



**MIKROKOZMOSZ KÍSÉRLETI RENDSZER OPTIMALIZÁLÁSA
TALAJ SZÉN-NITROGÉN CIKLUSOK GÁZALAKÚ
(NO, N₂O, CO₂) FORMÁINAK VIZSGÁLATÁHOZ**

KAMPFL GYÖRGYI

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

KÖRNYEZETTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

2013

Doktori iskola

megnevezése:

Környezettudományi Doktori Iskola

tudományága:

Környezettudomány

vezetője:

Dr. Heltai György

egyetemi tanár, DSc

SZIE Mezőgazdaság- és Környezettudományi Kar

Környezettudományi Intézet

Kémia és Biokémia Tanszék

Témavezető:

Dr. Mészárosné Dr. habil. Bálint Ágnes

egyetemi docens, PhD

SZIE Mezőgazdaság- és Környezettudományi Kar

Környezettudományi Intézet

Kémia és Biokémia Tanszék

Külső Konzulens:

Dr. Torkos Kornél, ny. egyetemi docens

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

TARTALOMJEGYZÉK

TARTALOMJEGYZÉK	3
1. BEVEZETÉS	5
1.1. A téma aktualitása, jelentősége.....	5
1.2. Célkitűzések	6
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	9
2.1. Denitrifikáció.....	9
2.1.1. A környezeti tényezők: éghajlat, időjárás, hőmérséklet, csapadékmennyiség hatása a denitrifikációra	11
2.1.2. A talaj fizikai és kémiai tulajdonságának hatása a denitrifikációra.....	11
2.2. Nitrifikáció	12
2.3. A talaj eredetű üvegházgáz-emisszió térbeli heterogenitása és annak okai.....	13
2.4. A talaj eredetű üvegházgáz-emisszió vizsgálati módszerei.....	14
2.4.1. A kamra módszer	14
2.4.2. Üvegházi és laboratóriumi kísérletek.....	15
2.4.3. A talajminták összegyűjtése és tárolása laboratóriumi vizsgálatokhoz.....	15
2.4.4. A laboratóriumi kísérletekben felhasznált talajminták előkészítése; a talajtömörödés okai és kísérleti modellezése, víztartalom beállítás	16
2.5. A talaj és műtrágya eredetű üvegházgáz-emisszió vizsgálatának gázkromatográfiás analitikai eljárásai	19
2.5.1. Gázkromatográfiás elemzés	21
2.5.1.1. Oszloptípusok, injektálási technikák.....	21
2.5.1.2. A kromatogram kialakulása; a csúcscsúszélesedés okai.....	21
2.5.1.3. Az üvegházgáz-emisszió mérése során alkalmazott legfontosabb detektorok	23
2.5.1.4. A gázkromatográfiás elemzés hatékonyságát zavaró tényezők kiküszöbölése	24
2.6. Irodalmi összefoglalás.....	25
3. ANYAG ÉS MÓDSZER	27
3.1. Az analitikai módszerek optimalizálása.....	27
3.1.1. A gázkromatográfiás rendszer elválasztási hatékonyságának növelése	27
3.1.1.1. A kromatográfiás csúcscsúszélesedés problémáinak megoldása	27
3.1.1.2. A CO ₂ és a N ₂ O együttes elúciójának kiküszöbölése	28
3.1.2. A víz zavaró hatásának eliminálása	28
3.1.2.1. Drierite alkalmazása előtétoszlopban.....	29
3.1.2.2. Nafion alkalmazása előtétoszlopként	29
3.2. Mikrokozmosz kísérleti rendszer optimalizálása érdekében végzett üvegházgáz-emissziós kísérletek	30
3.2.1. Nagy szárnnyílású, csiszolatosan zárható üveg mikrokozmoszok	30
3.2.2. Mikrokozmosz kísérletekben alkalmazott üres folyadéküvegek gáztömörségének vizsgálata	32
3.2.3. Talaj eredetű üvegházgáz-emisszió on-line vizsgálatára alkalmas mikrokozmosz eszközrendszer tanulmányozása során végzett kísérletek	32
3.2.3.1. Helyszín és mintavétel	32
3.2.3.2. Alkalmazott kezelések.....	34
3.2.4. Mikrokozmosz rendszer fejlesztése	39
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	43
4.1. Az analitikai módszerek optimalizálása.....	43
4.1.1. A gázkromatográfiás analitikai rendszer elválasztási hatékonyságának növelése	43
4.1.1.1. A kromatográfiás csúcscsúszélesedés problémáinak megoldása	43
4.1.1.2. A CO ₂ és a N ₂ O együttes elúciójának kiküszöbölés.....	49
4.1.2. A víz zavaró hatásának eliminálása	50
4.1.2.1. Nátronmeszet és Drierite-ot tartalmazó előtétoszlopok alkalmazásának hatása a N ₂ O és CO ₂ elválasztására	51
4.1.2.2. Nafion membrán alkalmazása előtétoszlopként	53
4.2. Mikrokozmosz kísérleti rendszer optimalizálása érdekében végzett üvegházgáz-emissziós kísérletek	57
4.2.1. Nagy szárnnyílású, csiszolatosan zárható üveg mikrokozmoszok	57
4.2.2. Mikrokozmosz kísérletekben alkalmazott üres folyadéküvegek gáztömörségének vizsgálata	58
4.2.3. Talaj eredetű üvegházgáz-emisszió on-line vizsgálatára alkalmas mikrokozmosz eszközrendszer tanulmányozása során végzett kísérletek	60
4.2.3.1. Az egyes kísérlet sorozatokban mért teljes N ₂ O és CO ₂ kibocsátás és az azt befolyásoló tényezők.....	60
4.2.3.2. Az egyes kísérlet sorozatokban mért műtrágya eredetű ¹⁵ N ₂ O és ¹⁵ N ₂ O kibocsátás és az emissziót befolyásoló tényezők.....	77

4.2.4. Mikrokozmosz rendszer fejlesztése	84
4.3. Új tudományos eredmények	92
5. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK.....	93
5.1. A nem kellően hatékony analitikai módszerek korrekciója	93
5.1.1. A víz zavaró hatásának kiküszöbölése; Nafion alkalmazása előtétoszlopként.....	93
5.2. Mikrokozmosz kísérleti rendszer optimalizálása érdekében végzett laboratóriumi üvegházgáz-emissziós kísérletek.....	93
5.2.1. Mikrokozmosz kísérletek üres folyadéküvegekben	93
5.2.2. Talaj eredetű üvegházgáz-emisszió on-line vizsgálatára alkalmas mikrokozmosz eszközrendszer tanulmányozása során szerzett tapasztalatok	94
5.2.2.1. Helyszín és mintavétel, mintatárolás.....	94
5.2.2.2. Alkalmazott kezelések.....	95
5.2.3. Mikrokozmosz rendszer fejlesztése	96
6. ÖSSZEFOGLALÁS MAGYAR ÉS ANGOL NYELVEN.....	97
6.1. Összefoglalás	97
6.2. Summary	98
MELLÉKLET	99
1. Melléklet – Felhasznált irodalmi források.....	99
2. Melléklet – A 4.2.3. fejezetben ismertetett a II., III. és IV. UFZ-beli kísérletsorozatban mért talajmintánkénti gázemisszió változások	109
2.1. Melléklet A teljes (talaj és műtrágya eredetű) N ₂ O és CO ₂ kibocsátás időbeli változása	109
2.2. Melléklet A műtrágya eredetű ¹⁵ N-NO és ¹⁵ N-N ₂ O kibocsátás időbeli változása.....	118
3. Melléklet – Statisztikai elemzés varianciaanalízissel	125
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	136

1. BEVEZETÉS

1.1. A téma aktualitása, jelentősége

Az ipari forradalom óta fokozódó ipari és mezőgazdasági termelés az emberiség növekvő igényeinek kielégítése mellett a XX.-XXI. századra új, a természeti környezetet veszélyeztető problémák megjelenését is eredményezte. A globális klímaváltozás kedvezőtlen hatásai az egész földön érezhetőek és más környezetvédelmi problémákkal együtt hozzájárulnak új igények pl. az egészséges környezetben éléshez való jog megfogalmazásához. A klímaváltozással összefüggésben az üvegházgázok légköri koncentrációjának emelkedését a kutatók meghatározó tényezőnek tartják és a nagy kibocsátó rendszerek közül a mezőgazdaságnak komoly szerepet tulajdonítanak. Az 1997-ben aláírt Kiotói Egyezményben az iparosodott államok kötelezték magukat arra, hogy széndioxid (CO₂) kibocsátásukat az aláírást követő évtizedben 5,2 százalékkal az 1990-es szint alá csökkentik (Kiotói 2007). A 2005. február 16-án életbe lépő egyezményhez 2006. decemberéig 169 ország csatlakozott és érvényességét az ENSZ katarai klímakonferenciáján nyolc évvel (2020-ig) meghosszabbították ([origo] 2012).

A csökkentési előírások hatékonyabbá tétele érdekében az egyezményt aláíró vezetők úgy döntöttek, hogy a nemzetek fejlettsége szerint differenciálva országokra lebontva írják elő a kibocsátás-csökkentést, a folyamatot pedig üzleti mechanizmusokkal próbálják katalizálni kialakítva a kibocsátási jogok kereskedelmi rendszerét (Hungarian 2010). Amint Béres (2005) megállapítja, bár a Magyarországra érvényes kibocsátási kvóták még nem jelentenek problémát a mezőgazdaságban, a jövőben a CO₂-kersekedelemmel kapcsolatos lehetőségeket és más szektorok tapasztalatait is figyelembe kell venni a mezőgazdasági beruházások tervezésekor. Ezenkívül már most érdemes olyan agrotechnológiai (pl. talajművelési, mű- és szervesstratégázási, öntözéses, biotermesztéses) eljárásokat (Győri 2012) kidolgozni, amelyekkel a mezőgazdasági eredetű környezetszennyező gázok emissziója minimális szinten tartható.

A Szent István Egyetem Mezőgazdaság- és Környezettudományi Kar (SZIE MKK) Kémia és Biokémia Tanszékén folytatott OTKA pályázatokba (T035189: Különböző nitrogénforrások és nehézfémek hatásának értékelése a talaj nitrogéntartalmú gázemissziójára, 72926: Eltérő nedvességviszonyok és nitrogén-tápanyagellátási módok hatása a talaj NO_x és CO₂ produkciójára, termékenységre és mikrobiológiai aktivitására szántóföldi és modellkísérletben) 2001-től kapcsolódtam be. Ezen pályázatok keretében együttműködő partnereinkkel közösen szántóföldi, tenyészedény, valamint laboratóriumi kísérletekben vizsgáltuk a növénytermesztés során fellépő

főleg nitrifikációs és denitrifikációs eredetű környezetszennyező gázprodukciónak és az azt befolyásoló tényezőket. A viszonylag kis költségigényű, kisméretű modellkísérletek lehetővé tették a gázemissziót befolyásoló különböző tényezők reprodukálható körülmények közötti, tetszőleges kombinációban való tanulmányozását olyan ismereteket eredményezve, amelyek elemzése hozzájárulhat a nagyobb léptékű és költségesebb tenyészedény, valamint szántóföldi kísérletek hatékonyabb megtervezéséhez.

A Kémia és Biokémia Tanszéken kialakított mikrokozmosz kísérleti rendszerekben különböző kezelésekben részesített talajminták fölött lévő gáztérből a dinitrogén-oxid (N_2O) és a CO_2 tartalmat mértük rendszeresen gázkromatográffal (GC), továbbá 2004-től a nitrogén-monoxid (NO) mennyiségét is NO-analizátor használatával kézi injektálással, külső standardokat és egy pontos lineáris kalibrálást alkalmazva.

1.2. Célkitűzések

A „Mikrokozmosz kísérleti rendszer optimalizálása talaj szén-nitrogén ciklusok gázalakú (NO , N_2O , CO_2) formáinak vizsgálatához” című kutatómunkám célkitűzései között szerepelt az alkalmazott mikrokozmosz kísérleti eszközrendszer továbbfejlesztése a mikrobiális változások követését hatékonyabban lehetővé tevő berendezések kialakításával, valamint az üvegházhatású gázok gázkromatográfiás elemzési módszerei pontosságának és teljesítményének növelése. Először az analitikai rendszer fejlesztését kezdtem el, majd a közvetlenül a méréseket zavaró analitikai problémák kiküszöbölése után nyílt lehetőségem a mikrokozmosz eszközrendszer fejlesztésére. Ennek részeként 2008/2009-ben a hallei Helmholtz Umweltforschung Zentrum (UFZ) Talajfizikai Osztályán a Stabil Izotópok és Biogeokémiai Ciklusok (SIBC) kutatócsoport által kifejlesztett mikrokozmosz rendszerrel végeztem kísérleteket, hogy a tapasztalatok birtokában hazatérésem után új mikrokozmosz rendszer kialakítását kezdhessem el. A kitűzött célok megvalósításával; tehát a talajban lejátszódó üvegházgáz-emissziót eredményező folyamatok laboratóriumi tanulmányozásához szükséges körülmények megfelelő kialakításával részt kívánok venni az üvegházgáz-kibocsátás csökkentésére irányuló kutatásokban, amelyek eredménye a jövőben remélhetőleg hozzájárul a fenntartható fejlődés megteremtéséhez.

Tevékenységgel kapcsolatban kérdésként fogalmazódhat meg, hogy a vázolt fejlesztési irányok képezhetik-e tudományos kutatómunka alapját. Szűcs et al. (2008) „A tudományos megismerés rendszertana” című művében egyrészt kinyilvánítja, hogy „A fejlesztés az alap- és alkalmazott tudományos eredmények birtokában végzett magas színvonalú, de nem tudományos tevékenység. Célja valamilyen gyakorlati tevékenység eljárásainak, módszereinek, anyagainak vagy eszközeinek

javítása, a technológia vagy technika átalakítása.”, másrészt viszont True-t idézve kifejti, hogy „a kutatás megjelölés csak az olyan tudományos munkát illeti meg, amely meghatározott probléma megoldására irányul megfelelő tudományos módszerek alkalmazásával”, továbbá megállapítja, hogy „egyesek kutatásnak csak az alapkutatót tekintik”. A kutatási folyamatot a szerzők nem lineáris, hanem cirkuláris jelenségként írják le, „mert mindig új problémák generálódnak, amelyeket meg kell oldani”. Azt is megállapítják, hogy „az ismeretek gyakorlati hasznosítása, vagy a tudományos információk generálhatnak új problémákat, amelyeket információszerzéssel nem tudunk megoldani. A megoldást kutatással keressük, amely a meglévő ismeretekre támaszkodik. ... Az ismeretek képezik a fejlesztő kutatások, a hasznosítás, de a kutatások alapjait is.” A fentiek tükrében úgy vélem, hogy bár kutatómunkám némileg eltér ugyan az általános kutatás-módszertani gyakorlattól, amely általában szakirodalom-kutatással és dokumentációval kezdődik (Beke 2006, Szűcs et al. 2008, Tóth 2011), mégis részét képezheti a „fejlesztő kutatásnak”, ugyanis módszereit tekintve a kezdeti esetenkénti megfigyelésekből kiinduló tudományos probléma-megfogalmazás után már nagymértékben támaszkodik a tudományos kutatások módszertanára pl. szabályos kísérletek előre tervezett, reprodukálható elvégzésével, amelyek tapasztalataim szerint is igen gyakran – a kutatási folyamatokra jellemző cirkularitással – generáltak újabb és újabb problémákat. És bár Szűcs et al. (2008) felveti, hogy „Probléma nélkül nincs kutatás, de jelentéktelen probléma kutatásával sem valósíthatók meg jelentős eredmények.”, az álláspontot kiegészítve úgy vélem, hogy jelentéktelen(nek tűnő) problémák meg nem oldása viszont megakadályozhatja a jelentős eredmények elérését, amint fordítva is igaz: kisebb pl. módszertani problémák megoldása is hozzásegítheti a kutatót váratlan, a célkitűzései között esetleg nem is szereplő új eredmények felismeréséhez.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Környezetvédelmi problémák (pl.: a globális felmelegedés és az ózonpajzs elvékonyodása) kiváltó okaként a CO₂ és nitrogén tartalmú gázemissziót régóta széles körben tanulmányozzák. A N₂O globális hővezető képessége mintegy 300-szorosa a szén-dioxidénak (Koponen et al. 2004, Khalil et al. 2002, IPCC 2007), a sztratoszférába diffundálva pedig a N₂O NO-dá alakul, amely katalizálja az ózon bomlását (Paul & Clark 1989).

A N₂O koncentrációja a légkörben évente 0,2 százalékkal növekszik és a sarki jég vizsgálatán alapuló mérések tanúsága szerint a növekedés csak a XX. században kezdődött. A térbeli eloszlásokat elemezve azt találták, hogy a szárazföldi levegő nagyobb mennyiségben tartalmaz N₂O-t, mint a tengeri eredetű (Khalil et al. 2002), a N₂O-koncentráció alakulásában megfigyelt időbeli és térbeli tendenciák tehát felhívják a figyelmet az antropogén források szerepére. Ezen források nagy részét már sikerült azonosítani és a különböző vizsgálatok rendszerint megegyeznek abban, hogy a növekvő légköri CO₂ és N₂O koncentráció előidézésében jelentős szerepet tulajdonítanak a mezőgazdaságnak (Hellebrand et al. 2003, Akimoto et al. 2005, Mørkved et al. 2006; Ruser et al. 2006). Magyarországon, ahol a mezőgazdasági művelés alatt álló terület az ország teljes területéhez képest viszonylag magas (Argentínához és Új-Zélandhoz hasonlóan 63 %) (NSÉ 2004), igen fontos vizsgálni a mezőgazdaság hozzájárulását az üvegházgáz-kibocsátáshoz, valamint az emissziót befolyásoló tényezőket annak érdekében, hogy különböző környezetbarát földhasználati stratégiákat pl. talajkímélő talajművelést (Gyuricza et al. 2005), sekély művelést (Ahmad et al. 2009), direktvetéses technológiát (Chatskikh & Olesen 2007) lehessen kifejleszteni figyelembe véve pl. az optimális trágyázási (Chantigny et al. 2002, Dalal et al. 2010), műtrágyázási (Chu et al. 2007, Guo & Zhou 2007, Allen et al. 2010), növénygazdálkodási (Guo & Zhou 2007, Fernández-Luqueño et al. 2009) és legeltetési (Chen et al. 2010) stb. gyakorlatot.

