanie od 1996 r., osiągając bardzo wysokie skuteczności oczyszczania. Na etapie właściwej eksploatacji obiekt pracował ze średnią efektywnością równą 98,2% dla fosforu ogólnego i 87,5% dla azotu ogólnego [Pawęska, Kuczewski 2007].

EXTENT OF REDUCTION OF PHOSPHOR COMPOUNDS IN PLANT-SOIL TREATMENT PLANTS AND AREAS WITH AGRICULTURAL UTILIZATION OF SEWAGE SLUDGE

Summary

Excessive content of biogenic components in treated sewage piped away to reservoir can have an influence on the growth of pollution concentrations, and therefore cause intensification of eutrofization processes, destruction of water biocenosis, and also can affect human health. Important is proper and highly effective sewage treating with biogenic compounds reduction, especially phosphor compounds, so outflowed treated sewage and additionally agriculturally utilized sewage sludge do not negatively influence the environment. This article compares chemical composition of treated sewage from plant-soil treatment plant in Brzeźno with drains from cylinders full of soil with willow (*Salix viminalis*) fertilized with sewage sludge. The sewage samples in case of plant-soil treatment plant were taken from sewage treatment plant outlet (treated sewage after sediment tank and plant-soil bed). During the potted experiment drain samples were taken after leaking through layer of soil material mixed with sewage sludge. The sewage and drains sample were analyzed for concentration of total phosphorus and phosphates concentration. Comparison of the content of biogenic compounds in analyzed samples aims to make assessment of efficiency of absorption of these compounds on plant-soil treatment plant and preliminary assessment of influence of sewage fertilization of agricultural area on reservoir water quality.

1. Wstęp

Z badań statystycznych z sezonu wegetacyjnego 2005/2006 wynika, że w Polsce zastosowano 1966,1 tys. ton czystego składnika nawozów mineralnych (NPK). Jest to zdecydowany wzrost w stosunku do lat poprzednich. W latach 1995-2005 zużycie tych nawozów nie przekroczyło 1628,4 tys. ton, a średnia z tego okresu wyniosła 1569,2 tys. ton rocznie. Część tych składników może być wymywana z gleby i trafiać poprzez spływ powierzchniowy i wody gruntowe do rzek i jezior. Innym źródłem związków biogennych w wodach powierzchniowych i podziemnych jest odprowadzanie do wód lub do ziemi ścieków wymagających oczyszczania. W 2006 r. odprowadzono w ten sposób 1960,4 hm^3 ścieków oczyszczonych i 167,4 hm^3 nieoczyszczonych. Dane te nie obejmują ilości ścieków pochodzących z nieszczelnych zbiorników bezodpływowych i nielegalnych zrzutów ścieków, które nadal są liczne w naszym kraju. Warto tu również wspomnieć o rolniczym wykorzystaniu osadów ściekowych. Jest to stosunkowo mało jeszcze popularny sposób zagospodarowania tego typu odpadów. Dotychczas praktykowano wywożenie osadów na składowiska lub pozostawianie ich na terenie oczyszczalni ścieków. Obecnie w rolnictwie do rekultywacji i produkcji kompostów wykorzystuje się ok. 425 tys. ton suchej masy osadu [www.stat.gov.pl]. Mimo że taki sposób zagospodarowywania osadów regulowany jest Rozporządzeniem Ministra Środowiska z

1.08.2002 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, to trudno jest uniknąć odpływu nadmiaru biogenów z tak użytkowanych terenów.

Jak duże szkody mogą powodować związki biogenne w wodach powierzchniowych świadczy to, że z 1 kg fosforu dopływającego do odbiornika i pobranego przez komórki roślinne może powstać ponad 100 kg biomasy, natomiast z tej samej ilości doprowadzonego azotu powstaje jej 16 kg. Taki przyrost biomasy daje łącznie wzrost ładunku ChZT o ok. 160 kg O_2 [Bartoszewski i in. 1997]. Odpływ z pól i osiedli zawierający znaczną zawartość biogenów może zatem wpłynąć na wtórne zanieczyszczenie odbiornika, intensyfikację procesów eutrofizacji, niszczenie biocenozy glebowej i wodnej, a także oddziaływać negatywnie na zdrowie człowieka. Ważne zatem jest odpowiednie zbilansowanie dawek nawozowych i skuteczne usuwanie biogenów ze ścieków, tak by odprowadzane oczyszczone ścieki i rolniczo wykorzystywane osady ściekowe nie wpływały negatywnie na środowisko przyrodnicze.

2. Cel badań

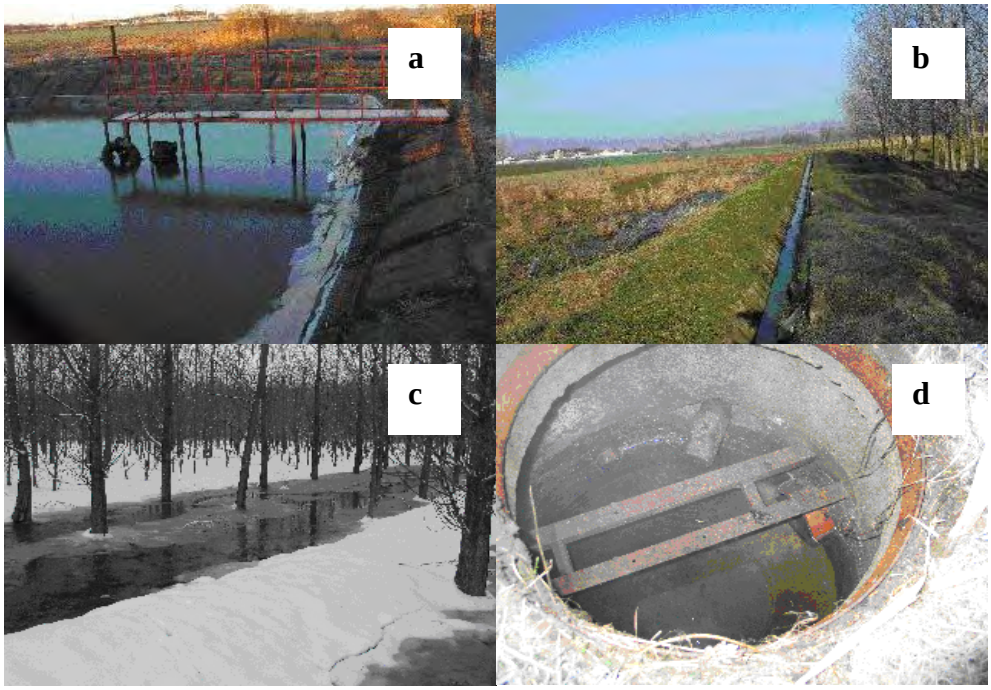
Celem pracy było określenie, w jaki sposób kształtują się stężenia fosforu ogólnego i fosforanów w ściekach oczyszczonych na obiektach oczyszczających je w środowisku naturalnym oraz obiektach rolniczo wykorzystujących osady ściekowe. Porównanie zawartości związków fosforu w analizowanych próbkach ma na celu ocenę sprawności pobierania tych składników na złożach roślinno-glebowych, a także wstępną ocenę wpływu nawożenia osadami ściekowymi upraw rolniczych na jakość wód odbiornika.

3. Metodyka badań

Badania dotyczące dynamiki odpływu ścieków oczyszczonych w zakresie stężeń fosforu ogólnego i fosforanów przeprowadzono na wybranej kwaterze roślinno-glebowej oczyszczalni ścieków w Brzeźnie (woj. dolnośląskie). Obiekt ten jest eksploatowany od 1996 r. Składa się on ze zbiornika dozująco-akumulacyjnego oraz złoża roślinno-glebowego podzielonego na 21 kwater. Powierzchnia pojedynczej kwatery wynosi 0,11 ha. Kwatery te są przystosowane do całorocznego odbioru ścieków bytowych po wcześniejszym mechanicznym oczyszczeniu w trzykomorowym osadniku przepływowym. Ścieki surowe doprowadzane na obiekt pochodzą z przyległej wsi zamieszkałej przez ok. 350 mieszkańców; są też dowożone taborem asenizacyjnym z części wsi niepodłączonej do kanalizacji. Ścieki bytowe, które mają być oczyszczane w roślinno-glebowej oczyszczalni, doprowadzane są do zbiornika dozująco-akumulacyjnego (rys.1a) o pojemności 110 m^3, co daje jednorazową dzienną dawkę nawodnieniową 97 mm.

Po napełnieniu zbiornika (rys. 1a), dzięki urządzeniu lewarowemu ścieki kierowane są rowem doprowadzającym i zastawką kierującą na wybraną kwaterę

(rys. 1b). Nawadnianie każdej kwatery odbywa się raz w miesiącu. Ścieki wprowadzone na kwaterę płyną po jej powierzchni i jednocześnie wsiąkają w nią (rys. 1c). Po przejściu przez profil glebowy, na głębokości ok. 1 m ujmowane są systemem drenarskim i odprowadzane jako oczyszczone do odbiornika.



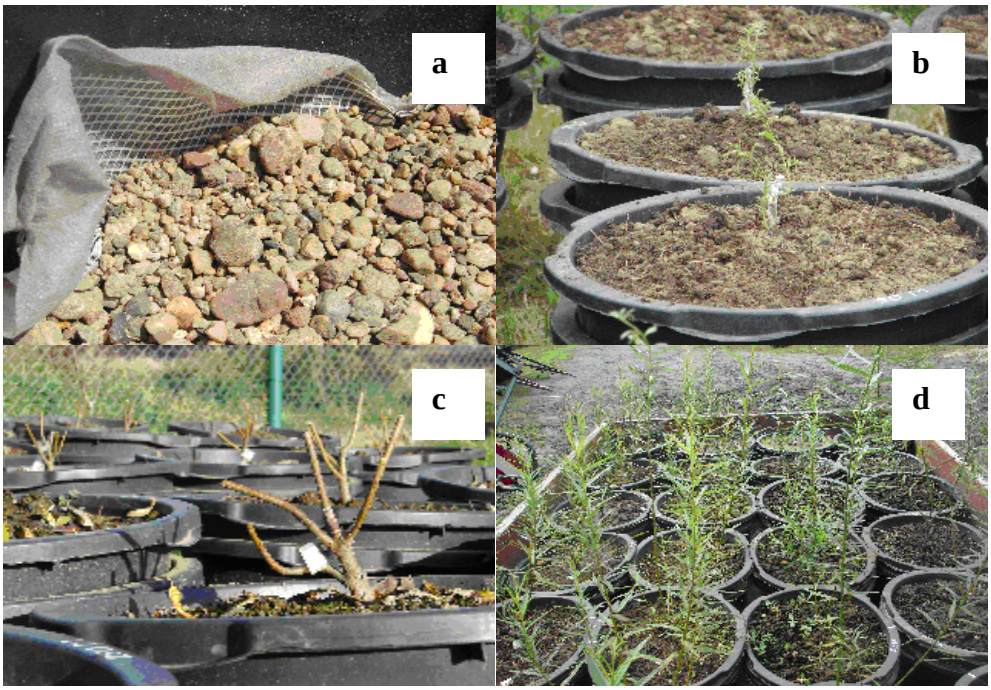
Rys. 1. Oczyszczalnia roślinno-glebowa w Brzeźnie, a – zbiornik dozująco-akumulacyjny, b – rów doprowadzający i zastawki kierujące, c – nawadniana kwatera (sezon zimowy), d – studzienka kontrolna

Kwatery, na które wprowadzane są ścieki surowe (mechanicznie oczyszczone), pokryte są mieszanką traw i dodatkowo sadzonkami topoli niekłańskiej.

Doświadczenie przeprowadzono w trakcie wieloletniej eksploatacji obiektu, w czerwcu 2004 r. oraz styczniu, lutym i kwietniu 2005 r. Polegało ono na nawodnieniu wybranej kwatery (kwatera nr 6, segment I) jednorazową dawką ścieków oraz obserwacji odpływu z uwzględnieniem jego natężenia oraz stężeń wybranych wskaźników zanieczyszczeń. Natężenie odpływu mierzono w studzience kontrolnej (rys. 1d) z użyciem wyskalowanego podstawionego naczynia, a badania uznawano za zakończone przy niemierzalnym natężeniu odpływu („przepływ kroplowy”).

Z kolei próbki odcieków pobrano na drugim obiekcie badawczym zlokalizowanym na terenie Stacji Badawczo-Dydaktycznej Nawadniania Roślin w Samotworze, należącej do Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. W doświadczeniu wazonowym zastosowano ustabilizowane osady ściekowe w dawkach 250, 150 i 50 ton s.m. osadu na hektar, pobrane z oczyszczalni ścieków komunalnych w Kątach

Wrocławskich. Wymienione dawki wymieszano z glebą (piasek gliniasty lekki) pobraną z użytku zielonego. Następnie umieszczono w wazonach (kastach budowlanych) o średnicy 46 cm i głębokości 45 cm, specjalnie przygotowanych do celów doświadczenia. Na dnie kasty ułożono agrowłókninę i warstwę żwiru w celu ułatwienia odprowadzania odcieku (rys. 2a). W tak przygotowane podłoże wysadzono ukorzenione zrzezy wierzby krzewiastej (*Salix viminalis* L.) klon 082 (rys. 2b). W trakcie trwania badań, ze względu na stosunkowo obfite opady atmosferyczne oraz warunki wodne panujące w cylindrach glebowych, nie było konieczne dodatkowe nawadnianie roślin.



Rys. 2. Doświadczenie wazonowe w Samotworze, a – przygotowanie doświadczenia, dno kasty wyłożone agrowłókniną i żwirem, b – cylindry z nasadzonymi roślinami, c – zbiór materiału roślinnego, d – doświadczenie w połowie drugiego sezonu wegetacyjnego

Przy założeniu doświadczenia i doborze wielkości dawek osadu kierowano się obowiązującym Rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych [Rozporządzenie... z 1.08.2002].

Od momentu założenia doświadczenia (wiosna 2006) prowadzono systematyczny pobór odcieków, w których oznaczano m.in. zawartość związków biogennych (trzykrotnie w trakcie sezonu wegetacyjnego). Pod koniec pierwszego roku badań, na początku listopada zebrano materiał roślinny w celu stymulacji wzrostu i rozkrzewienia się roślin w dalszych latach uprawy (rys. 2c, d).

W próbkach ścieków oczyszczonych i odcieków pobranych z obu obiektów badawczych oznaczono następujące wskaźniki zanieczyszczeń:

- fosfor ogólny (spektrofotometrycznie z użyciem fotometru Photolab Spectral firmy WTW, przed oznaczeniem próbki mineralizowane w termoreaktorze T-20 ECO);
- fosforany (metodą kolorymetryczną z chlorkiem cynowym).

4. Wyniki badań i dyskusja

Oczyszczalnia roślinno-glebowa w Brzeźnie została zaprojektowana do oczyszczania ścieków bytowych wytwarzanych przez mieszkańców przyległej wsi. W trakcie trwania badań wykonano analizy składu fizykochemicznego ścieków surowych (mechanicznie oczyszczonych) wprowadzanych na nawadnianą kwaterę. Ich skład przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1. Skład ścieków surowych (mechanicznie oczyszczonych) wprowadzonych na nawadnianą kwaterę oczyszczalni roślinno-glebowej w Brzeźnie

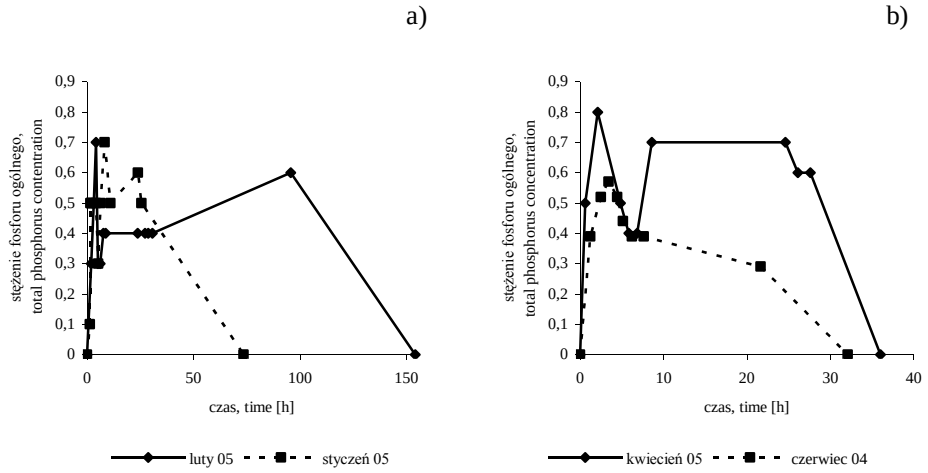
Okres badań / Indeks	Jednostka	Czerwiec 2004	Styczeń 2005	Luty 2005	Kwiecień 2005
BZT_5, BOD_5	mg $O_2 \cdot dm^{-3}$	520	160	135	280
CZT_{Cr}, COD_{Cr}	mg $O_2 \cdot dm^{-3}$	626	462	392	408
Sucha pozostałość	$mg \cdot dm^{-3}$	1120	–	880	960
Azot ogólny	mg $N \cdot dm^{-3}$	96	152	187	105
Fosfor ogólny	mg $P \cdot dm^{-3}$	18,0	14,7	8,2	9,8
Fosforany	mg $PO^{3-}_4 \cdot dm^{-3}$	34,5	15,0	14,0	10,0

Skład ścieków surowych wprowadzanych na kwaterę w różnych okresach badań był różny. Największą wartość tlenowych wskaźników zanieczyszczeń zaobserwowano w czerwcu 2004 r., natomiast maksymalne stężenie azotu ogólnego w ściekach surowych notowano w lutym 2005 r. (tab. 1). W czerwcu 2004 r. zaobserwowano najwyższe stężenie fosforu ogólnego 18,0 mg $P \cdot dm^{-3}$. Wielkość wskaźników zanieczyszczeń w ściekach surowych wprowadzanych na powierzchnie kwater roślinno-glebowego złoża w Brzeźnie ma wpływ na efekt usuwania tych wskaźników ze ścieków oraz wpływa na stężenia zanieczyszczeń obserwowanych na odpływie.

Wybraną kwaterę segmentu I oczyszczalni nawadniano jednorazową dawką ścieków po mechanicznym oczyszczeniu równą 97 mm (co odpowiada 110 m^3 pojemności zbiornika). Odpływ ścieków oczyszczonych z powierzchni nawadnianej kwatery charakteryzował się gwałtownym wzrostem natężenia w początkowych godzinach trwania obserwacji oraz krótkim okresem występowania maksymalnych natężeń. Najdłużej trwał odpływ w lutym 2005 r. (155 godzin). Było to związane z warunkami atmosferycznymi panującymi podczas wykonywania doświadczenia

(zamarznięta powierzchnia kwatery). Jego maksymalne natężenie wystąpiło w 7 godzinie i wyniosło 0,16 $dm^3 \cdot s^{-1}$. W styczniu 2005 r. maksymalne zaobserwowane natężenie odpływu 0,15 $dm^3 \cdot s^{-1}$ wystąpiło po 4 godzinie, a zakończyło się po 73 godzinach.

Krótszy czas trwania odpływu zaobserwowano w czerwcu 2004 r. (32 godziny), a zanotowane wówczas natężenie 0,02 $dm^3 \cdot s^{-1}$ było najniższe z maksymalnych zaobserwowanych. Natomiast w kwietniu 2005 r. odpływ trwał 36 godzin i zanotowano jego najwyższe natężenie 0,18 $dm^3 \cdot s^{-1}$.

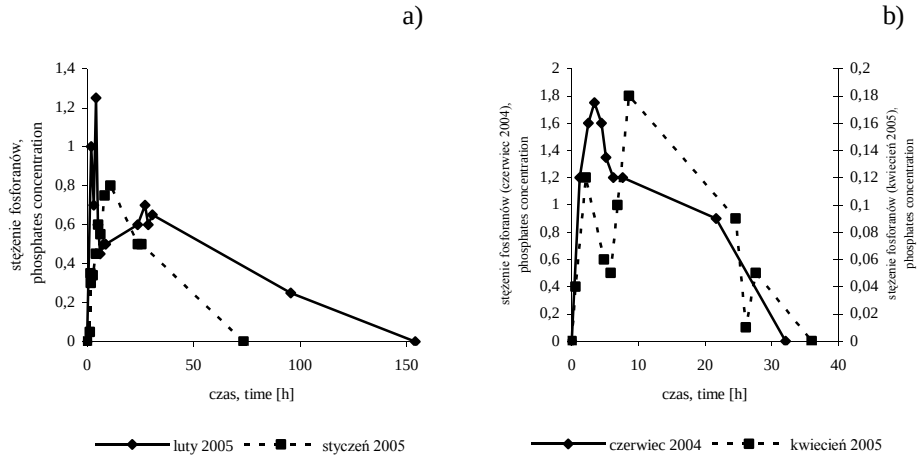


Rys. 3. Zmiany stężenia fosforu ogólnego (mg $P \cdot dm^{-3}$) a – styczeń i luty 2005, b – czerwiec 2004, kwiecień 2005 w próbkach odpływu ścieków oczyszczonych z roślinno-glebowej oczyszczalni ścieków w Brzeźnie

Wraz z obserwacją zmian natężenia odpływu analizowano również zmiany stężeń fosforu ogólnego i fosforanów (rys. 3, 4). Fosfor ogólny w miesiącach zimowych 2005 r. kształtował się na poziomie nie wyższym niż 0,7 mg $P \cdot dm^{-3}$. Zmiany tego wskaźnika zaobserwowane w kwietniu 2005 r. oraz czerwcu 2004 r. miały podobny charakter. Nieco wyższe stężenia wystąpiły w kwietniu 2005 r. z wartością maksymalną 0,8 mg $P \cdot dm^{-3}$ zanotowaną w 2 godzinie trwania odcieku. W czerwcu 2004 r. zanotowano najniższe jego stężenie. Obserwowana wartość maksymalna 0,57 mg $P \cdot dm^{-3}$ wystąpiła w pierwszej dobie trwania badania.

Najwyższe stężenie fosforanów zaobserwowano podczas doświadczenia przeprowadzonego w czerwcu 2004 r. (rys. 4b). Maksymalna wartość 1,75 mg $PO^{3-}_4 \cdot dm^{-3}$ wystąpiła po 3 godzinie trwania odpływu. Podwyższone stężenia utrzymały się do 22 godziny trwania obserwacji. W doświadczeniu przeprowadzonym w styczniu 2005 r. (rys. 4a) najwyższe zaobserwowane stężenie fosforanów 0,8 mg $PO^{3-}_4 \cdot dm^{-3}$ zanotowano w 11 godzinie pomiaru. Inny przebieg miała krzywa opisująca zmiany zawartości tego wskaźnika w lutym 2005 r. (rys. 4b). Pierwsze godziny trwania od-

pływu charakteryzowały się gwałtownym wzrostem stężenia, aż do wartości maksymalnej równej 1,25 mg $PO^{3-}_4 \cdot dm^{-3}$, następnie poziom fosforanów malał, by w kolejnej dobie obserwacji osiągnąć wartość 0,7 mg $PO^{3-}_4 \cdot dm^{-3}$. Po 35 godzinie trwania odpływu stężenie fosforanów ulegało ciągłemu obniżaniu. W kwietniu 2005 r. wystąpiły dwa wyraźne wzrosty stężenia fosforanów na odpływie w drugiej i ósmej godzinie trwania badania (rys. 4a). Maksymalne stężenie nie przekroczyło wartości 0,18 mg $PO^{3-}_4 \cdot dm^{-3}$.



Rys. 4. Zmiana stężenia fosforanów (mg $PO^{3-}_4 \cdot dm^{-3}$) w odpływie z nawadnianej kwatery oczyszczalni roślinno-glebowej w Brzeźnie. a – styczeń 2005, luty 2005, b – czerwiec 2004, kwiecień 2005

Przeprowadzone badania wykazały, że usuwanie fosforu w tego typu oczyszczalniach jest znacznie skuteczniejsze niż w oczyszczalniach roślinno-gruntowych. Według Romana [1995] zawartość tego pierwiastka w ściekach oczyszczonych w badanych przez niego oczyszczalniach bardzo często przekraczała 2,0 mg $P \cdot dm^{-3}$. Wyższe wartości stężenia fosforu ogólnego w odpływie (1,1-8,2 mg $P \cdot dm^{-3}$) obserwowano w przypadku oczyszczalni badanych przez Jóźwiakowskiego [2003].

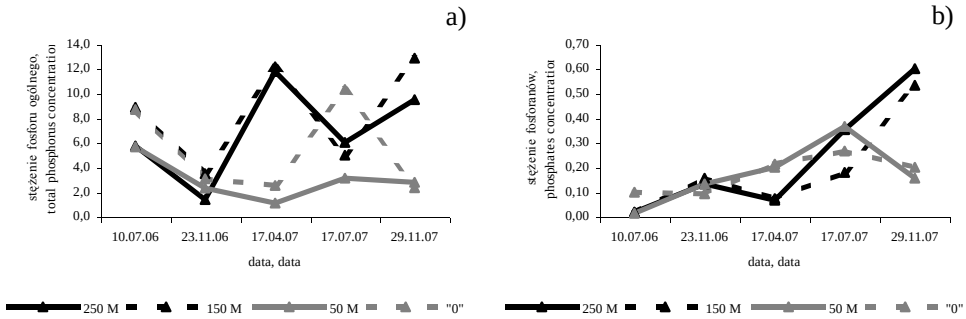
W kolejnym doświadczeniu przed wprowadzeniem osadów ściekowych do gleby wykonano analizy chemiczne osadów oraz gleby, do której będą wprowadzane. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 1.08.2002 określa warunki, jakie muszą być spełnione, aby możliwe było tego typu zagospodarowywanie osadów [Rozporządzenie... z 1.08.2002 r.]. W związku z tym bezpośrednio po pobraniu osadów z oczyszczalni ścieków w Kątach Wrocławskich wykonano analizy fizyczne, chemiczne i mikrobiologiczne. W tabeli 2 przedstawiono zawartość suchej masy i mikroelementów w pobranym osadzie ściekowym.

Na rysunku 5b przedstawiono zmianę zawartości fosforanów w odciekach z cylindrów glebowych z nasadzoną wierzbą krzewiastą w kolejnych sezonach wegetacyjnych 2006 i 2007. Wyraźnie widać, że wydłużenie okresu badawczego nie

wpłynęło na wyraźny wzrost stężenia tego składnika. Małe tempo wzrostu może wynikać z wolnego przemieszczania fosforanów w profilu glebowym, ok. 0,2 mm · rok^{-1} [Bożym, Wacławek, 2001].

Tabela 2. Zawartość suchej masy, makroelementów i metali ciężkich w osadzie ściekowym

Wskaźnik	Jednostka	Osad ściekowy mieszany
pH	–	11,6
Sucha masa osadu – ilość ogólna	%	26,23
Sucha masa osadu – części organiczne	% s.m.	55,78
Azot ogólny	% s.m.	0,30
Fosfor ogólny	% s.m.	0,17



Rys. 5. Zmiana stężenia: a – fosforu ogólnego (mg P · dm^{-3}) oraz b – fosforanów (mg PO^{3-}_4 · dm^{-3}) w odciekach z cylindrów glebowych z nasadzeniem wierzby krzewiastej w sezonach wegetacyjnych 2006, 2007

Najwyższe stężenie fosforanów zaobserwowano w próbie zerowej w lipcu 2006 r., natomiast we wszystkich próbach z zastosowaniem nawożenia osadem stężenie tego składnika w odcieku wyniosło ok. 0,02 mg PO^{3-}_4 · dm^{-3}. W kolejnych okresach pomiarowych zauważono bardzo podobny przebieg zmian dla prób z zastosowaniem wariantu 250 i 150 t s.m. osadu na hektar. Jesienią 2006 r. odnotowano wzrost stężenia odpowiednio do 0,13 i 0,16 mg PO^{3-}_4 · dm^{-3} oraz ponowne obniżenie. Następnie pod koniec listopada 2007 r. odnotowano około ośmiokrotny wzrost stężenia fosforanów. Dla próby zerowej i próby z najniższą dawką osadu zaobserwowano nieco inny przebieg zmian. Po sukcesywnym wzroście stężenia do lipca 2007 r.

nastąpiło gwałtowne obniżenie jesienią, odwrotnie niż w dwóch opisanych wyżej przypadkach.

Analizując cały okres badawczy, zauważono, że stężenie fosforu ogólnego w próbkach z zastosowaną dawką osadu w wysokości 250 i 150 t s.m. na hektar ma bardzo podobny przebieg (rys. 5a). W lipcu 2006 r. odnotowano stosunkowo wysoki poziom stężenia tego wskaźnika, po czym jesienią nastąpiło jego obniżenie. Przy następnym pomiarze wystąpiło kolejne ekstremum z wartościami 12,2 mg $P \cdot dm^{-3}$. Taka tendencja utrzymała się do końca 2007 r.

Porównanie przebiegu stężeń fosforu ogólnego w pozostałych dwóch próbkach (próba zerowa i z dawką osadu 150 t s.m. $\cdot$ ha^{-1}) wskazuje, że wystąpiło również wzajemne podobieństwo. Następowało stałe obniżenie zawartości tego składnika do kwietnia 2007 r., po czym wzrost do 10,3 mg $P \cdot dm^{-3}$ dla próby zerowej i 3,1 mg $P \cdot dm^{-3}$ dla dawki 150 t s.m. $\cdot$ ha^{-1}. W ostatnim okresie badawczym zanotowano w obu przypadkach ponowne zmniejszenie zawartości do około 2,6 mg $P \cdot dm^{-3}$.

5. Podsumowanie

Stężenia związków fosforu w ściekach oczyszczonych odprowadzanych do wód odbiornika mają wpływ na intensyfikację procesów eutrofizacji. W warunkach wiejskich lokalne oczyszczalnie ścieków mogą stanowić zagrożenie dla środowiska wodnego, jeżeli fosfor oraz fosforany nie będą w wystarczającym stopniu usunięte ze ścieków. Także rolnicze zagospodarowanie osadów ściekowych stwarza duże ryzyko zanieczyszczenia wód gruntowych i wód odbiornika. Z tego względu powinno się zweryfikować wysokości dawek osadów ściekowych oraz częstotliwość ich stosowania, zależnie od rodzaju gleby i uprawianej rośliny.

