

## WPLYW POZIOMU AZOTANÓW NA EMISJĘ N<sub>2</sub>O Z WYBRANYCH GLEB W BADANIACH MODELOWYCH

Z. Stępniewska<sup>1,2</sup>, A. Szmagara<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Katolicki Uniwersytet Lubelski, Katedra Biochemii i Chemii Środowiska  
al. Kraśnicka 102, 20-718 Lublin

<sup>2</sup>Instytut Agrofizyki, Polska Akademia Nauk, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27

**Streszczenie:** Celem pracy było określenie wpływu poziomu azotanów w glebie na tempo denitryfikacji, mierzonej ubytkiem azotanów oraz ilością emitowanego podtlenu azotu. Do badań wybrano: glebę płąwą – A<sub>g</sub>glp.glp oraz dwie gleby brunatne – Bli i B<sub>pgm</sub>-gc.sk, które wzbogacono dawkami azotanów do wartości odpowiadającej nawożeniu 100 i 200 kg N-NO<sub>3</sub>/ha. Emisja podtlenu azotu z gleby rozpoczęła się już w pierwszych trzech dniach, a jej wielkość maksymalna zależała nie tylko od dawki wprowadzonych azotanów (V), ale była przede wszystkim związana z cechami rodzajowymi gleby, które określają jej potencjalną zdolność do denitryfikacji i przy tym samym poziomie azotanów (V) była dwukrotnie większa w glebie brunatnej, w której zawartość węgla organicznego wynosiła 0,98% w porównaniu z glebą A o poziomie węgla organicznego równym 0,73%.

**Słowa kluczowe:** emisja N<sub>2</sub>O, denitryfikacja, azotany, gleby.

### WSTĘP

Uważa się, że wzrost stężenia gazów cieplarnianych, takich jak dwutlenek węgla, metan, podtlenek azotu czy ozon w atmosferze, w okresie ostatnich 250 lat doprowadził do ocieplenia powierzchni Ziemi i innych zauważalnych zmian klimatycznych. W tym okresie stężenie CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> i N<sub>2</sub>O w atmosferze wzrosło odpowiednio o 30, 145 i 15% [3].

Podtlenek azotu pochodzi głównie ze źródeł naturalnych, jednak wzrost jego ilości w atmosferze ziemskiej, szacowany na około 0,3% rocznie, spowodowany jest głównie intensywną emisją ze źródeł antropogenicznych, wśród których zastosowanie nawozów azotowych w rolnictwie zajmuje czołową pozycję. Według

szacowań obecne średnie stężenie  $N_2O$  wynosi 311 ppb [5]. Uważa się, że gleba jest najważniejszym źródłem generującym ponad 50% całej ilości podtlenku azotu trafiającego do atmosfery, powstającego zarówno podczas procesu nityfikacji [2] jak i denityfikacji, które mogą przebiegać równolegle w glebie po wprowadzeniu N azotanowego i amonowego, co dzieje się podczas stosowania nawozów azotowych, zarówno mineralnych jak i pochodzenia zwierzęcego oraz przemian azotu zachodzących w czasie uprawy roślin.

Wykazano że w określonych warunkach gleba może stać się również pochłaniaczem podtlenku azotu [6].

Wielkość i tempo emisji podtlenku azotu uwalnianego do atmosfery zależy od wielu parametrów glebowych, takich jak temperatura, stan uwilgotnienia, skład granulometryczny oraz sezon wegetacyjny i poziom węgla organicznego, jak również od aktywności enzymatycznej gleby, a zwłaszcza od poziomu wnoszonych form azotowych.

Celem pracy było określenie w badaniach modelowych wpływu poziomu wnoszonych azotanów na wielkość i tempo denityfikacji, wyrażającej się ilością emitowanego podtlenku azotu z zastosowaniem techniki bloku acetylenowego i bez jej użycia.

