

SKYSTOS KOMPLEKSNĖS TRĄŠOS SU MIKROELEMENTAIS

Ramunė SIDARAITĖ, Kauno technologijos universitetas, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra, el. paštas ramune.sidaraite@ktu.edu

Kristina JANČAITIENĖ, Kauno technologijos universitetas, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra, el. paštas kristina.jancaitiene@ktu.lt

Santrauka

Pagrindinis tyrimo tikslas – ištirti skystų kompleksinių trąšų, kurios yra gaunamas kaip antrinis produktas iškristalizavus kalio dihidrofosfatą, cheminę sudėtį ir agrocheminį efektyvumą. Tam skystoms kompleksinėms trąšoms buvo parinkti maisto medžiagų koncentraciją didinantis ir jų savybes gerinantys priedai bei atliktas trąšų agrocheminio efektyvumo tyrimas.

Buvo atlikta cheminė analizė, kurios metu buvo nustatyta, kad skystose kompleksinėse trąšose yra 1,4 % P_2O_5 , 4 % Cl^- , apie 13,5 % K_2O ir priklausomai nuo azoto priedų azoto koncentracija svyravo nuo 1,02 % iki 3,78 % N. Ištyrus skystų kompleksinių trąšų chemines sudėtis buvo gautos skirtingų markių trąšos: 1-2-14; 3-2-14+ME; 4-2-14+ME+mineralizuoti lubinų lapai; 4-2-14+ME+lubinų lapų ekstraktas. Atlikus agrocheminio efektyvumo įvertinimą pastebėta, kad efektyviausios skystos kompleksinės trąšos buvo 4-2-14 markės su mikroelementais ir lubinų lapų ekstraktu, nes šiomis trąšomis tręštų vasarinių kviečių daigų sausoji masė buvo didžiausio svorio (0,641 g) ir gautas didžiausias kiekis pelenų (0,093g). Tačiau ilgiausi kviečių daigų lapeliai buvo gauti naudojant 1-2-14 markės SKT (23,9 cm) kompleksines trąšas.

Reikšminiai žodžiai: trąšos, azotas, agrochemija, mikroelementai, gausialapis lubinas

Įvadas

Kiekvienais metais Europos Sąjungoje susidaro apie 2,5 mlrd. tonų atliekų. Dėl šių priežasčių ir žaliavų kiekio ribotumo skatinama žiedinės ekonomikos integracija (EP, 2023). Trąšų pramonė yra viena iš pramonės šakų, kuri pasižymi šalutinių produktų perdirbimu į naujus produktus. Per praėjusius metus Europoje buvo perdirbta 10 mln. tonų amonio sulfato ir sieros iš nailono ir naftos perdirbimo gamyklų į vartojimui tinkamus produktus (Fertilizers Europe, 2019). Vienas iš šalutinių produktų trąšų pramonėje yra skystoji fazė, kuri gaunama kaip antrinis produktas iškristalizavus ir nufiltravus kietą pirminį produktą. Skystoje fazėje dažnai lieka augalams reikalingų maisto medžiagų, todėl ją galima perdirbti į skystą paprastą arba kompleksinę trąšą (SKT). Pastaruoju metu pasaulyje populiarėja būtent skystųjų kompleksinių trąšų naudojimas. 2012–2013 metais buvo pagaminta apie 32 mln. tonų skystų trąšų ir tai sudarė 7 % pasaulio produkcijos. Šiaurės Amerikoje ir Europoje yra pagrindinės skystųjų trąšų rinkos. Skystos trąšos turi daug privalumų. Iš jų vienas svarbiausių yra skystų trąšų įterpimo į dirvą paprastumas ir tikslumas. Taip pat skystos trąšos yra lengvai suderinamos su mikroelementais, fungicidais, fiziologiškai aktyviomis medžiagomis ar kitokiais svarbiais priedais (Bommaraju et al., 2017). Jos gali būti pritaikytos tręšti per lapus, per šaknis arba gali būti pritaikytos vaismedžių ar kitų augalų grupių poreikiams. Trąšos gali būti praturtintos pagrindinėmis augalų maisto medžiagomis: azotu, fosforu ir kaliumu, taip pat antrinėmis maisto medžiagomis: kalciumu, magniu ir siera bei mikroelementais. Labai svarbu parinkti tinkamas trąšas, nes augalams reikia suteikti reikiamą maisto medžiagų kiekį. Augaluose maisto medžiagos dalyvauja energijos apykaitoje bei yra svarbios augalų augimui ir vystymuisi, vandens apykaitai, fotosintezei ir kitiems augaluose vykstantiems procesams. Trūkstant bent vieno elemento augalas gali sunykti ar netgi žūti (Paleckienė ir kt., 2012).

