

УДК 631.416.1:631.461.4

## КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗАКИСИ АЗОТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЧВ

В. В. КИДИН, С. П. ТОРШИН

(Кафедра агрономической и биологической химии)

В модельных лабораторных опытах изучалась закисьредуктазная активность основных типов почв. Скорость восстановления  $N_2O$  до  $N_2$  зависела от ее концентрации в атмосфере и была выше в черноземе. Каштановая почва, серозем и краснозем отличались низкой закисьредуктазной активностью. Для описания кинетики восстановления  $N_2O$  в биологически малоактивных почвах использовалась логарифмическая зависимость.

В настоящее время наблюдается тенденция к увеличению загрязнения окружающей среды, в частности атмосферы, окислами азота [2, 5, 8]. Немаловажную роль при этом играет эмиссия последних из почвы, которая происходит вследствие постоянного повышения количества вносимых азотных удобрений. Выделяющиеся в атмосферу  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$  и другие газообразные азотисные соединения представляют собой продукты неполной трансформации минеральных соединений азота. Они образуются прежде всего в результате биологической денитрификации, терминальным продуктом которой является азот в молекулярной форме [8, 14, 17]. Однако далеко не всегда микробиологическая редукция нитратов идет до конца (до последней стадии). В аэрируемых условиях при слабокислой реакции среды в составе газообразных продуктов денитрификации возрастает доля  $N_2O$  [4, 14, 16], которая может достигать 5—50 % общих потерь азота [10]. Эмиссия окислов азота из почвы связана также с выделением  $N_2O$  в процессе нитрификации — биологического окисления аммонийного азота в почве [4, 16], с образованием  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  химическим путем, посредством реакций, в которых участвуют нестабильные промежуточные соединения азота — нитриты и гидроксил-амин [11].

$NO$  и  $NO_2$  быстро удаляются из атмосферы благодаря их высокой реакционной способности. Так, несмотря на то, что количество  $NO$  и  $NO_2$ , поступивших из почвы в атмосферу, может составлять соответственно ~400 и ~650 млн. т, сток этих газов происходит всего за 5 сут [15].  $N_2O$  химически относительно инертна, она удаляется из атмосферы в течение 4 лет [15]. Ежегодно в атмосферу поступает до 108—600 млн. т  $N_2O$  [2, 6, 15].  $N_2O$  может быть удалена из атмосферы в результате деятельности аэробных органотрофных бактерий [1]. Инертная в тропосфере  $N_2O$  участвует в фотохимических реакциях в области озонового слоя стратосферы, где при повышенной интенсивности ультрафиолетовой радиации  $N_2O$  взаимодействует либо с электронно-возбужденными атомами кислорода, либо с атомами  $O_3$  и радикалами  $OH$  [9, 13, 14]. Сток  $N_2O$  в этом случае достигает 10 млн. т в год [2]. Однако данное явление в настоящее время вызывает серьезную озабоченность экологов, так как разрушение озонового слоя Земли может привести к непредсказуемым последствиям.

Изложенное выше свидетельствует о необходимости всестороннего исследования процессов образования и восстановления  $N_2O$  в почвах, без знания которых невозможны прогнозирование размеров эмиссии  $N_2O$  и разработка путей снижения содержания этого опасного загрязнителя атмосферы в составе газообразных соединений азота. В связи с отмечен-

ным нами в серии модельных лабораторных опытов изучалась динамика редуции  $N_2O$  в различных почвах.

### Методика

В опытах использовали наиболее распространенные в нашей стране типы почв, агрохимическая характеристика которых представлена в табл. 1.

Почву (20 г), увлажненную до 70 % ППВ, инкубировали в термостате при 25 °С в стеклянных герметичных сосудах (объем 100 мл), снабженных приспособлением для отбора проб надпочвенного воздуха. При закладке опыта через резиновую прокладку шприцем вводили  $N_2O$  из расчета 1 и 2,5 мг азота на сосуд. Повторность опытов 4-кратная. Состав газовой

среды в сосудах ( $N_2O$  и  $CO_2$ ) контролировали в течение 30 дней методом газоадсорбционной хроматографии с помощью хроматографа «Хром 3» при использовании детектора по теплопроводности. Содержание газов в надпочвенной атмосфере определяли при 30 °С на колонке (1,2м×3мм), заполненной порпаком Q. Газом-носителем служил гелий (40 мл/мин). Математическую обработку результатов проводили на программируемом калькуляторе Hewlett-Packard-97 с применением стандартных программ.