Tabela 3. Charakterystyka wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych odpływających z nawadnianej kwatery roślinno-glebowej oczyszczalni ścieków w Brzeźnie oraz klasy czystości wód

Okres badań	Czerwiec 2004	Styczeń 2005	Luty 2005	Kwiecień 2005
Średnie stężenia wskaźników zanieczyszczeń				
P [mg $P \cdot dm^{-3}$]	0,35	0,4	0,36	0,47
PO_4^{3-} [mg $PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$]	0,8	0,4	0,56	0,06
Godziny	Czas trwania odpływu			
	33	74	155	36
Klasy czystości wód				
P	II	II	II	III
PO_4^{3-}	V	II	III	I

Skuteczność oczyszczania ścieków w oczyszczalni roślinno-glebowej w Brzeźnie jest bardzo wysoka [Pawęska, Kuczewski 2007]. Ścieki oczyszczone odpływające z obiektu ze względu na stężenia biogenów można przyrównać do klas czystości wód.

W przypadku fosforu ogólnego i fosforanów, średnio przez cały czas trwania odpływu obserwowano wody od I do V klasy. Dla fosforu ogólnego odcieki w większości przeprowadzonych badań utrzymywały się w II klasie czystości wód. Jedynie w kwietniu 2005 r. zaobserwowano wody III klasy w przypadku tego wskaźnika. W miesiącu tym badane odcieki zaliczano ze względu na stężenia fosforanów do wód I klasy czystości. Natomiast w czerwcu 2004 r. wystąpiły odcieki V klasy czystości (tab. 3).

Charakteryzując jakość odcieku z cylindrów glebowych z nasadzoną wierzbą krzewiastą (tab. 5), zaobserwowano, że rolniczo wykorzystywane osady ściekowe po dwóch latach prowadzenia doświadczenia mają znaczny wpływ na stan jakości wód odpływających. Nie stwierdzono, aby na poziom związków biogennych w odcieku miał wpływ zbiór materiału roślinnego pod koniec I sezonu wegetacyjnego 2006. Porównując jakość pobranych prób do klas czystości wód [Rozporządzenie... z 11 lutego 2004 r.] zauważono, że większość z nich można zaliczyć do V klasy czystości. Największy wpływ na tak zły stan wód mają związki fosforu ogólnego.

Tabela 4. Charakterystyka wskaźników zanieczyszczeń w odciekach z cylindrów glebowych z nasadzeniem wierzby krzewiastej

Okres badań		10.07.06		23.11.06		17.04.07		17.07.07		29.11.07	
Średnie stężenie wskaźników zanieczyszczeń i klasa czystości wód											
$mg\ PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$	250 M	0,06	I	0,41	III	0,20	I	1,08	V	1,84	V
	150 M	0,05	I	0,48	III	0,22	II	0,55	III	1,63	V
	50 M	0,04	I	0,41	III	0,61	III	1,12	V	0,48	III
	O	0,31	II	0,29	II	0,65	III	0,82	IV	0,61	III
$mg\ P \cdot dm^{-3}$	250 M	5,7	V	1,4	V	11,8	V	6,0	V	9,5	V
	150 M	8,9	V	3,5	V	12,2	V	5,0	V	12,9	V
	50 M	5,7	V	2,3	V	1,1	V	3,1	V	2,8	V
	O	8,7	V	3,1	V	2,5	V	10,3	V	2,4	V

Na skład fizykochemiczny odcieku pochodzącego z terenów rolniczego zagospodarowania osadów ściekowych ma wpływ wiele czynników, m.in.: dawka osadu, termin poboru próbek, warunki atmosferyczne, rodzaj materiału roślinnego. Mimo złożoności tych procesów w prowadzonych badaniach zauważono, iż przy minimalnej dawce osadu (50 ton s.m. $\cdot$ ha^{-1}) wraz z wydłużeniem czasu trwania doświadczenia stężenia związków fosforu zwiększały się. Wynika to zapewne z jego wolnego przemieszczanie się w profilu glebowym. W przypadku fosforu ogólnego w ciągu całego okresu badań stan czystości wód nie przekroczył V klasy. Nie można stwierdzić, że wraz z upływem czasu stężenie tych związków w wodzie się obniżyło.

6. Wnioski

Na podstawie wykonanych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Oczyszczalnia roślinno-glebowa, a także rolnicze zagospodarowanie osadów ściekowych mogą stanowić skuteczną ochronę wód powierzchniowych przed negatywnymi skutkami wprowadzania biogenów. Zależy to jednak od wysokości zastosowanej dawki i czasu jej działania.
2. Stężenia fosforu ogólnego i fosforanów nie zależały w istotnym stopniu od czasu trwania odpływu ścieków oczyszczonych z oczyszczalni roślinno-glebowej.
3. Maksymalne stężenia fosforu ogólnego w kolejnych badaniach odpływu kształtowały się w przedziale 0,57-0,8 mg $P \cdot dm^{-3}$ dla doświadczenia przeprowadzanego na nawadnianej kwaterze, co odpowiadało jakości wód I-V klasy na odpływie.
4. Oczyszczalnia roślinno-glebowa w Brzeźnie spełniała wymogi zawarte w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r., DzU nr 137, poz. 984.
5. W kolejnych okresach wegetacji wierzby zaobserwowano wzrost stężenia fosforanów w badaniach z osadem ściekowym.
6. Analizowane odcieki w doświadczeniu wazonowym pod względem fosforu ogólnego zaliczały się do V klasy czystości wód. Natomiast w przypadku fosforanów zaobserwowano ich stały wzrost, co stanowiło zmianę w klasyfikacji czystości wód od I do V.

Literatura

Bożym M., Wacławek W. 2001. *Wpływ nawożenia gleby osadem ściekowym na możliwość zanieczyszczenia wód podziemnych.* Inżynieria Ekologiczna 3: 90-98.

Bartoszewski K. i in. 1997. *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*. Wyd. II. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Poznań.

Jóźwiakowski K. 2003. *Zmiany skuteczności usuwania zanieczyszczeń w gruntowo-roślinnej oczyszczalni ścieków w latach 1995-2002.* Inżynieria Rolnicza 3.

Pawęska K. Kuczewski K. 2007. *Skuteczność oczyszczania ścieków bytowych w oczyszczalniach roślinno-glebowych o różnej eksploatacji*. Wrocław (w druku).

Roman M. 1995. *Roślinne oczyszczalnie ścieków*. Ministerstwo Ochrony Środowiska Zasobów Naturalnych i Leśnictwa. Departament Gospodarki Wodnej.

Rozporządzenie Ministra Środowiska z 1.08.2002 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, Dz.U nr 132, poz.1140.

Rozporządzenie Ministra Środowiska z 11.02.2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. DzU nr 32, poz. 284.

Rozporządzenie Ministra Środowiska z 24.07.2006 r. w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, DzU nr 137, poz. 984.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Maja Słupczyńska, Stefania Kinal, Barbara Król, Monika Hadryś
Katedra Żywienia Zwierząt i Paszoznawstwa Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu

BIODOSTĘPNOŚĆ FOSFORU U ROSNĄCYCH OWIEC ŻYWIONYCH MIESZANKAMI TREŚCIWYMI ZAWIERAJĄCYMI RÓŻNE ZWIĄZKI CYNKU I SELENU

Streszczenie

W prezentowanej pracy dokonano oceny wpływu stosowania różnych związków cynku oraz poziomów i połączeń chemicznych selenu w mieszankach mineralno-witaminowych na absorpcję pozorną i retencję fosforu u rosnących jagniąt. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że zastosowanie organicznych form połączeń cynku, szczególnie kompleksów cynku z lizyną i metioniną, korzystnie wpłynęło na absorpcję fosforu u jagniąt. Natomiast na wykorzystanie fosforu z mieszanek treściwych zawierających związki selenu wpływ miał rodzaj stosowanych drożdży wzbogacanych w selen.

THE BIOAVAILABILITY OF PHOSPHORUS FOR GROWING LAMBS FED CONCENTRATES CONTAINING DIFFERENT FORMS OF ZINC AND SELENIUM

Summary

This paper includes the results of studies on the estimation of different forms of zinc as well as the levels and chemical bounds of selenium applied in mineral-vitamin mixtures on apparent absorption and retention of phosphorus in growing lambs. Obtained data of our studies indicated that application of organic forms of zinc, especially complexes of zinc with lysine and methionine had a positive effect on phosphorus apparent absorption in lambs. On the other hand, the addition of selenium-enriched yeast had an influence on the utilisation of phosphorus form concentrates.

1. Wstęp

Podstawowym zadaniem współczesnego żywienia zwierząt gospodarskich jest dostarczenie im w dawce pokarmowej zarówno niezbędnych składników pokarmowych (węglowodany, tłuszcze, białka i witaminy), jak i składników mineralnych warunkujących prawidłowy przebieg wszystkich procesów biochemicznych zachodzących w organizmie [Underwood, Suttle 1999]. O pokryciu potrzeb zwierząt na składniki mineralne decydują wielkość spożycia, forma chemiczna pierwiastka oraz jego przyswajalność, a w przypadku zwierząt przeżuwających również warunki panujące w żwaczu [Lonnerdal 2000; Miles, Henry 2000; Bąkowska 2002].

Głównym źródłem składników mineralnych dla zwierząt są pasze pochodzenia roślinnego. Niska i zróżnicowana, zwłaszcza w odniesieniu do regionalnych uwarunkowań, zawartość składników mineralnych w paszach objętościowych stanowiących podstawę dawek pokarmowych dla przeżuwaczy sprawia, że konieczna jest ich suplementacja. Stosowane w tym celu surowce paszowe i dodatki mineralne odznaczają się jednak różną przyswajalnością z nich składników mineralnych. Rodzaj połączeń chemicznych, w jakich makro- i mikroelementy występują w paszach i w dodatkach mineralnych, a także odczyn pH treści przewodu pokarmowego, wzajemny synergizm oraz antagonizm pierwiastków i obecność substancji kompleksujących istotnie wpływają na wchłanianie składników mineralnych przez zwierzęta [Brzozowska 1991; Ashmed 1993; Kinal 1999; Lonnerdal 2000; Miles i Henry 2000; Bąkowska 2002].

Fosfor jest jednym z najważniejszych makroelementów w żywieniu zwierząt. Występuje w przestrzeniach zewnątrz- i wewnątrzkomórkowych. W połączeniu z białkami i lipidami tworzy fosfoproteiny i fosfolipidy – składniki budulcowe błon komórkowych, a także składniki kwasów nukleinowych i nukleotydów [Jamroz 2001]. Jest niezbędnym składnikiem związków wysokoenergetycznych – ATP, ADP, fosfokeratyny. Wchodząc w skład związków buforowych krwi, fosfor reguluje równowagę kwasowo-zasadową organizmu [Underwood, Suttle 1999]. Fosfor jest również niezbędny drobnoustrojom żwacza do trawienia celulozy i syntezy mikrobiologicznego białka [Kruczyńska 2006].

Zapotrzebowanie brutto zwierząt przeżuwających na fosfor określa się jako stosunek zapotrzebowania netto do przyswajalności tego makroelementu. Przyswajalność fosforu określa się jako iloczyn absorpcji i relatywnego wykorzystania fosforu w organizmie [Kirchgessner 1997].

Zapotrzebowanie owiec na fosfor wynosi (g/dz./szt.): według Taglich Mineralfutter (1979) – 4,5-10,0; według ARC (1988) – 1,7-4,5; według INRA (1989) – 2,0-7,1; według NRC (1985) – 1,6-3,8. Rozbieżności w zakresie zapotrzebowania owiec na fosfor wynikają z wielkości przyjmowanych strat endogennych oraz potrzeb związanych ze wzrostem masy ciała i produkcją zwierząt. W paszach pochodzenia roślinnego fosfor może występować w postaci nieorganicznych lub organicznych połączeń różniących się znacznie rozpuszczalnością [Underwood, Suttle

1999]. Pasze treściwe, szczególnie nasiona zbóż, zawierają relatywnie stałą ilość fosforu – 2,7-4,3 g P/kg suchej masy, z czego 50-80% występuje w postaci fosforu fitynowego dobrze wykorzystywanego przez zwierzęta przeżuwające [Underwood, Suttle 1999]. Fosfor fitynowy u przeżuwaczy może przechodzić *by-pass* przez żwacz i wraz z nie strawionymi ziarnami zbóż dostawać się do środowiska [Kebreab i in. 2005], zanieczyszczając glebę, a szczególnie wody, prowadząc do ich eutrofizacji. Dlatego też intensywnie prowadzone są badania żywieniowe nad możliwościami ograniczenia emisji tego pierwiastka do środowiska. Dotyczą one głównie stosowania fitazy, zwiększającej dostępność fosforu u zwierząt monogastrycznych. Bilansując dawki pokarmowe pod względem mineralnym, należy uwzględniać oddziaływania antagonistyczne i synergistyczne pomiędzy pierwiastkami, ponieważ ma to wpływ na wykorzystanie składników mineralnych przez zwierzęta. Głównym pierwiastkiem wpływającym na absorpcję fosforu jest wapń, ale fosfor „unieczynniają" również duże dawki Fe, Al czy Mg, tworząc nierozpuszczalne fosforany. Tworzenie nierozpuszczalnych kompleksów między pierwiastkami lub innymi składnikami paszy należy do głównych czynników obniżających ich dostępność dla zwierząt. W latach dziewięćdziesiątych pojawiły się na rynku paszowym organiczne formy połączeń składników mineralnych – głównie mikroelementów w formie kompleksów z aminokwasami, częściowo zhydrolizowanymi białkami lub polisacharydami. Cechą charakterystyczną tego typu połączeń jest ograniczenie chemicznej aktywności pierwiastków. Związki te są trwałe w środowisku przewodu pokarmowego, powodując lepsze wykorzystanie przez zwierzęta skompleksowanych jonów metali, a także ograniczając antagonistyczne oddziaływania z innymi składnikami mineralnymi dawki, przyczyniając się do wzrostu ich absorpcji.

Dane literaturowe na temat rodzaju oddziaływań między fosforem a cynkiem oraz selenem są dość skąpe. Wcześniejsze badania nad stosowaniem w mieszankach dla owiec różnych form połączeń cynku wykazały, że na wykorzystanie makroelementów, w tym również fosforu, ze skarmianych zwierzętami dawek ma wpływ forma połączeń chemicznych, w jakiej ten mikroelement występuje [Wierny 2002; Kinal i in. 1994; Korniewicz i in. 2002]. W zaistniałej sytuacji prowadzenie badań nad oceną wykorzystania fosforu z dawek zawierających różne związki mikroelementów wydaje się zasadne.

Celem podjętych badań była ocena wpływu stosowania różnych form chemicznych cynku i selenu w mieszankach treściwych dla jagniąt na absorpcję pozorną i retencję fosforu.

2. Materiał i metody

Przeprowadzono cztery doświadczenia na rosnących jagniętach. Materiał badawczy stanowiły mieszańce ras merynos polski × romanowska × charolaise w wieku ok. 10 tygodni o masie ciała ok. 20 kg, które po odsadzeniu od matek przydzielono losowo do poszczególnych grup żywieniowych po 12 sztuk w każdej

(6 tryczków i 6 maciorek). Zwierzęta utrzymywano na głębokiej ściółce ze stałym dostępem do wody i żywiono je grupowo mieszanką treściwą w ilości 1,0-1,2 kg/dz./szt. oraz niewielką ilością (ok. 0,3-0,5 kg) siana łąkowego zależnie od masy ciała i stopnia wyjadania pasz przez jagnięta. Mieszanki treściwe zawierały: 36,7--37,1% śruty jęczmiennej (odpowiednio w doświadczeniach I i II oraz III i IV), 30% śruty pszennej, 10% poekstrakcyjnej śruty sojowej, poekstrakcyjnej śruty rzepakowej oraz otrąb pszennych, 0,3% soli pastewnej, 1,0-0,6% kredy pastewnej (odpowiednio w doświadczeniach I i II oraz III i IV) i 2% premiksu. Wszystkie mieszanki treściwe i siano poddano analizom chemicznym, określając w nich faktyczną zawartość podstawowych składników pokarmowych i mineralnych [Fick i in. 1979; AOAC 1995].

Czynnikiem różnicującym poszczególne grupy żywieniowe były różne formy połączeń cynku (doświadczenia I i II) i selenu (doświadczenia III i IV), które podano jagniętom w mieszankach mineralno-witaminowych (premiksach) wchodzących w skład mieszanek treściwych (tab. 1).

Tabela 1. Układ doświadczeń

Doświadczenie	Forma zastosowanego mikroelementu w dawkach pokarmowych dla jagniąt				
	grupa I	grupa II	grupa III	grupa IV	grupa V
	Związki cynku				
I	tlenek cynku (ZnO)	siarczan cynku (ZnSO4)	chelat amino-kwasowy cynku (ZnAA)	biopleks cynku 1 (ZnB_1)	biopleks cynku 2 (ZnB_2)
II	tlenek cynku (ZnO)	chelat cynku z glicyną (Zn-Gly)	chelat cynku z lizyną (Zn-Lys)	chelat cynku z metioniną (Zn-Met)	
Związki selenu					
III	bez dodatku selenu	selenin sodu 0,3 mg/kg s.m.	drożdże I wzbogacone w selen 0,2 mg/kg s.m.	drożdże II wzbogacone w selen 0,3 mg/kg s.m.	
IV	bez dodatku selenu	selenin sodu 0,2 mg/kg s.m.	drożdże II wzbogacone w selen 0,1 mg/kg s.m.	drożdże II wzbogacone w selen 0,2 mg/kg s.m.	

Drożdże I i drożdże II – organiczne połączenia selenu z drożdżami z rodzaju *Saccharomyces cerevisiae* różniące się zawartością Se.

Po osiągnięciu przez zwierzęta masy ciała ok. 30 kg w każdym z eksperymentów do badań strawnościowo-bilansowych przeznaczono po 6 tryczków z każdej grupy. Zwierzęta umieszczono w indywidualnych klatkach bilansowych i żywiono je tymi samymi paszami jak w okresie odchowu.

Zgodnie z przyjętą metodyką dla tego typu doświadczeń [Ziołecka 1969] okres wstępny badań strawnościowo-bilansowych trwał 7, a okres właściwy 6 dni, w któ-

rym ścisłej kontroli poddano dobową ilość podawanych zwierzętom pasz, niewyjady oraz ilość wydalanych ekskrementów (kał, mocz).

Wyniki analiz pasz oraz oceny zawartości fosforu w kale i moczu pozwoliły na określenie metodą bilansową absorpcji pozornej i retencji fosforu według wzorów:

$$\text{absorpcja pozorna P [\%]} = \frac{\text{ilość P pobranego w paszy} - \text{ilość P wydalonego w kale}}{\text{ilość P pobranego w paszy}} \cdot 100\%$$

$$\text{retencja pozorna P [g/dz./szt.]} = \frac{\text{ilość P pobranego w paszy} - \text{ilość P wydalonego w kale} - \text{ilość P wydalonego w moczu}}{\text{ilość P pobranego w paszy}}$$

Wszystkie wartości liczbowe uzyskane na poszczególnych etapach badań opracowano statystycznie z użyciem analizy wariancji jednoczynnikowej (doświadczenia I i II) oraz dwuczynnikowej (doświadczenia III i IV), a istotność różnic oszacowano, stosując wielokrotny test rozstępu Duncana (Statistica 7.2).

3. Wyniki i dyskusja

Absorpcję pozorną i retencję fosforu u jagniąt otrzymujących w mieszance treściwej różne formy chemiczne cynku (doświadczenia I i II) i selenu (doświadczenia III i IV) przedstawiono w tab. 2.

Ilość fosforu pobranego i wydalonego przez jagnięta w kale i moczu we wszystkich grupach żywieniowych w **doświadczeniu I** była podobna. Najwyższą absorpcję pozorną i retencję fosforu wykazano u jagniąt z grupy V otrzymujących w mieszance mineralno-witaminowej cynk w formie biopleksu (ZnB_2) – 66,5% i 3,71 g/dz./szt., natomiast najniższą absorpcję pozorną oraz retencję fosforu – 62,7% i 3,51 g/dz./szt., stwierdzono u jagniąt z grupy I – kontrolnej (tab. 2). Jednak różnic tych, ze względu na dużą zmienność osobniczą, nie potwierdzono statystycznie. Wartości dotyczące absorpcji pozornej i retencji fosforu u zwierząt z grup II-IV były zbliżone.

W **doświadczeniu II** ilość pobranego przez jagnięta fosforu we wszystkich grupach żywieniowych była podobna. Natomiast ilość tego pierwiastka wydalona przez jagnięta otrzymujące chelaty cynku z lizyną i metioniną (grupy III i IV) była wyraźnie ($P \leq 0,05$) niższa niż u jagniąt z grupy I – kontrolnej. Jagnięta z grupy II, którym w mieszance podawano chelat cynku z glicyną, wydalały w moczu wyraźnie ($P \leq 0,05$) więcej fosforu niż zwierzęta z pozostałych grup (tab. 2). Retencja fosforu u jagniąt otrzymujących chelaty aminokwasowe cynku, zwłaszcza Zn-lizynę i Zn-metioninę, była wyższa niż u zwierząt otrzymujących tlenek cynku.

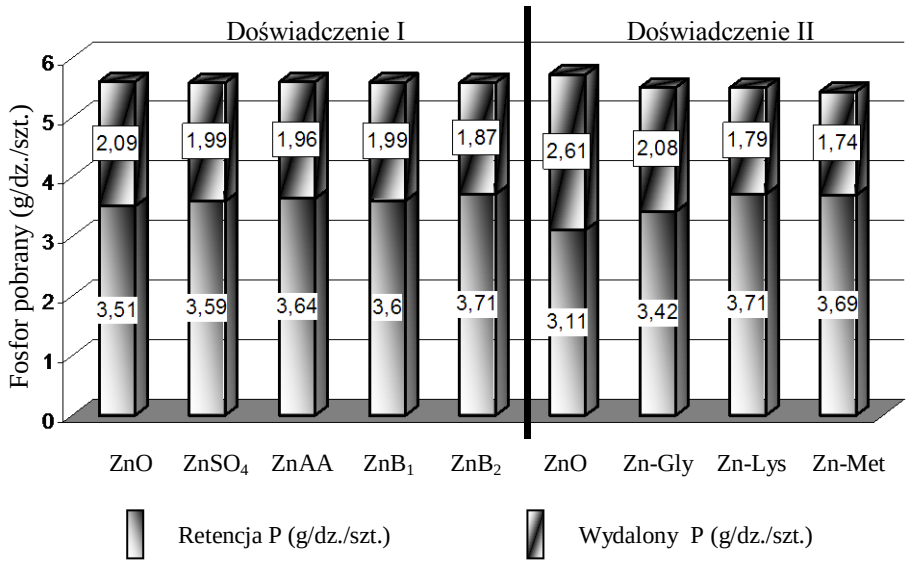
Tabela 2. Absorpcja pozorna (%) i retencja (g/dz./szt.) fosforu u jagniąt otrzymujących w mieszance treściwej różne formy chemiczne cynku (doświadczenia I i II) i selenu (doświadczenia III i IV)

Grupy żywieniowe	P pobrany [g]	P wydalony [g]			Retencja [g/dz./szt.]	Absorpcja pozorna [%]
		w kale	w moczu	łącznie		
DOŚWIADCZENIE I						
I – ZnO	5,60	1,96	0,13	2,09	3,51 ±0,09	62,7 ±1,72
II – $ZnSO_4$	5,58	1,87	0,12	1,99	3,59 ±0,26	64,3 ±4,53
III – ZnAA	5,60	1,84	0,12	1,96	3,64 ±0,22	65,0 ±3,95
IV – ZnB_1	5,59	1,87	0,11	1,99	3,60 ±0,34	64,4 ±5,78
V – ZnB_2	5,58	1,76	0,12	1,87	3,71 ±0,13	66,5 ±2,47
DOŚWIADCZENIE II						
I – ZnO	5,72	$2,44^{a}$	$0,17^{a}$	$2,61^{a}$	3,11 ±0,26	$54,4^{a}$ ±4,48
II – Zn-Gly	5,50	$1,75^{b}$	$0,30^{b}$	$2,04^{ab}$	3,46 ±0,53	$62,9^{ab}$ ±5,89
III – Zn-Lys	5,50	$1,61^{b}$	$0,18^{a}$	$1,79^{b}$	3,71 ±0,83	$67,4^{b}$ ±11,63
IV – Zn-Met	5,43	$1,55^{b}$	$0,19^{a}$	$1,74^{b}$	3,69 ±0,70	$68,0^{b}$ ±13,91
DOŚWIADCZENIE III						
I – kontrolna	5,26	3,27	0,32	3,59	$1,67^{A}$ ±0,39	$37,83^{A}$ ±8,31
II – selenin sodu	6,28	3,36	0,19	3,55	$2,73^{B}$ ±0,53	$46,49^{B}$ ±9,83
III – drożdże I wzbogacone w selen	6,20	3,81	0,18	3,99	$2,21^{AB}$ ±0,65	$38,54^{AB}$ ±9,59
IV– drożdże II wzbogacone w selen	6,21	3,16	0,29	3,45	$2,76^{B}$ ±0,57	$49,11^{B}$ ±9,73
DOŚWIADCZENIE IV						
I – kontrolna	5,77	2,63	0,39	3,02	$2,75^{A}$ ±0,65	$54,42^{A}$ ±2,67
II – selenin sodu	6,91	2,92	0,23	3,15	$3,76^{B}$ ±0,15	$57,74^{B}$ ±2,25
III – drożdże II wzbogacone w selen	5,85	2,03	0,49	2,52	$3,33^{B}$ ±0,45	$65,30^{C}$ ±2,89
IV – drożdże II wzbogacone w selen	6,71	2,02	0,64	2,66	$4,04^{C}$ ±0,25	$69,90^{C}$ ±2,31

A, B, C – różnice wysoko istotne ($P \leq 0,01$), a, b – różnice istotne $P \leq 0,05$.

Natomiast wielkość absorpcji pozornej fosforu była wyraźnie ($P \leq 0,05$) wyższa u jagniąt, którym w mieszance podawano Zn-Lys i Zn-Met – grupy III i IV, niż u zwierząt z grupy I – kontrolnej (ZnO) i wynosiła odpowiednio 67,4 i 68,0% wobec 54,4% (tab. 2).

Zastosowanie organicznych form połączeń cynku w mieszance treściwej dla jagniąt w doświadczeniu I nie wpłynęło wprawdzie istotnie na absorpcję pozorną i retencję fosforu, aczkolwiek zaobserwowano tendencję do lepszego wykorzystania tego pierwiastka niż u jagniąt z grup otrzymujących nieorganiczne formy cynku, co wynikało z mniejszej ilości wydalanego przez zwierzęta fosforu (rys. 1).

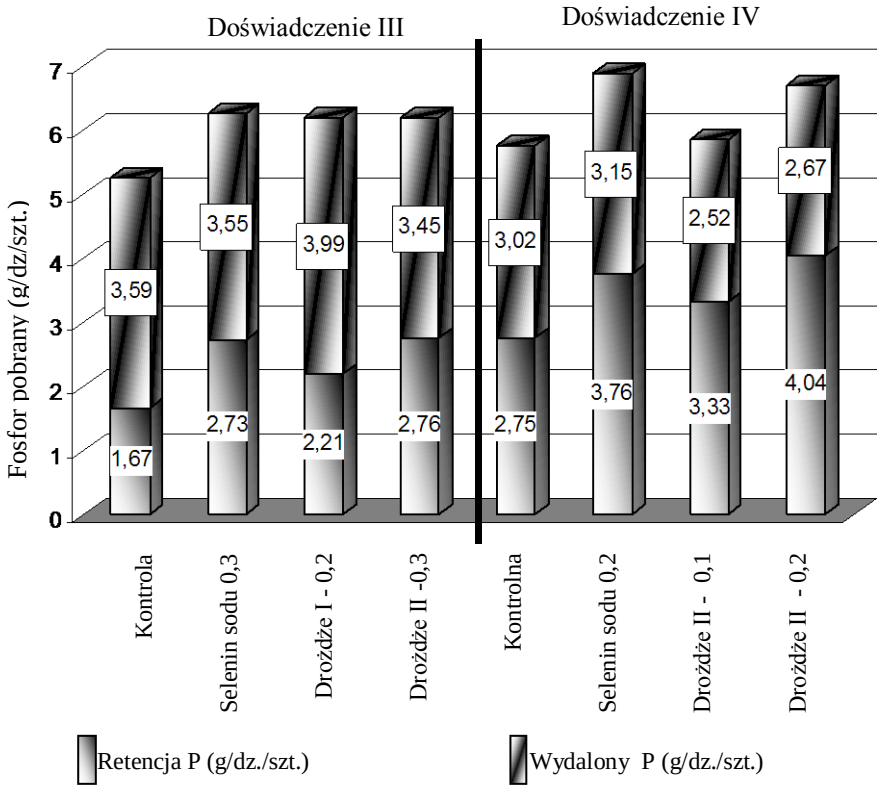


Rys. 1. Wydalanie i retencja fosforu (g/dz./szt.) u jagniąt otrzymujących różne formy połączeń cynku

Natomiast zastosowane w doświadczeniu II w mieszankach mineralno-witaminowych organiczne formy połączeń cynku: Zn-glicyna, Zn-metionina i Zn--lizyna korzystnie wpłynęły na absorpcję pozorną i retencję fosforu u jagniąt, która zależała od podawanej organicznej formy cynku. Uzyskane wartości wskazują, że jagnięta wydalały mniej fosforu, co korzystnie wpłynęło na wielkość retencji tego pierwiastka (rys. 1).

Korzystny wpływ na absorpcję pozorną i retencję fosforu wykazali również w swoich badaniach [Korniewicz i in. 2002; Kinal i in. 2003], stosując u jagniąt w dawkach pokarmowych chelat cynku, w ilości pokrywającej 20% ich dziennego zapotrzebowania na ten mikroelement. Podobnie, podawanie owcom w mieszankach treściwych biopleksów cynku w ilości pokrywającej 20 i 30% ich dziennego zapotrzebowania na te pierwiastki spowodowało wyższą absorpcję pozorną i retencję fosforu u jagniąt, zwłaszcza u zwierząt, którym do mieszanki treściwej dodawano biopleks Zn w ilości 30% ($P \leq 0,05$) ich dziennego zapotrzebowania, niż u zwierząt, które otrzymywały nieorganiczne formy tych mikroelementów – tlenki [Kinal i in. 2005]. Paleczek i wsp. [2001], podając owcom w pełnoporcjowej mieszance Humobentofet, zawierający w swoim składzie mikroelementy w organicznych połączeniach, wykazali wyższą absorpcję fosforu niż u zwierząt, którym tego preparatu nie podawano. Natomiast Kinal i in. (1994) w badaniach nad stosowaniem u rosnących owiec dolomitów o różnej zawartości cynku wykazali dobry ich wpływ na wykorzystanie podstawowych makroelementów, w tym również fosforu.