Tyrimo tikslas – ištirti skystų kompleksinių trąšų, kurios yra gaunamas kaip antrinis produktas iškristalizavus kalio dihidrofosfatą (bei parinkus tam tikrus priedus), agrocheminį veiksmingumą. **Tyrimo uždaviniai:**

1. Parinkti skystoms kompleksinėms trąšoms maisto medžiagų koncentraciją didinančius ir jų savybes gerinančius priedus.
2. Atlikti agronominį tyrimą naudojant pagamintas skystas kompleksines trąšas ir palyginti rezultatus.

Tyrimų objektas ir metodai

Vykstant reakcijai vandeniniuose kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato tirpaluose kietojoje fazėje susidaręs kristalinis kalio dihidrofosfatas nufiltruojamas (Jančaitienė ir kt., 2017). Filtrate lieka pokristalizacinis tirpalas (PT), kurio cheminė sudėtis buvo ištirta ir aptarta. Atlikus tyrimus galima teigti, kad pokristalizaciniame tirpale yra mažesnė arba didesnė augalų maisto medžiagų (AMM) ir chlorido koncentracija. Todėl tirpalas (įvertinus jo chemines ir fizikines savybes) galėtų būti naudojamas skystosioms kompleksinėms trąšoms (SKT) gaminti.

Pokristalizacinio tirpalo sudėčiai nustatyti buvo naudoti šie cheminės analizės metodai:

1. Amoniakinio azoto (NH₄⁺) koncentracija nustatyta naudojant Kjeldalio metodą, naudojant distiliatorių *Vapodest 45s Gerhardt*. Rezultatas, kuris užrašomas 0,1 % dalies tikslumu, yra dviejų lygiagrečiai atliktų bandymų rezultatų aritmetinis vidurkis, kai skirtumas tarp jų < 0,3 %, esant bandymo tikimybei 0,95 (EN15477-2009).

2. Fosforo (P₂O₅) koncentracija buvo nustatyta fotokolorimetriiniu metodu naudojant spektrofotometrą T70/T80 UV-VIS su 10,0 mm kiuvete, esant bangos ilgiui λ = 440 nm. Standartinė paklaida ± 0,004 Abs (Crosby et al., 1991).

3. Kalio (K₂O) koncentracija nustatyta ribinių tirpalų metodu naudojant liepsnos fotometrą *Jenway PFP – 7*. Variacijos koeficientas ≤ 1% (EN15477-2009).

4. Chlorido (Cl⁻) koncentracija nustatyta potenciometriiniu metodu naudojant automatinį titratorių *Titro Line Easy Schott Instruments*. Nustatymo riba 0,05 ± 1 (Crosby et al., 1991).

Skystų kompleksinių trąšų agrocheminio efektyvumo įvertinimas atliktas naudojant modifikuotų mikrovegetacinių bandymų metodą. Bandymui buvo naudoti 48 specialūs vienodos talpos plastikiniai indeliai, pripildyti po 50g neutralaus (pH 6,6) priemolio dirvožemio, kuris paimtas iš Kieliškių k., Kaišiadorių r. sav. Bandymo patikimumui užtikrinti buvo paruošti 5 analogiški bandiniai. Bandymui parinkti vasariniai kviečiai, kurie buvo iš anksto sudaiginti prieš sėjimą. Į kiekvieną indelį įsėta po 4 vasarinių kviečių grūdus. Trąšomis buvo tręšiama po 8 bandinius. 16 bandinių buvo netręšiami ir laistomi distiliuotu vandeniu KB (kontrolinė grupė). Apšvietimui buvo naudojama dirbtinė dienos lempų šviesa. Kviečiai buvo auginami tol, kol dėl beveik visiško maisto medžiagų suvartojimo daigų lapeliai pradėjo gelsti, tada jie buvo nupjauti. Po nupjovimo įvertintas augalų ir lapelių skaičius, lapelių aukštis, augalų sausa masė ir pelenų (mineralinių medžiagų) kiekis. Bandymas buvo atliekamas 4 savaites. Laikotarpis buvo registruojamas nuo kviečių sudygimo iki jų nupjovimo.