Т а б л и ц а 1

Агрохимическая характеристика почв

Почва	Гумус по Тюрину, %	pH <sub>сол</sub>	Нг		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
			ммоль/1 00 г			
Дерново-подзолистая	1,46	5,3	3,1	3,4	12,0	9,6
Чернозем	4,78	6,4	2,3	29,3	6,7	10,0
Каштановая	2,08	7,3	—	18,0	2,7	17,5
Серозем	1,30	7,8	—	11,6	3,2	15,8
Краснозем	2,20	3,8	13,9	2,3	5,2	7,4

### Результаты

Как следует из представленного выше обзора литературы, процесс восстановления  $N_2O$  в почве представляет собой одну из последних стадий биологической денитрификации, что дает основание предположить зависимость между скоростью этой реакции и микробиологической активностью почвы.

Количество  $CO_2$ , образовавшегося в почве и накопленного в надпочвенной атмосфере, мы использовали в качестве показателя общей биологической активности почв. Количество  $CO_2$  в надпочвенной атмосфере разных почв было неодинаковым, что позволяет судить о различной их биологической активности. Высокой активностью почвенной микрофлоры отличались дерново-подзолистая почва и особенно сильногумусированный чернозем. Уже к 5-му дню опытов из этих почв выделилось соответственно 1,3—1,6 и 2,3—2,7 мг С— $CO_2$ , а из остальных почв — не более 1 мг С— $CO_2$ , причем краснозем характеризовался наименьшей способностью продуцировать  $CO_2$  — 0,44—0,70 мг С— $CO_2$ , что, вероятно, можно объяснить повышенной кислотностью (табл. 1).

Накопление  $CO_2$  в почвенном воздухе было наиболее интенсивным в первые пять дней опытов. В последующие периоды скорость выделения  $CO_2$  в почвах снизилась, но, несмотря на это, общая тенденция в распределении почв по способности выделения  $CO_2$  сохранилась: чернозем > дерново-подзолистая > каштановая > серозем > краснозем.

Интенсивность восстановления  $N_2O$  в почвах тесно связана с их биологической активностью. Скорость редуции  $N_2O$  была наибольшей в опытах с черноземом и дерново-подзолистой почвой. Так, при введении 1 мг N— $N_2O$  в черноземе  $N_2O$  полностью восстанавливалась к 14-му дню, а в дерново-подзолистой почве — к 30-му (табл. 2). В опытах с каштановой почвой, сероземом и красноземом, отличавшимися низкой биологической активностью,  $N_2O$  восстанавливалась очень медленно. К 30-му дню опыта в атмосфере над этими почвами оставалось невосстановленным 0,26—0,46 мг N— $N_2O$ , или 26—46 % к введенному количеству. Ранее нами было установлено [3, 6], что диссимиляторное восстановление  $^{15}N_2O$

Динамика восстановления  $N_2O$  (числитель — мг  $N-N_2O$ )  
и выделения  $CO_2$  (знаменатель — мг  $C-CO_2$ ) в различных почвах

Почва	Экспозиция, сут						г
	1	3	5	10	20	30	
1 мг $N-N_2O$							
Дерново-подзолистая	0,09	0,26	0,34	0,42	0,55	1,00	0,90
	0,59	1,09	1,58	2,47	3,06	3,37	
Чернозем	0,04	0,20	0,28	0,44	1,00*	—	0,85
	0,89	2,07	2,73	3,56	3,87	—	
Каштановая	0,10	0,29	0,40	0,56	0,66	0,76	0,99
	0,30	0,61	0,81	1,14	1,36	1,53	
Серозем	0,10	0,23	0,37	0,49	0,57	0,62	0,99
	0,20	0,49	0,63	0,85	0,93	1,08	
Краснозем	0,08	0,18	0,26	0,39	0,50	0,54	0,94
	0,18	0,52	0,70	0,86	0,84	1,03	
2,5 мг $N-N_2O$							
Дерново-подзолистая	0,26	0,87	1,14	1,33	1,54	2,11	0,96
	0,36	0,85	1,28	2,17	2,57	2,92	
Чернозем	0,21	0,65	0,86	1,13	1,77	2,50**	0,95
	0,65	1,68	2,33	3,26	3,73	4,29	
Каштановая	0,04	0,64	0,81	1,10	1,30	1,46	0,99
	0,39	0,75	0,98	1,34	1,57	1,77	
Серозем	0,17	0,82	1,07	1,31	1,45	1,57	0,97
	0,16	0,47	0,77	1,11	1,22	1,44	
Краснозем	0,18	0,63	0,96	1,09	1,17	1,27	0,97
	0,10	0,30	0,44	0,58	0,50	0,67	

П р и м е ч а н и е . Одна звездочка — значение для экспозиции 14 сут, две — для 28 сут.