#### MATERIAŁY I METODY

Do doświadczeń wybrano gleby pochodzące ze zbiorów gleb zgromadzonych w IA PAN w Banku Gleb Mineralnych Polski [1]. Badano poziomy próchniczne pochodzące z trzech gleb mineralnych, różniących się pod względem typologicznym i składu granulometrycznego:

- gleby płowe wytworzone z gliny lekkiej pylastej (A),
- gleby brunatne wytworzone z lessu (B),
- gleby brunatne o składzie piasku gliniastego (C).

Podstawowe właściwości badanych gleb przedstawiono w Tabeli 1.

Do badań użyto naważek gleb powietrznie suchych (5 g) umieszczonych w naczyniach z ciemnego szkła o pojemności około 60 ml. Glebę doprowadzono do warunków pełnego wysycenia kapilarnego poprzez dodanie 5 ml odpowiedniego roztworu azotanów ( $KNO_3$ ), w przypadku prób kontrolnych taką samą objętość wody destylowanej).

Tabela 1. Podstawowa charakterystyka badanych gleb

Table 1. Basic characteristic of selected soils

Gle- ba	Po- ziom	Głębo- kość [cm]	Sym- bol	Skład granulometryczny [%]							%C org.	pH	N- NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> g/Mg
				mm									
				fr. kam. + żwiru	1- 0,1	0,1- 0,05	0,05- 0,02	0,02- 0,005	0,005- 0,002	< 0,002			
A	A	15-20	Apglp. glp	8	55	17	15	5	3	5	0,73	5,98	7,17
B	Ap	10-20	Bli	0	1	8	48	22	9	12	0,98	5,36	23,7
C	Ap	10-20	Bpgm- gc.sk	6	87	0	7	6	2	8	0,53	5,23	16,8

Stworzono następujące kombinacje doświadczenia:

0 – próba kontrolna;

1 – próba z dawką azotanów uzupełniającą do 100 kg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/ha, odpowiednio na 5 g gleby: 0,1254 mg (A), 0,0092 mg (B), 0,0773 mg (C);

2 – próba z dawką azotanów uzupełniającą do 200 kg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/ha, odpowiednio na 5 g gleby: 0,2866 mg (A), 0,1369 mg (B), 0,2386 mg (C);

Równoległe zastosowano technikę bloku acetylenowego w każdej z wymienionych kombinacji przez dodanie % acetyleny w celu zablokowania N<sub>2</sub>O w N<sub>2</sub>.

Naczynia zamknięto korkami gumowymi z membraną umożliwiającą pobranie próbki gazu i zakapslowano nasadką aluminiową. Inkubację prowadzono w termostacie w temperaturze 20°C (± 1°C) przez okres 9 dni. Serie wyników odnoszące się do kolejnych dni pomiarowych oznaczono cyframi arabskimi, zaś pomiary dokonane po 1 godzinie oznaczone są jako punkt zerowy.

Każdego dnia podczas inkubacji pobierano próby gazowe z nadroztworu glebowego a naczynia inkubacyjne otwierano i dokonywano pomiarów Eh, pH i form azotu (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Pobrane próby gazowe analizowano na chromatografie gazowym GC 3800 firmy Varian wyposażonym w detektory:

- przewodnictwa cieplnego (TCD) do oznaczenia CO<sub>2</sub> adsorbowanego na kolumnie kapilarnej z wypełnieniem Poraplot Q i O<sub>2</sub> adsorbowanego na kolumnie kapilarnej wypełnionej sitami molekularnymi 5A

- wychwyty elektronów (ECD) do oznaczania  $N_2O$  na kolumnie kapilarnej z wypełnieniem Poraplot Q.

Warunki pracy chromatografu gazowego: temperatura detektora TCD –  $120^\circ C$ , temperatura detektora ECD  $250^\circ C$ , temperatura kolumn –  $35^\circ C$ , temperatura dozownika –  $120^\circ C$ , prędkość przepływu helu stanowiącego gaz nośny – 5 ml/min, objętość analizowanej próbki gazowej wynosiła 100  $\mu$ l.

Potencjał oksydoredukcyjny (Eh) w zawiesinie glebowej oznaczano metodą potencjometryczną, z użyciem elektrod platynowych  $5 \times 4$  mm (wystandaryzowanych w buforze Michaelisa) wobec elektrody kalomelowej.