W **doświadczeniu III** ilość pobranego fosforu była nieco wyższa u jagniąt, którym w mieszankach treściwych podawano związki selenu (grupy II, III i IV), niż u zwierząt z grupy kontrolnej, a ilość wydalonego fosforu u zwierząt ze wszystkich grup była podobna (rys. 2). Natomiast zwierzęta, którym w paszy podawano drożdże II wzbogacone w selen i selenin sodu w ilości 0,3 mg Se/kg s.m. paszy, wydalały mniej fosforu, co wyraźnie ($P \leq 0,01$) wpłynęło na zwiększenie absorpcji pozornej i retencji tego pierwiastka u jagniąt z tych grup (grupy II i IV), w porównaniu ze zwierzętami, którym mieszanek treściwych nie uzupełniano selenem lub podawano drożdże I wzbogacone w selen w ilości 0,2 mg Se/kg s.m. paszy (grupy I i III) (tab. 2, rys. 2).



Rys. 2. Wydalanie i retencja fosforu (g/dz./szt.) u jagniąt otrzymujących różne formy oraz poziomy selenu

W **doświadczeniu IV** ilość pobranego przez jagnięta fosforu była nieco wyższa u zwierząt, którym w mieszankach treściwych podawano selenin sodu i drożdże II wzbogacone w selen w ilości 0,2 mg Se/kg s.m. paszy (grupy II i IV), niż u zwierząt otrzymujących w paszy drożdże II wzbogacone w selen w ilości 0,1 mg Se/kg s.m. paszy i z grupy kontrolnej (grupy III i I). Jagnięta, którym mieszanki treściwe uzupełniano drożdżami II wzbogaconymi w selen (grupy III i IV), odznaczały się najniższą ilością fosforu wydalonego w kale i najwyższą w moczu (tab. 2). Wyraź-

nie ($P \leq 0,01$) wyższą absorpcję pozorną i retencję tego pierwiastka wykazano u jagniąt, którym w pełnoporcjowych mieszankach treściwych podawano związki selenu, zwłaszcza drożdże II wzbogacone w selen (grupa IV) niż u jagniąt z grupy kontrolnej (grupa I). Absorpcja pozorna fosforu u jagniąt otrzymujących selenin sodu była również niższa, a retencja podobna jak u zwierząt, którym paszę uzupełniano drożdżami II wzbogaconymi w selen w ilości 0,1 mg Se/kg s.m. paszy, w porównaniu ze zwierzętami otrzymującymi w mieszance treściwej 0,2 mg Se/kg s.m. paszy (tab. 2, rys. 2).

Wyniki uzyskane w badaniach strawnościowo-bilansowych u jagniąt, którym w mieszankach treściwych podawano różne formy chemiczne cynku i selenu, wskazują, że organiczne formy tych związków mają dobry wpływ na wykorzystanie fosforu przez młode przeżuwacze. Świadczą o tym wyższa absorpcja pozorna i retencja fosforu u jagniąt, którym podawano organiczne formy tych pierwiastków, zwłaszcza selenu, w porównaniu ze zwierzętami otrzymującymi ich nieorganiczne odpowiedniki. Może to być wynikiem różnych mechanizmów transportu tych mikroelementów przez błonę śluzową jelita cienkiego. Nieorganiczne jony absorbowane są przez receptory jonowe dwunastnicy na zasadzie transportu pasywnego. Natomiast w organicznych połączeniach mikroelementów nośnikiem metalu przez śluzówkę jelita jest aminokwas. Dzięki temu zmniejszają się współzawodnictwo i reakcje antagonistyczne pomiędzy składnikami mineralnymi oraz obniża się tendencja składników mineralnych do tworzenia niedostępnych kompleksów [Matyka, Korol 1997]. Mogło to korzystnie wpłynąć na biodostępność fosforu u jagniąt i obniżenie emisji fosforu do środowiska.

4. Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych doświadczeń wskazują, że zastosowanie u rosnących jagniąt organicznych połączeń cynku, szczególnie kompleksów cynku z lizyną i metioniną, korzystnie wpłynęło na absorpcję fosforu u rosnących jagniąt. Natomiast wpływ na wykorzystanie fosforu z mieszanek treściwych zawierających związki selenu miały rodzaj stosowanych drożdży wzbogacanych w selen, a przede wszystkim jego suplementacja. Lepsza absorpcja pozorna i retencja fosforu warunkują efektywność produkcji zwierzęcej i zdrowotność zwierząt, a także zmniejszają emisję fosforu do środowiska naturalnego, co jest nie bez znaczenia zwłaszcza przy dużej koncentracji zwierząt na danym obszarze.

Literatura

Ashmed H.D. (ed.). 1993. *The roles of amino acid chelates in animal nutrition*. Park Ridge, New Jersey, USA. Noyes Publications.

Agricultural Research Council (ARC). (1988). *The Nutrient Requirements of Ruminants Livestock*. Commonwealth Agricultural Bureaux, Farnham Royal, England.

AOAC. 1995. *Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists*. 16th Edition. Washington DC.

Bąkowska J. 2002. *Chelaty – wpływ budowy chemicznej na przyswajalność mikroelementów*. Pasze Przemysłowe 11/12: 35-36.

Brzozowska A. 1991. *Biodostępność żelaza, cynku i miedzi w zależności od ilości i wzajemnych proporcji tych pierwiastków w diecie*. Rozpr. Nauk. Monogr. SGGW, Warszawa.

Fick K.R., McDowell L.R., Miles P.H., Wilkinson N.S., Funk J.D., Conrad J.H. 1979. *Methods of Mineral Analysis for Plant and Animal Tissue*. Animal Science Department. University of Florida. Gainesville, FL.

Institut National de la Recherche Agronomique (INRA). 1989. *Ruminant nutrition – Recommended allowances and feed tables*. John Libbey Eurotext, Paris–London–Rome.

Jamroz D. (red.) 2001. *Żywienie zwierząt i paszoznawstwo*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.

Kebreab E., Shah M.A., Beever D.E., Humphries D.J., Sutton J.D., France J., Mueller-Harvej I. 2005. *Effects of contrasting forage diets on phosphorus utilisation in lactating dairy cows*. Livestock Production Science 9: 125-135.

Kinal S., Łuczak W., Preś J. 1994. *Ocena chemiczna różnych dolomitów i kredy oraz ich wpływ na wykorzystanie Ca, P, Mg, Zn, Cu i składników organicznych w żywieniu owiec.* Rocz. Nauk Zoot. 21 (1-2): 181-194.

Kinal S. 1999. *Krajowe surowce mineralne i ich wpływ na wykorzystania wapnia, fosforu, magnezu, cynku i miedzi przez młode bydło opasowe*. Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu Nr 353, R. CLX. Wrocław.

Kinal S., Korniewicz A., Jamroz D., Patkowska-Sokola B., Słupczyńska M. 2003. *The effect of application of some trace elements on physiological and productive effect in ruminants*. Chemistry for Agriculture 3: 250-256.

Kinal S., Korniewicz A., Jamroz D., Ziemiński R., Słupczyńska M. 2005. *Dietary effects of zinc, copper and manganese chelates and sulphates on dairy cows*. J. Food Agri. and Environ. 3 (1): 168-172.

Kirchgessner M. 1997. *Tierernahmung, Leitfaden für Studium Beratung Praxis*, 10 Auflage Verlags, Union Agrar.

Korniewicz A., Kinal S., Paleczek B., Słupczyńska M. 2002. *The application of zinc in oxide and chelate form in sheep nutrition*. Chemical Products in Agriculture and Environment. Chemistry for Agriculture. Vol. III. 274-281.

Kruczyńska H. 2006. *Potrzeby mineralne bydła.* W: *Żywienie bydła* (red.) J. Mikołajczak, 69-87.

Lonnerdal B. 2000. *Dietary factors influencing zinc absorption*. J. Nutr. 130 (Suppl.) 1378 S.

Matyka S., Korol W. 1997. *Struktury mineralno-organiczne (biopleksy) w produkcji i użytkowaniu pasz przemysłowych.* Związki mineralne w żywieniu zwierząt. II Konferencja Naukowa. Kraków. 22-23.09.1997, 67-83.

Miles R.D., Henry P.R. 2000. *Relative trace mineral bioavailability*. Cięncina Animal Brasileira 1 (2): 73-93.

National Research Council. 1985. *Nutrient Requirements for sheep*. Sixth revised edition. National Academic Press, Washington D.C.

Paleczek B., Korniewicz A., Kinal S. 2001. *Przyswajalność składników mineralnych owiec żywionych paszami tradycyjnymi i mieszankami pełnoporcjowymi z udziałem Humobentofetu*. Rocz. Nauk. Zoot. 28 (1): 105-118.

StatSoft Inc., STATISTICA (Data Analysis Software System), version 7.2. www. Statsoft.com.

Täglich Mineralfutter. Fachverband der Futtermittelindustrie. 1979. Niemcy.

Underwood E.J., Suttle N.F. 1999. *Mineral Nutrition of Livestock*. CAB International.

Wierny A. 2002. *Dodatki mineralne w żywieniu zwierząt*. Pasze Przemysłowe 4: 9-10.

Ziołecka A. 1969. Badania nad oznaczaniem strawności u przeżuwaczy. Roczniki Nauk Rolniczych. 127: 6-135.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Maria Dymnicka[1], Magdalena Dębska[1], Ewa Arkuszewska[1], Wanda Olech[2]

[1]Katedra Żywienia Zwierząt i Gospodarki Paszowej
Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie,
[2]Katedra Genetyki i Ogólnej Hodowli Zwierząt
Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

OCENA ZAOPATRZENIA ŻUBRÓW Z PUSZCZY BIAŁOWIESKIEJ W FOSFOR i WAPŃ NA PODSTAWIE ZAWARTOŚCI W TKANKACH I SIERŚCI

Streszczenie

Celem pracy było stwierdzenie na podstawie zawartości w wybranych tkankach i sierści stopnia zaopatrzenia żubrów w P i Ca z uwzględnieniem wieku zwierząt i rodzaju hodowli w Puszczy Białowieskiej. Materiał badawczy stanowiły tkanki żubrów: krew, nerki i wątroba oraz sierść, które pobrano od osobników w wieku: do 1 roku (cielęta), 1-4 lata (młodzież), powyżej 4 lat (żubry dorosłe) eliminowanych z hodowli otwartej i zamkniętej w ramach corocznych zimowych odstrzałów selekcyjno-redukcyjnych, przeprowadzanych w latach 2000-2003 w Puszczy Białowieskiej. Zawartość P i Ca w sierści oraz P w nerkach żubrów była, niezależnie od wieku i rodzaju hodowli, niższa niż wartości referencyjne dla przeżuwaczy. Istotnie wyższe zawartości P stwierdzono w tkankach cieląt i młodzieży w porównaniu z dorosłymi żubrami, stwierdzono wyższe wartości P nieorganicznego w surowicy krwi i P w nerkach u zwierząt młodych w porównaniu z osobnikami dorosłymi.

SUPPLY OF THE EUROPEAN BISON IN PHOSPHORUS AND CALCIUM IN THE BIAŁOWIEŻA FOREST

Summary

The aim of the studies was to state the degree of the supply of the European bison in P and Ca, with the consideration of the animals' age, as studied in free range and captive breeding in the Białowieża Forest. The research material consisted of the selected tissues: blood, kidneys, liver and hair, the samples of which were collected from animals at the age: up to 1 year (calves), 1-4 years (youth) and above 4 years (adult bisons). The animals were eliminated from free-range and captive breeding within the annual winter selection shooting, conducted in the Białowieża Forest in the years 2000-2003. The contents of P and Ca in the hair and of P in the kidneys of the bisons were found below the reference values for cattle, irrespectively of the age and type of breeding. Calves and the youth, as compared to adult bisons, were characterized by significantly higher P contents. It was supported by significantly higher contents of inorganic P in blood serum and total P in kidneys, in the young animals, as compared to the adult bisons.

1. Wstęp

Żubr europejski (European bison) jest gatunkiem, który dzięki wysiłkom hodowców i naukowców nie uległ zagładzie i powrócił do naturalnego środowiska. Gatunek ten wciąż jednak pozostaje zagrożony, głównie z powodu braku naturalnej selekcji, pogarszania się jakości siedliska w związku z zanieczyszczeniem środowiska i uszczupleniem zasobów pokarmowych, w szczególności związków mineralnych w środowisku naturalnym [*Red List*, 2000]. Wobec tego konieczne jest zabezpieczenie optymalnych warunków środowiskowych dla żubra, w tym właściwego zaopatrzenia w składniki odżywcze, zwłaszcza składniki mineralne.

Polska zajmuje czołowe miejsce w hodowli żubrów, gdyż ¼ populacji tych zwierząt znajduje się w Polsce.

Istnieje niewiele pozycji w literaturze, które dotyczą analizy zawartości składników mineralnych w tkankach żubra europejskiego, świadczących o zaopatrzeniu zwierząt w te składniki. Fosfor i wapń są pierwiastkami niezbędnymi do prawidłowego funkcjonowania całego organizmu. Niedobór P i Ca odbija się negatywnie na metabolizmie zwierząt, objawiając się m.in. zaburzeniami we wzroście i w rozrodzie, osteomalacją u zwierząt dorosłych, a u młodych osobników krzywicą.

Fosfor jest jednym z najbardziej niedoborowych makroelementów w paszach gospodarskich. Deficyt fosforu w diecie powoduje obniżenie jego poziomu w surowicy krwi i mobilizację tego makroelementu z kośćca [Jamroz 2001].

Za jedną z lepszych metod oceny biodostępności niektórych składników mineralnych z dawki pokarmowej jest określenie ich kumulacji w tkankach. Jaśkowski

i in. [1993] podają, że w ocenie wartości markera (dany pierwiastek lub substancja biologicznie czynna, w którą jest on wbudowany) i niedoboru konkretnego składnika mineralnego należy uwzględniać następujące zależności: relacje między pobraniem danego pierwiastka z paszy a koncentracją markera w tkankach, zależność koncentracji markera od czasu trwania niedoboru, powiązanie stężenia markera ze stanem funkcjonalnym organizmu (zdrowie lub choroba).

Niedobór pierwiastków obejmuje cztery stadia: opróżnianie rezerw organizmu, stan podkliniczny (graniczny), dysfunkcję, chorobę (śmierć). W pierwszym etapie niedoboru, podczas opróżniania rezerw organizmu następuje uwalnianie pierwiastków z tkanek, w których następuje kumulacja danego pierwiastka (głównie z wątroby i kości). Należy zaznaczyć, że utrzymanie homeostazy i stężenia we krwi danego pierwiastka pozostaje na względnie stałym poziomie (niezależnie od jego ilości w dawce), co jest możliwe dzięki mobilizacji rezerw organizmu. Jeżeli jednak nastąpi obniżenie markerów we krwi, oznacza to wejście w fazę drugą – niedoboru podklinicznego.

W ocenie niedoborów składników mineralnych uwzględniających zależność między ilością resorbowanego pierwiastka z paszy a jego koncentracją w tkankach należy wziąć pod uwagę te tkanki zwierząt, które są najlepszymi wykładnikami zawartości tych pierwiastków. Reakcją na niedobór fosforu w paszy jest np. spadek fosforu nieorganicznego w surowicy krwi oraz uruchomienie rezerw wapnia i fosforu z kości [Underwood, Suttle 2001].

Celem pracy było stwierdzenie, na podstawie zawartości P i Ca w wybranych tkankach (krew, wątroba, nerki) i sierści żubrów, stopnia zaopatrzenia ich organizmu w te składniki mineralne z uwzględnieniem wieku zwierząt i rodzaju hodowli w Puszczy Białowieskiej.

O zaopatrzeniu organizmu w P i Ca może świadczyć zawartość tych pierwiastków w kośćcu, w tkankach miękkich, a także we krwi i sierści w odniesieniu do wartości referencyjnych dla danego gatunku. Dotychczas nie zostały opracowane wartości odpowiadające prawidłowym poziomom tych składników w tkankach żubrów, dlatego posłużono się wartościami referencyjnymi dla bydła i bizonów.

2. Materiał i metody

Materiał badawczy stanowiły tkanki żubrów: krew, nerki i wątroba oraz sierść, które pobrano od osobników z trzech grup wiekowych: do 1 roku (cielęta), 1-4 lata (młodzież) i powyżej 4 lat (żubry dorosłe) eliminowanych z hodowli otwartej i zamkniętej w ramach corocznych zimowych odstrzałów selekcyjno-redukcyjnych, przeprowadzanych w latach 2000-2003 w Puszczy Białowieskiej. Liczebność pobranych prób tkanek podana jest w tab. 2 i 3.

Zawartość P nieorganicznego i Ca oznaczono w surowicy krwi metodą kolorymetryczną na aparacie Vitros DT 60 II. Do celów porównawczych poziomu tych

makroelementów w surowicy krwi żubrów posłużono się wartościami referencyjnymi dla bydła według Winnickiej [2004] oraz Kulety [1993].

W nerkach i wątrobie żubrów zawartość P, a w sierści Ca i P oznaczono metodą emisyjnej spektrometrii atomowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-OES, a Ca metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej FAAS. W celu porównania zawartości tych składników w wątrobie, nerkach i sierści żubrów posłużono się wartościami referencyjnymi dla bydła według Pulsa [1998].

3. Omówienie wyników i dyskusja

W tabeli 1 przedstawiono zawartość P i Ca w paszach pochodzących z naturalnej bazy żerowej żubrów i w paszach, którymi dokarmiano żubry, w porównaniu z zalecanymi koncentracjami dla bydła.

Według zaleceń polskich [*Normy*... 1985] jedynie kora drzew liściastych, spośród pasz z naturalnej bazy żerowej żubrów, przekraczała zalecaną koncentrację Ca dla bydła. W pozostałych paszach zawartość tego pierwiastka mieściła się w granicach normy. Według Pulsa [1998] we wszystkich paszach z naturalnej bazy żerowej żubrów, z wyjątkiem zielonki śródleśnej, koncentracja Ca przekraczała ilość zalecaną dla bydła, natomiast koncentracja P w tych paszach była poniżej zalecanej. Zarówno ilość P, jak i ilość Ca w zielonce śródleśnej, podstawowej paszy w okresie żywienia letniego żubrów, odpowiadały normom według Pulsa [1988], [*Nutrient*... 1984] i zaleceniom polskim [*Normy*... 1985].

Tabela 1. Zawartość P i Ca (% s.m.) w paszach pochodzących z naturalnej bazy żerowej oraz w paszach, którymi dokarmiano żubry w porównaniu do zalecanych koncentracji w paszach dla bydła

Pasze	P (% s.m.)	Ca (% s.m.)
Pasze z naturalnej bazy żerowej żubrów		
Zielonka śródleśna	0,35	0,77
Kora z drzew liściastych	0,08	2,24
Kora z drzew iglastych	0,06	1,33
Mech	0,16	0,98
Liściarka	0,27	0,85
Pasze stosowane w dokarmianiu żubrów		
Siano	0,24	0,69
Buraki pastewne	0,27	0,20
Buraki półcukrowe	0,32	0,19
Owies	0,33	0,09
Śruta owsiano-kukurydziana (3:1)	0,36	0,08
Normy NRC (1984)	**0,17-0,43**	**0,24-1,09**
Normy (1985)	**0,30-0,40**	**0,5 (max.2)**
Puls (1998)	**0,35-0,45**	**0,38-0,81**

We wszystkich paszach, którymi dokarmiane były żubry, w porównaniu z danymi prezentowanych w [*Nutrient*... 1984] koncentracja P była prawidłowa, nato-

miast według Pulsa [1998] poniżej wartości zalecanych, z wyjątkiem śruty owsiano-kukurydzianej. Zawartość Ca w paszach, którymi dokarmiane były żubry, z wyjątkiem siana, była niższa niż zalecane koncentracje dla bydła według przytaczanych norm.

We wszystkich analizowanych tkankach i sierści żubrów nie stwierdzono różnic statystycznie istotnych między zawartością P i Ca u żubrów z hodowli otwartej i zamkniętej (tab. 2).

Wysoki poziom P nieorganicznego w surowicy krwi obu badanych grup żubrów (tab. 2), przewyższający wartości referencyjne podawane przez Kuletę [1993], ale mieszczący się w granicach wartości podawanych przez Winnicką [2004], trudno wiązać z zawartością tego pierwiastka w diecie, ponieważ koncentracja P w większości analizowanych pasz była niższa niż potrzeby bydła albo na ich granicy, natomiast można wiązać to ze stresem, któremu poddane były żubry podczas odstrzału. Jak podaje Puls [1998], wzrost poziomu P nieorganicznego może być wynikiem stresu, podniecenia i wysiłku fizycznego. We wcześniejszych badaniach Wołk i Józefczak [1988] nie wykazali podwyższonego poziomu P nieorganicznego w surowicy krwi żubrów ani u osobników żyjących na wolności, ani u osobników z hodowli zamkniętej.

Tabela 2. Zawartość P i Ca w tkankach i sierści żubrów z hodowli zamkniętej i otwartej

Tkanki		P		Ca	
		1	2	1	2
Surowica (mmol/l)	*N*	15	48	15	49
	średnia	**2,30**	**2,47**	**2,40**	**2,31**
	S.D.	0,53	0,57	0,17	0,26
	wartości referencyjne	1,45-2,10*/ 1,0-2,71**		2,25-2,99*/ 2,25-3,03**	
Wątroba (ppm świeżej tkanki)	*N*	8	26	8	26
	średnia	**3244,38**	**3457,31**	**31,34**	**31,28**
	S.D.	292,42	336,92	7,17	7,24
	wartości referencyjne	2000-4400***		30-200***/ 30-200****	
Nerki (ppm świeżej tkanki)	*N*	8	26	8	26
	średnia	**2242,50**	**2396,81**	**58,29**	**61,29**
	S.D.	341,49	220,13	15,37	14,44
	wartości referencyjne	2600***		45-200***/ 45-200****	
Sierść (ppm suchej masy)	*N*	12	22	12	22
	średnia	**154,75**	**136,59**	**836,08**	**574,23**
	S.D.	55,86	29,16	407,99	204,76
	wartości referencyjne	200-300***		1000-25000***	

1 – żubry z hodowli zamkniętej; 2 – żubry z hodowli otwartej.
N – liczba prób analizowanych tkanek.
*Wg Kulety [1993]; **wg Winnickiej [2004]; ***wg Pulsa [1998] dla bydła; ****wg Pulsa [1998] dla bizona.

Dziąba i wsp. [1991] odnotowali poziom P nieorganicznego w surowicy krwi wyższy od wartości referencyjnych dla bydła jedynie we wczesnych miesiącach zimowych. W lutym i marcu koncentracja tego pierwiastka mieściła się już w granicach tych wartości, co może wskazywać na sezonowe wahania P nieorganicznego w surowicy krwi żubrów, w zależności od stopnia pokrycia zapotrzebowania w diecie na ten pierwiastek. Poziom P nieorganicznego w surowicy krwi żubrów w badaniach Kośli [1993] miał wartości prawidłowe dla bydła. Zawartość P w wątrobie żubrów z hodowli otwartej i zamkniętej mieściła się w granicach średnich wartości prawidłowych dla bydła [Puls 1998].

Zawartość P w nerkach obu badanych grup żubrów była mniejsza od średnich wartości fizjologicznych dla bydła w tej tkance według Pulsa [1998].

Koncentracja P w sierści żubrów z rezerwatu i żyjących na wolności także była niższa od uznanych za prawidłowe dla bydła. Mała ilość tego pierwiastka w sierści badanych zwierząt mogła wskazywać na utrzymujące się okresowo przez dłuższy czas niskie zawartości P w diecie żubrów. Może być też odzwierciedleniem specyfiki gatunkowej występowania tego pierwiastka w sierści żubrów.

Poziom P w sierści żubrów w badaniach własnych był zbliżony do wyników uzyskanych przez Koślę i in. [1985] – 149 ppm w s.m. sierści. Zwraca uwagę fakt, że w późniejszych badaniach tego autora [Kośla 1993] zawartości fosforu w sierści żubrów z Puszczy Białowieskiej były już znacznie wyższe od uzyskanych w badaniach własnych (160 ppm w s.m. sierści). W surowicy krwi żubrów z hodowli otwartej i zamkniętej ilość Ca mieściła się w granicach wartości referencyjnych dla bydła [Kuleta 1993; Winnicka 2004].

W badaniach Kośli [1993] prowadzonych na żubrach z Puszczy Białowieskiej stwierdzono średnią zawartość Ca w surowicy krwi zwierząt poniżej cytowanych wartości referencyjnych dla bydła. Dziąba i in. [1991] obserwowali koncentrację Ca w granicach prawidłowych wartości fizjologicznych dla bydła we wczesnych miesiącach zimowych, a w późniejszych – mniejszą od tych wartości. Przyrównując natomiast uzyskane wartości Ca w surowicy krwi żubrów do wyników uzyskanych na bizonach [Sikarskie i in. 1990], można stwierdzić, że poziom Ca w surowicy krwi krewniaka żubra był wyższy i wynosił 2,65 mmol/l.

Ilość Ca w wątrobie żubrów z obu hodowli graniczyła z dolnymi wartościami uznawanymi za fizjologiczne dla bydła i bizonów [Puls 1998], natomiast w nerkach żubrów z obu hodowli mieściła się w granicach wartości uznawanych za fizjologiczne dla bydła i bizonów [Puls 1998].

Występujące w granicach wartości referencyjnych zawartości Ca w badanych tkankach żubrów korespondowały z większą lub odpowiednią podażą tego pierwiastka w stosunku do potrzeb przeżuwaczy w paszach z naturalnej diety żubrów. Zwraca uwagę duża ilość tego pierwiastka w korze drzew liściastych. Pasze, którymi dokarmiane były żubry, zawierały małe ilości Ca i z wyjątkiem siana jego stężenie było mniejsze od potrzeb przeżuwaczy.

Zawartość Ca w sierści żubrów była mniejsza od zawartości notowanej w sierści bydła [Puls 1998], zarówno w grupie zwierząt z rezerwatu, jak i u żubrów żyjących na wolności. Jeszcze niższe ilości Ca w sierści określili we wcześniejszych badaniach nad żubrami w Puszczy Białowieskiej Kośla i in. [1985] oraz Kośla [1993], odpowiednio – 449 ppm s.m. i 459 ppm s.m.

Oznaczona w badaniach własnych, a także Kośli i in. [1985] zawartości Ca w sierści żubrów, niższa od zawartości w sierści bydła, może nasuwać przypuszczenie o specyfice gatunkowej lub niedoborach tego pierwiastka występującego okresowo i utrzymującego się przez dłuższy czas.

Tabela 3. Zawartość P i Ca w tkankach i sierści żubrów w zależności od wieku zwierząt

Tkanki		P			Ca		
		1	2	3	1	2	3
Surowica mmol/l	*N*	29	13	22	30	13	22
	średnia	**2,80**^{aA}	**2,47**^{bA}	**1,95** ^{BB}	**2,36**	**2,34**	**2,29**
	S.D.	0,39	0,52	0,39	0,14	0,43	0,21
	wartości referencyjne	1,45-2,10*/ 1,0-2,71**			2,25-2,99*/ 2,25-3,03**		
Wątroba (ppm świeżej tkanki)	*N*	20	4	10	20	4	10
	średnia	**3472,95**	**3537,25**	**3223,70**	**32,71**	**27,33**	**30,06**
	S.D.	333,96	53,09	348,88	8,49	2,58	4,22
	wartości referencyjne	2000-4400***			30-200***/ 30-200****		
Nerki (ppm świeżej tkanki)	*N*	20	4	10	20	4	10
	średnia	**2467,50**^{A}	**2375,75**	**2140,40**^{B}	**58,19**	**58,78**	**66,10**
	S.D.	2154,80	27,71	253,89	14,15	5,73	16,95
	wartości referencyjne	2600***			45-200***/ 45-200****		
Sierść (ppm suchej masy)	*N*	13	10	11	13	10	11
	średnia	**155,38**	**130,00**	**140,18**	**613,15**	**737,80**	**667,18**
	S.D.	59,66	16,63	24,02	267,15	247,89	417,44
	wartości referencyjne	200-300***			1000-25 000***		

1 – cielęta, 2 – młodzież, 3 – osobniki dorosłe.
N – liczba prób analizowanych tkanek.
*Wg Kulety [1993]; **wg Winnickiej [2004]; ***wg Pulsa [1998] dla bydła; ****wg Pulsa [1998] dla bizona.
Średnie wartości wskaźników biochemicznych oznaczone parami liter różnią się statystycznie: AB dla $p \leq 0{,}001$; AB dla $p \leq 0{,}01$; ab dla $p \leq 0{,}05$.

W tabeli 3 przedstawiono zawartość Ca oraz P w tkankach i sierści żubrów w zależności od wieku zwierząt. Nie stwierdzono różnic statystycznie istotnych między wiekiem żubrów a ilością Ca w analizowanych tkankach zwierząt i sierści. Różnice takie zaobserwowano w zawartości P. Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej stwierdzono, że poziom P nieorganicznego w surowicy krwi i jego ilość w nerkach żubrów malały wraz z wiekiem, co wynikało najprawdopodobniej z lepszej absorpcji tego pierwiastka z diety u zwierząt młodych, w porównaniu ze zwierzętami starszymi [Puls 1998; Winnicka 2004]. Głównym miejscem wchła-

niania P jest jelito cienkie, którego zdolność absorpcyjna z wiekiem obniża się u bydła z 80 do 50% [Kinal 2001].

Podobnie malejący wraz z wiekiem poziom P nieorganicznego w surowicy krwi żubrów wykazali także Wołk i Józefczak [1988] u żubrów, Sikarskie i in. [1990] oraz Vestweber i in. [1991] u bizonów.

W nerkach wszystkich grup wiekowych żubrów stwierdzono nieco niższą od danych referencyjnych dla bydła [Puls 1998] zawartość P oraz statystycznie istotną ($p \leq 0{,}001$) różnicę między stężeniami P w nerkach cieląt w porównaniu z młodzieżą i dorosłymi żubrami, co potwierdza opinie Pulsa [1998], że młode zwierzęta absorbują z diety większą ilość P niż zwierzęta starsze.

Nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic między zawartością P w wątrobie i sierści żubrów a wiekiem zwierząt. W sierści żubrów wszystkich grup wiekowych stwierdzono zawartość P, która jest bliska wartości niedoboru klinicznego dla bydła, co może świadczyć o utrzymującym się przez dłuższy czas, okresowym niedoborze tego pierwiastka w organizmie, wynikającym najprawdopodobniej z niższej od potrzeb żubra koncentracji P w diecie lub ze specyfiki gatunkowej występowania tego pierwiastka w sierści żubrów.

