ska, w tym także zagadnienia dotyczące zasad bioasekuracji i biobezpieczeństwa produkcji żywności, zasady proekologicznego chowu zwierząt oraz aspekty związane z rolnictwem ekologicznym. Z uwagi na fakt, że działalność człowieka niesie często negatywne i nieodwracalne skutki dla środowiska, świadomość tego oddziaływania jest bardzo ważna. Kompleksowa edukacja ekologiczna jest zatem narzędziem budowy świadomości ekologicznej społeczeństw.

Monografię zamykają „Wnioski", które są odzwierciedleniem zarówno atmosfery obrad, jak i wystąpień uczestników Kongresu. Wszystkie wnioski i postulaty należy uznać za trafne, słuszne i godne poparcia. Monografia stanowi podsumowanie aktualnej sytuacji w polskiej, ale i światowej zootechnice, wskazuje na problemy, z jakimi boryka się obecnie produkcja zwierzęca, jak również pozwala w pewnym stopniu sprecyzować wyzwania, z którymi w niedalekiej przyszłości, będzie ona musiała się zmierzyć. Poszczególne rozdziały napisane są w sposób jasny i przystępny dla czytelnika, niekoniecznie specjalisty z dziedziny, dlatego też opracowanie może stanowić istotną pozycję naukową dla osób interesujących się zagadnieniami z zakresu współczesnej zootechniki.

Monografię (226 stron, oprawa miękka) można zamawiać w Polskim Towarzystwie Zootechnicznym (e-mail: ptz@ptz.icm.edu.pl).

Opracowanie kompozytów biodegradowalnych z węglem aktywnym dla zastosowań w rolnictwie jako nawozów o kontrolowanym uwalnianiu mikroelementów

Piotr Szatkowski[1], Patrycja Rzenno[1]
Katarzyna Suchorowiec[1], Edyta Molik[2]

[1]Akademia Górniczo-Hutnicza
Katedra Biomateriałów i Kompozytów
[2]Uniwersytet Rolniczy w Krakowie
Katedra Żywienia, Biotechnologii Zwierząt i Rybactwa

Wstęp

Na przestrzeni lat obserwuje się systematyczny wzrost liczby ludności i według prognoz między rokiem 2019 a 2100 liczebność populacji wzrośnie z 7,7 mld ludzi do 10,9 mld ludzi [6], co przyczyni się do wzrostu produkcji żywności aż o 70% [24]. Sprostanie tym oczekiwaniom stanowi wyzwanie dla sektora rolniczego. Jednocześnie zwiększenie produkcji żywności wymaga podjęcia działań, których wdrożenie nie spowoduje szkód dla środowiska [6, 7]. Aby zapewnić roślinom odpowiednie warunki wzrostu i rozwoju, należy zadbać, aby środowisko, w którym się znajdują w jak największym stopniu odpowiadało wymaganiom danego gatunku. Pobieranie składników odżywczych zachodzi z wody powietrza oraz gleby. Istotne jest pobieranie makro i mikroelementów z gleby. Makroelementy takie jak N, P, K, Ca, Mg oraz S stanowią co najmniej 0,15% suchej masy organizmu, natomiast mikroelementy, czyli pierwiastki śladowe, występujące w organizmie w ilości poniżej 0,01% suchej masy. Zapotrzebowanie na te składniki pokarmowe jest stosunkowo duże, ponieważ są one niezbędne do prawidłowego funkcjonowania roślin [1]. Skutecznym narzędziem do realizacji takiej produkcji są m.in. precyzyjne rolnictwo oraz nowe gatunki roślin. Kluczowe jest także opracowanie metod dostarczania roślinom substancji mineralnych w taki sposób, aby zminimalizować negatywne dla środowiska skutki [8]. Jest to możliwe dzięki zastosowaniu nowoczesnych nawozów o kontrolowanym uwalnianiu. Ich stosowanie może przyczynić się do ograniczenia ilości zużywanego nawozu oraz częstości nawożenia, przy jednoczesnym zwiększeniu efektywności uprawy roślin [10]. Prawidłowy wzrost i rozwój wszystkich organizmów żywych jest determinowany przez warunki środowiska, w którym żyją [1, 3]. Najpopularniejszą formą stosowanych nawozów mineralnych są konwencjonalne nawozy rozpuszczalne w wodzie. Zawierają one łatwo przyswajalne dla roślin formy substancji składników pokarmowych np. w postaci jonów NH_4^+, NO_3^-, $H_2PO_4^-$, K^+. Aplikacja nawozów szybkodziałających jest zasadna, gdy istnieje konieczność szybkiego wzbogacenia gleby w odpowiednie pierwiastki np. przed siewem i sadzeniem w niej roślin, bądź gdy obserwuje się niedobór któregoś z mikro- lub makroelementów [18, 22]. Mniejszą skuteczność działania obserwuje się w wypadku ich długoterminowego stosowania. Wysokie stężenie składników nawozowych utrzymuje się w glebie średnio od 2 do 4 tygodni, a potem spada w wyniku pobrania tych składników przez rośliny i również wymywania niektórych składników z gle-