Wartość pH oznaczano metodą elektrometryczną w zawiesinie glebowej przy użyciu kombinowanej elektrody szklanej (Radiometer, Copenhagen).

Zawartość form azotowych ( $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NH_4^+$ ) w zawiesinie glebowej, oznaczano po przeprowadzeniu 1 godzinnej ekstrakcji z 50 ml roztworu 0,025 N  $CaCl_2$ . W przesączu oznaczano stężenia form azotowych metodą spektrofotometryczną (spektrofotometr przepływowy FIA-Star 5010 firmy Tecator).

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Tempo denitryfikacji było zróżnicowane zarówno między poszczególnymi glebami jak i w kombinacjach dawek nawożenia i wyrażone procentowym ubytkiem zawartości azotanów (V) przedstawiono na Rys. 1.

Osiągnięcie maksymalnego ubytku azotanów (100%) w próbach z natywną zawartością azotanów (V) nastąpiło już po jednej godzinie w glebie płowej (A), po czterech dniach w glebie brunatnej wytworzonej z lessu (B), zaś glebie brunatnej wytworzonej z piasku gliniastego (C) ubytek na poziomie 90% stwierdzono po siedmiu dniach inkubacji i nie wykazano w tym przypadku działania bloku acetylenowego.

W kombinacjach z dodatkiem azotanów najbardziej intensywną denitryfikację obserwowano w glebie B, w której wykazano 100% ubytku azotanów (V) czwartego dnia inkubacji z dawką pojedynczą 93% szóstego dnia z dawką podwójną. W glebie A ubytek azotanów przy zastosowaniu dawki I, wynosił 100% (piątego dnia) i 58% (szóstego dnia), zaś w glebie C 58% i 22% po 5 dniach. Niewielkie zróżnicowanie denitryfikacji obserwowano w kombinacji z zastosowaniem bloku acetylenowego. W przypadku gleby A 79% ubytku azotanów stwierdzono przy pojedynczej dawce nawożenia w dziewiątym dniu i 47% przy dawce podwójnej.

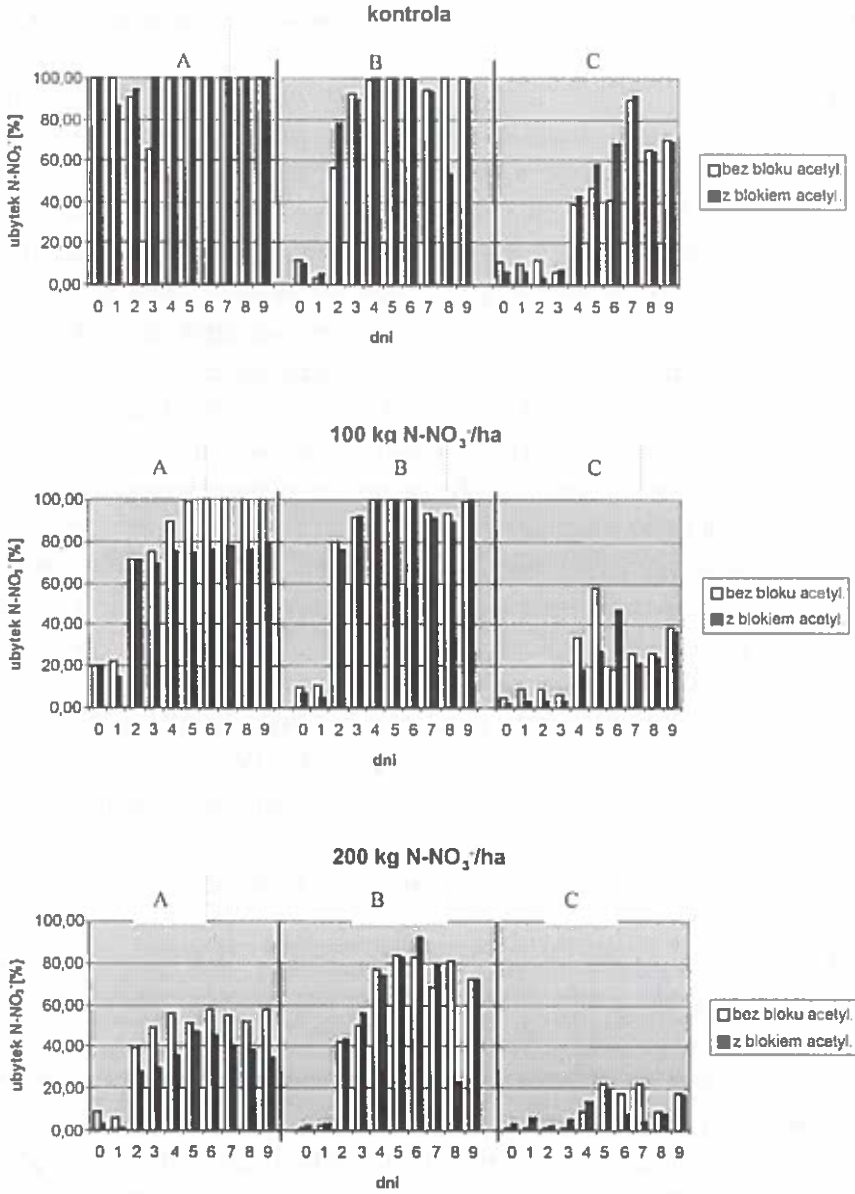
W glebie C wykazano odpowiednio 46% ubytek azotanów (szóstego dnia) i 19% piątego (Rys. 1).

