

Dostępny azot i fosfor w glebie

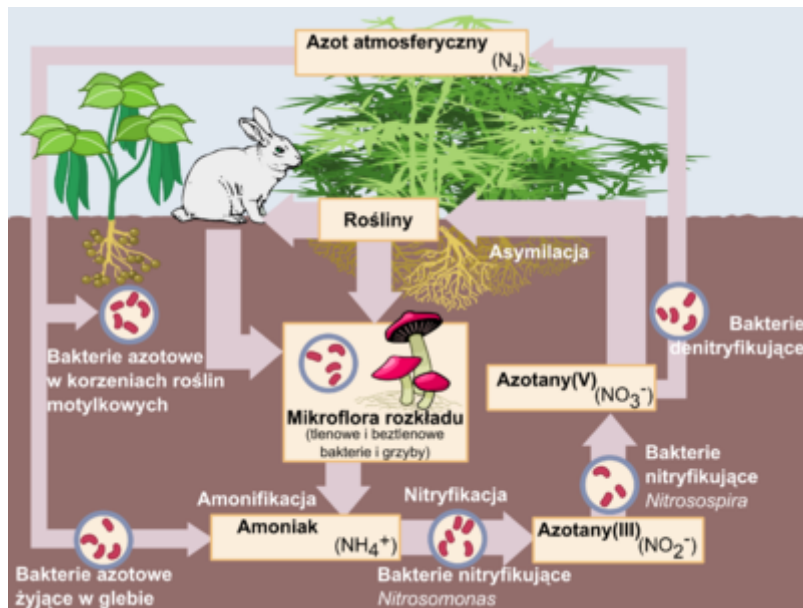
WPROWADZENIE

Związki azotu (N) i fosforu (P) są bardzo interesujące dla inżynierów środowiska ze względu na ich znaczenie zarówno w atmosferze, jak i procesach życiowych wszystkich roślin i zwierząt. Ze względu na ich znaczenie dla organizmów żywych, N i P są nazywane pierwiastkami biogennymi. W ostatnich latach, z powodu problemów ekonomicznych i środowiskowych, wzrosła potrzeba lepszego zrozumienia roli i losu N i P w systemach produkcji roślinnej. Deficyt pierwiastków biogennych w produkcji roślinnej prowadzi do nieurodzaju. A zatem dostarczanie ich będzie prowadziło do zwiększenia plonów, a więc także znacznego wzrostu dochodów dla rolników. Jednak, gdy sumaryczna ilość związków N i P dostarczana do gleby przekracza potrzeby upraw, wówczas istnieje możliwość, że nadmierne ilości azotanów (NO_3^-) i fosforanów (PO_4^{3-}) mogą przedostać się do gruntu, a także do powierzchni, co prowadzi do ich eutrofizacji.

Biorąc powyższe pod uwagę, można stwierdzić, że celem każdego rolnika powinna być próba osiągnięcia równowagi między rentowną produkcją rolną i dopuszczalnymi ekologicznie poziomami NO_3^- i PO_4^{3-} . Przemiany N i P w systemie glebowym są złożone, ale ich zrozumienie podstawą zrównoważonego nawożenia gleb.

CYKL AZOTU

Azot w glebie występuje w wielu formach i bardzo łatwo przechodzi z jednej postaci w inną. Dostarczanie N, jego przemiany w glebie i utrata N z systemu glebowego nazywane są ogólnie "cyklem azotowym" (Rys. 1) i ściśle zależą od aktywności biologicznej organizmów zamieszkujących ten ekosystem. Z kolei aktywność biologiczna zależy od panujących warunków klimatycznych, a także od fizycznych i chemicznych właściwości gleby. Zarówno klimatu, jak i gleby są bardzo zróżnicowane na całym świecie, wobec czego różnie wpływają na przemiany N na różnych obszarach.



Rys. 1. Cykl azotowy

Źródła azotu dostępnego dla roślin

Azot (N) jest łatwo dostępny dla roślin w dwóch formach mineralnych, w postaci azotu amonowego ($N-NH_4^+$, dostępny w niewielkich ilościach) lub azotu azotanowego ($N-NO_3^-$, dostępny w dużych ilościach). Azot pochodzenia organicznego (np. z białek) może również stać się dostępny dla roślin po przekształceniu w formy nieorganiczne.