by [11, 14]. Alternatywą dla nawozów konwencjonalnych i powszechnie stosowanych w rolnictwie są nawozy, z których substancje odżywcze uwalniane są stopniowo [17, 20]. W obrębie tej grupy wyróżnia się nawozy o spowolnionym uwalnianiu oraz nawozy o kontrolowanym uwalnianiu. Celem przeprowadzonych badań było zaprojektowanie biodegradowalnego nawozu o kontrolowanym uwalnianiu składników oraz weryfikacja jego oddziaływania na rośliny w środowisku wodnym i glebowym.

Materiał i metody badań

W celu zaprojektowania i przygotowania komponentów nawozu o kontrolowanym uwalnianiu wykorzystano polilaktyd (PLA) jako fazę nośną, następnie sole $(NH_4)_2SO_4$, K_2HPO_4, $NH_4H_2PO_4$, jako nośniki pierwiastków biogennych oraz węgiel aktywny (z orzecha kokosowego) jako faza funkcjonalizująca. Pierwszy etap badań dotyczył dobrania odpowiedniego stosunku polilaktydu do soli oraz uwzględnianie stopnia porowatości i struktury kompozytu. Do badań przygotowano 4 próbki nawozu, w których stosunek PLA do soli wynosił odpowiednio: 80:20, 45:55, 50:50 oraz 55:55. Natomiast w odniesieniu do czynnika porowatości przygotowano kolejne 4 próbki nawozu stosując PLA i sól w stosunku: 40:60, 50:50, 55:45 oraz 60:40. W tabeli 1 i 2 przedstawiono zawartość makroelementów w zastosowanych solach oraz udziały wagowe.

Tabela 1

Zawartość makroelementów w zastosowanych solach

Zawartość składnika [% udział wagowy]					
sole	N	P	K	S	Łącznie
$(NH_4)_2SO_4$	21	0	0	24	45
K_2HPO_4	0	18	22	0	40
$NH_4H_2PO_4$	12	27	0	0	39

Tabela 2

Udziały wagowe poszczególnych soli w nawozie

Sól	Udział wagowy [%]	Udział wagowy pierwiastka w 100 g soli [%]			
		N	P	S	K
$(NH_4)_2SO_4$	0,35	7,28	0	8,32	0
K_2HPO_4	0,21	0	4,96	0	12,48
$NH_4H_2PO_4$	0,44	4,62	10,23	0	0
Całkowita zawartość pierwiastka w 100 g soli [g]		12	15	8	12
Całkowita zawartość pierwiastka w 100 g nawozu komercyjnego (KCRF)		12	11	8	15