в процессе денитрификации сопровождалось образованием эквивалентного количества  $N_2$ . Закрепление в органическом веществе почвы азота  $^{15}N_2O$  не превышало 1—3 %.

При более высокой дозе  $N_2O$  (2,5 мг  $N-N_2O$ ) время полной ее редукции в черноземе возрастало до 28 дней. В других почвах даже к 30-дневному периоду оставалось невосстановленным 16, 41, 37 и 49 %  $N_2O$  соответственно в дерново-подзолистой, каштановой почве, сероземе и красноземе. Следует отметить, что независимо от начальной концентрации  $N_2O$  скорость ее редукции в почвах была наиболее высокой в первые 10 дней опыта. В дальнейшем, как правило, она снижалась параллельно с уменьшением микробиологической активности почв и выделения  $CO_2$ .

Сравнение количественных показателей редукции  $N_2O$  и данных о накоплении  $CO_2$  в системе почва — атмосфера посредством линейного регрессионного анализа для каждой почвы показало тесную взаимосвязь между ними (табл. 2). Коэффициенты корреляции этих показателей, за исключением варианта с черноземом (меньшая доза  $N_2O$ ), были высокие — 0,901—0,999. В варианте с черноземной почвой отклонение от прямой зависимости между восстановлением  $N_2O$  и образованием  $CO_2$  связано с очень быстрыми, непропорциональными выделению последнего, темпами восстановления  $N_2O$  после 10-дневного периода.

В целях аппроксимации данных об изменении восстановления  $N_2O$  в различных почвах к той или иной функции проводили линейный и нелинейный регрессионный анализ по методу наименьших квадратов. Для расчетов были взяты 14—15 точек для 30-дневного периода. Криволинейный регрессионный анализ осуществлялся по трем наиболее распрост-

Прямолinéйнáя и лóгарифмическая функции, характеризующие зависимость восстановления  $N_2O$  ( $y$ , мг N— $N_2O$ ) в различных почвах от времени ( $x$ , сут)

Почва	$y = a + bx$			$y = a + b \ln x$		
	a	b	r	a	b	r
1 мг N — $N_2O$						
Дерново-подзолистая	0,134	0,026	0,956	—0,126	0,262	0,86
Чернозем	—0,011	0,053	0,927	—0,081	0,261	0,84
Каштановая	0,322	0,017	0,916	0,063	0,205	0,99
Серозем	0,299	0,013	0,857	0,080	0,165	0,98
Краснозем	0,215	0,013	0,902	0,008	0,162	0,99
2,5 мг N — $N_2O$						
Дерново-подзолистая	0,827	0,040	0,965	0,312	0,454	0,95
Чернозем	0,331	0,077	0,976	—0,428	0,766	0,90
Каштановая	0,692	0,029	0,921	0,240	0,359	0,99
Серозем	0,906	0,026	0,844	0,453	0,340	0,97
Краснозем	0,757	0,020	0,804	0,383	0,274	0,95

раненным видам функций — лóгарифмической, экспоненциальной и степенной, при этом вычисляли коэффициенты корреляции  $r$  и регрессии  $a$  и  $b$ .

В наших опытах вид функции для описания динамики редукции  $N_2O$  также зависел от биологической активности почв (табл. 3 и 4). Лóгарифмическая зависимость оказалась наиболее подходящей для выражения процессов восстановления  $N_2O$  во времени в почвах, отличающихся невысокой биологической активностью. Коэффициенты корреляции для этой зависимости были высоки и составляли для каштановой почвы 0,99, серозема — 0,98 и 0,97, краснозема — 0,99 и 0,95 при концентрациях  $N_2O$  в почвенном воздухе 1 и 2,5 мг N— $N_2O$ . Другие виды кривых и прямолinéйнáя зависимость оказались менее подходящими для описания процессов, происходящих в этих почвах, о чем свидетельствуют меньшие значения  $r$ , хотя для показательной функции была обнаружена тесная взаимосвязь —  $r < 0,9$ .

