

**ZADANIE 1.1: Nawożenie użytków rolnych**

**Działanie 4**

**Badania nad przenikaniem fosforu z różnego typu nawozów fosforowych w głąb profilu glebowego w aspekcie ryzyka zanieczyszczenia wód**

Autorzy:

Prof. dr hab. Jolanta Korzeniowska

Prof. dr hab. Ewa Stanisławska-Głubiak

## Badania nad przenikaniem fosforu z różnego typu nawozów fosforowych w głąb profilu glebowego w aspekcie ryzyka zanieczyszczenia wód

**Słowa kluczowe:** nawożenie fosforem, wypłukiwanie fosforu z gleby, jony fosforanowe, przesączy glebowe

### WSTĘP

Fosfor razem z azotem i potasem jest najważniejszym pierwiastkiem biogennym odpowiedzialnym za bujność życia w ekosystemach lądowych. Jego głównym źródłem w glebach użytkowanych rolniczo są nawozy mineralne i organiczne. Nadmierne stosowanie nawozów zawierających fosfor dobrze rozpuszczalny w wodzie może jednak powodować przekroczenie pojemności sorpcyjnej gleb względem tego pierwiastka, następstwem czego mogą być jego straty i przedostawanie się jonów fosforanowych do wód. Jest to zjawisko niebezpieczne ze środowiskowego punktu widzenia, jako że fosfor jest pierwiastkiem przyczyniającym się do eutrofizacji zbiorników wodnych. Do nawożenia fosforem roślin uprawnych w Polsce używa się przede wszystkim superfosfatów oraz nawozów wieloskładnikowych zawierających fosfor w formie łatwo rozpuszczalnej w wodzie. Nawozy wieloskładnikowe najczęściej zawierają w pełni rozpuszczalny fosfor w formie fosforanu amonu lub orto i polifosforanów. Aktualnie produkowany, częściowo rozłożony, superfosfat wzbogacony zawiera fosfor w formie rozpuszczalnego fosforanu jednowapniowego i nierozpuszczalnego fosforanu trójwapniowego. Rzadziej stosowana mączka fosforytowa zawiera nierozpuszczalne w wodzie fosforany wapnia, znacznie gorzej przyswajalne dla roślin, ale równocześnie stanowiące mniejsze zagrożenie dla środowiska wodnego.

Celem badań było porównanie przenikania jonów fosforanowych do przesączy glebowych z czterech nawozów fosforowych zawierających różne formy fosforu. Celem dodatkowym było zbadanie wpływu tych nawozów na odczyn gleby, zawartość fosforu w glebie i roślinach oraz pobranie fosforu przez rośliny.

### METODYKA

W roku 2021 przeprowadzono doświadczenie w hali vegetacyjnej zlokalizowanej w Jelczu-Laskowicach z wykorzystaniem wazonów typu Mitcherlicha o pojemności 10 kg gleby. Do badań użyto kwaśnej, lekkiej gleby o średniej zawartości fosforu przyswajalnego (tab.1).

Tabela 1. Charakterystyka gleby doświadczalnej

Piasek 2,0-0,05	Pył 0,05-0,002	Ił <0,002	gatunek gleby	C org (%)	pH	K <sub>2</sub> O	Mg	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
						mg/100 g		
73,34	18,27	2,39	pg	0,75	5,3	15,1	7,0	18,3*

\*Egner-Riehm

Do badań użyto 4 typy nawozów fosforowych zawierających związki fosforu o różnej rozpuszczalności (tab. 2). Skład pierwiastkowy badanych nawozów i ich rozpuszczalność podano w tabelach 3 i 4.

Tabela 2. Badane nawozy fosforowe

Lp.	Nawóz	Forma fosforu
1.	Mączka fosforytowa	Mielony fosforyt – nierozpuszczalne fosforany wapnia
2.	Superfosfat	Fosforyt częściowo rozłożony - fosforany jednowapniowe i
3.	wzbogacony	trójwapniowe
4.	Polidap	Fosforany jednoamonowe i dwuamonowe
	Yara Mila	Polifosforany i ortofosforany

Tabela 3. Skład pierwiastkowy badanych nawozów w %

Oznaczenie nawozu	Nawóz	N cał.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> cał. <sup>1</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> w cyt. am. <sup>2</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> w H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O cał.	MgO cał.	CaO	S-SO <sub>3</sub> cał.
MF	Mączka fosforytowa	-	13,4	1,5	0,05	-	0,3	40,2	-
SW	Superfosfat wzbogacony FosDar 40	-	40,0	25,0	23,5	-	-	10,0	5,0
Poli	Polidap	18,0	46,0	46,0	41,0	-	-	-	5,0
Yara	Yara Mila 16-16-16	16,0	16,0	16,0	11,2	16,0	-	4,9	-