Poziomy Ca w surowicy krwi żubrów mieściły się w granicach wartości referencyjnych dla bydła we wszystkich grupach wiekowych żubrów. Wołk i Józefczak [1988] oraz Dziąba i in. [1991] stwierdzili, że poziomy Ca w surowicy krwi mieściły się w granicach wartości referencyjnych, niezależnie od wieku zwierząt. Inne wyniki dotyczące poziomu Ca w surowicy uzyskały w późniejszych badaniach Wołk i Krasińska [2004], odnotowując znacznie niższe poziomy tego pierwiastka (poniżej wartości referencyjnych dla bydła) we wszystkich trzech grupach wiekowych żubrów. Dziąba i in. [1991] stwierdzili, że koncentracja Ca w surowicy krwi żubrów zmienia się okresowo – wyższa jest na początku zimy, niższa w późniejszych miesiącach zimowych, kiedy to żubry dokarmiane są sianem niedoborowym w ten pierwiastek. U bizonów poziom Ca w surowicy krwi był nieco wyższy, 2,74 mmol/l u cieląt i 2,64 mmol/l u dorosłych bizonów [Marler 1975], wykazany przez nas u żubrów.

W wątrobie młodzieży żubrów zanotowano mniejsze ilości Ca w porównaniu z wartościami opisywanymi jako fizjologiczne dla bydła i bizonów (tab. 3). W pozostałych grupach wiekowych żubrów w wątrobie stwierdzono koncentrację Ca graniczącą z minimalnymi fizjologicznymi zawartościami tego pierwiastka dla bydła według Pulsa [1998].

Ilości Ca oznaczanego w nerkach wszystkich grup wiekowych żubrów mieściły się w dolnych granicach wartości referencyjnych dla bydła według Pulsa [1998].

Niska zawartość Ca w sierści wszystkich grup wiekowych żubrów (wskazująca na niedobór podkliniczny u bydła) może świadczy o utrzymującym się przez dłuższy czas, okresowym niedoborze tego pierwiastka w organizmie, wynikającym najprawdopodobniej z mniejszej od potrzeb żubra koncentracji Ca w diecie lub ze specyfiki gatunkowej występowania tego pierwiastka w sierści żubrów.

4. Podsumowanie

W przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że zawartość Ca i P w sierści żubrów niezależnie od wieku zwierząt i rodzaju hodowli oraz ilość P w nerkach żubrów były mniejsze od wartości referencyjnych dla bydła. Ponadto niezgodny z wartościami referencyjnymi był niski poziom Ca w wątrobie młodzieży i wysoki poziom P nieorganicznego w surowicy krwi cieląt

Większą zawartość P nieorganicznego w surowicy krwi i P w nerkach stwierdzono u cieląt i młodzieży w porównaniu z dorosłymi żubrami.

Literatura

Dziąba K., Kita J., Anusz K., Kowalski B., Kozłowska I., Krupa J. 1991. *Poziom makro- i mikroelementów w surowicy krwi zdrowych i chorych żubrów*. Med. Wet. 47: 110-112.

Jamroz D. 2001. *Składniki mineralne*. W: *Żywienie zwierząt i paszoznawstwo. Fizjologiczne i biochemiczne podstawy żywienia zwierząt.* Red. D. Jamroz, 61-74.

Jaśkowski J.M., Lachowski A., Gerke M. 1993. *O diagnozowaniu i ocenie niedoborów miedzi, selenu, kobaltu i manganu u bydła i owiec*. Med. Wet. 49 (7): 306-308.

Kinal S. 2001. *Składniki mineralne.* W: *Dodatki w żywieniu bydła.* Red. E.R Grela, Wyd. Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Handlowe „VIT-TRA", s. 19-41.

Kośla T. 1993. *The contents of macro-and microelements in the fodder, blood serum and hair of European bison.* Part I. *Macroelements*. Ann. Warsaw Agr. Univ. – SGGW, Vet. Med., 17: 79-85.

Kośla T., Anke M., Roskosz T., Rokicki E. 1985. *Der Mengen- und Spurenelementgehalt des Deckhaares vom Wisent (Bison bonasus).* Mengen- und Spurenelemente. Arbeitstagung. Univ. Leipzig, s. 69-77.

Kuleta Z. 1993. *Wartości wskaźników hematologicznych i biochemicznych zwierząt w stanach zdrowia i choroby*. Wyd. ART., Olsztyn.

Marler R. J. 1975. *Some hematological and blood chemistry values in two herds of American bison in Kansas*. J. Wildl. Dis. 11: 97-100.

Normy żywienia zwierząt gospodarskich. 1985. PWRiL, Warszawa.

Nutrient Requirements of Beef Cattle. 1984. 6th revised Edition, Washington D.C.

Puls R. 1998. *Mineral Levels in Animal Health, Diagnostic data.* Sherpa International. Canada

Red List 2004. International Union for Conservation of Nature and Natural Resources. IUCN, Gland, Switzerland, and Cambridge, UK.

Sikarskie, J.G., T. Schillhorn Van Veen T.,Van Selm G., Kock M.D. 1990. *Comparative blood characteristic of ranched and free-ranging American bison (Bison bison).* Am. J. Vet. Res. 51: 955-957.

Underwood S.J., Suttle N.F. 2001. *The Mineral Nutrition of Livestock*. CABI Publishing, Wallingford, Oxon, U.K.

Vestweber J.G., Johnson D.E., Merill G.L., Staats J.J. 1991. *Hematological and blood chemistry profiles of American bison grazing on Konza prairie of Kansas*. J. Wildl. Dis. 27: 417-420.

Winnicka A. 2004. *Wartości podstawowych badań laboratoryjnych w weterynarii*. Wyd. SGGW, Warszawa.

Wołk E., Józefczak E. 1988. *Serum biochemistry of free-ranging European bison.* Acta Theriol. 33: 47-56.

Wołk E., Krasińska M. 2004. *Has the condition of European bison deteriorated over last twenty years?* Acta Theriol. 49: 405-418.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Regina Kijkowska
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej

KRYSTALIZACJA W UKŁADZIE: Eu_2O_3 – MgO – P_2O_5 – H_2O

Streszczenie

Z wrzącego roztworu kwasu fosforowego(V) o stężeniu 2 M H_3PO_4, zawierającego jony: 0,02 M Eu^{3+} i 0-2 M Mg^{2+} krystalizuje heksagonalny $EuPO_4 \cdot H_2O$ dotowany jonami Mg^{2+} do 0,3% ich zawartości. Wprowadzenie do roztworu kwasu fosforowego(V) jonów Mg^{2+} (w postaci azotanu(V) magnezu) powoduje zmianę morfologii tworzących się kryształów $EuPO_4 \cdot H_2O$. Kryształy fosforanu(V) europu, powstające w roztworach nie zawierających jonów Mg^{2+}, mają postać kulistą. Sferolity o rozmiarach ok. 5 µm zbudowane są z drobnych kryształków. W obecności Mg^{2+} fosforan(V) europu krystalizuje w postaci beleczek (słupów heksagonalnych) o długości dochodzącej do 10 µm. Warunki do krystalizacji dużych heksagonalnych kryształów pojawiają się również bez obecności Mg^{2+}, gdy do 2 M H_3PO_4 wprowadzi się dodatkowo niewielką ilość HNO_3 lub HCl.

CRYSTALLISATION IN THE SYSTEM: Eu_2O_3 – MgO – P_2O_5 – H_2O

Summary

From boiling phosphoric acid solution (2 M H_3PO_4), containing ions: 0.02 M Eu^{3+} and 0-2 M Mg^{2+}, Mg-dotted (up to 0.3 wt.% Mg) europium phosphate ($EuPO_4 \cdot H_2O$) crystallises. An introduction of Mg^{2+} ions (in the form of magnesium nitrate) into phosphoric acid solution affects morphology of the $EuPO_4 \cdot H_2O$. Without Mg^{2+} europium phosphate forms spheres. The spherical grains (diameter ~ 5 µm) are built of small crystals. In the presence of Mg^{2+}, $EuPO_4 \cdot H_2O$ forms large single crystals (length ~ 10 µm). Similar large hexagonal crystals appear also without the presence of Mg^{2+}, when some small amount of HNO_3 or HCl is introduced into 2 M H_3PO_4.

1. Wstęp

Pierwiastki ziem rzadkich mają wiele specyficznych właściwości, które są wykorzystywane w metalurgii, optyce, elektronice, technice jądrowej i innych dziedzinach techniki [1-2]. Niektóre zastosowania wymagają materiałów wysokiej czystości, która z kolei zależy nie tylko od czystości surowca, lecz także od metody otrzymywania. Fosforany(V) lantanowców należą do soli trudno rozpuszczalnych [3]. Otrzymuje się je zwykle w drodze strącania z roztworu wodnego [4-6]. Jednak metody krystalizacji dostarczają zwykle produktu bardziej czystego chemicznie niż metody strącania. W niniejszej pracy do otrzymywania fosforanu(V) europu wykorzystano własną metodę krystalizacji z wrzącego roztworu kwasu fosforowego [7-8].

2. Cel i metodyka badań

Celem badań była krystalizacja fosforanu(V) europu z roztworu kwasu fosforowego(V), do którego uprzednio wprowadzono jony Eu^{3+} i Mg^{2+}. Do przygotowania roztworów do krystalizacji fosforanu(V) europu stosowano odczynniki cz.d.a.: Eu_2O_3 (99,9%) (Int. Enzymes Ltd., England), $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ oraz kwas fosforowy(V) (15 $M \cdot dm^{-3}$ H_3PO_4) POCh S.A.

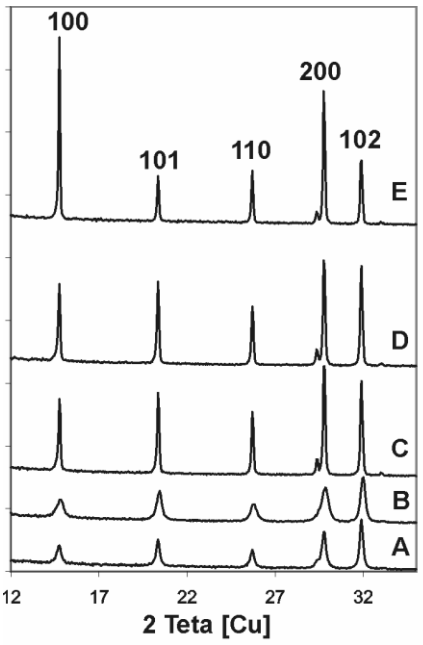
Fosforan(V) europu krystalizowano z wrzącego roztworu o stężeniu początkowym 2 $M \cdot dm^{-3}$ H_3PO_4, i 0,02 $M \cdot dm^{-3}$ Eu^{3+}, podczas gdy stężenie Mg^{2+} zmieniano w zakresie 0-2 $M \cdot dm^{-3}$ Mg^{2+}. W rezultacie molowy stosunek Mg^{2+}/Eu^{3+} w roztworach przygotowanych do krystalizacji zmieniał się w zakresie: 0/0,02; 0,25/0,02; 0,5/0,02; 1/0,02 i 2/0,02. Czas krystalizacji wynosił 2 godziny. Odsączony osad przemywano wodą destylowaną i suszono w temperaturze 60 ^{o}C, a następnie poddawano analizie chemicznej i badaniom fazowym metodą dyfraktometryczną, z użyciem aparatu Philips X'pert wyposażonego w monochromator grafitowy PW 1752/00, absorpcji w podczerwieni (IR), z użyciem Spektrometru FTIR-FTS 175 (Bio-Rad), termicznej analizie różnicowej (DTG-DTA) z użyciem Universal V2.3C TA Instruments oraz mikroskopii skaningowej (SEM) z użyciem aparatury NOVA NANO SEM 200, FEI Company. Zawartość Ca^{2+} określano metodą absorpcji atomowej z użyciem AAnalyst 300 (Perkin Elmer), zawartość P^{5+} i Eu^{3+} przy użyciu Spektrofotometru Marcel-Media. Przy oznaczaniu zawartości P^{5+} mierzono ekstynkcję (660 nm) kompleksu z molibdenianem amonu i Amidolem, w przypadku natomiast Eu^{3+} mierzono ekstynkcję (630 nm) kompleksu z Arsenazo III.

3. Wyniki badań

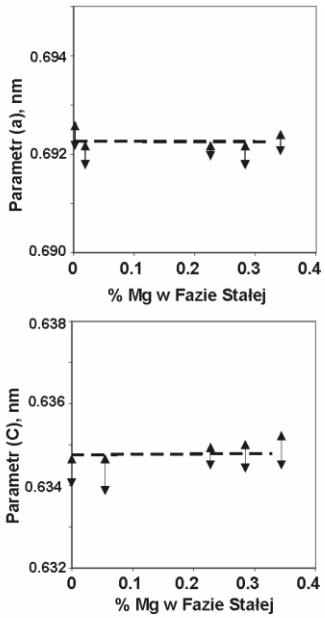
Wyniki krystalizacji przedstawiono na rys. 1-5 oraz w tab. 1.

Tabela 1. Skład chemiczny osadów krystalizujących z 2 M · dm^{-3} H_3PO_4 przy zmiennym stosunku Mg^{2+}/Eu^{3+} w roztworze

Faza ciekła	Zawartość składników w krystalizującej fazie stałej [% wag.]						
Liczba moli Mg^{2+}/0,02 M Eu^{3+} w roztworze	Eu^{3+}	Eu_2O_3	P^{5+}	P_2O_5	Mg^{2+}	MgO	H_2O
0 (A)	57,6	66,7	11,7	26,8	0	0	6,8
0,25 Mg^{2+} (B)	57,5	66,6	12,3	28,2	0,02	0,03	6,8
0,50 Mg^{2+} (C)	56,9	65,9	13,6	31,1	0,2	0,3	6,5
1,00 Mg^{2+} (D)	56,0	64,8	13,7	31,4	0,3	0,5	6,5
2,00 Mg^{2+} (E)	55,1	63,8	12,7	29,1	0,3	0,5	6,1



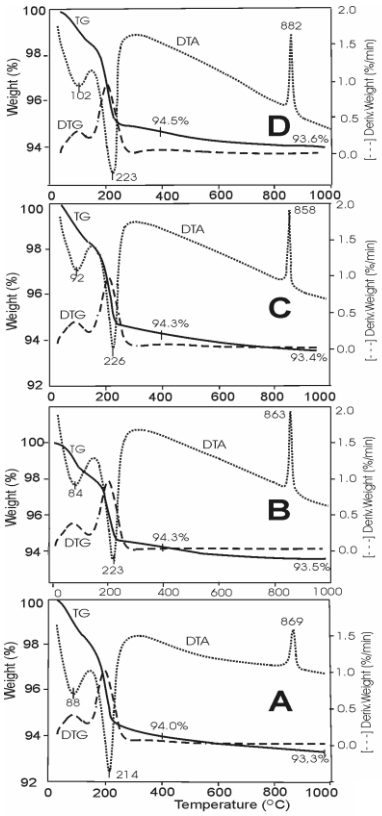
Rys. 1. Dyfraktogramy heksagonalnego $EuPO_4 \cdot H_2O$ krystalizującego z roztworu zawierającego Mg^{2+} [M · dm^{-3}]: A = bez Mg^{2+} (próbka odniesienia), B = 0,25 Mg^{2+}, C = 0,50 Mg^{2+}, D = 1,00 Mg^{2+}, E = 2,00 Mg^{2+}



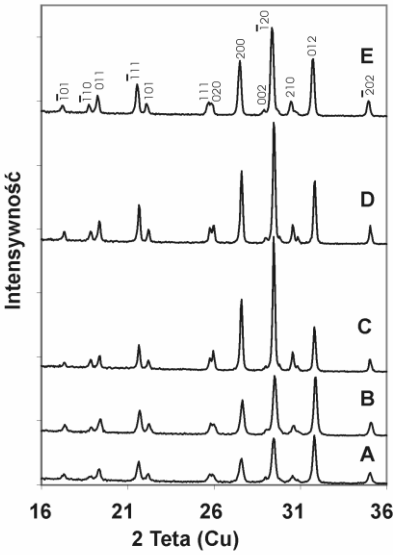
Rys. 2. Parametry komórki elementarnej heksagonalnego $EuPO_4 \cdot H_2O$ (według tab. 1: A, B, C, D, E) w zależności od zawartości Mg^{2+} w krystalizującej fazie stałej

Z tabeli wynika, że z roztworu kwasu fosforowego(V) zawierającego jony Mg^{2+} krystalizuje fosforan(V) europu, w którym pojawia się niewielka ilość jonów magnezu, i że graniczna ich zawartość nie przekracza 0,3% Mg^{2+}.

Z dyfraktogramów przedstawionych na rys. 1 wynika, że faza stała krystalizuje w układzie heksagonalnym, typowym dla fosforanu(V) europu $EuPO_4 \cdot xH_2O$ (gdzie $x \approx 1$) niezależnie od obecności jonów Mg^{2+} w roztworze. Charakterystyczny dla dyfraktogramów jest wzrost intensywności refleksów i zmniejszenie ich szerokości wraz ze wzrostem stężenia jonów Mg^{2+}. Świadczy to o wpływie jonów magnezu na krystaliczność fosforanu(V) europu. Wpływ Mg^{2+} na wzrost wielkości kryształów został również zilustrowany wynikami badań SEM przedstawionymi na rys. 5. W krystalizującym osadzie nie występują inne niż $EuPO_4 \cdot xH_2O$ fazy, mimo że zawiera on jony Mg^{2+}.



Rys. 3. Derywatogramy fosforanu(V) europu (próbek A, B, C, D) opisanych w tab. 1 uzyskane przy szybkości grzania 20 stopni/min



Rys. 4. Dyfraktogramy jednoskośnego fosforanu(V) europu po wyprażeniu w 900 °C próbek A, B, C, D, E oznaczonych jak w tab. 1

Rys. 5.

Rys. 5. Mikrofotografie SEM fosforanu(V) europu $EuPO_4 \cdot H_2O$ krystalizującego z roztworu 2 $M \cdot dm^{-3}$ H_3PO_4: A – nie zawierającego Mg^{2+} (próbka odniesienia), C – z roztworu zawierającego Mg^{2+} (0,5 M), E – z roztworu zawierającego Mg^{2+} (2 M), F – z roztworu zawierającego 2 $M \cdot dm^{-3}$ H_3PO_4 + 0,4 M H_3PO_4, G – z roztworu 2 $M \cdot dm^{-3}$ H_3PO_4 + 0,4 M HNO_3, H – z roztworu 2 $M \cdot dm^{-3}$ H_3PO_4 + 0,4M HCl

Parametry a- i c-heksagonalnej komórki elementarnej przedstawione na rys. 2 pozostają w granicach błędu na tym samym poziomie. Wynika to przypuszczalnie z dwóch powodów: 1) małej ilości wbudowanych w sieć krystaliczną jonów Mg^{2+},

2) mniejszego promienia jonowego Mg^{2+} w stosunku do promienia jonowego Eu^{3+}. Według R.D. Shannona, promienie jonowe Mg^{2+} i Eu^{3+} dla liczby koordynacyjnej 8 wynoszą odpowiednio: 0,0103 nm i 0,0121 nm [9]. Umożliwia to mniejszemu kationowi Mg^{2+} lokowanie się w tworzącej się strukturze krystalicznej w miejscach przeznaczonych dla większego Eu^{3+} bez znaczących skutków w wymiarach komórki elementarnej.

Derywatogramy przedstawione na rys. 3, niezależnie od obecności Mg^{2+}, są podobne do siebie. W temperaturze ok. 200 ^{o}C jest wydzielana woda. Natomiast powyżej temperatury 800 ^{o}C zachodzi przemiana polimorficzna struktury heksagonalnej w jednoskośną. Istnienie przemiany polimorficznej potwierdzają dyfraktogramy jednoskośnego fosforanu(V) europu uzyskane po prażeniu w 900 ^{o}C (rys. 4).

Na rysunku 5 przedstawiono mikrofotografie SEM, z których wynika, że morfologia kryształów fosforanu(V) europu zależy od składu roztworu, z którego krystalizuje $EuPO_4 \cdot H_2O$. W roztworze zawierającym 2 M H_3PO_4 bez dodatków fosforan(V) europu krystalizuje w postaci kul (rys. 5A). Według C. Bunna [10] sferolity tego typu tworzą się w roztworach o wysokiej lepkości, jeśli struktura bierze początek w wielu różnych zarodkach powstałych równocześnie, z których każdy rośnie na zewnątrz w postaci cienkich igiełek. Powstaje skupienie kryształów podobne do „jeża". Jeżeli jednak struktura sferolitowa zostaje zapoczątkowana w pojedynczym zarodku, który rozrasta się i zniekształcając się tworzy wiązkę, to narasta skupienie kryształów podobne do „hantli", co możemy zaobserwować na rys. 5C i 5F.

W roztworach zawierających dodatkowo Mg^{2+} (rys. 5C, 5E) zmienia się postać i wzrasta wielkość kryształów. Wzrost wielkości kryształów fosforanu(V) europu może mieć kilka przyczyn. Jedną z nich może być wzrost rozpuszczalności fosforanu(V) europu spowodowany wzrostem siły jonowej roztworu na skutek wprowadzenia dodatkowego elektrolitu. W praktyce znane są również efekty przyśpieszenia lub hamowania wzrostu określonych ścian kryształów wzdłuż niektórych kierunków krystalograficznych na skutek obecności obcych jonów. W badanym przypadku zmiana warunków krystalizacji powoduje wyraźnie rozrost kryształu wzdłuż osi (c) komórki heksagonalnej.

W niniejszej pracy jon Mg^{2+} wprowadzano do roztworu w postaci soli kwasu azotowego(V). Sól ta wnosiła ze sobą jon NO_3^- i to w ilości molowej dwukrotnie większej od Mg^{2+}. Powstało więc pytanie, czy na postać krystalizującego fosforanu(V) europu ma wpływ obecność jonów Mg^{2+}, czy może obecność jonów NO_3^- towarzyszących jonom Mg^{2+}. Aby uzyskać pomocniczy do interpretacji materiał doświadczalny, wykonano krystalizacje fosforanu(V) europu z roztworu (2 $M \cdot dm^{-3}$ H_3PO_4) kwasu fosforowego(V), do którego wprowadzano kolejno dodatkowo inne elektrolity według tab. 2.

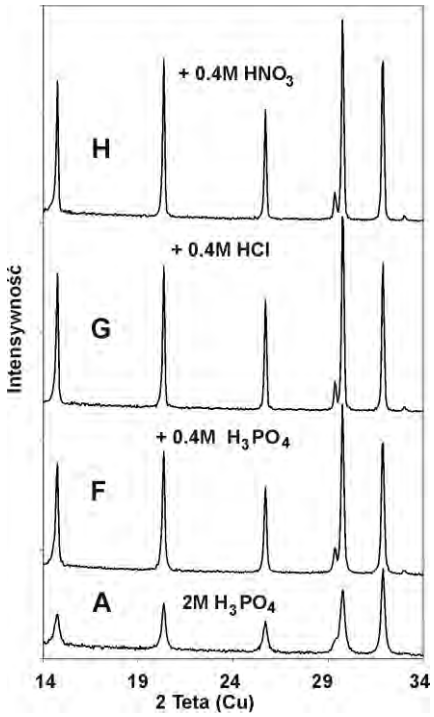
Wyniki przedstawiono na dyfraktogramach (rys. 6) oraz na fotografiach SEM (rys. 5 F, G, H). Z dyfraktogramów wynika, że każdy z dodatkowych składników powoduje wzrost intensywności refleksów, co oznacza, że wzrasta krystaliczność fosforanu(V) europu. Wyniki badań SEM wskazują, że dodatek kwasu azotowe-

go(V) lub solnego powoduje taki sam wpływ na morfologię kryształów fosforanu(V) europu jak wyżej obserwowany w obecności azotanu(V) magnezu.

Tabela 2. Roztwory do krystalizacji fosforanu(V) europu

Roztwór podstawowy		Dodatkowy składnik roztworu
2 M·dm^{-3} H_3PO_4 + 0,02 M Eu^{3+}	(A)	0
2 M·dm^{-3} H_3PO_4 + 0,02 M Eu^{3+}	(F)	0,4 M·dm^{-3} H_3PO_4
2 M·dm^{-3} H_3PO_4 + 0,02 M Eu^{3+}	(G)	0,4 M·dm^{-3} HCl
2 M·dm^{-3} H_3PO_4 + 0,02 M Eu^{3+}	(H)	0,4 M·dm^{-3} HNO_3

Wydatny wzrost wielkości kryształów $EuPO_4 \cdot H_2O$ przypuszczalnie następuje na skutek spadku przesycenia roztworu po dodaniu kwasu, niezależnie od tego, czy z kwasem wprowadzono jon azotanowy czy chlorkowy.



Rys. 6. Dyfraktogramy fosforanu(V) europu $EuPO_4 \cdot H_2O$, krystalizującego z roztworów: A = 2 M·dm^{-3} H_3PO_4, F = 2 M·dm^{-3} H_3PO_4 + 0,4 M H_3PO_4, G –2 M·dm^{-3} H_3PO_4 + 0,4M HCl, H = 2 M·dm^{-3} H_3PO_4 + 0,4 M HNO_3

Podsumowując, można stwierdzić, że nie rodzaj jonów wprowadzonych do roztworu kwasu fosforowego(V) ma wpływ na pokrój i wielkość kryształów tworzącego się fosforanu(V) europu, lecz sama obecność dodatkowego elektrolitu powo-

dująca wzrost siły jonowej i tym samym wzrost rozpuszczalności krystalizującej soli. Krystalizacja fosforanu(V) europu za każdym razem rozpoczynała się od stałego poziomu stężenia jonów Eu^{3+}, więc wzrost rozpuszczalności fosforanu europu zmniejszał moduł napędowy (różnicę między przesyceniem a stężeniem roztworu nasyconego) wywołujący krystalizację $EuPO_4 \cdot H_2O$. Mniejsze przesycenie sprzyja wzrostowi wymiarów tworzących się kryształów.

4. Wnioski

Z roztworu kwasu fosforowego(V) zawierającego jony Mg^{2+} krystalizuje fosforan(V) europu dotowany jonem Mg^{2+}. W krystalizującej fazie stałej pojawia się niewielka ilość (< 0,3%) Mg^{2+}.

Fosforan(V) europu $EuPO_4 \cdot H_2O$ zarówno z jonem Mg^{2+}, jak i bez niego krystalizuje w układzie heksagonalnym, a w wyniku prażenia w temperaturach powyżej 700 ^oC ulega przemianie polimorficznej do układu jednoskośnego.

Badania SEM wykazały, że wprowadzenie Mg^{2+} (w postaci azotanu(V)) do roztworu kwasu fosforowego(V) spowodowało:

a) zmianę postaci kryształu tworzącego się fosforanu(V) europu. Bez azotanu(V) magnezu kryształy mają postać sferolitów. Natomiast w obecności azotanu(V) magnezu fosforan europu krystalizuje w postaci beleczek lub słupów heksagonalnych;

b) wzrost wielkości kryształów w jednym z kierunków krystalograficznych, mianowicie wzdłuż kierunku c, powodując wydłużenie słupa heksagonalnego.

Literatura

[1] Haase M., Riwotzki K., Meysamy H., Kornowski A. 2000. J. All. Comp., 303/304: 191.
[2] Ng S.L., Lam Y.L., Zhou Y., Ooi B.S., Kam C.H., Wong K.S., Rambabu U., Buddhudu S. 2000. J. Mat. Sci. 37: 495.
[3] Firsching F.H., Brune S.N. 1991. J. Chem. Eng. Data. 36: 93.
[4] Vasilenko N.A., Chepelevetski V.M.L. 1957. Zh. Neorg. Khim. (Russ.) 2: 2486.
[5] Sveshnikova V.I., Ginsburg V.L. 1962. Zh. Neorg. Khim. (Russ.) 7: 1169.
[6] Tananaev I.V., Vasileva V.P. 1964. Zh. Neorg. Khim. (Russ.) 9: 213.
[7] Kijkowska R. 2003. J. Mat. Sci. 38: 229.
[8] Kijkowska R., Cholewka E., Duszak B. 2003. J. Mat. Sci. 38: 223.
[9] Shannon R. D. 1976. Acta Cryst. A32: 751.
[10] Bunn C. 1966. *Crystals: Their Role in Nature and in Science.* Academic Press, New York, London.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Regina Kijkowska, Zygmunt Kowalski, Danuta Pawłowska-Kozińska, Zbigniew Wzorek

Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej

WPŁYW ZANIECZYSZCZEŃ OBECNYCH W KWASIE FOSFOROWYM H_3PO_4 NA TEMPERATURĘ TWORZENIA SIĘ DIFOSFORANU SODU

Streszczenie

Przedstawiono wpływ zanieczyszczeń, (Fe^{3+}, Al^{3+}, SiF_6^{2-} lub F^-) na temperaturę tworzenia się difosforanu sodu (Pi = $Na_4P_2O_7$). Pi otrzymywano z roztworu kwasu fosforowego H_3PO_4, zobojętnionego roztworem NaOH do uzyskania molowego stosunku Na:P = 2:1, po odparowaniu do sucha i prażeniu suchej pozostałości w temperaturach: 200, 250 i 300 ^oC. Prażenie w 200 ^oC umożliwia tworzenie się Pi zarówno, gdy otrzymuje się go z kwasu bez zanieczyszczeń, jak i w obecności Fe^{3+} czy Al^{3+}. Prażenie w temperaturach 250-300 ^oC sprzyja częściowej kondensacji Pi → $Na_5P_3O_{10}$. Obecność fluoru (w postaci F^- lub SiF_6^{2-}) hamuje tworzenie się czystego Pi w całym badanym zakresie temperatur. Difosforanowi sodu, otrzymanemu w obecności fluoru, towarzyszy albo Na_2HPO_4, albo $Na_2H_2P_2O_7$, albo $Na_5P_3O_{10}$.

EFFECT OF IMPURITIES, PRESENT IN PHOSPHORIC ACID, ON TEMPERATURE OF SODIUM DIPHOSPHATE FORMATION

Summary

Effect of Fe^{3+}, Al^{3+}, SiF_6^{2-} or F^-, present as impurity ions in phosphoric acid solution, on temperature of sodium diphosphate, Pi = $Na_4P_2O_7$, formation has been presented. For the Pi formation, phosphoric acid, neutralised with NaOH until molar ratio Na:P = 2:1, was evaporated, and the dry residue obtained was ignited at temperatures 200, 250, and 300 ^oC. Ignition at 200 ^oC enables Pi formation

from impurity-free as well as from Fe^{3+} or Al^{3+} containing acid. Ignition at temperatures 250-300 ^oC makes part of Pi into $Na_5P_3O_{10}$ condensed. The fluorine, whether present as SiF_6^- or as F^-, hampered the Pi formation as a single phase at any investigated temperature. The Pi, obtained in the presence of fluorine, was accompanied either by Na_2HPO_4 or by $Na_2H_2P_2O_7$ or by $Na_5P_3O_{10}$.

