

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Ana PUCER

**POSKUSI ZMANJŠEVANJA EMISIJE
AMONIJAKA IZ ŽIVINSKIH GNOJIL S POMOČJO
SADRE**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2013

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Ana PUCER

**POSKUSI ZMANJŠEVANJA EMISIJE AMONIJAKA IZ
ŽIVINSKIH GNOJIL S POMOČJO SADRE**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**ATTEMPTS TO REDUCE AMMONIA EMISSIONS FROM
LIVESTOCK MANURE WITH HELP OF GYPSUM**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2013

Diplomsko delo je zaključek univerzitetnega študija kmetijstvo – agronomija. Delo je bilo opravljeno na Katedri za pedologijo in varstvo okolja, Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Potekalo je v pedološkem laboratoriju. Določene raziskave pa so bile opravljene v Cinkarni Celje d.d..

Študijska komisija Oddelka za agronomijo je za mentorja diplomskega dela imenovala doc. dr. Roka Miheliča.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Franc Batič
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: doc. dr. Rok Mihelič
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: prof. dr. Helena Grčman
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Datum zagovora: 22. 2. 2013

Diplomska naloga je rezultat lastnega dela. Podpisana se strinjam z objavo svojega diplomskega dela na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je delo, ki sem ga oddal v elektronski obliki, identično tiskani verziji.

Ana PUCER

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Dn
- DK UDK631.86:549.766.21:631.416/.417(043.2)
- KG gnojevka/ sadra/ apnenec/ amonijak/ dušik/ izguba dušika
- KK AGRIS F04
- AV PUCER Ana
- SA MIHELIČ Rok (mentor)
- KZ SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
- ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
- LI 2013
- IN POSKUSI ZMANJŠEVANJA EMISIJE AMONIJAKA IZ ŽIVINSKIH GNOJIL S POMOČJO SADRE
- TD Diplomsko delo (Univerzitetni študij)
- OP XI, 34 str., 8 pregl., 15 sl., 10 pril., 40 vir.
- IJ sl
- JI sl/en
- AI V govejo in svinjsko gnojevko smo zamešali sadro (gips) v treh stopnjevanih odmerkih: 1, 2 in 6 g sadre/g N iz gnojevke; ter apnenec (ekvivalent 5 t/ha) in žvepleno kislino (znižanje pH gnojevk na 5,5) v enem odmerku. Želeli smo ugotoviti ali z dodano sadro lahko preprečimo izgube dušika iz gnojevk. Gnojevko z dodatki smo 27 dni inkubirali v laboratoriju pri sobni temperaturi ($T = 22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$). Imeli smo tri ponovitve za vsako obravnavanje in vsak termin inkubacije. Med inkubacijo smo vzorčili petkrat: na začetku (T0), po 24 urah (T1); 3 dneh (T2); 9 dneh (T3) in po 27 dneh (T4). Izmerili smo vsebnost suhe snovi, pH, $\text{NH}_4\text{-N}$, N skupni in elektro-prevodnost (EC). Dodatek sadre ni vplival na spremembo pH vzorcev gnojevk, je pa značilno povečal njihovo elektro-prevodnost. Vpliv sadre na ohranitev dušika je bil rahlo zaznaven v svinjski gnojevki (5 – 7 % več N ob koncu poskusa v primerjavi s kontrolo), v goveji gnojevki pa nismo zaznali pozitivnega vpliva. Med vsemi obravnavanji smo statistično značilno ohranitev dušika v gnojevkah dosegli le ob njihovem zakisanju z žvepleno kislino.

KEY WORDS DOCUMENTATION

- DN Dn
- DC UDC631.86:549.766.21:631.416/.417(043.2)
- CX slurry/ gypsum/ limestone/ ammonium/ nitrogen/ nitrogen losses
- CC AGRIS F04
- AU PUCER Ana
- AA MIHELIC Rok (supervisor)
- PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Agronomy
- PY 2013
- TI ATTEMPTS TO REDUCE AMMONIA EMISSIONS FROM LIVESTOCK
MANURE WITH HELP OF GYPSUM
- DT Graduation Thesis (University studies)
- NO XI, 34 p., 8 tab., 15 fig., 10 ann., 40 ref.
- LA sl
- Al sl/en
- AB Bovine and swine slurry were mixed with gypsum: 1, 2 and 6 g gypsum/g N in the slurry, and limestone (equivalent to 5 t/ha), and sulphuric acid (lowering pH of slurry to 5,5). We wanted to determine whether the added gypsum can prevent nitrogen losses from manure. Slurry with additives were incubated for 27 days in the laboratory at room temperature ($T = 22 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$). We had three replicates for each treatment and each term of incubation. During incubation, we sampled five times: at the beginning (T0), after 24 hours (T1), 3 days (T2), 9 days (T3) and after 27 days (T4). We measured dry matter, pH, $\text{NH}_4\text{-N}$, N total and electrical conductivity (EC). Addition of gypsum did not affect the change in pH of slurries, but significantly increased their electrical conductivity. Effect of gypsum on the conservation of nitrogen was slightly detectable in pig slurry (5 - 7% more N at the end of the experiment compared to control), however in bovine slurry we did not detect a positive response. Among all the treatments statistically significant conservation of nitrogen in the slurries is achieved only when they are acidified with sulphuric acid.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija	III
Key words documentation	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Kazalo preglednic	
Okrajšave in simboli	X
1 UVOD	1
1.1 POVOD ZA IZDELAVO NALOGE	1
1.2 NAMEN NALOGE	1
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 SADRA	2
2.1.1 Uporaba sadre in njen vpliv na tla	2
2.1.1.1 Sadra in njene koristi	3
2.1.2 Vpliv sadre na zmanjšanje emisij N	5
2.1.3 Gnojenje s sadro iz Cinkarne Celje	6
2.1.3.1 Odmerki sadre za gnojenje	6
2.1.3.2 Odmerki sadre za uspešno vezavo amonijskega dušika	6
2.2 GNOJEVKA	7
2.2.1 Fizikalno kemične lastnosti gnojevke	7
2.2.2 Sestava gnojevke	7
2.2.3 Raba glavnih hranil iz gnojevke	8
2.2.3.1 Fosfor in kalij	8
2.2.3.2 Dušik	8
2.2.4 Kako zmanjšati izgube hranil pri gnojenju s tekočimi organskimi gnojili	9
2.2.5 Razkrojni procesi v gnojevki	10
2.3 NASTANEK AMONIJA	10
2.3.1 Postopki, s katerimi lahko zmanjšamo izgube amonija iz živinskih gnojil	11
2.3.2 Redukcija hlapnega dušika	12
2.3.2.1 Ureditev hlevov	14
2.3.3 Ujetje in postopanje z izhlapelimi plini	14
2.3.4 C:N razmerje	14
3 MATERIALI IN METODE DELA	15
3.1 LOKACIJA POSKUSA	15

3.2	VHODNI MATERIALI	15
3.2.1	Gnojevka	15
3.2.2	Sadra	15
3.2.3	Apnenec	16
3.3	POSTAVITEV POSKUSA	17
3.3.1	Zasnova inkubacijskega poskusa	17
3.3.2	Analize gnojevke	18
3.3.2.1	Homogenizacija gnojevke	18
3.3.2.2	Laboratorijsko določanje skupnega dušika v gnojevkah	19
3.3.2.3	Določanje potreb po dodatku žveplene kisline (H ₂ SO ₄) za znižanje pH gnojevke	20
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	22
4.1	pH GNOJEVK	22
4.2	OGLJIK (C)	24
4.3	AMONIJSKI DUŠIK (NH ₄ -N)	24
4.4	N SKUPNI	25
4.5	ELEKTRO-PREVODNOST (EC)	28
5	SKLEPI	29
6	POVZETEK	30
7	VIRI	31
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Povprečna sestava živinskih gnojil v Sloveniji (Babnik in sod., 2006)	7
Preglednica 2: Količina hranil v izločkih 1 GVŽ na leto (poenostavljeno) (Mihelič in sod., 2010)	8
Preglednica 3: Analitska slika gnojevk v poskusih	15
Preglednica 4: Analiza sadre (Calcin-S)	16
Preglednica 5: Kemijska in granulometrijska sestava apnenčeve moke IGM v vrečah 50 kg (Uporabljeni apnenec, 2013)	16
Preglednica 6: Zatehte gnojevk po obravnavanjih	18
Preglednica 7: Primer postavitve vzorcev svinjske gnojevke	18
Preglednica 8: Dodatki žveplene kisline za nižanje pH v vzorcih gnojevk	20

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Reakcija pri apnenju in reakcija po dodatku gipsa (Spectrum..., 2010)	3
Slika 2: Nastanek uree iz sečne kisline (Prasitkusol in sod., 2002)	11
Slika 3: Razmerje amonijaka NH_3 (ammonia) proti amoniju NH_4^+ (ammonium) v odvisnosti od pH vodne raztopine (Razmerje ..., 2012)	11
Sliki 4: Vzorci gnojevk v laboratoriju (foto: A. Pucer)	21
Sliki 5: Vzorci gnojevk ob zamrznitvi (foto: A. Pucer)	21
Slika 6: Spremembe pH gnojevk pri različnih dodatkih	23
Slika 7: Vsebnost pH v gnojevkah ob koncu inkubacije (T4) glede na vsebnost pH na začetku inkubacije (T0)	23
Slika 8: Spremembe C (% v SS) pri različnih dodatkih	24
Slika 9: Spremembe $\text{NH}_4\text{-N}$ (%) pri različnih dodatkih	25
Slika 10: Spremembe vsebnosti skupnega N (% v SS) v gnojevkah ob koncu inkubacije (T4) glede na vsebnost skupnega N na začetku inkubacije (T0)	26
Slika 11: Spremembe N skupni (% v SS) pri različnih dodatkih	26
Slika 12: Vsebnost skupnega N v gnojevkah ob koncu inkubacije (T4) glede na vsebnost N na začetku inkubacije (T0)	27
Slika 13: Vsebnost $\text{NH}_4\text{-N}$ (%) v gnojevkah ob koncu inkubacije (T4) glede na vsebnost $\text{NH}_4\text{-N}$ na začetku inkubacije (T0)	27
Slika 14: Spremembe elektro-prevodnosti (EC) vzorcev gnojevk pri različnih dodatkih	28
Slika 15: Vsebnost EC v gnojevkah ob koncu inkubacije (T4) glede na vsebnost EC na začetku inkubacije (T0)	28

KAZALO PRILOG

Priloga A:	Rezultati vzorcev T0G s povprečji
Priloga B:	Rezultati vzorcev T1G s povprečji
Priloga C:	Rezultati vzorcev T2G s povprečji
Priloga D:	Rezultati vzorcev T3G s povprečji
Priloga E:	Rezultati vzorcev T4G s povprečji
Priloga F:	Rezultati vzorcev T0S s povprečji
Priloga G:	Rezultati vzorcev T1S s povprečji
Priloga H:	Rezultati vzorcev T2S s povprečji
Priloga I:	Rezultati vzorcev T3S s povprečji
Priloga J:	Rezultati vzorcev T4G s povprečji

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

M	molarno
pH	reakcija tal- stopnja kislosti ali alkalnosti tal
std.	standardni odklon
SS	suha snov
OS	organska snov
Gg	goveja gnojevka
Sg	svinjska gnojevka
S-N	skupni dušik
Ca	kalcij
S	žveplo
N	dušik
O ₂	kisik
NH ₃	amonijak
NO ₃	nitrat
NO ₂	nitrit
NH ₄ ⁺	amonij
NO ₃ -N	nitratni dušik
NH ₄ -N	amonijski dušik
(NH ₄) ₂ CO ₃	amonijev karbonat
(NH ₄) ₂ SO ₄	amonijev sulfat = amonsulfat
CO(NH ₂) ₂	urea = sečnina
C ₅ H ₄ N ₄ O ₃	sečna kislina
Cu	baker
Zn	cink
P	fosfor
K	kalij
MgO	magnezij
P ₂ O ₅	fosforjev pentoksid
K ₂ O	kalijev oksid
H ₂ O	voda
CO ₂	ogljikov dioksid
SO ₄ ²⁻	sulfatni ion
SO ₂	žveplov dioksid
H ₂ S	vodikov sulfid
CaO	kalcijev oksid
Ca(OH) ₂	kalcijev hidroksid
CaCl ₂	kalcijev klorid
CaCO ₃	kalcijev karbonat
CaSO ₄	kalcijev sulfat
CaSO ₄ x2H ₂ O	kalcijev sulfat dihidrat
MgCO ₃	magnezijev karbonat
H ₂ SO ₄	žveplena kislina
NO ₂	dušikov dioksid
SIST	Slovenski inštitut za standardizacijo

ISO	Mednarodna organizacija za standardizacijo (International Organization for Standardization)
PP	polietilenske posodice
EC	elektroprevodnost
H ₃ BO ₃	borova kislina

1 UVOD

1.1 POVOD ZA IZDELAVO NALOGE

Sadra je pomemben vir kalcija (Ca) tako za kakovost tal kot za prehrano rastlin. S sadro sicer ne zvišujemo pH vrednosti tal, pač pa pozitivno vplivamo na fizikalne lastnosti tal (struktura tal in posledično vodno-zračne lastnosti) ter kemijske lastnosti (bogatenje sorptivnega dela tal s Ca). Lahko jo uporabljamo kot dodatek živinskim gnojilom za preprečevanje izgub amonijaka (NH_3) (Zia in sod., 1999) in za preprečevanje nastajanja neprijetnih vonjav (Tubail in sod., 2008).

Izhlapeli NH_3 slabša tudi klimo v hlevu in bivanjske razmere za živino. Namen naše raziskave je bil, da bi s sadro ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), ki bi jo zamešali v živinska gnojila, vezali amonijski ion na sulfat tako, da bi dobili amonijev sulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, s čimer bi preprečili izgube dušika iz živinskih gnojil z izhlapevanjem NH_3 (Chou in sod., 2006).

V predstavljenem delu smo skušali ugotoviti način reševanja dveh problemov, problema gnojevke in smotrne uporabe stranskega produkta cinkarne Celje – sadre (gnojilo Calcin-S). Sadra, ki nastaja v Cinkarni Celje kot stranski produkt, je čista in primerna kot gnojilo, kar izkazuje s certifikatom ES mineralno gnojilo (Cinkarna Celje, 2012). Z njo bi lahko izboljšali strukturo tal, saj se uporablja kot gnojilo in izboljševalec fizikalno-kemijskih lastnosti tal in preprečili nepotrebne izgube dušika (N), ki nastajajo z izhlapevanjem med hrambo in aplikacijo živinskih gnojil (Tubail in sod., 2008).

1.2 NAMEN NALOGE

Namen naloge je bil ugotoviti ali držita sledeči hipotezi:

- Sadra zmanjša izgube N iz goveje in svinjske gnojevke.
- Sadra je pri preprečevanju izgub N iz gnojevke bolj učinkovita kot žveplena kislina (H_2SO_4) ali apnenec.

2 PREGLED OBJAV

2.1 SADRA

Sadra spada po kemični sestavi med sulfate. To so soli žveplove kisline, ki so mehke in lahko topne, nastanejo pa z obarjanjem iz vode (Kočever in Jaecks Vidic, 2003).

Poznamo kemično in naravno sadro. Sadra oz. kalcijev sulfat dihidrat, je znan kot naravni mineral, ki se nahaja v sedimentnih kamninah in je nastal pred 100 milijoni leti pri izhlapevanju vode prostranih morij, ki so prekrivali kontinente. Trenutne svetovne zaloge naravne sadre ocenjujejo na 2,26 bilijona ton od tega 35 % v Evropi. Kemijsko je sadra kalcijev sulfat dihidrat – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sestavljena iz ene molekule kalcijevega sulfata (CaSO_4) in dveh molekul vode, ki sta kristalno vezani in predstavljata 20,9 % celote. Struktura sadre je sestavljena iz plasti, kjer vodne molekule povezujejo plasti CaSO_4 . Tako je cepljivost najlažja na plasteh, kjer so vodne molekule. Lahko jo zdrobimo, ji s segrevanjem odvzamemo vodo in ji tudi povrnemo prvotno obliko z dodatkom vode. Nad temperaturo 40°C prične izhajati kristalna voda in sadra preide v novo kristalno obliko. (Cinkarna Celje, 2012).

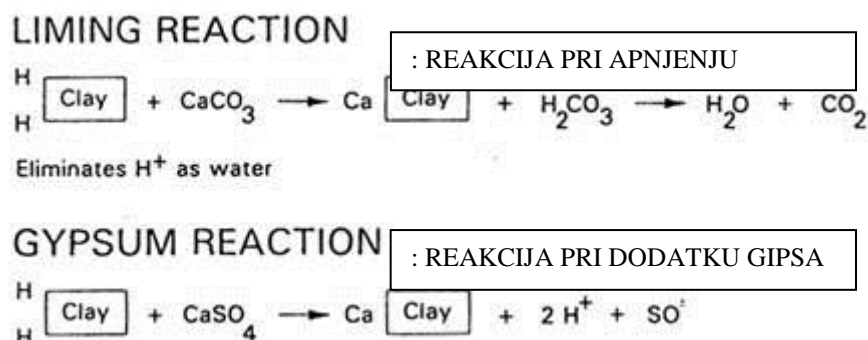
Sadra oz. gips je eden redkih materialov, ki so hkrati izboljševalec tal in gnojilo. V kemijsko čisti obliki vsebuje 23 % Ca in 18 % žvepla (S). S je v lahko dostopni, sulfatni obliki (SO_4). Sadro oz. tržni proizvod Calcin-S v Sloveniji kot stranski proizvod pridobivanja titanovega oksida pridelujejo v Cinkarni d.d. v Celju (Mihelič, 2009).