<sup>1</sup>fosfor rozpuszczalny w kwasach mineralnych, <sup>2</sup> fosfor rozpuszczalny w cytrynianie amonu

Tabela 4. Rozpuszczalność badanych nawozów (fosfor rozpuszczalny w cytrynianie amonu i w wodzie w stosunku do fosforu całkowitego w %)

nawóz	w cytrynianie amonu	w H <sub>2</sub> O
MF	11.2	0.4
SW	62.5	58.8
Poli	100	89.1
Yara	100	70.6

Nawozy testowano w glebie, której odczyn zróżnicowano na 3 poziomy pH, stosując dodatek węglanu wapnia w ilości 0, 10 i 20 g CaCO<sub>3</sub>/wazon. Na każdym poziomie pH założono 5 obiektów w 4 powtórzeniach (tab. 5).

Tabela 5. Schemat doświadczenia

CaCO <sub>3</sub> g/waz	Nawóz	Nr wazonu
bez CaCO <sub>3</sub>	K (kontrola)	1-4
	SW	5-8
	MF	9-12
	Poli	13-16
	Yara	17-20
10 g CaCO <sub>3</sub>	K	21-24
	SW	25-28
	MF	29-32
	Poli	33-36
	Yara	37-40
20 g CaCO <sub>3</sub>	K	41-44
	SW	45-48
	MF	49-52
	Poli	53-56
	Yara	56-60

Nawozy zastosowano w ilości odpowiadającej dawce 1g P/wazon (tab. 6). Na obiektach K, MF, SW i Poli uzupełniono azot w formie NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> oraz potas w formie KCl, w dawkach

równoważnych zawartości tych składników w nawozie Yara. Na każdym obiekcie zastosowano również magnez w formie  $MgSO_4 \times 7 H_2O$ .

Rośliną testową była pszenica jara odmiany Harenda, którą wysiano 23.03.2021 w ilości po 27 ziaren w wazonie. Po przerywce pozostawiono po 17 roślin w wazonie. Zbiór pszenicy nastąpił 26.07.2021, w fazie pełnej dojrzałości.

W trakcie wegetacji trzykrotnie pobierano odcieki (przesącze glebowe) z każdego wazonu oddzielnie, w celu określenia stężenia jonów fosforanowych w wodzie przesączonej przez glebę. Próbkę przesączy były pobierane po uprzednim zalaniu (dzień wcześniej wieczorem) każdego obiektu jednakową ilością wody destylowanej. Odcieki w ilości 100 ml pobierano w odstępach miesięcznych, począwszy od 11.05.

Tabela 6. Ilość składników pokarmowych dostarczona z nawozami

Obiekt	P g/waz	N g/waz	K g/waz	Mg g/waz	CaO g/waz	S-SO3 g/waz
K	-	2,3	1,9	0,45	-	-
MF	1	2,3	1,9	0,03 + 0,45	6,9	-
SW	1	2,3	1,9	0,45	0,6	0,3
Poli	1	0,9 + 1,4	1,9	0,45	-	0,2
Yara	1	2,3	1,9	0,45	0,7	-

Analizy chemiczne materiału glebowego i roślinnego wykonano w GLACH. W średniej próbce glebowej, pobranej przed założeniem doświadczenia, oznaczono skład granulometryczny metodą Casagrande'a-Prószkińskiego, węgiel organiczny metodą Tiurina, pH potencjometrycznie w roztworze KCl o stężeniu  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , P i K metodą Engera-Riehma oraz Mg metodą Schachtschabela. W próbkach glebowych, pobranych po zbiorze roślin z każdego wazonu, oznaczono pH w KCl oraz P metodą Engera-Riehma i metodą Mehlich 3. W średnich obiektowych próbkach roślinnych (ziarno i słoma) oznaczono zawartość P metodą ICP-OES.

Analizy chemiczne przesączów glebowych wykonano w Stacji Chemiczno-Rolniczej we Wrocławiu. W próbkach przesączów, pobranych z każdego wazonu, oznaczono zawartość jonów  $PO_4^{3-}$ . Metodyka oznaczenia (PN-EN ISO 15681-2) polegała na zadaniu próbek przesącza detergentem oraz kwaśnym roztworem zawierającym jony Mo i Sb. Otrzymany kompleks fosforo-antymonylo-molibdenowy, po zredukowaniu kwasem askorbinowym do błękitu molibdenowego, oznaczono spektrofotometrycznie.