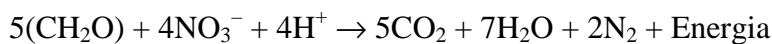
2.1. Denitrifikáció

A feltételezések szerint a mezőgazdasági eredetű CO₂ emisszióhoz a talaj mikrobiális folyamatai, valamint a gyökérlégzés járulnak hozzá jelentősen. A talajban azonban számos olyan folyamat is lezajlik, amelyekben N₂O termelődik: például autotróf (Poth & Focht 1985) és heterotróf (Schimel et al. 1984) nitrifikáció, nitrit ammóniává történő redukciója, enzimikus denitrifikáció (Firestone et al. 1979, Paul & Clark 1989), asszimilációs denitrifikáció (Paul & Clark 1989), disszimilációs denitrifikáció (Paul & Clark 1989), nitrifikáló denitrifikáció (Kool et al. 2011), „anammox” (anaerob ammónia oxidáció) (Ye & Thomas 2001) és más, nem biológiai reakciók (van Hecke et al.

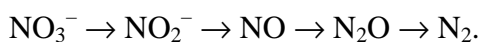
1990) során. A NO és N₂O emisszió esetében azonban általában a mikrobiálisan meghatározott nitrifikációt és denitrifikációt tekintik elsődleges fontosságúnak (Davidson et al. 1986; Russow et al. 2000; Stange és Döhling 2005). Bár a denitrifikáció a nitráttartalom csökkentésével a nitrát-kimosódásból eredő káros hatásokat képes csökkenteni, a fokozott N₂O és CO₂ emisszió környezetszennyezése szintén jelentős (Szili-Kovács & Németh 2006).

Az elsősorban nitrifikációs eredetű NO és a denitrifikációs eredetű N₂O arányát a nitrifikáció és a denitrifikáció viszonylagos fontosságának jellemzésére használják. Így laboratóriumi vizsgálatokban azt tapasztalták, hogy a nitrifikációs folyamatok dominanciájakor a gázemisszió NO/N₂O aránya egyhez van közel, viszont denitrifikálók túlsúlya esetén az arány egynél kisebb. A szántóföldi körülményekre való extrapoláláshoz kellő körültekintés kell, de az uralkodó folyamat bizonyos mértékű előrejelzésére a hányados alkalmas lehet (Global 2001, Scheer et al. 2009). A hasonló N₂/N₂O arány rendkívüli mértékben függ a felhasználható szén- és nitrát (NO₃⁻)-forrástól, valamint a nedvességtartalomtól (Mathieu et al. 2006).

Az enzimikus denitrifikáció során specifikus reduktáz enzimek irányítása alatt a nitrát (NO₃⁻) nitritté (NO₂⁻), majd gázalakú N₂O-dá, valamint nitrogénné (N₂) redukálódik. A denitrifikációt legnagyobb részt heterotróf baktériumok végzik, amelyek összetett szerves nitrogén- és szénvegyületeket kívánnak meg az anyagcseréjük során zajló szintézisekhez. A rendelkezésre álló szerves szubsztrát szolgáltatja az elektronokat is, amelyeket oxigén hiányában a NO₃⁻-N vesz fel a mikrobiális növekedés folyamán. A szerves anyag lebomlása CO₂-t termel és az O₂-szintet csökkentve a denitrifikáció számára kedvező anaerob körülményeket teremt. Átmeneti terméként NO₂⁻-ből NO is kialakulhat. Végül a redukció változó arányban N₂O-ban illetve N₂-ben fejeződik be (Paul & Clark 1989, Granli & Bøckman 1994). A példaként áttekintett reakció



lépésenként megy végbe:



A különböző környezeti tényezők, a talaj fizikai és kémiai tulajdonságai, a jelenlévő nitrogénformák és mikroorganizmusok, esetlegesen jelenlévő nehézfém vegyületek (Szmirnov & Pedisusz 1974) az alkalmazott műtrágyázás és a termelt növényfajták stb. mind-mind befolyásolják a denitrifikációt és részesezésének mértékét a talaj teljes N₂O emissziójában.

2.1.1. A környezeti tényezők: éghajlat, időjárás, hőmérséklet, csapadékmennyiség hatása a denitrifikációra

Az alapvető környezeti tényezők, amelyek a mikrobiális események mértékét meghatározzák a klimatikus viszonyok: ezen belül a talajnedvesség és a hőmérséklet; valamint a felvehető C és N mennyisége (Ruser et al. 2006, Mathieu 2006, Ma et al. 2007, Guo és Zhou 2007, Chu et al. 2007). A talajhőmérséklet a denitrifikációt befolyásolja közvetlenül, hatást gyakorolva a mikrobiális aktivitásra, és közvetetten; mivel az oxigén oldhatósága és vízben való diffúziója egyaránt függ a hőmérséklettől. Bár Paul és Clark (1989) szerint a denitrifikációhoz minimálisan szükséges hőmérséklet 5 °C körül van, vannak olyan pl. Koponen et al. (2004), Ludwig et al. (2006), Mørkved et al. (2006) Hellebrand et al. (2008) által végzett vizsgálatok, amelyek a víz fagyásának és a hóolvadásnak a N₂O-emisszióra gyakorolt lehetséges hatását tanulmányozzák. A talaj nedvességtartalma befolyásolja az oxigén diffúzióját a mikrobiális aktivitás helyszíneire, azaz ha a megnövekedett víztartalom meggátolja a levegő diffúzióját, a denitrifikáció fokozódása tapasztalható. Általánosságban megállapítható, hogy a talaj vízkapacitása 60 százalékánál alacsonyabb nedvességtartalomnál, illetve 50-80 (60-90) százalékban vízzel telt pórussterű talajnál (Water Filled Pore Space, WFPS) szárazabb talajban a denitrifikáció nem számottevő (Paul & Clark 1989, Global 2001). Zheng et al. (2000) „robbanásszerű” N₂O emissziót tapasztalt rizstermesztő agro-ökoszisztémából mintegy 110 %-os vízkapacitásnál. Néhányan az együttes hatásokat is tanulmányozták. Például Kiese & Butterbach-Bahl (2002) azt tapasztalta, hogy a talaj nedvességtartalma a N₂O emissziót erőteljesebben befolyásolja, mint a CO₂ emissziót. Azt is megfigyelték, hogy a nedvességtartalomban bekövetkező változások nagyobb hatást gyakoroltak a gázkibocsátásra, mint a hőmérsékletváltozások.

2.1.2. A talaj fizikai és kémiai tulajdonságának hatása a denitrifikációra

Az éghajlattal kapcsolatos fizikai tényezőkön (hőmérséklet, csapadék) kívül a talaj fizikai és kémiai tulajdonságai is befolyásolják a denitrifikációt. A talaj nedvességtartalma és oxigén-ellátottsága közvetlen kapcsolatban vannak egymással és a redoxpotenciál változtatásán keresztül gyakorolnak hatást a denitrifikációra (Stefanovits et al. 1999). A talaj vízmegkötő képessége nagymértékben függ a talajtípustól. A különböző talajtípusoknak a N₂O emisszióra gyakorolt hatásával foglalkozó vizsgálatokból megállapítható, hogy kötött talajok esetén a N₂O kibocsátás rendszerint magasabb (Schmädeke 1998, Füleky 1999). A talaj szerkezete (Füleky 1999, Pihlatie et al. 2004), a térfogattömeg, a porozitás, a beszivárgás mértéke (Paul & Clark 1989) szintén meghatározó jelentőségű. A talajban lévő aggregátumok, pórusok és csatornák jelenlétének köszönhetően a

denitrifikációra kedvező körülményeket teremtő anaerob központú szemcsék előfordulhatnak még vízzel telítetlen talaj esetén is, ha a szemcsék mérete nagyobb, mint 3 mm (Harris 1981). Így a különböző szerkezet átalakító művelési módok tanulmányozásának (pl. hagyományos talajművelés és talajművelés hiánya (Ball et al. 1999, Ball et al. 2008, Ahmad et al. 2009, Almaraz et al. 2009, Beare et al. 2009)), valamint laboratóriumi modellezésének is kiterjedt irodalma van.

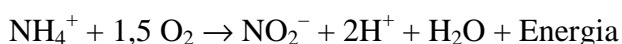
A talaj kiszáradása és nedvesedése a talajban lévő oxigén mennyiségének megváltoztatásával a redoxipotenciál változtatásán keresztül is hat a denitrifikációra. 200-500 mV közötti redoxipotenciálnál már jelentőssé válik a denitrifikációs tevékenység (Stefanovits et al. 1999).

A talaj kémhatása szintén hatással van a redoxipotenciál kialakulására, de a mikrobák működése számára is csak bizonyos pH-tartomány ideális. A legtöbb denitrifikáló baktérium semlegeshez közeli pH értékeknél fejlődik a legjobban. A csökkenő pH csökkenti a CO₂ és a N₂O termelődést (Ellis et al. 1998).

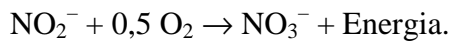
A talaj összetétele és a benne lévő növényi maradványok – a rendelkezésre álló szerves vegyületek mennyisége (Russow et al. 2008) – is hatnak a denitrifikáció mértékére. Huang et al. (2004) összefüggést talált a talaj N₂O és CO₂ emissziója, a talaj oldható szerves széntartalma, valamint a különböző növényi maradványok C/N aránya között. Különböző talajokban mindemellett kiterjedten tanulmányozzák a mikrobaszámot (Kravchenko & Yu 2006, Jung et al. 2011), a művelési módot (Liu et al. 2007, Oorts et al. 2007, Ahmad et al. 2009), a trágyázást (Chantigny et al. 2002, Dalal et al. 2010) és a műtrágyázást (Huang et al. 2004, Chu et al. 2007, Guo & Zhou 2007, Hellebrand et al. 2008, Allen et al. 2010); a növénygazdálkodást (Guo & Zhou 2007, Fernández-Luqueño et al. 2009), a legeltetést (Chen et al. 2010) és például még a földigiliszták jelenlétét vagy hiányát (Parkin & Berry 1999, Rizhiya et al. 2007, Chapuis-Lardy et al. 2010), valamint ezen tényezőknek a mikrobiális folyamatokra gyakorolt szelekciós és erősítő hatását.

2.2. Nitrifikáció

Aerob helyeken nitrifikáció és a NO₂⁻ kémiai lebomlása szintén végbemegy különböző nitrogén-oxidokat és nitrogént termelve. A nitrifikáció tehát olyan aerob folyamat, amelyekben autotróf és heterotróf szervezetek az ammóniumionokat (NH₄⁺) nitritté (NO₂⁻), illetve NO₃⁻-tá alakítják át. Az autotróf nitrifikálók CO₂-t használnak szén-forrásként és energiájukat az NH₄⁺-ok oxidálásából nyerik. A folyamat két lépésben megy végbe. Az első lépésben az NH₄⁺ oxidálódik NO₂⁻-té:



A másodikban pedig a NO_2^- továbbalakul NO_3^- -tá:



N_2O akkor képződhet, ha az oxigénellátottság alacsony, így az ammónium-oxidálók NO_2^- -t használnak alternatív elektronakceptoroként és az első lépés átmeneti termékei vagy a nitrit-ionok maguk kémiai elbomlanak N_2O -dá. Bár a heterotróf nitrifikálók szerepe a N_2O képződésében még nem eléggé tisztázott (Paul & Clark 1989, Granli & Bøckman 1994), szántóföldi vizsgálatok tanúsága szerint igen gyakran alakulhatnak ki olyan körülmények, amikor a N_2O képződésért elsősorban a nitrifikáció a felelős (Chen & Huang 2006).

Azok a tényezők, amelyek hatással vannak a denitrifikációra, hatással vannak a nitrifikációra is, azonban a talaj levegővel való ellátottságát, valamint szerves anyag tartalmát szükséges hangsúlyozni. Bár a magasabb széntartalom fokozza a mikrobiális aktivitást aerob körülmények között, a megnövekvő oxigénfogyasztás anaerob feltételeket eredményezhet csökkentve az autotróf nitrifikációt (Paul & Clark 1989, Granli & Bøckman 1994). Nitrifikációs inhibitorok alkalmazásával az ásványi nitrogén NH_4^+ -ként szintén visszatartható a talajban elkerülve a talajból való kimosódásnak inkább kitett NO_3^- kialakulását (Chaves et al. 2006).

2.3. A talaj eredetű üvegházgáz-emisszió térbeli heterogenitása és annak okai

Számos tanulmány elemezte a talajokból történő üvegházgáz emisszió térbeli változásait és különböző mérettartományokban különböző folyamatokat tartanak döntő jelentőségűnek az emissziós fluxusminták kialakulása szempontjából. Például 7 m-nél nagyobb méretek esetén a felszín topográfiája által befolyásolt talajnedvesség ingadozásokat, valamint a tömörödtebb szerkezetű talajfoltokban csökkent makropórusok mennyiségét; 1 m alatt viszont a denitrifikációs aktív pontok foltszerű eloszlását (Ambus & Christensen 1994, Jacinthe & Lal 2006, Mathieu et al. 2006); 75 m-nél nagyobb távolságoknál pedig a szerves anyag és a pH (Yanai et al. 2003) szerepét találták meghatározónak a N_2O emisszióra ható tényezők közül. Bár a léptékek és a feltételezett okok különböznek, a kutatók rendszerint elfogadják a biogeokémiai forró foltok és forró momentumok létezését (Parkin et al. 1987; Röver et al. 1999; van den Heuvel et al. 2008). Az olyan foltokat tehát, amelyek a környező területekhez képest aránytalanul nagy reakciósebességgel rendelkeznek és az olyan rövid időszakokat, amelyekben a reakciósebesség aránytalanul nagy a vizsgált esemény teljes időtartama alatt megfigyelhető átlagos reakciósebességekhez képest, forró foltoknak, illetve forró momentumoknak nevezzük. Megváltoztatva a kutatás léptékét korábbi forró foltok és momentumok eltűnhetnek és újak jelenhetnek meg (McClain et al. 2003, van den Heuvel

et al. 2008). Mivel újabb kutatások kiemelik a transzport folyamatok (hidrológiai-, biológiai- vagy gázáramlások) fontosságát a forró foltok és momentumok kialakulásában (McClain et al. 2003, van de Heuvel et al. 2008), az áramlási útvonalakat meghatározó talajszerkezet vizsgálata nagyon fontossá válik (Vogel 2002, Vogel et al. 2006). A porozitáson és a pórusméret eloszláson kívül a talaj pórusterének topológiája szabályozza az áramlási és transzport folyamatokat. A topológia az Euler-számokkal kifejezett konnektivitással jellemezhető. Az Euler-számok figyelembe veszik az izolált objektumok pl. pórusok, a pórustér redundáns kapcsolatai és az üregek számát és pozitív értéket adnak gyengén összekapcsolt, valamint negatív jobban összekötött szerkezetek esetén (Vogel 2002). Bár a talajminták kétdimenziós képanalízise hasznos eszköz például a különböző talajművelési technikák hatására bekövetkező pórus alakváltozások leírásában (Hubert et al. 2007), a talaj szerkezetének CT elemzés során elkészíthető háromdimenziós jellemzésére még nagyobb várakozással tekintenek (De Gryze et al. 2006) és még hatékonyabb módszerek tartják (Lee et al. 2008).

2.4. A talaj eredetű üvegházgáz-emisszió vizsgálati módszerei

Az évek során különböző kísérleti módszereket dolgoztak ki, hogy a közvetlen mezőgazdasági hozzájárulást mérni lehessen az üvegházgáz emisszióhoz, így pl. izotópos nyomjelzési technikákat, kamra módszereket, a talaj N₂O koncentrációjának mérését és mikrometeorológiai módszereket (Christensen et al. 1996, Clayton et al. 1994, Smith & Arah 1992, Koponen et al. 2004).

2.4.1. A kamra módszer

A szabadföldi kamra módszerek alkalmazása során a kiválasztott terület reprezentatív felmérésnek megfelelő elrendezésben (Győri et al. 1998) pl. egyszerű véletlen, rétegzett véletlen és szisztematikus mintavétellel vizsgálható a szükséges számú mintát összegyűjtve (Petersen & Calvin 1986, Global 2001). A vizsgált területen lévő mintavételi pontba telepített általában fém vagy műanyag keretekre helyezett tető rögzítése után a kutatók különböző időtartamokban vesznek gázmintát a lehatárolt térfogatból (Granli & Bøckman 1994, Loecke & Robertson 2009, Aaltonen et al 2011, Jassal et al. 2011). A nagyobb méretű kamrák képesek kiegyenlíteni / elfedni a térbeli változatosság hatását és segítségükkel a parcellán belüli ismétlésszám csökkenthető (Global 2001). A talaj fölötti gáztérből való mintavétel technikája szerint megkülönböztetünk természetes gázkibocsátást mérő és átáramlásos rendszereket. Az előbbi módszerek előnye, hogy segítségével kis fluxusok is mérhetőek, könnyen elkészíthetőek, telepíthetőek és eltávolíthatóak; nem kíván elektromos energiát az üzemeltetése, továbbá nem zavarja meg nagymértékben a parcella életét.

Hátrányai között viszont figyelembe kell vennünk, hogy az esetleg nem elég jelentős belső térfogatban kialakulhatnak olyan koncentráció viszonyok, amelyek meggátolhatják a további gázkibocsátást; valamint, hogy esetenként a természetes nyomás-, nedvesség- és hőmérsékletingadozásoktól eltérő körülmények közötti gázemissziót detektálhatunk a segítségével. Az átáramlásos kamrák legfontosabb előnyét éppen az jelenti, hogy segítségével a természeteshez közeli állapot vizsgálható, így alkalmazásuk javasolt hosszú távú gázfluxus monitorozás során (Global 2001).

