

5 SKUPNI DUŠIK V TLEH

Dušik v tleh

Dušik je zelo razširjen element v naravi. Je v litosferi, hidrosferi in atmosferi, kjer ga je v plinasti obliki kar 79.08 %. Primarni vir dušika v tleh je atmosfera, od koder je prišel v tla z naravnimi procesi fiksacije in odlaganjem. V tleh se nahaja v topni obliki, kot NO_3^- in NH_4^+ , največjo zalogo pa predstavlja organsko vezan N (97-98%), ki se sprošča v raztopino pri procesu mineralizacije. Trajna zaloga N v tleh je humus. Po ocenah se vsako leto mineralizira 1-2 % humusa, kar pomeni 20-200kg N/ha v enem letu.

Transformacije dušika v tleh

A) Fiksacija dušika

Velika zaloga dušika, ki je v atmosferi, je inerten plin, ki ga višje oblike rastlin in živali ne morejo vključevati v svoj organizem. Molekula dušika je sestavljena iz dveh dušikovih atomov, povezanih s trojno kovalentno vezjo, kar daje molekuli stabilnost. Pretrganje je možno ob zvišani temperaturi in pritisku. Izkoriščajo jo lahko le nekateri organizmi, ki ob porabi energije v obliki ATP, tvorijo amoniak: $\text{N}_2 + 6e^- + 6\text{H}^+ = 2 \text{NH}_3$. Ločimo prostoživeče in simbiotske fiksatorje. Med prostoživečimi so pomembne predvsem modrozelenne alge iz družine *Nostocaceae*, fotosintetske bakterije iz rodu *Rhodospirillum*, nekatere aerobne bakterije in anaerobne bakterije iz rodu *Clostridium*. Omejujoči dejavnik je energija. Ocene kažejo, da ti organizmi fiksirajo letno 20-50 kg N/ha (Stevenson, 1986). Za evropske razmere so te vrednosti manjše in sicer 5-10 kg N/ha (Mengel in Kirkby, 1987). Pomembnejše so simbiotske bakterije, predvsem iz rodu *Rhizobium*, ki vežejo letno 50-300 kg/ha (Stevenson, 1986). Na količino fiksiranega dušika vplivajo svetloba, toplota, količina vode, pH in nivo dostopnega dušika v tleh.

B) Amonifikacija

Pri razgraditvi organske snovi v tleh se sprošča N v obliki NH_3 (mineralizacija). Ker je dušik v organski snovi predvsem v amino skupinah in heterocikličnih dušikovih spojinah, poteka predvsem proteoliza in redukcija N do NH_3 . Pri tem se sprošča energija, ki jo porabljajo heterotrofni organizmi. Stopnja mineralizacije je odvisna od C/N razmerja. Če je razmerje ozko, poteka mineralizacija, pri širokem C/N razmerju pa obraten proces, to je biološka vezava dušika.

C) Nitrifikacija

Nitrifikacija je biološka oksidacija amonijske oblike dušika do nitrata. Proces poteka v dveh stopnjah. Najprej se amonijski ion oksidira do nitrita, pri čemer sodelujejo bakterije iz rodu *Nitrosomonas*, *Nitrosolobus* in *Nitrospira*. Nato pa bakterije iz rodu *Nitrobacter* oksidirajo nitrit do nitrata. Vse omenjene bakterije so aerobne, zato se v zamočvirjenih in prevlažnih tleh proces ustavi. Optimalna temperatura je 26 °C, ugoden pH pa nevtralen do rahlo kisel. Pri oksidaciji NH_3 do NO_3^- se sproščajo H^+ ioni, zaradi česar se pH tal zniža in začne zavirati proces (Mengel in Kirkby, 1987).

D) Denitrifikacija

V anaerobnih razmerah se NO_3^- hitro izgublja iz tal v procesu denitrifikacije. To poteka pod vplivom nekaterih heterotrofnih organizmov, ki uporabljajo NO_3^- kot vir kisika pri anaerobnem

dihanju. Pomembnejši rodovi so *Agrobacterium*, *Bacillus*, *Pseudomonas* in *Alcaligenes* (Stevenson, 1986). Stopnje pretvorbe NO_3^- do plinastega stanja so naslednje: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$. Ugodne razmere za denitrifikacijo pa so: temperatura tal nad 25 °C (pri nižjih temperaturah se proces upočasni, pri 2 °C pa ustavi), nevtralen pH, zadostna količina hitro razgradljive organske snovi v tleh in primerna vlažnost (Stevenson, 1986).