1. Wstęp

Do produkcji skondensowanych fosforanów, takich jak diwodorodifosforan sodu $Na_2H_2P_2O_7$, difosforan sodu $Na_4P_2O_7$ oraz tripolifosforan sodu $Na_5P_3O_{10}$, stosuje się termiczny kwas fosforowy lub oczyszczony ekstrakcyjny kwas fosforowy [1-4]. Stosowanie kwasu termicznego, ze względu na kosztowną metodę jego otrzymywania (termiczna redukcja fosforanów do fosforu elementarnego, półproduktu do otrzymywania kwasu) jest kosztowne. Równie kosztowny jest proces dokładnego oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Zatężony ekstrakcyjny kwas fosforowy zawiera wiele zanieczyszczeń. Należą do nich aniony, takie jak siarczany (~2-2,5% SO_4^{2-}), fluorki (>0,2% F^-) czy krzemiany, oraz kationy Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{2+} w ilościach 0,1-0,5% [5]. Powstaje pytanie, czy tylko czysty kwas fosforowy może być stosowany do produkcji wymienionych soli, zwłaszcza ich gatunków technicznych, czy też można by go zastąpić kwasem częściowo oczyszczonym. Powstaje również pytanie, jaki jest wpływ zanieczyszczeń zawartych w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym na parametry technologiczne otrzymywania skondensowanych fosforanów sodu, np. takie jak wysokość temperatury kalcynacji niezbędnej do uzyskania odpowiedniego stopnia kondensacji.

2. Cel i metodyka badań

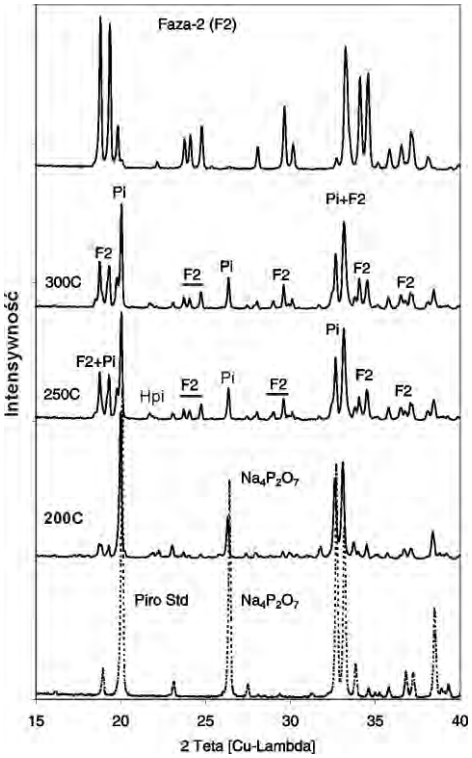
Celem pracy było zbadanie wpływu zanieczyszczeń wprowadzanych do kwasu fosforowego oraz temperatury kalcynacji na zawartość faz krystalicznych w wytwarzanych próbkach difosforanów. Badania prowadzone były na roztworach modelowych o kontrolowanej zawartości jonów: Al^{3+}, Fe^{3+}, SiF_6^{2-}, F^-. Poziom stężeń objętych badaniami jest taki, jaki występuje najczęściej w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym: 0,5% Fe, 0,5% Al. Ponieważ fluor (na poziomie 0,5% F) w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym występuje w postaci jonów fluorkowego (F^-) oraz fluorokrzemianowego SiF_6^{2-}, rodzaj tych jonów został również uwzględniony w badaniach. Fluor wprowadzano do kwasu w postaci NaF lub H_2SiF_6.

Do badań przygotowywano roztwory modelowe z odczynników chemicznych cz.d.a., w których stosunek Na:P = 2:1 był taki jak w difosforanie sodu $Na_4P_2O_7$. Surowcem wyjściowym był kwas fosforowy (86,3% H_3PO_4) i 20-procentowy roztwór NaOH. Do roztworu wprowadzano zanieczyszczenia w ilości przeliczonej na 0,5-procentową zawartość w suchym produkcie końcowym. Roztwory odparowywano do sucha. Suchą masę ucierano w moździerzu i przesiewano przez sito o

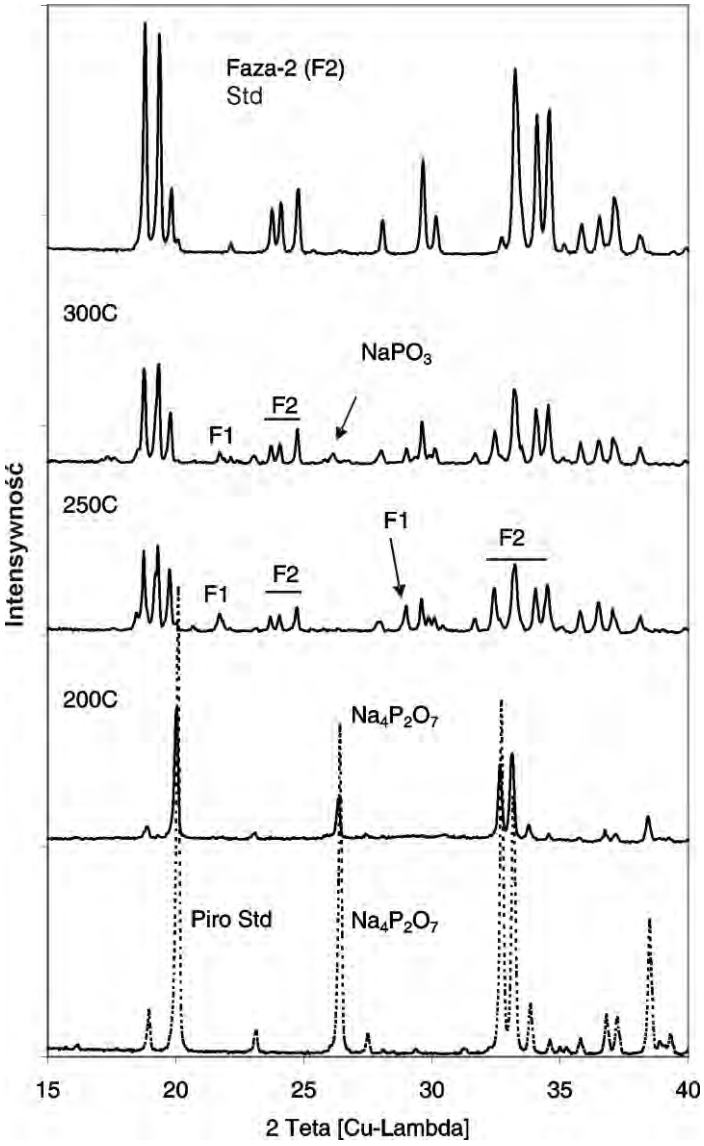
wielkości oczek 0,16 mm. Z tak przygotowanego proszku pobierano próbki, które prażono przez 2 godziny w temperaturach: 200, 250 i 350 ^{o}C. Po prażeniu ucierano, ponownie przesiewano przez sito, następnie poddawano analizie rentgenograficznej. Analizę rentgenograficzną wykonano na aparacie Philips X'pert XRD wyposażonym w grafitowy monochromator PW 1752/00, stosując promieniowania Cu Kα oraz filtr Ni. Refleksy mierzono w zakresie 2Θ: 10-40 stopni przy napięciu 30 kV oraz natężeniu prądu 30 mA.

3. Wyniki badań

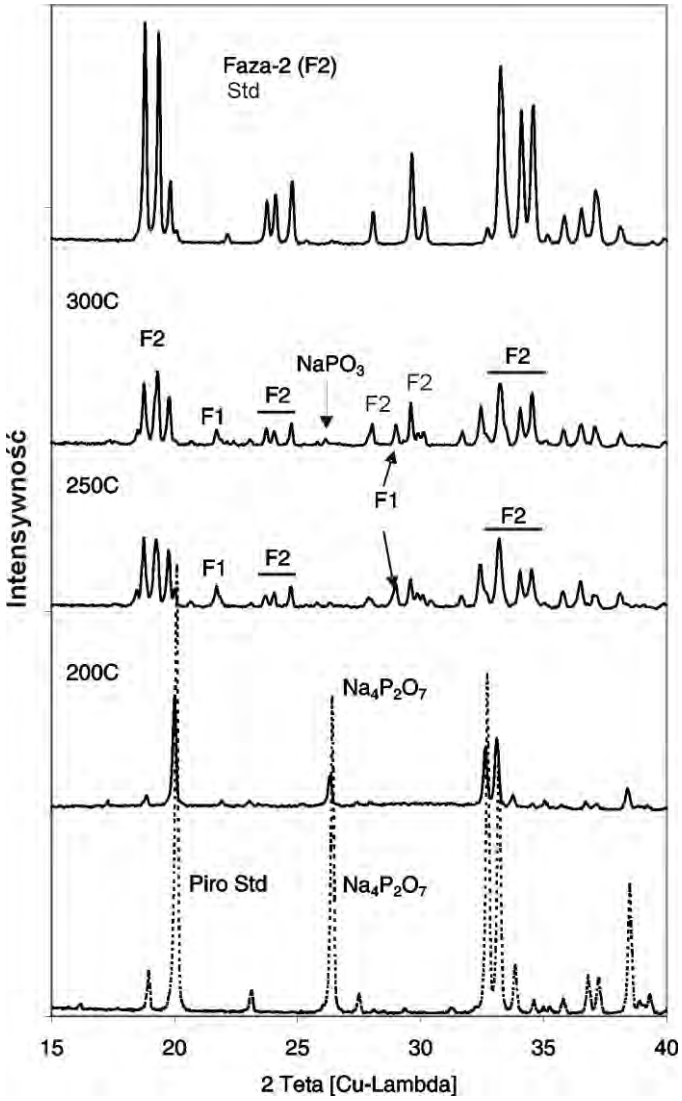
Wyniki badań zostały przedstawione na wykresach zbiorczych poniżej. Rysunki przedstawiają dyfraktogramy próbek kalcynowanych w temperaturach: 200, 250 i 300 ^{o}C na tle dyfraktogramów próbek standardowych: $Na_4P_2O_7$ i $Na_5P_3O_{10}$-II (Faza-2), będących podstawą identyfikacji fazowej.



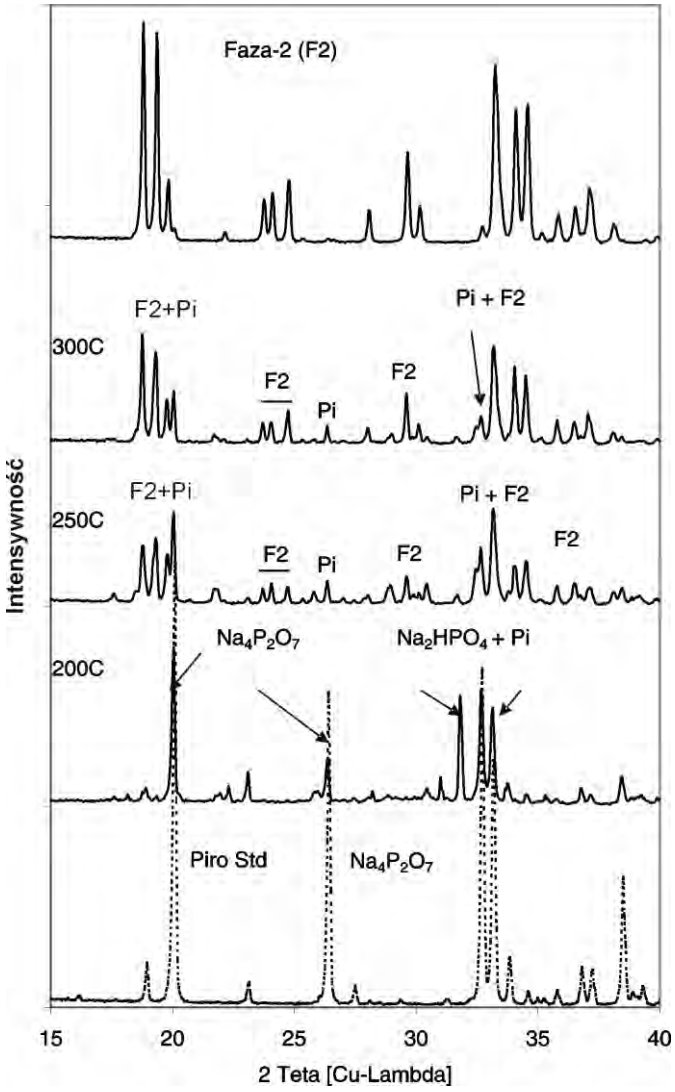
Rys. 1. Dyfraktogramy próbek, charakteryzujących się molowym stosunkiem Na:P = 2:1, otrzymanych z kwasu fosforowego nie zawierającego zanieczyszczeń i prażonych w temperaturach wykazanych na rysunku.
Standardy: $Na_4P_2P_7$, Faza-2 (F2) = $Na_5P_3O_{10}$-II.
W badanych próbkach zidentyfikowano: Pi = $Na_4P_2O_7$, HPi = $Na_2H_2P_2O_7$ oraz F2 = $Na_5P_3O_{10}$-II (Faza-2)



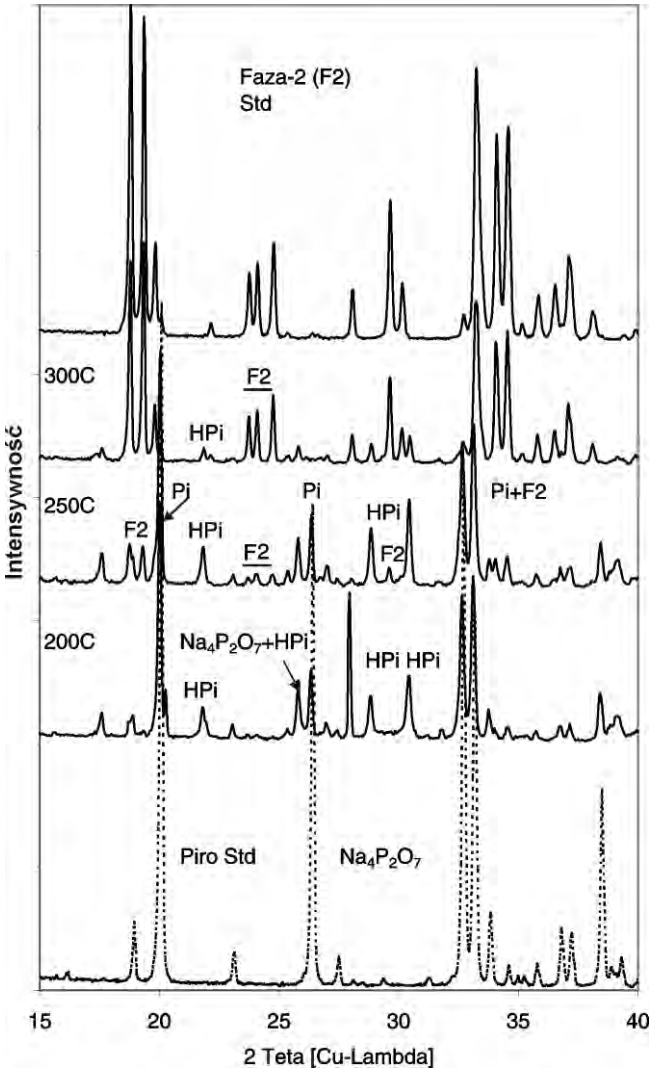
Rys. 2. Dyfraktogramy próbek, charakteryzujących się molowym stosunkiem Na:P = 2:1, otrzymanych z kwasu fosforowego zawierającego 0,5% Fe i prażonych w temperaturach wykazanych na rysunku. Standardy: $Na_4P_2P_7$, Faza -2 (F2) = $Na_5P_3O_{10}$-II.
W badanych próbkach zidentyfikowano: F2 = $Na_5P_3O_{10}$-II (Faza-2), F1 = $Na_5P_3O_{10}$-I (Faza-1) oraz $NaPO_3$



Rys. 3. Dyfraktogramy próbek, charakteryzujących się molowym stosunkiem Na:P = 2:1, otrzymanych z kwasu fosforowego zawierającego 0,5% Al i prażonych w temperaturach wykazanych na rysunku. Standardy: $Na_4P_2P_7$, Faza-2 (F2)= $Na_5P_3O_{10}$-II
W badanych próbkach zidentyfikowano: F2 = $Na_5P_3O_{10}$ -II (Faza-2), F1 = $Na_5P_3O_{10}$-I (Faza-1) oraz $NaPO_3$



Rys. 4. Dyfraktogramy próbek, charakteryzujących się molowym stosunkiem Na:P = 2:1, otrzymanych z kwasu fosforowego zawierającego 0,5% F (wprowadzonego postaci SiF_6^{2-}) i prażonych w temperaturach wykazanych na rysunku.
Standardy: $Na_4P_2P_7$, Faza-2 (F2)= $Na_5P_3O_{10}$-II.
W badanych próbkach zidentyfikowano: Pi = $Na_4P_2O_7$, F2 = $Na_5P_3O_{10}$-II (niskotemperaturowa Faza-2)



Rys. 5. Dyfraktogramy próbek, charakteryzujących się molowym stosunkiem Na:P = 2:1, otrzymanych z kwasu fosforowego zawierającego 0,5% F (jako NaF) i prażonych w temperaturach wykazanych na rysunku.
Standardy: $Na_4P_2P_7$, Faza-2 (F2)= $Na_5P_3O_{10}$-II.
W badanych próbkach zidentyfikowano: Pi = $Na_4P_2O_7$, HPi = $Na_2H_2P_2O_7$, F2 = $Na_5P_3O_{10}$-II (Faza-2)

Z rysunków 1-3 wynika, że w produktach o stosunku molowym Na:P = 2:1 tworzy się difosforan sodu w temperaturze 200 ^oC zarówno bez zanieczyszczeń (rys. 1), jak i w obecności Fe^{3+} czy Al^{3+}. Różnice w składzie fazowym tych próbek występują w produktach prażenia w temperaturach wyższych.

Obecność jonów Fe^{3+} (rys. 2) powoduje, że difosforan sodu zanika w temperaturze 250 ^oC na rzecz tripolifosforanu sodu, a w temperaturze wyższej pojawiają się ślady metafosforanu sodu $NaPO_3$. Podobny do Fe^{3+} jest wpływ jonów Al^{3+} (rys. 3). W obecności zarówno żelaza, jak i glinu pojawia się refleks, który może być przypisany Fazie-1 (F1) tripolifosforanu sodu. Jest to wysokotemperaturowa odmiana tripolifosforanu, która może, według reguły Ostwalda, pojawić się jako faza metastabilna. Faza-1 w formie stabilnej jest oczekiwana powyżej temperatury 450 ^oC [6-10]. Zjawisko pojawienia się Fazy-1 poniżej tej temperatury i jej stabilizacja w obecności jonów Fe^{3+} i Al^{3+} w produktach o stosunku molowym Na:P = 5:3 zostało przez autorów opisane w innych pracach [11-12].

W próbkach bez zanieczyszczeń (rys. 1) difosforan nie zanika i w temperaturze 250 i 300 ^oC utrzymuje się w mieszanie z Fazą-2, która jest niskotemperaturową odmianą tripolifosforanu sodu.

Obecność fluoru w postaci jonu fluorokrzemianowego (SiF_6^{2-}) (rys. 4) hamuje proces kondensacji fosforanów sodu w taki sposób, że w niższej temperaturze prażenia (200 ^oC) oprócz głównego produktu difosforanu sodu jest obecna duża ilość Na_2HPO_4. W wyższej temperaturze (250 ^oC) tworzy się mieszanina Fazy-2 tripolifosforanu sodu i difosforanu sodu.

Fluor, również w postaci NaF (rys. 5), wywiera niekorzystny wpływ na tworzenie się difosforanu sodu. W niższych temperaturach prażenia (200-250 ^oC) oprócz głównego produktu difosforanu sodu Pi = ($Na_4P_2O_7$) występuje wodorodifosforan sodu HPi = $Na_2H_2P_2O_7$, natomiast w temperaturze 300 ^oC produktem prażenia jest Faza-2 tripolifosforanu sodu.

4. Wnioski

Wpływ zanieczyszczeń obecnych w kwasie fosforowym na skład fazowy produktu otrzymanego w wyniku zobojętnienia kwasu roztworem NaOH do stosunku molowego Na:P = 2:1, odparowania do sucha i prażenia w temperaturach 200, 250 i 300 ^oC zależy od rodzaju zanieczyszczenia i temperatury prażenia.

Produktami prażenia w temperaturze 200 ^oC są:

a) difosforan sodu zarówno, gdy otrzymuje się go z kwasu bez zanieczyszczeń, jak i w obecności takich zanieczyszczeń, jak Fe^{3+}, Al^{3+},

b) mieszanina difosforanu sodu Pi = ($Na_4P_2O_7$) i diwodorodifosforanu sodu HPi = $Na_2H_2P_2O_7$, gdy powstaje w obecności fluoru, wprowadzonego do kwasu w postaci NaF,

c) difosforan sodu Pi = ($Na_4P_2O_7$) i Na_2HPO_4 gdy powstaje w obecności fluoru w postaci SiF_6^{2-}.

Wyższe temperatury prażenia, 250 lub 300 ^oC, sprzyjają powstawaniu niskotemperaturowej odmiany tripolifosforanu sodu $Na_5P_3O_{10}$-II (Fazy-2). W rezultacie otrzymuje się mieszaninę difosforanu i Fazy-2. W niektórych przypadkach powstaje mieszanina Fazy-2 i Fazy-1 z domieszką minimalnej ilości $NaPO_3$.

Podsumowując, najmniej korzystnym zanieczyszczeniem jest fluor. Niezależnie od tego, czy występuje on w postaci jonu fluorkowego czy fluorokrzemianowego, nie sprzyja tworzeniu się czystego difosforanu sodu. Towarzyszą mu inne sole.

Literatura

[1] Fuchs J. 1977. *Production and use of detergent grade sodium triphosphate in the USA*. Proc. 1st Int. Congress on Phosphorus Compounds IMPHOS, Paris, 201- 217.

[2] Rashchi F., Finch J.A. 2000. *Polyphosphates: A review of their chemistry and application with particular reference to mineral processing*. Minerals Eng. 13: 1019-1035.

[3] Grosse J., Nielen H. 1983. *Sodium tripolyphosphate – raw materials, production process and quality*. Tenside Detergents. 20(6): 285-288.

[4] Kowalski Z., Kijkowska R., Pawłowska-Kozinska D., Wzorek Z. 2002. *Sodium tripolyphosphate and other condensed sodium phosphates production methods*. Pol. J. Chem. Technol. 4: 27-33.

[5] Kijkowska R., Pawłowska-Kozinska D., Kowalski Z., Jodko M., Wzorek Z. 2002. *Wet--process phosphoric acid obtained from Kola apatite. Purification from sulphates, fluorine and metals*. Sep. Pur. Technol. 28: 197-205.

[6] Van Wazer J.R. 1958. *Phosphorus and its compounds*. Interscience Publishers, New York, s. 638-656.

[7] Corbridge E.E.C. 1974. *The structural chemistry of phosphorus*. Elsevier, Amsterdam 127-140.

[8] Davies D.R., Corbridge D.E.C. 1958. *The crystal structure of sodium triphosphate, $Na_5P_3O_{10}$, Phase II*. Acta Crystallogr. 11: 315-319.

[9] Dymon J.J., King A.H. 1951. *Structure studies of the two forms of sodium tripolyphosphate*. Acta Crystallogr. 4: 378-379.

[10] Corbridge D.E.C. 1960. *The crystal structure of sodium triphosphate, $Na_5P_3O_{10}$, Phase I*. Acta Crystallogr. 13: 263-269.

[11] Kijkowska R., Kowalski Z., Pawłowska-Kozińska D., Wzorek Z. 2004. *Effect of aluminum on $Na_5P_3O_{10}$ (Form-II → Form-I) thermal transformation*. Ind. Eng. Chem. Res. 43: 5221-5225.

[12] Kijkowska R., Kowalski Z., Pawłowska-Kozińska D., Wzorek Z., Gorazda K. 2007. *Effect of impurities (Fe^{3+} and Al^{3+}) on the temperature of sodium tripolyphosphate formation and polymorphic transformation*. Ind. Eng. Chem. Res. 46: 6401.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Regina Kijkowska, Zygmunt Kowalski, Danuta Pawłowska-Kozińska, Zbigniew Wzorek

Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej

ANTAGONIZM MIĘDZY JONAMI SiF_6^{2-} i Al^{3+} WZGLĘDEM PRZEMIANY POLIMORFICZNEJ (Faza-II → Faza-I) TRIPOLIFOSFORANU SODU

Streszczenie

Wpływ zanieczyszczeń Al^{3+} i SiF_6^{2-} na temperaturę przemiany polimorficznej tripolifosforanu sodu TPFS = $Na_5P_3O_{10}$ (Faza-II → Faza-I) zbadano metodą dyfrakcji promieni X, spektroskopii IR oraz mikroskopii skaningowej (SEM). Obecność Al^{3+}, jako zanieczyszczenia, inhibituje rozrost ziaren tworzącego się TPFS i promuje tworzenie się wysokotemperaturowej Fazy-I w temperaturze niższej (350-450 ^oC) niż oczekiwana (450-500 ^oC). Jednoczesna obecność Al^{3+} i SiF_6^{2-} niweluje efekt Al^{3+} i hamuje wyraźnie przemianę (Faza-II → Faza-I) nawet w temperaturze 500 ^oC. Do pełnej transformacji fazowej potrzebna jest temperatura co najmniej 550 ^oC. Z kolei obecność tylko SiF_6^{2-} sprzyja rozrostowi ziaren, nie mając jednak wpływu na temperaturę przemiany polimorficznej w porównaniu z TPFS bez zanieczyszczeń. Antagonistyczny efekt badanych jonów tkwi przypuszczalnie w ich wpływie na rozrost ziaren i stopień krystaliczności $Na_5P_3O_{10}$.

ANTAGONISM BETWEEN SiF_6^{2-} and Al^{3+} TOWARDS POLYMORPHIC (Form-II → Form-I) TRANSFORMATION OF TRIPOLYPHOSPHATE

Summary

An effect of the presence of Al^{3+} and SiF_6^{2-} as impurity ions on temperature of polymorphic transformation of pentasodium tripolyphosphate $Na_5P_3O_{10}$ (Form-II → Form-I) has been investigated using X-ray powder diffraction, Ir spectroscopy and scanning electron microscopy, (SEM) methods.

The presence of Al^{3+} alone inhibits grain growth and promotes high-temperature modification (Form-I) formation at lower (350-450 ^oC) than expected (450-500 ^oC) temperatures of ignition. The simultaneous presence of Al^{3+} and SiF_6^{2-} suppresses the effect of Al^{3+} to such an extent that to complete phase transformation higher (at least 550 ^oC) ignition temperature is required. The presence of SiF_6^{2-} alone promotes grain growth, but does not affect the temperature of polymorphic transformation with respect to the reference sample, not containing the impurities. The antagonistic effect of the investigated ions on grain growth is believed to play a crucial role in the polymorphic transformation of $Na_5P_3O_{10}$.

1. Wstęp

Tripolifosforan sodu (TPFS) = $Na_5P_3O_{10}$ jest podstawowym składnikiem nowoczesnych detergentów [1-5]. W procesie prania pełni wiele pożytecznych funkcji: reguluje pH środowiska wodnego, reaguje z jonami Ca^{2+} i Mg^{2+}, tworząc rozpuszczalne w wodzie związki kompleksowe, chroni elementy maszyny piorącej przed korozją. W przeciwieństwie do TPFS, detergenty nie zawierające fosforanów, oparte na nierozpuszczalnych zeolitach osadzają się na tkaninie i są mniej efektywne przez to, że wiążą w wyniku wymiany jonowej tylko jon Ca^{2+}, natomiast nie wiążą jonu Mg^{2+}. Aby zwiększyć efektywność „wolnych od fosforanów" detergentów, wprowadza się do nich takie dodatki, jak polikarboksylany, które nie ulegają biodegradacji, EDTA, cytryniany, enzymy itd. Dyskusyjnym problemem związanym ze stosowaniem detergentów fosforanowych jest ich wpływ na zwiększenie eutrofikacji wód powierzchniowych, a więc negatywny wpływ na środowisko naturalne. Według szacunków CEEP (Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates) udział fosforanów w ściekach pochodzących z różnych źródeł kształtuje się w sposób następujący: 10-11% wnoszą detergenty, 23% pochodzi ze ścieków komunalnych, 49% z rolnictwa, 7% z funkcjonowania przemysłu, 10% z naturalnej erozji skał.

Zagrożenie wynikające ze stosowania detergentów fosforanowych traci znaczenie, gdyż w świetle przepisów UE (Dyrektywa nr 91/271) istnieje konieczność oczyszczania ścieków komunalnych zwłaszcza od związków fosforu i azotu. Nie ma przy tym znaczenia, czy ściek zawiera fosforanów o 10% więcej czy mniej, zwłaszcza że wobec dostępnych technologii stopień usunięcia fosforanów ze ścieku nie zależy od ich stężenia wyjściowego.

TPFS występuje w 3 postaciach krystalicznych. Znana jest postać uwodniona $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ oraz dwie odmiany bezwodne: niskotemperaturowa odmiana $Na_5P_3O_{10}$-II (Faza-II = F2) oraz wysokotemperaturowa odmiana $Na_5P_3O_{10}$-I (Faza-I = F1) [6-9]. Zależnie od temperatury prażenia mieszaniny o stosunku molowym Na:P = 5:3 powstaje jedna z bezwodnych form krystalicznych. Przemiana polimorficzna następuje w dość szerokim zakresie temperatur. Najczęściej obserwuje się ją między 450 a 500 ^oC [5].