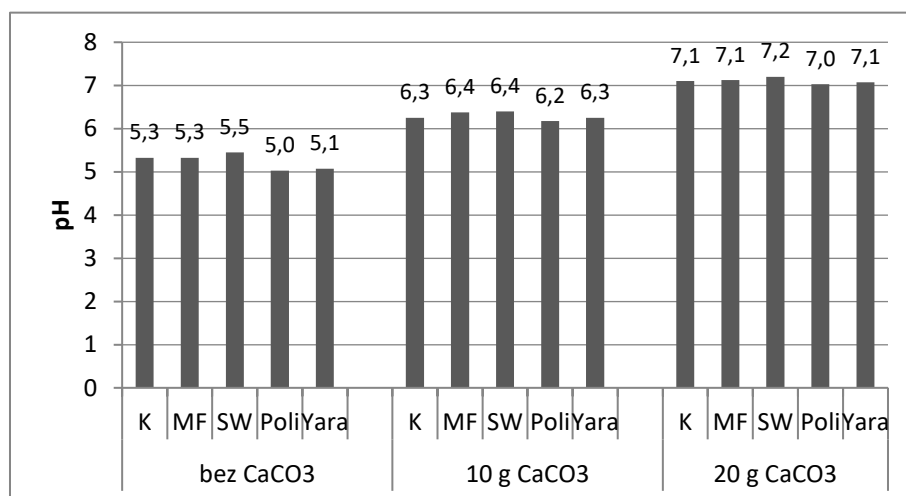
Obliczenia statystyczne przeprowadzono przy pomocy programu AWAR. Plon ziarna i słomy, zawartość P w glebie oraz stężenie jonów fosforanowych w przesączach poddano analizie wariancji z wykorzystaniem testu Tukey'a ( $\alpha < 0,05$ ). W przypadku koncentracji P w ziarnie i słomie oraz wartości pobrania tego składnika przez rośliny nie było możliwe wykonanie analizy wariancji, ze względu na brak powtórzeń dla poszczególnych obiektów nawozowych. Oceny różnic pomiędzy obiektami dla wymienionych parametrów dokonano, przyjmując różnicę 10% jako istotną.

## WYNIKI BADAŃ

### 1. Odczyn gleby

Wyjściowe pH gleby wynosiło 5,3 (rys. 1). Po zbiorze roślin pH na obiektach bez Ca wynosiło 5,0-5,3 (odczyn kwaśny), na obiektach z 10 g  $CaCO_3$  wahało się od 6,2 do 6,4 (odczyn lekko kwaśny), a na obiektach z najwyższą dawką Ca - od 7,0 do 7,2 (odczyn na granicy obojętnego i zasadowego, w dalszej części pracy nazywany zasadowym). Wykazano

niewielką tendencję obniżenia się odczynu gleby po zastosowaniu Polidapu i Yary na glebie bez aplikacji wapna.



Rys. 1. Odczyn gleby.

## 2. Zawartość fosforu w glebie

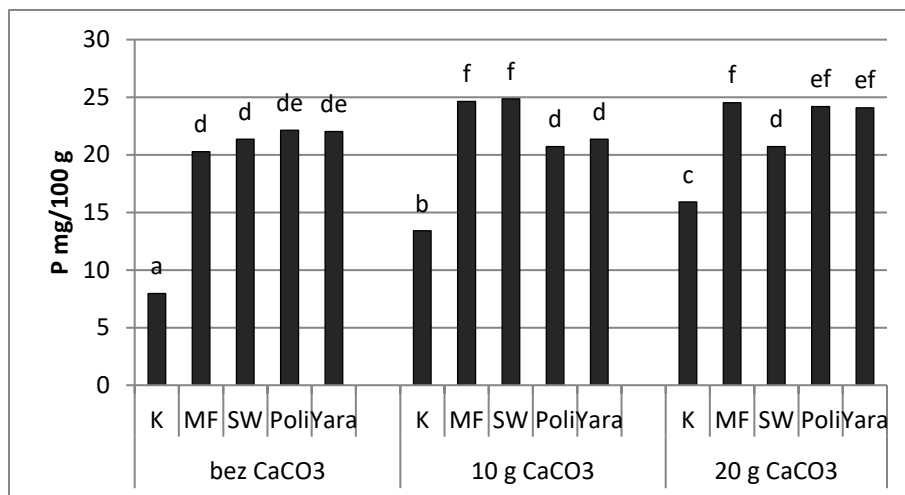
Przyswajalną zawartość P w glebie oznaczono dwiema metodami: tradycyjną metodą Egnera-Riehma z użyciem mleczanu wapnia, oraz nowo wprowadzoną metodą Mehlich 3 (rys. 2 i 3). Zawartości oznaczone metodą Mehlich 3 wynosiły 25-35 mg/100 g gleby, podczas gdy oznaczone metodą Egnera-Riehma były niższe o ok. 30% i wahały się od 8 do 25 mg/100 g gleby. Zwraca uwagę fakt, że odczyn gleby miał niewielki wpływ na zawartości fosforu oznaczone ekstraktem Mehlich 3, podczas gdy mleczan wapnia ekstrahował więcej fosforu w środowisku zasadowym niż kwaśnym.