2.1.1 Uporaba sadre in njen vpliv na tla

Zmotno je mišljenje, da lahko s sadro tla apnimo (beri: razkisamo tla). Sadra in apnenec različno delujeta v tleh. Sadra je namreč nevtralnno delujoča, nastala iz enakovredno močne žveplene kisline (H_2SO_4) in kalcijevega hidroksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, ki je močna baza), medtem ko je apnenec bazično delujoča sol, kot rezultat reakcije med močno bazo, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, in šibko, ogljikovo kislino. Vseeno lahko sadra delno popravi škodo toksičnih snovi v močno zakisanih površjih določenih tipov tal, vendar ne učinkuje tako kot apno.

Apnenec, ki ga uporabljamo v kmetijstvu je sestavljen pretežno iz kalcijevega karbonata (CaCO_3) in delno magnezijevega karbonata (MgCO_3). Kisla tla nevtralizira karbonat (CO_3) iz CaCO_3 in MgCO_3 . Oba apnena minerala nevtralizirata kislost na enak način.

Kislost talne raztopine je določena z vsebnostjo vodikovih ionov (H^+) v tleh. Za nevtralizacijo kisle talne raztopine je potrebno uporabiti dodatke, ki vežejo H^+ ione ali preprečujejo sproščanje in nastajanje H^+ ionov oziroma upočasnjujejo take procese. Karbonati delujejo direktno na H^+ (Slika 1).



Slika 1: Reakcija pri apnenju in reakcija po dodatku gipsa (Spectrum ..., 2010)

Če je potrebno v tleh le nevtralizirati kislost, je potrebno uporabiti apnenec in ne sadre. Problem pri apnencu je, da ni dobro mobilan v tleh. Zato je potrebno apnenec fizično pomešati v tla, če želimo nevtralizirati kislost v sprejemljivem času. Sadra je dosti bolj mobilna v tleh in se pomeša v tla s pomočjo namakanja ali padavin.

V močno kislih tleh (pH < 5) je glavni problem presežek topnega aluminija (Al⁺⁺⁺). Ta je strupen za rastline, ker povzroča smrt rastnih vršičkov korenin. Nestrupen kalcijev ion iz sadre (Ca⁺⁺) je konkurenčen Al⁺⁺⁺. Ko Ca⁺⁺ iz sadre pride v podtalje, povzroči, da se nekaj Al⁺⁺⁺ spere globlje v tla. Za to je potrebna zadostna količina vode. Če pa za to uporabimo apnenec, to nevtralizira kislino in dodatno učinkuje na tla s Ca in Mg.

Sadra zmanjša toksičnost aluminija in mangana v močno kislih tleh (pri pH < 5,0) (Spectrum ..., 2010).

2.1.1.1 Sadra in njene koristi

Sadra ima naslednje dokazane koristi: 1. je prehranski vir rastlinam lahko dostopnega Ca in žvepla (SO₄-S); 2. Izboljša tla, ki so preveč nasičena z natrijem; 3. Izboljša strukturo tal in zmanjša površinsko zaskorjenost tal; 4. Vpliva na povečanje vsebnosti organske snovi v tleh; 5. Pomaga zmanjšati izhlapevanje amonijskega dušika (NH₄-N) (Alva in sod., 1993; Mihelič, 2009; Fenn in sod., 1993).

1. sadra je prehranski vir kalcija in žvepla

=>Žveplo

S je esencialno makrohranilo, potrebno za tvorbo S-vsebujočih aminokislin (cistin, cistein, metionin), beljakovin in drugih S-substanc, ki so pomembne za življenje rastlin in kakovost pridelkov (pomemben je pri presnovi beljakovin in lipidov, fotosintezi, vpliva na delovanje redoks sistema, je sestavni gradnik vitaminov; npr. tiamina, biotina, itd.) Povečuje vsebnost sladkorjev in pomemben je pri tvorbi škroba (Leskošek in Mihelič, 2002).

Tla ga dobijo nekaj s padavinami iz onesnaženega zraka, vendar je tega bistveno manj kot včasih (čistilne naprave na dimnih napravah, nafta namesto premoga in čistejši premog,...), zato lahko pride do pomanjkanja S za prehrano rastlin. Precej ga vrnemo tlom tudi z živinskimi gnojili in žetvenimi ostanki.

Pomanjkanje S prizadene tvorbo beljakovin, pomembno vpliva tudi na vsebnost olj v rastlini, vpliva na metabolizem ogljikovih hidratov; Velike potrebe po S imajo rastline bogate z N, npr.: metuljnice. Če S primanjkuje, je prizadeta rast rastlin. S posredno vpliva na povečanje izkoristka N in zmanjšuje vsebnosti nitratov v rastlinskem soku. Če namreč S primanjkuje, se v rastlinskem tkivu začno kopičiti topne aminokisliline brez S, ki lahko zavrejo delovanje nitrat reduktaze (Leskošek in Mihelič, 2002).

S v sadri je v lahko dostopni, sulfatni obliki (SO₄).

=> **Kalcij**

Poleg N, fosforja (P) in kalija (K) je Ca četrto pomembno rastlinsko hranilo. Preveč Ca lahko povzroči slabše sprejemanje K, magnezija (Mg) in nekaterih mikroelementov. Pomemben je pri vezavi organske snovi v tleh pa tudi pri tvorbi sladkorja in škroba ter pri rasti in delitvi rastlinskih celic. Ca je v vseh organizmih nepogrešljiv kot gradnik »okostja«, predvsem za stabilnost in integriteto bioloških membran in tkiv. Veliko ga najdemo na stiku med citoplazmo in celično steno. Ob pomanjkanju tega hranila se pojavijo nekroze oz. razbarvanje listov. Rastlinam je dostopen kot dvovalentni Ca²⁺ ion. (Mengel in sod., 2001).

Aktivira encime za mitozo, delitev in raztezanje celic, nujno pa je potreben tudi za nastanek cvetnega prahu. Velikokrat ga je premalo pri razvoju plodov. Za dobro kakovost plodov se zahteva ustrezno količino Ca, ki ga mora biti stalno dovolj v koreninah (Alva in sod., 1993).

Posebno vlogo ima Ca v tleh zato, ker v povezavi v baze ali bazične soli vpliva na reakcijo tal oz. pH vrednost. Apnenec (kalcit = kalcijev karbonat = CaCO₃) počasi nevtralizira kisline v tleh, živo apno (kalcijev oksid = CaO) in hidratizirano apno (kalcijev hidroksid = Ca(OH)₂) pa hitreje (Leskošek, 1993).

2. sadra izboljša tla, ki so preveč nasičena z natrijem

Ugotovljeno je, da če na močno zasoljena tla apliciramo velike količine sadre, ki jih potem izpiramo z vodo, presežek Ca iz sadre nadomesti in premesti natrij (Na), ki se s pomočjo vode spere globlje v tla, izven rastnega območja korenin, v obliki natrijevega sulfata (NaSO₄), tako da ne škodi koreninam rastlin (je pa res, da Ca premesti tudi ostale koristne katione kot npr.: K in Mg) (Spectrum ..., 2010).

3. sadra izboljša strukturo tal in zmanjša površinsko zaskorjenost

Površinska zaskorjenost se pojavlja v težjih tleh, ki imajo obilico Mg. Ca tvori večje strukturne agregate kot Mg, zato površina tal (zgornja 2 cm tal) ne razpoka (Mihelič, 2009).

Ob uporabi sadre postanejo tla manj zgoščena in jih je lažje obdelovati. Tla postanejo bolj propustna (porozna) in gnojila rastlinam lažje dostopna. Vse to pa vpliva tudi na hitrejše klitje semen. Dodatek sadre izboljša tudi sposobnost tal za infiltracijo vode in izboljša vodno zračne lastnosti tal (Shainberg in sod., 1989).

4. sadra vpliva na povečanje vsebnosti organske snovi v tleh

Ca je glavni mehanizem vezave gline v tleh in pripomore k stabilnosti talnih agregatov. Ustvari talne pogoje, ki omogočajo povečanje vsebnosti organske snovi v tleh. Naredi most med dvema delcema gline ali delcem gline in humusa, tako izboljša strukturo tal, jih zrahlja; izboljša se vodno-zračni režim tal, zato tla postanejo »bolj živa«. Stalna oskrba s Ca je potrebna za deževnike, ki izboljšajo prezračevanje tal, združujejo talne agregate in mešajo tla. Večje mikrobno delovanje pa vpliva na razgrajevanje rastlinskih ostankov ter na sočasno tvorbo humusa in humusno-glinenega kompleksa, kjer ponovno igra Ca ključno vlogo povezovalca med glino in humusom. Tako sadra posredno lahko vpliva na povečevanje vsebnosti humusa v tleh. (Muneer in Oades, 1989).

5. sadra pomaga zmanjšati izhlapevanje amonijskega dušika

Ca iz sadre lahko pomaga zmanjšati izgubo izhlapevanja $\text{NH}_4\text{-N}$. Ima puferno delovanje z obarjanjem karbonatov in tudi z oblikovanjem kompleksnih kalcijevih soli z amonijevim hidroksidom, ki preprečuje izgubo amonija (NH_4^+) v ozračje (Fenn, 1993).

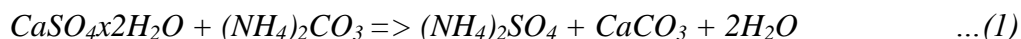
V tleh se $\text{NH}_4\text{-N}$ relativno hitro adsorbira na glinene delce, zato imajo težji substrati večjo sposobnost zadrževanja tega iona (Muneer in Oades, 1989).

2.1.2 Vpliv sadre na zmanjšanje emisij N

Na to temo je bilo narejenih veliko raziskav z bolj ali manj uspešnimi rezultati. Ker je sadra cenovno ugoden material, s katerim se da vsaj delno preprečevati izgube N, segajo začetne raziskave že v leto 1922, ko je bila sadra predstavljena, da ima sposobnost preprečevati izgube hlapnega N iz živinskih gnojil in jih s tem ohraniti do aplikacije na tla (Crocker, 1922, cit. po Tubail in sod., 2008)

Pri raziskovanju (Zia in sod., 1999) so ugotovili, da je izhlapevanje NH_3 povezano s povečanjem pH zaradi gnojil. Največje izgube so zabeležili pri uporabi sečnine. Vključitev sadre je občutno zmanjšala izhlapevanje NH_3 iz pognojnih tal (do 70%). Sadra namreč prepreči povečanje pH tal, ki ga povzroči hidroliza uree. Nadalje sadra spremeni ravnotežno razmerje med amonijevim karbonatom na eni strani in NH_4^+ in CO_2 na drugi strani ravnotežne reakcije, kar upočasni izhlapevanje NH_3 . Amonijev karbonat ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) reagira s sadro tako, da dobimo amonijev sulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), kalcijev karbonat (CaCO_3) in vodo (Zia in sod., 1999; Tubail in sod., 2008).

To lahko prikažemo z enačbo:



2.1.3 Gnojenje s sadro iz Cinkarne Celje

Sadra iz Cinkarne Celje je precej vlažna (88 - 90% SS), zato jo je treba trositi s trosilnikom za hlevski gnoj ali na roke. Dovoljena je za uporabo na kmetijskih zemljiščih, saj koncentracije različnih primesi (krom, baker, nikelj, svinec, mangan) ne presegajo dovoljenih vrednosti. Sadro lahko uporabljamo za gnojenje podobno kot dušična gnojila, to je večkrat v rastni dobi in tako, da bo po njeni uporabi na pašniku padlo v kratkem času vsaj 50 mm dežja. Tako bo sadra odplaknjena z listov rastlin in bo prišla v zemljo, kjer bosta S in Ca lahko opravila koristno delo. Toda z velikim odmerkom sadre pride v zemljo preveč sulfatnega iona (SO_4^{2-}), in ko se po obilnem dežju presežek vode odcedi, bo s to odvečno vodo odplavljen tudi SO_4^{2-} . Ta pa vzame s seboj v podtalje tudi katione natrija (Na), K in Mg in s tem siromaši zemljo za ta rastlinska hranila (Vidrih, 2008).

2.1.3.1 Odmerki sadre za gnojenje

Rastline dobro prenašajo sadro, tudi če jo odmerimo preveč, vendar je smiselno odmerjati le toliko sadre, da z njo zadovoljimo potrebe rastlin in tal po Ca in S – to je 300 do 1000 kg/ha letno (Mihelič, 2009). Priporočen odmerek sadre je 500 kg/ha (Mihelič, 2011).

Kulture, ki bodo še posebej hvaležno reagirale na gnojenje s sadro, so predvsem tiste, ki jim godi rahlo kislo okolje, vseeno pa nujno potrebujejo zadosti Ca in S. Takih je mnogo: okrasnih rastlin (večina iglavcev, azaleje, rododendroni), borovnice, med poljščinami pa krompir, volčji bob. Povečane potrebe po S pa imajo rastline, ki tvorijo veliko beljakovin, npr. vse metuljnice in visoko produktivna žita. Križnice in čebulnice pa ga potrebujejo za velik pridelek in kakovost olj (Mihelič, 2009). Sadra ne deluje fitotoksično, saj se je korenine ne izogibajo, temveč je prekoreninjenost boljša kot v tleh brez sadre (Mihelič, 2011).

2.1.3.2 Odmerki sadre za uspešno vezavo amonijskega dušika

S sadro oz. Calcin-S, ki ga zamešamo v živinska gnojila, vežemo del prostih amonijevih ionov (substitucija Ca^{2+} z NH_4^+ na sulfatu (SO_4^{2-})), s čimer bi preprečili tvorbo plinskega NH_3 in izgube N iz živinskih gnojil z izhlapevanjem.

V poskusu, ki ga je izvedla Kozmus S. (2011) z gnojenjem tal z gnojivko, ki ji je bila dodana sadra, je vsebnost $\text{NH}_4\text{-N}$ v tleh predstavljala približno 1/10 nitrata N. Zato značilnega trenda zmanjšanja $\text{NH}_4\text{-N}$ ni bilo. Je pa sadra pokazala pozitiven vpliv na rast rastlin, ki je povzročil boljše izkoriščanje N iz tal in delno tudi iz gnojivk. Zato je avtorica na podlagi teh poskusov priporočila večji odmerek sadre-6 g/g skupnega N v gnojivki.

2.2 GNOJEVKA

Med živalska gnojila spadajo hlevski gnoj, gnojevka in gnojnica.

Gnojevka je mešanica trdnih in tekočih živalskih izločkov brez nastila, ki jim dodamo malo ali več vode (Leskošek, 1987).

Gnojnica je seč živali, pogosto pomešana z vodo, ki odteka iz hleva, v katerem sicer pridobivamo hlevski gnoj: blato in del urina pomešano z nastilom (Leskošek, 1993).

Sečnina ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) je glavni končni produkt metabolizma organskega N. Z mešanjem govejega blata in seča se izboljša gnojilna vrednost gnojevke. Pomeša se s P bogato in s K revno živalsko blato, s P revnim in K bogatim sečem (Mrhar, 1985).

2.2.1 Fizikalno kemične lastnosti gnojevke

Fizikalne lastnosti gnojevke so odvisne predvsem od vrste, reje, prehrane in starosti živali. Gostota se običajno giblje od 1020 do 1080 kg/m^3 , suha snov (SS) pa od 7 do 17 %, pri čemer je 77-85 % organskih snovi, preostalo so soli in minerali (Mrhar, 1985). Pri kemičnih lastnostih pa ima poleg zgoraj naštetih dejavnikov pomembno vlogo starost oz. stopnja in vrsta biološke razgradnje.

2.2.2 Sestava gnojevke

Z gospodarskega stališča je gnojevka zanimiva zaradi rastlinskih hranil, ki jih vsebuje. Je mineralno in organsko gnojilo, zato jo je smotrno uporabiti na kmetijskih površinah. Na ta način gnojevko vključimo v naravno kroženje organskih snovi. Od glavnih rastlinskih hranil (NPK), ki so v krmi, jih gre kar 80-90 % v živalske izločke (Leskošek in Lobnik, 1987).

Živalska gnojila ne vsebujejo nitrata (NO_3) (Mihelič in sod., 2010).

