

ГАЗООБРАЗНЫЕ ПОТЕРИ АЗОТА УДОБРЕНИЙ ИЗ ЛЕСНЫХ ПОЧВ

В. В. КИДИН, Ю. Б. БОРОНИН, С. П. ТОРШИН
(Кафедра агрономической и биологической химии)

Газообразные потери азота удобрений из почв являются одной из основных составных частей его баланса. Эти потери, как показали исследования с использованием изотопов [3], варьируют в широких пределах и составляют в среднем 20—30 % внесенного азота.

К настоящему времени известны, по крайней мере, две причины образования азотсодержащих газов в почве — биологическое восстановление окисленных соединений азота и хемоденитрификация. С биологической денитрификацией связаны основные потери азота удобрений из почв [2—4, 7]. Денитрифицирующие микроорганизмы, широко представленные в почве, способны переносить электроны с органического вещества на нитраты при анаэробном дыхании и восстанавливать их до газообразных соединений N_2O и N_2 . Скорость биологической денитрификации зависит от условий аэрации, наличия в почве легко разлагаемого органического вещества, кислотности среды и других условий [3, 4]. Хемоденитрификация вызвана главным образом автодеструкцией нитритов в почве. При $pH < 5,5$ нитриты разлагаются, образуя NO и NO_2 [4].

Предполагается также возможность потерь азота в газообразной форме при химических реакциях с участием гидроксаламина и других промежуточных продуктов трансформации минеральных форм азота в

Агрохимическая характеристика почв

Почва	Гумус по Тюрину, %	pH _{H₂O}	pH _{KCl}	H _г	S	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	P ₂ O ₅	K ₂ O	V, %
				мг·экв на 100 г		мг/100 г					
1	4,67	6,6	5,9	3,0	28,1	1,18	0,56	0,004	0,4	17,7	90,3
2	2,41	5,6	4,5	9,6	16,5	0,61	0,39	0,001	0,5	18,5	63,2
3	2,08	4,9	3,6	19,1	9,4	0,99	0,10	0,011	0,3	10,3	33,1
4	2,30	5,0	4,1	9,4	2,5	0,10	0,12	0,033	2,1	1,7	21,0

почве [3, 6]. Очевидно, что биологическая и химическая денитрификация в почве взаимосвязана, так как в процессе нитратного дыхания образуются нитриты, являющиеся объектом дальнейшего химического восстановления.

Снижение эффективности азотных удобрений — это не единственная негативная сторона газообразных потерь азота. В последнее время вследствие роста производства азотных удобрений и их применения возрастает опасность увеличения эмиссии NO₂ из почвы в атмосферу, обусловленной возможным участием данного газа в цепных реакциях в озоновом слое стратосферы, что приводит к разрушению последнего [7]. В этой связи изучение механизма газообразных потерь азота и разработка путей снижения количества окислов азота в их составе являются особенно актуальными. Проведенные работы посвящены в основном газообразным потерям азота из почв сельскохозяйственных угодий и лишь немногие из них — трансформации азота в лесных почвах [6]. Между тем эти почвы занимают обширные территории; общая площадь земель единого лесного фонда СССР составляет 56 % всей территории (1259 млн. га), в том числе 810 млн. га занято лесом [1].

Нами в серии лабораторных опытов изучались газообразные потери азота из лесных почв: 1 — горная бурая лесная ненасыщенная остаточно-карбонатная среднегумусная тяжелосуглинистая; 2 — горная светло-серая лесная среднесуглинистая; 3 — горная бурая лесная кислая грубогумусная глубокоглееватая среднесуглинистая и 4 — торфянистая подзолистая песчаная. Образцы почв были взяты из ненарушенного профиля (слой 0—20 см); первые три — в горных районах Краснодарского края, четвертая — в Костромской области. Основными древесными породами были граб, дуб, пихта и сосна. Почвы различались по содержанию гумуса и кислотности (табл. 1).

Опыты проводили в анаэробных условиях в среде гелия в специальных герметичных сосудах емкостью 100 мл. Азотные удобрения в виде NaNO₃ и фосфорно-калийные удобрения в виде смеси одно- и двухзамещенного фосфата калия вносили из расчета по 10 мг N, P₂O₅ и K₂O на 50 г. Почву увлажняли до 60 % ПВ и после тщательного перемешивания помещали в сосуды, которые после многократного вакуумирования воздуха заполняли гелием. Почву в сосудах компостировали в течение 30 дней.