W produkcji przemysłowej TPFS otrzymuje się z kwasu fosforowego termicznego lub ekstrakcyjnego (EKF) głęboko oczyszczonego. EKF nie oczyszczony za-

wiera zanieczyszczenia pochodzące z surowca fosforonośnego. Na przykład zatężony do ok. 80% H_3PO_4 EKF produkowany z koncentratu apatytowego Kola zawiera ok. 0,5% Al, 0,3% Fe, 0,15% Ti, 2% SO_4^{2-}, 0,2% F, a także inne pierwiastki o niższej zawartości [10]. Wpływ zanieczyszczeń zawartych w kwasie fosforowym na skład fazowy i przemiany zarówno F2 → F1 jak i F1 → F2 jest przedmiotem badań prowadzonych w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej, Politechniki Krakowskiej. Badania te wykazują, że Al^{3+} i Fe^{3+} stabilizują wysokotemperaturową odmianę F1 w zakresie niskich temperatur (poniżej 450 ^oC w obszarze stabilności F2) oraz promuje przemianę F2 → F1 poniżej ogólnie przyjętej temperatury przemiany, tj. 450 ^oC [11, 12]. Obecność jonów siarczanowych z kolei hamuje przemianę fazową F2 → F1 w takim stopniu, że aby otrzymać wysokotemperaturową odmianę F1, wymagane jest kalcynowanie TPFS w temperaturze powyżej 500 ^oC [13].

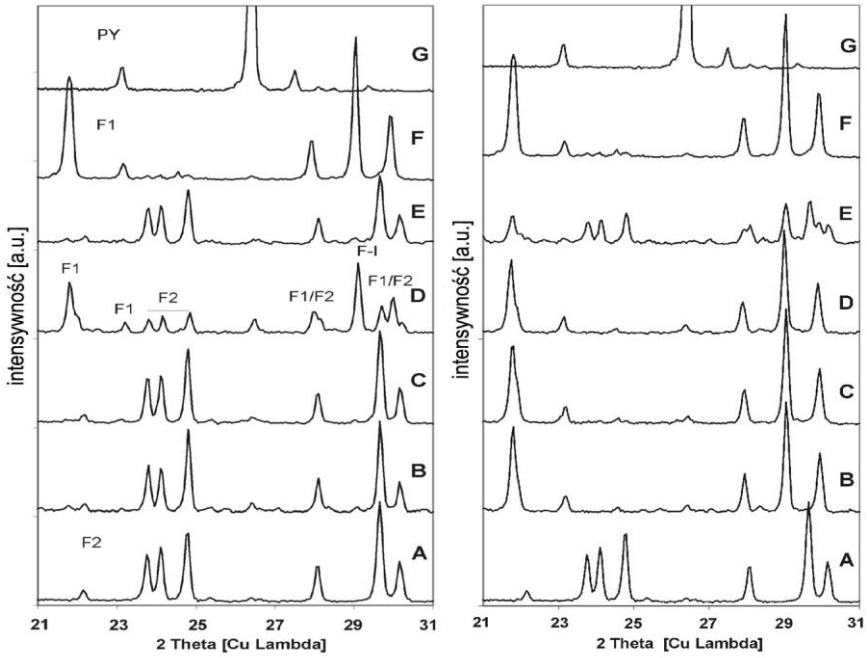
2. Cel i metodyka badań

Obecny w EKF fluor występuje w postaci jonu fluorkowego F^- oraz fluorokrzemianowego SiF_6^{2-}. Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu jonu fluorokrzemianowego oraz jednoczesnej obecności jonów Al^{3+} i SiF_6^{2-} na temperaturę przemiany fazowej Faza-2 → Faza-1.

W badaniach użyto kwasu fosforowego (15 M) cz.d.a. $AlPO_4 \cdot H_2O$ (Rdh Lab. GmbH & Co, Germany) oraz H_2SiF_6 (40% wag.), POCh SA. Do roztworu kwasu fosforowego wprowadzano odpowiednią ilość związków fluoru lub Al^{3+} + SiF_6^{2-}, a następnie 0,5 M roztwór NaOH do uzyskania stosunku molowego Na:P = 5:3. Otrzymany roztwór ortofosforanów sodu odparowywano do sucha. Suchą pozostałość ucierano w moździerzu, przesiewano przez sito 0,16 mm i prażono przez dwie godziny w temperaturach 350, 400, 450, 500 i 550 ^oC. Produkt prażenia badano metodą dyfrakcji promieni X, spektroskopii IR oraz mikroskopii skaningowej (SEM).

3. Wyniki badań

Dyfraktogramy na rys. 1 i 2 ilustrują różnice składu fazowego próbek prażonych w 450 i 500 ^oC. Identyfikacja fazowa próbek w mieszaninie Faza-I/Faza-II opiera się na obecności pików (F1): 2Θ w położeniu 21,7^o i 29,0^o, charakterystycznych dla Fazy-I, oraz 3 pików (F2) rejestrowanych w przedziale 2Θ 23-25°, charakterystycznych dla Fazy-II.



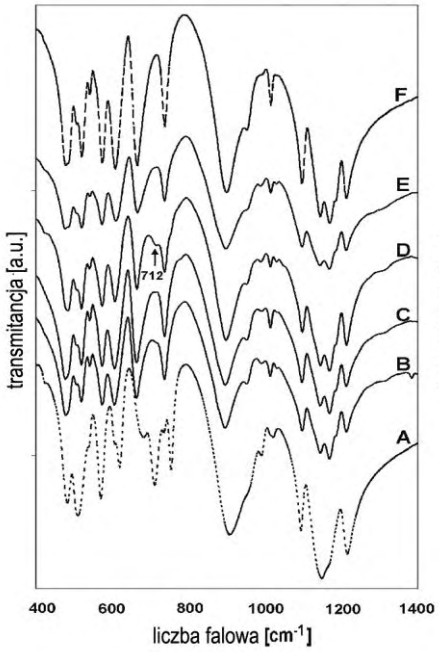
Rys. 1. Dyfraktogramy próbek prażonych w 450 ^{o}C Rys. 2. Dyfraktogramy próbek prażonych w 500 ^{o}C

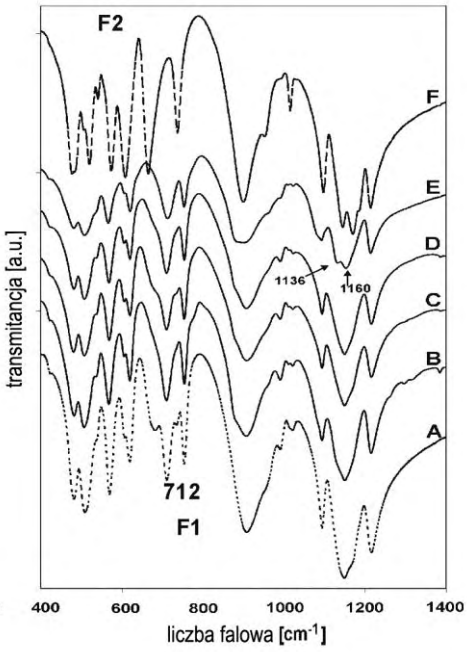
A = $Na_5P_3O_{10}$ - II (Faza-II) = F2, standard,
B = $Na_5P_3O_{10}$ bez zanieczyszczeń (próbka odniesienia),
C = $Na_5P_3O_{10}$ zawierający 0,5% F w postaci SiF_6^{2-},
D = $Na_5P_3O_{10}$ zawierający 0,5% Al ,
E = $Na_5P_3O_{10}$ zawierający 0,5% Al + 0,5% F w postaci SiF_6^{2-},
F = $Na_5P_3O_{10}$ - I (Faza-I) = F1, standard,
G = $Na_4P_2O_7$ = Pi, standard.

TPFS, zawierający 0,5% F w postaci jonu fluorokrzemianowego (rys. 1C), prażony w temperaturze 450 ^{o}C, jest w postaci wysokokrystalicznej Fazy-II, podobnej do próbki odniesienia nie zawierającej zanieczyszczeń (rys. 1B). Przeciwnie, obecność glinu (0,5% Al) promuje w 450 ^{o}C przemianę Faza-II $\rightarrow$ Faza-I, co przejawia się pojawieniem się pików Fazy-I o wysokiej intensywności (F1) i obniżeniem intensywności pików Fazy-II (F2) w zakresie 2Θ: 23-25 (rys. 1D). Gdy Al^{3+} i SiF_6^{2-} są jednocześnie obecne (rys. 1E), promujący przemianę fazową efekt glinu zanika (brak pików Fazy-I) i TPFS kalcynowany w 450 ^{o}C jest ponownie w postaci Fazy-II, ale jej krystaliczność w stosunku do 1B i 1C jest niższa. Efekty zilustrowane na rys. 1 wystąpiły również w temperaturach niższych (350-400 ^{o}C). W temperaturze prażenia 500 ^{o}C wpływ zanieczyszczeń na skład fazowy (TPFS = Faza-I), gdy występują osobno SiF_6^{2-} (rys. 2C) i Al^{3+} (rys. 2D), zanika w stosunku do próbki bez zanieczyszczeń (rys. 2B). Natomiast jednoczesna obecność Al^{3+} i SiF_6^{2-} hamuje

przemianę polimorficzną i w konsekwencji produkt kalcynowany w 500 °C jest mieszaniną Fazy-I/Fazy-II (rys. 2E). Otrzymanie TPFS w postaci Fazy-I, przy jednoczesnej obecności Al^{3+} i SiF_6^{2-} jako zanieczyszczeń, wymaga temperatury prażenia 550 °C.

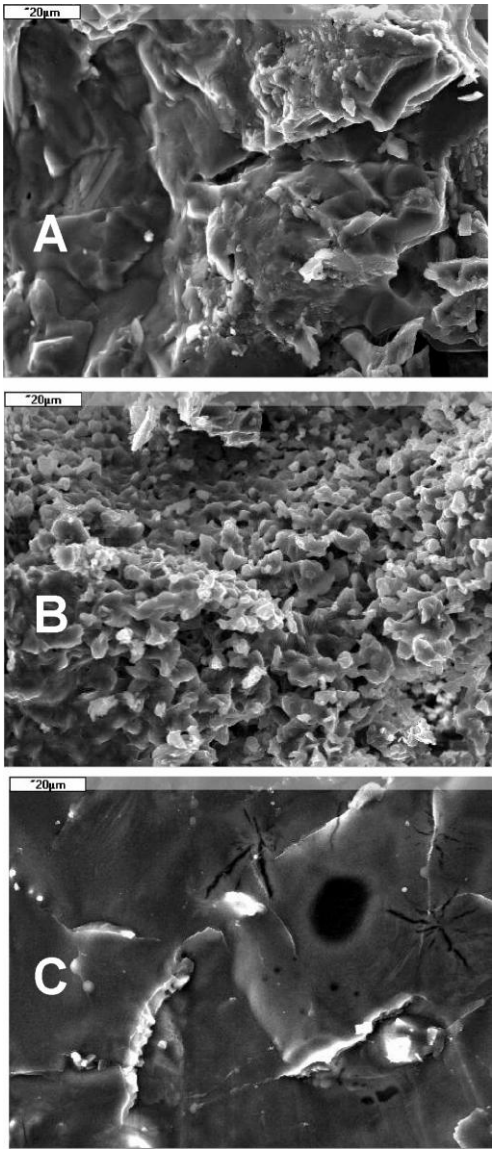
Antagonizm jonów SiF_6^{2-} i Al^{3+}, polegający na tym, że SiF_6^{2-} niweluje wywołany obecnością Al^{3+} efekt przemiany Faza-II → Faza-I w niższych temperaturach niż oczekiwana, jest również widoczny w widmach IR. Przykładem są widma IR próbek kalcynowanych w 400 °C, przedstawionych na rys. 3 w porównaniu z Fazą-I (rys. 3A, linia kropkowana), Fazą-II (rys. 3F, linia przerywana) oraz próbką bez zanieczyszczeń (próbka odniesienia) (rys. 3B).





Rys. 3. Widma IR próbek prażonych w 400 °C Rys. 4. Widma IR próbek prażonych w 500 °C

A = $Na_5P_3O_{10}$ - I (Faza-I), standard,
B = $Na_5P_3O_{10}$ bez zanieczyszczeń (próbka odniesienia),
C = $Na_5P_3O_{10}$ zawierający 0,5 % F w postaci SiF_6^{2-},
D = $Na_5P_3O_{10}$ zawierający 0,5 % Al,
E = $Na_5P_3O_{10}$ zawierający 0,5 % Al + 0,5 % F w postaci SiF_6^{2-},
F = $Na_5P_3O_{10}$ - II (Faza-II), standard.



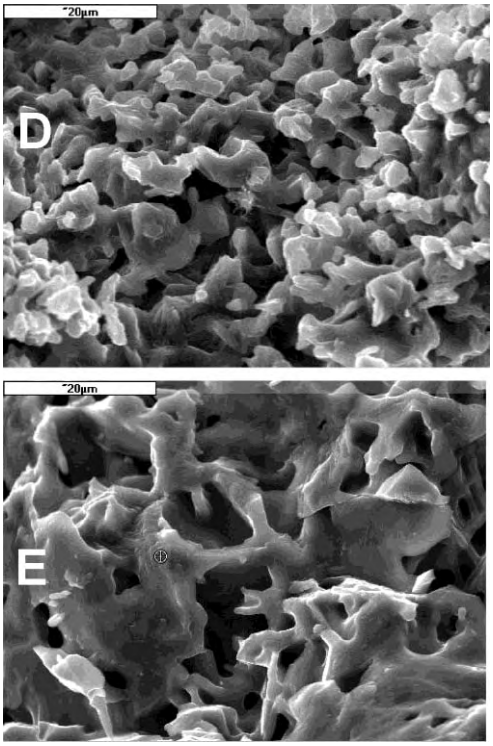
Rys. 5. Mikrofotografie SEM próbek prażonych w 450 ^{o}C (belka = 20µm)
A – TPFS bez zanieczyszczeń,
B – TPFS zawierający 0,5 % Al,
C – TPFS zawierający 0,5 % F (w postaci SiF_6^{2-})

Widma IR próbek prażonych w 400 ^{o}C są charakterystyczne dla Fazy-II. Wyjątkiem jest słabe pasmo Fazy-I przy liczbie falowej 712 cm^{-1} próbki zawierającej wyłącznie Al^{3+} (rys. 3D, strzałka). Wprowadzenie do takiej próbki jonu SiF_6^{2-} po-

woduje zniknięcie tego pasma (rys. 3E), co świadczy o zahamowaniu promowanej przez Al przemiany Faza-II → Faza-I.

Widma IR na rys. 4 wykazują, że w temperaturze prażenia 500 ^{o}C TPFS w próbkach bez zanieczyszczeń, a także w tych, które zawierają sam Al^{3+} lub sam SiF_6^{2-}, uległ przemianie do Fazy-I. Jednakże gdy SiF_6^{2-} i Al^{3+} są jednocześnie obecne, widmo IR pokazuje, że nawet w temperaturze 500 ^{o}C (rys. 4E, strzałki) zarejestrowany został dublet, chociaż o słabej rozdzielczości, przy liczbie falowej 1136 cm^{-1} i 1160 cm^{-1}, charakterystyczny dla Fazy-II.

Przykłady mikrofotografii SEM na rys. 5 i 6 pokazują, że w obecności jonu Al^{3+} tworzy się drobnokrystaliczny TPFS (rys. 5B i 6D), natomiast w obecności SiF_6^{2-} kryształy rozrastają się w sposób znaczący (rys. 5C i 6E). Odniesienie tych mikrofotografii SEM do dyfraktogramów na rys. 1D (piki 2Θ 21,7^{o} i 29,0^{o} wskazujące na obecność Fazy-I w obecności Al^{3+}) i rys. 1E (brak wymienionych pików w obecności Al^{3+} i SiF_6^{2-}) wydaje się potwierdzać przypuszczenie, że wielkość kryształów TPFS może mieć znaczenie dla przemiany polimorficznej.



Rys. 6. Mikrofotografie SEM próbek prażonych w 450 ^{o}C (belka = 20µm)
D – TPFS zawierający 0,5 % Al^{3+},
E – TPFS zawierający 0,5 % Al^{3+} + 0,5 % F (w postaci SiF_6^{2-})

4. Wnioski

TPFS zawierający niskotemperaturową Fazę-II bez zanieczyszczeń wymaga prażenia w temperaturze wyższej niż 450 ^{o}C, aby przemiana polimorficzna Faza-II → Faza-I była możliwa, co jest zgodne z publikowanym w literaturze stanem wiedzy.

Al^{3+} inhibituje rozrost ziaren TPFS i sprzyja polimorficznej przemianie w temperaturach niższych (350-450 ^{o}C) niż oczekiwana (450-500 ^{o}C). Jednoczesna obecność zanieczyszczeń w postaci jonów (SiF_6^{2-} +Al^{3+}) niweluje efekt Al^{3+} i, aby przemiana polimorficzna Faza-II → Faza-I była możliwa, konieczne jest prażenie w temperaturze przynajmniej 550 ^{o}C.

Obecność jonu SiF_6^{2-} (bez Al^{3+}) nie ma wpływu na temperaturę przemiany polimorficznej TPFS, a jedynie sprzyja rozrostowi jego kryształów.

Literatura

[1] Fuchs J. 1977. *Production and use of detergent grade sodium triphosphate in the USA.* Proc. 1st Int. Congress on Phosphorus Compounds IMPHOS, Paris, s. 201-217.

[2] Rashchi F., Finch J.A. 2000. *Polyphosphates: A review of their chemistry and application with particular reference to mineral processing*. Minerals Eng. 13: 1019-1035.

[3] Grosse J., Nielen H. 1983. *Sodium tripolyphosphate – raw materials, production process and quality.* Tenside Detergents 20(6): 285-288.

[4] Kowalski Z., Kijkowska R., Pawłowska-Kozinska D., Wzorek Z. 2002. *Sodium tripolyphosphate and other condensed sodium phosphates production methods*. Pol. J. Chem. Technol. 4: 27-33.

[5] Van Wazer J. R. 1958. *Phosphorus and its compounds.* Interscience Publishers, New York, s. 638-656.

[6] Corbridge E.E.C. 1974. *The structural chemistry of phosphorus*. Elsevier, Amsterdam., s. 127-140.

[7] Davies D.R., Corbridge D.E.C. 1958. *The crystal structure of sodium triphosphate,* $Na_5P_3O_{10}$, *Phase II.* Acta Crystallogr. 11: 315-319.

[8] Dymon J.J., King A.H. 1951. *Structure studies of the two forms of sodium tripolyphosphate.* Acta Crystallogr. 4: 378-379.

[9] Corbridge D.E.C. 1960. *The crystal structure of sodium triphosphate,* $Na_5P_3O_{10}$, *Phase I.* Acta Crystallogr. 13: 263-269.

[10] Kijkowska R., Pawłowska-Kozinska D., Kowalski Z., Jodko M., Wzorek Z. 2002. *Wet-process phosphoric acid obtained from Kola apatite. Purification from sulphates, fluorine and metals*. Sep. Pur. Technol. 28: 197-205.

[11] Kijkowska R., Kowalski Z., Pawłowska-Kozińska D., Wzorek Z. 2004. *Effect of aluminum on* $Na_5P_3O_{10}$ *(Form-II → Form-I) thermal transformasion.* Ind. Eng. Chem. Res. 43: 5221-5225.

[12] Kijkowska R., Kowalski Z., Pawłowska-Kozińska D., Wzorek Z., Gorazda K. 2007. *Effect of impurities (*Fe^{3+} *and* Al^{3+}*) on the temperature of sodium tripolyphosphate formation and polymorphic transformation*. Ind. Eng. Chem. Res. 46: 6401.

[13] Kijkowska R., Kowalski Z., Pawłowska-Kozińska D., Wzorek Z., Gorazda K. 2007. *Effect of purification from sulphate on phase composition of sodium tripolyphosphate obtained from wet--process phosphoric acid derived from Kola apatite.* Phosphorus, Sulphur, and Silicon 182: 26-83.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Irena Szczygieł, Aleksandra Matraszek
Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu

OTRZYMYWANIE FOSFORANÓW LANTANOWCÓW – MOŻLIWOŚCI I OGRANICZENIA

Streszczenie

W pracy przedstawiono wady i zalety dwóch podstawowych technik otrzymywania ortofosforanów lantanowców – w reakcjach w fazie stałej i z roztworów. Opisano także wprowadzone w ostatnich latach modyfikacje tych procesów, które ułatwiają syntezę związków o oczekiwanej charakterystyce. Należą do nich: metody hydrotermalne, wykorzystanie ultradźwięków do mieszania fazy ciekłej, stosowanie związków powierzchniowo czynnych i odczynników kompleksujących jony lantanowca, a także reakcje aktywowane mechanicznie przez mielenie w fazie stałej. W prezentowanym przeglądzie szczególny nacisk położono na określenie wpływu tych technik na jakość otrzymywanego materiału, a zwłaszcza na jego czystość chemiczną i strukturalną. Zagadnienie to ma szczególne znaczenie dla zastosowań ortofosforanów.

SYNTHETIC PREPARATION OF LANTHANIDE PHOSPHATES – POSSIBILITIES AND CONSTRAINTS

Summary

This review presents the important problems of rare-earth orthophosphates synthesis from solutions and in solid state. The analysis describes novel trends in both techniques that make possible formation of compounds with expected characteristics. These modifications are: the hydrothermal method, ultrasonic mixing of liquid phase, the use of surface-active compounds and agents for complexing of lanthanide ions, as well as mechanochemical activation by milling in solid state. The particular attention is drawn to determine the influence of these techniques on the quality of obtained material, and above all on its chemical and structural purity. This is a fundamental problem in technical application of lanthanide orthophosphates.

1. Wstęp

Nowe technologie wymuszają wprowadzenie zmian w technikach wytwarzania i projektowania produktów opartych na materiałach nieorganicznych o strukturze trójwymiarowej, takich jak: krzemiany, wolframiany czy fosforany, w których występują oddziaływania dalekiego zasięgu. Od wielu lat obserwuje się szczególne zainteresowanie pierwiastkami ziem rzadkich i ich związkami jako materiałami o właściwościach użytecznych w nowoczesnych technologiach. Właściwości związków – termiczne, elektryczne, wytrzymałościowe, optyczne – a także reaktywność chemiczna określone są przez ich strukturę krystaliczną, rodzaj wiązań, rozmiar ziaren czy defekty strukturalne, a te w znacznym stopniu zależą od metody syntezy. Dlatego ważnym zagadnieniem jest wiedza dotycząca różnych technik ich otrzymywania oraz wybór metody odpowiedniej do oczekiwań dotyczących własności aplikacyjnych produktu.

W grupie związków, jakie tworzą pierwiastki ziem rzadkich, szczególne zainteresowania budzą syntetyczne ortofosforany lantanowców. Związki te mają bardzo wysoką temperaturę topnienia (1900-2100 ºC), są twarde i odporne na ścieranie, wykazują nikłą reaktywność chemiczną oraz nie rozpuszczają się w wodzie. Wysoka odporność chemiczna, stabilność termiczna, odporność na procesy wietrzenia mechanicznego oraz na promieniowanie powstające wskutek rozpadu aktynowców umożliwiają zastosowanie tego typu związków jako materiału do immobilizacji wysoko radioaktywnych odpadów nuklearnych [1] oraz kompozytów o unikatowych właściwościach stosowanych w ceramice specjalnej [2-4]. Ponadto proponowane jest zastosowanie $LnPO_4$ w kompozytach z tlenkami glinu i/lub cyrkonu jako ochrony przed wysokotemperaturową korozją metali [5] lub efektywne powłoki do termicznej ochrony obiektów kosmicznych wchodzących z orbity do atmosfery [6]. Możliwość stosowania fosforanów pierwiastków ziem rzadkich nie tylko w postaci krystalicznej, ale także w postaci proszków czy warstw na podłożach związane jest z ich właściwościami, takimi jak luminescencja w różnych zakresach spektralnych i selektywna absorpcja promieniowania w zakresie światła widzialnego oraz w nadfiolecie i podczerwieni (lasery bezpieczne dla oka ludzkiego czy ekrany promieniowania UV).

2. Charakterystyka ortofosforanów lantanowców

Ortofosforany pierwiastków ziem rzadkich są syntetycznymi analogami minerałów występujących w przyrodzie: monacytu, ksenotymu, rhabdophanu czy weinschenkitu i mogą krystalizować w różnych układach krystalograficznych.

Czyste bezwodne fosforany $LnPO_4$ (gdzie Ln = lantanowiec) zmieniają strukturę wraz ze zwiększaniem się promienia jonowego lantanowca (od Lu do La):

- Lu ÷ Ho i Y – krystalizują w tetragonalnej strukturze cyrkonu $ZrSiO_4$ i ksenotymu YPO_4, (14_1/amd);

- Eu ÷ La – w jednoskośnej strukturze monacytu $LnPO_4$, ($P2_1/n$).

$DyPO_4$, $TbPO_4$, $GdPO_4$ mogą krystalizować w obu strukturach, ale w wysokich temperaturach strukturą uprzywilejowaną energetycznie jest struktura tetragonalna.

Monacyt i ksenotym to struktury pokrewne. Strukturę monacytu można wyprowadzić ze struktury ksenotymu przez przesunięcie i nieznaczną rotację tetraedru PO_4 w płaszczyźnie (1 0 0).

Uwodnione ortofosforany cięższych lantanowców $LnPO_4 \cdot nH_2O$, zawierające w swym składzie zmienną liczbę cząsteczek wody krystalizacyjnej (n = 0,5-3), także krystalizują w różnych strukturach:

- Lu ÷ Ho, Y – w strukturze tetragonalnej ($14_1/amd$)
- La ÷ Tb – w strukturze heksagonalnej typu rhabdophane ($P6_222$).

$DyPO_4 \cdot H_2O$ może krystalizować także w strukturze rombowej lub tetragonalnej, a $(Gd,Tb,Dy)PO_4 \cdot 2H_2O$ w jednoskośnej typu weinschenkit (I_2/a).

Powszechnie uważa się, że struktura uwodnionych fosforanów $LnPO_4 \cdot nH_2O$ stabilizowana jest obecnością cząsteczek wody. Podczas ogrzewania tracą one wodę w zakresie temperatur 100-600 °C, a powyżej 600 °C zachodzi ich nieodwracalna, egzotermiczna przemiana w trwałą termodynamicznie strukturę jednoskośną monacytu (lżejsze lantanowce) lub ksenotymu (cięższe lantanowce). Temperatura przemiany polimorficznej rośnie w miarę wzrostu liczby atomowej lantanowca i dla Tb oraz Dy jest wyższa od 900 °C [7].

Trwałość bezwodnych ortofosforanów zwiększa się od Lu do La, tj. ze wzrostem promienia jonowego Ln [8]. Zgodnie ze swym składem stechiometrycznym bezwodne fosforany $LnPO_4$ występują w układach binarnych $Ln_2O_3 – P_2O_5$ [9-13].

3. Metody syntezy

Badania nad syntezą fosforanów ziem rzadkich prowadziło i wciąż prowadzi wielu autorów, stosując takie metody, jak: wysokotemperaturowe reakcje w fazie stałej, wytrącanie z roztworów wodnych (w tym z dodatkiem odczynników kompleksujących czy też pod wpływem podwyższonego ciśnienia), strącanie ze stopionych soli, techniki typu zol-żel (ang. *sol-gel*) i metody spaleniowe (ang. *combustion*).

Różnorodność proponowanych metod syntezy fosforanów lantanowców wynika z zapotrzebowania na nowe materiały, a raczej na nowe ich właściwości. One bowiem stanowią podstawowe kryterium i decydują o możliwościach zastosowania otrzymywanego produktu, a kształtowanie właściwości materiału, takich jak: skład chemiczny, struktura krystaliczna, wielkość ziaren, termiczne zachowanie, zaczyna się już na etapie syntezy. W wielu zastosowaniach, takich jak kataliza, ceramiczne materiały kompozytowe (nanowarstwy, nanocząstki) czy ekrany plazmowe (tzw. PDP) niezbędne są cząstki o rozmiarach nanometrycznych. Zazwyczaj nanocząstki wykazują lepszą aktywność katalityczną, uzyskują lepszą spiekalność w dużo niższych temperaturach niż tradycyjne materiały o milimetrowych lub mikronowych

rozmiarach ziaren i ciekawsze właściwości luminescencyjne w porównaniu z materiałami masowymi (ang. *bulk*). Proszki o dużej powierzchni właściwej i bardzo małym uziarnieniu dają spieki zwarte, o dużej gęstości, bez znacznego wzrostu ziaren, co jest procesem bardzo pożądanym dla materiałów ceramicznych.

3.1. Synteza w fazie stałej

Do niedawna często stosowaną metodą preparatyki bezwodnych ortofosforanów pierwiastków ziem rzadkich $LnPO_4$, gdzie Ln = lantanowce, itr, była tradycyjna reakcja syntezy w fazie stałej. Polega ona na przygotowaniu wyjściowych materiałów w założonych stosunkach wagowych, ich dokładnym kilkakrotnym wymieszaniu i ucieraniu w celu uzyskania jednorodnych preparatów. Tak przygotowane próbki są prasowane i poddawane wygrzewaniu/spiekaniu. Jako prekursory lantanowca stosowane są tlenki: Ln_2O_3 (Ln = pierwiastki ziem rzadkich z wyjątkiem Ce, Tb, Pr), CeO_2, Tb_4O_7, Pr_6O_{11} lub rzadziej sole: azotany, chlorki czy siarczany, a źródłem fosforu jest kwas fosforowy H_3PO_4 lub fosforany amonu: $NH_4H_2PO_4$ lub $(NH_4)_2HPO_4$. Chlorki czy siarczany są stosowane rzadziej, gdyż pozostałości poreakcyjne w spiekach są trudne do usunięcia.

W przypadku Ce, Tb i Pr, lantanowców występujących w tlenkach na różnych, często mieszanych, stopniach utlenienia synteza często jest prowadzona w atmosferze redukującej (N_2) [14], choć, jak wynika z analizy literatury, Ce w zasadzie nie wymaga stosowania atmosfery redukującej, gdyż w skondensowanych fosforanach występuje na +3 stopniu utlenienia. W wyższych temperaturach (> 800 °C), w fosforanach, cer(IV) ulega redukcji do Ce(III), czemu towarzyszy wydzielenie równoważnej ilości tlenu [15-19].

Synteza w fazie stałej wymaga wysokich temperatur spiekania (powyżej 1000 ºC) i długich okresów wygrzewania niezbędnych do uzyskania dyfuzji atomów w fazie stałej, zarodkowania i wzrostu nowej fazy, a w konsekwencji otrzymania fazowo jednorodnego produktu. Bardzo często między kolejnymi etapami wygrzewania stosuje się także dodatkowe ucieranie reagentów zwiększające ich reaktywność. Istotnym kryterium otrzymania czystych fazowo ortofosforanów lantanowców jest zachowanie stechiometrii (stosunek molowy Ln:P = 1:1). Już niewielki nadmiar fosforu prowadzi do utworzenia mieszaniny fosforanów – oprócz $LnPO_4$ najczęściej powstaje $Ln(PO_3)_3$.