Preglednica 1: Povprečna sestava živalskih gnojil v Sloveniji (Babnik in sod., 2006)

Gnojilo	SS (%)	OS (%)	MgO (kg/m^3)	P ₂ O ₅ (kg/m^3)	K ₂ O (kg/m^3)	S-N (kg/m^3)	NH ₄ -N (kg/m^3)	Cu (g/m^3)	Zn (g/m^3)
Gg	8,4	6,7	0,9	1,6	4,0	3,6	1,6	3,8	17,7
Sg	4,8	3,5	0,9	3,0	2,9	5,0	3,2	10,5	39,0
G gnojnica	2,0	1,1	0,4	0,3	3,9	1,5	1,2	0,6	2,1
G gnoj	18,6	14,6	1,8	3,0	5,1	4,7	0,8	4,7	24,4

SS-sušina, OS-organska snov, MgO-magnezij, P₂O₅-fosfor, K₂O-kalij, S-N-skupni dušik, NH₄-N-amonijski dušik, Cu-baker, Zn-cink, Gg-goveja gnojevka, Sg-svinjska gnojevka.

Sestava gnojevke je odvisna je tudi od intenzivnosti reje. Na variiranje vsebnosti elementov vpliva krma in mineralno-vitaminske mešanice ter količine porabljenih mineralnih gnojil. Na vsaki kmetiji bi bili rezultati nekoliko različni.

Preglednica 2: Količina hranil v izločkih 1 GVŽ na leto (poenostavljeno) (Mihelič in sod., 2010)

1GVŽ (=500 kg žive teže na leto)	N (kg/leto)	P ₂ O ₅ (kg/leto)	K ₂ O (kg/leto)
Govedo	70	30	100
Prašiči	80	55	50
Perutnina (odvisno od intenzitete reje)	85 (75-105)	70	50

Ker je po Uredbi o varstvu voda pred onesnaženjem z nitrati iz kmetijskih virov (UL RS 113/2009) dovoljeno uporabiti na 1 ha kmetijskih zemljišč v uporabi na ravni kmetijskega gospodarstva v obliki živinskih gnojil največ 170 kg N, je največja dopustna intenzivnost reje 2,5 GVŽ/ha goveda ali 2 GVŽ prašičev ali 2GVŽ perutnine in seveda kombinacija teh treh kategorij živine (Mihelič in sod., 2010).

2.2.3 Raba glavnih hranil iz gnojevk

2.2.3.1 Fosfor in kalij

P je sestavni del nukleinskih kislin (DNK, RNK), membranskih lipidov, ATP, ADP, in fitina. K ima pomembno vlogo pri osmoregulaciji, za regulacijo količine vode v rastlinah in pritiska na celično steno (turgorja). Dostopnost P in K je odvisna od talnega tipa in podnebnih razmer. Pri direktni uporabi gnojevke na kmetijskem zemljišču se izkoriščata skoraj tako dobro kot iz mineralnih gnojil. S P in K gnojimo založno (Leskošek, 1993).

2.2.3.2 Dušik

V živinskih gnojilih N nastopa v dveh oblikah, organski in amonijski (NH₄-N). V trdnem hlevskem gnoju je večji del N organsko vezan, le 10-15 % od skupnega N je v obliki NH₄. V goveji gnojevki je od skupnega N 50 % v amonijevi obliki, v prašičji in perutninski pa okoli 70 % in v gnojnici 90 % (Leskošek, 1993).

Od skupnega N v gnojevki je teoretično neposredno uporaben ves NH₄-N, ki ga je v neseparirani (ni ločen gost in redek del) prašičji gnojevki približno 70 %, v separirani pa 80 % . Izgube NH₃ nastopajo neposredno po polivanju gnojevke po površini, predvsem prvi dan in lahko dosežejo 30-80 %. Višina izgub je odvisna od vsebnosti sušine v gnojevki, vrste tal in zlasti od časa med polivanjem in zadelavo gnojevke v tla (Leskošek in Lobnik , 1987).

Organsko vezan N se iz živinskih gnojil sprošča z mineralizacijo, v 1. letu po gnojenju ca. 15-20 %, nato pa kumulativno, postopno v naslednjih letih, do ca. 70 % (Mihelič in sod., 2010).

NH₄-N, ki ga je veliko v gnojevkah, gnojnicah in v perutninskem gnoju, se delno pretvori v hlapni in toksični NH₃. Hlapni NH₃ nastaja v vlažnem gnoju ali gnojevki, če je pH raztopine nad 6,5. Izhlapevanje je pospešeno v toplem in vetrovnem vremenu. Izhlapevanje popolnoma preneha, če pH raztopine pade pod 4,5 (Hartung in Phillips, 1994). Predvidena

ocena je, da se 20-30 % N iz živinskih gnojil izgubi z izhlapevanjem med hrambo, obdelavo in aplikacijo gnojil (Midwest Plant Service, cit. po Tubail in sod., 2008).

Izgube N, ki pri tem nastanejo, so lahko velike in pomenijo ekonomsko škodo. N je namreč dragoceno hranilo (1kg N = ca. 1 €). Izhlapeli NH₃ poslabša klimo v hlevu in bivanjske razmere za živino. Ima neprijeten, dražeč vonj, ki po gnojenju z živinskimi gnojili zelo moti tudi prebivalce v bližini hlevov in pognojnih površin. Vpliva lahko na tvorbo kislega dežja in s tem škoduje rastlinju in vodotokom (Ndegwa in sod., 2008).

Tekoča živinska gnojila je treba zaradi velikega deleža NH₄-N uporabljati praktično po enakih pravilih kot mineralna gnojila, ki vsebujejo NH₄-N. Sicer se ta takoj po zadelavi gnojila v zemljo veže na talne delce, vendar je pri temperaturi tal nad 4⁰C izpostavljen nitrifikaciji. Ta pa je tem hitrejša (močnejša), čim bolj se temperatura tal približuje 25⁰C . Nastajajoče nitrate (NO₃⁻) pa morajo uporabiti rastoče rastline za hrano (le deloma jih lahko vežejo talni mikroorganizmi), sicer se odvečni NO₃⁻ spirajo ali pa se denitrificirajo (Leskošek, 1993).

N v seču je v obliki uree in lahko hitro hidrolizira v obliko amonijevega karbonata ((NH₄)₂CO₃). Ko (NH₄)₂CO₃ razpade sprosti NH₄⁺ ione, ki lahko hlapijo kot plinski amonijak (NH₃) (Ndegwa in sod., 2008).

2.2.4 Kako zmanjšati izgube hranil pri gnojenju s tekočimi organskimi gnojili

Kako zmanjšati izgubo hranil pri gnojenju večinoma povzemam po viru Mihelič in sod. (2010). S pravilno tehniko gnojenja lahko zmanjšamo izgube NH₃. Bistveno je, da gnojilo takoj pride v tla ali v vsaj čim tesnejši stik s talnimi delci, na katere se NH₄⁺ izmenljivo veže. Na hitrost vezave vpliva tip tal in trenutna vlažnost. Če so tla že zasičena z vodo, potem lahko pride do neposrednega izcejanja gnojevke ter s tem tudi NH₄-N (zato druga polovica novembra in december nista primerna meseca za gnojenje z gnojevko). Če pa gnojevka stoji v talnih porah dalj časa (več kot dan, dva) potem se tudi v zasičenih razmerah del NH₄-N veže na talne delce. Gnojevko in gnojnico naj zato ne bi razprševali, ampak ju čim prej zadelamo v tla. Izkoristek N je glede na čas uporabe, vreme ob uporabi ipd. zelo različen (10-80 % N). Pozimi je izhlapevanje NH₃ majhno. Pri temperaturi tal pod 4⁰C tudi ni pomembne mineralizacije in nitrifikacije N, zato se ne tvori nitratni N in zato ni nevarnosti, da bi se dodani N izpral.

Obstaja tudi kemična obdelava gnojevke s sredstvi, ki upočasnijo prehajanje N iz amonijske v nitratno obliko. To omogoča, da rastline izkoristijo N iz gnojevke, ki jo jeseni razvozimo po površinah, spomladi, ko se začne vegetacija. S tem zmanjšamo možnost izpiranja N, manjše pa so tudi potrebe po skladiščenju gnojevke (Leskošek, 1993).

Za izboljšanje izkoristka N in zmanjšanje obremenjevanja okolja pa velja še nekaj pravil: ne gnojimo v vročem vremenu; po možnosti gnojimo zvečer; ne gnojimo v vetrovnem vremenu; pred gnojenjem gnojevko redčimo z vodo; gnojimo pred blagim dežjem, vendar ne pred nevarnostjo močnih nalivov ali izdatnih padavin; ne gnojimo po zasičenih tleh z vodo, po zmrznjenih tleh ali po tleh, ki imajo snežno odejo debelejšo od 10 cm.

Raziskave kažejo, da se da zmanjšati izgube N iz živinskih gnojil, če se NH_4^+ veže na negativno nabite ione (anione). Moč vezave je odvisna od lastnosti povezane molekule.

2.2.5 Razkrojni procesi v gnojevki

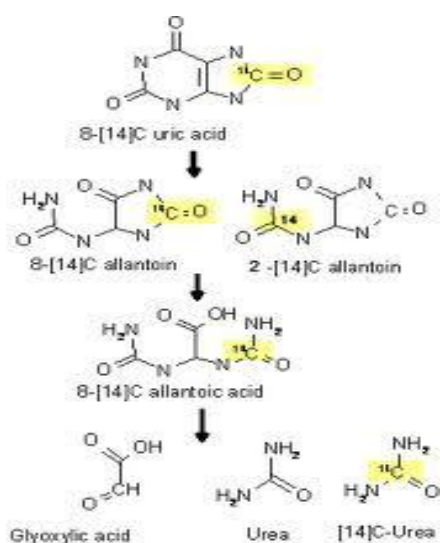
Gnojevka vsebuje veliko število mikroorganizmov. Med njimi so lahko tudi patogeni. Če je dovolj kisika, v gnojevki potekajo aerobni procesi, sicer pa anaerobni. V aerobnih procesih se organsko vezan ogljik pretvarja v ogljikov dioksid (CO_2), N iz sečnine pa v NH_3 in nato v nitrate (NO_3^-) ter nitrite (NO_2^-). Podobnim procesom so izpostavljeni tudi drugi organsko vezani elementi, ki se pretvarjajo, s pomočjo mikroorganizmov, iz organsko vezane oblike v anorgansko po biološki oksidaciji: organski C + $\text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2$; organski N + $\text{O}_2 \Rightarrow \text{NO}_3^-$; organski H + $\text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$; organski P + $\text{O}_2 \Rightarrow \text{PO}_4^{3-}$; organski S + $\text{O}_2 \Rightarrow \text{SO}_4^{2-}$. Če ni dovolj kisika, se proces ustavi in pride do anaerobnega razkroja in sicer kislega gnitja. Tvorijo se vmesni produkti (npr.: metan, vodik, sulfid), ki povzročijo odmiranje aerobnih mikroorganizmov, ter škodijo rastlinam (fitotoksini). Vrednost pH pade (Mrhar, 1985).

2.3 NASTANEK AMONIJA

Sečna kislina se z mikrobnim delovanjem pretvori v NH_4^+ . Pri preprečevanju izhlapevanja NH_4^+ je pomembna kontrola vlažnosti.

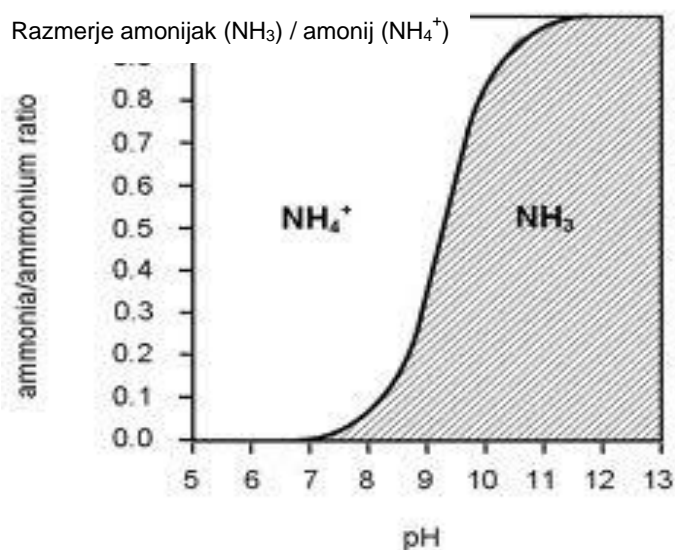
Nastanek NH_4^+ iz sečne kisline:

1. Sečna kislina se s pomočjo encima ureaze pretvori v alantoin.
2. Alantoin se s pomočjo encima alantionaze pretvori v alantoinisko kislino.
3. Alantoiniska kislina se s pomočjo alantoat aminohidrolaze pretvori v ureidoglikolat.
4. Ureidoglikolat se s pomočjo encima ureidoglikolaze pretvori v ureo (seč).
5. Iz uree nastane s pomočjo hidrolize amonij.



Slika 2: Nastanek uree iz sečne kisline (Prasitkusol in sod., 2002)

Za nastanek NH_4^+ morajo biti najprej izpolnjeni ustrezni pogoji in sicer: toplota, vlažnost, primeren pH (7,0-8,5), organska masa. Če imamo pod nadzorom te pogoje, lahko vplivamo na delež tvorbe amonijaka, ki se tvori kot NH_3 , ki gre v zrak in NH_4^+ , ki je v vezani obliki. Ti dve obliki se zlahka pretvarjata ena v drugo.



Slika 3: Razmerje amonijaka NH_3 (ammonia) proti amoniju NH_4^+ (ammonium) v odvisnosti od pH vodne raztopine (Razmerje ..., 2012)

2.3.1 Postopki, s katerimi lahko zmanjšamo izgube amonija iz živinskih gnojil

Znani so različni postopki, s katerimi se da zmanjšati emisije NH_3 iz živinskih gnojil. Z zmanjšanjem izgub NH_3 zmanjšamo nastajanje NH_4^+ . Za zmanjšanje NH_4^+ iz živalskih

izločkov se uporablja npr.: razne diete (prehrana živali), ločevanje urina in izločkov, da se prepreči kontakt ureaze (ki je v trdih izločkih) in urina, uporaba raznih inhibitorjev ureaze. Načini, s katerimi si pomagamo zmanjšati hlapni NH_3 iz živinskih gnojil, so še nižanje pH, kar vpliva na večje nastajanje oblike NH_4^+ ; pri tem si pomagamo z uporabo raznih kemičnih dodatkov; uporaba biološke nitrifikacije – denitrifikacije za spremembo NH_3 v ostale nehalpne oblike dušika. Nekatere metode so namenjene zmanjšanju izgub N iz tal npr.: z injiciranjem in zadelavo v tla. Vsi načini imajo določene pozitivne in negativne lastnosti za doseganje boljših rezultatov pa je primerno določene metode kombinirati (Ndegwa in sod., 2008; Canh in sod., 1997; Beline in sod., 1999; Hartung in Phillips, 1994).

2.3.2 Redukcija hlapnega dušika

Dokazali so, da če se hrani prežvekovalce z obilico proteinov, s hrano, v kateri je neravnovesje med aminokislinami ali s hrano, ki ima premalo energije, to vpliva na povečano izločanje N z urinom in blatom, kar vpliva na povečano vsebnost in izgube NH_3 iz gnojil (Ndegwa in sod., 2008)

Pri neprežvekovalcih, npr. prašičih, se da zmanjšati izgube NH_3 z zvečanjem vsebnosti vlaknin v prehrani ali z zmanjšanjem količine N v prehrani (Canh in sod., 1997).

Ostali dodatki k hrani, kot npr. zeolit, antibiotiki ali probiotiki, rastlinska olja, rastlinski ekstrakti bogati na saponinih in taninih in razni encimi so sicer lahko tudi učinkoviti, vendar pridemo lahko kmalu do vprašanja cene, etike ali zdravja.

Pri živinskih odpadkih zračenje in C:N razmerje določata, v katero obliko se bo N transformiral. Veliko zračenja in majhna vsebnost ogljika vplivata na kopičenje nitrita (NO_2) in nepopolno oksidacijo NH_4^+ . Majhna zračnost in zadostna vsebnost ogljika pa poveča nitrifikacijo in denitrifikacijo kot vir izločevanja dušikovega oksida (N_2O) (Beline in sod., 1999).

Na hlapljivost NH_3 iz gnojil vpliva koncentracija neioniziranega NH_3 in ioniziranega NH_4^+ v raztopini, če so okoliški dejavniki konstantni. Znanih je pet ukrepov za zmanjševanje hlapnega N, in sicer: 1. ločevanje seča in blata; 2. inhibicija hidrolize seča; 3. nižanje pH; 4. vezava NH_3 ; 5. biokonverzija (biopretvorba) v nehalpne oblike N.

1. ločevanje seča in blata:

Na splošno je presežek in neprimerna raba surovih proteinov ali aminokislin v živinski prehrani vir N v seču in blatu. Glavnina izločenega N (ca. 97 %) se izloči v obliki uree v seču (pri govedu in prašičih) in v obliki organskega dušika v blatu (Ndegwa in sod., 2008).