Содержание в почвенном воздухе CO₂, O₂, N₂O и N₂ контролировали хроматографическим методом на модифицированном приборе «Газохром 3101». CO₂ и N₂O разделяли в тефлоновой колонке (длина — 2,0 м, внутренний диаметр — 3 мм), наполненной сорбентом «Рогарак Q» (60—80 меш), O₂ и N₂ — в тефлоновой колонке (длина — 1,5 м, внутренний диаметр — 3 мм), наполненной молекулярными ситами 5А (60—80 меш). В качестве детектора использовали катарометр. Концентрации газов рассчитывали по калибровочным кривым. Содержание NH₃, NO и NO₂ в почвенном воздухе определяли с использованием системы поглотителей: NH₃ (во всех опытах не был обнару-

Динамика выделения CO_2 из лесных почв (мг $\text{C}-\text{CO}_2$)

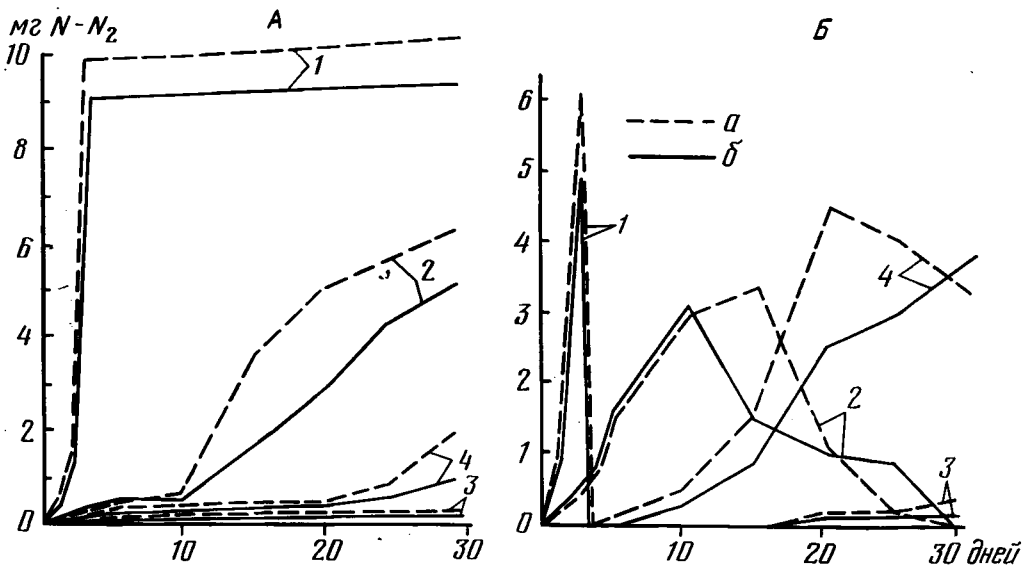
Почва	Экспозиция, сут					
	5	10	15	20	25	30
1	12,3	13,5	14,2	15,1	15,8	16,3
	15,9	18,3	20,1	23,5	24,8	25,9
2	2,7	7,8	8,7	10,4	10,6	13,7
	2,5	7,9	9,5	11,9	14,2	19,3
3	0,5	1,3	1,3	1,8	1,9	2,1
	0,6	1,2	1,2	1,7	1,6	2,0
4	0,5	0,6	1,9	4,2	5,1	5,8
	0,6	1,2	2,7	6,2	9,4	10,5

Примечание. Здесь и в табл. 3 в числителе — без глюкозы, в знаменателе с глюкозой.

жен) — в растворе 0,02 н. H_2SO_4 ; NO_2 — по Гриссу; NO — по Гриссу после предварительного окисления перманганатом калия до NO_2 . Концентрацию минеральных форм азота в почве и рН измеряли потенциометрически, нитратов — селективным электродом, нитритов и аммонийного азота — газовыми электродами.