W I fazie inkubacji (Rys. 2) stwierdzono wzrost stężenia azotanów (III) w roztworze glebowym dochodzący do poziomu 20 mg/dm<sup>3</sup> w glebie brunatnej (B) w kombinacji z podwójną dawką azotanów (V) przypadający na drugą dobę inkubacji, odpowiednio w kombinacji z pojedynczą dawką wzbogacenia azotany (III) utrzymywały się na poziomie 10 mg/dm<sup>3</sup>. Jednocześnie takie samo stężenie azotanów (III) stwierdzono w próbie z glebą natywną, gdzie stężenie azotanów wynosiło 23,7 g N-NO<sub>3</sub> /Mg. Natomiast w glebie płowej stężenie azotanów (III) wynoszące 10 mg/dm<sup>3</sup> pojawiło się po upływie pierwszej doby zarówno w kombinacjach z pojedynczą, jak i podwójną dawką azotanów (V). Najniższe stężenie azotanów (III), wynoszące 3–4 mg/dm<sup>3</sup> utrzymywało się w glebie C od początku doświadczenia do trzeciej doby inkubacji, po czym pozostawało na poziomie zerowym do końca doświadczenia.

Obecność formy amonowej powyżej 100 mg/dm<sup>3</sup> stwierdzono we wszystkich kombinacjach doświadczenia już po pierwszej godzinie inkubacji, a następnie utrzymywało na poziomie wynoszącym 20–25 mg/dm<sup>3</sup> przez kolejne trzy dni (Rys. 3). Od czwartego dnia inkubacji stężenie N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> gwałtownie wzrosło osiągając swą najwyższą wartość (324 mg/dm<sup>3</sup>) w glebie brunatnej wytworzonej z lessu (B) bez wzbogaceń, przy zastosowaniu techniki bloku acetylenowego. Emisja podtlenu rozpoczęła się w ciągu pierwszych trzech dni, osiągając zróżnicowane wartości: 32, 57 i 95 g N/Mg w glebie płowej, brunatnoziemnej wytworzonej z piasku gliniastego (C) i brunatnoziemnej wytworzonej z lessu (B) bez dodatku azotanów (V).