2.4.2. Üvegházi és laboratóriumi kísérletek

A szántóföldi kísérletek mellett üvegházi tenyészedény kísérletekben, valamint laboratóriumi ún. mikrokozmosz kísérletekben is vizsgálják az üvegházgáz-emissziót és az azt befolyásoló tényezőket. Bár néhány meghatározó tényező, pl. a talajművelés hatása nehezebben vizsgálható mikrokozmosz kísérletekben, alkalmazásuk szükséges ahhoz, hogy megértsük a talaj-növény rendszer nitrogén kölcsönhatásainak alapvető mechanizmusait (Faust 1993). A laboratóriumi kísérletek lehetővé teszik különböző tényezők hatásának elemzését egymástól függetlenül, tanulmányozásukat bizonyos kombinációkban és a vizsgálatok megismétlését a korábban alkalmazott kísérleti feltételek között (pl. Hantschel et al. 1994, Wolf & Russow 2000, Ludwig et al. 2006, Mørkved et al. 2006). Bár a laboratóriumi kísérletek viszonylag alacsony költségigénye szintén előnyössé teszi kutatásokban való alkalmazásukat, eredményeiket kellő gondossággal kell értelmezni, mert előfordulhat, hogy nem tudnak szántóföldi mértékű eltéréseket megjeleníteni (Ambus & Christensen 1994, Vogel & Roth 2003).

2.4.3. A talajminták összegyűjtése és tárolása laboratóriumi vizsgálatokhoz

Laboratóriumi mikrokozmosz kísérletekhez, valamint a szántóföldi kísérletek kiegészítő talajvizsgálataihoz a vizsgálni kívánt területről az adott talajmintát ki kell emelni, amelyhez különböző típusú talajmintavevőket használnak. A talajminták bolygatatlanságának megőrzésére alkalmazott általában fém mintavevők a Blake & Hartge (1986) által ajánlottaknak megfelelően egy kissé nagyobb átmérőjű hosszabb és egy ebbe illeszkedő rövidebb mintatartó hengerből állnak, oly módon, hogy a külső henger mindkét irányban túlnyúlik a mintatartón, hogy fent fogadja és tompítsa a gumikalapács ütéseit, az alsó részen pedig vágóéllel rendelkezve a minimálisra csökkentse a belső mintatartó hengerben lévő talajt érő szerkezetdeformáló hatásokat. Bár a gyakorlatban az 5 cm-es átmérő és magasság elterjedtnek számít, a bolygatatlanság biztosítása megkívánna a minimálisan 75 mm-es átmérő és magasság alkalmazását (Blake & Hartge 1986).

A talajminták szállítási körülményeire és elemzésig való tárolásának módjára pl. „A kémiai anyagok felmérésére vonatkozó 307. számú OECD irányelv” (OECD 2002) – amely a talajban végbemenő aerob és anaerob átalakulások vizsgálatának legfontosabb elveit rögzíti– fogalmaz meg ajánlásokat. Mivel a denitifikációs / nitrifikációs folyamatok vizsgálata során az O₂ jelenléte, illetve hiánya meghatározó jelentőségű, így különösen tekintettel kell arra lenni, hogy a lehető legkisebb változás érje a mintát a mintavételtől a feldolgozásig. A lazán rögzített polietilén zacskó a mintatartó henger körül megakadályozhatja a denitrifikáló fajok számára előnyös fokozottan O₂-mentes körülmények kialakulását. A párolgás miatti vízveszteség elkerülése érdekében a mintavétel után a lehető legrövidebb időn belül meg kell kezdeni a minta vizsgálatát, illetve addig is sötétben, levegős helyen maximum 3 hónapig 4 °C, illetve mérsékelt égövi talajok esetén –20 °C hőmérsékleten esetleg három hónapot meghaladó időtartamban lehet tárolni.

2.4.4. A laboratóriumi kísérletekben felhasznált talajminták előkészítése; a talajtömörödés okai és kísérleti modellezése, víztartalom beállítás

A természetes környezetből származó talajminták egy részén a vizsgálat céljaitól függően általában egyéb kiegészítő fizikai és kémiai elemzéseket is végeznek pl. oxidok, hidroxidok, aluminoszilikátok meghatározására (Jackson et al. 1986); valamint térfogattömeg (Blake & Hartge 1986), szemcseméret eloszlás (Gee & Bauder 1986), porozitás (Danielson & Sutherland 1986), kompresszibilitás (Bradford & Gupta 1986), víztartalom (Gardner 1986), vízpotenciál (Cassel & Klute 1986) stb. vizsgálatára.

A természetes környezetből származó talajmintákat bolygatatlan (eredetihez közeli) állapotban vagy különböző mechanikai elválasztási eljárások alkalmazása után (pl. szitálás általában 2-0,002 mm lyukátmérőjű szitán, de az aktuális szemcseméret függ a mérés céljától és a határ elérheti az 50 µm-t is pl. szemcseméret eloszlás vizsgálata esetén (Gee & Bauder 1986)) készítik elő a mikrokozmosz rendszerekbe helyezésre. A rögzítés előtt a vizsgálat céljaitól függően sor kerülhet egyéb szerkezet átalakító lépések (pl. tömörítés) és adalékanyagok talajmintára juttatására pl. műtrágyakezelés, valamint a megfelelő hőmérséklet és nedvességviszonyok beállítására.

A bolygatatlan talajminták eredeti szerkezete pl. az üvegházgáz-emisszióra gyakorolt hatásának elemzése mellett elterjedtek azok a vizsgálatok is, amelyekben különböző, természetes vagy mesterséges eredetű (Beke 2006, Simon 2007) talajszerkezet-átalakító folyamatok hatását modellezik a kutatók különböző nagyságú tömörítő erőket alkalmazva (pl. Xu et al. 1992, Ball et al. 2008), mivel „A talajt fenyegető degradációs folyamatok közül világszerte az egyik legelterjedtebb,

legnagyobb károkat okozó és legnehezebben kivédhető a talaj fizikai degradációja, ezen belül a talajszerkezet leromlása és tömörödése.” (Várallyay 1999). A nem művelt (erősen tömörödött) talaj térfogattömege nagyobb vagy megegyezik az $1,5 \text{ g/cm}^3$ -es értékkel (Beke 2006, Simon 2007), pórustérfogata 40 %, vagy ennél kisebb, talajellenállása pedig 2,5-5,5 MPa közé esik (Beke 2006), illetve szabadföldi vízkapacitásnak megfelelő nedvességtartalomnál nagyobb, mint 3 MPa (Simon 2007). Amint Beke (2006) összefoglalja, Várallyay szerint az ezredforduló táján Magyarország talajainak 34,8 %-a volt érzékeny a degradációra és a tömörödéssel (23 % gyengén és 28,3 % mérsékelten érzékeny terület mellett), Birkás pedig a szántóterület felére becsülte a tömörödött talajok arányát. A tömörödöttség hatótávolsága szerint megkülönböztetjük a felszíni talajtömörödöttséget, amely az évenkénti szántásokkal megszüntethető, illetve aminek hatása alól egyes talajok a hóolvadási-fagyási, nedvesedési-kiszáradási ciklusoknak köszönhetően maguktól is mentesülhetnek; valamint a rendszeresen művelt rétegnél mélyebb rétegek tömörödöttségét, amely viszont már jóval nehezebben orvosolható (Nolte & Fausey 2002, Simon 2007). A szerzők összefoglalják a talajtömörödést kiváltó természetes tényezőket (a talaj fekvése, minősége, tömege; a talajképződési folyamatok, az álló vagy mozgó talajvíz, az intenzív csapadék utánpótlás és a párolgás), valamint a mesterségesen előidézett okokat (monokultúrás növénytermesztés, nedves talaj művelése, azonos mélységben ismétlődő művelés, a mélyművelés hiánya, illetve a növényvédő és betakarító gépek mozgása). Beke (2006) áttekinti a talajtömörödés növényekre gyakorolt hatásának hazai és nemzetközi tapasztalatait, amelyek szerint a talajtömörödés a növény- és gyökérfejlődésen kívül a terméshozamra is kedvezőtlen hatást gyakorol; különösen a nagy tengelyterhelésű gépekkel okozott tartós altalaj tömörödés (Simon 2007). Beke (2006) felhívja a figyelmet a talajlevegőzöttség csökkenésének az aerob mikrobiális szervezetek tevékenységére kifejtett káros hatására is, amivel összhangban Nolte & Fausey (2002) rávilágít a csökkent mértékű vízmozgások következtében kialakuló hosszabb időtartamú vízzel telített állapotok kialakulása miatt fokozódó denitrifikáció lehetőségére, amely jelenség egyre újabb kutatásokat indukál (Ball et al. 1999, Ruser et al. 2006, Ball et al. 2008, Beare et al. 2009).

A talaj tömörödöttségének megállapítása történhet egyszerű vizuális megfigyeléssel is ásópróbát követően (A szőlőtalajok 2012), vagy pl. penetrométeres vizsgálatokkal (Bradford 1986, Beke 2006, Szöllösi 2009). Bradford & Gupta (1986) a talaj összenyomhatóságának tanulmányozására konszolidométer alkalmazását javasolja és megkülönbözteti egymástól az összenyomhatóságot (compressibility), mint a talaj azon képességét, amely lehetővé teszi az adott mechanikai terhelés hatására bekövetkező térfogatcsökkenést; a tömöríthetőséget (compactibility), értve ezen azt a maximális sűrűséget, amelyre egy talaj adott energia felhasználásával, adott nedvességtartalom mellett összetömöríthető pl. a Proctor vizsgálat alkalmazásával; valamint a talajtömörödöttséget.

Utóbbi esetben a talajtömörödést a talajt érő különböző időleges terhelések által kiváltott térfogatváltozással definiálja. Bár a Proctor vizsgálatot a talajmechanikai mérésekben alkalmazzák a tömörítés szempontjából legkedvezőbb víztartalom (és a legnagyobb száraz térfogatsűrűség) meghatározására (Bradford & Gupta 1986, Pusztai & Rémai 2001, Szendefy 2008), a vizsgálat kivitelezésének elve (tömörítés konstans erőhatással talajrétegenként) alkalmas a talajtömörödöttség és az üvegházgáz-emisszió kapcsolatának kutatásában a talajt érő tömörítő hatások reprodukálható laboratóriumi modellezésére (Vásárhelyi 2009).

A talaj víztartalmára vonatkozó adatok ismertetése többféleképpen is történhet. Általában a m/m %, V/V %, vízkapacitás (WHC), vízzel telt pórustér (WFPS) és mátrixpotenciál értékek közlése a legelterjedtebb. Mivel az értékek nem teljesen azonos fizikai tartalomra utalnak, ezért a különböző fajta adatokban megadott nedvességtartalmakkal végzett vizsgálatok összehasonlítása nehézkes (pl. Billings et al. 2002, Russow et al. 2009, Almaraz et al. 2009). A talajnedvesség mozgása és növények számára való hozzáférhetősége a víz energiaállapotával kapcsolatos és alapvetően a víz potenciális energiája határozza meg, mivel lassú mozgása miatt kinetikus energiája nem számottevő (Stefanovits et al. 1999). Talajok esetén a nehézségi erő miatt fellépő gravitációs potenciál, a szilárd-folyadék fázishatáron létrejövő felületi erők és a mátrixon belül fellépő kapilláris erők együttes hatását kifejező mátrixpotenciál, a hidrosztatikai nyomás által meghatározott nyomáspotenciál és a különböző koncentrációjú oldott anyagok jelenlétében kialakuló ozmózispotenciál járul hozzá a talajnedvesség összes potenciáljához. A mátrixpotenciál értékét szokás a felszín alatt elhelyezkedő vízoszlop felszínhez képesti magasságával hosszúság egységekben (pl. cm), valamint nyomás egységekben (pl. Pa, bar) megadni. A nedvességtartalom csökkenésével mindig csak az erősebben kötött víz marad a talajban (a vízoszlop magassága egyre csökken), így a mátrixpotenciál értéke egyre kisebb lesz (Stefanovits et al. 1999). A különböző pl. más-más szemcseosztályba tartozó talajok mátrixpotenciál-nedvességtartalom kapcsolata jelentősen különbözik egymástól, azaz azonos mátrixpotenciál esetén a talajok nedvességtartalma jelentősen eltérhet. Viszont mivel a nedvességtartalom mátrixpotenciálban való kifejezése pontosabban leírja, hogy az adott talaj milyen fizikai erővel tartja vissza a vizet, ezért a szakirodalomban ezen értékek ismertetése van elterjedőben (Ball et al. 2008, Stange 2008, Andersen & Petersen 2009, Szili-Kovács 2010).

2.5. A talaj és műtrágya eredetű üvegházgáz-emisszió vizsgálatának gázkromatográfiai analitikai eljárásai

Az analitikai módszereket áttekintve, a talaj- és műtrágya eredetű üvegházgázok elemzésében a gázminták gázkromatográfiai mérése a legáltalánosabban alkalmazott eljárás. Hagyományosan elektronbefogási detektort (ECD) és hővezetőképesség-mérő detektort (TCD), vagy lángionizációs detektort (FID) használnak a talajminták fölötti gázfázis összes N₂O és CO₂ koncentrációjának meghatározására (Nriagu 1992, Granli & Bøckman 1994, Wang et al. 2010), valamint kemilumineszcens detektort a NO mérésére (Global 2001).

A 2.5. táblázat áttekint néhány cikket és a bennük közölt – általában gázkromatográfiai üvegházgáz-emisszió mérésekre vonatkozó – információkat. A szakirodalom áttekintésekor szembeűnő, hogy egyes szerzők egyáltalán nem közölnek adatokat a gázmérések részleteire vonatkozóan, esetleg csak hivatkoznak már korábban publikált forrásokra pl. Wever et al. (2002), Khalil et al. (2002), a cikkek többsége pedig viszonylag hiányosan adja meg az információkat.

2.5. táblázat Néhány cikk és a bennük közölt, általában gázkromatográfiás üvegházgáz-emisszió mérésekre vonatkozó információk

Nr.	1. Szerző	Év	Mért gáz	Műszer	Oszlop		Detektor	T(°C)	Mért Gáz	Műszer	Oszlop		Detektor	T(°C)
1.	Jassal	2011	CO ₂	3800 Varian GC	–	–	TCD	–	N ₂ O	3800 Varian GC	–	–	ECD	–
2.	Ahmad	2009	CO ₂	Schimadzu GC-14B	Porapak N	3 m, 2 mm id., 65 °C	FID	200	N ₂ O	Schimadzu GC-14B	Porapak N	3 m, 2 mm id., 55 °C	ECD	300
3.	Loecke	2009	CO ₂	LI-Cor 820 IR gázan.	–	–	–	–	N ₂ O	HP 5890 Series II	–	–	–	–
4.	Russow	2008	–	–	–	–	–	–	N ₂ O	Schimadzu GC-14B	–	–	–	–
5.	Akimoto	2005	CO ₂	NDIR	–	–	–	–	N ₂ O	GC	Előtét: Porapak N:víz eltáv. Anal.1: Ppk Q Anal.2: Ppk Q	Előtét: 1 m Anal.1: 3 m Anal.2: 1 m Mesh:80/100 (össz)	ECD	–
6.	Huang	2004	CO ₂	Agilent 4890D GC	Porapak Q (50-80)	2 m, 2,2 mm id, 55 °C	FID (CO ₂ --CH ₄ előtte)	200	N ₂ O	Agilent 4890D GC	Mindkettő: Porapak Q (80/100)	A:1 m, 2,2 mm B: 3 m, 2,2 mm, 55 °C	ECD	330
7.	Koponen	2004	CO ₂	Shimadzu GC-14A	–	–	TCD	–	N ₂ O	Shimadzu GC-14A	–	–	ECD	–
8.	Murray	2004	CO ₂	GC	–	–	–	–	N ₂ O	GC	–	–	–	–
9.	Simek	2004	CO ₂	HP 5890	Porapak Q	1,6 m, 0,318 cm id	TCD	–	N ₂ O	HP 5890, másik	Porapak Q	3 m, 0,318 cm id	ECD	–
10.	Cardenas	2003	–	–	–	–	–	–	N ₂ O	GC	Porapak Q (80/100)	2 m, 4 mm bore	ECD	–
11.	Hellebrand	2003	CO ₂	GC	Mindkettő: Porapak Q (80/100)	Előtét:1 m Anal.: 3 m, 65 °C	ECD	295	N ₂ O	GC	Mindkettő: Porapak Q (80/100)	Előtét:1 m Anal.: 3 m, 65 fok	ECD	295
12.	Maljanen	2003	CO ₂	Shimadzu GC-14B P₂O₅ víz eltávolítás!	Hayesep Q (80/100)	1,8 m, 1/8"	TCD	150	N ₂ O	Shimadzu GC-14B P₂O₅ víz eltávolítás!	Hayesep Q (80/100) másik	1,8 m, 1/8"	ECD	325
13.	Flessa	2002	CO ₂	Shimadzu GC-14A	Lotfield et al. 1997	–	ECD	–	N ₂ O	Shimadzu GC-14A	–	–	ECD	–
14.	Flessab	2002	–	Lotfield et al. 1997	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
15.	Well	1999	–	–	–	–	–	–	N ₂ O	Fractovap 4200, Carlo Erba víz+CO₂ eltávolítás: Mg- perklorát/ascarite	Porapak QS, 30 fok	–	ECD	–
16.	Ellis	1996	CO₂, korrigálva víz általi absorp.	Ai 93, Ai Cambridge, GC	–	–	TCD	–	N₂O, korrigálva víz általi absorp.	Ai 93, Ai Cambridge, GC	–	–	ECD	–
17.	Ambus	1994	CO ₂	GC	Porapak Q	–	TCD	–	N ₂ O	Chrompack CP 9000 GC/ Shimadzu GC-8A	PoraPLOT Q kap.oszl./ Porapak Q	–	ECD	–
18.	Clayton	1994	–	–	–	–	–	–	N ₂ O	Chrompack CP 9000 GC/ Pye 104 GC	PoraPLOT Q/ Porapak Q	?	ECD	–

2.5.1. Gázkromatográfiás elemzés

2.5.1.1. Oszloptípusok, injektálási technikák

A gázkromatográfiás elemzési módszerek lényege az, hogy egy mindkét végén nyitott csőben áramló ún. vivőgázba adott mennyiségű gázelegyet juttatunk, amely komponenseinek egymáshoz viszonyított áramlási sebessége az oszlopban lévő anyaggal való adszorpciós vagy abszorpciós kölcsönhatás következtében megváltozik és így az egyes komponensek egymástól elkülönítve jutnak az érzékelőkbe (Hargittay 1978).