Результаты исследований

В предыдущей работе [4] была показана тесная взаимосвязь агрохимических свойств почвы и ее биологической активности, размера и состава газообразных потерь азота. Более интенсивному выделению CO_2 из почвы, что является показателем активности почвенной микрофлоры, способствовали увеличение содержания органического вещества и снижение кислотности. Это характерно и для лесных почв, взятых для опытов. В табл. 2 представлены данные о динамике выделения CO_2 из почв в анаэробных условиях. Наиболее интенсивно CO_2 выделялся



Газообразные потери азота натриевой селитры при ее внесении в бурую лесную слабонасыщенную (1), светло-серую лесную (2), бурую лесную кислую (3) и торфянистую подзолистую (4) почвы.

а — с глюкозой; б — без глюкозы; А — $\text{N}-\text{N}_2$; Б — $\text{N}-\text{N}_2\text{O}$.

из бурой лесной ненасыщенной почвы, отличавшейся высоким содержанием гумуса и слабокислой реакцией.

В почве 1 уже к 5-му дню содержание $C-CO_2$ достигало 12,3 мг, что в 5 раз больше, чем в светлосерой почве, и в 24 раза больше, чем в бурой лесной кислой и подзолистой. Отмеченное преимущество сохранялось до конца опыта. В вариантах с глюкозой интенсивность выделения CO_2 из почв, кроме почвы 3, резко увеличивалась.

Ингибирование дыхания кислых почв в анаэробных условиях под влиянием глюкозы [4] связано, по-видимому, с угнетением микроорганизмов кислыми промежуточными продуктами биологической деструкции последней.

Анализ данных рисунка и табл. 3 показывает, что интенсивность образования газообразных азотсодержащих продуктов денитрификации (N_2 , N_2O , NO и NO_2) и их содержание в почвенном воздухе тесно коррелируют с микробиологической активностью почв. Так, максимальное количество N_2O было выделено в почве 1, отличавшейся наибольшей активностью почвенной микрофлоры. В этой почве N_2O начинала образовываться практически сразу после закладки опыта и ее содержание достигало максимума — 4,97 мг $N-NO_2$ без глюкозы и 5,81 мг $N-N_2O$ с глюкозой — к двухдневной экспозиции. В более поздний период N_2O в надпочвенной атмосфере не обнаружена. Столь быстрое выделение и восстановление большого количества N_2O сопровождалось не менее интенсивной эмиссией одного из терминальных продуктов биологического восстановления нитратов — молекулярного азота (рисунок), которого к моменту исчезновения N_2O в почвенном воздухе (через 3 сут) накопилось 9,02 и 9,83 мг соответственно в вариантах без глюкозы и с глюкозой, или 95 % общего количества этого газа, выделившегося из почвы за 30 дней. Над почвой 2 N_2O также была обнаружена в первые дни опыта, но выделялась она менее интенсивно, чем в почве 1. Содержание N_2O в воздухе серой лесной почвы достигало максимума к 10-му и 15-му дням (3,06 и 3,34 мг N соответственно без глюкозы и с глюкозой), а полная ее редукция заканчивалась лишь к концу опыта (рисунок). Азот в молекулярной форме терялся из этой почвы также менее интенсивно, и общие потери его составили к концу опыта 5,21—6,24 мг. В почвах 3 и 4 в отличие от двух рассмотренных биологически малоактивных почв N_2O накапливалась в течение всего опыта. Так, эмиссия N_2O из почвы 4 за 30 дней составила 3,82 мг, из почвы 3 — всего 0,08 мг азота (рисунок). В присутствии глюкозы процесс образования N_2O активизировался, выделение последней возросло вдвое к 20-дневной экспозиции; для подзолистой почвы характерна даже частичная редукция N_2O после 20-дневного срока. Выделение N_2 из почв 3 и 4 было невелико и не превышало 0,5 мг, лишь в подзолистой почве с глюкозой образовалось 1,81 мг $N-N_2$.

К концу опытного периода (30 сут) в почвенном воздухе сосудов были также обнаружены NO и NO_2 (табл. 3). В атмосфере над биологически активными почвами окислы азота либо не были обнаружены (в почве 1), либо они присутствовали в небольшом количестве (в почве 2).