При математическом анализе данных о динамике восстановления  $N_2O$  в биологически активных почвах — дерново-подзолистой и черноземе — получена более сложная картина, характеризующаяся отсутствием единой функции, наиболее удовлетворительно отражающей этот процесс. Так, в зависимости от начальной концентрации  $N_2O$  наиболее вероятно

Таблица 4

Экспоненциальная и показательная функции, характеризующие зависимость восстановления  $N_2O$  ( $y$ , мг N— $N_2O$ ) в различных почвах от времени ( $x$ , сут)

Почва	$y = ae^{bx}$			$y = ax^b$		
	a	b	r	a	b	r
1 мг N — $N_2O$						
Дерново-подзолистая	0,225	0,049	0,962	0,120	0,555	0,95
Чернозем	0,088	0,169	0,960	0,054	0,980	0,97
Каштановая	0,317	0,035	0,810	0,167	0,470	0,95
Серозем	0,282	0,033	0,754	0,147	0,460	0,93
Краснозем	0,209	0,039	0,809	0,100	0,535	0,96
2,5 мг N — $N_2O$						
Дерново-подзолистая	0,886	0,030	0,919	0,571	0,357	0,97
Чернозем	0,566	0,057	0,956	0,279	0,629	0,97
Каштановая	0,693	0,030	0,838	0,411	0,390	0,97
Серозем	0,876	0,024	0,750	0,550	0,332	0,92
Краснозем	0,746	0,022	0,699	0,451	0,331	0,90

Расчетные (по логарифмической зависимости) периоды редуции 50 % ( $T_{05}$ ) и 70 % ( $T_{07}$ )  $N_2O$  для различных почв (сут)

Почва	1 мг N — $N_2O$			2,5 мг N — $N_2O$		
	$T_{05}$	$T_{07}$	$T_{07} : T_{05}$	$T_{07}$	$T_{07}$	$T_{07} : T_{05}$
Дерново-подзолистая	10,9	23,5	2,2	7,9	23,8	3,0
Чернозем	9,3	19,9	2,1	8,9	17,1	1,9
Каштановая	8,5	22,5	2,7	16,7	67,3	4,0
Серозем	12,7	42,8	3,4	10,4	45,4	4,4
Краснозем	21,1	72,8	3,5	23,8	148,0	6,2

редуцировалась в дерново-подзолистой почве по экспоненциальной ( $r=0,96$ ) и степенной ( $r=0,97$ ) функциям, в черноземе — по степенной ( $r=0,97$ ) и прямой ( $r=0,97$ ).

Кривая логарифмической зависимости оказалась в большинстве случаев наименее пригодной для характеристики динамики восстановления  $N_2O$  в дерново-подзолистой почве и черноземе, что, вероятно, связано с резким увеличением скорости редуции  $N_2O$  после 12-дневного периода.

Несмотря на то, что динамика восстановления  $N_2O$  строго описывается методом линейной регрессии, о чем можно судить по высоким коэффициентам корреляции, этот метод имеет серьезный недостаток — как правило, прямая проходит высоко по оси ординат. Уже в начале опыта редуция  $N_2O$  для концентрации 1 мг N— $N_2O$  (за исключением варианта с черноземом) составляет 0,13—0,32 мг N, или 13—32 %, для концентрации 2,5 мг N— $N_2O$  — 0,33—0,91 мг N, или 13,2—36,4 % к исходному количеству. Поэтому прямая зависимость малоприспособна для описания редуции  $N_2O$  в первые несколько дней опытов. Возможно, восстановление  $N_2O$  в биологически активных почвах более полно характеризуется другой, более сложной функцией.

Определение вида функции, описывающей процесс восстановления  $N_2O$  в почве, имеет большое практическое значение, так как позволяет теоретически определить сроки ее удаления из атмосферы. В табл. 5 приведены расчетные по логарифмической зависимости периоды восстановления 50 и 70 %  $N_2O$ . Периоды полувосстановления  $N_2O$  колебались в широких пределах — 8,5—21,1 сут для концентрации 1 мг N— $N_2O$  и 7,9—23,8 сут для 2,5 мг N— $N_2O$  в начале опыта, т. е. они не зависели от начальной концентрации  $N_2O$ ; сроки восстановления 70 %  $N_2O$  увеличились соответственно до 19,9—72,8 и 17,1—148,0 сут. С некоторыми отклонениями по  $T_{05}$  и  $T_{07}$  наблюдалась общая тенденция уменьшения этих сроков по мере увеличения биологической активности почвы. Так, в большинстве случаев наименьшие периоды восстановления 50 и 70 %  $N_2O$  были рассчитаны для биологически активного чернозема, а наибольшие — для краснозема, отличавшегося наименьшей активностью микрофлоры. Получено полное соответствие интенсивности выделения  $CO_2$  и отношения расчетных сроков редуции 50 и 70 %  $N_2O$ , которое последовательно возрастало с 2,1 до 3,5 для меньшей концентрации N— $N_2O$  и с 1,9 до 6,2 для большей. Это свидетельствует о сокращении периода между  $T_{05}$  и  $T_{07}$  при увеличении активности почвенной микрофлоры.