W drugim etapie badań po wyselekcjonowaniu kompozytu z pierwszego etapu opracowano kompozyt nawozowy w dwóch wariantach: ECRF1-(PLA+sól w stosunku 50:50) oraz ECRF2-(PLA+sól+C) (C- węgiel aktywowany w stosunku 1:1:1). W celu określenia wpływu nawozu na strukturę gleby przygotowano próbki zawierające po 100 g gleby. W każdej z nich umieszczono inny rodzaj nawozu: komercyjny CRF (KCRF) oraz eksperymentalne nawozy ECRF1 i ECRF2. Nawozy rozprowadzono w całej objętości próbki, w takich ilościach, aby w każdej próbce znalazły się łącznie 2 g soli. Ocenę wpływu zaaplikowanego nawozu na utrzymywanie wilgotności gleby przeprowadzono poprzez porównanie mas próbek gleby przed i po godzinnym suszeniu w temperaturze 100^0C. W doświadczeniu do podlewania używano wyłącznie wody destylowanej. Gleba pochodziła z terenów o skąpej szacie roślinnej (klasa agronomiczna IV- tereny miejskie). Dodatkowo, glebę poddano przesiewaniu na sicie o średnicy oczek 200 μm i dwugodzinnemu wypalaniu w suszarce, w temperaturze 100°C, celem usunięcia znajdujących się w glebie szczątków materii organicznej. W dnach pojemniczków użytych w badaniu wykonano 8 dziur o średnicy ok 2 mm. Drenaż umożliwiał swobodne wypływanie nadmiaru wody z pojemniczka z glebą do pojemniczka znajdującego się pod nim. Tak przygotowane próbki utrzymywano w kontrolowanych warunkach, w pomieszczeniu laboratoryjnym pod lampą o mocy 20 W, która składała się z 289 diod w kolorze niebieskim i czerwonym. Próbki regularnie, 2 razy w tygodniu podlewano wodą destylowaną. Jednorazowo do próbki wlewano 20 ml wody. Eksperyment prowadzono przez okres 75 dni. Zaprojektowany i opracowany kompozyt nawozowy (ECRF1-PLA+sól oraz ECRF2-PLA+sól+C poddano badaniom przewodnictwa jonowego roztworów wodnych, badaniu retencji wody w glebie i analizie mikroskopowej. Badanie przewodnictwa jonowego roztworów wodnych jako przesączu przeprowadzono przy użyciu konduktometrii bezpośredniej stosując konduktometr CC-411 firmy Elmetron.

W trzecim etapie doświadczenia, aby określić, które z wybranych środowisk (gleba, środowisko wodne (woda kranowa, woda destylowana) najbardziej sprzyja procesowi rozkładu PLA monitorowano zmiany masy próbek nawozu doświadczalnego ECRF2 na przestrzeni 2 miesięcy. W każdym ze środowisk umieszczono po dwie próbki nawozu o masie ok. 4 g i ważono w regularnych odstępach czasu na wadze analitycznej. Przed pomiarem próbki z glebą płukano wodą, a następnie wszystkie próbki suszono ok. 30 min w suszarce w temp. 80°C w celu usunięcia z nich wody która wpływa na odczyt masy. Po zważeniu, próbki umieszczano z powrotem w środowiskach, z których zostały pobrane.

Wyniki i dyskusja

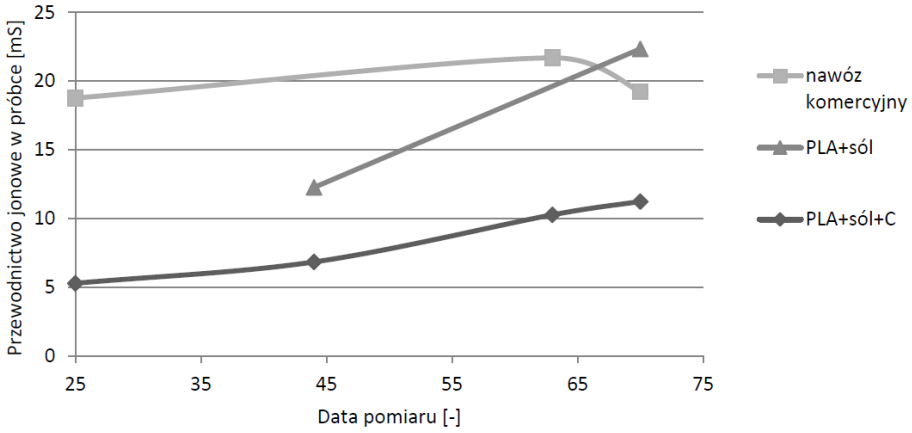
Przeprowadzone badania w ramach etapu pierwszego wykazały, że najkorzystniejszy w przygotowaniu

komponentu nawozowego był stosunek polilaktydu (PL) do soli 50:50 również uwzględniając czynnik porowatości materiału (fot. 1a).