Wszystkie zastosowane nawozy spowodowały znaczny wzrost zawartości fosforu oznaczonego obiema metodami w glebie w stosunku do kontroli bez fosforu. Pomimo zastosowania identycznej ilości fosforu wraz ze wszystkimi nawozami (wyliczonej wg P całkowitego), zawartość P w glebie po zbiorze doświadczenia oznaczonego metodą Egnera-Riehma i Mehlich 3 różniła się w zależności od zastosowanego nawozu oraz odczynu gleby (zastosowanych dawek CaCO<sub>3</sub>).

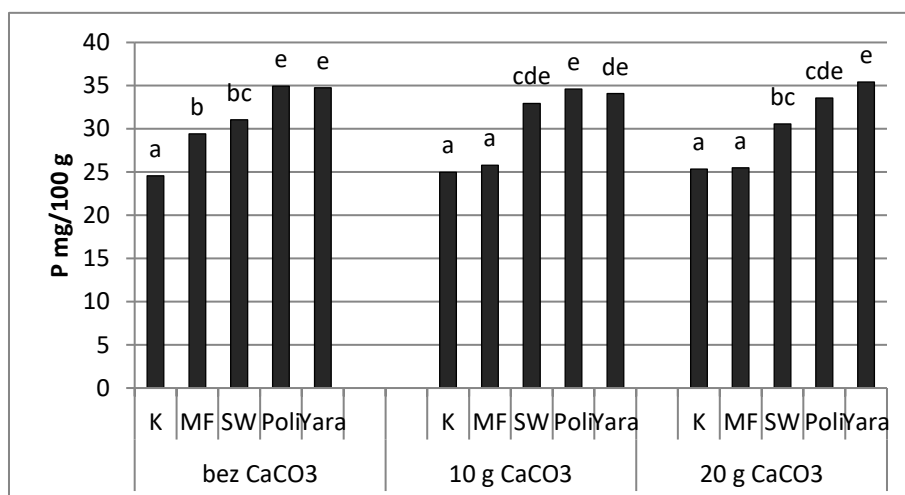
W przypadku metody Egnera-Riehma różnice odnotowano na glebie lekko-kwaśnej i zasadowej, podczas gdy na glebie kwaśnej różnice pomiędzy badanymi nawozami nie wystąpiły (rys. 2). Niespodziewanie na glebie lekko-kwaśnej zawartość P w glebie była istotnie większa po zastosowaniu mączki i superfosfatu niż Polidapu i Yary. Na glebie zasadowej mączka, Polidap i Yara dawały zbliżony efekt, a superfosfat dawał gorszy wynik.

W przypadku metody Mehlich 3 zawartość fosforu w glebie w małym stopniu zależała od odczynu gleby, ale różnice pomiędzy obiektami nawozowymi są bardziej wiarygodne (rys. 3). Generalnie, bez względu na odczyn gleby, największa zawartość P w glebie odnotowano na glebie nawożonej Polidapem i Yarą, następnie superfosfatem, a najmniejsza na glebie nawożonej mączką fosforytową.

Wpływ odczynu gleby ujawnił się w działaniu mączki. Na glebie lekko-kwaśnej i zasadowej zawartość P w glebie nawożonej mączką była taka sama jak na kontroli, a jedynie na glebie kwaśnej nawożenie mączką przynosiło dodatni efekt. W literaturze powszechnie znany jest fakt rozpuszczalności mączki fosforytowej jedynie na glebach kwaśnych.



Rys. 2. Zawartość fosforu w glebie oznaczona metodą Egnera-Riehma. Słupki oznaczone tymi samymi literami nie różnią się od siebie w świetle testu Tukey ( $P < 0,05$ ).