V nekaj urah ali nekaj dneh se urea spremeni v NH_4^+ s pomočjo encima ureaze, ki pa se nahaja v blatu in ne v seču (Beline in sod., 1999). Nato pa je odvisno od pH in okoljskih dejavnikov, kolikšno bo izhlapevanje. Če pa se uniči kompleks, ki spreminja oblike N, se ta potek zavleče na več mesecev, mogoče celo nekaj let. V vsakem primeru pa se N

pretvori ali v NH_4^+ pri nižjem pH, ali v NH_3 pri višjem pH. Z ločevanjem blata in urina takoj po izločevanju, lahko minimiziramo kontakt encimov ureaze iz blata z ureo v urinu.

2. inhibitorji ureaze:

Encim ureaza, ki se nahaja v blatu, hitro hidrolizira ureo in sečno kislino v $\text{NH}_4^+\text{-N}$, ko se seč pomeša z blatom (Beline in sod., 1999).

Najbolj znana sta dva inhibitorja ureaze: tiofosforni triamid in cikloheksilfosforni triamid. Inhibitorje pa je potrebno redno dodajati.

Inhibitorji ureaze blokirajo hidrolizo in tako zmanjšajo izločanje NH_3 iz živinskih gnojil. V laboratorijskih poskusih so se določeni inhibitorji izkazali za pozitivne, toda v praksi še niso znane morebitne posledice teh kemikalij na pridelek in na talni ekosistem.

3. nižanje pH

Zakisanje živinskih gnojil ublaži izgube NH_3 . Največje izgube NH_3 nastajajo pri pH 7-10; hlapnost NH_3 se zniža pod pH 7, okoli pH 4,5 pa skoraj ni zaznano izhlapevanje (Hartung in Phillips, 1994).

Za zakisanje se največkrat uporablja H_2SO_4 . Zakisanje gnojevk z močnimi kislinami je bolj uspešno kot uporaba šibkih kislin ali raznih soli za zakisanje, je pa bolj nevarno za uporabo na kmetijah.

4. vezava NH_3 (zeoliti in bentoniti):

Bentoniti in zeoliti so naravni alumosilikati. Bistven sestavni del bentonitov je montmorillonit, ki oblikuje kristale manjše dimenzije kot glineni minerali.

Zeoliti imajo tridimenzionalno kristalno strukturo, sestavljeno iz povezanih kanalov molekulske dimenzije, ki dovolijo vstop NH_4^+ ionom, ne pa virusom in bakterijam. Selektivno absorbirajo katione v naslednjem zaporedju $\text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$. Zeoliti in bentoniti kažejo adsorpcijske možnosti in možnosti ionske izmenjave (Venglovský in sod., 1999; Mumpton in Fishmann, 1997; Leung in sod., 2007).

Pri postopanju (ravnanju) z živinskimi gnojili pa pomagajo k boljši sedimentaciji, adsorpciji hranil in zmanjšajo okužbe. Vplivajo na boljšo pridelavo, ker ugodno vplivajo na strukturne lastnosti zemlje, zadrževanje vode in sproščanje hranil (Venglovský in sod., 1999).

Z večanjem vezave NH_4^+ ionov v zeolitno mrežasto strukturo lahko zmanjšamo hlapnost NH_3 . Obstajajo pa tudi drugi naravni in kemični pripravki, vendar je potrebno pretehtati njihovo uporabo.

5. uporaba raznih dodatkov:

Dodatki vplivajo na vezavo NH_4^+ ali pa inhibirajo encim ureazo. Poznamo mineralne in kemične dodatke. Med mineralne spadajo npr.: fosfati, sadra, superfosfat, kalcijev klorid.

2.3.2.1 Ureditev hlevov

Kopičenje blata in seča na tleh je en glavnih virov izhlapevanja NH_3 . Dlje časa kot se fekalije kopičijo na tleh, več NH_3 se zgublja. Pogosto čiščenje tal npr.: z izpiranjem z vodo zmanjša izgube, poveča pa količino gnojevke in s tem lahko podraži odstranjevanje gnojevke. Hlevi morajo imeti urejeno dobro prezračevanje.

2.3.3 Ujetje in postopanje z izhlapelimi plini

Pomembno zmanjšanje izhlapevanja NH_3 in ostalih hlapnih snovi lahko dosežemo z »ujetjem« plinov. Sem štejemo dva postopka:

1. filtracija in biofiltracija

Filtracija je naravno-kemični proces, medtem ko biofiltracija ulovi in biološko razgradi ali pretvori ujete zmesi v njihove prvotne, nenevarne oblike. Poznanih je več vrst biofiltrorov, ki se uporabljajo v prezračevalnih sistemih, razlikujejo pa se po zmogljivosti. Na to pa vpliva material iz katerega so narejeni, vzdrževanje, primerna vlaga in čas, v katerem se zrak v filtru zadrži.

2. prepustne in neprepustne prevleke

Uporaba prepustnih in neprepustnih prevlek je najenostavnejši način za zmanjšanje emisij NH_3 iz odprtih skladiščnih sistemov živalskih izločkov. Prepustne prevleke ulovijo in biološko spremenijo NH_3 tako kot biofiltri. Zgrajeni so npr.: iz slame, žitnih ali koruznih stebel, šotnega maha, Leca kamna (LECA = Lightweight Expanded Clay Aggregate = ekspanzirana glina) ali v novejšem času iz sintetičnih materialov (npr. Goretex). Neprepustne prevleke pa se mora uporabljati v povezavi z biofiltri, da očistijo in ujamejo pline pod neprepustnimi prevlekami, sicer lahko po aplikaciji gnojila nastanejo izgube NH_3 in ostalih hlapnih plinov (Ndegwa in sod., 2008).

2.3.4 C:N razmerje

C:N razmerje je merilo za ocenjevanje stopnje razgradnje organske snovi v tleh in s tem posredno merilo za količino sproščenega N in organske snovi. Je razmerje ogljika (C) in N v tleh, ki vpliva na hitrost razgradnje organske snovi.

Izguba NH_4^+ med kompostiranjem je odvisna od C:N razmerja. Izhlapevanje NH_3 je značilno pod razmerjem 15:1. Iz tega sledi, da bi s povečanjem količine C v razmerju C:N lahko zmanjšali izhlapevanje NH_3 . Visoko razmerje C:N namreč lahko poveča imobilizacijo N in zmanjša hlapnost NH_3 med kompostiranjem (Koenig in sod., 2005).

3 MATERIALI IN METODE DELA

3.1 LOKACIJA POSKUSA

Inkubacijski poskus se je izvajal v laboratoriju na Biotehniški fakulteti, v Ljubljani, Jamnikarjeva 101.

3.2 VHODNI MATERIALI

3.2.1 Gnojevka

V poskusu smo uporabili govejo in svinjsko gnojevko, ki smo jo dobili od kmetije Dolinar iz okolice Dobrove pri Ljubljani. Govejo gnojevko smo označili z oznako G, svinjsko pa z oznako S. V Cinkarni Celje d.d. so analizirali sestavo gnojevok.

Preglednica 3: Analitska slika gnojevok v poskusih

Parameter	Goveja gnojevka	Svinjska gnojevka
Suha snov – ss (%)	6,74	8,00
pH	8,33	8,00
C (%)	2,23	2,60
NH ₄ -N (%)	0,07	0,25
Nskupni (%)	0,22	0,50
Nskupni (% ss)	3,21	6,29
NH ₄ -N/Nskupni	0,34	0,50
C/N	10,31	5,17
EC (mS/cm)	0,71	1,26

Kot je razvidno iz tabele, je bila goveja gnojevka sorazmerno siromašna na dušiku. Tudi delež amonijskega N glede na skupni dušik je bil relativno majhen, 32 %.

3.2.2 Sadra

V Cinkarni d.d. pridobivajo sadro kot stranski produkt pri čiščenju surovega titanovega oksida. V tem postopku se pri čiščenju titanove sekundarne surovine uporablja žveplena kislina (H₂SO₄). Prebitek H₂SO₄ odstranijo tako, da jo nevtralizirajo z apnom. Nastane oborina, sadra – CaSO₄·2H₂O. V postopku čiščenja dobijo dve vrsti sadre, manj očiščeno – rdečo sadro, ki gre na posebno deponijo, in očiščeno – belo sadro oz. proizvod Calcin-S. Iz preglednice 2-lahko razberemo, da je očiščena sadra zelo čista: nad 95 % je kemijsko čiste sadre, okrog 4% je apnenca, le do 1% je drugih spojin. Vsebnost potencialno nevarnih kovin (Pb, Zn, Ni, Cr ...) je zelo majhna, tako da ni nevarnosti preobremenjevanja okolja z njimi.

Preglednica 4: Analiza sadre (Calcin-S)

Parameter	Vsebnost
Vlaga	4-12%
CaSO ₄ x2H ₂ O	>95%
Kristalna voda	>20%
CaCO ₃	<4%
SO ₄ ²⁻	>55%
Ca	>22%
Al	<0.009%
Cr	<0.007%
Cu	<0.001%
Fe	<0.13%
Mn	<0.001%
Ti	<0.31%
Zn	<0.004%
Pb	<0.001%
Ni	<0.001%
Premer delcev (D50)	90 – 110 mikronov
pH	5 – 8

3.2.3 Apnenec

Apnenčeva moka IGM, ki smo jo uporabili v poskusu, je naravni anorganski material. Uporablja se jo za fizikalno in kemično izboljševanje tal, ter varstvo rastlin. Zmanjšuje kislost tal, veže prisotne težke kovine, izboljšuje strukturo tal in povečuje plodnost zemlje. Učinkuje počasneje od apna, vendar dalj časa in brez poškodb mikroorganizmov, pomembnih za procese v agro proizvodnji.

Preglednica 5: Kemijska in granulometrijska sestava apnenčeve moke IGM v vrečah 50 kg (Uporabljeni apnenc, 2013)

Parameter	Vsebnost
Prosta voda	0,1 – 0,3 %
CaO	> 53,3 %
MgO	1,0 – 1,5 %
SiO ₂ + netopno v HCl	1,9 – 2,3 %
CaCO ₃	> 95,0 %
MgCO ₃	2,1 – 3,2 %
Granulometrijska sestava	
0,0 – 0,2 mm	80 %
0,2 – 1,0 mm	18 %
1,0 – 1,5 mm	2 %
> 1,5 mm	0 %

3.3 POSTAVITEV POSKUSA

Namen poskusa je bil dokazati uporabnost bele sadre za zmanjšanje izgube N iz gnojevk (boljši učinek kot H_2SO_4 ali apnenec) in za povečanje učinkovitosti razgradnje organske snovi gnojevk.

Za ta poskus je bila uporabljena goveja (2,2 kg skupnega N/t od tega 32 % amonijskega-N) in svinjska gnojevka (5,0 kg skupnega N/t od tega 50 % amonijskega-N; preglednica 1). Odmerki N so bili preračunani na 200 kg $N_{skup.}/ha$.

V laboratoriju smo spremljali spremembe pri inkubiranju prašičje in goveje gnojevke pri stopnjevanih dodatkih sadre, apnenca in žveplene kisline. Za vsako gnojevko smo zasnovali 6 obravnavanj: S0: gnojevka brez dodane sadre; S1: gnojevka z 1 g sadre/g N iz gnojevke; S2: 2 g sadre /g N iz gnojevke; S6: 6 g sadre/g N iz gnojevke; Apn: ekvivalentno 5 t apnenca/ha; Ksl: zakisanje gnojevke s H_2SO_4 na pH 5,5.

Inkubacija gnojevke je potekala pri sobni temperaturi ($T = 22^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$) v času 27 dni. Vzorce smo inkubirali v 100 ml polietilenskih posodicah (PP), ki smo jih pokrili s perforirano folijo (uporabili smo parafilm, ki smo ga na nekaj koncih preluknjali) propustno za pline, da se vzorci v času inkubacije ne bi izsušili. Imeli smo tri ponovitve za vsako obravnavanje in vsak termin inkubacije. Po vsakem inkubacijskem terminu smo vzorce zamrznili do nadaljnje kemijske analize. Med inkubacijo smo vzorčili 5-krat: na začetku (T0), po 24 urah (T1); 3 dneh (T2); 9 dneh (T3) in po 27 dneh (T4).

3.3.1 Zasnova inkubacijskega poskusa

1.

Uporaba kisline H_2SO_4 – za zniževanje pH gnoja/gnojevke na 5,5 (koncentracija 300 ml H_2SO_4 na 1 liter H_2O)

POVPREČNA KOLIČINA DODATKA KISLINE:

Goveja g.: 2,17 ml

Svinjska g.: 2,71 ml

2.

POVPREČJE SKUPNEGA DUŠIKA V GNOJEVKAH (vsak vzorec dva poskusa):

Goveja g.: 0,24 % N

Svinjska g.: 0,6% N

3.

ZATEHTE:

Svinjska g.: 0,6% \Rightarrow 0,6 mg N/ml x 30 ml (čaše) = 180 mg N

Goveja g.: 0,24% \Rightarrow 0,24 mg N/ml x 30 ml = 72 mg N v 30 ml gnojevke

Preglednica 6: Zatehte gnojevk po obravnavanjih

VZOREC	S0	S1	S2	S6	APN	Ksl
Svinjska g.	Gnojevka 30 ml	Gnojevka + 180 mg sadre	Gnojevka + 360 mg sadre	Gnojevka + 1080 mg sadre	Gnojevka + 360 mg apnenca	Gnojevka + 2,71 ml
Goveja g.	Gnojevka 30 ml	Gnojevka + 72 mg sadre	Gnojevka + 144 mg sadre	Gnojevka + 433 mg sadre	Gnojevka + 144 mg apnenca	Gnojevka + 2,17 ml

3.3.2 Analize gnojevke

V vzorcih inkubacijskega testa smo zmerili sledeče parametre: suho snov (SS) (sušenje vzorca pri 105 °C do konstantne teže; običajno zadošča 24 ur), pH smo določili po elektrometrični meritvi aktivnosti H⁺ ionov (izraženo kot negativni desetiški logaritem) v suspenziji tal z raztopino 0.01 mol/l kalcijevega klorida v volumskem razmerju 1 : 5 (SIST ISO 10390), C skupni je bil določen po sežigu pri 900 °C s pomočjo TCD detektorja (Thermal Conductivity Detector) na CNS elementnem analizatorju VarioMAX firme Elementar (ISO 10694, 1995), N skupni smo določili v laboratoriju s postopkom vlažne oksidacije po Kjeldahlu (SIST ISO 11261), NH₄-N (izmenjava mineralnih oblik dušika iz sorptivnega dela tal ter talne raztopine v ekstrakcijsko raztopino – 0,01 M CaCl₂x2H₂O; SIST ISO 14255) in elektro-prevodnost (EC), ki smo jo izmerili neposredno v vzorcih.

3.3.2.1 Homogenizacija gnojevk

Gnojevki smo najprej homogenizirali. Z mešanjem se prepreči tvorba plavajočih kosov in usedlin. Najprej smo vsako posebej dobro premešali, nato smo iz obeh vzorcev vzeli tri krat po liter in vsako posebej zmleli z multipraktikom. Tako je nastala homogena tekočina kot osnova za formiranje poskusnih enot in ponovitev. Pri vsaki gnojevki smo potrebovali za vsak termin po petnajst vzorcev, torej za cel poskus devetdeset poskusnih členov za posamično gnojevko; skupno torej sto osemdeset poskusnih členov (90-G in 90-S).

V vsako polietilensko posodico smo dali 30 ml gnojevke, torej smo za vse vzorce potrebovali 2700 ml (2,7 l) vsake gnojevke.

Preglednica7: Primer postavitve vzorcev svinjske gnojevke

	T0	T1	T2	T3	T4
S0	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO
S1	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO
S2	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO
S6	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO
APN	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO
KSL	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO

*O = znak za PP posodico

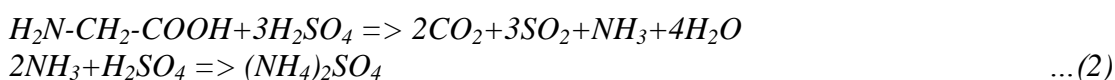
3.3.2.2 Laboratorijsko določanje skupnega dušika v gnojevkah

Pri tem smo uporabili postopek vlažne oksidacije po Kjeldahlu (postopek SIST ISO 11261). Potek metode lahko razdelimo na tri dele:

1. Razgraditev organske snovi ob segrevanju vzorcev gnojev, H₂SO₄ in katalizatorja

Pri tem se v organskih spojinah vezan N reducira v NH₃, ki se veže v amonsulfat ((NH₄)₂SO₄).

Enačba:



Imeli smo štiri vzorce. Dva za Sg (vzorca označena 1 in 3) in dva za Gg (vzorca označena 4 in 5).