Skystose kompleksinėse trąšose, kurios susidarė konversijos metu išsikristalizuojant kalio dihidrofosfatui lieka nedidelė azoto (būtino SKT komponento) koncentracija. Siekiant azoto koncentraciją maksimaliai padidinti buvo naudojami tirpūs azoto junginiai (tiek mineralinės, tiek organinės kilmės). Taip pat buvo siekiama SKT papildyti ir įvairiais mikroelementais (ME).

Siekiant supaprastinti naudotų skystų kompleksinių trąšų sudėties aprašymus buvo įvesti atitinkami žymėjimai: T1 – skystos kompleksinės trąšos; T2 – skystos kompleksinės trąšos su amonio salietra; T3 – skystos kompleksinės trąšos su amonio salietra ir mineralizuotais lubinų lapais; T4 – skystos kompleksinės trąšos su amonio salietra ir kalio šarmo lubinų lapų ekstraktu.

Naudojant įvairius priedus buvo sudaryti skirtingi SKT bandiniai (1 lentelė).

Siekiant padidinti azoto koncentraciją į trąšas T2, T3 ir T4 buvo papildomai pridėta mineralinės kilmės azoto priedų – 6,5 % amonio salietros.

Organinės kilmės priedams išgauti buvo naudojami dviejų skirtingų veislių gausialapiai lubinai (*lupinus polyphyllus*):

1. Į trąšas T3 buvo pridėta 2 % mineralizuoto 'The Chatelaine' veislės gausialapio lubino lapų tirpalo. Mineralizacija buvo atlikta naudojant koncentruotą sieros rūgštį. 2 g džiovintų lubinų lapų naudota 20 ml koncentruotos sieros rūgšties, t. y. santykiu 1:10.

2. Į trąšas T4 buvo pridėta 2 % gausialapio lubino lapų ekstrakto. Ekstraktas buvo paruoštas naudojant 0,5N kalio šarmo tirpalą. Džiovinti lubinų lapai buvo susmulkinti, užpilti 0,5N kalio šarmo tirpalu ir palikti parai. Buvo naudojama 8g džiovintų lubinų lapų ir 200 ml 0,5N kalio šarmo t. y. santykiu 1 : 2,5.

Tyrimo rezultatai buvo apdoroti naudojant *Microsoft Excel* programą ir pateikti kaip 5 lygiagrečių bandymų vidurkis.

Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Atlikus skystų kompleksinių trąšų cheminę analizę (1 lentelė) buvo pastebėta, kad trąšose fosforo koncentracija yra 1,4 %. Kalio koncentracija visuose trąšų bandiniuose yra apie 13,5 %, o chlorido koncentracija lygi 4 %. Azoto koncentracija trąšų bandiniuose svyravo priklausomai nuo naudojamų tirpių azoto junginių. Kaip matyti iš 1 lentelėje pateiktų duomenų, į skystas kompleksines trąšas (T1) pridėjus amonio salietros, azoto koncentracija padidėja nuo 1,02 iki 3,01 %. Taip pat tyrimų metu pastebėta, kad į SKT (T2) papildomai pridėjus lubinų lapų (tiek mineralizuotų, tiek naudojant kalio šarmą) azoto koncentracija trąšose padidėjo iki 3,78 %.

1 lentelė. Augalų pagrindinių maisto medžiagų ir chlorido kiekis trąšose

Table 1. Plant macronutrients and chloride quantity in the fertilizers.