Az oszlopokban lehet tisztán szilárd anyag, valamilyen folyadékkal átitatott szilárd hordozó és kizárólag megosztó folyadék. Első esetben gáz-szilárd, utóbbi két esetben gáz-folyadék kromatográfiáról beszélünk. A szilárd töltet jelenléte a gázanalitikában előszeretettel használt 2-3 m hosszú, 2-4 mm átmérőjű töltött oszlopokra, a megosztó folyadék egyedüli alkalmazása pedig a 10-150 m hosszúságú, 0,1-0,8 mm átmérőjű kapilláris kolonnákra jellemző (Kristóf 2000). A gázkromatográfiás rendszer első egységében a vivőgáz nyomáscsökkentő szelepek és áramlásszabályozók után jut az injektorba, majd a termosztált oszloptérben lévő kb. 15 cm átmérőjű tekerccsé alakított analitikai oszlopra. A minta az injektorba adagolva kerül szintén az oszlopra. Az adagoláshoz teflundugattyús mikrofecskendőt (1-2 %-os reprodukálhatósági hibával), gázadagoló csapot (0,5 %-os reprodukálhatósági hibával) (Hargittay 1978), vagy gázbemérő hurkot (Kremmer et al. 2005) használunk. Töltetes és ún. félkapilláris (0,53 mm átmérőjű) oszlopok esetén a direkt injektálás során a minta közvetlenül, teljes mennyiségében az oszlopra jut. A kis belső átmérőjű kapilláris oszlopok kisebb mintakapacitása nem teszi lehetővé a minta teljes mennyiségének az oszlopra juttatását, így ún. split, illetve splitless injektálással csak a split arány által megszabott pl. 100:1 arányban, azaz 1 %-ban kerül az analitikai oszlopra. A fentiekén kívül létezik még pl. „cool on column”, programozható hőmérsékletű és pirolízist lehetővé tevő injektor is (Kremmer et al. 2005).

2.5.1.2. A kromatogram kialakulása; a csúcshélesedés okai

Az oszlopon adott ún. retenciós (visszatartási) idő alatt áthaladó mintakomponensek által a detektorban keltett elektromos jel intenzitása az idő függvényében ábrázolva szolgáltatja a kromatogramot. Az állófázissal kölcsönhatásba nem lépő komponens retenciós ideje a holtidő. Az oszlophossz és a holtidő hányadosa adja adott komponens vagy a mozgó fázis lineáris áramlási sebességét. A kromatogramon két egymást követő csúcshelyzetét, azaz az elválasztás hatékonyságát az egyes anyagok megoszlási hányadosaiból meghatározott szelektivitási tényezővel,

valamint a felbontással jellemezhetjük. Adott csúcspár esetén a felbontás függ az állófázistól, a hőmérséklettől, valamint az oszlop méretviszonyaitól.

A retenciós idő növekedésével párhuzamosan megfigyelhető a csúcsszélesedés, amely értelmezését a tányérelmélet és a sebességi elmélet segíti. A tányérelméletben a desztillációs folyamatot tekintik mintának, ahol az elválasztás egyensúlyi fokozatok sorozatán keresztül valósul meg. Az itt alkalmazott terminológia szerint az elméleti tányérhossz a desztillációs oszlop azon szakasza, ahol a két fázis egyensúlyba jut. Bár a kromatográfiás elemzés során egyensúly nem alakul ki az álló és a mozgófázis között, adott oszlop adott komponensre vonatkozó hatékonyságának (csúcsszélesítő hatásának) jellemzésére célszerűnek látszott alkalmazni az elméleti tányérszám fogalmát, amely a relatív csúcsszélesség, azaz a retenciós időre eső csúcsszélesség reciprokéjaként a négyzetével arányos. Az oszlophossz és az elméleti tányérszám hányadosa az elméleti tányérhosszt (Kremmer et al. 2005), vagy más néven az egy elméleti tányérral egyenértékű magasságot (Height Equivalent to a Theoretical Plate, HETP) (Balla 2006) határozza meg.

Mivel a tányérelmélet nem tárja fel a HETP és az azt befolyásoló tényezők pl. áramlási sebesség kapcsolatát, így szükségessé vált egy újabb elméleti modell kidolgozása. A van Deemter és munkatársai által kifejlesztett sebességi elmélet figyelembe veszi a mintakomponensek oszlopon való áthaladásakor fellépő hosszirányú diffúziót és az anyagátadással szembeni ellenállást:

$$HETP = A + \frac{2qD_m}{u} + \frac{8}{\pi^2} \frac{k}{(k+1)^2} \frac{d_f^2}{D_s} u, \text{ amely összefüggésben}$$

- A a töltet szemcseméretére, alakjára jellemző állandó
- q a szemcsék közötti holt térre jellemző állandó
- D_m a komponens diffúziós állandója a mobil fázisban
- k a retenciós tényező
- d_f az állófázis filmvastagsága
- D_s a komponens diffúziós állandója az állófázisban.

Amint az összefüggésből látható a mozgófázis lineáris áramlási sebességétől nagymértékben függ az elválasztás hatékonysága. Adott oszlop-mintakomponens rendszer esetén az elválasztás leghatékonyabb egy adott minimális HETP értéknél, ugyanis az ehhez tartozó optimális lineáris áramlási sebességnél kisebb sebességeknél a hosszirányú diffúzió (az egyenlet második, ún. diffúziós tagja) okoz jelentős csúcsszélesedést, lényegesen nagyobb sebességeknél pedig az anyagátadással szembeni ellenállás – ami az adszorpció / abszorpció folyamatok és a deszorpció

időigényéből adódik – okozza a csúcsszélesedést (Kremmer et al. 2005, Balla 2006). Mivel viszont ennek a folyamatnak a hatása nem ugyanolyan nagymértékben rontja az elválasztás hatékonyságát, mint a diffúzió miatti csúcsszélesedés, így esetenként az elemzési idő csökkentése érdekében az optimálisnál nagyobb áramlási sebességnek köszönhető kisebb mértékű hatékonyság csökkenés is vállalható (Balla 2006).

2.5.1.3. Az üvegházgáz-emisszió mérése során alkalmazott legfontosabb detektorok

A gázkromatográfiában alkalmazott detektorok az adott oszlop által elválasztott komponens anyagmennyiségével vagy koncentrációjával arányos elektromos jelet szolgáltatnak. Jellemzésükre a linearitási tartományt, érzékenységet és szelektivitást használjuk. A detektor jelintenzitása egy bizonyos ún. dinamikus tartományban függ a koncentrációtól, amelyen belül a linearitási tartományban az összefüggés lineáris. Bár az érzékenység elméletileg a jelintenzitás-mintamennyiség függvény meredeksége, a gyakorlatban általában az elektronikus alapzaj háromszorosaként meghatározott legkisebb detektálható mennyiséget értjük érzékenységen.

A detektor szelektivitása arra a jelenségre vonatkozik, hogy a vegyületek bizonyos csoportjára kiemelkedő érzékenységet mutat (Kremmer et al. 2005). A 2.5.1.3. táblázatban az üvegházgáz-emisszió vizsgálata során alkalmazott detektorok legfontosabb tulajdonságai (Kristóf 2000, Kremmer et al. 2005, Balla 2006) láthatóak.

2.5.1.3. táblázat Az üvegházgáz-emisszió vizsgálata során alkalmazott detektorok legfontosabb tulajdonságai

Jellemzési szempont\Név	Hővezetőképességi (Thermal Conductivity) detektor	Lángionizációs (Flame Ionisation) detektor	Elektronbefogási (Electron Capture) detektor	Tömegspektrométer (Mass Spectrometer) detektor
Jel	TCD	FID	ECD	MS
Detektálható vegyületek	univerzális	szerves vegyületek (Kivéve: H ₂ CO, HCOOH)	nagy elektronvonzó képességű atomokat tartalmazó vegyületek	univerzális
Linearitás	ált. öt-hat nagyságrend	10 ⁷ , igen széles	10 ⁻² – 10 ² mg/l	
Legkisebb detektálható mennyiség	viszonylag nagy érték	Átlagosan három nagyságrenddel kisebb, mint adott vegyület TCD-re mért értéke	10 ⁻¹² – 10 ⁻¹³ g/s	kis érték
Működési elv	A detektorban két konstans hőmérsékletű és ellenállású fémszál található. A vizsgálandó vegyület által hűtött, megváltozott ellenállást az elektronika összehasonlítja a vívógáz által hűtött fémszál továbbra is konstans ellenállásával.	A szerves vegyületek a 2000-2500 K hőmérsékletű hidrogén-levegő lángba jutva szétbontódnak és egy részük ionizálódik. A kollektorra jutva az anyagmennyiséggel arányos ionáram keletkezik.	A β-sugárforrás (katód) által kibocsátott, a vívógáz által lelassított elektronokat a nagy elektronegativitású atomok befogják. A kisebb mozgékonyosság miatt az anódon az alapáram lecsökken.	Az ionforrásban a vegyületek szétbontódnak és részben ionizálódva az analizátorban tömeg/töltés viszonyaiknak megfelelően elkülönülnek és a detektorban intenzitásukkal arányos jelet adnak.
Üvegházgáz-emisszió vizsgálata során detektált vegyület	CO ₂	CO ₂ metánná redukálás után	N ₂ O	Elsősorban nyomjelzett vegyületek detektálására pl. ¹⁵ NO, ¹⁵ N ₂ O, ¹³ CO ₂

Talaj speciális alkotórésze és műtrágya eredetű gáz kibocsátás szintén vizsgálható nyomjelzett műtrágyák és tömegspektrométerrel (MS) rendelkező GC alkalmazásával. Az ilyen vizsgálatokban általában stabil izotópokat használnak (Di Gleria 1966, Russow et al. 1994).

Magyarországon vannak hagyományai a talaj agro-ökoszisztémákban végbemenő nitrogén átalakulásai tanulmányozásának ^{15}N izotópos nyomjelzéses technikával (Pártay et al. 1992, Heltai et al. 1998), valamint végeztek a műtrágyázás és a gázemisszió kapcsolatát feltáró kísérleteket is (Debreczeni et al. 1997, Nótás et al. 2002). Az UFZ-ben szintén hosszú ideje tanulmányozzák a talaj C-N ciklusaiból származó gázemissziót a ^{15}N izotópos nyomjelzési technika alkalmazásával. Ennek részeként a talaj N-gázainak a kialakulását, elválasztását és mennyiségi meghatározásának lehetőségeit vizsgálják azért, hogy megfigyelhessék a talaj-légkör rendszerekben lévő komplex kapcsolatokat (Sich & Russow 1999, Wolf & Russow 2000, Stange & Döhling 2005, Spott et al. 2006, Russow et al. 2008, Russow et al. 2009). Tevékenységük során különböző modelleket is alkotnak a tápanyag-ciklusok és a talaj szerkezete közötti viszonyok kvantitatív leírására (Franko 1995, Stange 2001, Vogel et al. 2002, Pihlatie et al. 2004, Stange & Döhling 2005).

2.5.1.4. A gázkromatográfias elemzés hatékonyságát zavaró tényezők kiküszöbölése

Amint az a 2.5. táblázatban is megfigyelhető a gázkromatográfias elemzést zavaró problémák megoldásáról a mezőgazdasági eredetű üvegházgáz-emisszióval foglalkozó irodalmi források nagy része nem számol be. Az itt áttekintett 18 cikkből mindössze 3 említ az elemzés során alkalmazott olyan CO_2 - vagy víztávolító technikákat, amelyekben a felhasznált anyagok jellemzően szilárd adszorbensek pl. aszkarit CO_2 , és magnézium-perklorát víz esetén. Többek között Helmig (1999), valamint Akimoto et al. (2005) beszámolnak egy másik lehetséges módszer, az ún. backflush technika alkalmazásáról, amely során az elemzést károsan befolyásoló zavaró mintakomponens analitikai oszlopra vagy detektorra kerülését elkerülő segédoszlopra való lefuvatással oldják meg. A növekvő igényeket jelzi, hogy sor került speciális, az üvegházgázok közül pl. a N_2O , a CO_2 és a CH_4 mérését egy injektálásból lehetővé tevő gázkromatográfok kifejlesztésére (Bruker 2010, van der Laan 2009).

A gázkromatográfias elemzési módszerekkel foglalkozó cikkek közül néhány kitér pl. az ECD-t zavaró víz kromatográfias rendszerből való kivezetésének szükségességére és lehetséges megoldásként (a backflush technika, valamint a szilárd adszorbensek pl. Drierite alternatívjaként) a Nafion szemipermeabilis membrán alkalmazására (Kolb 1999, Hylton & Mitra 2007). Különösen halogéntartalmú (Wang & Wu 2002, Brown & Emmert 2006), valamint kis szénatomszámú

szénhidrogének vizsgálatakor van elterjedőben az alkalmazása (Dewulf 2002), de kezd megjelenni a mezőgazdasági eredetű üvegházgáz-emisszió tanulmányozása során felhasznált analitikai módszerek között is (Snider et al. 2009). A Nafion a tetrafluor-etilén (Teflon®) és a perfluoro-3,6-dioxa-4-metil-7-oktén-szulfonilsav kopolimere és vízeltávolításra nagy hatékonysággal, valamint szelektivitással alkalmazható, olyannyira, hogy a vízmolekulákon kívüli esetleges CO₂ illetve N₂O eltávolító hatásáról nincs tudomásunk (Nafion 2007).

A vízpára üvegházgáz-elemzéseket zavaró hatásán kívül Wang et al. (2010) a közelmúltban számolt be a gázminták CO₂ tartalmának az ECD működését károsan befolyásoló hatásáról megoldásként a tiszta N₂ vivőgáz helyett az argon-metán vivőgáz alkalmazási lehetősége mellett a N₂-CO₂ és a N₂-CH₄ keveréket javasolva. És bár a Drewer et al. (2011) által ismertetett, a NitroEurope felkérésére 16 laboratórium (köztük két magyar) által elvégzett azonos standardok elemzése nem erősítette meg a másik kutatócsoport által vázolt problémát, a kérdés megnyugtató lezárására még valószínűleg várni kell.

2.6. Irodalmi összefoglalás

A globális klímaváltozással összefüggésben egyes üvegházgázok (NO, N₂O, CH₄) légköri koncentrációjának mezőgazdasági eredetét tanulmányozva a denitrifikációs és nitrifikációs folyamatokat és a rájuk ható környezeti tényezők: éghajlat, időjárás, hőmérséklet, csapadékmennyiség, a talaj fizikai és kémiai tulajdonságának, valamint a talajművelés hatásának meghatározó szerepét tekintetem át. Az irodalmi források általában megegyeznek abban, hogy nagyobb nedvességtartalmú (kb. 60-90 %-os vízzel telt pórusterű), tömörebb szerkezetű, nitrát műtrágyával kezelt, növényborítás nélküli talajokban a denitrifikációs folyamatok dominálnak, aerob körülmények között viszont a nitrifikációs folyamatok által termelt számottevő NO és N₂O mennyiség járul hozzá a környezeti problémák fokozódásához. A CO₂ keletkezésében a talajban lezajló aerob bomlási folyamatok, valamint a gyökérlégzés a meghatározóak és elsősorban a hőmérséklet által befolyásoltak. A talaj eredetű üvegházgáz-emisszió térbeli heterogenitását vizsgálva a talaj pH-jának, szerves anyag tartalmának és pórusterű szerkezetének a szerepe jelentős a környezetnél lényegesen nagyobb pl. N₂O-kibocsátó forró foltok kialakításában.

A talaj eredetű üvegházgáz-emisszió vizsgálati módszerei közül a gázminták műszeres elemzéséhez a szabadföldi kísérletekben a kamra módszerekkel gyűjtött mintákat alkalmazzák a legnagyobb számban, amely eljárás az üvegházi és laboratóriumi kísérletek gázminta-vételére is használható. A kiegészítő talajvizsgálatokhoz, illetve a laboratóriumi mikrokozmosz rendszerek kialakításához

gyűjtött talajminták előkészítésének és pl. a bolygatatlan szerkezet megőrzésének, vagy a talajtömörítésnek a kísérletek céljától függően van létjogosultsága és pl. az üvegházgáz-emisszióra gyakorolt hatásának tanulmányozása fontos kérdés főként olyan országokban, ahol a talajtömörödés a mezőgazdasági művelés alatt álló terület nagy részét érinti. A N_2O és a CO_2 emisszió műszeres vizsgálata során általában gázkromatográfiás módszereket alkalmaznak, a mérések során felmerülő analitikai problémákról azonban az irodalomban alig található információ, mint ahogy a laboratóriumi mikrokozmosz rendszerek kialakításának buktatói is zömében csak a gyakorlati munka során derülnek ki. Mivel a SZIE MKK Kémia és Biokémia Tanszékén hosszú hagyományai vannak a főleg nitrifikációs és denitrifikációs eredetű környezetszennyező gázprodukciónak és az azt befolyásoló tényezők tanulmányozásának, ezért foglalkoztam kutatómunkám során az alkalmazott mikrokozmosz kísérleti eszközrendszer továbbfejlesztésével, valamint a gázkromatográfiás elemzési módszerek hatékonyságának és pontosságának növelésével.