Według Onody i in. [20] otrzymanie fazowo czystych ortofosforanów o strukturze monacytu w reakcji różnych prekursorów Ln (tlenki, azotany, chlorki, węglany, szczawiany) z H_3PO_4 lub $NH_4H_2PO_4$ wymaga temperatur wyższych niż 1200 °C. Wyjątkiem jest $LaPO_4$, tworzący się już w 700 °C. W niższych temperaturach tworzą się fosforany o strukturze heksagonalnej, często niehomogeniczne i zawierające nieprzereagowane substraty lub związki pośrednie tworzące się podczas syntezy. W reakcji soli ceru(III) ($Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$, $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ i $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ z $(NH_4)_2HPO_4$ fazą pośrednią może być CeO_2 i dopiero w wyniku reakcji tego tlenku

z $(NH_4)_2HPO_4$ powstaje $CePO_4$. Tlenek ceru(IV) nie tworzy się w reakcjach tych soli z H_3PO_4, gdyż kwas jest bardziej reaktywny od $(NH_4)_2HPO_4$.

Reakcję syntezy $LnPO_4$ w fazie stałej badało i wciąż bada wielu autorów. Mechanizm i kinetykę ich syntezy w drodze spiekania tlenków różnych lantanowców (Ln = od La do Gd) z $NH_4H_2PO_4$ przy stosunku molowym Ln:P = 1 zaproponowano w pracy [21]. W zakresie temperatur 600-1300 °C, dla Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, mogą tworzyć się przejściowo trzy typy fosforanów lantanowca: $LnPO_4$ (Ln:P = 1), $Ln(PO_3)_3$ (Ln:P = 1/3) i $LnPO_7$ (Ln:P = 3), a podczas syntezy monacytu $CePO_4$ w powietrzu fazę przejściową stanowi $Ce^{+4}P_2O_7$.

Faza pośrednia $LnPO_7$ ulega dalszym reakcjom w zakresie temperatur 800--1000 °C, ale wymaga stosowania nieznacznego nadmiaru fosforu. Jednak dopiero kalcynacja w 1350 °C prowadzona przez 2 h pozwala otrzymać fazowo czysty monacyt. W tej temperaturze następuje rozkład drugiej pośredniej fazy, $Ln(PO_3)_3$, a produktami rozkładu są $LnPO_4$ i P_4O_{10}. Rozkład $Ce^{+4}P_2O_7$ zachodzi dwustopniowo:

$$4Ce^{+4}P_2O_7 \rightarrow 2Ce^{+3}(PO_3)_3 + 2Ce^{+3}PO_4 + O_2\uparrow,$$
$$Ce^{+3}(PO_3)_3 \rightarrow Ce^{+3}PO_4 + 1/2P_4O_{10}\uparrow.$$

Synteza wieloskładnikowych monacytów (zawierających w swym składzie kilka lantanowców) w fazie stałej jest trudniejsza, ponieważ tlenki lantanowców nie reagują w tej samej temperaturze i otrzymywane proszki są zawsze heterogeniczne. Homogenizację takich proszków można uzyskać przez kilkakrotne mielenie i podwyższenie temperatury końcowego spiekania.

Bezwodne, fazowo czyste ortofosforany $LnPO_4$, o strukturze monacytu bądź ksenotymu, można otrzymywać także podczas dłuższego wygrzewania uwodnionych fosforanów, $LnPO_4 \cdot nH_2O$, w 1400 °C. Takie wygrzewanie jest konieczne, gdyż pozwala na rozkład obecnych w $LnPO_4 \cdot nH_2O$ śladowych ilości wtórnych faz ($Ln(PO_3)_3$ czy $P_2O_7^{4-}$), które są wynikiem reakcji zaadsorbowanego kwasu H_3PO_4 z $LnPO_4$ lub jonów HPO_4^{2-} z $NH_4H_2PO_4$ [22-24]. Obecność nawet śladowych ilości tych wtórnych faz może ujemnie wpływać na właściwości otrzymywanych materiałów ceramicznych.

Według Karpowicha i in. [25] komercyjny, nanokrystaliczny $CePO_4 \cdot nH_2O$ ulega przemianie w formę monacytu już podczas ogrzewania w 800 °C przez 8 h i nie wykazuje obecności faz obcych, także amorficznych.

Właściwości fizykochemiczne materiałów w fazie stałej zmieniają się podczas procesów kruszenia, prasowania, mielenia i innych mechanicznych działań. Zjawiska te, znane jako procesy mechanochemiczne, obejmują wzrost powierzchni właściwej, tworzenie się defektów i odkształceń czy rozrywanie wiązań chemicznych. Zależą one głównie od warunków obróbki mechanicznej: typu mielenia, atmosfery i czasu trwania procesu. Aby zwiększyć skuteczność procesu mechanicznego, do ucierania dodawane są różne substancje zwilżające, np. woda, aceton, etanol czy benzen.

W ostatnich latach pojawiły się prace informujące o możliwości syntezy ortofosforanów pierwiastków ziem rzadkich o strukturze rhabdophane w reakcjach aktywowanych mechanicznie. Polegają one na wykorzystaniu reakcji chemicznych zachodzących podczas procesu mielenia w różnego rodzaju młynach [25-27].

Szybką metodę syntezy fosforanu lantanu $LaPO_4 \cdot nH_2O$ w fazie stałej w drodze mechanicznego mielenia stechiometrycznej mieszaniny $La(NO_3)_3$ i Na_2HPO_4 w obecności NaOH w młynkach planetarnych Retsch PM 400 ze średnią szybkością (3 h, temperatura pokojowa, kule ZrO_2, 350 obr./min) opracowali Diaz-Guillen i in. [27]. Otrzymano fosforan o morfologii igieł i dużej powierzchni właściwej (ok. 76 m^2/g), która podczas obróbki termicznej produktu w zakresie temperatur 400-700 °C ulegała drastycznemu zmniejszeniu (25% wartości powierzchni w temperaturze syntezy). Produkt uboczny tej reakcji, $NaNO_3$, można łatwo usunąć przez wymywanie wodą destylowaną.

Podobny sposób syntezy $LnPO_4 \cdot nH_2O$, gdzie Ln = Nd, Ce, zaproponowali Onoda i in. [26]. Wyjściowymi reagentami były $(NH_4)_2HPO_4$ i uwodnione sole Nd oraz Ce (azotany, chlorki i węglany). Autorzy przeprowadzali mielenie na mokro w obecności wody i/lub etanolu. Optymalny czas ucierania to 6 h a najlepszymi prekursorami Ln, zarówno neodymu, jak i ceru, są azotany. W próbkach ucieranych w obecności wody produkt był dobrze wykrystalizowany, a dodatek etanolu do mieszaniny reakcyjnej i późniejsze ogrzewanie otrzymanego fosforanu w 300 °C zdecydowanie zwiększały jego powierzchnię właściwą od 0,1 do 120 m^2/g .

Karpowich i in. [25] otrzymali ziarna $CePO_4$ o wielkości 150-200 nm w wyniku mielenia amorficznego CeO_2 z kwasem fosforowym H_3PO_4 (P:Ce = 1:1) w obecności acetonu z szybkością 400 obr./min przez 2 h i następnie spiekania osuszonego i sprasowanego produktu przez 20 h w 800 °C.

W każdym przypadku otrzymane fosforany zawierają fazy przejściowe CeO_2, difosforany i polifosforany, które usuwano poprzez kalcynację w temperaturach wyższych niż 900 °C. Pełne zagęszczenie proszku uzyskiwano w temperaturach wyższych niż 1250 °C.

Nisko krystaliczny $CePO_4$ może być otrzymany przez piętnastominutowe ucieranie sześciowodnego azotanu ceru(III), fosforanu(V) sodu (dwunastowodny) i wodorofosforanu diamonu (w stosunku molowym 1:1:1) w wibracyjnym młynie kulowym (MLW typ KM-1) w obecności izopropanolu [28]. W próbce otrzymanej przez utarcie substratów stwierdzona została obecność krystalicznych form $NaNO_3$ i $NH_4H_2PO_4$. Zatem w trakcie ucierania doszło do reakcji wymiany według równania:

$$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = CePO_4 \cdot nH_2O + 3NaNO_3 + (18 - n)H_2O.$$

Wygrzanie materiału, otrzymanego po przemywaniu wodą destylowaną, w 650 °C przez 2 h powoduje krystalizację ortofosforanu ceru(III) w postaci monacytu. W pracach [26; 27] ortofosforany lantanowców otrzymywano przez ucieranie substratów w młynach planetarnych przez długi czas 3-6 h, co powodowało, że by-

ły dobrze wykrystalizowane mimo braku dodatkowej obróbki cieplnej. Młyny planetarne umożliwiają rozdrabnianie z uzyskaniem uziarnienia poniżej 1 μm, powodują jednak także podniesienie temperatury mielonych próbek nawet do 500 °C, co samo w sobie przyspiesza reakcje syntezy. Dłuższe i bardziej intensywne mielenie wpływa prawdopodobnie już tylko na wzrost krystalitów tworzącego się fosforanu. Należy też wspomnieć, że duża szybkość mielenia może powodować zanieczyszczanie próbek materiałem, z którego wykonane są elementy mielące.

Konwencjonalne metody syntezy w fazie stałej dają fosforany bezwodne, $LnPO_4$, charakteryzujące się dużym rozmiarem ziarna i szerokim przedziałem ziarnowym. Otrzymywanie ziaren o odpowiedniej czystości i krystaliczności wymaga stosowania wysokich temperatur i długiego czasu spiekania, co z kolei powoduje wzrost wielkości ziaren i ich łatwe zaglomeryzowanie. Do otrzymania produktu jednorodnego chemicznie i strukturalnie o pożądanych, w określonych technologiach, właściwościach i morfologii, np. proszków o rozmiarach submikronowych i nanometrycznych, konieczne jest dalsze mielenie i ucieranie [29].

3.2. Synteza w roztworach

Synteza ortofosforanów pierwiastków ziem rzadkich z roztworów wodnych jest reakcją strącania i prowadzi do utworzenia związków uwodnionych, $LnPO_4 \cdot nH_2O$ ($n \approx 0{,}5$ dla Ln = La i Ce, n = 2 dla Ln = Gd, Tb, Dy, Y), zawierających w strukturze krystalicznej zmienną liczbę cząsteczek wody.

Reagentami są zwykle sole (azotany, chlorki), tlenki lub wodorotlenki pierwiastków ziem rzadkich i kwas fosforowy lub rzadziej $(NH_4)_2HPO_4$. Spośród prekursorów Ln preferowane są azotany, ponieważ dalsze/późniejsze ogrzewanie produktów prowadzi do termicznego rozkładu pozostałości, np. sorbowanych azotanów. W przypadku $LnCl_3$ w mieszaninie poreakcyjnej pozostaje niewygodny HCl, natomiast tlenki są stabilne termicznie i bardzo mało reaktywne, choć nie dają produktów ubocznych. Według niektórych autorów istotnym kryterium otrzymania czystych fazowo ortofosforanów lantanowców z roztworów jest zachowanie stechiometrii powyższych reakcji (stosunek molowy Ln:P = 1:1). Już niewielki nadmiar kwasu fosforowego prowadzi do utworzenia mieszaniny fosforanów. Oprócz $LnPO_4 \cdot nH_2O$ najczęściej powstaje $Ln(PO_3)_3$ [30] lub, w przypadku większego nadmiaru kwasu fosforowego, $Ln(PO_3)_3$ i LnP_5O_{14} [31]. Według innych [23] stechiometria wyjściowych reagentów nie wpływa praktycznie na skład wytrącanego osadu.

Na charakterystykę produktu wpływ mają: temperatura procesu, stężenie reagentów, pH roztworu oraz czas dojrzewania osadu w roztworze po wytrąceniu.

Reakcje prowadzone są w różnych temperaturach, najczęściej poniżej 80 °C, podczas intensywnego mieszania (mieszadło magnetyczne) lub pod chłodnicą zwrotną. Proces wytrącania fosforanów, szczególnie La i Ce, zachodzi bardzo wolno i wymaga temperatury 80 °C, a w niższych temperaturach – dojrzewania osadu

w roztworze w czasie przynajmniej 20 h. W rezultacie otrzymane osady mają dużą powierzchnię właściwą [23] i tworzą aglomeraty. Stosunek molowy Ln/P w strącanych fosforanach jest mniejszy od 1. Wiąże się to z obecnością resztkowego H_3PO_4 lub $(NH_4)_2HPO_4$ na powierzchni proszków [32]. Według Kijkowskiej i in. [7; 22] obecność grup HPO_4^{2-} w fosforanach krystalizujących z roztworów kwasu fosforowego i ich możliwa substytucja z grupami PO_4^{3-} prowadzi do obecności grup $P_2O_7^{4-}$ w proszkach ($2HPO_4^{2-} \rightarrow P_2O_7^{4-} + H_2O$).

Wielkość ziaren fosforanów pierwiastków ziem rzadkich zależy od stężenia użytych roztworów i czasu dojrzewania osadu w roztworze reakcyjnym. Im mniejsze stężenie reagentów, tym bardziej drobnokrystaliczny osad. Otrzymany w reakcji strącania 1 m roztworem H_3PO_4 wkraplanym do intensywnie mieszanego 0,5 m roztworu $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (P:Ce = 1), poddawany starzeniu (24 h), odwirowaniu i kilkakrotnemu płukaniu ortofosforan ceru ma kształt belek o długości 0,5 μm i średnicy 0,1 μm [33]. Osad $LaPO_4 \cdot nH_2O$ otrzymany w podobny sposób, ale z roztworów o mniejszym stężeniu prekursora, ma morfologię nanoprętów o wymiarach 15 na 100 nm [34], które tworzą jednak aglomeraty (200 nm), natomiast rozmiary krystalitów $LaPO_4$ otrzymanego w reakcji 20% H_3PO_4 i 0,05 m $Ln(OH)_3$, po dwugodzinnym spiekaniu w 700 ºC i 1200 ºC są zdecydowanie mniejsze i wynosiły odpowiednio: 15 nm i 46 nm [30]. Podczas syntezy z roztworów wodnych, nawet rozcieńczonych, powstają aglomeraty cząstek o niewielkich rozmiarach (kilkadziesiąt nm), a proces starzenia już w niskiej temperaturze (1 h, 30 °C) prowadzi do wzrostu ziaren, a starzenie w wyższych temperaturach ten wzrost przyspiesza i prowadzi do zwiększenia krystaliczności fosforanów [23].

Na krystaliczność proszków i ilość faz resztkowych wpływa głównie pH. Ze wzrostem pH stopień krystaliczności osadu drastycznie maleje (poszerzone linie dyfrakcyjne w widmie rentgenowskim). Kwasowość roztworu nie wpływa natomiast na rozmiar ziaren fosforanu, gdyż syntezowane przy różnych pH proszki charakteryzują się podobną morfologią i wielkością powierzchni właściwej [23]. Zjawisko to może świadczyć o anizotropowym charakterze kryształów (morfologia igieł) tworzących się podczas strącania. Ilość resztkowych substancji, choć niewielka (mniejsza niż 2%), jest proporcjonalna do wielkości powierzchni właściwej osadu i rośnie ze wzrostem pH roztworu oraz ze zmniejszaniem się stosunku molowego Ln:P. Usunięcie tych pozostałości za pomocą procesu wymywania jest niemożliwe. Skuteczną metodą jest wygrzewanie w ok. 1400 °C. Jest to bardzo istotne w przypadku materiałów ceramicznych, gdzie fazy wtórne mogą decydować o przebiegu procesu lub o właściwościach produktu finalnego.

Synteza ortofosforanów pierwiastków ziem rzadkich z roztworów wodnych jest czasochłonna, wymaga precyzyjnej kontroli pH oraz temperatury i sprzyja tworzeniu dość twardych, zwartych aglomeratów za pomocą wiązań wodorowych.

Dodatek etanolu, także rozpuszczalnika polarnego, powoduje zastąpienie grup hydroksylowych grupami etoksylowymi, które osłabiają wiązania wodorowe. Cząsteczki wytrącanej fazy $LnPO_4$ są pokryte cząsteczkami rozpuszczalnika użytego w

reakcji syntezy, co ogranicza wzrost ziaren i równocześnie zapobiega ich aglomeryzacji [35]. Tworzący się osad jest drobnokrystaliczny (średnia wielkość ziaren ~66 nm) i słabo zagregowany.

Nanorozmiarowe cząsteczki uwodnionego $LnPO_4$ otrzymywane w reakcji wolnego kontrolowanego strącania kwasem fosforowym z wodno-alkoholowego (H_2O/C_2H_5OH = 8 : 2) roztworu $Ln(NO_3)_3$ tworzą słabe aglomeraty, które z łatwością mogą być rozbite ultradźwiękami tuż po jego utworzeniu [36]. Podobne cechy wykazują stabilne żele $LnPO_4 \cdot nH_2O$, które otrzymali autorzy prac [37; 38] w reakcjach między różnymi solami pierwiastków ziem rzadkich i kwasem ortofosforowym w roztworach wodnych i w alkoholu etylowym. Syntezowane w roztworach wodnych są grubokrystaliczne, a w etanolu – drobnokrystaliczne. Także synteza proszków w różnych aprotonowych rozpuszczalnikach powoduje tworzenie się drobnych cząsteczek, których powierzchnia właściwa rośnie liniowo, gdy maleje napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika.

Od kilku lat prowadzi się badania zmierzające do uzyskania fosforanów pierwiastków ziem rzadkich o nanowymiarowych krystalitach. Można je uzyskać w układach zawierających czynniki kompleksujące jony lantanowców. Ograniczają one rozrost ziaren i dzięki kontrolowanemu powolnemu wytrącaniu z chelatów umożliwiają otrzymanie jednorodnych krystalitów o pożądanej morfologii [42; 43].

Kształt i wielkość otrzymywanych proszków zależą nie tylko od temperatury, pH, stężenia prekursorów jonów lantanowca i fosforanowych w roztworze, ale także od ilości i rodzaju czynnika chelatującego, a rozmiar porów i wielkość powierzchni właściwej mogą być kontrolowane przez zmianę stosunku molowego Ln:czynnik kompleksujący. Reakcje wytrącania fosforanów pierwiastków ziem rzadkich często zachodzą już w temperaturze pokojowej, ale do destabilizacji kompleksów niezbędne jest podgrzanie roztworu reakcyjnego.

W opublikowanych pracach jako czynniki kompleksujące użyto H_3hedtra (N-(2-hydroksyetylo)etylenodian-N,N',N' kwasu trójoctowego), kwasu cytrynowego ($C_6H_8O_7$) i tripolifosforanu sodu ($Na_5P_3O_{10}$).

Fakt tworzenia kompleksów przez jony metali lantanowców z organicznym czynnikiem chelatującym H_3hedtra w roztworach wodnych jest znany [39]. H_3PO_4 dodawany do roztworu zawierającego takie kompleksy rozrywa wiązania H_3hedtra–Ln i tworzą się kompleksy $LnPO_4$–H_3hedtra. Wysoka lepkość żeli unieruchamia zdyspergowane kationy Ln w matrycy [40]. Podczas odparowywania i kalcynacji w przedziale temperatur 200-500 °C chemiczne wiązania ulegają niszczeniu, cząsteczki H_3hedtra są usuwane, pozostawiając niezaglomeryzowaną, mezoporowatą strukturę nanokrystalicznego $LnPO_4$, o dużej powierzchni właściwej i wąskim przedziale granulometrycznym, np. dla $CePO_4$, rozmiary ziaren: 18-22 nm na 5-7 nm, powierzchnia właściwa: 145 m^2g^{-1} [41; 42]. Zwiększenie stosunku molowego H_3hedtra:Ln od 0,5:1 do 1:1 powodowało zmniejszenie krystaliczności fosforanów La, Ce, Pr, Nd and Sm, a fosforany Gd, Er i Yb były amorficzne.

Szybka i prosta synteza nanocząstek $LnPO_4 \cdot nH_2O$ (Ln = La, Ce, Tb, Eu) w koloidalnych roztworach wodnych oparta jest na reakcji hydrolizy tripolifosforanu sodu $Na_5P_3O_{10}$ (TPP) i azotanów lantanowców [43]. Podstawą metody jest użycie TPP jako źródła jonów fosforanowych i jednocześnie jako czynnika stabilizującego przez kompleksowanie jonów Ln w roztworze. Proces ogrzewania przyspiesza hydrolizę grup $P_3O_{10}^{5-}$, które progresywnie przekształcają się w grupy difosforanowe ($P_2O_7^{4-}$) i ortofosforanowe PO_4^{3-}. Kinetyka tworzenia $LnPO_4 \cdot nH_2O$ jest duża. Znaczna część $LnPO_4 \cdot nH_2O$ wytrąca się po 1,5 h prowadzenia procesu w 90 °C. Hydroliza TPP i jednoczesny wzrost cząstek $LnPO_4 \cdot nH_2O$ jest obserwowany podczas starzenia roztworu w 90 °C. Średni rozmiar krystalitów nie przekracza 10 nm, a przekształcenie formy heksagonalnej $LnPO_4 \cdot nH_2O$ w jednoskośną $LnPO_4$ możliwe jest przez ogrzewanie w 500 °C przez 8 h.

W roztworach zawierających kwas cytrynowy, który tworzy z lantanowcami kompleksy chelatowe, reakcja wytrącania zachodzi w temperaturze pokojowej, ale destabilizacja kompleksów cytrynianowych lantanowców wymaga podgrzania roztworu reakcyjnego powyżej 30 °C.

$LnPO_4 \cdot H_2O$ wytrącane z obojętnych roztworów chelatów cytrynianów Ln o małej lepkości miały morfologię sferycznych drobnoziarnistych cząstek, natomiast wytrącane z roztworów charakteryzujących się większą lepkością – kształt prętów (10 nm na 100 nm) [44; 45]. W podobny sposób można otrzymać dwufazowe nanocząstki, np. $YPO_4/LaPO_4 \cdot nH_2O$ o rozmiarach ~ 13 nm [46]. Przekształcenie $LnPO_4 \cdot H_2O$ w strukturę monacytowo/ksenotymową i pełne zagęszczenie następuje w temperaturze ok. 1000 °C. Wiąże się to jednak zawsze ze wzrostem rozmiarów ziaren.

Także metody syntezy odwróconych miceli czy metody mikroemulsyjne są interesujące ze względu na łagodne warunki reakcji przez tworzenie zorientowanych warstw adsorpcyjnych na powierzchni ziaren i obniżenie napięcia powierzchniowego na granicy faz oraz możliwość precyzyjnego kontrolowania parametrów produktu. Gu i in. [47], stosując metodę odwróconych miceli (micela A: Triton X-100, cykloheksan, alkohol n-butylowy, wodny roztwór $La(NO_3)_3$; micela B: Triton X-100, cykloheksan, alkohol n-butylowy, wodny roztwór K_2HPO_4), otrzymali struktury zawierające ponad 1000 jednakowych nanowłókien heksagonalnego $LaPO_4$ o średnicach 5 nm. Taka morfologia, według autorów, jest wynikiem oddziaływania między cząsteczkami $LaPO_4$ i cząsteczkami użytego surfaktanta, co prowadzi do szybkiego wzrostu włókien wzdłuż kierunku [1 0 0].

Metody hydrotermalne należą do najbardziej popularnych technik syntezy tlenków i soli. Powstało wiele prac przeglądowych opisujących tę metodę [48-51], wszystkie podkreślają jej niezwykłą skuteczność w otrzymywaniu monodyspersyjnych nanoproszków, a także nanokompozytów i nanomateriałów hybrydowych. Procesy hydrotermalne zapewniają szybszą dyfuzję substratów, ułatwiają zarodkowanie i krystalizację z roztworów. Doskonale sprawdzają się zatem w otrzymywaniu materiałów nanometrycznych.

Reakcje hydrotermalne prowadzi się w zamkniętych reaktorach, w obecności rozpuszczalników, w temperaturach przekraczających ich punkty wrzenia przy ciśnieniu atmosferycznym, przy czym, z oczywistych względów, najchętniej stosowanym rozpuszczalnikiem jest woda. Podstawowymi parametrami determinującymi przebieg reakcji hydrotermalnych są: ciśnienie i temperatura, skład chemiczny roztworu, a w szczególności jego pH i obecność dodatków. Stosowane dodatki (kationy nieorganiczne lub większe – organiczne i surfaktanty) mogą działać jako czynniki kierunkujące wzrost krystalitów, modyfikując morfologię otrzymywanych proszków.

Szereg prac opisuje syntezy ortofosforanów lantanowców. Można wyróżnić tu dwa główne trendy – badania dotyczące wpływu temperatury procesu i pH roztworu na strukturę krystaliczną i morfologię otrzymanych fosforanów oraz próby modyfikacji kształtu i wielkości krystalitów za pomocą dodatku związków powierzchniowo czynnych. Przegląd literatury pozwala na wysunięcie następujących wniosków. Po pierwsze, ogrzewanie hydrotermalne w obniżonej temperaturze (do 150 °C) powoduje powstawanie heksagonalnych $LnPO_4$ (La-Dy) o morfologii włókien i pręcików. Ich struktura krystaliczna ma właściwości anizotropowe, co skutkuje uprzywilejowanym, ze względu na wartość energii aktywacji, kierunkiem wzrostu kryształów wzdłuż osi c (kierunek [0 0 1]) [52]. Fosforany lantanowców cięższych niż Dy krystalizują w układzie tetragonalnym, ich struktura nie wykazuje anizotropowości, brak jest też zatem preferowanego kierunku wzrostu kryształów. W efekcie krystality $LnPO_4$ (Ln = Ho-Lu) mają kształt kulisty [52].

Fosforany o strukturze monacytu, otrzymywane zazwyczaj w temperaturach powyżej 200 °C, wykazywały natomiast ciekawą zależność kształtu krystalitów od stosowanego pH roztworu [53-55]. Ich struktura krystaliczna ma cechy anizotropowe, jednak kwasowość roztworu zdaje się również istotnie wpływać na morfologię proszków. W zakresie pH 0,5-1,5 otrzymywano struktury podobne do włókien, przy kwasowości wyższej i niższej kryształy były mniej regularne i krótsze. Autorzy postulują, że głównym czynnikiem wpływającym w tym przypadku na morfologię proszków jest wartość potencjału chemicznego (aktywności chemicznej) $LnPO_4$ w roztworze, silnie zależnego od pH. Dla pH roztworu w zakresie 0,5-1,5 zapewniona jest optymalna wartość aktywności chemicznej $LnPO_4$ w roztworze, co powoduje wzrost kryształów monacytu zgodnie z preferowanym kierunkiem.

Zmiany w morfologii proszków $LnPO_4$ obserwowano po zastosowaniu dodatku amfifilowego kopolimeru Pluronic P123. Jest to oligomer składający się z łańcuchów poli(glikolu etylowego) i poli(glikolu propylowego), przy czym właściwości hydrofilowe/hydrofobowe tego kopolimeru zależą od stosunku molowego EtO-/PrO-. Otrzymanie proszków o wąskim przedziale i jednakowym kształcie wymaga zapewnienia stężenia kopolimeru większego niż jego krytyczne stężenie micelizacji, tj. przekraczającego 5% [56]. W tych warunkach dochodzi do tworzenia się micel, których wnętrze stanowią hydrofobowe grupy poli(glikolu propylowego), na zewnątrz zaś kierowane są hydrofilowe grupy poli(glikolu ety-

lowego). Według autorów pracy powstałe micele adsorbują jony lantanowca i cząsteczki kwasu fosforowego, stwarzając optymalne warunki do wzrostu kryształów, który to wzrost jest realizowany w kierunku preferowanym energetycznie. W ten sposób możliwe jest otrzymywanie struktur w postaci nanopręcików [58; 59] lub ewentualnie aglomeratów nanowłókien przypominających wrzeciona [56]. W pracy [57] przedstawiono metodę otrzymywania sferycznych aglomeratów o wielkości ok. 5 μm, zbudowanych z kryształów o średnicy 300 nm i 1,5 μm długości. Za prawdopodobną przyczynę powstawania tego typu superstruktur autorzy uważają wzrost kryształów na powierzchni trwałych chemicznie miceli.

Powstawanie jednorodnych pod względem wielkości, kulistych agregatów jest też możliwe przez kontrolowane strącanie fosforanów lantanowców w obecności związków chelatujących jony Ln^{3+}. Praca [60] przedstawia wyniki badań nad syntezą hydrotermalną ortofosforanu lantanu w obecności silnie kompleksującego jony Ln^{3+} kwasu wersenowego (EDTA). Autorzy określili wpływ stężenia EDTA oraz czasu reakcji i pH roztworu na rodzaj powstających struktur.

Metody hydrotermalne stanowią ciekawą propozycję w syntezie nowoczesnych materiałów. Umożliwiają one otrzymywanie nanokrystalitów o zróżnicowanej morfologii, zależnej od składu chemicznego wyjściowego roztworu. Dzięki tej metodzie istnieje możliwość syntezy krystalitów zaglomeryzowanych lub nie, o praktycznie dowolnym kształcie w bardzo prostym i stosunkowo szybkim jednoetapowym procesie.

Należy też wspomnieć, że możliwe jest dalsze przyspieszenie i poprawienie wydajności procesu przy wprowadzeniu mikrofalowego ogrzewania roztworów [50]. Wpływ syntezy mikrofalowego ogrzewania w syntezie hydrotermalnej $CePO_4$ badają obecnie autorki tego przeglądu. Wyniki badań zostaną wkrótce opublikowane.

W ostatnich dziesięciu latach do wytwarzania nowoczesnych materiałów o niezwykłych właściwościach i kształtach (nanorurki, nanopręty, nanodruty, sfery) są intensywnie stosowane syntezy oparte na wykorzystaniu procesów fizykochemicznych zachodzących pod działaniem fal akustycznych (ultradźwięków). Podstawą tych syntez, zwanych sonochemicznymi, są procesy tworzenia, wzrostu i gwałtownego zaniku (implozji) dużej liczby pęcherzyków w cieczy. Implozja pęcherzyków generuje powstanie gorących punktów w cieczy, a ekstremalne warunki powstałe w tych miejscach powodują punktowy wzrost temperatury i ciśnienia. Takie warunki uniemożliwiają wzrost i krystalizację ziaren, a zatem sprzyjają tworzeniu nanorozmiarowej fazy amorficznej nieorganicznych materiałów w środowisku wodnym [61]. Szybkość reakcji jest bardzo duża i pozwala otrzymać nanoziarna o jednolitych kształtach, wąskim przedziale granulometrycznym i dużej czystości.