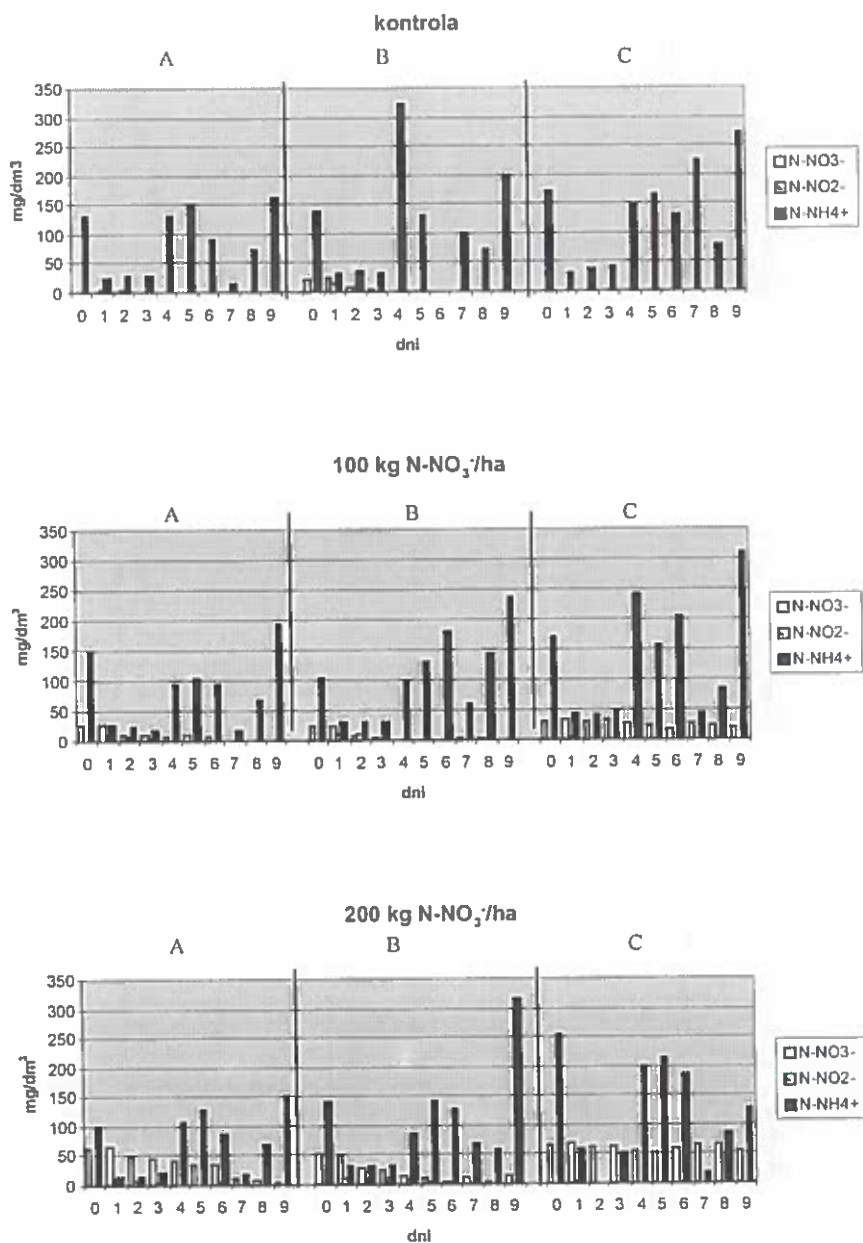
W kombinacji z dawką 100 kg N-NO<sub>3</sub>/ha rozmiary emisji wyniosły odpowiednio 139, 152 i 210 g N-N<sub>2</sub>O/Mg oraz 192, 153 i 400 g N-N<sub>2</sub>O/Mg w tych samych glebach przy podwójnej dawce azotanów (V).

Analizując stężenia podtlenu azotu w fazie gazowej można wyróżnić dwie fazy: pierwszą – emisji i drugą – fazę sorpcji podtlenu azotu w glebie. Czas osiągnięcia maksymalnego stężenia podtlenu azotu w poszczególnych glebach zawierał się w przedziale 4–6 dni przy zastosowaniu pojedynczej i podwójnej dawki azotanów. Średnia wartość potencjału redoks, przy którym emisja N<sub>2</sub>O osiąga swoje maksimum była najwyższa w glebie płowej (A) i wynosiła 361 mV, podczas gdy w glebie brunatnoziemnej wytworzonej z lessu (B) 342 mV, zaś w glebie brunatnoziemnej wytworzonej z piasków (C) 346 mV (Rys. 4).