### Заключение

Закисьредуктазная активность дерновоподзолистой почвы, чернозема, каштановой, серозема и краснозема обусловлена их общей биологической активностью.

Скорость восстановления  $N_2O$  до  $N_2$  зависит от ее концентрации в атмосфере. Закисьредуктазная активность чернозема наибольшая, каштановой почвы, серозема и краснозема — наименьшая.

Кинетика восстановления  $N_2O$  в биологически малоактивных почвах описывается логарифмической зависимостью, в то время как для черно-

зема и дерново-подзолистой почвы единой подходящей функции для математического выражения кинетики данного процесса не найдено.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Веденина И. Я., Заварзин Г. А. Биологическое удаление закиси азота в окислительных условиях. — Микробиология, 1977, т. 46, № 5, с. 898—903. —
2. Заварзин Г. А. Микроорганизмы и состав атмосферы. — В кн.: Роль микроорганизмов в круговороте газов в природе. М.: Наука, 1979, с. 5—34. —
3. Кидин В. В., Смирнов П. М. Превращение продуктов метаболизма азота удобрений в почве. — Изв. ТСХА, 1974, вып. 6, с. 93—99. —
4. Кидин В. В., Смирнов П. М. Потери азота удобрений в виде  $N_2O$  в процессе нитрификации. — Докл. ТСХА, 1976, вып. 218, с. 81—83. —
5. Минеев В. Г. Агрохимия и биосфера. — М.: Колос, 1984. —
6. Мишустин Е. Н. Круговорот азота и его соединений в почве. — В кн.: Роль микроорганизмов в круговороте газов в природе. М.: Наука, 1979, с. 68—90. —
7. Смирнов П. М. Вопросы агрохимии азота. — М.: ТСХА, 1982. —
8. Смирнов П. М., Кидин В. В., Педишюс Р. К. Потери азота в результате денитрификации. — Изв. АН СССР, сер. биол., 1979, № 4, с. 552—563. —
9. Тальрозе В. Л., Ларин И. К., Пройкова А. И. Химические реакции микробиогенных газов в земной атмосфере. — В кн.: Роль микроорганизмов в круговороте газов в природе. М.: Наука, 1979, с. 35—49. —
10. Тохвер В. И. Почвенная денитрификация в свете современных представлений. — Изв. АН СССР, сер. биол., 1976, № 5, с. 661—671. —
11. Allison F. E. — Soil Sci., 1963, vol. 96, N 3, p. 404—409. —
12. Focht D. D. — Soil. Sci., 1974, vol. 118, N 3, p. 173—179. —
13. Zehonston H. S. — Conservat., 1974, vol. 1, N 3, p. 271—296. —
14. McElroy M. B., Wolfsy S. C., Young Y. L. — Philosoph. Transaction of the Royal Soc. of London, 1977, vol. 277, N 954, p. 159. —
15. Robinson E. R., Robbins R. C. — In: Air pollution control. Ed. W. Strauss, N. Y. Wiley. Inter Sci., 1972, pt. 11, p. 93. —
16. Casella S., Leporini C., Picci Q. — Biol. a. Fert. Soils, 1986, vol. 2, N 2, p. 65—70. —
17. Schroder H. — Agr. Ecosyst. a. Environ., 1985, vol. 14, N 3—4, p. 279—289.

Статья поступила 13 февраля 1987 г.

#### SUMMARY

In model laboratory experiments protoxide-reductase activity of the main soil types was studied. The reduction rate of  $NO_2$  to  $N_2$  depended on its concentration in the atmosphere and was higher in chernozem; Chestnut soil, gray soil and red soil had low protoxide-reductase activity. To describe kinetics of  $NO_2$  reduction in soils with low biologic activity logarithmic dependence was used.