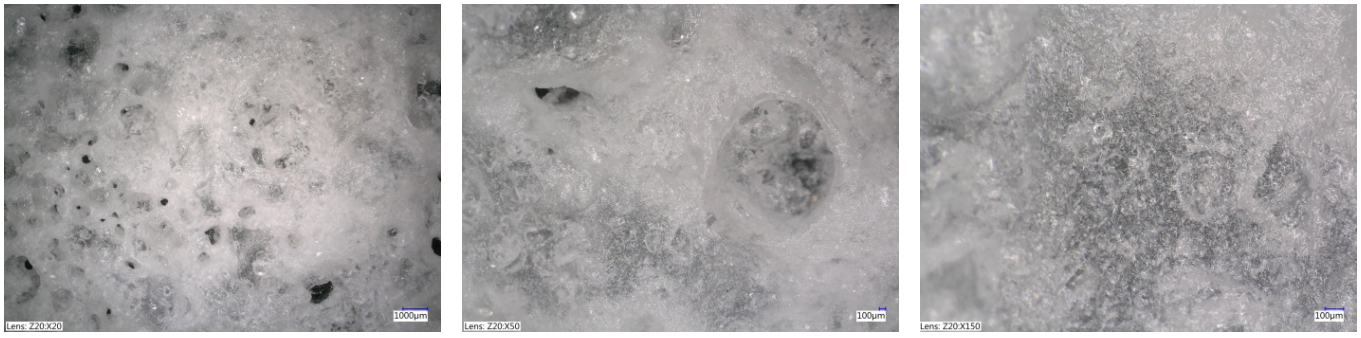
Dobrą porowatością wykazał się komponent nawozowy z zastosowaniem węgla aktywnego (fot. 1b). Węgle aktywne należą do grupy porowatych materiałów węglowych. Są zbudowane z mikrokrystalitów, o budowie grafitopodobnej i wykazują hydrofobowość. Odznaczają się silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą (500-2500 m^2/g) i porowatością, które wykazują zdolności do adsorpcji związków chemicznych z fazy gazowej i ciekłej [5, 16, 9].

Przeprowadzone badnia wykazały, że największe przewodnictwo jonowe występowało w wysięku (przesączu glebowym) z nawozem komercyjnym. Zarówno dla przesączu z gleby z nawozem ECRF2- (PLA+sól+C), jak i z nawozem ECRF1 (PLA+sól) konduktancja wzrastała wraz z czasem trwania eksperymentu. W odróżnieniu od konwencjonalnych nawozów, uwalnianie soli w nawozach CRF następuje stopniowo (rys. 1).

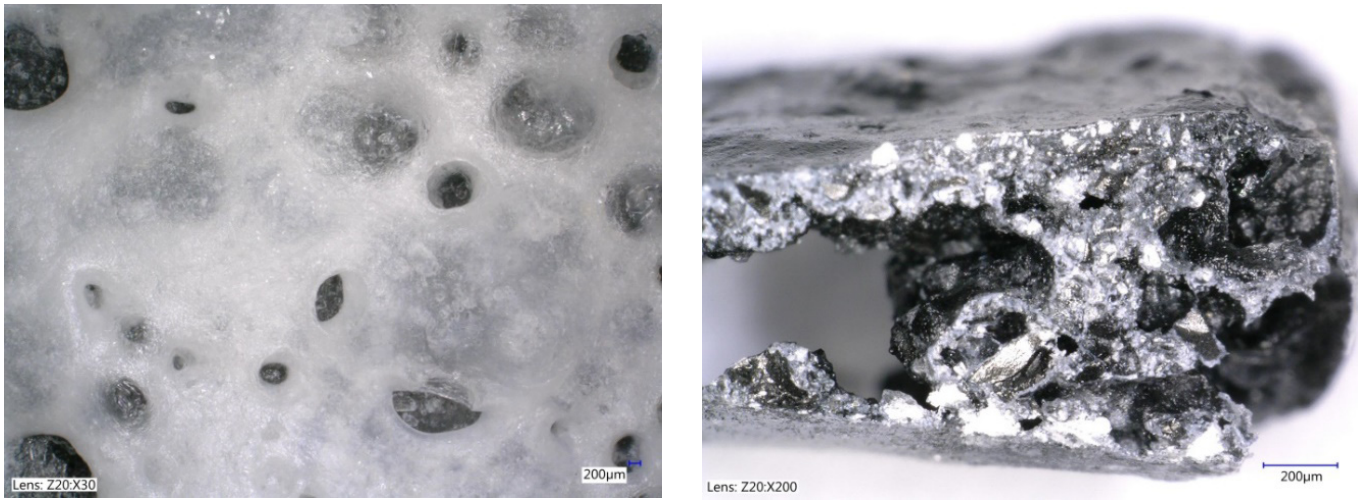
Odpowiednio wysoki poziom wilgotności gleby jest niezbędny nie tylko dla roślin i prawidłowego przebiegu ich cyklu rozwojowego, lecz także dla całego istniejącego w glebie życia biologicznego [8]. Wyniki badań zdolności do retencji wody w glebie z zaaplikowanymi nawozami przedstawiono w tabeli 3.