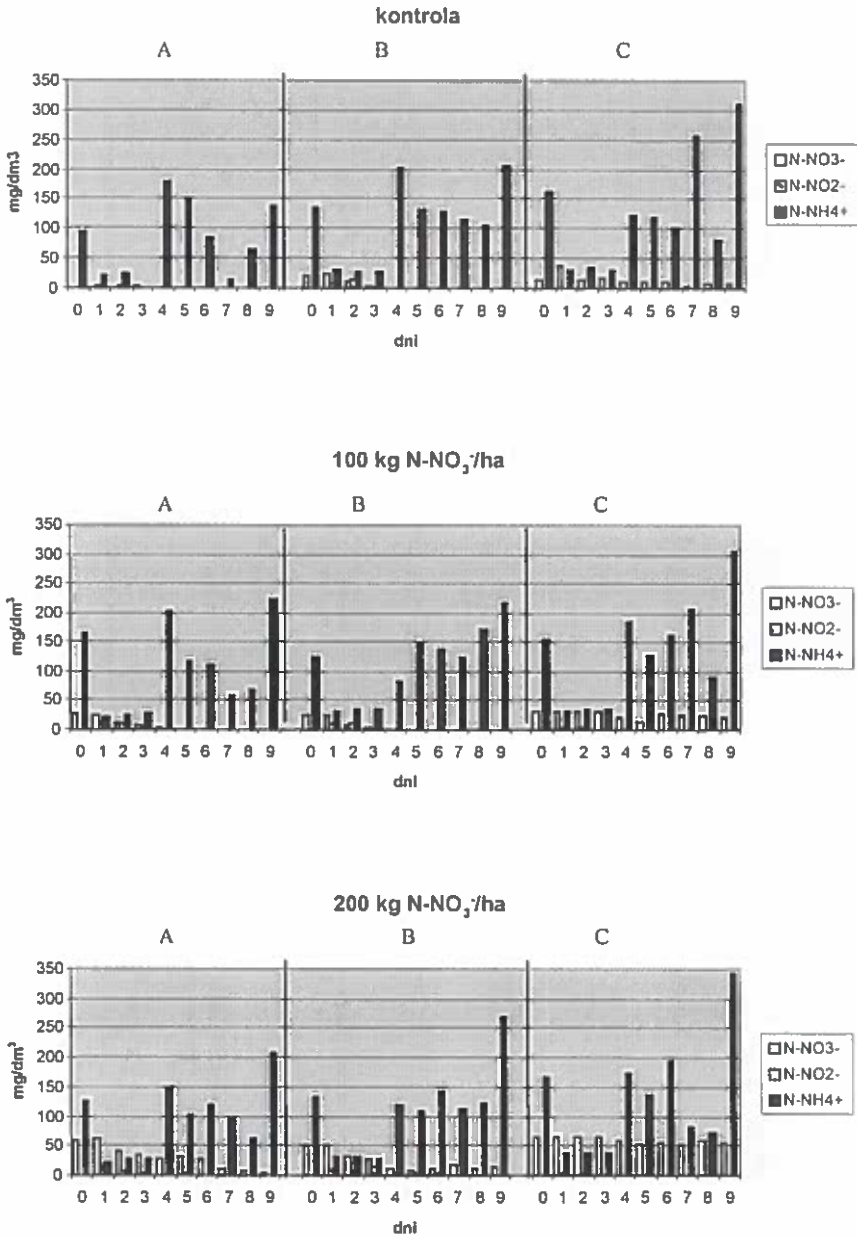
Rys. 1. Procentowy ubytek N-NO<sub>3</sub><sup>+</sup> (%) wyliczony w stosunku do zawartości początkowej. A, B, C – gleby.

Fig. 1. Percentage loss of N-NO<sub>3</sub><sup>+</sup> (%) enumerated according to initial content. A, B, C – soils.



Rys. 2. Formy azotowe w roztworze glebowym w trakcie inkubacji –kombinacja z blokiem acetylenowym. A, B, C – gleby.