Gnojevko smo premešali in je nato odmerili 10 ml v merilni valj, iz njega pa smo zlili vzorec v merilno bučko. Merilni valj smo splaknili z 98 % H₂SO₄, tako da smo kislino petkrat odmerili po 10 ml v merilni valj, ga tako splahnili in vsebino odlili v merilno bučko. Torej smo v vsako bučko dodali 50 ml H₂SO₄ (98 %). Bučka se je zelo segrela. Nato smo v vsako bučko dali katalizator sestavljen iz

K₂SO₄ (100g): CuSO₄x 5H₂O (10g): Se (1g)

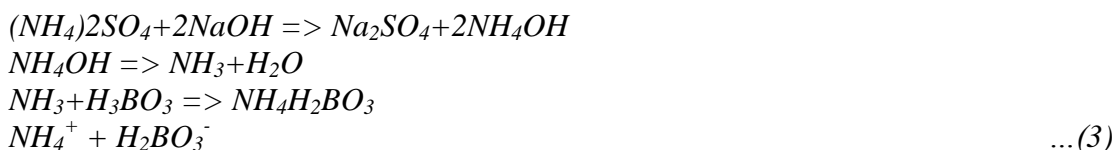
Bučke smo postavili na grelnik, da je vzorec vrel, ven pa se je kadila bela para. (Prišlo je do razklopa N v NH₃). Nato smo vzorce razredčili na 100 ml z destilirano vodo (prišlo je do eksotermne reakcije-vroče).

2. Destilacija v Kjeldahlovem destilacijskem aparatu

V tem delu pride do destilacije z vodno paro. Amonsulfat ((NH₄)₂SO₄) smo destilirali in v vsak vzorec dodali natrijev hidroksid (NaOH), v katerega smo lovili N. Sprostil se je NH₃, ki smo ga zajeli v borovo kislino (H₃BO₃). Pojavila se je sinje modra barva.

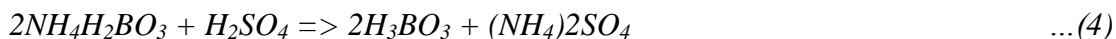
V Kjeldahl-ov aparat smo dali 10 ml NaOH / 100 ml vzorca gnojevke. S tem smo lahko potem izračunali kolikšen je % N v enem gramu gnojevke.

Enačba:



3. Titracija destilata z raztopino H₂SO₄ znane molarnosti

Enačba:



Vsak vzorec smo titrirali dvakrat z 0,01 molarno raztopino H₂SO₄ (tako smo imeli za vsak vzorec dve ponovitvi). Količino titrata smo pomnožili z 0,028 (preračunano) in dobili % N na 1 g. Nato smo izračunali povprečje skupnega N v vsaki gnojevki.

3.3.2.3 Določanje potreb po dodatku žveplene kisline (H₂SO₄) za znižanje pH gnojevk

Iz vsakega od vzorcev vsake gnojevke smo v 600 ml čaše dali 200 ml gnojevke. Pripravili smo razredčeno H₂SO₄, tako da smo v merilni valj dali v liter vode 300 ml/ koncentrirane H₂SO₄. Želeli smo izračunati povprečno potrebno količino H₂SO₄ za znižanje vsake gnojevke na pH 5,5.

S pomočjo standardnih pufernih raztopin smo umerili pH meter, in z njim izmerili pH posameznih vzorcev gnojevk. Nato smo postopoma dodajali v vzorec razredčeno H₂SO₄ in sproti mešali, dokler se ni pH posameznega vzorca spustil na 5,5. Mešali smo z magnetnim mešalcem ob sočasnem merjenju pH in počakali, da se je pH stabiliziral. Po vsaki menjavi vzorca smo palčko in elektrodo dobro splaknili z destilirano vodo in obrisali s papirno brisačo. Naslednji dan smo ponovno preverili pH. Za vsak vzorec smo si zabeležili količino dodane H₂SO₄ in nato izračunali povprečje za vsako gnojevko. (Gg-2,17 ml / 30 ml gnojevke in Sg-2,71 ml / 30 ml gnojevke).

Preglednica 8: Dodatki žveplene kisline za nižanje pH v vzorcih gnojevk

vzorec	pH	T (°C)	H ₂ SO ₄		vzorec	pH	T	H ₂ SO ₄
1.SG	7,1	14	2,52 ml		1.GG	7,58	13	2,04 ml
2.SG	7,0	14	2,61 ml		2.GG	7,57	15	2,04 ml
3.SG	7,0	15	2,54 ml		3.GG	7,57	17	2,02 ml
Naslednji dan					Naslednji dan			
1.SG	5,63	21	0,15 ml		1.GG	5,5	21	0 ml
2.SG	5,69	21	0,36 ml		2.GG	5,76	21	0,15 ml
3.SG	5,66	21	0,22 ml		3.GG	5,76	21	0,10 ml

Goveja gnojevka se je ob dodatku kisline močno penila in se je težje homogenizirala; bolj jo je bilo potrebno mešat.

Nato smo iz vsakega vzorca vsake gnojevke vzeli 5 vzorcev po 30 ml. En vzorec smo dali takoj zamrznit (kontrola), ostale štiri pa smo razdelili po terminih T1, T2, T3 in T4.



Slika 4: Vzorci gnojevk v laboratoriju (foto: A. Pucer)



Slika 5: Vzorci gnojevk ob zamrznitvi (foto: A. Pucer)

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 pH GNOJEVK

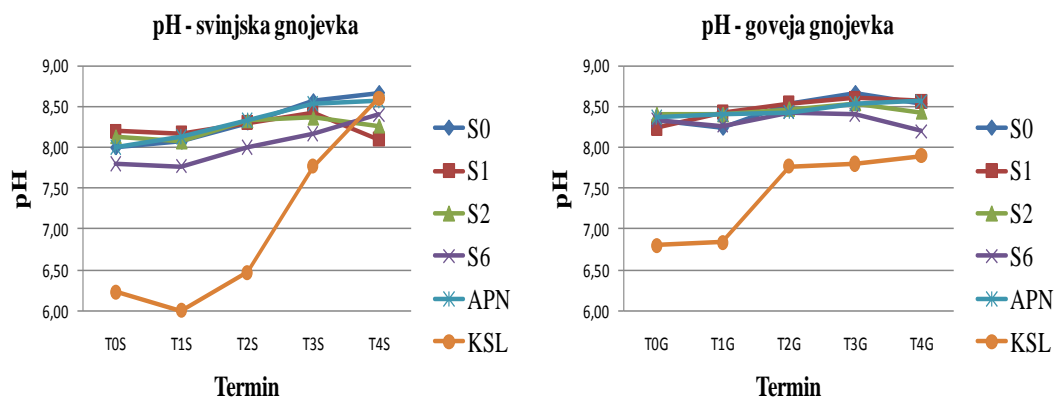
Iz analize gnojek brez dodatkov, ki je bila opravljena v Cinkarni d.d. (Preglednica 3), domnevano, da sta tako svinjska kot goveja gnojevka precej sveži, saj je njihov pH rahlo alkalen. Svinjska gnojevka je imela pH 8,00, goveja pa pH 8,33. Vrednost pH se namreč pri sveži gnojevki giblje od nevtralnega do blago alkalnega, pri stari gnojevki pa je lahko tudi kislota (Mrhar, 1985).

pH ima pomemben vpliv na izhlapevanje N iz gnojek. Če je pH raztopine nad 6,5 nastaja hlapni amonijak. K nastanku amonijaka prispeva še višja temperatura in spreminjanje vlažnosti. Izhlapevanje popolnoma preneha, če pH raztopine pade pod 4,5, že pod pH 6,5 pa je zelo majhno. Mi smo gnojek pri dodatku H_2SO_4 zakisali na pH 5,5. Temperatura v laboratoriju je bila $22^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$. Da bi čim bolj ohranili vlago vzorcev med inkubacijo pa smo vzorce prekrili s parafilmom, ki je delno preprečil izhlapevanje.

Na sliki so predstavljene spremembe pH gnojek pri različnih dodatkih v času inkubacije. Dodatki sadre niso bistveno spremenili pH vrednosti gnojek. Calcin-S je kemijsko dokaj čista sadra (vsebuje le do 4 % apnenca), tako da pričakovano ni bilo večjega vpliva na spremembo pH. Izjema je največji dodatek (S6), ki je vseeno nekoliko nižal pH vrednost gnojek (za 0,2 do 0,5 enote). Če ima dodajanje sadre vpliv na pH, so za to krive ostale primesi in ne sadra. Delovanje kalcijevih in sulfatnih ionov je uravnoteženo.

Zanimiva je ugotovitev, da dodatek apnenca ni vplival na povečanje pH vrednosti gnojek, ki so bile že v osnovi bazične (okrog 8,0). Za približno 0,5 stopnje je dodatek apnenca povišal pH le pri svinjski gnojevki.

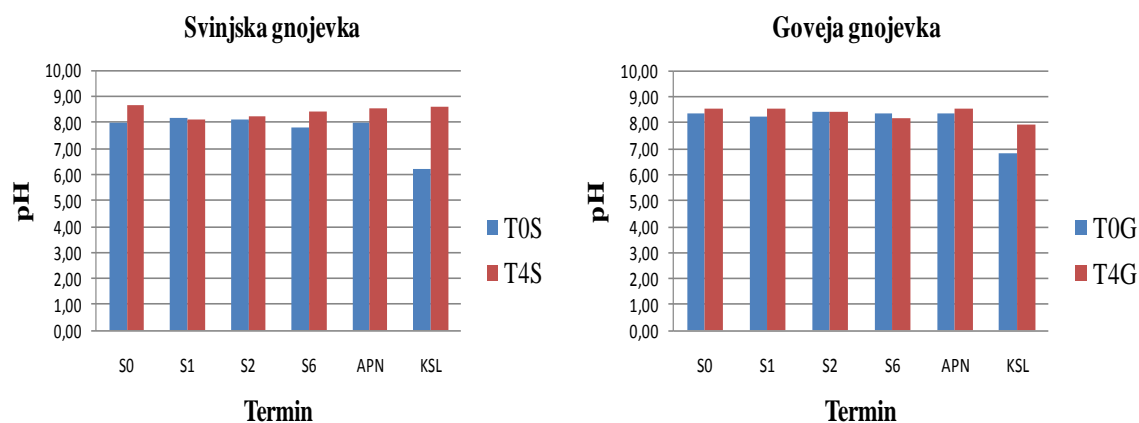
Nasprotno pa je dodatek kisline znižal pH svinjske gnojevke na okrog 6,0 in goveje na 6,7. Kislina je že po 24 urah začela postopno izgubljati svoj učinek, vendar je na značilno znižanje pH vplivala izrazito še po treh dneh (T2) ter le deloma po 9 dneh (T3), po 27 dneh pa njenega vpliva skorajda ni bilo več in se je pH tega obravnavanja uskladil na istem nivoju z ostalimi obravnavanji pri svinjski gnojevki in na do 0,7 enote nižjem pH pri obravnavanjih z govejo gnojevko (Slika 6).



Slika 6: Spremembe pH gnojevk pri različnih dodatkih

Nizek pH povzroči, da se NH_3 pretvori v NH_4^+ . Zaradi električnega naboja je NH_4^+ bolj vodotopen in zato ne izpuhti v zrak takoj (Li in sod., 2012).

Če primerjamo končni termin inkubacije (T4) glede na začetni (T0), vidimo, da se je pH pri obeh gnojevkah na koncu rahlo zvišal (Slika 7). Večja sprememba med začetkom in koncem pa je le pri dodatku kisline. S tega lahko sklepamo, da bi s konstantnim dodajanjem kisline lahko vplivali na vzdrževanje nižjega pH, kar bi rezultiralo v manjšem izhlapevanju N. To bi bilo izvedljivo le v primeru, da se vsaka gnojevka vedno analizira in se jo pridobiva na enak način (enaka krma, količina vode, ...) ter s poskusom ugotovi najprimernejšo količino kisline za dodajanje. Je pa to potrebno cenovno pretehtati in morda uporabiti tudi kakšne blažje kisline, saj je žveplena kislina lahko nevarna. Zanimivo bi bilo s poskusi preveriti, kako tako tretirano gnojilo vpliva na tla.

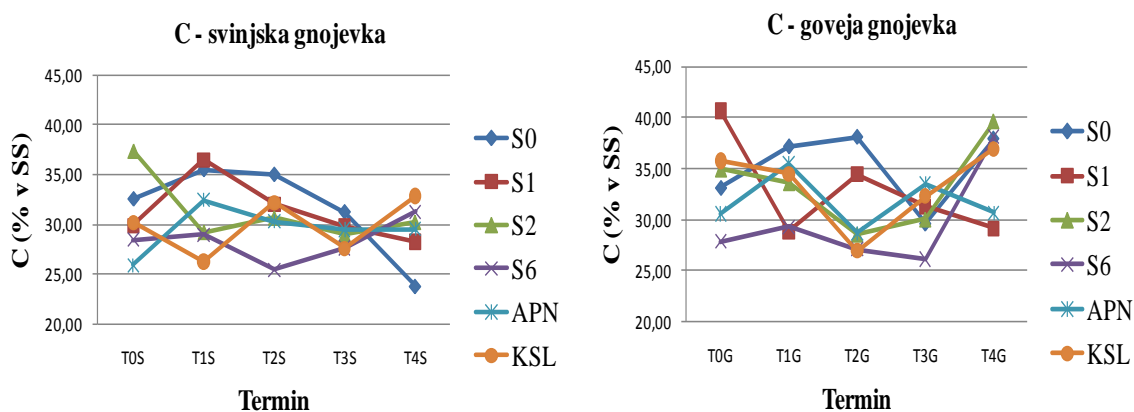


Slika 7: Vrednost pH v gnojevkah ob koncu inkubacije (T4) glede na vrednost pH na začetku inkubacije (T0)

4.2 OGLJIK (C)

Pri analizi gnojek brez dodatkov, ki je bila opravljena v Cinkarni d.d. (Preglednica 3), je imela goveja gnojevka 2,23 C (%), svinjska gnojevka pa 2,26 C (%). Preračunano na % v suhi snovi je imela goveja gnojevka 33,1 % C v ss, svinjska gnojevka pa 32,5 % C v ss.

Izračunano C/N razmerje je bilo pri goveji gnojevki 10,31, pri svinjski pa le 5,17. Glede sprememb C se niso pokazale značilne razlike (Slika 8). Ni se značilno pospešila razgradnja organske snovi, kar smo glede na navedbe nekaterih raziskav pričakovali (Berg in Model, 2007). Iz grafov je razvidno, da se je v gnojekah brez dodatkov (S0) vsebnost C, glede na začetno vrednost, kljub temu, da je tekom inkubacije pri svinjski gnojevki najprej narasla, v roku 27 dni znižala (Slika 8). Zanimivo je tudi pri različnih dodatkih sadre v svinjsko gnojevko (S1, S6) vsebnost C najprej rahlo narasla in na koncu inkubacije vselej upadla približno na začetno vrednost.



Slika 8: Spremembe C (% v SS) pri različnih dodatkih

4.3 AMONIJSKI DUŠIK (NH₄-N)

Za nastanek NH₄ morajo biti najprej izpolnjeni ustrezni pogoji in sicer: toplota, vlažnost, primeren pH (7.0-8.5), organska masa. Če imamo pod nadzorom te pogoje lahko vplivamo na delež tvorbe NH₄, ki se tvori kot NH₃, ki gre v zrak in NH₄⁺, ki je v vezani obliki. Ti dve obliki se zlahka pretvarjata ena v drugo.

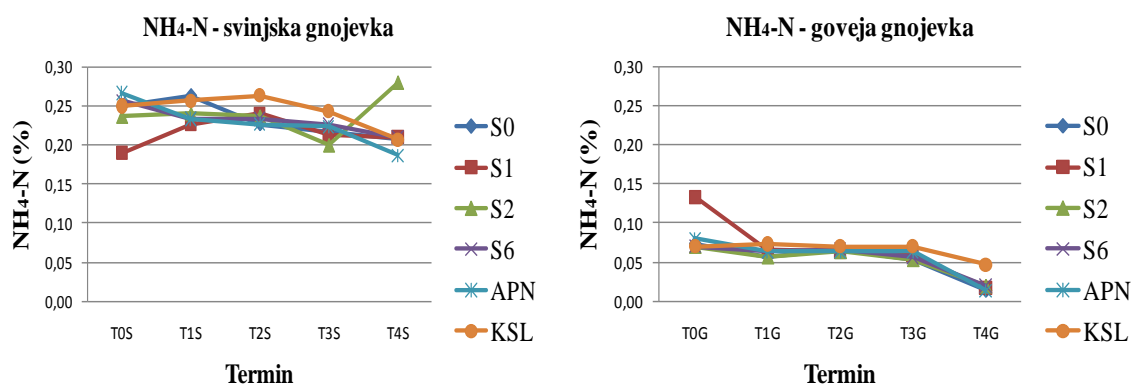
Namen naše raziskave je bil, da bi s sadro (CaSO₄ x 2H₂O), ki bi jo zamešali v živinska gnojila, vezali amonijski ion na sulfat, tako, da bi dobili amonijev sulfat (NH₄)₂SO₄, ker je N bolj trdno vezan, če je v obliki (NH₄)₂SO₄. S tem bi skušali preprečiti izgube N iz živinskih gnojil z izhlapevanjem.