Žymėjimas	Markė (N-P-K)	Trąšos	Azotas (N) koncentracija trąšose, %	Fosforo (P ₂ O ₅), koncentracija trąšose, %	Kalio (K ₂ O) koncentracija trąšose, %	Chlorido (Cl) koncentracija tirpale, %
T1	1-2-14	Skystos kompleksinės trąšos	1,02	1,4	13,47	4
T2	3-2-14	Skystos kompleksinės trąšos su amonio salietra	3,01	1,4	13,51	4
T3	4-2-14	Skystos kompleksinės trąšos su amonio salietra ir mineralizuotais lubinų lapais	3,49	1,4	13,49	4
T4	4-2-14	Skystos kompleksinės trąšos su amonio salietra ir kalio šarmo lubinų lapų ekstraktu	3,78	1,4	13,62	4

Papildomai į skystąsias kompleksines trąšas (T2, T3 ir T4) buvo pridėta mikroelementų priedų (2 lentelė).

Atsižvelgiant į duomenis, pateiktus 1 ir 2- lentelėse, galima teigti, kad į skystas kompleksines trąšas (T1) pridėjus papildomų azoto ir mikroelementų priedų (tiek mineralinės, tiek organinės kilmės), gaunamos 4-2-14 + ME markės skystos kompleksinės trąšos.

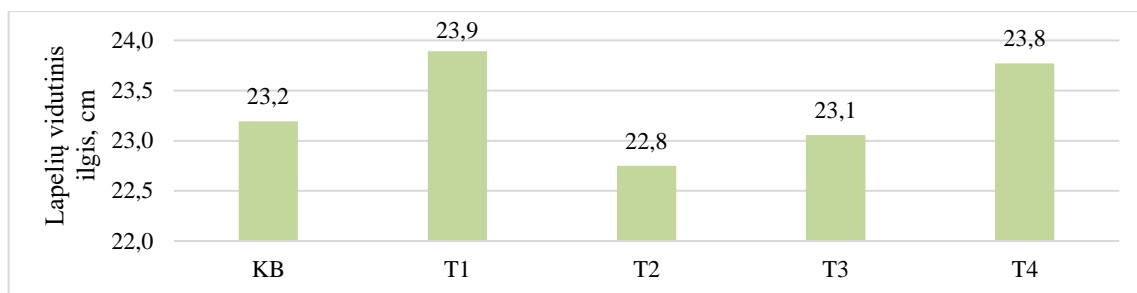
2 lentelė. Mikroelementų priedų koncentracija trąšose

Table 2. Concentration of microelement additives in the fertilizer

	Vario chelatas (13% Cu)	Cinko chelatas (12% Zn)	Mangano sulfatas (33% Mn)	Boro rūgštis (17,5% B)	Amonio molibdatas (52% Mo)
Priedų su mikroelementais kiekis tirpale, %	0,046	0,046	0,32	0,13	0,01
Gryno mikroelemento kiekis tirpale, %	0,008	0,006	0,12	0,03	0,005

Pagamintų skystų kompleksinių trąšų (T1, T2, T3 ir T4) agrocheminiam efektyvumui įvertinti buvo atliekami mikrovegetaciniai bandymai, kurie leido daryti išvadas apie trąšose esančių maisto medžiagų įsisavinimą ir poveikį augalams. Kadangi gautos SKT su mikroelementais yra labiausiai tinkamos laukų augalams (dėl sudėtyje esančio chlorido) vasaros metu tręšti, todėl bandymams buvo pasirinkti vasariniai kviečiai.