3. ANYAG ÉS MÓDSZER

3.1. Az analitikai módszerek optimalizálása

3.1.1. A gázkromatográfiás rendszer elválasztási hatékonyságának növelése

3.1.1.1. A kromatográfiás csúcsazonosítás problémáinak megoldása

A HP 5890 Series II gázkromatográf, amellyel dolgozni kezdtem a Simarmata et al. (1993) által alkalmazott és Kovács (1996), valamint Kriszt (1996) munkájában ismertettek szerint működött. A 3.1.1.1. táblázat tartalmazza a rendszer Kovács (1996) által bemutatott főbb paramétereit, amely jelentősebb vonásait átvéve kezdtem meg kutatómunkámat Barabás javaslatai (2001) alapján. (Az egyetlen eltérés az ECD 250 °C hőmérsékleten történő üzemeltetése volt.)

3.1.1.1. táblázat Az alkalmazott HP 5890 Series II GC-rendszer főbb paramétereit

Az egyes egységek	Működési körülmények CO ₂ , O ₂ és N ₂ mérés során	Működési körülmények N ₂ O mérés során
Oszlopok	CO ₂ : 1,82 m-es 80/100 mesh szemcseméretű Porapak Q O ₂ és N ₂ : 1,82 m-es 60/80 mesh szemcseméretű Molecular Sieve	1,82 m-es 80/100 mesh szemcseméretű Porapak Q
Detektorok	TCD	ECD
Vivőgázok	40 ml/min áramlási sebességű 5.5-ös tisztaságú He	40 ml/min áramlási sebességű 4.5-ös tisztaságú N ₂
Hőmérsékletek:	injektor: 70 °C, oszloptér: 50 °C, TCD: 150 °C	injektor: 70 °C, oszloptér: 50 °C, ECD: 300 °C
Retenciósi idők:		
CO ₂	1,2 – 1,4 min (Porapak Q)	1,3 – 1,4 min (Porapak Q)
N ₂ O	2,02 min (Porapak Q)	1,2 – 1,4 min (Porapak Q)
O ₂	1,3 min (Molecular Sieve)	
N ₂	3,0 – 3,2 min (Molecular Sieve)	

Az első kísérletsorozatban 100 g talajt 15 °C-on inkubáltam vízkapacitásának 40 %-ra beállítva a 800 cm³-es mikrokozmoszokban 50 kg N/ha műtrágyaadagnak megfelelő KNO₃ kezelést alkalmazva. A műtrágyaadagot a második kísérletsorozatban a kétszeresére emeltem, a talajt vízkapacitásának 60 %-ára nedvesítve, valamint 7,9 ppmv N₂O és 9,7 V/V % CO₂ tartalmú kalibráló gázt (Messer Hungarogáz Kft.) és egy pontos lineáris kalibrálást alkalmazva. A 250 µl-es gázmintákat Hamilton fecskendő manuális mintavétellel injektáltam a HP 5890 Series II GC-ba. Az integrálást a HP 3390 Series II integrátorral, valamint a HP ChemStation szoftverrel végeztem. (A mérések során detektált kromatogramok közül néhány a 4. fejezet 4.1.1.1.A-D ábráin látható.)

Az együtt eluálódó vegyületek egyértelmű azonosítása és a halogének esetleges zavaró hatásának kizárása érdekében a Kovács (1996) által leírtakhoz hasonlóan telített NaOH-oldatot, CO₂-ot, 99,5 %-os tisztaságú N₂O gázt, valamint LISS habpatron 6g tiszta N₂O-t tartalmazó töltetéből

(Habszifonok 2008) származó nagy töménységű N₂O-t használtam fel, esetenként megváltoztatva a kalibráló gáz áramlási sebességét is. (A tapasztalatok a 4. fejezet 4.1.1.1.E-T ábráin láthatóak.)

3.1.1.2. A CO₂ és a N₂O együttes elúciójának kiküszöbölése

3.1.1.2.1. Az oszloptér hőmérsékletének csökkentése szárazjéggel

A hatékonyabb elválasztás érdekében a továbbiakban sor került a kromatográfiás rendszer módosítására. Első lépésként az oszloptér hőmérsékletét 50 °C-ról lecsökkentettem 30 °C-ra. A további hőmérsékletcsökkentés (pl. 25 °C) lehetőségeit vizsgálva szárazjég alkalmazását próbáltam ki Torkos (2006) javaslata alapján.

3.1.1.2.2. A CO₂ megkötése előtétoszloppal

Mivel az előző megoldások nem növelték eléggé az elválasztás hatékonyságát, így az injektor és az ECD előtti analitikai oszlop közé beiktattunk egy nátronmészrel töltött üveg előtétoszlopot Barabás (2005) javaslata alapján (4. fejezet 4.1.1.2.2.A és B ábra).

3.1.2. A víz zavaró hatásának eliminálása

A második HP 3390 integrátor alkalmazására lehetővé tette, hogy a detektorok jelének felváltva történő fogadása helyett a gázkromatográf analóg és digitális jelkimenetéről is egyszerre fogadjuk a jeleket. Így a rendszer képessé vált a CO₂ és a N₂O időben közel párhuzamos mérésére, ami a mérési idő megközelítőleg felére csökkenését jelentette. Két injektor, két Porapak Q oszlop (az ECD ágban nátronmeszes előtétoszloppal) és két integrátor szolgáltatva az üvegházgáz-emissziós mérések technikai háttérét. A csökkent elemzési idő hatására egy új kísérletsorozatban összesen 45 mikrokozmosz edényben kívántuk vizsgálni a mű-, illetve szervesztrágyázás üvegházgáz-emisszióra gyakorolt hatását 37 °C hőmérsékleten a talajt vízkapacitásának 60 %-ra nedvesítve. Méréseink során az alapvonal nagymértékű ingadozását és növekvő vízcsúcsok megjelenését tapasztaltuk (4. fejezet, 4.1.2.A és B ábra), ami valamilyen vízelnyelő anyag alkalmazását tette szükségessé. Orosz (2006) javaslata alapján a Drierite nevű anyag – amely CoCl₂ indikátort tartalmazó CaSO₄ – alkalmasnak látszott a feladatra.

3.1.2.1. Drierite alkalmazása előtétoszlopban

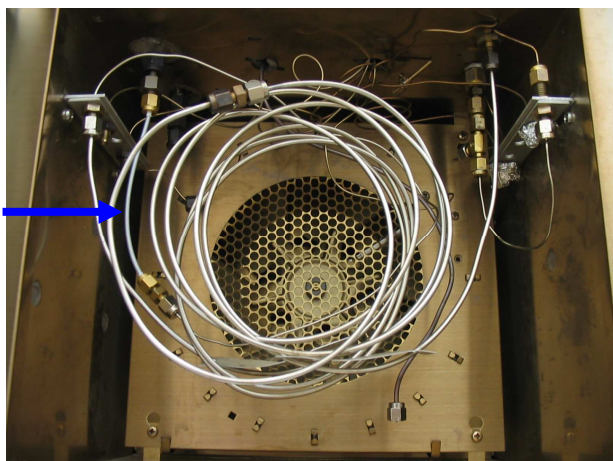
A már bevált nátronmeszes előtétoszlop bővítéseként 4 mesh szemcseméretű Drierite-ot dörzsmozsárban porítva, 0,25 mm és 0,5 mm közötti szitákon leszítálva és így 35/60 mesh szemcseméretet elérve az injektor – előtétoszlop – analitikai oszlop összeállításban az előtétoszlopon belül üvegyapot – nátronmész – üvegyapot – Drierite – üvegyapot elrendezésben alkalmaztam szárítóanyagként a gázkromatográfban (*4.1.2.1.A-E ábra*).

3.1.2.2. Nafion alkalmazása előtétoszlopként

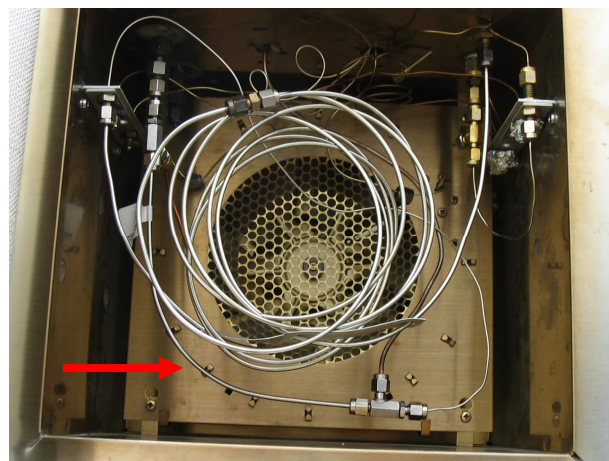
A Drierite-előtétoszloppal kapcsolatos problémák és a méréseket továbbra is zavaró vízcsúcsok kiküszöbölésére újabb lehetőségként Horváth (2007) javaslata alapján egy MD-050-12-S-2 Nafion (Perma Pure LLC., USA) szárítómembránt építettünk a gázkromatográfba előtétoszlopként az injektor és az analitikai oszlop közé. Ebben a membránszűrőben a beinjektált mintából kivezetett vízmolekulákat a membránt körülvevő acél csőben ellenáramban áramló N_2 szárító-gáz juttatja ki a rendszerből. (Az alapvonal stabilizálódása megfigyelhető a 4. fejezet *4.1.2.2. B ábráján*.)

A membrán beépítésével egy időben megváltoztattuk az egész gázkromatográfias rendszer összeállítást, ugyanis az ECD-nek a nem destruktív TCD utáni sorba kötése (Buffington & Wilson 1991) lehetővé tette az egyik Porapak Q oszlop felszabadítását, amelyet így a másikkal szintén sorba kapcsolva a duplájára növelt analitikai oszlophossz a CO_2 és a N_2O tökéletes elválasztását eredményezte. A fejnnyomások változtatásával megkíséreltem megállapítani az elválasztáshoz ideális áramlási sebességeket (4. fejezet, *4.1.2.2.A ábra*).

Az egymástól világosan elkülöníthető összeállítások (*3.1.2.2.A és B ábra*) azt is lehetővé tették, hogy vizsgáljam a Drierite és a Nafion esetleges CO_2 / N_2O adszorbeáló képességének hatását az előtétoszlop nélküli esettel összevetve. Ennek érdekében 50 μ l és 250 μ l közötti mennyiségű kalibráló gáz mintákat injektáltam a különböző előtétoszlopokat tartalmazó, ill. előtétoszlop nélküli esetben és összehasonlítottam az injektált mennyiségek, valamint az előtétoszlopok hatását véletlen blokk elrendezés esetét vizsgáló kéttényezős varianciaanalízissel (Sváb 1981, Tolner et al. 2008).



3.1.2.2. A ábra Drierite egyedüli előtétoszlopként a gázkromatográfban (15 cm 1/8"-es teflon csőben 2 x 1 cm üveggyapot, közepén 0,53 g Drierite)



3.1.2.2. B ábra Nafion egyedüli előtétoszlopként a gázkromatográfban

3.2. Mikrokozmosz kísérleti rendszer optimalizálása érdekében végzett üvegházgáz-emissziós kísérletek

A közvetlenül a méréseket zavaró analitikai problémák kiküszöbölése mellett saját mikrokozmosz rendszerünk optimalizálásának lehetőségeivel is foglalkozva kutatómunkám során többféle mikrokozmosz rendszert próbáltam ki.

3.2.1. Nagy szájnyílású, csiszolatosan zárható üveg mikrokozmoszok

Elsőként egy 7 cm átmérőjű és 19 cm magas hengeres, nagyobb tartályból és csiszolatos illeszkedésű lezáró tetőből álló, több lehetséges pl. gáz és folyadék be-, ill. elvezető csonkot is tartalmazó 800 cm³-es üvegedényt (3.2.1.A ábra) használtam két kísérletsorozatban.



3.2.1.A ábra Csiszolatós illeszkedésű üveg mikrokozmosz



3.2.2.A ábra Folyadéküvegekben végzett mikrokozmosz kísérlet

A gáz-átöblítéssel mikrokozmosz inkubálásra is alkalmas edényt zárt rendszerként alkalmaztam. A gáztömörség biztosítása érdekében a csiszolatok zsírozásán kívül szigetelőszalagos, valamint kapcsos rögzítést próbáltam ki.

Az első kísérletben mikrokozmoszonként 100 g a vízkapacitás 40 %-ra nedvesített agyagbemosódásos barna erdőtalaj mintával folytattuk a kísérletet, ami 100 kg N/ha műtrágyaadagnak megfelelő KNO_3 , valamint – korábban – 0,5 t/ha kukoricaszár kezelésben részesült. A talajlakó szervezetek gázemisszióra gyakorolt hatásának tanulmányozására a talajminta 0,5 Collembolát (*Folsomia candida*) is tartalmazott grammonként. Az egyes kezeléseket két ismétlésben végeztük, a második kísérletsorozattól kezdve termosztátban inkubálva a talajmintákat. A kísérletek során a mikrokozmoszok gáztere O_2 , N_2 , CO_2 és N_2O koncentrációjának változását mértük megközelítőleg egy hónapon keresztül, a gázmintákat három ismétlésben; manuálisan, mintazárral ellátott Hamilton fecskendővel juttatva a gázkromatográfba. Az egy pontos lineáris kalibráláshoz levegőt (21 V/V % O_2 , 78 V/V % N_2), valamint 7,9 ppmv N_2O és 9,7 V/V % CO_2 (Messer Hungarogáz Kft.) tartalmú kalibráló gázt alkalmaztunk. Az integrálás során a csúcs alatti területeket a kalibráló gáz adatai segítségével V/V %, illetve ppmv egységekbe, majd a Drewes (1973) által ismertettek szerint $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ egységre számoltam át. (A 4. fejezetben a molekulaszita

oszloppal elválasztott és TCD-vel detektált O₂ és N₂ mérések eredményeit ismertetem (4.2.1.A és B ábra).

3.2.2. Mikrokozmosz kísérletekben alkalmazott üres folyadéküvegek gáztömörségének vizsgálata

A korábbi tapasztalatokat figyelembe véve következő kísérleteinket szilikon szeptummal és GL 45-ös lyukas kupakkal lezárt 1200 cm³-es folyadéküvegekben végeztük (3.2.2.A ábra). A lezárás gáztömörségének vizsgálatára tömény N₂O és CO₂ gázok kis mennyiségét a laboratóriumi levegőt tartalmazó üvegekbe töltve gázkromatográfiás elemzéssel tanulmányoztam az idő múlásának a gázkoncentrációkra gyakorolt hatását (4. fejezet, 4.2.2.A és B ábra).

3.2.3. Talaj eredetű üvegházgáz-emisszió on-line vizsgálatára alkalmas mikrokozmosz eszközrendszer tanulmányozása során végzett kísérletek

További fejlesztési lehetőségeket keresve 2008/2009-ben a hallei (Németország) Helmholtz Zentrum für Umweltforschung (UFZ) Talajfizikai Osztályán a Stabil Izotópok és Biogeokémiai Ciklusok (SIBC) kutatócsoport által kifejlesztett mikrokozmosz berendezést tanulmányoztam és segítségével vizsgáltam egyes, a talaj eredetű üvegházgáz-emissziót befolyásoló tényezőket: a műtrágya koncentrációt, a talajlevegő O₂ tartalmát, a kezelés után eltelt idő és a talajszerkezet hatását.

3.2.3.1. Helyszín és mintavétel

Összesen négy kísérletsorozatot hajtottam végre Bad Lauchstädtben az UFZ és a Martin Luther Universität kísérleti területén (3.2.3.1.A ábra, Körschens és Pfefferkorn, 1998) a talaj felső 0-10 cm-es rétegeből véve a talajmintákat. A talaj Haplic Csernozjom 21 % agyag, 68 % iszap és 11 % homok, átlagosan 0,15 % összes C és 1,8 % összes N tartalommal (Russow et al. 2009).



3.2.3.1.A ábra A Helmholtz Umweltforschung Zentrum (UFZ) kísérleti tere Bad Lauchstädtben (Versuchsstation 2012)

Az I. kísérletsorozatban próbamérésekhez vettem talajmintákat őszi kukoricatarlóról. A mintavételhez – amely során a szélhatást igyekeztem elkerülni – műanyag mintavevőt, ebbe illeszkedő mintatartó hengert és gumikalapácsot használtam. Az 5 cm magas és 5 cm átmérőjű műanyag mintatartó csövek megközelítőleg 110 g-140 g talajmintát tartalmaztak.

A II. kísérletsorozatban a már korábban vizsgált terület mintázását végeztem el és a talaj térbeni heterogenitása tanulmányozása céljából a talaj felső 10 cm-es rétegének eltávolítása után vettem mintát.

A III és IV. kísérletsorozatban a gázemisszió térbeli változatosságának meghatározására két alkalommal olyan parcelláról vettem talajmintákat (3.2.3.1.B és C ábra), amelyen a vegetáció hatásának kiküszöbölése érdekében végzett rendszeres herbicides kezeléssel kívül más kezelést nem alkalmaztak. A 30-30 talajmintát két különböző kb. 1 m²-1 m²-es, egymástól mintegy 10 m-es távolságra lévő területről vettem háromszög elrendezésben közeli 10 cm-10 cm-es szomszédságból. Mivel a mintavétel során nem a terület reprezentatív felmérése volt a célom, hanem az, hogy megvizsgáljam az egymáshoz képest viszonylag közel elhelyezkedő minták közötti térbeni heterogenitást (adott mintaszám mellett esetenként nagyobb távolságokat is lefedve), ezért gyűjtöttem a mintákat a vázolt elrendezésben viszonylag kis területről, a tápanyag-vizsgálati átlagmintavétel átlók menti részmintákból álló módszereitől (Györi et al. 1998) eltérően.