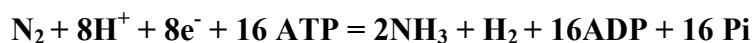
Wyróżniamy kilka źródeł azotu dostępnego dla roślin:

- ❖ Atmosfera
 - Biologiczne wiązanie azotu
 - Atmosferyczne wiązanie azotu
 - Opady
- ❖ Nawozy komercyjne
- ❖ Glebowa materia organiczna
- ❖ Pozostałości upraw
- ❖ Odchody zwierzęce (obornik)

Azot z atmosfery

Azotu z atmosfery jest głównym zbiornikiem N w cyklu azotowym. Mimo, iż jest on w większości niedostępny dla roślin (jest gazem obojętnym, mało reaktywnym), to jednak duże ilości N_2 mogą być wykorzystywane przez rośliny strączkowe w procesie tzw. wiązania azotu. W procesie tym azot cząsteczkowy (N_2) przekształcany jest do formy amonowej, dostępnej dla roślin. Jeżeli N jest wiązany przez rośliny lub mikroorganizmy, wtedy proces

jest nazywany biologicznym wiązaniem N. Na przykład, w symbiozie z korzeniami roślin strączkowych bakterie z rodzaju *Rhizobium* przekształcają 1 mol azotu atmosferycznego do 2 moli amoniaku kosztem 16 moli adenozyotrójfosforanu (ATP):



Bardzo silne, potrójne wiązanie między atomami N w cząsteczce N₂ może także zostać rozerwane przez ogromną energię wyładowań atmosferycznych (w czasie burzy). Wówczas atomy N mogą łączyć się z tlenem, tworząc tlenki azotu NO_x (atmosferyczne wiązanie N). Następnie NO_x reagują z wilgocią z powietrza i wracają na ziemię w postaci opadów (np. kwaśne deszcze).

Nawozy komercyjne

Substratem do produkcji komercyjnych nawozów azotowych jest również N atmosferyczny. Głównym etapem jest łączenie cząsteczek azotu (N₂) z wodorem (H₂) w celu otrzymania amoniaku (NH₃). Następnie, bezwodny amoniak stosuje się jako substrat do wytwarzania innych nawozów azotowych. Zarówno, bezwodny amoniak, jak i inne produkty otrzymywane z amoniaku mogą być stosowane do wzbogacania gleby w azot.

Obornik

Nawozy zwierzęce (obornik) i inne odpady organiczne mogą być ważnym źródłem N dla wzrostu roślin. Zarówno ilość i forma N dostarczanego przez odchody mogą się różnić w zależności od rodzaju zwierząt hodowlanych, sposobu hodowli, szybkości i metody aplikacji do gleby. Dlatego w celu optymalnego zarządzania azotem zaleca się analizę odchodów przed zastosowaniem.

Pozostałości upraw

Pozostałości upraw (np. korzenie i bulwy) są także bogatym źródłem N, szczególnie pozostałości roślin strączkowych (rośliny niestrączkowe zawierają dużo mniej N niż strączkowe). Jednakże N obecny w tych pozostałościach występuje w formie organicznej, niedostępnej dla roślin. Wobec tego musi on zostać zmineralizowany (w procesie rozkładu), co może trwać nawet kilka lat.

Glebowa materia organiczna

Materia organiczna w glebie (SOM, *soil organic matter*) jest organicznym składnikiem gleby, a także głównym źródłem N wykorzystywanego przez rośliny uprawne. SOM składa się z pozostałości roślin i zwierząt na różnych etapach rozkładu, jak również próchnicy. Próchnicą nazywamy stabilny materiał glebowy, utworzony z substancji bardzo odpornych na rozkład (np. ligniny, celuloza). Próchnica, zwana także humusem, zapewnia glebie fizyczną i chemiczną płodność.

Przemiany azotu

Obecny lub wprowadzony do gleby azot ulega w niej wielu przemianom, które determinują jego dostępność dla roślin i wpływają na migrację jonów NO³⁻ do sąsiadujących zbiorników wodnych.

Azot organiczny, który jest obecny w SOM, pozostałościach roślin, czy oborniku, jest przekształcany do form nieorganicznych w procesie zwanym **mineralizacją**. W tym procesie, bakterie rozkładają materiał organiczny i wydzielają azot amonowy (N-NH_4^+). Ilość N-NH_4^+ zwiększa się wraz ze wzrostem aktywności mikroorganizmów, a ta z kolei zależy bezpośrednio od temperatury i zawartości wody w glebie.