Dušik v rastlinah

Dušik je zelo pomembno makrohranilo, saj so zahteve rastlin po tem elementu velike. Je sestavni del mnogih pomembnih spojin, kot so amino kisline, proteini, nukleinske kisline, klorofil, encimi, vitamini, hormoni. Rastline ga vsebujejo povprečno 2-4 % v s. s. (Mengel in Kirkby, 1987).

Sprejem skozi korenine poteka delno pasivno, delno aktivno (Furlan, 1981) v obliki NH_4^+ ali NO_3^- iona. Največ dušika potrebujejo mlada vegetativna tkiva. Pri pomanjkanju dušika se v starejših listih proteini hidrolizirajo in amino kisline se premestijo v mlade organe. Zato se primarna znamenja pomanjkanja pokažejo najprej na starejših listih, ki rumenijo in odpadajo. Ostala znamenja pomanjkanja so še upočasnjena rast, pokončni listi in hiter prehod v generativno fazo.

Gnojenje z dušikom

Letni **odvzem** dušika s pridelkom je 100-300 kg/ha (Leskošek, 1988). Odziv rastlin na gnojenje je velik, vendar moramo upoštevati, da je od vseh, za rastline potrebnih hranil, dušik najbolj mobilan in so njegove **izgube** iz sistema tla-rastlina največje. Izgublja se z **izpiranjem**, **denitrifikacijo** in **izhlapevanjem**. Izpira se predvsem NO_3^- , v peščenih tleh z majhno sorpcijsko kapaciteto pa tudi NH_4^+ . Izgube so velike še zlasti v krajih, kjer je veliko padavin (Slovenija v zahodnem delu). Pri se ne izpira samo pozimi, ko ni vegetacije in kot je to značilno za večino evropskih držav, ampak tudi med rastno dobo (Leskošek, 1988). Če gre še za plitva peščena tla, je večkrat ogrožena podtalnica. V anaerobnih razmerah in večji talni temperaturi se lahko velik del dušika denitrificira do plinastih oblik, ki se izgublja v atmosfero. Pri gnojenju z dušikom moramo čas, vrsto in količino gnojil ter način aplikacije prilagajati konkretnim potrebam rastlin. Pri dušiku velja, da gnojimo rastlinam, vsako leto posebej ali večkrat letno. Pretirano gnojenje z dušikom podaljša vegetativno fazo rastlin, slabše se razvije oporno tkivo (poleganje) in v rastlinah se lahko kopičijo nitrati.

DOLOČANJE SKUPNEGA DUŠIKA V TLEH

Skupni dušik v tleh lahko določamo na več načinov:

- suha oksidacija (Dumas): Vzorec tal in CuO_2 segrevamo v pretoku CO_2 . Mešanico sproščenih plinov vodimo preko vročega Cu, ki N-oksidi (NO_2) reducira v N_2 in dalje preko CuO_2 (CO se oksidira v CO_2). Mešanico N_2 in CO_2 zberemo in v nitrometru (CO_2 se oksidira, N_2 ostane) izmerimo volumen N_2 ter preračunamo na delež v vzorcu.
- vlažna oksidacija po Kjeldahlu: Postopek ISO/DIS 11261

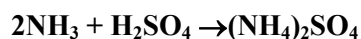
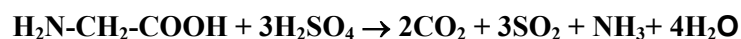
VAJA: DOLOČANJE CELOTNEGA DUŠIKA (ISO/DIS 11261); KJELDAHLOV POSTOPEK S TIO_2 KOT KATALIZATORJEM

PRINCIP:

Potek metode lahko razdelimo v tri dele:

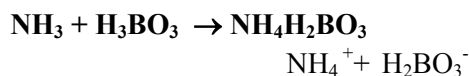
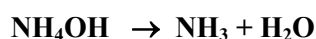
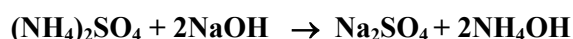
Razgraditev organske snovi ob segrevanju talnega vzorca in žveplene kisline.