Jeżeli reakcja sonochemiczna przebiega w fazie ciekłej, a prekursory są nielotne, to reakcja przebiega w pierścieniu o średnicy 200 nm otaczającym miejsce implozji pęcherzyka [62]. Temperatura w tym obszarze jest niższa niż wewnątrz zanikającego pęcherzyka, ale wyższa niż w objętości fazy ciekłej. Według Suslicka [62] wynosi ona 1900 °C.

Brown i in. [63], stosując ultradźwięki (20 kHz, 30 W/cm^2, 1÷2 h), otrzymali z rozcieńczonych roztworów wodnych $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ i H_3PO_4 nanowymiarowy fosforan lantanu domieszkowany cerem, $Ce_{0,33}La_{0,66}PO_4 \cdot nH_2O$. Morfologia otrzymywanych cząstek silnie zależy od warunków syntezy, szczególnie od pH roztworu. W roztworach kwaśnych (pH = 1) otrzymywano wyłącznie cienkie anizotropowe nanopręty o średnicy 5-9 nm i długości od kilkudziesięciu do kilkuset nm, natomiast w środowisku zasadowym (pH = 12) – jednorodne, lekko zaglomeryzowane nanocząstki o rozmiarach ≤ 5 nm.

Krystaliczne, jednorodne i wydłużone nanostruktury $CePO_4$:Tb (10% mol Tb) i $CePO_4$:Tb/$LaPO_4$ o średnicy 10-30 nm i długości do 200 nm otrzymali Zhu i in. [64] w reakcji sonochemicznej prowadzonej w temperaturze pokojowej w roztworach azotanów Ce i Tb oraz kwasu fosforowego (23 kHz, czas reakcji 2-4 h, pH = 1-2, atmosfera powietrza). Nanopręty $CePO_4$:Tb/$LaPO_4$ charakteryzowały się interesującą morfologią: rdzenie $CePO_4$ i/lub $CePO_4$:Tb były pokryte równomierną i epitaksjalną powłoką $LaPO_4$ (ang. *core/shell nanorods*). Wykazywały się one wysoką intensywnością luminescencji i długim czasem życia.

Podobnie jak w przypadku proszków otrzymywanych metodą hydrotermalną, autorzy prac [63; 64] obserwowali silny wpływ pH na morfologię nanokrystalicznych fosforanów lekkich lantanowców (La-Dy).

Synteza nanorozmiarowych fosforanów lantanowców z zastosowaniem ultradźwięków – bez udziału czynników kompleksujących – nie tylko umożliwia sterowanie procesem wzrostu krystalitów, lecz także pozwala na znaczne ograniczenie czasu reakcji i jej temperatury, jakie są stosowane w podobnych procesach hydrotermalnych. Ponadto jest szybka, prosta i przyjazna środowisku.

4. Podsumowanie

Podstawowe znaczenie w otrzymywaniu fosforanów lantanowców mają syntezy w fazie stałej i z roztworów wodnych. Są to techniki dobrze znane i stosowane od wielu lat. Metody te w dalszym ciągu ulegają modyfikacjom, umożliwiając otrzymywanie produktów o dużej czystości i różnorodnej morfologii. Niniejsza praca przedstawia wady i zalety tych dwóch technik w aspekcie ich stosowania do otrzymywania produktów submikronowych i mniejszych.

Literatura

[1] Bakker K., Hein H., Konings R.J.M., van der Laan R.R., Matzke H.J., van Vlaanderen P. 1998. J. Nucl. Mater. 252: 228-234.

[2] Kuo D.H., Kriven W.H. 1997. J. Am. Ceram. Soc. 80: 2987.

[3] Lewis M.H.,. Tye A, Butler E.G., Doleman P.A., 2000. J. Eur. Ceram. Soc. 20: 639.

[4] Davis J.B., Marshall D.B., Morgan P.E.D. 2000. J. Eur. Ceram. Soc. 20: 583.

[5] Davis J. B., Marshall D.B., Horsley R.M., Morgan P.E.D. 1998. J. Am. Ceram. Soc. 81: 2169.
[6] Davis J.B., Marshall D.B., Oka K.S., Housley R.M. 1992. J. Am. Ceram. Soc. 80: 677.
[7] Kijkowska R. 2003. Thermochim. Acta 404: 81.
[8] Ushakov S.V., Helean K.B., Navrotsky A. 2001. J. Mater. Res. 16: 2623.
[9] Park H.D., Kreidler E.R. 1984. J. Am. Ceram. Soc. 67: 23.
[10] Wong M.S., Kreidler E.R. 1987. J. Am. Ceram. Soc. 70 (6): 396.
[11] Agraval D., Hummel F.A. 1980. J. Electrochem. Soc. 127:1550.
[12] Szuszkiewicz W., Znamierowska T. 1989. Polish J. Chem. 63: 381.
[13] Szczygieł I., Znamierowska T. 1995. J. Thermal Anal. 44: 955.
[14] Di W., Wanf X., Chen B., Lai H., Zhao X. 2005. Opt. Mater. 27: 1386.
[15] Del Rey-Bueno F., Villafranca-Sanchez E., Mata-Ariona A., Gonzalez-Pradas E. 1989. Mater. Chem. Phys. 21: 49.
[16] Xu Y., Feng S., Pang W. 1996. Mater. Lett. 28: 499.
[17] Bamberger C.E., Robinson P.R. 1980. Inorg. Chim. Acta 42: 133.
[18] Reisfeld R. 2002. Mater. Sci. 20: 5.
[19] Szczygieł I., *Układy trójskładnikowe* $Ce_2O_3 – Na_2O – P_2O_5$ *i* $Ce_2O_3 – K_2O – P_2O_5$. Monografia, AE, Wrocław 2005.
[20] Onoda H., Nariai H., Maki H., Motooka I. 2002. Mater. Chem. Phys. 73: 19.
[21] Bregiroux D., Audubert F., Charpentier T. Sakellariou D., Bernache-Assollant D. 2007. Solid State Sci. 9: 432.
[22] Kijkowska R., Cholewka E., Duszak B. 2003. J. Mater. Sci. 38: 223.
[23] Lucas S., Champion E., Bregiroux D., Bernache-Assollant D., Audubert F. 2004. J. Solid State Chem. 177: 1302.
[24] Lucas S., Champion E., Bernache-Assollant D., Leroy G. 2004. J. Solid State Chem. 177: 1312.
[25] Karpowich L., Wilcke S., Yu R., Harley G., Reimer J.A., De Jonghe L.C. 2007. J. Solid State Chem. 180: 840.
[26] Onoda H., Nariai H., Maki H., Motooka I. 2002. Mater. Chem. Phys. 78: 400.
[27] Diaz-Guillen J.A., Fuentes A.F., Gallini S., Colomer M.T., 2007. J. Alloys Comp. 427: 87.
[28] Matraszek A., Szczygieł I., Macalik J., Hanuza J. *The mechanochemical synthesis of cerium posphate.* [praca nie publikowana].
[29] Wakefield G., Holland E., Dobson P.J., Hutchison J.L. 2001. Adv. Mater. 13: 1557.
[30] Chen P., Mah T. 1997. J. Mater. Sci. 32: 3863.
[31] Tsuhako M., Ikeuchi S., Matsuo T., Motooka I., Kobayashi M. 1979. Bull. Chem. Soc. Jpn. 52: 1034.
[32] Purohit R.D., Saha S., Tyagi A.K. 2006. Ceramics International 32: 143-146.
[33] Bo L., Liya S., Xiaozhen L., Tiamin W., Ishii K., Sasaki Y., Kashiwaya Y., Takahashi H., Shibayama T. 2000. J. Mater. Sci. Lett. 19: 343.
[34] Boakye E.E., Hay R.S., Mogilevsky P., Douglas L.M. 2001. J. Am. Ceram. Soc. 84: 2793.
[35] Jung H.K., Oh J.S., Seok S.I., Lee T.H. 2005. J. Lumin. 114: 307.
[36] Rajesh K., Sivakumar B., Kriszna Pillai P., Mukundan P., Warrier K.G.K., Nair V.R. 2004. Mater. Lett. 58: 1687-1691.
[37] Guo Y., Woznicki P., Barkatt A. 1996. J. Mater. Res. 11 (3): 639.
[38] Boakye E., Hay R.S., Petry M.D. 1999. J. Am. Ceram. Soc. 82 (9): 2321.
[39] Inomata Y., Yamaguchi K., Scott Howell F. 2003. J. Mol. Struct. 659: 61.
[40] Panda B., Pathak A., Nandagoswami M., Pramnik P. 2003. Mater. Sci. Eng. B 97: 275.
[41] Ho L.N., Nishiguchi H., Nagaoka K., Takita Y. 2006. Mater. Chem. Phys. 97: 494.
[42] Ho L.N., Nishiguchi H., Nagaoka K., Takita Y. 2006. J. Porous Mater. 13: 237.
[43] Buissette V., Moreau M., Gacoin T., Boilot J-P., Chane-Ching J-Y., Le Mercier T. 2004. Chem. Mater. 16: 3767.
[44] Hay R.S., Boakye E.E., Mogilevsky P. 2007. J. Am. Ceram. Soc. 90 (5): 1574.
[45] Fair G.E., Hay R.S., Boakye E.E. 2007. J. Am. Ceram. Soc. 90 (2): 448.
[46] Boakye E.E., Hay R.S., Mogilevsky P., Cinibulk M.K. 2008. J. Am. Ceram. Soc. 91 (1): 17.

[47] Gu F., Guo G., Wang Z., Guo H., 2006. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 280: 103.
[48] Rabenau A., 1985. Angewandte Chemie (Int. Ed. Eng.) 24:1026.
[49] Suchanek W.L., Riman R.E. 2006. Adv. Science Techn. 45: 184.
[50] Whittingham M.S. 1996. Curr. Opinion Solid State Mater. Science, 1: 227.
[51] Byrappa K., Adschiri T. 2007. Progress Cryst. Growth Charact. Mater. 53: 117.
[52] Fang Y.P., Xu A.W., Song R.Q., Zhang H.X., You L.P., Yu J.C., Liu H.Q. 2003. J. Am. Chem. Soc. 125: 16025.
[53] Zhang Y.W., Yan Z.G., You L.P., Si R., Yan C.H. 2003. Eur. J. Inorg. Chem.: 4099.
[54] Zhang Y., Guan H. 2003. J. Cryst. Growth, 256: 156.
[55] Zhang Y., Guan H., 2005. Mater. Res. Bull. 40: 1536.
[56] Bu W., Zhang L., Hua Z., Chen H., Shi J. 2007. Cryst. Growth Design. 7: 2305.
[57] Guan M., Sun J., Han M., Xu Z., Tao F., Yin G., Wei X., Zhu J., Jiang X. 2007. Nanotechnology 18: 4156.
[58] Bu W., Hua Z., Zhang L., Chen H., Huang W., Shi J. 2004. Mater J. Res. 19: 2807.
[59] Bu W., Chen H., Hua Z., Liu Z., Huang W., Zhang L., Shi J. 2004. Applied Phys. Lett. 85: 4307.
[60] Fujishiro Y., Ito H., Sato T., Okuwaki A. 1997. J. Alloys Compd. 252: 103-109.
[61] Gedanken A. 2004. Ultrasonics Sonochem. 11: 47.
[62] Suslick K.S., Hammerton D.A., Cline R.E. 1986. J. Am. Chem. Soc. 108: 5641.
[63] Brown S.S., Im H.-J., Rondinone A. J., Dai S. 2005. J. Colloid Interf. Sci. 292: 127.
[64] Zhu L., Liu X., Liu X., Li Q., Li J., Hang S., Meng J., Cao X. 2006. Nanotechnology 17: 4217.

PRACE NAUKOWE UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO WE WROCŁAWIU
Nr 4 (1204) 2008
Chemia
Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska

Władysława Szuszkiewicz, Ewa Radomińska
Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu

BADANIA DIELEKTRYCZNE $Ba_3La(PO_4)_3$ i $Ba_3Y(PO_4)_3$

Streszczenie

W ramach badań właściwości fizykochemicznych fosforanów $Ba_3La(PO_4)_3$ i $Ba_3Y(PO_4)_3$ wykonano pomiary zespolonej przenikalności dielektrycznej dla związków zarówno czystych, jak i domieszkowanych małą ilością substancji dipolowej – Eu_2O_3. Oba związki topią się kongruentnie powyżej 1800 ^oC. Badania DTA/DSC wykazały, że w zakresie temperatur 20-1350 ^oC występują w postaci jednej odmiany polimorficznej. Na podstawie pomiarów przenikalności dielektrycznej stwierdzono, że w zakresie temperatur 20-450 ^oC w fosforanie $Ba_3La(PO_4)_3$ zachodzi przemiana I rodzaju, w $Ba_3Y(PO_4)_3$ zaś – przemiana II rodzaju. W fazach niskotemperaturowych nie występuje przewodnictwo elektryczne. W fazach wysokotemperaturowych zaobserwowano przewodnictwo superjonowe. W fosforanach $Ba_3La(PO_4)_3$ i $Ba_3Y(PO_4)_3$, domieszkowanych substancją dipolową Eu_2O_3, nie zaobserwowano przemian I i II rodzaju.

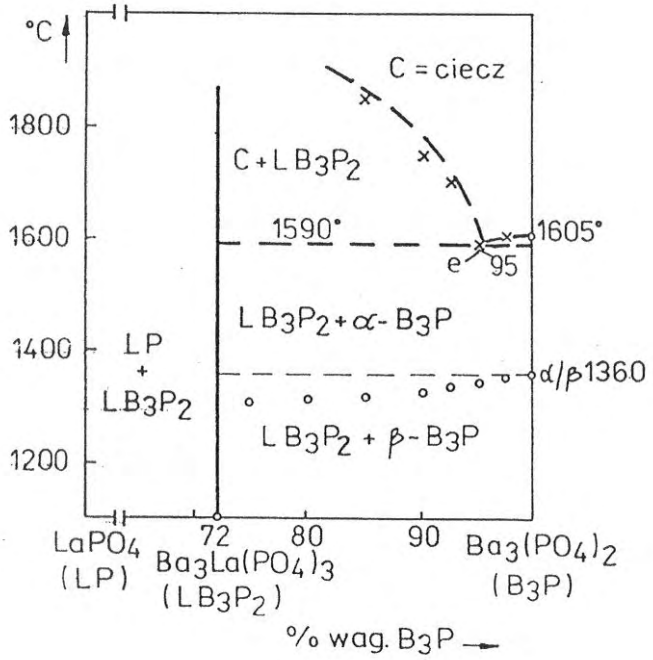
DIELECTRIC STUDIES OF $Ba_3La(PO_4)_3$ AND $Ba_3Y(PO_4)_3$

Summary

The measurements of the complex dielectric permittivity of $Ba_3La(PO_4)_3$ and $Ba_3Y(PO_4)_3$ have been performed as a part of physiochemical studies of these phosphates for both pure compounds and doped Eu_2O_3 – dipolar substance. Both compounds melt congruently in temperatures above 1800 ^oC. The DTA/DSC studies showed that in the temperature range 20-1350 ^oC only one polymorphic form existed there. From the measurements of dielectric permittivity the primary transformation has been established in the temperature range 20-450 ^oC for $Ba_3La(PO_4)_3$, whereas the secondary transformation for $Ba_3Y(PO_4)_3$. In low-temperature phases the electric conductivity does not occur. In high-temperature phases the superionic conductivity was observed. In phosphates $Ba_3La(PO_4)_3$ and $Ba_3Y(PO_4)_3$ both containing dipolar Eu_2O_3 neither primary nor secondary transformation was observed.

1. Wstęp

Podstawowe właściwości fosforanów $Ba_3La(PO_4)_3$ i $Ba_3Y(PO_4)_3$ zostały podane w pracach [1; 4]. Według [1] fosforan $Ba_3La(PO_4)_3$ tworzy się w układzie $LaPO_4$ – $Ba_3(PO_4)_2$ w stosunku molowym wyjściowych składników równym 1 : 1 (rys. 1).

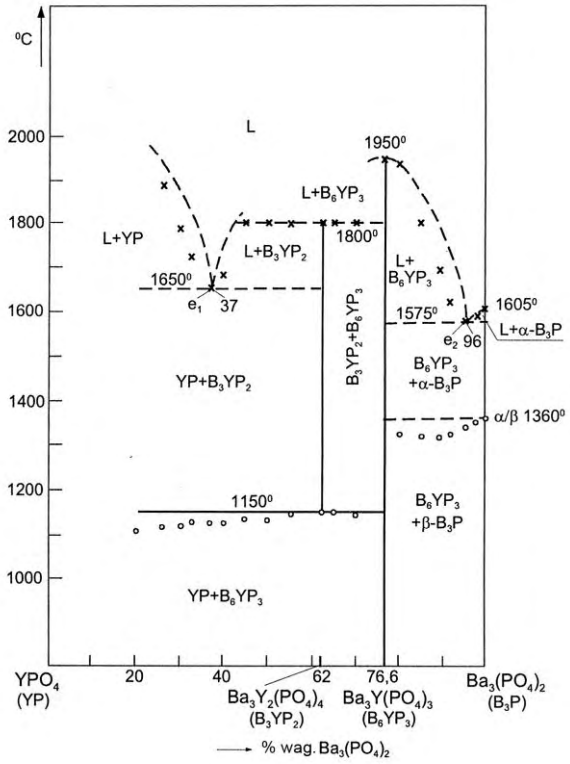


Rys. 1. Wykres fazowy układu $LaPO_4$ –$Ba_3(PO_4)_2$ [1]

Topi się on kongruentnie powyżej 1800 °C, co sugerują obserwacje mikroskopowe szlifów wykonanych z próbek topionych, bogatych w $Ba_3(PO_4)_2$. Jest związkiem trwałym do temperatury pokojowej. W celu zbadania polimorfizmu $Ba_3La(PO_4)_3$, próbka o składzie stechiometrycznym tego związku została zbadana metodą różnicowej analizy termicznej ogrzewania i ostygania. Brak efektów termicznych na krzywych DTA/DSC ogrzewania (w zakresie 20-1350 °C) oraz ostygania (poczynając od 1450 °C) sugeruje, że fosforan $Ba_3La(PO_4)_3$ nie wykazuje przemian polimorficznych w tym zakresie temperatur [1]. Związek ten jest izomorficzny z eulitytem $Bi_4Si_3O_{12}$; krystalizuje w układzie regularnym [2; 3].

Zgodnie z [4] fosforan $Ba_3Y(PO_4)_3$ tworzy się w układzie YPO_4 – $Ba_3(PO_4)_2$ przy stosunku molowym wyjściowych składników równym 1:1 (rys. 2). Ustalono, że topi się on kongruentnie w temperaturze 1950 °C i jest trwały do temperatury pokojowej. Badania fosforanu $Ba_3Y(PO_4)_3$ metodą różnicowej analizy termicznej

ogrzewania i ostygania wykazały brak efektów termicznych na krzywych DTA/DSC ogrzewania (w zakresie 20-1350 ^{o}C) oraz ostygania (poczynając od 1450 ^{o}C), co sugeruje, że nie wykazuje on przemian polimorficznych w tym zakresie temperatur [4]. Związek ten jest izomorficzny z eulitytem; krystalizuje w układzie regularnym [2; 3].



Rys. 2. Wykres fazowy układu YPO_4 – $Ba_3(PO_4)_2$ [4]

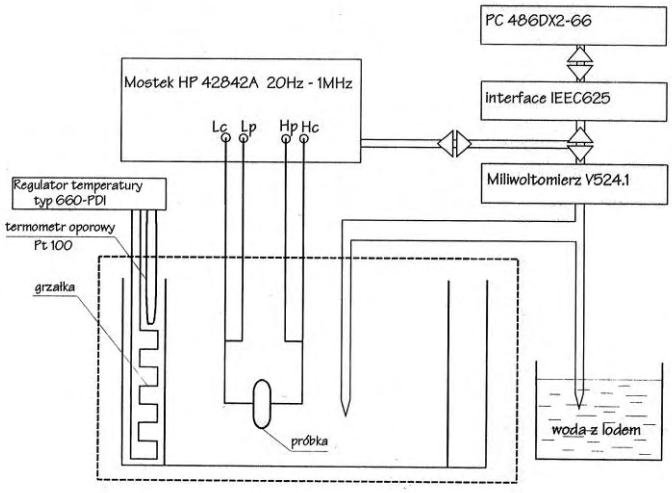
W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dielektrycznych fosforanów $Ba_3La(PO_4)_3$ i $Ba_3Y(PO_4)_3$, zarówno czystych, jak i domieszkowanych małą ilością substancji dipolowej – Eu_2O_3.

Badania dielektryczne w zależności od temperatury i częstości zewnętrznego pola dostarczają informacji o przejściach fazowych oraz dynamice reorientacyjnej molekuł mających trwałe momenty dipolowe. Pozwalają bliżej poznać własności elektryczne i strukturalne badanych materiałów. Mogą być metodą pomocniczą w określaniu przemian fazowych dla techniki termodynamicznej. Metody dielektryczne „widzą” przemiany I i II rodzaju. Dla przemian I rodzaju występuje nieciągłość

krzywej ε' (*T*) w punkcie przemiany. Dla przemiany II rodzaju krzywa przebiegu ε' (*T*) jest krzywą lambda.

2. Część doświadczalna

Związki do badań dielektrycznych otrzymywano we własnym zakresie z następujących gotowych odczynników o czystości cz.d.a.: $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, H_3PO_4 85%, $BaHPO_4$, $BaCO_3$, Y_2O_3 99,99%, Eu_2O_3 99,99%. Syntezę fosforanów $Ba_3La(PO_4)_3$ i $Ba_3Y(PO_4)_3$ prowadzno w fazie stałej. $Ba_3La(PO_4)_3$ otrzymywano, spiekając równomolową mieszaninę $Ba_3(PO_4)_2$ i $LaPO_4$ przez 2 godziny w temperaturze 1350 ^oC. Fosforan $Ba_3Y(PO_4)_3$ otrzymywano z $Ba_3(PO_4)_2$ i YPO_4, zmieszanych w stosunku molowym 1:1. Syntezę prowadzono w temperaturze 1400 ^oC przez 2 godziny. Ortofosforan baru $Ba_3(PO_4)_2$ otrzymywano ze stechiometrycznych ilości $Ba_2P_2O_7$ i $BaCO_3$. Substraty dokładnie wymieszane i utarte spiekano w tyglu platynowym w temperaturze 1300 ^oC przez 6 godzin. Fosforany $LaPO_4$ i YPO_4 były otrzymywane z roztworu według sposobu podanego w [5].



Rys. 3. Schemat zestawu pomiarowego do pomiaru przenikalności dielektrycznej

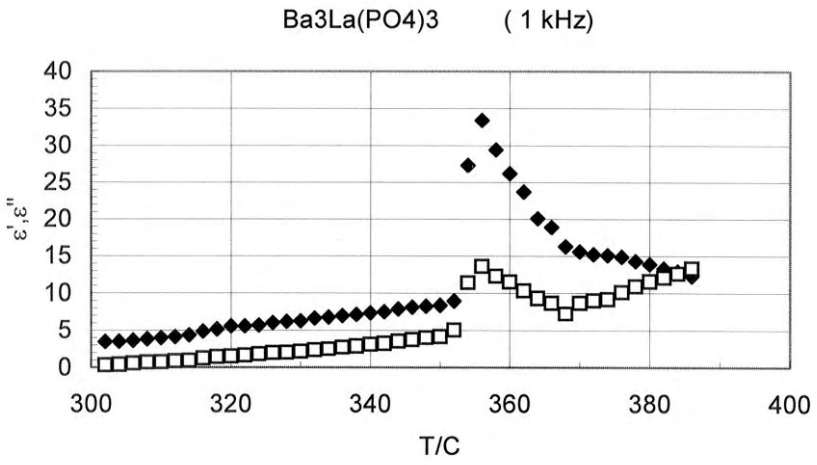
Do badań dielektrycznych stosowano próbki proszkowe, sprasowane w pastylki o średnicy 10 mm i grubości ok. 1 mm. Przed pomiarem próbki wygrzewano w temperaturze 400 ^oC przez 3 doby, a następnie chłodzono. Pomiar prowadzono w warunkach bezwodnych i beztlenowych (w atmosferze suchego, gorącego azotu). Elektrodami stosowanymi w pomiarach były płytki platynowe o grubości 1,5 mm i średnicy równej średnicy próbki. Elektrody mocowano do próbek za pomocą sprężynek ze specjalnej stali. Zastosowanie platynowych elektrod eliminuje wstrzykiwanie ładunku do próbki poprzez elektrody. Pomiary zespolonej przenikalności

dielektrycznej były prowadzone w przedziale częstości od 100 Hz do 1 MHz i w zakresie temperatur od 20 do 450 ^{o}C dla związków zarówno czystych, jak i domieszkowanych małą ilością substancji dipolowej (Eu_2O_3).

Badania dielektryczne przeprowadzono w Instytucie Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Schemat zestawu do pomiaru przenikalności dielektrycznej przedstawia rys. 3.

3. Wyniki badań i dyskusja

Wykonano pomiary zespolonej przenikalności dielektrycznej ε' oraz stratności elektrycznej ε'' fosforanów $Ba_3La(PO_4)_3$ i $Ba_3Y(PO_4)_3$ w przedziale częstości 100 Hz – 1 MHz i w zakresie temperatur 20-450 ^{o}C, dla związków zarówno czystych, jak i domieszkowanych małą ilością substancji dipolowej Eu_2O_3.



Rys. 4. Temperaturowa zależność zespolonej przenikalności elektrycznej $Ba_3La(PO_4)_3$ ♦ ε', □ ε''

Badania wykonano metodą pomiaru admitancji zespolonej Y

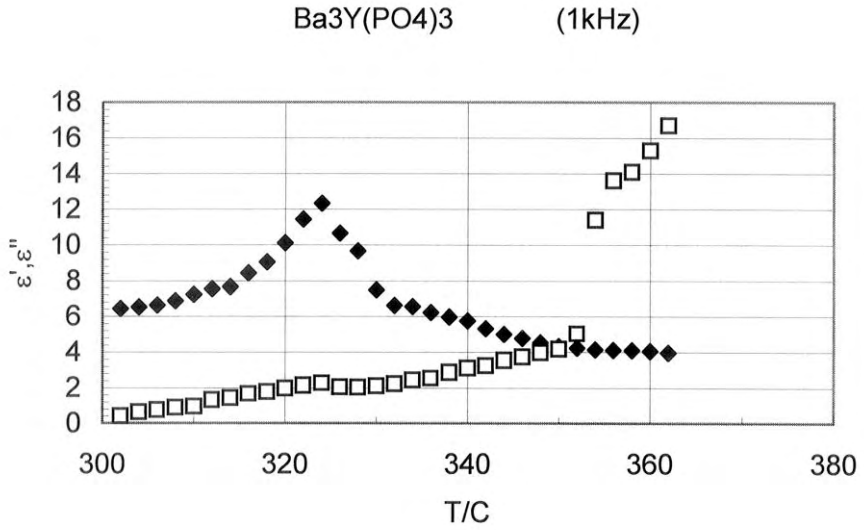
$$Y = G - iB,$$
$$B = \omega \cdot C,$$
$$C(i\omega) = C'(\omega) + iC''(\omega),$$
$$\varepsilon(i\omega) = C(i\omega) / C_0,$$

gdzie: G – konduktancja omowa, B – susceptancja, która wiąże się bezpośrednio z magazynowaniem energii w badanej próbce, tzw. pojemność elektryczna, C – pojemność zespolona, ω – częstość, C_0 – pojemność czynna próbki, zależna od geometrii.

Rysunek 4 przedstawia temperaturową zależność zespolonej przenikalności elektrycznej fosforanu $Ba_3La(PO_4)_3$. Obserwowana przemiana jest związana ze

zmianą geometrii rozkładu ładunku, której nie musi towarzyszyć zmiana układu krystalograficznego, jedynie niewielka zmiana symetrii rozkładu ładunku, powodowana przez nieznaczne zniekształcenie tetraedrów fosforanowych. Jest to przemiana I rodzaju. Zwykle tego typu przemiany charakteryzuje skokowa zmiana przenikalności elektrycznej w punkcie przemiany. Nazywana jest ona przemianą typu „przesunięcie ładunku w krysztale".

Rysunek 5 przedstawia temperaturową zależność zespolonej przenikalności elektrycznej podwójnego fosforanu $Ba_3Y(PO_4)_3$.



Rys. 5. Temperaturowa zależność zespolonej przenikalności elektrycznej $Ba_3Y(PO_4)_3$ ♦ ε', □ ε"

Charakter przemiany jest zdecydowanie II rodzaju, co świadczyłoby, że musi następować zmiana symetrii układu, a tym samym zmiana uporządkowania. Niskotemperaturowa faza jest znacznie bardziej uporządkowana.

Na podstawie wyników uzyskanych dla obu związków można sugerować, że obszar obserwowanych przemian jest fazą superjonową. Pojawia się duże przewodnictwo nadmiarowe. Nagły wzrost przewodnictwa manifestowany jest przez wzrost składowej urojonej ε" (stratności elektrycznej), która jest miarą przewodnictwa elektrycznego. W fazach wysokotemperaturowych zbadanych związków występuje przewodnictwo superjonowe. W fazach niskotemperaturowych przewodnictwo nie występuje. Faza superjonowa nie pokrywa się z punktem przemiany fazowej. Ma charakter przemiany I rodzaju (ruchy translacyjne w kryształach). Przewodnictwo pojawiające się po przemianie fazowej może mieć jednocześnie charakter elektronowy i jonowy.

W badaniach dielektrycznych podwójnych fosforanów $Ba_3La(PO_4)_3$ i $Ba_3Y(PO_4)_3$ domieszkowanych Eu_2O_3 nie obserwuje się przemian w podanym wyżej zakresie częstości i temperatur.

Związki $Ba_3La(PO_4)_3$ i $Ba_3Y(PO_4)_3$, które wykazują przewodnictwo superjonowe, mogą być wykorzystane w elektronice – w tzw. technologii cienkich warstw, do produkcji szkieł przewodzących oraz mogą być dopantami do układów szklistych.

Literatura

[1] Radomińska E., Znamierowska T. 1994. Prace Naukowe AE we Wrocławiu, 677: 371-373.
[2] Blasse G.J. 1970. Solid State Chem. 2, 27.
[3] Engel G.Z. 1972. Anorg. Chem. 387: 22.
[4] Szuszkiewicz W., Radomińska E., Znamierowska T. 2002. Polish J. Chem. 76: 23-27.
[5] Kijowska R. (ed.) 1977. *1 International Congress on Phosphorus Compounds, Rabat, October 17-21*. Institute Mondial du Phosphate, Paris.