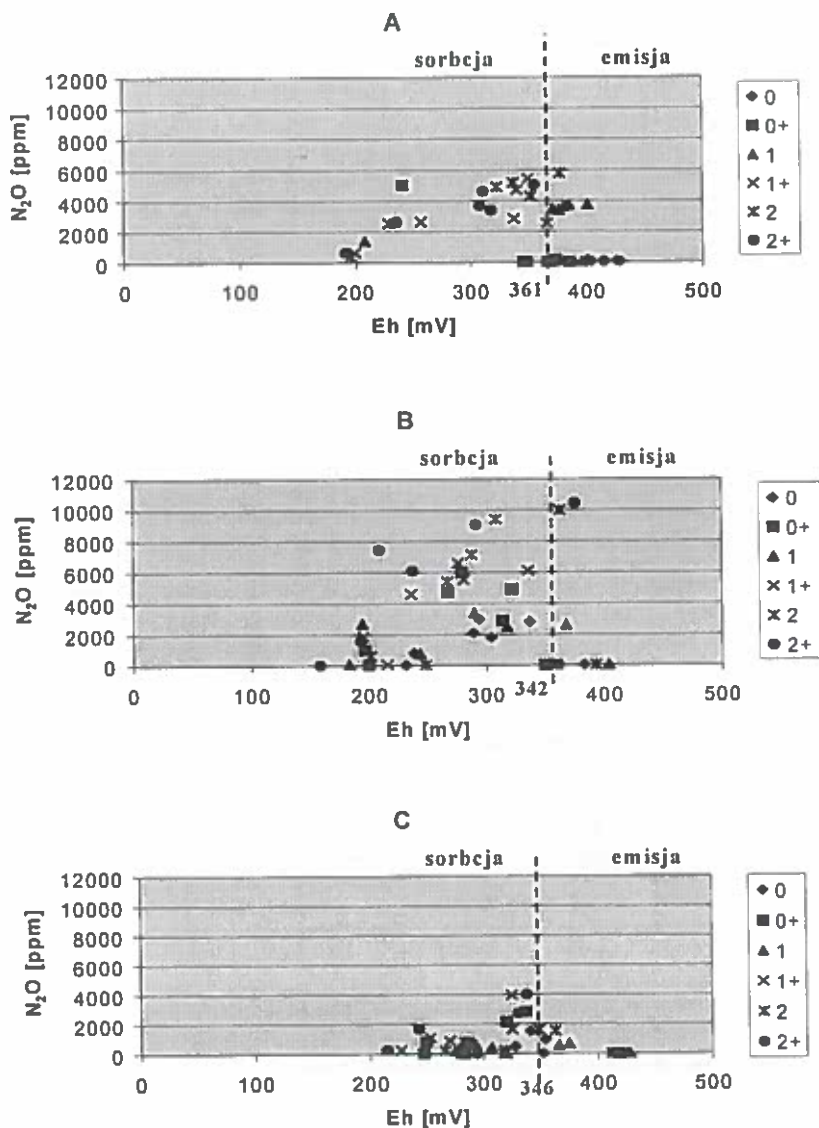
Fig. 2. Nitrogen forms in soil solution during incubation – combination with acetylene block. A, B, C – soils.



Rys. 3. Formy azotowe w roztworze glebowym w trakcie inkubacji –kombinacja bez bloku acetylenowego. A, B, C – gleby.

Fig. 3. Nitrogen forms in soil solution during incubation – combination without acetylene block. A, B, C – soils.





Rys. 4. Wielkości potencjału redoks warunkujące procesy emisji i sorpcji podtlenku azotu z gleb. dawki N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 0 – kontrola (nie wzbogacona azotanami), 1 i 2 z wzbogaceniami 100 i 200 kg/ha. Blok acetylenowy zaznaczono „+”.

Fig. 4. Redox potential determining emission and sorption nitrous oxide from soils. Doses of N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 0 – control (without enrichment), 1 and 2 with 100 and 200 kh/ha respectively. Acetylene block signed “+”.