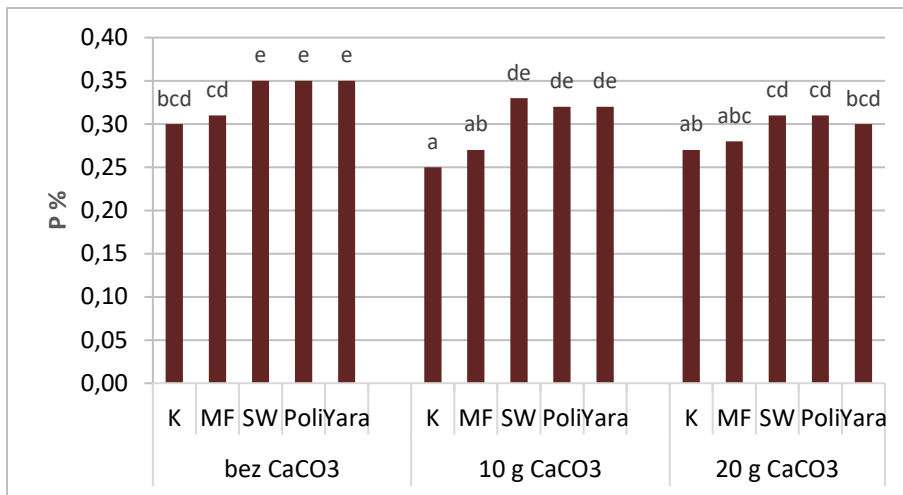


Rys. 3. Zawartość fosforu w glebie oznaczona metodą Mehlich 3. Słupki oznaczone tymi samymi literami nie różnią się od siebie w świetle testu Tukey ( $P < 0,05$ ).

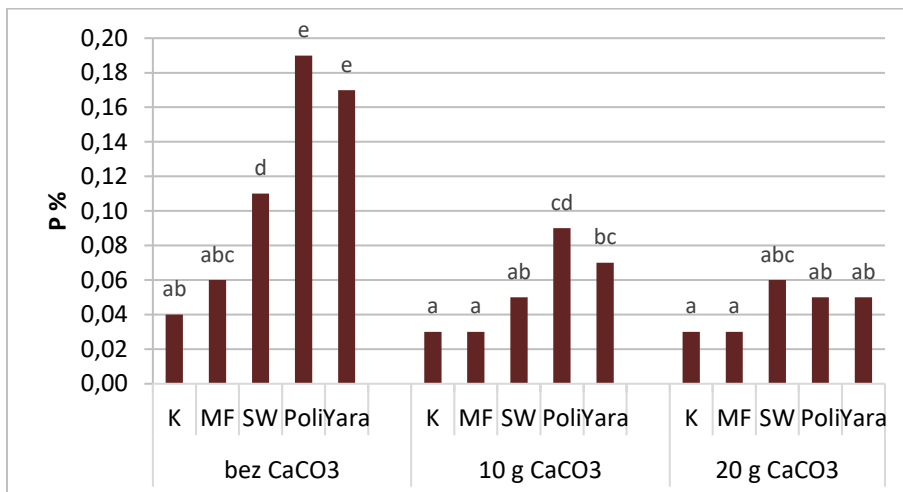
### 3. Zawartość fosforu w roślinie

Generalnie zawartości fosforu w ziarnie zmniejszały się wraz ze wzrostem odczynu gleby i na glebie zasadowej były mniejsze niż na glebie kwaśnej i lekko-kwaśnej. Ziarno pszenicy nawożonej mączką fosforytową charakteryzowało się mniejszą zawartością fosforu, niż pszenicy nawożonej trzema pozostałymi nawozami, przy czym efekt ten był bardziej widoczny na glebie kwaśnej i lekko kwaśnej niż na zasadowej (rys. 4). Pomiędzy ziarnem pszenicy nawożonej superfosfatem, Polidapem i Yara nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości fosforu.

Podobnie jak w przypadku ziarna, zawartości fosforu w słomie pszenicy zmniejszały się wraz ze wzrostem odczynu gleby, przy czym na glebie kwaśnej były większe średnio o ponad 50% niż na glebie lekko kwaśnej i zasadowej. Na glebie kwaśnej i lekko kwaśnej słoma pszenicy zgromadziła mniej fosforu po nawożeniu mączką fosforytową, niż superfosfatem oraz Polidapem i Yara, przy czym wystąpiła tendencja mniejszej zawartości fosforu w słomie nawożonej Yara w porównaniu z Polidapem. Na glebie zasadowej nie było różnicy między tymi nawozami.