Rys. 1. Przewodnictwo przesączy glebowych



Fot. 1a. Zdjęcia mikroskopowe nawozu (ECRF1) o stosunku PLA do soli 50:50



Fot. 1b. Zdjęcia mikroskopowe nawozu (ECRF2)

Tabela 3

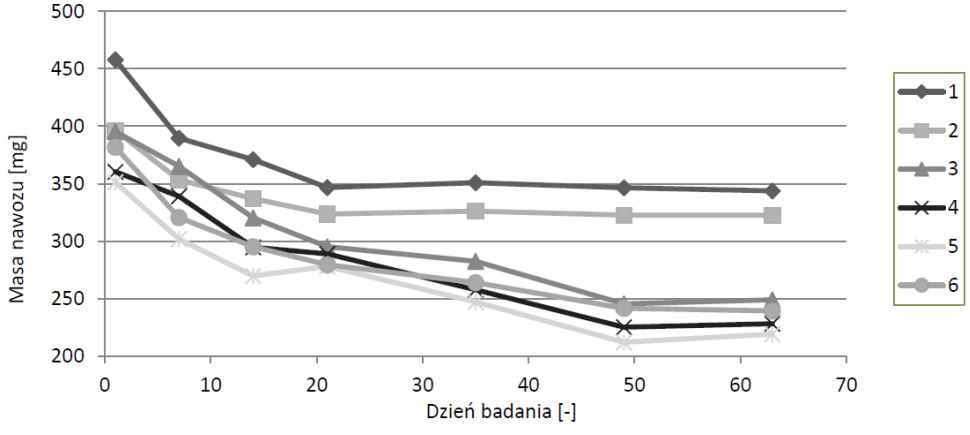
Wyniki badań zdolności gleby z nawozami do retencji wody

Rodzaj nawozu	Masa próbki przed suszeniem [g]	Masa próbki po suszeniu [g]	Ubytek masy [g]	Względny ubytek masy [%]
ECRF2 PLA+sól+C	10,034	8,063	1,971	19,64
	10,002	8,016	1,986	19,86
			średnia	19,75
ECRF1 PLA+sól (50/50)	9,844	8,063	1,781	18,09
	10,022	8,201	1,821	18,17
			średnia	18,13
KCRF Nawóz komercyjny	9,772	8,057	1,715	17,55
	9,989	8,221	1,768	17,70
			średnia	17,62

Porowatość nawozu komercyjnego (KCRF) była dużo mniejsza w porównaniu z nawozami doświadczalnymi. Obecność porów sprzyja zdolności do magazynowania wody, ponieważ może ona gromadzić się w ich wnętrzu. Dzięki temu, grawitacyjne odwadnianie warstw przypowierzchniowych gleby jest znacząco ograniczone. Zatrzymana w strukturze nawozu woda z czasem zasila stopniowo glebę, która podlega procesom wysuszania. Proces ten powoduje przywrócenie nasycenia gleby wodą i ponowne udostępnienie jej roślinom. Woda, która wypływa z porów (szczelin) nawozu jest dodatkowo wzbogacona w sól pochodzącą z rezerwuarów matrycy soli. Zastosowane sole dobrze rozpuszczają się w wodzie i ulegają dysocjacji [13, 19]. Fizykochemiczna forma w jakiej występują w wodzie jest łatwo przyswajalna dla rosnących roślin. Dzięki temu, pochodząca z porowatych nawozów woda nie tylko spełnia swoje podstawowe funkcje, lecz także stanowi doskonałe źródło substancji odżywczych dla roślin. Zastosowanie w przedstawionych badaniach nawozu ECRF2 (PLA + sól + C) wykazało, że węgiel aktywny przyczynia się do zwiększenia retencji wody w glebie.