Ilość wyemitowanego z gleby podtlenku azotu zależała nie tylko od dawki wprowadzonych azotanów (V), ale była przede wszystkim związana z cechami rodzajowymi gleby, które określają jej potencjalną zdolność do denitryfikacji. Przy tych samych dawkach azotanów (V) dwukrotnie większą intensywność denitryfikacji stwierdzono w glebie B, w której zawartość węgla organicznego wynosiła 0,98% w porównaniu z glebą A o poziomie węgla organicznego wynoszącym 0,73% (Tabela 1).

### WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań modelowych, gleb naturalnych i wzbogaconych azotanami, inkubowanych w temp. 20°C, przy pełnym wysyceniu kapilarnym, można sformułować następujące wnioski:

1. Systematyczny ubytek zawartości N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> zależał od typu i rodzaju gleby. Najszybciej proces denitryfikacji przebiegał w glebie brunatnej wytworzonej z lessu (B), następnie w glebie płowej wytworzonej z gliny lekkiej pylastej (A), najwolniej zaś w przypadku gleby brunatnej wytworzonej z piasku gliniastego (C), osiągając całkowity rozkład azotanów w glebie A i B w ciągu czwartej doby.
2. Wykazano przejście azotanów (V) w azotany (III) w ciągu pierwszych 3–5 dni, a następnie tworzenie form amonowych.
3. Największa ilość niezdenitryfikowanych azotanów wystąpiła w glebie brunatnej wytworzonej z piasku gliniastego, stanowiąc 40% i 80% odpowiednio przy nawożeniu 100 i 200 kg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/ha.
4. Stwierdzono, że emisja N<sub>2</sub>O rozpoczyna się od Eh = 400 mV i zdecydowanie ustaje poniżej 200 mV.
5. W stanie kapilarnego wysycenia gleb wodą emisję N<sub>2</sub>O rozpoczyna się już w pierwszych dobach inkubacji (w temp. 20°C).

### PIŚMIENNICTWO

1. Gliński J., Ostrowski J., Stępniewska Z., Stępniewski W.: Bank próbek glebowych reprezentujących gleby mineralne Polski. *Probl. Agrof.*, 66, 1–57, 1991.
2. Gliński J., Stępniewski W.: *Soil Aeration and Its Role for Plants*. CRC Press. Boca Raton, Florida, 1985.
3. Mosier A.R.: Soil processes and global change. *Biol Fertil Soils* 27, 221–229, 1998.

4. Mosier A.R., Parton W.J., Hitchinson G.: Modelling nitrous oxide evolution from cropped and native soils. *Biogeochem. ECOL. Bull.* 35, 229–241, 1983.
5. Schlesinger W.H.: *Biogeochemistry: an analysis of climate change.* Academic Press Inc. London, 1997.
6. Smith C.J., Wright M.F., Patrick W.H.: The effect of soil redox potential and pH on the reduction of nitrous oxide. *Environment. Quality*, 12 (2), 186–188, 1983.

## THE INFLUENCE OF NITRATES (V) LEVEL ON N<sub>2</sub>O EMISSION FROM SELECTED SOILS IN MODEL INVESTIGATIONS

*Z. Stępniewska<sup>1,2</sup>, A. Szmagara<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Catholic University of Lublin, Al. Kraśnicka 102, 20-718 Lublin, Poland

<sup>2</sup> Institute of Agrophysics, PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, Poland

**Summary.** The aim of this work was determination, influence on level of nitrate (V) in soil on denitrification rate, which was measured by amount of emitted nitrous oxide. For studies podzolic soil – Ap<sub>g</sub>lp.glp and two brown soils – B<sub>li</sub> and B<sub>pgm-gc.sk</sub> were selected. Native level of nitrate (V) in these soils was riched by addition of nitrates, up to the level of fertilization 100 and 200 kg N-NO<sub>3</sub>/ha. Emission of nitrous oxide from soil began before third day of incubation. Maximum emission depended not only on doses provided nitrates, but first of all was connected with soil properties. These properties determinate potential ability of soil to denitrification and was two times higher in soil B, with organic carbon level 0,98% than in soil A, which contained 0,73% C org. at the same level if nitrates.

**Keywords:** N<sub>2</sub>O emission, denitrification, nitrates (V), soils.