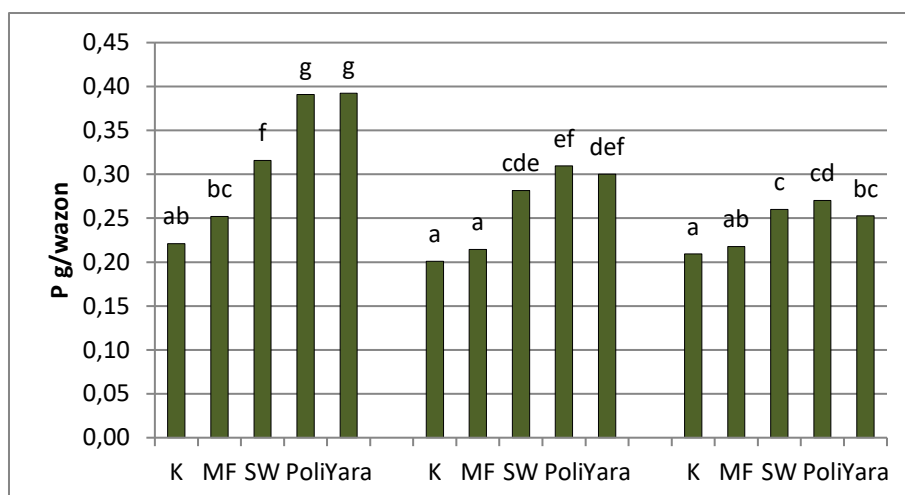
Rys. 4. Zawartość fosforu w ziarnie pszenicy. Słupki oznaczone tymi samymi literami nie różnią się od siebie w świetle testu Tukey ( $P < 0,05$ ).



Rys. 5. Zawartość fosforu w słomie pszenicy. Słupki oznaczone tymi samymi literami nie różnią się od siebie w świetle testu Tukey ( $P < 0,05$ ).

#### 4. Pobranie fosforu przez rośliny

Pobranie P było wyraźnie uzależnione od odczynu gleby. Rośliny pobrały znacznie więcej P na glebie kwaśnej niż na lekko-kwaśnej i zasadowej. Pobranie P na glebie kwaśnej było o 14-36% większe niż na zasadowej, zależnie od rodzaju nawozu. Generalnie najmniejsze pobranie P przez rośliny pszenicy odnotowano na kontroli i glebie nawożonej mączką fosforytową, wyższe na glebie nawożonej superfosfatem i najwyższe na glebie nawożonej zarówno Yara, jak i Polidapem. Różnice między tymi nawozami w pobraniu P przez rośliny były bardziej wyraźne na glebie kwaśnej, niż lekko kwaśnej i zasadowej. Wpływ odczynu zaznaczył się bardzo wyraźnie w przypadku stosowania mączki fosforytowej. Podobnie, jak w przypadku zawartości P w glebie oznaczonego metodą Mehlich 3, pobranie P przez rośliny po zastosowaniu mączki było istotnie wyższe w porównaniu z kontrolą jedynie na glebie kwaśnej, podczas gdy na glebach o wyższym odczynie nie odnotowano różnicy między tymi obiektami.



Rys. 6. Pobranie fosforu (ziarno+słoma). Słupki oznaczone tymi samymi literami nie różnią się od siebie w świetle testu Tukey ( $P < 0,05$ ).

### 5. Zawartość jonów fosforanowych w przesączach glebowych

Zawartość jonów fosforanowych w przesączach glebowych, jaką stwierdzono w poszczególnych terminach ich poboru, podano dla każdego obiektu jako średnie wartości z 4 powtórzeń (tab. 7). W formie graficznej przedstawiono ześredniowane z 3 terminów wartości stężeń jonów fosforanowych w przesączach (rys. 7) oraz ześredniowane wartości tych stężeń z 3 poziomów wapnowania gleby (rys. 8).