Wyniki badań dotyczące zmiany masy próbek z nawozem ECRF2 (PLA+sole+C) w różnych środowiskach przedstawiono na rysunku 2 i w tabeli 4.

Przez cały okres badań następował stopniowy ubytek masy próbek umieszczonych w środowisku wodnym. Obecność wody jest niezbędna do zajścia hydrolitycznej degradacji PLA, stąd w glebie o zbyt niskiej wilgotności nastąpiło zatrzymanie procesu degradacji [2, 15, 21, 23]. Dodanie nawozów ECRF1 i ECRF2 wykazało, że gleba była bardziej napowietrzona i wilgotna niż gleba zawierająca nawóz komercyjny CRF. Na prędkość rozkładu nawozu CRF mają wpływ warunki środowiska, do którego zaaplikowano nawóz. Istotny wpływ na szybkość degradacji polilaktydu ma obecność wody [12, 13]. Jej brak spowalnia rozkład nawozu, a także uniemożliwia przejście soli, stanowiących nośniki substancji biogennych w formę jonów przyswajalnych dla roślin. Nieregularny porowaty kształt nawozu sprzyja kotwiczeniu się nawozu w glebie, przez co wymywanie go z gleby, nawet podczas intensywnych opadów deszczu jest trudniejsze niż w przypadku niewielkich nawozów komercyjnych o kulistym kształcie. Wysoka porowatość z kolei, umożliwia magazynowanie wody przez nawóz i jej stopniowe, dyfuzyjne uwalnianie do sąsiednich obszarów gleby w okresach suszy. Woda przechodząca do gleby jest dodatkowo wzbogacona w substancje mineralne pochodzące z wnętrza nawozu. Dzięki temu zasobność gleby w substancje odżywcze oraz jej wilgotność może być utrzymywana na odpowiednio wysokim poziomie. Zastosowanie węgla aktywnego o wysokim rozwinięciu powierzchni potęguje zdolności nawozu do adsorpcyjnego gromadzenia wody [16]. Modyfikacja nawozów CRF jest istotna z punktu widzenia ekonomicznego, ponieważ przyczynia się do zredukowania krotności (częstości) nawożenia, które pociąga za sobą redukcję kosztów. Ograniczenie ilości stosowanych nawozów z kolei, ma pozytywny wpływ na ekosystem, gdyż przyczynia się do minimalizacji destrukcyjnego wpływu na środowisko nawozów pocho-



Rys. 2. Zmiana masy próbki nawozu w różnych środowiskach

Tabela 4

Zestawienie pomiarów masy próbek z nawozem ECRF2 (PLA+sole+ C) w różnych środowiskach

Środowisko	Numer próbki	Masa próbek w poszczególnych dniach badania [mg]							Różnica [mg]	Względna różnica [%]
		1	7	14	21	35	49	63		
Gleba	1	457,8	389,6	371,0	346,8	350,8	346,5	343,8	114	24,90
	2	396,4	353,4	337,0	323,7	326,2	322,8	322,7	73,7	18,59
Woda wodociągowa	3	395,3	365,1	320,5	295,2	282,4	245,5	248,9	146,4	37,04
	4	360,4	339,1	294,8	288,9	257,7	225,2	228,2	132,2	36,68
Woda destylowana	5	351,3	301,8	269,8	278,2	257,2	222,1	219,1	132,2	37,63
	6	381,8	320,7	295,2	279,5	273,9	241,6	239,4	142,4	37,30

dzących z pól uprawnych. Zastosowane w przeprowadzonych badaniach komponenty nawozu ECRF1 i ECRF2 są substancjami biodegradowalnymi, które nie zalegają w środowisku, ani nie powodują jego degradacji [4, 12]. Co więcej, produkty ich rozkładu (CO_2, H_2O) mogą być pobrane przez rośliny i mogą stać się źródłem ich energii.