V svinjski gnojevki naj bi bilo od skupnega N okoli 70 % v amonijevi obliki, v goveji gnojevki pa naj bi bilo od skupnega N okoli 50 % v amonijevi obliki (Leskošek, 1993).

Pri analizi gnojek brez dodatkov, ki je bila opravljena v Cinkarni d.d. (Preglednica 3), je imela goveja gnojevka 0,07 % $\text{NH}_4\text{-N}$, svinjska pa 0,25 % $\text{NH}_4\text{-N}$. To je v deležu glede na skupni N ($\text{NH}_4\text{-N} / \text{N}$ skupni) pri goveji gnojevki 34 %, pri svinjski gnojevki pa 50 %.

Pri svinjski gnojevki so vsi dodatki razen S2 (2g sadre/g N iz gnojevke) rahlo pripomogli k zmanjšanju vsebnosti $\text{NH}_4\text{-N}$. Glede na začetno vrednost je imel še najboljši učinek dodatek apnenca.

Pri goveji gnojevki so pa vsi dodatki pripomogli k zmanjšanju $\text{NH}_4\text{-N}$. Najbolj učinkovit pa je bil dodatek sadre S1 (1 g sadre/g N iz gnojevke). Zanimivo, da večji dodatki sadre niso imeli podobnega vpliva (Slika 9).

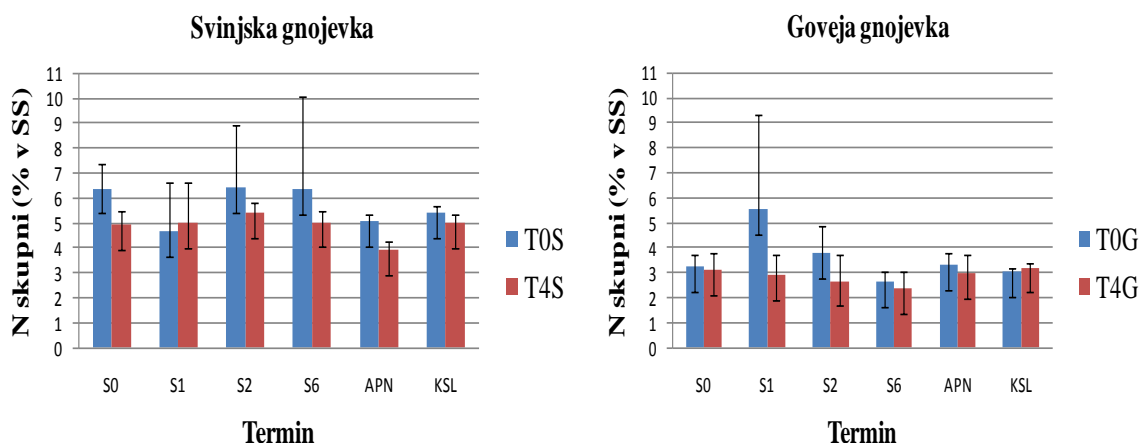


Slika 9: Spremembe $\text{NH}_4\text{-N}$ (%) v gnojevkah pri različnih dodatkih

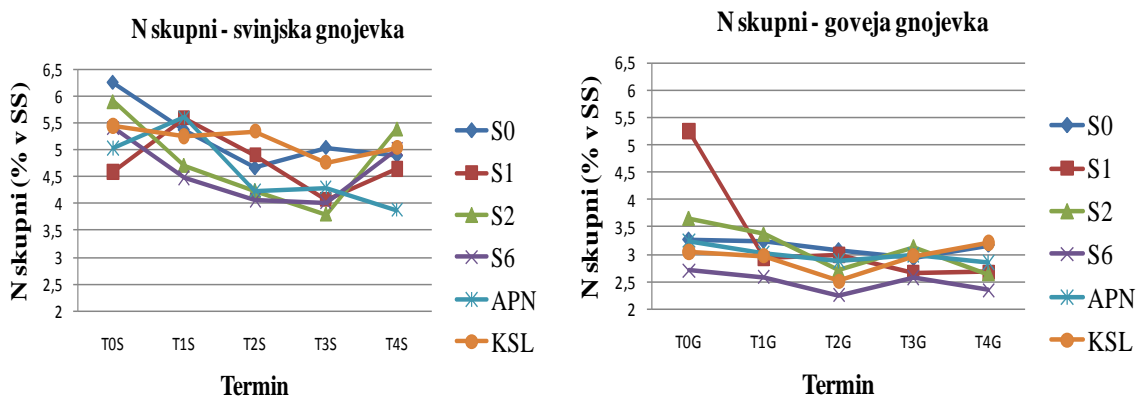
4.4 N SKUPNI

Pri analizi gnojek brez dodatkov, ki je bila opravljena v Cinkarni d.d. (Preglednica 1), je imela goveja gnojevka N skupni (%) 0,22, oz. 3,21 % v SS. Pri svinjski gnojevki je bil N skupni (%) 0,50, oz. 6,29 % v SS. Goveja gnojevka je bila že na začetku sorazmerno siromašna na dušiku.

Najbolj nas je zanimalo, koliko N se ohrani v gnojevkah zaradi dodatkov. Pri goveji gnojevki so bile izgube N med procesom inkubacije zelo majhne. Goveja gnojevka je imela že na začetku sorazmerno malo N, le 2,2 kg N/m^3 sveže gnojevke in le 32 % od tega je bilo amonijskega-N. Dodatki v govejo gnojevko niso imeli statistično značilnega učinka na izgube N. Zanimivo je, da sta odmerka sadre S1 in S2 na videz celo povečala izgube N, vendar je to veljalo samo za primerjavi meritev T4 proti T0, v drugih terminih vzorčenja pa ne (Slika 10).

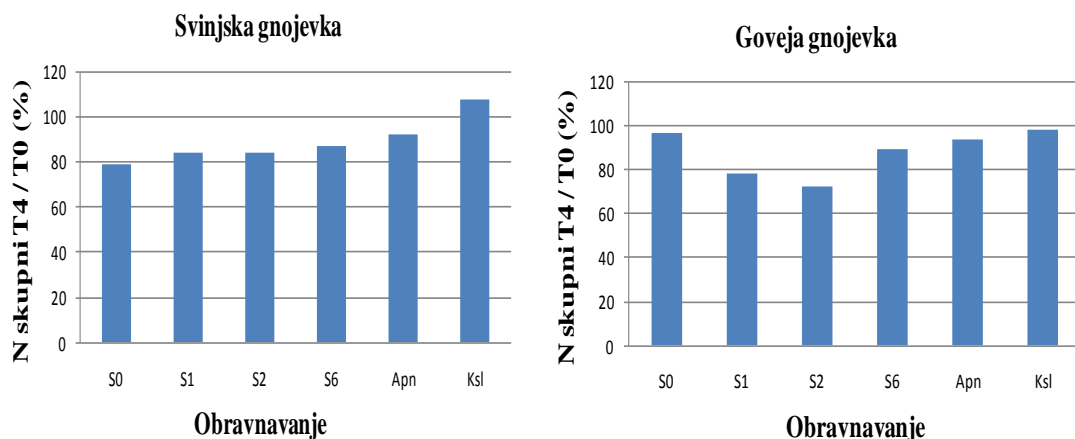


Slika 10: Spremembe vsebnosti skupnega N (% v SS) v gnojevkah ob koncu inkubacije (T4) glede na vsebnost skupnega N na začetku inkubacije (T0)



Slika 11: Spremembe N skupni (% v SS) pri različnih dodatkih

Odmerki sadre so zmanjšali izgube N iz svinjske gnojevke v povprečju za okrog 5 do 7%. Pri dodatku apnenca so se izgube N zmanjšale v povprečju za okrog 12%. Dodatek kisline je izgube N iz svinjske gnojevke praktično preprečil (Slika 12).

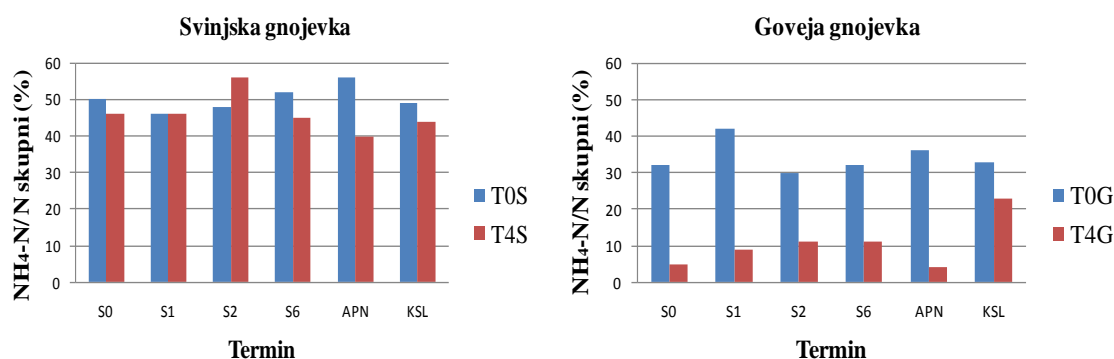


Slika 12: Vsebnost skupnega N v gnojevkah ob koncu inkubacije (T4) glede na vsebnost N na začetku inkubacije (T0)

Pri svinjski gnojevki smo ugotovili, da dodatki sadre niso statistično značilno vplivali na zadrževanje N v gnojevki. Delež $\text{NH}_4\text{-N}$ od celotnega N je pri svinjski gnojevki znašal v povprečju 50%. Pri dodatku sadre S1 (1g sadre/g N iz gnojevke) je bil po 27 dneh inkubacije enak kot na začetku. V gnojevki brez dodane sadre se je zmanjšal za okoli 3 %, pri varianti S2 (2 g sadre/g N iz gnojevke) pa je celo narasel. Pri največjem dodatku sadre S6 je v 27 dneh upadel za približno 7 %. Najučinkovitejši je bil dodatek apnenca, ki je pomagal zmanjšati vsebnost $\text{NH}_4\text{-N}$ za dobrih 15 % (Slika 13).

Pri goveji gnojevki so bili dodatki sadre bolj učinkoviti. Tudi tu pa je imel vpliv dodatek apnenca. Pri vseh vzorcih pa se je delež $\text{NH}_4\text{-N}$ od celotnega N tekom 27 dnevne inkubacije občutno zmanjšal (Slika 13).

V povprečju se je delež $\text{NH}_4\text{-N}$ od celotnega N ob koncu 27 dnevne inkubacije zmanjšal iz 50 % na 45 % pri svinjski gnojevki in 34% na 10% pri goveji gnojevki.

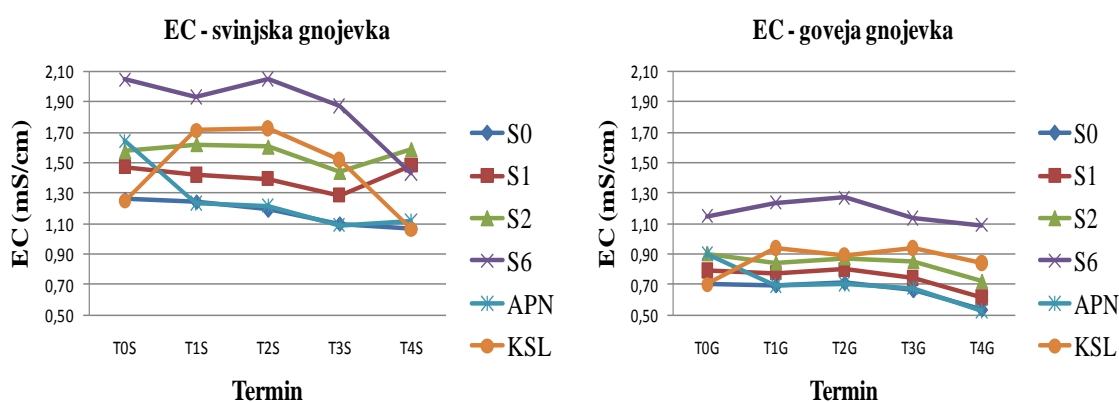


Slika 13: Vsebnost $\text{NH}_4\text{-N}$ (%) v gnojevkah ob koncu inkubacije (T4) glede na vsebnost $\text{NH}_4\text{-N}$ na začetku inkubacije (T0)

4.5 ELEKTRO-PREVDNOST (EC)

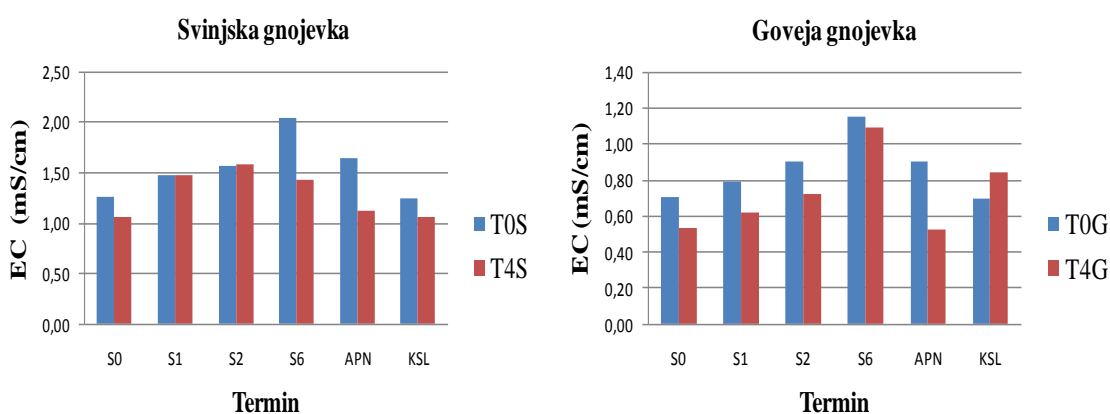
EC pokaže vsebnost ionov v raztopini. Mejna vrednost je 3 mS/cm, če je večja, imamo probleme s kaljivostjo semen rastlin. V vodi za namakanje naj bi bilo največ 2 mS/cm (Knapič, 2003).

Dodani sadra in žveplena kislina sta povečali EC vzorcev gnojevk, sadra proporcionalno z velikostjo dodatkov. Dodatek apnenca ni imel vpliva na EC. Kot je iz grafov razvidno (Slika 14), je EC tako pri svinjski kot pri goveji gnojevki v mejah normale. Pri obeh gnojevkah izstopa dodatek sadre S6 pri katerem se EC obeh gnojevk precej poveča. Tudi H₂SO₄ je vplivala na povečanje EC. EC kljub povečanju še ne bi imela vpliva na zmanjšanje kaljivosti semen rastlin (Slika 14).



Slika 14: Spremembe elektro-prevodnosti (EC) vzorcev gnojevk pri različnih dodatkih

Vsebnost EC je na koncu inkubacije glede na začetek podobna ali pa je upadala razen pri goveji gnojevki ob dodatku kisline (Slika 15).



Slika 15: Vsebnost EC v gnojevkah ob koncu inkubacije (T4) glede na vsebnost EC na začetku inkubacije (T0)

5 SKLEPI

Na podlagi sorazmerno enostavnega inkubacijskega poskusa smo ugotovili, da sadra (gips) pri dodajanju v svinjsko in govejo gnojevko ni bistveno vplivala na zmanjšanje izgub N. Vpliv sadre na ohranitev N je bil rahlo zaznaven v svinjski gnojevki (5 – 7% več N ob koncu poskusa v primerjavi s kontrolo), v goveji gnojevki pa ni bilo zaznati pozitivnega vpliva. Treba pa je povedati, da je bila goveja gnojevka že na začetku revna tako s skupnim kot amonijskim N. Značilen zadrževalni učinek smo dosegli le pri zakisanju gnojevk s H_2SO_4 , s katero smo uspeli v gnojevkah zadržati praktično ves N.

S poskusom smo potrdili, da dodatki sadre v gnojevki niso imeli značilnega vpliva na spremembe pH.

Dodatek sadre je značilno povečal EC obeh gnojevk.

Poudariti moramo, da gre za prvi tovrstni poskus, in da smo spremljali le spremembe masnih odstotkov N in NH_4^+ v gnojevkah (svinjski in goveji) v času inkubacije, ne pa neposrednega sproščanja plinskega NH_3 .

6 POVZETEK

Z našim poskusom smo skušali ugotoviti način reševanja problema gnojevk in smotrne uporabe stranskega produkta Cinkarne Celje d.d. – sadre (Calcin-S). Namen našega poskusa je bil dokazati učinkovitost uporabe bele sadre za zmanjšanje izgub N iz svinjske in goveje gnojevke v primerjavi z dodatkom H_2SO_4 ali apnenca. S sadro ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), ki smo jo mešali v gnojevki, smo želeli vezati amonijski ion na sulfat. Sadra v gnojevki po teoriji preoblikuje $(NH_4)_2CO_3$ v $(NH_4)_2SO_4$ in tvori $CaCO_3$. N iz $(NH_4)_2CO_3$ se dosti lažje zgubi, kot če je v obliki $(NH_4)_2SO_4$ (Enačba (1)) (Tubail in sod., 2008).