3.2.3.1.B ábra Talajmintavétel Bad Lauchstädtben



3.2.3.1.C ábra Talajmintavétel Bad Lauchstädtben

3.2.3.2. Alkalmazott kezelések

3.2.3.2.1. Talajösszenyomás, víztartalom beállítás, műtrágya-adagolás

A talajszerkezet gázemisszióra gyakorolt hatásának vizsgálatához 30 bolygatatlan szerkezetű és 30 összenyomott talajmintát használtam a különböző kísérletekben. A 3.2.3.2. táblázat az alkalmazott kezelések legfontosabb jellemzőit tartalmazza. Az I. kísérlet kézzel történt talaj összenyomási tapasztalatai alapján a IV. kísérletben saját készítésű személymérleget felhasználó tömörítő eszközt használtam, amely alkalmas volt a nyomóerő hozzávetőleges mérésére. Az összenyomást víztartalom-beállító oszlopon -200 kPa mátrixpotenciálra beállított talajjal végeztem. Az alkalmazott 1200 N nagyságú nyomóerő hasonló volt más kompressziós kísérletek mechanikai terheléséhez (pl. Xu et al. 1992).

A II. III. és IV. kísérletben a kezdetben szántóföldi vízkapacitású (-33 kPa) mintákat vízzel telítettem, majd -10 kPa-ra állítottam be a mátrixpotenciáljukat annak érdekében, hogy az alkalmazott mikro-CT 100 μm /voxel-es felbontásánál kisebb pórusok vízzel telítettek és így

kizárhatóak legyenek a talajmintákon belüli gázáramlásért felelős folyamatokból (Stange 2008). Különböző koncentrációjú KNO_3 - és izotóppal jelzett 98 n/n%-ra dúsított K^{15}NO_3 -oldatokat használtam a műtrágyázás hatásának vizsgálatára (3.2.3.2. táblázat), a talajmintákhoz a lehető legegyszerűsebben hozzáadva az oldatokat a SIBC munkacsoport által kifejlesztett eszközzel (3.2.3.2.A ábra). A mintákat olyan mikrokozmosz rendszerben helyeztem el, amelyenhez hasonlót Wolf & Russow (2000) alkalmazott, de amelyben egyidejűleg 10 talajminta volt inkubálható (Stange et al. 2013).

3.2.3.2.2. O_2/He atmoszféra beállítása, teljes N_2O és CO_2 emisszió mérése

A minták fölött a 4600 Dynamic Diluter oxigén-hélium gázkeverékének folyamatos áramlása biztosította a vizsgálatokhoz megkívánt anaerob vagy aerob atmoszférát, valamint szállította a minták fölötti gáztér tartalmát kb. $25 \text{ cm}^3/\text{perc}$ -es sebességgel a Shimadzu GC-14B gázkromatográfba N_2 vivőgázzal kiegészítve. A beállított O_2/He arányok ellenőrzését az Oxy-10 micro O_2 (PreSens) mikroszenzorral végeztem. A talajminták által kibocsátott N_2O -t és a CO_2 -t a GC 45 °C-os Hayesep Q 80/100 mesh szemcseméretű, 1 m-es előtétoszlopa és 3 m-es analitikai töltött oszlopa választotta szét és ECD, illetve a CO_2 -t metánná redukálva lángionizációs detektor mérte 295 °C-on külső standardot és egy pontos lineáris kalibrálást alkalmazva. Az adatfeldolgozást Shimadzu Class-VP, valamint Microsoft Excel szoftverekkel végeztem. A kalibráló gáz adatai segítségével a kiintegrált csúcs alatti területekből kapott ppmv egységű adatokat a Drewes (1973) által ismertetettek szerint számoltam át $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ egységre, valamint a víztartalom tömegszázalékos értékének 24 órás 105°C-on történő szárítással való meghatározása után 100 g száraz talajra.

Az adatok segítségével kiszámoltam a 40, 60 és 150 órás kumulált N_2O emissziókat is. A 40 és 60 órás kumulált N_2O emissziókat a 0 O_2/He arányú denitrifikációs fázisra határoztam meg, majd összehasonlítottam őket egymással. A 150 órás kumulált N_2O emisszió kiszámításához három 50 órás, különböző O_2/He arányú időszak gázprodukciónak összegeztem. A kísérletek első 50 órájában az O_2/He arányok megközelítőleg normál légköri O_2 tartalmat biztosítottak a minták számára a III. és IV. kísérlet mindegyik mérési sorozatában. A második 50 órás időszakban a minták fölötti $2,2 \pm 0,3 \%$ O_2 szintű gáztér N_2O koncentrációját vizsgáltam és végül, a harmadik 50 órás periódusban nulla O_2 koncentráció teremtett anaerob körülményeket a minták számára. (A 3.2.3.2. táblázatban azokat a különböző O_2/He arányú időszakokat, amelyek N_2O emisszióit összegeztem a 150 órás számításokhoz, félkövér karakterekkel jelöltem.)



3.2.3.2.A ábra Az egyenletes műtrágyaoldat adagolást biztosító berendezés (Messtechnische 2012)

3.2.3.2.3. Műtrágya eredetű ^{15}NO és $^{15}\text{N}_2\text{O}$ emisszió mérése

A kiáramló gázt egy másik Schimadzu GC-14B-hez kapcsolt kvadrupól tömegspektrométerhez (GAM 400 In Process) csatlakoztatva a $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ és ^{15}NO atomszázalékok (n/n%) váltak mérhetővé Shincarbon ST 100/120 mesh szemcseméretű, 2 méteres, 1 mm belső átmérőjű Silcosteel micropacked oszlopot 65 °C-on, ill. 80 °C-on használva. Az adatfeldolgozást Quadstar 422 és MS Excel szoftverekkel végeztem. A csúcsok alatti területekből az izotóparányokat a Russow & Förstel (1993) és a Russow et al. (1996) által ismertettek szerint határoztam meg.

3.2.3.2.4. Talajszerkezet képi megjelenítése és numerikus leírása

A talajszerkezet és a gázemisszió közötti további kapcsolatok feltárása céljából a mikrokozmosz rendszerbe való rögzítés előtt CT képek is készültek (Bayer et al., 2004) a bolygatatlan, illetve a tömörített talajmintákról XTek HMX 225kV mikro-CT, valamint VGStudio MAX 1.2 szoftver alkalmazásával. A képanalízis során Schlüter (2009) meghatározta az Euler-számokat a pórusátmérő függvényében néhány esetben annak érdekében, hogy a minták konnektivitása jellemezhetővé váljon.

3.2.3.2.5. Statisztikai elemzés

A N_2O és CO_2 gázonként 16336 db-16336 db eredeti mérési adat (adott időpillanatban mért gázkoncentrációk) statisztikai elemzése a Sváb (1981) és Tolner et al. (2008) által ismertett egy-,

két- és háromtényezős varianciaanalízis véletlen blokk elrendezést vizsgáló módszereivel megkívánta az egységes adatfeldolgozást. Így a 150 órás kumulált N₂O emisszió vizsgálatok a kísérletek folyamán előfordult néhány rövid időintervallumban, amikor a mérések félbeszakadtak, a hiányzó értékeket lineáris közelítéssel pótoltam. Erre a vizsgált 9000 adatból 190 esetben (2,1 %) volt szükség. A ¹⁵NO és ¹⁵N₂O izotóparányok változásának statisztikai elemzések szintén a táblázatban jelölt O₂/He arányú időszakok mérési adatait vizsgáltam. (A statisztikai elemzés során vizsgált egyes tényezőket az eredmények közlésekor ismertetem.)

3.2.3.2. táblázat Az alkalmazott kezelések legfontosabb jellemzői. (Az „O₂/He arány” oszlopban azok az O₂/He arányok, amelyekhez tartozó időszakokban a N₂O emissziót összegeztem a 150 órás kumulált N₂O termelődés kiszámításakor, félkövér karakterekkel vannak jelölve.)

Kísérlet	Minta-szám	Alkalmazott kezelés / Minta				Mért jellemzők		
		Mátrix potenciál	Mechanikai kezelés	Műtrágya	O ₂ /He arány			
I. 2008.09.10. - 2008.09.19.	9	Szántóföldi vízkapacitás; +5 ml H ₂ O, +3 ml H ₂ O, +3 ml H ₂ O	–, Szitálás és tömörítés kézzel	2,5 mM K ¹⁵ NO ₃ 0,5 mM K ¹⁵ NO ₃ 0,1 mM K ¹⁵ NO ₃	0,95 / 25			c(N ₂ O), c(CO ₂), %(¹⁴ N ¹⁵ NO), %(¹⁵ NO), m/m% (H ₂ O)
II. 2008.11.22. - 2008.12.12.	10	–10 kPa	–	25 mM KNO ₃ 12,5 mM KNO ₃	1,80 / 16 0,45 / 16,6 0,25 / 16,7 0,12 / 16,7 0,06 / 16,7 0,00 / 16,7			c(N ₂ O), c(CO ₂), m/m% (H ₂ O)
III. 2009.03.05. - 2009.04.14.	30	–10 kPa	–	25 mM K ¹⁵ NO ₃	1,00 / 16,8 0,25 / 17,5 0,06 / 17,5 0,00 / 17,5	0,64 / 16,8 0,06 / 16,8 0,00 / 16,8	0,64 / 16,8 0,08 / 16,8 0,06 / 16,8 0,03 / 16,8 0,00 / 16,8	c(N ₂ O), c(CO ₂), %(¹⁴ N ¹⁵ NO), %(¹⁵ NO), m/m% (H ₂ O)
IV. 2009.06.12. - 2009.07.22.	30	–10 kPa	Tömörítés 1200 N nyomóerővel	25 mM K ¹⁵ NO ₃	0,71 / 16,8 0,10 / 16,8 0,07 / 16,8 0,04 / 16,8 0,00 / 16,8	0,59 / 16,8 0,08 / 16,8 0,04 / 16,8 0,00 / 16,8	0,59 / 16,8 0,08 / 16,8 0,04 / 16,8 0,00 / 16,8	c(N ₂ O), c(CO ₂), %(¹⁴ N ¹⁵ NO), %(¹⁵ NO), m/m% (H ₂ O)

3.2.4. Mikrokozmosz rendszer fejlesztése

Az UFZ-beli tapasztalatok figyelembe vételével hazatérésem után előkísérleteket végeztem, 2012-ben pedig új mikrokozmosz kísérleti rendszert állítottam össze a Kémia és Biokémia Tanszéken. A kísérleti eszközben a több hetes időszakok kumulált üvegházgáz kibocsátása mellett lehetőség nyílik a kamra módszer laboratóriumi alkalmazásával adott időtartam alatt termelődött üvegházgázok mennyiségének tanulmányozására a termosztát fizikai mérete által megszabott -40 KPa-tól a teljes telítettség állapotáig terjedő víztartalom beállítása mellett. Az eszköz lényege a talajok víztartási görbéjének mérésére szolgáló függő vízszlopos módszer (Laufer 2005), amelyben a talajra gyakorolt szívóhatást úgy hozzuk létre, hogy a talajmintát tartalmazó csövet az alsó végén összekapcsoljuk egy változtatható magasságú szabad vízfelszínrel. Ezzel a módszerrel a -100 KPa-nál kisebb kapilláris szívások hatása vizsgálható. Az UFZ-ben alkalmazott módszerhez hasonlóan ebben a berendezésben is homok közvetíti a szabad vízfelszín által kifejtett szívóhatást. A homok sterilizálását az 50 cm hosszú és 5 cm átmérőjű PVC csőbe helyezés előtt 6 %-os H_2O_2 -oldattal való áztatással és mosással végeztem (Kunze & Dixon 1986, Györi et al. 1998). A termosztát nyújtotta térbeli lehetőségek figyelembe vételével a minél kompaktabb megoldás érdekében a víztartályt csőbilinccsel rögzítettük (Stojcsics 2012). Megfelelő állványzat és alkalmas szemcseméretű szívóhatás-közvetítő anyag esetén a csőhossz és a beállított kapilláris szívás növelhető (3.2.4.A-C ábra). A későbbiekben állandó hőmérsékletű kísérlet igénye esetén a termosztát mérete által megszabott 50 cm-es PVC cső magasságában változtatható a függő vízszlop magassága.



3.2.4.A ábra Talajminták különböző víztartalmának beállítására alkalmas eszközrendszer



3.2.4.B ábra Mikrokozmoszok inkubálása -10 kPa vízpotenciálú oszlopon (felülnézet)



3.2.4.C ábra Mikrokozmoszok inkubálása -30 kPa vízpotenciálú oszlopon (oldalnézet)

A víztartály szilikon csövön és ún. oldható (két darabra szétszedhető) olíván keresztül csatlakozik a PVC cső aljához. A homok kimosódását elkerülendő az olíva belsejébe szivacsréteget illesztettem Ács (2012) javaslatára. (Egyszerű üvegcsöves kapcsolódás nem célravezető, ugyanis eltömődés esetén a csatlakozásnak az eszköz szétszedése nélkül megbonthatónak és a szűrőbetétnek cserélhetőnek kell lennie.) A vízzel való feltöltés során az eszközt a desztillált vizet a homokra adagolva, az „üzemi” irányhoz képest ellentétes irányból töltöttem fel, hogy biztosítsam a levegőbuborékok minél biztonságosabb eltávolítását a rendszerből. A konstans vízszint beállítása mintegy 2-3 órát vett igénybe. A PVC csőben lévő homok vízzel való telítettségi szintjének ellenőrzésére a rendszer nagyobb mértékű megzavarása nélküli folyamatos kontrollt lehetővé tevő vékony, a PVC csővel párhuzamosan futó vízszintjelző csövet épített be Stojcsics (2012) az alsó csatlakozóba merőlegesen illesztett fém szeleppel. A 3.2.4.D és E ábrán látható, hogy a homok fölötti, a csőben és a víztartályban lévő vízszintek a közlekedőedények elve értelmében egy magasságba kerülnek. (A folyamat mintegy 3 órát vett igénybe.)



3.2.4.D ábra Három, közel azonos vízszlop-magasság (desztillált víz)



3.2.4.E ábra Három, közel azonos vízszlop-magasság (A megfestett víz illusztrációként segíti a láthatóságot.)

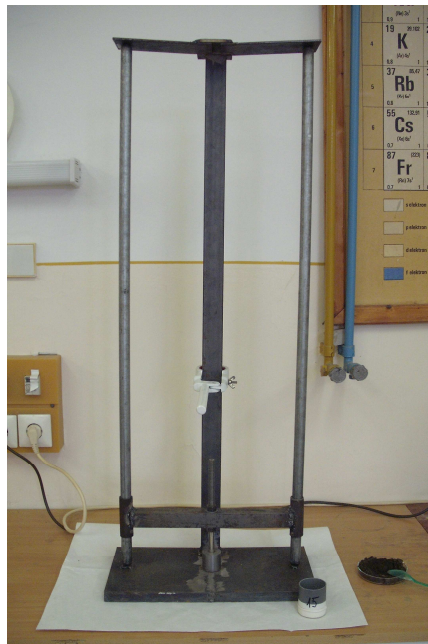
A talajtömörtség és az üvegházgáz-emisszió kapcsolata vizsgálhatóságának tesztelése céljából az 5 cm átmérőjű és 5 cm magasságú műanyaghengerekbe – amelyek alját teflonbevonatú üvegszövet-fóliával zártam le – 130-150 g, 2 mm-es lyukméretű szitán átszitált és kb. 10 m/m % kezdeti víztartalomra nedvesített barna erdőtalaj-mintát helyeztem. Mivel a bolygatatlan talajminták heterogenitásából eredő eltérések megnehezíthetik a N_2O emisszió és az azt befolyásoló tényezők tanulmányozását (Andersen & Petersen, 2009), ezért az UFZ-ben végrehajtott kísérletektől eltérően a reprodukálhatóság és a kísérleti eszközrendszer tesztelése érdekében az új mikrokozmosz rendszerrel először mesterségesen előállított eltérő szerkezetű talajminták gázemissziójának tanulmányozását kezdtem meg. Ennek érdekében a mintatartó hengerekbe helyezett talajminták felét egy könnyű és hajlékony műanyaghengerrel 25, egyenként átlagosan 5 N nyomóerejű finom ütögetést alkalmazva (összesen mintánként kb.: 125 N nyomóerővel) tömörítettem. A minták másik felét hasonló módon, de fém talajtömörítőt használva mintánként 25 x kb. 50 N, megközelítőleg 1250 N erőhatással nyomtam össze.

Ezután a kamra módszer laboratóriumi alkalmazásához a homokoszlop tetejére rögzített kiszélesedő, kb. 3 cm magas további nedvesített homokréteget tartalmazó, széles nyílású műanyag tölsérekbe helyeztem a talajmintákat tartalmazó hengereket, majd ezekre kb. 240 cm³ térfogatú, 6 cm átmérőjű szeptummal lezárható üvegbúrákat illesztettem oly módon, hogy a mintatartó hengerek fölötti gáztér kb. 45 cm³-es térfogatú maradt.

A továbbiakban a már ismertetett módon Hamilton fecskendő mintavétellel, kézzel injektáltuk a 0,25 cm³-es gázmintákat a HP 5890 Series II gázkromatográfból és tartozékaiból álló, a 4. fejezet 4.1.2.2. táblázatában ismertetett N_2O és CO_2 emisszió mérésére alkalmas rendszerbe, illetve a kemilumineszcens detektorral felszerelt ANTEK 7050 NO-analizátorba. (A NO mérés során

1 ppmv-s NO kalibráló gázt (Linde Gáz Magyarország Zrt.) használtunk az egy pontos lineáris kalibráláshoz. A mérési adatok statisztikai elemzése a Sváb (1981) és a Tolner et al. (2008) által ismertett háromtényezős varianciaanalízissel történt a véletlen blokk elrendezés esetét vizsgálva.