Literatura: 1. Antonkiewicz J., Łabętowicz J., 2017 – Innowacje chemiczne w odżywianiu roślin od starożytnej Grecji i Rzymu po czasy najnowsze. Agronomy Science, tom 72, nr 1. **2. Barriocanal C., Diez M.A., Alvarez R.**, 2005 – PET recycling for the modification of precursors in carbon materials manufacture. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 45-51. **3. Babar A., Kuzilati K., Zakaria B.M., Basit A., Trinh H.T.**, 2014 – Review on Materials & Methods to Produce Controlled Release Coated Urea Fertilizer. Journal of Controlled Release. 181.(1). DOI: 10.1016/j.jconrel.2014.02.020. **4. Duda A., Pęczek S.**, 2003 – Polilaktyd [poli(kwas mlekowy)]: synteza, właściwości i zastosowania. Polimery 48, nr 1, 16-27. **5. Gauden P., Terzyk A., Furmaniak S.**, 2008 – Modele budowy węgla aktywnego i możliwości ich wykorzystania w badaniu zjawisk powierzchniowych. Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle. https://docplayer.pl/59624-Modele-budowy-wegla. **6.** https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_Highlights.pdf UN World Population Prospects 2019. **7.** https://extension.oregonstate.edu -Environmental Factors Affecting Plant Growth, 2022**. 8. Kalinowska R., Trzcińska M., Pawlik-Skowrońska B.,** 2008 – Glony glebowe terenów pogórniczych skażonych metalami ciężkimi. Wiadomości Botaniczne. nr 3, s. 63-79. **9. Kyotani T.**, 2000 – Control of pore structure in carbon, Carbon 38: 269-286. **10. Koli P., Bhardway N., Sonu M.**, 2019 – Agrochemicals. Harmful and Beneficial Effects of Climate Changing Scenarios. Climate Change and Agricultural Ecosystems. nr. 1, str. 65-94. **11. Kowal D.**, 2009 – Metody wytwarzania granulowanych nawozów wieloskładnikowych z wykorzystaniem mocznika. Rozprawa doktorska. ZPUT Szczecin. **12. Malinowski R.**, 2015 – Biotworzywa jako nowe materiały przyjazne środowisku naturalnemu. Inżynieria i Ochrona Środowiska, nr 2, 215-231. **13. Moataz A.E.**, **Ki-Hyun K., Jae-Woo P., Akash D.**, 2017 – Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 79, 1346-1352. **14. Morgan KT., Kent E.C., Sato S.**, 2009 – Release Mechanisms for Slowand Controlled-release Fertilizers and Strategies for Their Use in Vegetable Production. HortTechnology. Vol. 19(1), 10-12. **15. Nowak B., Pająk J.**, 2010 – Biodegradacja polilaktydu (PLA), Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, nr 2, 1-10. **16. Nowicki P., Pietrzak R.**, 2012 – Węgle aktywne wzbogacone w azot – otrzymywanie, właściwości i potencjalne zastosowanie. Adsorbenty i katalizatory. https://www.umcs.pl/pl/szukaj-redirect,355314.html. **17. Sayed A.I., Radzuan R., Kuzilati K., Nurlidia M.**, 2017 – Reaction-Multi Diffusion Model for Nutrient Release and Autocatalytic Degradation of PLA-Coated Controlled-Release Fertilizer, Polymers, 9(13). https://doi.org/10.3390/polym9030111. **18. Siafu I.S., Hee T.K., Egid M., Askwar H.**, 2014 – Meticulous Overview on the Controlled Release Fertilizer. Advances in Chemistry, Vol. 2014 https://doi.org/10.1155/2014/363071. **19. Sufnarski M.F.**, 1999 – The regeneration of activated carbon using hydrothermal technology, The University of Texas 1999. **20. Tor A.**, 2005 – Charakterystyka procesu wytłaczania powlekającego, Eksploatacja i niezawodność, nr 2, 18-22. **21. Wan-Wan Y., Pierstorff E.**, 2012 – Reservoir-Based Polymer Drug Delivery System, Journal of the Association for Laboratory Automation,, nr 1, 50-61. **22. Vance C.P., Uhde-Stone C., Allan D.L.**, 2003 – Phosphorus acquisition and use: critical adaptations by plants for securing a non-renewable resource, New Phytologist 157: 423-447. https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2003.00695.x. **23. Zahid M., Ramli N.K., Mansor N.**, Man Z., 2015 – A comprehensive review on biodegradable polymers and their blends used in controlled release fertilizer processes. Reviews in Chemical Engineering. nr 1. https://doi.org/10.1515/revce-2014-0021. **24.** Feed the World: global food security primer, Bank of America Merrill Lynch. https://www.longfinance.net/programmes/sustainable.