Значительные потери азота удобрения в виде окислов азота отмечены в кислой подзолистой почве и особенно в почве 3 — соответственно 1,6—11,8 и 53,6—73,6 % $N-(NO+NO_2)$. Между общими газо-

Т а б л и ц а 3

Газообразные потери азота (мг)
из лесных почв к 30-дневной экспозиции
(внесено 10 кг $N-NaNO_3$)

Почва	N_2	N_2O	NO	NO_2	Всего
1	9,45	0	0	0	9,45
	10,30	0	0	0	10,30
2	5,21	0	0,02	0,01	5,24
	6,24	0	0,03	0,01	6,28
3	0,05	0,08	0,09	0,06	0,28
	0,11	0,22	0,83	0,09	1,25
4	0,45	3,82	0,48	0,09	4,84
	1,21	3,58	0,06	0,02	4,87

Содержание минерального азота (мг на сосуд) в лесных почвах в конце опыта и их кислотность

Почва	Без глюкозы				С глюкозой			
	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	pH_{KCl}	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	pH_{KCl}
1	0,07	0,24	4,99	7,15	0,28	0,25	5,18	6,39
2	4,01	0,01	3,42	5,26	3,15	0,02	4,72	5,30
3	10,81	0,03	2,54	3,83	10,22	0,01	2,78	3,85
4	5,20	0,08	0,16	4,54	4,91	0,05	1,84	4,80

образными потерями азота и биологической активностью лесных почв существует прямая зависимость (табл. 3).

Результаты определения содержания минерального азота в почвах (табл. 4) свидетельствуют о том, что нитраты полностью редуцировались только в бурой лесной ненасыщенной почве, тогда как в остальных почвах осталось большое количество нитратов (3,15—10,81 мг на сосуд). В светло-серой лесной и подзолистой почвах около половины внесенных нитратов восстановлено, а в бурой лесной кислой — трансформация нитратов была минимальной. Содержание нитратов в почвах варьировало от 0,01 до 0,25 мг на сосуд. Во всех почвах отмечалась значительная аммонификация — содержание $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ по сравнению с исходным увеличилось за время компостирования в 5—37 раз (табл. 1 и 4).

В настоящее время широко применяется метод прямого количественного определения газообразных потерь азота посредством измерения эмиссии N_2O из почв, причем восстановление этого газа ингибируется при наличии в среде ацетилена [5]. Нами использовался этот метод для выявления скорости восстановления N_2O в течение первых дней опыта в почвах, отличавшихся наибольшей активностью микрофлоры: бурой лесной ненасыщенной и серой лесной. Установлено, что процессы накопления N_2O в почвенном воздухе и восстановления его до N_2 протекали одновременно (табл. 5). Так, если в атмосфере с почвой 1 без ацетилена выделявшаяся N_2O редуцировалась к 3-му дню опыта, то в вариантах с ацетиленом концентрация $\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ на 1, 2 и 3-и сут была соответственно на 0,25; 0,40 и 9,12 мг больше. Аналогичная картина характерна и для серой лесной почвы, хотя скорость образования и восстановления N_2O были меньше (табл. 5). Несмотря на то, что ацетилен эффективно подавлял восстановление N_2O , ингибирующее действие его со временем ослабевало — на 4-е сутки в почве 1 концентрация N_2O снизилась с 0,12 до 7,94 мг без глюкозы и с 7,21 до 6,35 мг N с глюкозой. В то же время в присутствии глюкозы в почве 1 concentra-

Таблица 5

Восстановление N_2O в лесных почвах в зависимости от действия ацетилена (мг $\text{N}-\text{N}_2\text{O}$)

Почва	С глюкозой				Без глюкозы			
	экспозиция, сут							
	1	2	3	4	1	2	3	4
Без ацетилена								
1	0,98	4,97	0	0	1,09	5,81	0	0
2	0,11	0,31	0,69	1,15	0,10	0,24	0,69	1,09
1 % ацетилена								
1	1,23	5,37	9,12	7,94	1,39	6,09	7,21	6,35
2	0,16	0,38	0,84	1,38	0,13	0,20	0,60	1,20

ция N_2O через 2 сут (вариант с ацетиленом) была меньше, чем без глюкозы (табл. 5). Это позволяет заключить, что способность ацетилена ингибировать редукцию N_2O до N_2 снижается при наличии в почве легко разлагаемого органического вещества.