Właściwości N-NH_4^+ mają praktyczne znaczenie dla gospodarki N. Przede wszystkim azot amonowy jest łatwo przyswajalny przez rośliny. Po drugie, ma dodatni ładunek, a tym samym jest przyciągany i zatrzymywany przez ujemnie naładowaną materię organiczną gleby. To sprawia, że NH_4^+ nie migruje w glebie i jest stosunkowo bezpieczny dla środowiska. Jednakże nadmiar NH_4^+ , który nie został pobrany przez rośliny podlega innym przemianom w systemie glebowym, przy czym staje się bardziej mobilny.

Nitryfikacja jest konwersją N-NH_4^+ do N-NO_3^- . Konwersja ta jest procesem biologicznym i zachodzi szybko w ciepłych, wilgotnych i dobrze napowietrzonych glebach. Szybkość nitryfikacji spada przy temperaturze gleby poniżej 10°C . Wobec tego nie zaleca się stosowania nawozów amonowych do nawożenia gleb o temperaturze poniżej 10°C .

Jako że azotany są ujemnie naładowane, w przeciwieństwie do NH_4^+ , to nie są przyciągane przez cząstki gleby lub materii organicznej. Ponadto, są one bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie i mobilne, dlatego mogą łatwo dostać się poniżej strefy ukorzenia roślin i zanieczyścić sąsiadujące zbiorniki wodne.

Denitryfikacja jest procesem, w którym bakterie konwertują N-NO_3^- do gazowego N_2 , które jest uwalniany do atmosfery. Bakterie denitryfikacyjne używają N-NO_3^- zamiast tlenu w procesach metabolicznych. Denitryfikacja z reguły zachodzi w glebach podmokłych, gdzie istnieje wystarczająca ilość materii organicznej będącej źródłem energii dla bakterii. Z tych powodów denitryfikacja ma miejsce głównie w wierzchnich warstwach gleby. Proces zachodzi szybko w glebach ciepłych, nasyconych wodą przez co najmniej 2 lub 3 dni.

Immobilizacja azotu to tymczasowe ograniczenie dostępnej ilości N w glebie. Gdy bakterie rozkładają materiały bogate w węgiel, a ubogie w azot (np. łodygi kukurydzy, słoma), ich zapotrzebowanie na N wzrasta (N jest niezbędny do rozkładu materii). Jeśli w glebie nie ma wystarczającej ilości N, mikroorganizmy pobierają z niej azotany i/lub azot amonowy. Wówczas część azotu nieorganicznego zostaje wbudowana w tkanki mikroorganizmów, ponownie przyjmując formę organiczną, niedostępną dla roślin i upraw.

Utrata azotu z systemu glebowego

Utrata azotu z systemu azotowego odbywa się wskutek:

- ❖ Ługowanie
- ❖ Denitrifikacja
- ❖ Ulatnianie się

- ❖ Żniwa
- ❖ Erozja gleby i spływ

W przeciwieństwie do uprzednio opisanych przemian biologicznych, straty azotanów w wyniku **ługowania** są zjawiskiem fizycznym. Ługowanie oznacza utratę rozpuszczalnego NO_3^- wskutek jego migracji z wodą gruntową (zwykle nadmiarową wodą) poniżej strefy korzeni roślin. W efekcie azotany poruszające się poniżej strefy korzeniowej mogą przedostać się poprzez systemy drenażowe do wód podziemnych lub powierzchniowych.

Gleby gruboziarniste mają mniejszą zdolność zatrzymywania wody, a tym samym większy potencjał utraty azotanów w wyniku wymywania w porównaniu z glebami drobnoziarnistymi. Niemniej jednak azotany mogą być wymywane z każdej gleby, gdy intensywne opady lub nawadnianie doprowadzą do poruszania się wody w strefie korzeniowej.

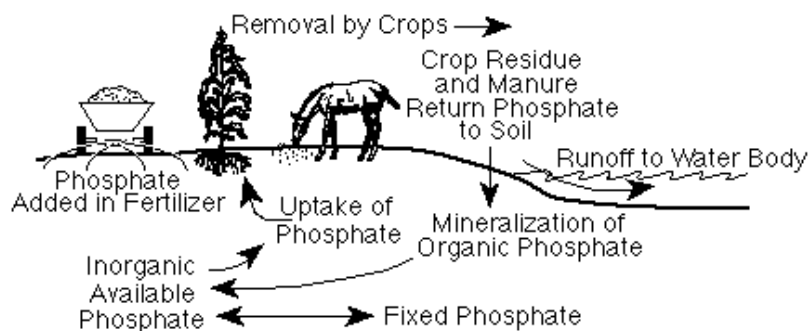
Jednym z głównych mechanizmów utraty NO_3^- może być także **denitryfikacja**. Następuje ona wówczas, gdy gleba jest nasycona wodą przez 2 lub 3 dni. Azot w postaci NH_4^+ nie jest podatny na denitryfikację.