A tesztmérések után a kísérleti eszközök teljesítőképességét 2012-ben oktatási körülmények között is vizsgáltam MSc-s hallgatókat bevonva a mérésekbe. Talajtömörítésre a „laza” szerkezetű talajminták esetében alkalmazott kb. 50 N-200 N, valamint a „tömör” esetben elért kb. 1200 N-4900 N tömörítőerő egységesebbé tétele érdekében javítottam a tömörítés technikáján. A második kísérletsorozatban az erőteljesebben összenyomott minták esetében a tömörítést a talajmechanikai vizsgálatokban alkalmazott Proctor-féle tömörítő mintájára a Molnár (2012) által készített tömörítővel végeztük (3.2.4.F ábra). Így a Proctor-féle tömörítő 2,69 kJ/dm³-es fajlagos tömörítési munkájához képest (46 cm-es ejtési magasság) a döngölő 6,5 cm-es magasságból való ejtésével 0,37 kJ/dm³-es tömörítési munkával préseltük össze a talajmintákat. A lazább szerkezetű minták összenyomásakor ejtőcsöves megoldást alkalmaztunk. Ebben az esetben kb. 46 cm-es magasságból 5 cm átmérőjű PVC csövekben szabadon eső homokkal töltött dobozok 0,16 kJ/dm³-0,12 kJ/dm³-es tömörítő munkája nyomta össze a talajmintákat. Az erőteljesebben tömörített, illetve lazább szerkezetű talajminták gázemissziójának vizsgálata mellett sor került a víztartalom –10 kPa-ról 0 kPa-ra emelésére, valamint 25 mM-os KNO₃-oldat 0,5 cm³/100 g talaj egységeken való alkalmazására is.



3.2.4.F ábra Talajminta tömörítő (Molnár 2012)

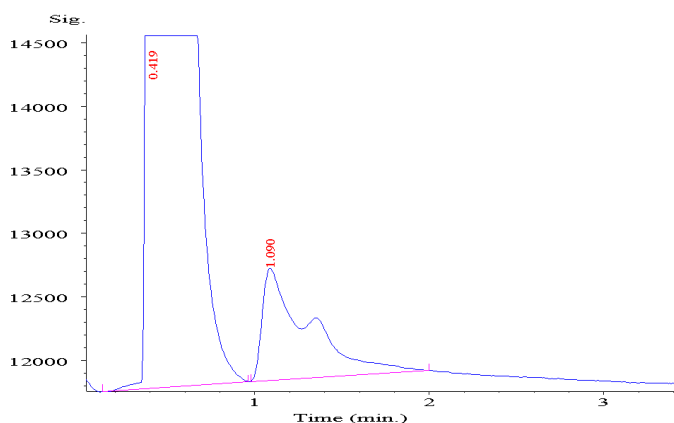
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1. Az analitikai módszerek optimalizálása

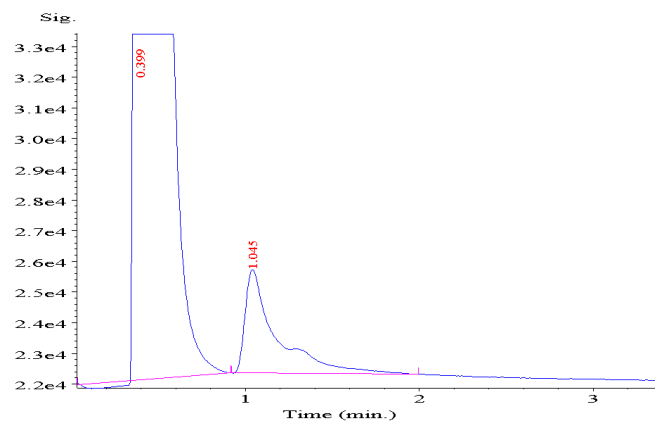
4.1.1. A gázkromatográfiás analitikai rendszer elválasztási hatékonyságának növelése

4.1.1.1. A kromatográfiás csúcsazonosítás problémáinak megoldása

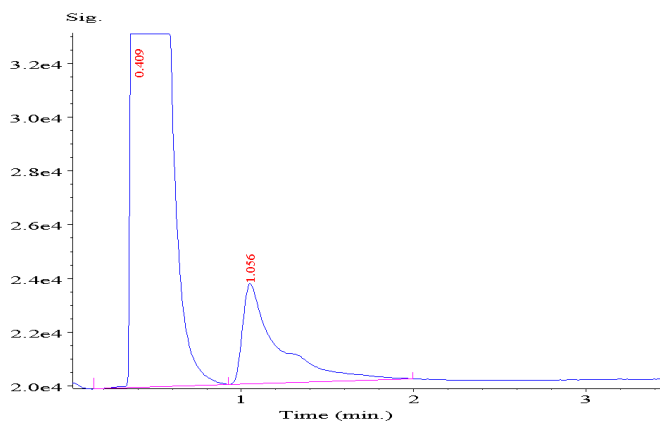
Az első kísérletsorozatban és az azt követő vizsgálatokban a valószínűleg erőteljesebb mikrobiális aktivitás és gázemisszió következtében nagy számban fordultak elő olyan aszimmetrikus csúcsalakú kromatogramok, amelyek megnehezítették a kiértékelést (4.1.1.1.A, B és C ábra. A bemutatott kromatogramok a ChemStation szoftverrel végzett integrálások eredményeit ismertetik. A 4.1.1.1.A-D ábrákon a szemléletesség érdekében nem alkalmaztam azonos léptéket.) Mivel az ún. „tailing” okaként a műszerkönyvek a gázkromatográfion belüli pl. nem tökéletes csatlakozások miatt kialakuló holt tereket, a nem tökéletesen levágott oszlopvégeket, az esetleges szennyeződések az injektor béléseben vagy az oszlopon, a nem megfelelő injektálási technikát stb. említik (Gas 2005), ezért többször is ellenőriztem a rendszert, de a rendelkezésre álló eszközökkel (buborékos szivárgásjelző) gázszivárgásnak és látható nagyobb holttereknek nem akadtam nyomára. A 7,9 ppmv N₂O és 9,7 V/V % CO₂ tartalmú kalibráló gáz ECD-vel történő N₂O-mérése esetén látható átfedő csúcsok jelenléte az elválasztás hatékonyságával (Torkos 2004) kapcsolatban vetett fel kérdéseket (4.1.1.1.D ábra), így szükségessé vált a gázmintában található anyagok hatékonyabb elválasztása és a csúcsok korábbi azonosításának felülvizsgálata.



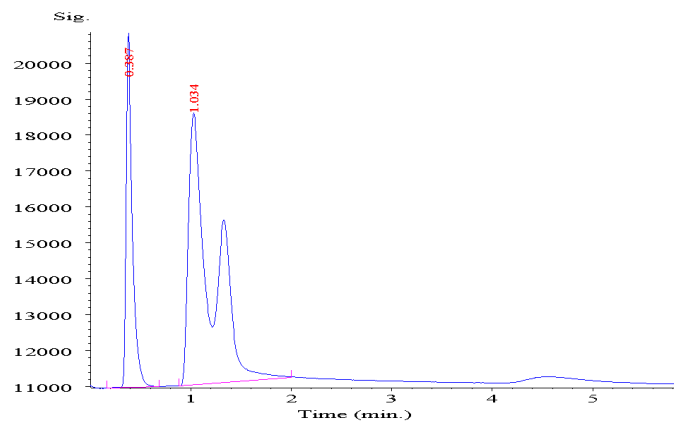
4.1.1.1.A ábra KNO₃-tal kezelt talajminta 0,25 cm³ headspace mintájának ECD kromatogramja



4.1.1.1.B ábra KNO₃-tal kezelt talajminta 0,25 cm³ headspace mintájának ECD kromatogramja



4.1.1.1.C ábra KNO_3 -tal kezelt talajminta $0,25 \text{ cm}^3$ headspace mintájának ECD kromatogramja

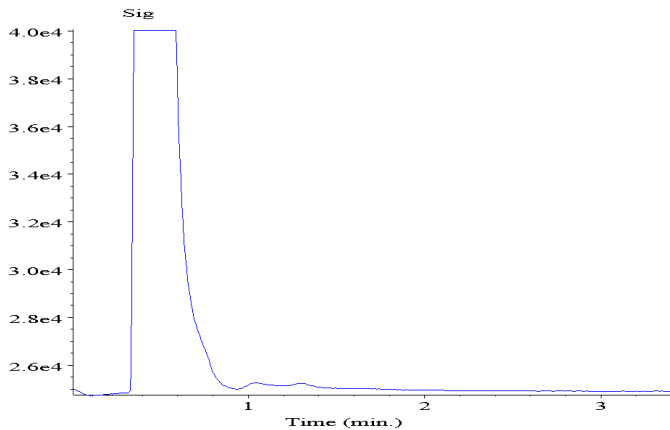


4.1.1.1.D ábra $0,25 \text{ cm}^3$ N_2O -t is tartalmazó kalibráló gázkeverék ECD kromatogramja

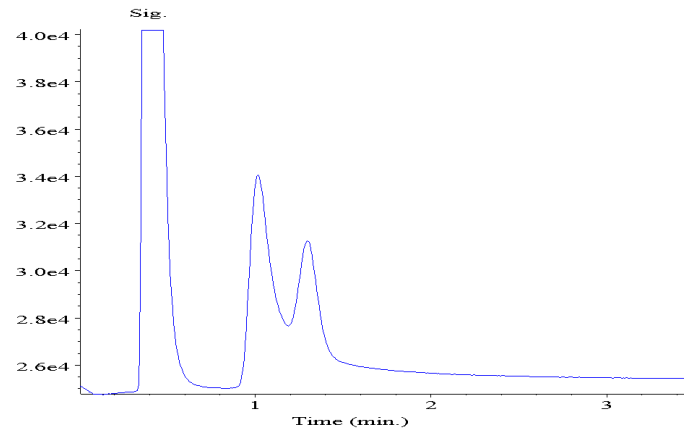
Bár (Kovács 1996) részletesen ismerteti a csúcsazonosítások menetét, amellyel meghatározta a mérni kívánt CO_2 , N_2O , O_2 és N_2 retenciós idejét, a 3.1.1.1. táblázatban közölt retenciós idők a CO_2 és a N_2O esetében ellentmondásosak. Megállapítható, hogy amennyiben észlelték és azonosították a CO_2 jelét az ECD mérés során és csak az adatok véletlen felcserélése történt meg, az átfedő retenciós idők tanúsága szerint az alkalmazott módszerrel az elválasztás nem volt elég hatékony. A közölt kromatogramok (Kovács 1996) szintén azt sugallják, hogy a N_2O -csúcs elválasztása és azonosítása nem hozott teljesen egyértelmű eredményt, ugyanis az alkalmazott 9,6 ppmv N_2O -t és 9,6 V/V % CO_2 -t tartalmazó kalibráló gáz átfedő csúcsokkal jelentkezett. A tapasztaltak okaként felmerült tehát, hogy a bemutatott gázkromatográfias összeállítás bizonyos koncentrációarányok esetén vagy nem volt képes elég hatékonyan elválasztani a kalibráló gáz két komponensét és a talajminták légterében lévő elemzendő vegyületeket, vagy pedig valamilyen halogén tartalmú, a laboratórium levegőjében található vegyület zavarta az elválasztást (Torkos 2004). Mivel Buffington & Wilson (1991) szerint az ECD a szénhidrogéneknél nagyobb relatív érzékenységgel detektálja az étereket, feltételeztem, hogy a detektor a szén- és oxigént szintén tartalmazó CO_2 -ra is adhat jelet, főleg, ha a N_2O -hoz képest négy nagyságrenddel nagyobb mennyiségben van jelen a kalibráló gázban, vagy a mikrokozmoszok talajminták fölötti légterében.

Az 4.1.1.1.E ábrán látható, hogy az elsőként injektált laboratóriumi levegő a kérdéses retenciós tartományban nem tartalmaz az ECD által kimutatható mennyiségben ismeretlen vegyületeket. (Az első csúcs a Porapak Q oszlop által el nem választott és ugyancsak együtt eluálódó O_2 és argon egymást átfedő csúcsa. A kromatogramokon a függőleges tengelyeken a jel nagysága, a vízszinteseken pedig az injektálástól eltelt idő látható.) A 4.1.1.1.F ábrán megfigyelhető, hogy a kisebb első csúcs mellett a kalibráló gáz komponensei szintén átfedő csúcsokként jelentkeznek még a NaOH-oldaton való átbuborékolás után is. Ugyanakkor a 4.1.1.1.G és H ábráról az is látható, hogy az áramlási sebességet egy lépésben csökkentve és utána állandónak választva, a nem O_2 –

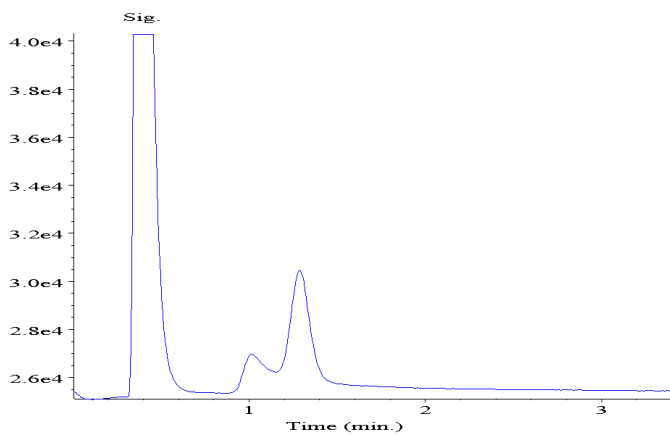
argon átfedő csúcsok első komponense fokozatosan eltűnik, míg a második csúcs közel azonos nagyságú marad. Hasonló jelenség figyelhető meg a TCD-mérések során is (4.1.1.1.I és J. ábra), azaz a NaOH-oldaton való áthaladás áramlási sebességét csökkentve a kb. 1,25 perces retenciós idejű csúcs a későbbiekben nem észlelhető. Figyelembe véve a lúgoldat CO₂-elnyelő tulajdonságát, valamint, hogy a laboratóriumi levegőből a vizsgált 1 és 2 perc közötti retenciós időszakban az ECD nem detektált számottevő mennyiségben jelenlévő vegyületet, már ezen kísérlet során valószínűsíthetővé vált, hogy a N₂O előtt megjelenő első csúcs a CO₂-tól származik.



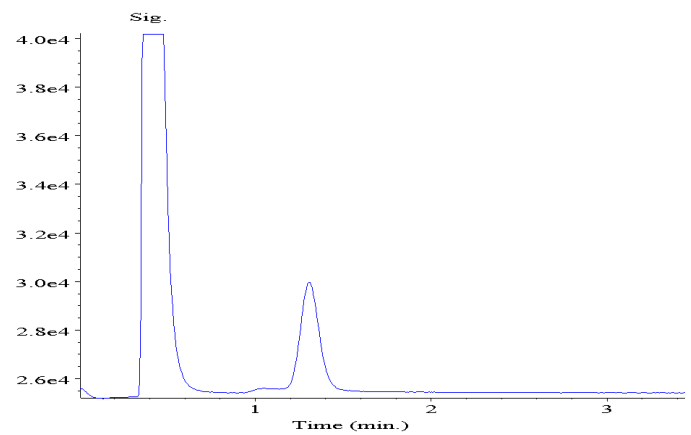
4.1.1.1.E ábra 0,25 cm³ laboratóriumi levegő ECD-vel detektált kromatogramja.



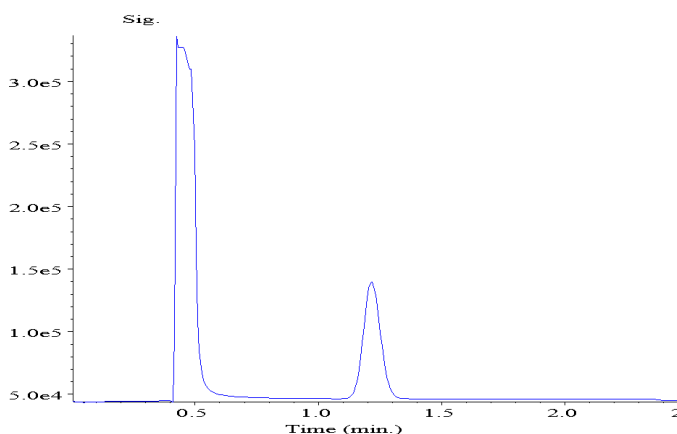
4.1.1.1.F ábra 0,25 cm³ kalibráló gáz (7,9 ppmv N₂O, 9,7 V/V % CO₂) NaOH-oldaton való nagyobb sebességű átbuborékolás után (ECD)



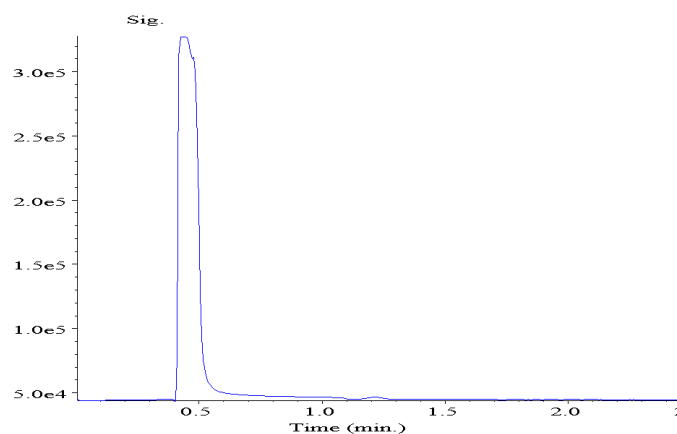
4.1.1.1.G ábra 0,25 cm³ kalibráló gáz (7,9 ppmv N₂O, 9,7 V/V % CO₂) NaOH-oldaton való kis sebességű átbuborékolás után (ECD)



4.1.1.1.H ábra 0,25 cm³ kalibráló gáz (7,9 ppmv N₂O, 9,7 V/V % CO₂) NaOH-oldaton való kis sebességű átbuborékolás után (ECD)