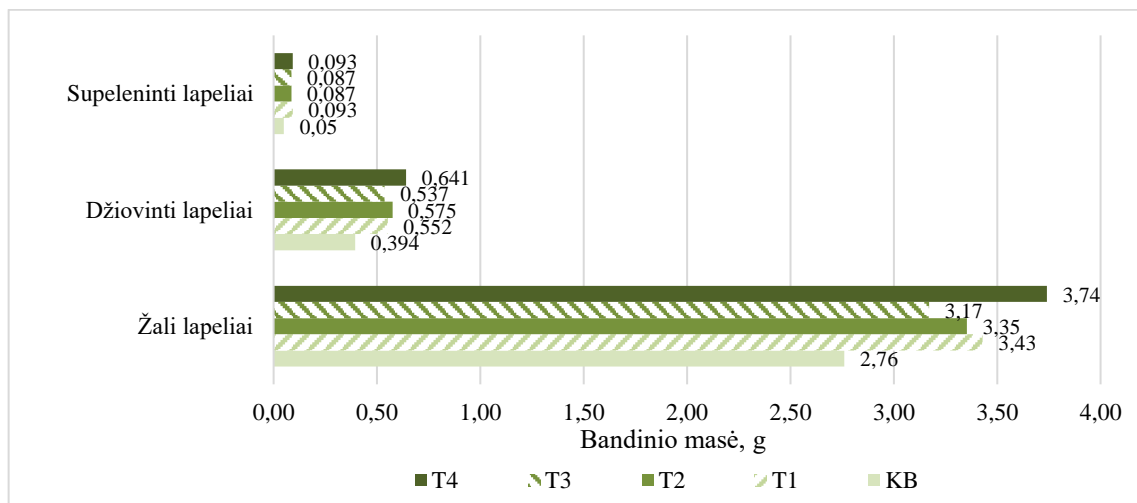
Iš 1 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad kviečių daigų lapeliai, kurie buvo tręšti T2 ir T3 trąšomis, užaugo trumpesni negu kontrolinių bandinių. Tačiau tręšiant T1 ir T4 trąšomis, lapeliai užaugo ilgesni už kontrolinės grupės. Galima teigti, kad lapelių ilgiui trąšų cheminė sudėtis turėjo įtakos, nes naudojant vienas trąšas (T2 ir T3) užaugo trumpesni lapeliai nei kontrolinių bandinių augalų (KB), o naudojant kitas trąšas (T1 ir T4) – ilgesni.



1 pav. Vasarinių kviečių daigų lapelių vidutinis ilgis priklausomai nuo naudotų trąšų

Fig. 1. Average length of spring wheat seedling leaves dependence on the used fertilizer.

Pastebėta, kad žaliame augale, priklausomai nuo rūšies, yra 70–95 % vandens. Išdžiovinus augalą gaunama sausa masė. Išanalizavus sausąją medžiagą paprastai paaiškėja, kad 92 % jos sudaryta iš anglies, vandenilio ir deguonies. Tik likę 8 % yra mineralinė dalis (Mello Prado 2021). Iš 2 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad didžiausia kviečių masė buvo gauta, kai buvo tręšiama T4 trąšomis (3,74g). Mažiausia kviečių masė buvo gauta kontrolinio bandinio KB (2,761 g). Kviečiai, kurie buvo tręšti trąšomis T1 ir T2, masės artimos viena kitai: 3,43g ir 3,353g. Taip pat iš 2 paveikslo duomenų matyti, kad didžiausia sausų kviečių daigų bei pelenų masė gauta tręšiant T4 trąšomis. Mažiausias sausos masės ir pelenų kiekis buvo gautas kontrolinio bandinio KB. Bandinio, tręšto trąšomis T1, sausa masė (0,552g) buvo beveik tokia pati kaip ir bandinio, tręšto T2 trąšomis (0,575g). Buvo pastebėta, kad tręšiant T1 ir T4 trąšomis gaunama vienoda pelenų masė (0,093 g), o tręšiant T2 ir T3 trąšomis, taip pat gautas vienodas pelenų kiekis (0,087g).



2 pav. Vasarinių kviečių daigų svorio priklausomybė nuo naudotų trąšų

Fig. 2. Weight of spring wheat seedlings dependence on the used fertilizers

Apibendrinus gautus duomenis galima teigti, kad pačios efektyviausios trąšos – 4-2-14 markės su mikroelementais ir lubinų lapų ekstraktu (T4). Mažiausiai veiksmingos buvo 4-2-14 markės SKT su mikroelementais ir mineralizuotais lubinų lapais (T3). Lyginant 1-2-14 (T1) ir 3-2-14 markės SKT su mikroelementais (T2) trąšas su kitomis SKT buvo gauti geri rezultatai. Iš visų naudotų trąšų bandinių kviečių sausos bei pelenų masės rezultatai nebuvo nei vieni artimi kontroliniam bandiniui (KB), kas parodo, kad augalai maisto medžiagas pasisavino. Visos trąšos buvo mažiau ar daugiau veiksmingos.