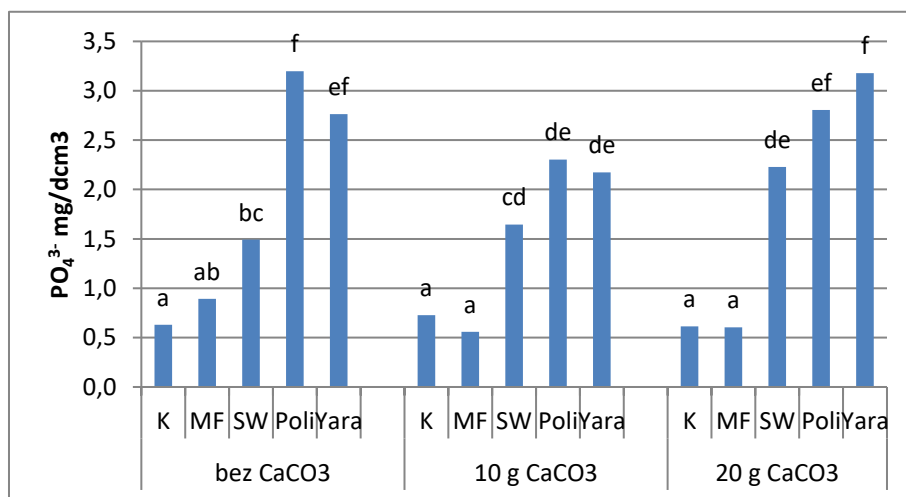
Porównując stężenia jonów fosforanowych w przesączach glebowych z obiektów nawożonych poszczególnymi nawozami, możemy pośrednio wnioskować o ilości fosforu, jaka przenikała w głąb gleby po aplikacji tych nawozów. Średnie stężenie jonów fosforanowych było uzależnione zarówno od rodzaju zastosowanego nawozu, jak i od odczynu gleby (Rys. 7). Stwierdzono, że najmniej fosforu wypłukało się z obiektu nawożonego mączką fosforytową, na równi z obiektem kontrolnym, przy czym wystąpiła tendencja większego wypłukiwania fosforu z mączki na glebie kwaśnej w porównaniu z lekko kwaśną i zasadową. W przesączach glebowych z obiektów, na których stosowano superfosfat, stężenie fosforanów było większe w porównaniu z mączką fosforytową, przy czym różnica była tym bardziej widoczna, im odczyn gleby przesunął się w kierunku zasadowego. Po zastosowaniu Polidapu i Yary stężenie jonów fosforanowych było większe niż po aplikacji mączki fosforytowej i superfosfatu. Jednocześnie na glebie kwaśnej i lekko kwaśnej wystąpiła tendencja mniejszego stężenia fosforu po zastosowaniu Yary niż Polidapu, a odwrotny efekt zaobserwowano na glebie zasadowej.

Zawartość jonów fosforanowych w przesączach, jaką stwierdzono w kolejnych terminach ich poboru, świadczy o dynamice uwalniania fosforu z poszczególnych nawozów do roztworu glebowego (rys.8). Fosfor z mączki fosforytowej uwalniał się równomiernie w czasie całego okresu wegetacji, ponieważ stężenie jonów fosforanowych w przesączach było jednakowe w każdym z 3 analizowanych terminów. W przypadku pozostałych nawozów większość fosforu została uwolniona już w pierwszym terminie, czyli na początku wegetacji. Szczególnie dużym przenikaniem fosforu do roztworu glebowego w I terminie charakteryzowały się nawozy Polidap i Yara. Stężenie jonów fosforanowych w przesączu pobranym w I terminie z obiektu nawożonego Polidapem było około 5-krotnie większe w porównaniu z II i III terminem. W przypadku Yary było ono 4-krotnie większe, natomiast po zastosowaniu superfosfatu 2,5-krotnie większe.

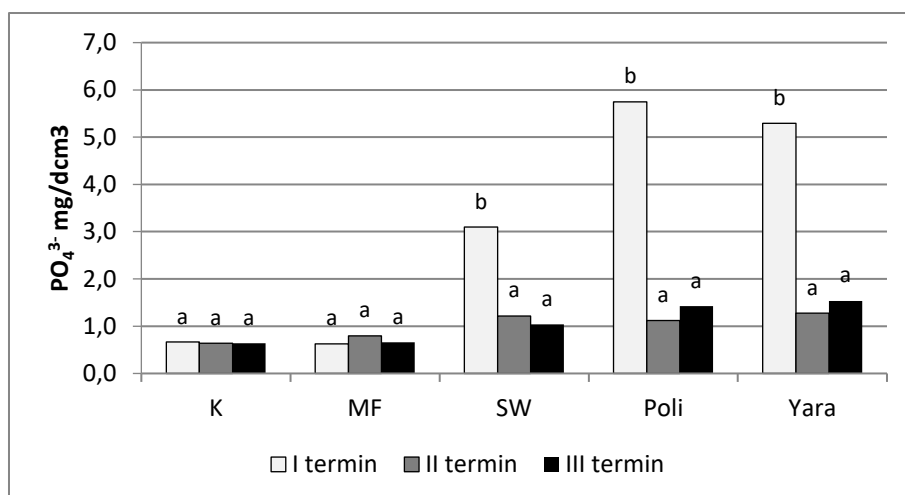


Tabela 7. Zawartość jonów fosforanowych w przesączach glebowych ( $\text{PO}_4^{3-}$  w  $\text{mg/dcm}^3$ )