V laboratoriju Biotehniške fakultete smo pri sobni temperaturi ($T = 22^\circ C \pm 2^\circ C$) v času 27 dni spremljali spremembe pri inkubiranju svinjske in goveje gnojevke pri stopnjevalnih dodatkih sadre, apnenca in H_2SO_4 . Za vsako gnojevko smo zasnovali 6 obravnavanj: S0: gnojevka brez dodane sadre; S1: gnojevka z 1 g sadre/g N iz gnojevke; S2: 2 g sadre/g N iz gnojevke; S6: 6 g sadre/g N iz gnojevke; Apn: ekvivalentno 5 t apnenca/ha; Ksl: zakisanje gnojevke na pH 5,5.

Vzorci smo v treh ponovitvah inkubirali v 100 ml polietilenskih posodicah (PP). Po vsakem inkubacijskem terminu smo vzorce zamrznili do nadaljnje kemijske analize. Med inkubacijo smo vzorčili 5-krat: na začetku (T0), po 24 urah (T1); 3 dneh (T2); 9 dneh (T3) in po 27 dneh (T4). Izmerili smo sledeče parametre: suho snov, C in N, NH_4-N in elektroprevodnost (EC).

Na podlagi dobljenih rezultatov smo ugotovili, da sadra (gips) pri dodajanju v svinjsko in govejo gnojevko ni bistveno vplivala na zmanjšanje izgub N. Vpliv sadre na ohranitev N je bil rahlo zaznaven le v svinjski gnojevki. Smo pa značilen zadrževalni učinek dosegli pri zakisanju gnojevk s H_2SO_4 , s katero smo uspeli v gnojevkah zadržati praktično ves N. Nižji pH lahko pripomore k zmanjševanju izhlapevanja NH_3 . S poskusom smo tudi potrdili, da sadra ni imela značilnega vpliva na spremembo pH gnojevk. Je pa njen dodatek značilno povečal EC vzorcev gnojevk.

7 VIRI

- Alva A. K., Graham J. H., Tucker D. P. H. 1993. Role of calcium in amelioration of copper phytotoxicity for citrus. *Soil Science*, 155: 211-218
<http://www.usagypsum.com/agricultural-gypsum.aspx> (27. junij 2012)
- Babnik D., Žnidaršič Pongrac V., Kmecl V., Sušin J., Verbič J., Šegula B., Žnidaršič T., Jeretina J. 2006. Sestava živinskih gnojil v Sloveniji. V: Zbornik predavanj 15. posvetovanja o prehrani domačih živali »Zadravčevi-Erjavčevi dnevi«. Kapun S., Čeh T. (ur.). Murska Sobota, Kmetijsko gozdarska zbornica Slovenije, Kmetijsko gozdarski zavod: 272-283
- Beline F., Martinez J., Chadwick D., Guizou F., Coste C.M. 1999. Factors affecting nitrogen transformations and related nitrous oxide emissions from aerobically treated piggery slurry. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 73: 235-243
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021863499904122> (5. julij 2012)
- Berg W., Model A. 2007. Effect of treatment of pig slurry with gypsum on emissions. V: 3rd European Conference on Precision Livestock Farming. Cox. S. (ed.). Skiathos. Greece. Wageningen Academic: 201-208.
<http://www.books.google.si/books?isbn=9086860230> (20. avgust 2012)
- Canh T.T., Verstegen M.W.A., Aarnink A.J.A., Schrama J.W. 1997. Influence of dietary factors on nitrogen partitioning and composition of urine and feces fattening pigs. *Journal of Animal Science*, 75: 700-706
<http://www.journalofanimalscience.org/content/75/3/700> (27. junij 2012)
- Chou M.I.M., Bruinius J.A., Li Y.C., Rostam-Abadi M., Lytle J.M. 1995. Manufacture of ammonium sulfate fertilizer from FGD gypsum. V: Symposium of technologies for the utilization/disposal of waste materials. Fall (Chicago): 40(4): 896-900
(http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/40_4_CHICAGO_08-95_0896.pdf) (27. junij 2012)
- Cinkarna Celje d.d.
<http://www.cinkarna.si> (20. avgust 2012)
- Fenn L.B., Taylor R.M., Burks C.M. 1993. Influence of plant ane on calcium stimulated ammonium absorption by radish and onion. *Journal of Plant Nutrition*, 16: 1161-1177
<http://www.usagypsum.com/agricultural-gypsum.aspx> (27. junij 2012)
- Hartung J., Phillips V.R. 1994. Control of gaseous emissions from livestock buildings and manure stores. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 57: 173-198
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021863484710171> (5. julij 2012)

- Knapič M. 2003. Fertigacija. Ljubljana, Ministrstvo za kmetijstvo, gozdarstvo in prehrano, Mond Grafika: 34 str.
- Kočevar H., Jaecks Vidic N. 2003. Izbrana poglavja iz osnov geologije. 2. izdaja. Ljubljana, R-TISK: 164 str.
- Koenig R.T., Palmer M.D., Miner F.D., Miller B.E., Harrison J.D. 2005. Chemical amendments and process controls to reduce ammonia volatilization during in-house composting. *Compost Science & Utilization*, 13, 2: 141-149
<http://www.highbeam.com/doc/1P3-858858511.html> (20. avgust 2012)
- Kozmus S., 2011. Vpliv sadre na rast ovsu in izboljšanje dostopnosti dušika iz gnojevk. Diplomsko delo. Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 47 str.
- Leung S., Barrington S., Wan Y., Zhao X., El-Husseini B. 2007. Zeolite as feed additive to reduce manure mineral content. *Bioresource Technology*, 98, 3309-3316
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406002999> (27. junij 2012)
- Leskošek M., Lobnik F. 1987. Uporaba gnojevke. *Sodobno kmetijstvo*: 65-82
- Leskošek M. 1993. Gnojenje: za velik in kakovosten pridelek, za izboljšanje rodovitnosti tal, za varovanje narave. Ljubljana, Kmečki glas: 197 str.
- Leskošek M., Mihelič R. 2002. Žveplo kot gnojilo. *Sodobno kmetijstvo*, 35, 11-12: 488-492
- Li H., Xin H., Burns R.T., Roberts S.A., Li S., Kliebenstein J., Bregendahl K. 2012. Reducing ammonia emissions from laying-hen houses through dietary manipulation. *Journal of Air and Waste Management Association*, 62, 2:160-169
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22442932> (20. avgust 2012)
- Mengel K., Kirkby E.A., Kosegaten H., Appel T. 2001. *Principles of plant nutrition*. 5th edition. Kluwer Academic Publishers. 849 str.
- Mihelič R. 2009. Uporaba sadre v kmetijstvu: gnojenje. *Kmečki glas*, 20:10
- Mihelič R. 2011. Sadra-gnojilo, izboljševalec tal in ohranjevalec dušika v gnojevki. *Kmečki glas*, 18:8
- Mihelič R. 2010. Uporaba sadre za zmanjšanje izgub dušika iz gnojevk. V: *Novi izzivi v poljedelstvu 2010 : zbornik simpozija Rogaška Slatina, [2. in 3. december] 2010*. Kocjan Ačko D., ČEH B. (ur.). Ljubljana, Slovensko agronomsko društvo: 71-75
- Mihelič R., Čop J., Jakše M., Štampar F., Majer D., Tojnko S., Vršič S. 2010. *Smernice za strokovno utemeljeno gnojenje*. Ljubljana, Ministrstvo za kmetijstvo, gozdarstvo in prehrano: 182 str.

- Mrhar M. 1985. Odstranjevanje in smotrna uporaba gnojevke. Ljubljana, Kmetijski inštitut Slovenije: 42 str.
- Mumpton F.A., Fishmann P.H. 1997. The application of natural zeolites in animal science and agriculture. *Journal of Animal Science*, 45: 1188-1203
(<http://www.docstoc.com/docs/53141618/The-Application-of-Natural-Zeolites-in-Animal-Science-and>) (20. avgust 2012)
- Muneer W., Oades J. M. 1989. The role of calcium-organic interactions in soil aggregate stability. *Electrical mechanisms and models. Australian journal of soil resources* 27:411-423
<http://www.usagypsum.com/agricultural-gypsum.aspx> (5. julij 2012)
- Ndegwa P.M., Hristov A.N., Arago J., Sheffield R.E. 2008. A review of ammonia emission mitigation techniques for concentrated animal feeding operations. *Biosystems engineering*, 100: 453-469
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1537511008001542> (27. junij 2012)
- Prasitkusol P., Orskov E.R., Chen X.B., Hovell F.D., Kyle D.J. 2002. Variation between sheep in renal excretion of [¹⁴C]allantoin. *British journal of Nutrition*. 87 : 561-568 .
http://www.macauley.ac.uk/IFRU/iaeacd/html/techdoc/html/11_1_4.htm (27. avgust 2012)
- Razmerje amonijak (NH₃) / amonij (NH₄⁺)
<http://www.ammonia.ext.vt.edu/sources.php> (5. julij 2012)
- Shainberg I., Summer M.E., Miller W.P., Farina M.P.W., Pavan M.A., Fey M.V. 1989. Use of gypsum on soils: A review. *Advances in Soil Science*, 9:1-111
<http://www.usagypsum.com/agricultural-gypsum.aspx> (5. julij 2012)
- ISO 10694. 1995. Soil Quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis): 5 str.
- SIST ISO 10390. 1996. Soil quality - Determination of pH: 5 str.
- SIST ISO 11261. 1996. Soil quality - Determination of total nitrogen - Modified Kjeldahl method: 4 str.
- SIST ISO 14255. 1999. Soil quality -- Determination of nitrate nitrogen, ammonium nitrogen and total soluble nitrogen in air-dry soils using calcium chloride solution as extractant: 12 str.
- Spectrum Analytic. 2010. Gypsum. Washington, Spectrum Analytic Inc.
<http://www.spectrumanalytic.com/support/library/xf/Gypsum.htm> (5. julij 2012)

- Tubail K., Chen L., Michel C. Jr. F., Keener M. H., Rigot F. J., Klingman M., Kost D., Dick A. W. 2008. Gypsum additions reduce ammonia nitrogen losses during composting of dairy manure and biosolids. *Compost Science & Utilization*, 16, 4: 285-293
- Venglovský J., Pačajova Z., Sasakova N., Vučemilo M., Tofant A. 1999. Adsorption properties of natural zeolite and bentonite in pig slurry from the microbiological point of view. *Veterinary Medicine*, 44, 11: 339-344
<http://www.vri.cz/docs/vetmed/44-11-339.pdf> (5.julij 2012)
- Vidrih T. 2008. Uporaba sadre na pašniku. *Kmečki glas*
www.bf-lj.si/katedre/clanki/clanek_80.pdf (25. avgust. 2012)
- Zia M.S., Aslam M., Rahmatullah M., Arshad M., Ahmed T. 1999. Ammonia volatilization from nitrogen fertilizers with and without gypsum. *Soil Use and Management*, 15: 133-135
- Uporabljeni apnenec.
<http://www.igm.si/attachments/article/50/IGM%20Apnenčeva%20moka%20-%20prospekt.jpg> (7.januar 2013)

ZAHVALA

Hvala vsem, ki ste me spremljali in sodelovali pri izdelavi moje diplomske naloge.
Posebna zahvala za pomoč velja mentorju doc. dr. Roku Miheliču in tehnični sodelavki Rozaliji Ilc.

Najlepša hvala staršem in možu Simonu, za moralno in finančno oporo na študijski poti.
Iskrena hvala tudi vsem prijateljem, sošolcem in sošolkam.

Iskreno se zahvaljujem podjetju CINKARNA Celje d.d. za sofinanciranje naloge v okviru raziskovalnega projekta »**UPORABA BELE SADRE V KMETIJSTVU**« in za izvedbo dela kemijskih analiz.

Hvala vsem, ki ste me spodbujali in mi vlivali samozavest takrat, ko sem jo najbolj potrebovala.

PRILOGA A

Rezultati vzorcev T0G s povprečji

		ss	pH	C	NH ₄ -N	Nskup	EC
T0G	S0	6,92	8,3	2,2	0,07	0,22	0,69
T0G	S0	6,14	8,3	2,3	0,08	0,23	0,73
T0G	S0	7,17	8,4	2,2	0,07	0,2	0,7
T0G	S0 povprečje	6,74	8,33	2,23	0,07	0,22	0,71
T0G	S1	7,16	8,4	1,6	0,07	0,19	0,78
T0G	S1	5,05	8,3	2,4	0,07	0,21	0,8
T0G	S1	5,48	8	3,2	0,26	0,54	0,8
T0G	S1 povprečje	5,90	8,23	2,40	0,13	0,31	0,79
T0G	S2	7,22	8,2	2,3	0,07	0,21	0,91
T0G	S2	5,16	8,7	2,2	0,07	0,26	0,9
T0G	S2	6,51	8,3	2,1	0,07	0,22	0,89
T0G	S2 povprečje	6,30	8,40	2,20	0,07	0,23	0,90
T0G	S6	7,55	8,5	2,1	0,07	0,2	1,1
T0G	S6	8,66	8,2	2,2	0,07	0,2	1,24
T0G	S6	8,28	8,3	2,5	0,07	0,25	1,11
T0G	S6 povprečje	8,16	8,33	2,27	0,07	0,22	1,15
T0G	APN	7,2	7,1	1,9	0,08	0,25	0,89
T0G	APN	6,56	6,7	2,2	0,08	0,18	0,92
T0G	APN	6,58	6,6	2,1	0,08	0,24	0,9
T0G	APN povprečje	6,78	6,80	2,07	0,08	0,22	0,90
T0G	Ksl	6,53	8,3	2,4	0,07	0,21	0,71
T0G	Ksl	7,57	8,5	2,5	0,07	0,22	0,69
T0G	Ksl	6,64	8,3	2,5	0,07	0,2	0,7
T0G	Ksl povpečje	6,91	8,37	2,47	0,07	0,21	0,70

SS – sušina (%); pH (1M KCl); C – ogljik (%); NH₄-N – amonijski dušik (%); N skup – skupni dušik (%); EC – elektro-prevodnost (mS/cm)

PRILOGA B

Rezultati vzorcev T1G s povprečji.

		ss	pH	C	NH ₄ -N	Nskup	EC
T1G	S0	6,38	8,3	2,4	0,05	0,25	0,7
T1G	S0	7,89	8,2	2,5	0,06	0,22	0,7
T1G	S0	6,15	8,2	2,7	0,06	0,2	0,68
T1G	S0 povprečje	6,81	8,23	2,53	0,06	0,22	0,69
T1G	S1	7,24	8,5	2,2	0,07	0,21	0,75
T1G	S1	6,9	8,2	2,1	0,07	0,21	0,81
T1G	S1	7,41	8,6	1,9	0,06	0,22	0,77
T1G	S1 povprečje	7,18	8,43	2,07	0,07	0,21	0,78
T1G	S2	6,17	8,2	2,5	0,06	0,2	0,83
T1G	S2	6,88	8,4	2,3	0,04	0,24	0,88
T1G	S2	6,6	8,6	1,8	0,07	0,21	0,81
T1G	S2 povprečje	6,55	8,40	2,20	0,06	0,22	0,84
T1G	S6	9,15	8,3	2,6	0,07	0,23	1,16
T1G	S6	8,97	8,2	2,7	0,06	0,25	1,29
T1G	S6	9,85	8,3	2,9	0,06	0,24	1,26
T1G	S6 povprečje	9,32	8,27	2,73	0,06	0,24	1,24
T1G	APN	7,7	8,3	2,7	0,07	0,23	0,67
T1G	APN	7,83	8,5	2,5	0,06	0,23	0,68
T1G	APN	7,3	8,4	2,9	0,06	0,24	0,73
T1G	APN povprečje	7,61	8,40	2,70	0,06	0,23	0,69
T1G	Ksl	7,98	7	2,4	0,07	0,23	0,94
T1G	Ksl	7,85	6,3	2,7	0,08	0,26	0,96
T1G	Ksl	7,4	7,2	2,9	0,07	0,21	0,92
T1G	Ksl povprečje	7,74	6,83	2,67	0,07	0,23	0,94

SS – sušina (%); pH (1M KCl); C – ogljik (%); NH₄-N – amonijski dušik (%); N skup – skupni dušik (%); EC – elektro-prevodnost (mS/cm)