Utrata N z gleby może nastąpić również na skutek **ulatniania się w postaci amoniaku**. Dotyczy to zwłaszcza obornika i nawozów zawierających mocznik. Amoniak jest pośrednią formą azotu w procesie, w którym mocznik jest przekształcany do NH_4^+ . Ulatnianie się azotu jest intensywniejsze, gdy pH gleby jest wyższe niż 7,3, temperatura powietrza jest wysoka, powierzchnia gleby jest wilgotna, i gdy gleba zawiera dużo substancji organicznych.

Azot może zostać utracony z gruntów rolnych także wskutek **erozji gleby i spływania ze spływem powierzchniowym**. Mechanizmy te zwykle nie obciążają budżetu gleby znacząco, ale powinny być rozważane jako szczególnie istotne w kwestii jakości wód powierzchniowych.

CYKL FOSFOROWY

Fosfor jest szeroko rozpowszechniony w przyrodzie, ale nie występuje w niej w postaci elementarnej. Będąc bardzo reaktywnym, natychmiast łączy się z tlenem po wystawieniu na działanie powietrza. Dlatego jego najbardziej rozpowszechnioną formą są ortofosforany. Cykl P jest podobny do cyklu innych związków mineralnych.



Rys. 2. Cykl fosforowy

Formy fosforu obecne w glebie

Mimo, iż fosfor jest obecny w glebie w wielu różnych postaciach, to z praktycznego punktu widzenia istotne są tylko trzy z nich – fosfor w roztworze, tzw. Aktywny fosfor oraz fosfor związany.

P w roztworze

Określenie "P w roztworze" obejmuje głównie ortofosforany, ale także małe ilości organicznego P. Ilość tego rodzaju P w glebie jest bardzo mała, lecz bardzo istotna, ponieważ jest on dostępny dla roślin i jest mobilny. Po pobieraniu przez rośliny roztwór P uzupełniany jest przez P aktywny. Z drugiej strony, dodanie roztworu P do uprawy w nadmiarze prowadzi do jego przekształcenia w P związany.

Aktywny P

Aktywny P to fosfor występujący w fazie stałej. Składa się on z: 1. fosforanów nieorganicznych zaadsorbowanych na powierzchni małych cząstek gleby, 2. fosforanów np. wapnia i glinu, które są słabo rozpuszczalne, 3. I fosforu organicznego, który łatwo ulega mineralizacji. Aktywny P jest stosunkowo łatwo uwalniany do roztworu glebowego (wody otaczającej cząstki gleby), służy jako źródło zapasowe roztworu P i w związku z tym uważa się go za główne źródło fosforu przyswajalnego dla roślin.

P związany

Termin "P związany" odnosi się do nieorganicznych związków fosforu, które są zupełnie nierozpuszczalne w wodzie oraz do organicznych związków fosforu, które są odporne na mineralizację przez drobnoustroje. Związany P może pozostawać w glebie przez wiele lat, nie będąc dostępnym dla roślin i nie mając wielkiego wpływu na płodność gleby. Jest on mniej rozpuszczalny niż aktywny P, jednak w glebach zachodzi powolna konwersja między obiema formami fosforu.

Źródła fosforu dla uprawy roślin

Rośliny pobierają P tylko w postaci ortofosforanów (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-). Istnieje kilka źródeł zaopatrzenia gleby w P dostępny dla roślin:

- ❖ Nawozy komercyjne (sztuczne)
- ❖ Obornik
- ❖ Pozostałości upraw
- ❖ Wietrzenie skał fosforanowych

Nawozy sztuczne i obornik

Fosforan w nawozach i oborniku jest początkowo dość dobrze rozpuszczalny i łatwo dostępny. Większość nawozów fosforowych wytwarzana jest przez traktowanie fosforytu (skała osadowa bogata w fosfor) kwasem, w celu otrzymania bardziej rozpuszczalnych form fosforu. Z kolei, obornik zawiera rozpuszczalne fosforany, fosforany organiczne i nieorganiczne związki fosforowe, które są dość łatwo dostępne. W kontakcie nawozu lub obornika z glebą zachodzą różne reakcje, które sprawiają, że

fosforany stają się mniej rozpuszczalne i trudniej dostępne. Szybkość i produkty tych reakcji zależą od pH gleby, zawartości wilgoci, temperatury i obecności różnych minerałów w glebie.