Pri tem se v organskih spojinah vezan dušik reducira v amonijak, ki se veže v amonsulfat.

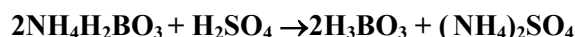


Destilacija v Kjeldahlovem destilacijskem aparatu

Amonsulfat destiliramo ob dodatku natrijevega hidroksida, sprošča se amonijak, ki ga zajamemo v borovo kislino.



3. Titracija destilata z raztopino žveplene kisline znane molarnosti.



PRIBOR:

- posodice za razklop volumna 50ml, ki ustrezajo stojalu oz. električnemu bloku
- ustrezno stojalo za namestitvev posodic za razklop
- destilacijske bučke (po Parnas-Wagnerju)
- bireta z razdelitvijo skale 0,01ml ali manjšo

REAGENTI:

- salicilna kislina + žveplova kislina: 25g salicilne kisline raztopimo v 1l konc. žveplene kisline
- kalijev sulfat - mešanica katalizatorja: 200g kalijevega sulfata, 6g bakrovega sulfata pentahidrata in 6g titanovega dioksida zmeljemo in dobro premešamo
- natrijev tiosulfat pentahidrat v prahu presejemo skozi sito odprtin 0,25mm
- $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/l}$
- $c(\text{H}_3\text{BO}_3) = 20 \text{ g/l}$
- indikatorska mešanica: 0,1g bromkrezol zeleno in 0,02g metilrdeče raztopimo v 100ml etanola

POSTOPEK:

V reakcijsko posodo zatehtamo 1 g zračno suhega in zmletega (manj kot 2 mm) vzorca tal, dodamo 4 ml mešanice salicilne in koncentrirane žveplene kisline ter pustimo stati nekaj ur. Nato dodamo 0,5 g natrijevega tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$) in previdno segrevamo, ker se vzorec peni. Ko se mešanica preneha peniti reakcijsko posodo odstavimo, ohladimo, dodamo 1,1 g katalizatorja (mešanica 200 g K_2SO_4 , 6 g $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ in 6 g TiO_2) in ponovno segrevamo (običajno segrevamo 2 do 3 ure pri temperaturi 350 do 380 °C; T_{max} segrevanja je 400 °C).

Po končanem segrevanju reakcijsko posodo ohladimo, dodamo približno 20 ml vode, premešamo, vsebino kvantitativno prenesemo v destilacijsko bučko in dodamo 20 ml natrijevega hidroksida ($c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol l}^{-1}$). V 100 ml erlenmajerico damo 10 ml 2% raztopine borove kisline (H_3BO_3), podstavimo erlenmajerico pod destilacijski aparat tako, da je cev hladinika potopljena v raztopino borove kisline ter destiliramo.

Predestiliramo približno 40 ml destilata, odstavimo erlenmajerico, dodamo 5 kapljic indikatorja (mešanica bromkrezol zeleno in metilrdeče) in titriramo z 0,01 molarno žvepleno kislino ($c(\text{H}^+) = 0,02 \text{ mol l}^{-1}$) do preskoka iz zelene v rožnato barvo.

Po enakem postopku naredimo tudi slepi vzorec.

IZRAČUN:

$$\%N = \frac{(V_1 - V_0)c(\text{H}^+)M_N}{m} 100$$

- ⊙ V_1 - volumen žveplove kisline, ki jo porabimo za titracijo vzorca (l)
- ⊙ V_0 - volumen žveplove kisline, ki jo porabimo za titracijo slepega vzorca (l)
- ⊙ $c(\text{H}^+)$ - koncentracija H^+ v žveplovi kislini (mol/l) = 0.02
- ⊙ M_N - molska masa dušika (g)
- ⊙ m - masa zračno suhega vzorca (g)

Izračunaj tudi razmerje C/N

$C/N = \%C/\%N$