Obiekt		I termin	II termin	III termin
bez $\text{CaCO}_3$	K	0,47	0,84	0,59
	MF	0,62	1,48	0,60
	SW	2,43	1,31	0,75
	Poli	7,08	1,28	1,22
	Yara	5,18	1,73	1,32
10 g $\text{CaCO}_3$	K	0,77	0,66	0,73
	MF	0,52	0,49	0,75
	SW	2,92	0,98	1,22
	Poli	4,79	0,85	1,29
	Yara	3,79	1,13	1,62
20 g $\text{CaCO}_3$	K	0,76	0,42	0,72
	MF	0,74	0,42	0,61
	SW	3,95	1,37	1,44
	Poli	5,38	1,23	1,71
	Yara	6,91	0,98	1,82



Rys. 7. Średnia zawartość jonów fosforanowych w przesączach glebowych z trzech terminów poboru. Słupki oznaczone tymi samymi literami nie różnią się od siebie w świetle testu Tukey ( $P < 0,05$ ).



Rys. 8. Zawartość jonów fosforanowych w przesączach glebowych w zależności od terminu poboru przesączy (średnie z poziomów wapnowania). Słupki oznaczone tymi samymi literami w ramach jednego rodzaju nawozu nie różnią się od siebie w świetle testu Tukey ( $P < 0,05$ ).

## PODSUMOWANIE

W badaniach testowano 4 typy nawozów zawierających związki fosforu o różnej rozpuszczalności:

1) mączkę fosforytową (mielony fosforyt), zawierającą nierozpuszczalne w wodzie fosforany wapnia, słabo przyswajalne dla roślin, 2) superfosfat wzbogacony FosDar 40, zawierający rozpuszczalne fosforany jednowapniowe i nierozpuszczalne trójwapniowe, 3) Polidap zawierający fosforany jedno i dwuammonowe oraz 4) Yara Mila 16-16-16 zawierającą polifosforany i ortofosforany.

Stwierdzono, że ilość fosforu przenikającego w głąb gleby z aplikowanych nawozów fosforowych zależała od typu nawozu i czasu, jaki upłynął od jego zastosowania oraz od odczynu gleby. Generalnie największym zagrożeniem dla środowiska, w aspekcie łatwego przenikania fosforu do wód podziemnych i powierzchniowych, są nawozy zawierające fosforany jedno i dwuammonowe (Polidap), a także orto- i polifosforany (Yara Mila). Nawozy te, niezależnie od odczynu gleby, są źródłem największej ilości fosforu, jaka przedostała się w głąb profilu glebowego, w porównaniu z mniej rozpuszczalnymi formami tego pierwiastka (superfosfat, mączka fosforytowa). Niekorzystną dla środowiska cechą nawozów, zawierających łatwo rozpuszczalne związki fosforu, jest szybkie tempo uwalniania tego pierwiastka do roztworu glebowego, który na początku wegetacji nie mógł być pobrany w dużej ilości przez młode rośliny. To skutkowało dużym wzrostem stężenia jonów fosforanowych w przesiąkającej przez glebę wodzie, bezpośrednio po aplikacji nawozów. Mimo, że oba nawozy, Polidap i Yara, powodowały podobny efekt, to wystąpiła niewielka tendencja korzystniejszego działania Yary.

Najmniej fosforu przedostało się w głąb gleby z mączki fosforytowej, przy czym kwaśny odczyn gleby sprzyjał większemu stężeniu jonów fosforanowych, niż odczyn lekko kwaśny i zasadowy. Jednocześnie, w odróżnieniu od nawozów Polidap i Yara, stężenie fosforanów w przesączach z gleby nawożonej mączką utrzymywało się na podobnym poziomie, niezależnie od terminu ich poboru. Świadczy to o powolnym i równomiernym tempie rozpuszczania związków fosforu z mielonego fosforytu.

Zawartość przyswajalnego fosforu w glebie po zbiorze roślin, oznaczona metodą Mehlich 3, a także wyliczone pobranie tego pierwiastka przez rośliny, potwierdzają różną rozpuszczalność związków fosforu w badanych nawozach, która ma wpływ nie tylko na wzrost i rozwój roślin, ale również na ryzyko zanieczyszczenia wód fosforem.