Pozostałości upraw

Pozostałości upraw są źródłem P organicznego. Fosfor organiczny staje się dostępny dla roślin po mineralizacji. Mineralizacja P polega na mikrobiologicznej konwersji P organicznego do H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} lub PO_4^{3-} .

Wietrzenie skał

W cyklu fosforowym wyróżniamy dwa rodzaje wietrzenia – wietrzenie chemiczne i wietrzenie fizyczne. Podczas chemicznego wietrzenia skały są rozdrabniane i P jest uwalniany wskutek reakcji chemicznej wywołanej przez kwaśne deszcze lub chemikalia wytwarzane przez porosty. Natomiast podczas fizycznego wietrzenia skały są rozdrabniane przez padający deszcz, wiatr lub w wyniku zamrażania. Następnie P dostaje się do gleby w postaci małych cząstek skalnych.

Utrata P z systemu glebowego

Fosfor może zostać utracony z gleby na skutek: wychwyty przez rośliny i uprawy, spływów powierzchniowych oraz ługowania.

Spływ jest główną przyczyną utraty P z pól uprawnych. Zarówno cząstki P (związane z glebą) pochodzące z osadów z procesu erozji, jak i P rozpuszczony (z obornika i nawozów) mogą być odprowadzane przez wodę.

Ługowanie to utrata rozpuszczonego P z gleby wskutek pionowego ruchu wody. Proces ten dotyczy gleb stosunkowo bogatych w P (w pobliżu lub w punkcie nasycenia fosforem), zwłaszcza w przypadku preferencyjnego przepływu lub bezpośredniego połączenia z odpływami drenażowymi.

Zrównoważone nawożenie gleb

Podstawą zrównoważonego nawożenia upraw są wyniki dokładnej analizy gleby na zawartość N i P (ale również K i Mg). Analizy takie są prowadzone przez laboratoria agrochemiczne. Obejmują one oznaczenie odczynu gleby (pH w KCl) oraz potrzeb wapnowania, jak również określenie płodności gleby przez oznaczenie ilości przyswajalnego fosforu i potasu (metodą Egnera-Riehm'a) oraz magnezu. Dokładne określenie lokalnego zapotrzebowania gleby na substancje biogenne jest kluczem do minimalizacji kosztów rolnych, a także do zapobiegania przenawożeniu i zanieczyszczeniu pobliskich zbiorników wodnych.

Literatura:

O'Leary M., Rehm G, Schmitt M., Understanding Nitrogen in Soils, Regents of University of Minnesota.
Abbadie L. Lata J-Ch., Nitrogen Dynamics in the Soil-Plant System, Elsevier Science Direct.
Sawer C.N., McCarty P.L., Parkin G.F. Chemistry for Environmental Engineering.

Busman L., Lamb J., Randall G., Rehm G., Schmitt M., The nature of phosphorus in soils, 2002 :
<http://www.extension.umn.edu/agriculture/nutrient-management/phosphorus/the-nature-of-phosphorus/>
Fertilizers Europe, W stronę inteligentnego rolnictwa,
http://grupaazoty.com/files/1394454022/smart_agriculture-pl_v3.pdf
<http://e.sggw.pl/mod/page/view.php?id=20279>

Oznaczenie pH gleby

Do dwóch zlewek o poj. 50 ml naważyć po 10g gleby. Do jednej zlewki dodać 25 ml wody destylowanej, a do drugiej 25 ml 1M KCl. Dokładnie wymieszać oba roztwory. Dokonać pomiaru pH w wodnej zawieszynie gleby po 30 minutach, a w zawieszynie z KCl po 60 minutach.

Oznaczenie ilości azotanów metodą z salicylanem sodu

Azotany w środowisku kwaśnym reagują z salicylanem sodu z utworzeniem kwasu nitrosalicylowego. Kwas nitrosalicylowy po alkalizacji przechodzi w żółto zabarwioną postać jonową. Intensywność żółtej barwy roztworu jest proporcjonalna do zawartości azotanów.