Išvados

1. Atlikus cheminę analizę skystose kompleksinėse trąšose nustatyta: 1,4 % P_2O_5 , 4 % Cl ir apie 13,5 % K_2O . Pradinė SKT azoto koncentracija buvo lygi 1,02 %. Pridėjus į SKT 6,5 % amonio salietros, azoto koncentracija pakilo iki 3,01 %, o papildžius organiniais lubinų lapais (tiek mineralizuotais, tiek naudojant kalio šarmą) SKT azoto koncentracija padidėjo net iki 3,78 %.

2. Atlikus agrocheminio efektyvumo įvertinimą ilgiausi kviečių daigų lapeliai gauti naudojant 1-2-14 markės SKT (23,9 cm), lyginant su kitų SKT bandiniais ir su kontroliniu bandiniu. Prasčiausi rezultatai gauti naudojant 4-2-14 markės SKT su mikroelementais ir mineralizuotais lubinų lapais, nes vasarinių kviečių daigų sausa masė (0,537g) ir pelenų masė (0,087g) buvo mažiausios. Geriausi rezultatai gauti naudojant SKT 4-2-14 markės su mikroelementais ir lubinų lapų ekstraktu, nes vasarinių kviečių daigų sausa masė buvo didžiausia (0,641g) ir gautas didžiausias kiekis pelenų (0,093g).

Literatūra

3. Bommaraju V.T., Barnicki D. S., Kent A. J. 2017. Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology: Thirteenth Edition. p. 784–785.
1. Crosby N. T., Patel N. 1991. The fertilizers (sampling and analysis) regulations. *Agriculture. Statutory Instruments, Laboratory of the Government Chemist, London.*
2. European Parliament (EP). 2023. Circular economy: definition, importance and benefits. Prieiga per internetą: <https://www.eumonitor.eu/9353000/1/j9vvik7mlc3gyxp/vknegugz7hwu?ctx=vjxzjv7ta8z1> (žiūrėta 2023-02-27)
3. Fertilizers Europe. 2019. Circular Economy & the European fertilizer sector. P. 9-10. Prieiga per internetą: https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2019/08/Circular_Economy_01.pdf (žiūrėta 2023-02-27)
4. Jančaitienė K., Šlinkšienė R. 2017. Skystųjų kompleksinių trąšų gavimas naudojant kalio dihidrofosfato gamybos atliekas. *Cheminė technologija*, T. 68, Nr.1, p. 29-35. <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.68.1.18874>
5. Mello Prado D. R. 2021. Mineral nutrition of tropical plants. P. 8-9.
6. Paleckienė R., Sviklas M. A. 2012. Trąšų agrochemija: metodinė priemonė, p. 32–107.
7. Standards Association of Lithuania. 2009. Lithuanian standard: Fertilizers - Determination of the watersoluble potassium content. EN15477-2009.

LIQUID COMPLEX FERTILIZER WITH MICRONUTRIENTS

Summary

The main objective of the study is to investigate the chemical composition and agrochemical efficiency of liquid fertilizer, which is obtained as a secondary product in the production of solid potassium dihydrogen phosphate. In order to achieve the set objective, additives that improve liquid fertilizer properties and increase the concentration of nutrients were selected and then the study of the agrochemical efficiency of these liquid fertilizers was carried out.

Chemical analysis was performed, during which it was found that the liquid fertilizers contains 1.4% P_2O_5 , 4% Cl, about 13.5% K_2O , and depending on the nitrogen additives, the nitrogen concentration varied from 1.02% to 3.78% N. After examining the chemical composition of liquid fertilizers, fertilizers of different brands were obtained: 1-2-14; 3-2-14 + ME; 4-2-14 + ME + mineralized lupin leaves; 4-2-14 + ME + lupin leaf extract. After evaluating the agrochemical efficiency, it was observed that the most effective liquid fertilizer was brand 4-2-14 with microelements and lupine leaf extract, because it yielded the largest amount of green mass (0.641 g) and the largest amount of ash (0.093g). However, the longest wheat seedling leaves were obtained by using liquid fertilizer brand 1-2-14 (23.9 cm).

Keywords: fertilizers, nitrogen, agrochemistry, micronutrients, blue-pod lupin