PRILOGA C

Rezultati vzorcev T2G s povprečji

		ss	pH	C	NH ₄ -N	Nskup	EC
T2G	S0	7,11	8,4	2,6	0,07	0,23	0,71
T2G	S0	7,36	8,5	2,8	0,06	0,22	0,71
T2G	S0	7,05	8,7	2,8	0,07	0,21	0,71
T2G	S0 povprečje	7,17	8,53	2,73	0,07	0,22	0,71
T2G	S1	7,51	8,4	2,4	0,07	0,22	0,81
T2G	S1	7,46	8,5	2,7	0,06	0,23	0,79
T2G	S1	7,07	8,7	2,5	0,06	0,21	0,8
T2G	S1 povprečje	7,35	8,53	2,53	0,06	0,22	0,80
T2G	S2	8,42	8,4	2,3	0,07	0,22	0,91
T2G	S2	9,86	8,6	2,4	0,06	0,23	0,86
T2G	S2	7,25	8,4	2,6	0,06	0,25	0,85
T2G	S2 povprečje	8,51	8,47	2,43	0,06	0,23	0,87
T2G	S6	7,14	8,5	2,3	0,06	0,23	1,19
T2G	S6	8,92	8,5	2,7	0,07	0,19	1,16
T2G	S6	11,96	8,3	2,6	0,07	0,2	1,46
T2G	S6 povprečje	9,34	8,43	2,53	0,07	0,21	1,27
T2G	APN	10,74	8,3	2,8	0,07	0,25	0,72
T2G	APN	7,27	8,6	2,6	0,06	0,21	0,67
T2G	APN	6,94	8,4	2,6	0,06	0,25	0,72
T2G	APN povprečje	8,32	8,43	2,67	0,06	0,24	0,70
T2G	Ksl	8,63	7,9	2,4	0,07	0,26	0,88
T2G	Ksl	7,55	7,5	2,5	0,07	0,21	0,92
T2G	Ksl	11,35	7,9	2,5	0,07	0,23	0,88
T2G	Ksl povprečje	9,18	7,77	2,47	0,07	0,23	0,89

SS – sušina (%); pH (1M KCl); C – ogljik (%); NH₄-N – amonijski dušik (%); N skup – skupni dušik (%); EC – elektro-prevodnost (mS/cm)

PRILOGA D

Rezultati vzorcev T3G s povprečji

		ss	pH	C	NH ₄ -N	Nskup	EC
T3G	S0	8,06	8,6	2,6	0,05	0,26	0,67
T3G	S0	6,79	8,8	2	0,05	0,19	0,65
T3G	S0	7,74	8,6	2,1	0,06	0,21	0,66
T3G	S0 povprečje	7,53	8,67	2,23	0,05	0,22	0,66
T3G	S1	7,22	8,6	2,3	0,06	0,18	0,71
T3G	S1	6,98	8,6	2,3	0,06	0,18	0,75
T3G	S1	7,2	8,6	2,1	0,06	0,2	0,77
T3G	S1 povprečje	7,13	8,60	2,23	0,06	0,19	0,74
T3G	S2	7,73	8,5	2,1	0,06	0,2	0,83
T3G	S2	7,13	8,6	2,5	0,04	0,3	0,9
T3G	S2	8,13	8,5	2,3	0,06	0,22	0,82
T3G	S2 povprečje	7,66	8,53	2,30	0,05	0,24	0,85
T3G	S6	8,32	8,4	2,1	0,06	0,28	1,15
T3G	S6	8,37	8,3	2,3	0,05	0,16	1,16
T3G	S6	7,8	8,5	2	0,06	0,2	1,1
T3G	S6 povprečje	8,16	8,40	2,13	0,06	0,21	1,14
T3G	APN	7,6	8,5	2,7	0,06	0,22	0,67
T3G	APN	7	8,6	2,3	0,07	0,23	0,7
T3G	APN	7,5	8,5	2,4	0,06	0,2	0,66
T3G	APN povprečje	7,37	8,53	2,47	0,06	0,22	0,68
T3G	Ksl	7,5	7,8	2,5	0,07	0,27	0,99
T3G	Ksl	8,25	7,8	2,5	0,07	0,21	0,94
T3G	Ksl	7,49	7,8	2,5	0,07	0,21	0,89
T3G	Ksl povpečje	7,75	7,80	2,50	0,07	0,23	0,94

SS – sušina (%); pH (1M KCl); C – ogljik (%); NH₄-N – amonijski dušik (%); N skup – skupni dušik (%); EC – elektro-prevodnost (mS/cm)

PRILOGA E

Rezultati vzorcev T4G s povprečji

		ss	pH	C	NH ₄ -N	Nskup	EC
T4G	S0	5,96	8,6	2,3	0,02	0,23	0,55
T4G	S0	6,33	8,5	2,5	0,01	0,18	0,53
T4G	S0	6,70	8,5	2,4	0,01	0,18	0,52
T4G	S0 povprečje	6,33	8,53	2,40	0,01	0,20	0,53
T4G	S1	5,84	8,5	2,5	0,02	0,19	0,65
T4G	S1	6,65	8,6	2,2	0,02	0,23	0,6
T4G	S1	12,23	8,6	2,5	0,01	0,24	0,6
T4G	S1 povprečje	8,24	8,57	2,40	0,02	0,22	0,62
T4G	S2	6,47	8,5	2,8	0,02	0,23	0,75
T4G	S2	6,80	8,4	2,5	0,02	0,2	0,71
T4G	S2	7,17	8,4	2,8	0,02	0,11	0,7
T4G	S2 povprečje	6,81	8,43	2,70	0,02	0,18	0,72
T4G	S6	8,38	8,2	3,8	0,02	0,14	1,2
T4G	S6	6,58	8,1	2,4	0,01	0,2	0,99
T4G	S6	8,12	8,3	2,6	0,03	0,2	1,08
T4G	S6 povprečje	7,69	8,20	2,93	0,02	0,18	1,09
T4G	APN	5,80	8,5	2,3	0,02	0,22	0,54
T4G	APN	11,82	8,7	2,7	0,01	0,27	0,52
T4G	APN	6,57	8,5	2,4	0,01	0,19	0,52
T4G	APN povprečje	8,06	8,57	2,47	0,01	0,23	0,53
T4G	Ksl	6,68	7,9	2,5	0,04	0,21	0,81
T4G	Ksl	7,00	7,9	2,6	0,05	0,24	0,85
T4G	Ksl	6,86	7,9	2,5	0,05	0,21	0,86
T4G	Ksl povprečje	6,85	7,90	2,53	0,05	0,22	0,84

SS – sušina (%); pH (1M KCl); C – ogljik (%); NH₄-N – amonijski dušik (%); N skup – skupni dušik (%); EC – elektro-prevodnost (mS/cm)

PRILOGA F

Rezultati vzorcev TOS s povprečji

		ss	pH	C	NH ₄ -N	Nskup	EC
TOS	S0	6,8	8	2,5	0,25	0,51	1,23
TOS	S0	9,14	8	2,6	0,25	0,51	1,26
TOS	S0	8,05	8	2,7	0,25	0,49	1,29
TOS	S0 povprečje	8,00	8,00	2,60	0,25	0,50	1,26
TOS	S1	9,48	8,1	3	0,25	0,49	1,47
TOS	S1	8,24	8,1	2,9	0,25	0,52	1,5
TOS	S1	9,07	8,4	2,1	0,07	0,22	1,45
TOS	S1 povprečje	8,93	8,20	2,67	0,19	0,41	1,47
TOS	S2	9,45	8	2,9	0,26	0,5	1,65
TOS	S2	10,6	8,1	3,7	0,24	0,5	1,54
TOS	S2	5,39	8,3	2,9	0,21	0,5	1,53
TOS	S2 povprečje	8,48	8,13	3,17	0,24	0,50	1,57
TOS	S6	5,01	8	2,4	0,25	0,53	1,97
TOS	S6	11,1	7,7	2,7	0,26	0,52	2,15
TOS	S6	11,6	7,7	2,8	0,26	0,44	2,02
TOS	S6 povprečje	9,24	7,80	2,63	0,26	0,50	2,05
TOS	APN	9,46	6,2	2,9	0,27	0,5	1,66
TOS	APN	10,45	5,9	2,6	0,27	0,5	1,7
TOS	APN	8,71	6,6	1,9	0,26	0,45	1,57
TOS	APN povprečje	9,54	6,23	2,47	0,27	0,48	1,64
TOS	Ksl	9,11	8	2,8	0,25	0,5	1,23
TOS	Ksl	8,88	8	2,9	0,25	0,5	1,22
TOS	Ksl	10,12	8	2,8	0,25	0,52	1,29
TOS	Ksl povprečje	9,37	8,00	2,83	0,25	0,51	1,25

SS – sušina (%); pH (1M KCl); C – ogljik (%); NH₄-N – amonijski dušik (%); N skup – skupni dušik (%);
 EC – elektro-prevodnost (mS/cm)

PRILOGA G

Rezultati vzorcev T1S s povprečji

		ss	pH	C	NH ₄ -N	Nskup	EC
T1S	S0	9,59	8	3,3	0,24	0,51	1,25
T1S	S0	9,64	8	3,3	0,32	0,46	1,26
T1S	S0	8,7	8,2	3,3	0,23	0,52	1,22
T1S	S0 povprečje	9,31	8,07	3,30	0,26	0,50	1,24
T1S	S1	9,76	8,3	3,1	0,22	0,49	1,39
T1S	S1	9,22	8,1	3,8	0,24	0,52	1,43
T1S	S1	8,92	8,1	3,3	0,22	0,56	1,44
T1S	S1 povprečje	9,30	8,17	3,40	0,23	0,52	1,42
T1S	S2	10,56	8,1	3,2	0,24	0,5	ni podatka
T1S	S2	9,97	8	3,1	0,25	0,5	1,63
T1S	S2	11,32	8,1	3	0,23	0,51	1,61
T1S	S2 povprečje	10,62	8,07	3,10	0,24	0,50	1,62
T1S	S6	10,76	7,7	3,1	0,24	0,47	1,89
T1S	S6	11,36	7,7	3,4	0,24	0,51	2,13
T1S	S6	11,37	7,9	3,2	0,22	0,52	1,77
T1S	S6 povprečje	11,16	7,77	3,23	0,23	0,50	1,93
T1S	APN	9,8	8	3,1	0,24	0,53	1,29
T1S	APN	9,62	8,3	2,9	0,22	0,52	1,17
T1S	APN	8,98	8,1	3,2	0,24	0,53	1,24
T1S	APN povprečje	9,47	8,13	3,07	0,23	0,53	1,23
T1S	Ksl	9,82	6,1	2,7	0,25	0,54	1,65
T1S	Ksl	9,62	6	2,4	0,26	0,49	1,7
T1S	Ksl	10,29	5,9	2,7	0,26	0,52	1,78
T1S	Ksl povprečje	9,91	6,00	2,60	0,26	0,52	1,71

SS – sušina (%); pH (1M KCl); C – ogljik (%); NH₄-N – amonijski dušik (%); N skup – skupni dušik (%); EC – elektro-prevodnost (mS/cm)

PRILOGA H

Rezultati vzorcev T2S s povprečji

		ss	pH	C	NH ₄ -N	Nskup	EC
T2S	S0	11,86	8,4	3,6	0,21	0,48	1,13
T2S	S0	9,46	8,3	3,5	0,23	0,47	1,25
T2S	S0	9,58	8,2	3,7	0,24	0,5	1,19
T2S	S0 povprečje	10,30	8,30	3,60	0,23	0,48	1,19
T2S	S1	10,49	8,3	2,7	0,26	0,48	1,46
T2S	S1	9,39	8,4	3,4	0,22	0,52	1,35
T2S	S1	10,08	8,2	3,5	0,24	0,47	1,37
T2S	S1 povprečje	9,99	8,30	3,20	0,24	0,49	1,39
T2S	S2	10,57	8,2	3,4	0,23	0,47	1,58
T2S	S2	12,6	8,4	3,8	0,24	0,49	1,68
T2S	S2	10,83	8,4	3,2	0,24	0,48	1,55
T2S	S2 povprečje	11,33	8,33	3,47	0,24	0,48	1,60
T2S	S6	11,93	8	3	0,23	0,48	1,89
T2S	S6	11,56	7,9	3,1	0,23	0,49	2,02
T2S	S6	12,73	8,1	3,1	0,24	0,51	2,24
T2S	S6 povprečje	12,07	8,00	3,07	0,23	0,49	2,05
T2S	APN	13,02	8,3	3,5	0,23	0,44	1,22
T2S	APN	9,86	8,3	3,5	0,22	0,5	1,24
T2S	APN	11,08	8,4	3,3	0,23	0,49	1,19
T2S	APN povprečje	11,32	8,33	3,43	0,23	0,48	1,22
T2S	Ksl	9,63	7,2	3,2	0,24	0,54	1,64
T2S	Ksl	8,59	6,3	3	0,28	0,52	1,7
T2S	Ksl	10,96	5,9	3,2	0,27	0,49	1,83
T2S	Ksl povprečje	9,73	6,47	3,13	0,26	0,52	1,72

SS – sušina (%); pH (1M KCl); C – ogljik (%); NH₄-N – amonijski dušik (%); N skup – skupni dušik (%);
 EC – elektro-prevodnost (mS/cm)

PRILOGA I

Rezultati T3S s povprečji

		ss	pH	C	NH ₄ -N	Nskup	EC
T3S	S0	9,28	8,5	3,1	0,22	0,5	1,14
T3S	S0	9,32	8,7	2,9	0,21	0,46	1,05
T3S	S0	9,96	8,5	2,9	0,22	0,49	1,11
T3S	S0 povprečje	9,52	8,57	2,97	0,22	0,48	1,10
T3S	S1	8,71	8,4	3,9	0,19	0,46	1,26
T3S	S1	15,3	8,5	2,8	0,22	0,47	1,29
T3S	S1	9,92	8,4	3,4	0,23	0,46	1,31
T3S	S1 povprečje	11,31	8,43	3,37	0,21	0,46	1,29
T3S	S2	15,31	8,4	4	0,17	0,44	1,35
T3S	S2	10,61	8,4	3,2	0,2	0,45	1,51
T3S	S2	10,35	8,3	3,3	0,23	0,49	1,46
T3S	S2 povprečje	12,09	8,37	3,50	0,20	0,46	1,44
T3S	S6	11,73	8,1	3,3	0,24	0,52	1,93
T3S	S6	11,75	8,1	3,4	0,22	0,44	1,82
T3S	S6	11,6	8,3	3	0,22	0,45	1,87
T3S	S6 povprečje	11,69	8,17	3,23	0,23	0,47	1,87
T3S	APN	13,7	8,5	3,3	0,21	0,48	1,08
T3S	APN	10,47	8,4	3,5	0,2	0,48	1,1
T3S	APN	9,43	8,7	3,1	0,26	0,48	1,09
T3S	APN povprečje	11,20	8,53	3,30	0,22	0,48	1,09
T3S	Ksl	10,94	8	3,2	0,2	0,51	1,47
T3S	Ksl	11,08	7,4	3	0,27	0,52	1,61
T3S	Ksl	9,5	7,9	2,5	0,26	0,47	1,48
T3S	Ksl povprečje	10,51	7,77	2,90	0,24	0,50	1,52

SS – sušina (%); pH (1M KCl); C – ogljik (%); NH₄-N – amonijski dušik (%); N skup – skupni dušik (%);
 EC – elektro-prevodnost (mS/cm)

PRILOGA J

Rezultati vzorcev T4S s povprečji.

		ss	pH	C	NH ₄ -N	Nskup	EC
T4S	S0	8,55	8,7	2,4	0,22	0,47	1,08
T4S	S0	9,38	8,8	1,4	0,24	0,46	1,08
T4S	S0	10,27	8,5	2,9	0,16	0,46	1,04
T4S	S0 povprečje	9,40	8,67	2,23	0,21	0,46	1,07
T4S	S1	6,68	8,1	3,2	0,21	0,46	0,81
T4S	S1	11,89	8,1	2,2	0,2	0,47	1,82
T4S	S1	11,16	8,1	3	0,22	0,46	1,82
T4S	S1 povprečje	9,91	8,10	2,80	0,21	0,46	1,48
T4S	S2	9,49	8,3	2,9	0,27	0,52	1,51
T4S	S2	9,36	8,2	3,1	0,3	0,46	1,6
T4S	S2	8,97	8,3	2,4	0,27	0,52	1,65
T4S	S2 povprečje	9,27	8,27	2,80	0,28	0,50	1,59
T4S	S6	8,42	8,4	2,8	0,2	0,47	1,45
T4S	S6	10	8,4	3,1	0,23	0,47	1,37
T4S	S6	9,71	8,4	2,9	0,2	0,47	1,47
T4S	S6 povprečje	9,38	8,40	2,93	0,21	0,47	1,43
T4S	APN	12,31	8,6	4,1	0,15	0,45	0,98
T4S	APN	12,79	8,6	3,3	0,2	0,48	1,2
T4S	APN	11,19	8,5	3,3	0,21	0,48	1,18
T4S	APN povprečje	12,10	8,57	3,57	0,19	0,47	1,12
T4S	Ksl	9	8,7	2,9	0,21	0,48	1,05
T4S	Ksl	10,55	8,5	3	0,19	0,49	1,04
T4S	Ksl	9,03	8,6	3,5	0,22	0,46	1,1
T4S	Ksl povprečje	9,53	8,60	3,13	0,21	0,48	1,06

SS – sušina (%); pH (1M KCl); C – ogljik (%); NH₄-N – amonijski dušik (%); N skup – skupni dušik (%); EC – elektro-prevodnost (mS/cm)