1. Naważyć 2 g ziemi do zlewki
2. Dodać 100 ml wody destylowanej
3. Przesączyć przez miękki sączek
4. Odmierzyć 3 ml przesączu i przenieść do parowniczk
5. Dodać 2-3 krople NaOH i 1 ml salicylanu sodu
6. Odparować roztwór do sucha na łaźni wodnej
7. Pokryć w całości suchą pozostałość 1 ml stężonego H_2SO_4
8. Po 10 min. dodać 20 ml wody destylowanej i 7 ml winianu sodowo-potasowego
9. Przenieść roztwór **ilościowo** do kolbki miarowej o poj. 50 ml i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Dokładnie wymieszać.
10. Napełnić plastikową kuwetę roztworem. Umieścić kuwetę w spektrofotometrze (p. 312). Zamknąć pokrywę.
11. Odczytać stężenie azotanów w próbce z wyświetlacza (m)
12. Przeliczyć stężenie $N-NO_3$ [mg/L] zgodnie ze wzorem:

$$X = m \cdot 1000/V$$

m – stężenie azotanów w badanej próbce

V – objętość próbki użyta do badań, ml

13. Obliczyć zawartość azotanów w glebie w %

Oznaczenie rozpuszczalnego (dostępnego) fosforu w glebie metodą Egner-Riehm'a

Metoda ta polega na ekstrakcji fosforu z gleby buforem mleczanu wapnia o pH ok. 3.6. Przyjmuje się, że postacie fosforu wyekstrahowane z gleby tym odczynnikiem to formy dostępne dla roślin. Metoda ta jest stosowana przez stacje agrochemiczne do ustalania wartości granicznych P, które opisują stopień żyzności gleby.

Zawartość fosforu w ekstrakcie określa się kolorymetrycznie, po przeprowadzeniu w niebieski fosfomolibdenian w reakcji z molibdenianem amonu, roztworem metolu (fotorex) i chlorkiem cyny ($SnCl_2$) jako środkiem redukującym.

Etap I Ekstrakcja

1. Odważyć 2,00 g suchej ziemi i umieścić w kolbie stożkowej z korkiem
2. Dodać 100 ml świeżo przygotowanego 0,04 M roztworu mleczanu wapnia (pH $3,55 \pm 0,05$). Analogicznie przygotować próbę ślepa.

3. Wytrząsać na wytrząsarce horyzontalnej przez 90 min., 150 r/min.
4. Przesączyć zawiesinę przez średni sączek (wyrzucić kilka pierwszych ml przesączu, aby otrzymać klarowny roztwór)
5. Pobrać 25 ml przesączu do analizy na zawartość fosforu

Etap II Oznaczenie zawartości fosforu

6. Odmierzyć 25 ml przesączu i umieścić w kolbie stożkowej o poj. 50 ml z korkiem na szlif
7. Dodać 2 ml mieszaniny molibdenianu amonu i roztworu metolu (fotorex)
8. Dodać 1 ml roztworu SnCl₂
9. Pozostawić próbkę w ciemnym miejscu na 30-45 minut. W tym czasie utworzy się niebieski kompleks fosforo-molibdenianowy. Barwa jest stabilna przez około kilka godzin.
10. Oznaczyć stężenie kompleksu w roztworze z wykorzystaniem spektrofotometru (p. 312).
11. W wyświetlaczu odczytać ilość fosforu w próbce wyrażoną bezpośrednio w mgP₂O₅/100g gleby.

SPRAWOZDANIE

Sprawozdanie powinno zawierać: wstęp teoretyczny dotyczący zrównoważonego nawożenia gleb i metod kontrolowania spływu powierzchniowego, wyniki z ćwiczenia, obliczenia oraz (przede wszystkim) dyskusję wyników (np. w oparciu o tabele zamieszczone poniżej) i wnioski.

Tab.1. Klasyfikacja gleb na podstawie odczynu

Odczyn gleby	pH w H ₂ O	pH w 1M KCl
gleby silnie kwaśne	< 5,0	< 4,5
gleby kwaśne	5,1 - 6,0	4,6 - 5,5
gleby słabo kwaśne	6,1 - 6,7	5,6 - 6,5
gleby obojętne	6,8 - 7,2	6,6 - 7,2
gleby zasadowe	> 7,2	> 7,2

Tab. 2. Ocena zasobności gleb mineralnych w fosfor na podstawie analizy metodą Egner-Riehm'a.

Klasa gleby	Zasobność	mg P ₂ O ₅ /100g gleby
V	Bardzo niska	<5,0
IV	niska	5,1-10,0
III	umiarkowana	10,1-15,0
II	wysoka	15,1-20,0
I	Bardzo wysoka	>20,0

Tab. 3. Klasyfikacja gleb na podstawie zasobności w azot

Rodzaj gleby	Zawartość azotu, %
Gleba mineralna	0,04-0,4
Gleba utworzona z torfów niskicht	1-4