Газообразные потери азота из почв, по-видимому, связаны с биологическим восстановлением нитратов и химическим взаимодействием с почвой промежуточных продуктов редукции нитратного азота, чему способствовали анаэробные условия и высокая биологическая активность почв.

В опытах с ингибированием редукции N_2O ацетиленом процессы ее образования и восстановления в биологически активных почвах протекали одновременно, что свидетельствует об отсутствии «лагового» периода. Химические реакции, связанные с автодеструкцией нитритов, играют, вероятно, второстепенную роль в газообразных потерях азота из почвы.

Скорость хемоденитрификации нитритов зависит от реакции среды. Так, если в кислой серой лесной почве (pH_{KCl} 5,3) количество NO и NO_2 небольшое, то из бурой лесной почвы (pH_{KCl} 7,2, табл. 4) эти газы не выделялись, а содержание нитритов к концу опыта было в 3—10 раз больше, чем в других почвах.

Известно, что биологическая денитрификация имеет ступенчатый характер, при этом образуется ряд промежуточных соединений, в том числе нитритов. Вероятно, биологическая редукция NO_3^- в бурой лесной почве 3 затормаживалась на стадии образования нитритов, химически разлагающихся в кислой среде, о чем можно судить по небольшому их содержанию и значительной эмиссии NO (табл. 3 и 4).

В подзолистой почве нитраты восстанавливались, по-видимому, как биологическим, так и химическим путем. Над этой почвой наряду с молекулярным азотом и N_2O накапливались NO и NO_2 (табл. 3), хотя и в этом случае биологическое восстановление нитратов было неполным.

Заключение

Газообразные потери азота натриевой селитры в анаэробных условиях изменялись в прямой зависимости от биологической активности почв. Наименьшие потери азота удобрения отмечены в кислой бурой лесной грубогумусированной почве, наибольшие — в бурой ненасыщенной лесной; подзолистая торфянистая и светло-серая лесные почвы занимали по этому показателю промежуточное положение.

Степень гумусированности и биологическая активность почв оказывали также большое влияние на состав газообразных потерь азота удобрения из почвы.

В составе газообразных продуктов почв с высокой биологической активностью преобладали восстановленные формы азота — молекулярный азот и N_2O , в кислой бурой лесной почве — NO .

ЛИТЕРАТУРА

1. Лесное хозяйство СССР. М.: Гослесхоз, 1984. — 2. Макаров Б. Н. Влияние некоторых факторов на выделение окислов азота из почвы. — *Агрохимия*, 1967, № 10, с. 85—90. — 3. Смирнов П. М. Вопросы агрохимии азота (в исследованиях с ^{15}N). — М.: ТСХА, 1982. — 4. Смирнов П. М., Кидин В. В., Торшин С. П. Влияние почвенного плодородия на газообразные потери азота почвы и удобрений. — *Почвоведение*, 1981, № 11, с. 99—107. — 5. Федорова Р. И., Милехина Е. И., Ильюхина М. И. О возможности метода «газообмена» для обнаружения жизни вне Земли — идентификация азотфиксирующих микроорганизмов. — *Изв. АН СССР, сер. биол.*, 1973, № 6, с. 797—806. — 6. Nommik K. H. — *Acta Agric. Scand.*, 1956, vol. 6, N 2, p. 195—228. — 7. Wijler I., Delwiche D. D. — *Plant a. Soil.*, 1954, vol. 5, N 2, p. 155—169.

Статья поступила 23 января 1985 г.

SUMMARY

Moded laboratory experiments have shown close correlation between size and composition of gaseous losses of nitrogen from sodium nitrate of forest soils and biologic activities of the latter.

The lowest rates of reduction and losses of fertilizer nitrogen in gaseous form are characteristics of acid brown forest soil, the highest rates characterize brown weakly unsaturated soil, peaty-podzolic and light-grey forest soils stand in between.

Reduced forms of molecular nitrogen and nitrous oxide prevail in gaseous products of soils of high biologic activity; nitrogen oxide prevails in acid brown forest soil.