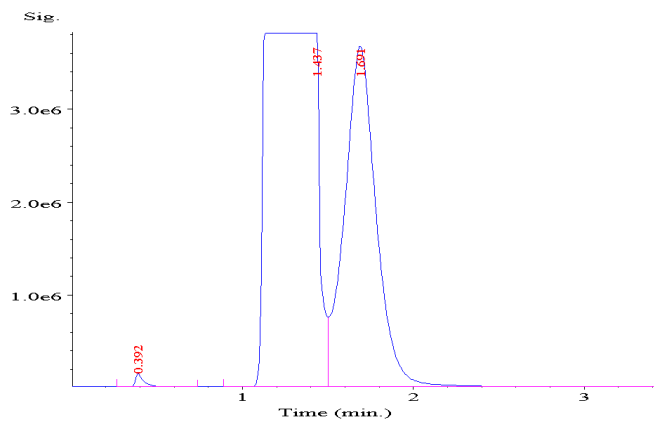
4.1.1.1.I ábra 0,25 cm³ kalibráló gáz NaOH-oldaton való nagyobb sebességű átbuborékoltatás után (TCD)



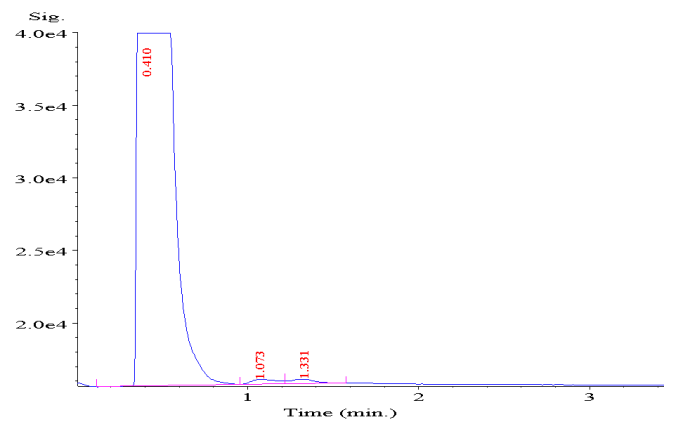
4.1.1.1.J ábra 0,25 cm³ kalibráló gáz NaOH-oldaton való kis sebességű átbuborékoltatás után (TCD)

A következő ábrákon látható, hogy az elvégzett újabb csúcsazonosító mérések szerint a rendelkezésre álló 99,5 % tisztaságú N₂O gáz nem volt alkalmas a csúcsazonosításra, ugyanis szintén átfedő csúcsokat produkált az ECD-mérés alkalmával az 1 perc és 2 perc közötti retencióidőszakban (*4.1.1.1.K ábra*). Ez a mérési eredmény felvetette annak lehetőségét, hogy a kalibráló gáz tisztasága mégsem volt megfelelő. A *4.1.1.1.L ábrán* megfigyelhető, hogy kitisztított fecskendővel a vizsgált időintervallumban nem észlelhető jelentős csúcsokat eredményező vegyületek jelenléte a SZIE kertjének levegőjében. A *4.1.1.1.M, P, Q, R és S ábrákon* látható, hogy N₂O-dal szennyezett fecskendő esetén az 1 és 2 perc közötti időszakban az átfedő csúcsok második része a vizsgált koncentrációtartományban a kalibráló gáz ppmv N₂O koncentrációjával azonos nagyságrendű mennyiségű N₂O-ra utal. Összevetve a *4.1.1.1.N, O, Q, R és S ábrákat* az is megfigyelhetővé válik, hogy CO₂ tartalmú gázmintát injektálva annak koncentrációja függvényében a két nem megfelelően elválasztott anyag átfedő csúcsai első komponensének a területe egyre csökken, ha kevesebb CO₂-t tartalmaz a minta.

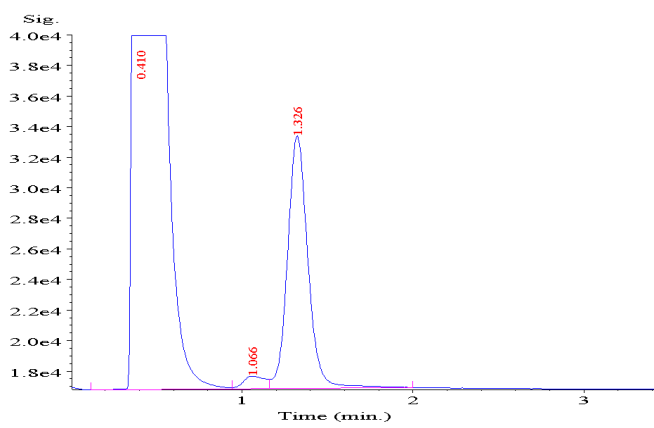
A mért csúcs alatti területeket *4.1.1.1. táblázat* tartalmazza. Ezen adatok szintén alátámasztják a kromatogramokon megfigyelhető tendenciákat: N₂O jelenléte esetén a mérés kezdetétől számított harmadik csúcs területe nő meg, a CO₂ koncentráció változásakor pedig a kb. 1 perc retencióidőszakú csúcs területe változik.



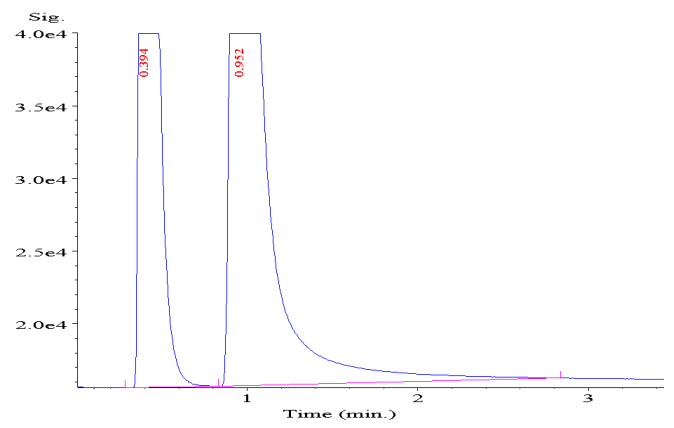
4.1.1.1.K ábra 0,25 cm³ 99,5 % tisztaságú N₂O gáz átfedő csúcsa



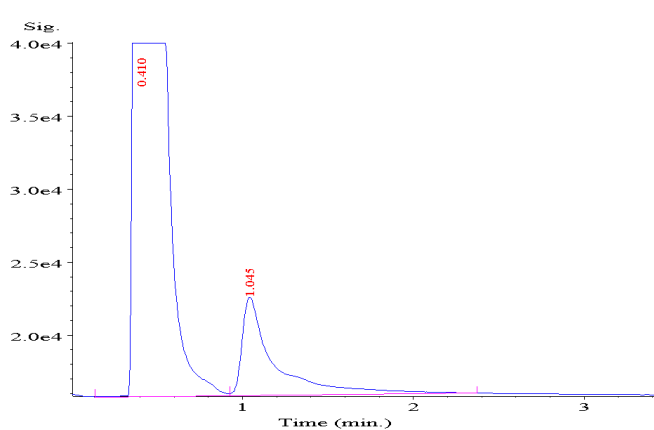
4.1.1.1.L ábra 0,25 cm³ levegőmintá tiszta fecskendőből



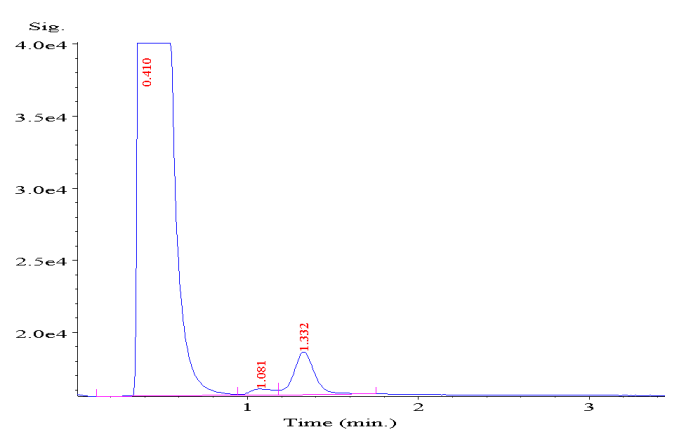
4.1.1.1.M ábra 0,25 cm³ levegőmintá a SZIE Központi Laboratóriumának folyosójáról tömény N₂O-dal szennyezett fecskendőből



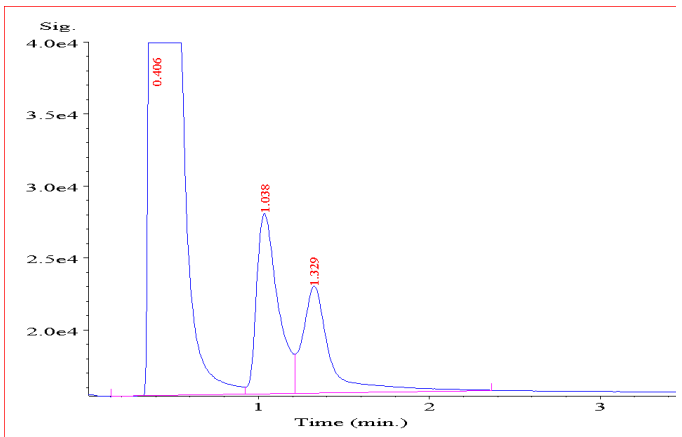
4.1.1.1.N ábra 0,25 cm³ gázmintá kb. 40 V/V % CO₂ tartalommal



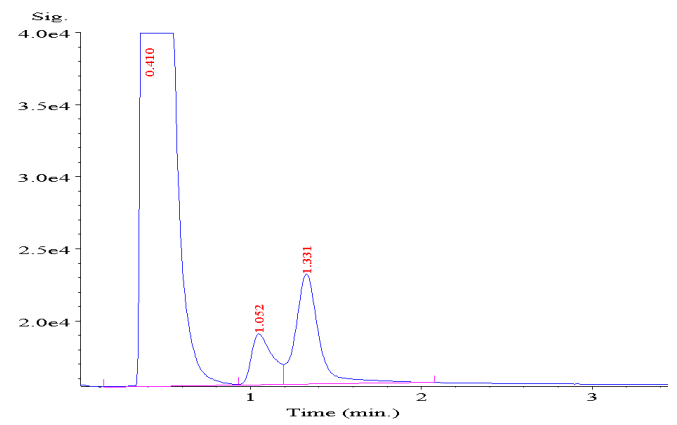
4.1.1.1.O ábra 0,25 cm³ gázmintá kisebb CO₂ koncentráció (kb. 5 V/V %) esetében



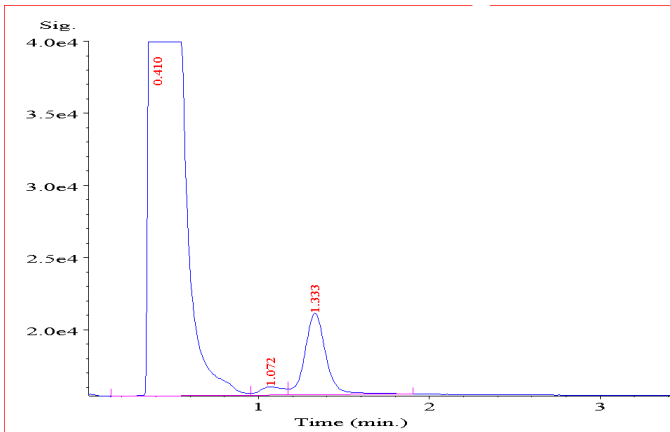
4.1.1.1.P ábra 0,25 cm³ levegőmintá a kromatográfias laboratórium légtéréből tömény N₂O-dal szennyezett fecskendőből



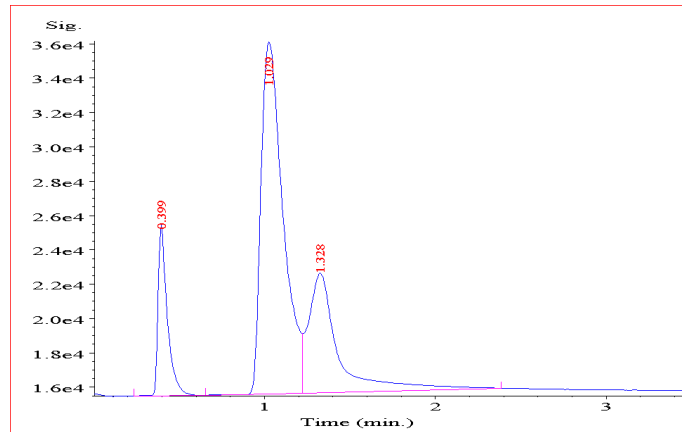
4.1.1.1.Q ábra 0,25 cm³ kb.6 V/V % CO₂ tartalmú gázminta N₂O-dal szennyezett fecskendővel



4.1.1.1.R ábra 0,25 cm³ alacsonyabb koncentrációban (kb. 2 V/V %) CO₂-t tartalmazó gázminta N₂O-dal szennyezett fecskendővel.



4.1.1.1.S ábra 0,25 cm³ még kisebb mennyiségben (kb. 0,5 V/V %) CO₂-t tartalmazó gázminta N₂O-dal szennyezett fecskendővel.



4.1.1.1.T ábra 0,25 cm³ 7,9 ppmv N₂O-t és 9,7 V/V % CO₂-t tartalmazó kalibráló gáz tiszta fecskendővel

4.1.1.1. táblázat A csúcsazonosítás során mért csúcsterületek (A N₂O csúcsterületek félkövér karakterekkel, a CO₂ területek pedig dőlten és aláhúzással jelölve.)

	Kromatogram-azonosító	Csúcsorszám	Ret. idő (perc)	Csúcsterület (μVs)
4.1.1.1.K ábra	0,25 cm ³ 99,5 % tisztaságú N ₂ O gáz átfedő csúcsa	1	0,392	477667
		2	1,437	7,99E+07
		3	1,691	4,72E+07
4.1.1.1.L ábra	0,25 cm ³ levegőmintát tiszta fecskendőből	1	0,41	1,40E+07
		2	1,066	7330
		3	1,326	136475
4.1.1.1.M ábra	0,25 cm ³ levegőmintát a SZIE folyosóról tömény N ₂ O-dal szennyezett fecskendőből	1	0,41	1,34E+07
		2	1,073	3559
		3	1,331	3297
4.1.1.1.N ábra	0,25 cm ³ kb. 40 V/V % CO ₂ -ot tartalmazó gázminta tiszta fecskendőből	1	0,394	1204936
		2	0,952	<u>731299</u>
4.1.1.1.	0,25 cm ³ kb. 5 V/V % CO ₂ -t tartalmazó	1	0,41	1,30E+07

	Kromatogram-azonosító	Csúcssorszám	Ret. idő (perc)	Csúcsterület (μVs)
<i>1.O ábra</i>	gázminta tiszta fecskendővel	2	1,045	<u>88096</u>
<i>4.1.1. 1.P ábra</i>	0,25 cm ³ levegőminta a kromatográfiás laboratórium légteréből tömény N ₂ O-dal szennyezett fecskendőből	1	0,41	1,31E+07
		2	1,081	4004
		3	1,332	25007
<i>4.1.1. 1.Q ábra</i>	0,25 cm ³ kb. 6 V/V % <u>CO₂</u> -t tartalmazó gázminta N ₂ O-dal szennyezett fecskendővel	1	0,406	1,24E+07
		2	1,038	<u>109032</u>
		3	1,329	83860
<i>4.1.1. 1.R ábra</i>	0,25 cm ³ kb. 2 V/V % <u>CO₂</u> tartalmú gázminta N ₂ O-dal szennyezett fecskendővel.	1	0,41	1,29E+07
		2	1,052	<u>30432</u>
		3	1,331	72244
<i>4.1.1. 1.S ábra</i>	0,25 cm ³ kb. 0,5 V/V % <u>CO₂</u> tartalmú gázminta N ₂ O-dal szennyezett fecskendővel.	1	0,41	1,29E+07
		2	1,072	<u>5404</u>
		3	1,333	48384
<i>4.1.1. 1.T ábra</i>	0,25 cm ³ 7,9 ppmv N ₂ O-t és 9,7 V/V % CO ₂ -t tartalmazó kalibráló gáz tiszta fecskendővel	1	0,399	37559
		2	1,029	183979
		3	1,328	84239

A fentieket figyelembe véve a kb. 1 perces retenciós idejű csúcsot tehát a CO₂ csúcsaként, a kb. 1,3 perckor eluálódó csúcsot pedig a N₂O-ként azonosítottam. Talajlevegő mérésekben egyes szerzők (pl. Smith & Arah 1991) ugyan felhívják a figyelmet a CO₂ zavaró hatására és kiküszöbölésének fontosságára, üvegházgáz-emissziós mérésekben viszont csak néhányan utalnak az ECD-nek a viszonylag nagyobb koncentrációjú CO₂-t detektáló képességére pl. egyenesen CO₂ mérésre is alkalmazva az ECD-t (Hellebrand et al. (2003) és Flessa et al. (2002) ugyanazt a Loftfield et al. (1997) által ismertetett rendszert alkalmazták.).

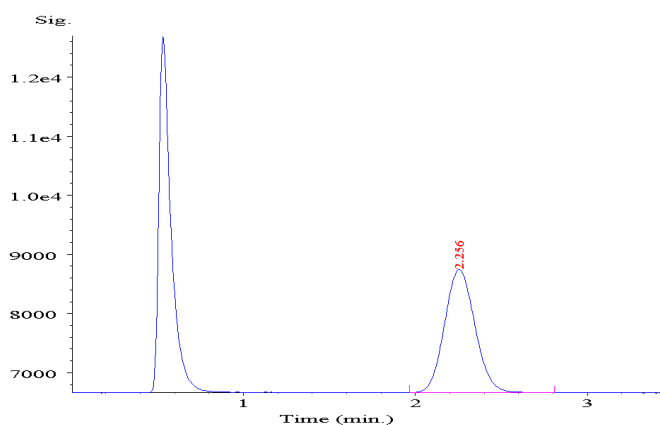
4.1.1.2. A CO₂ és a N₂O együttes elúciójának kiküszöbölés

4.1.1.2.1. Az oszloptér hőmérsékletének csökkentése szárazjéggel

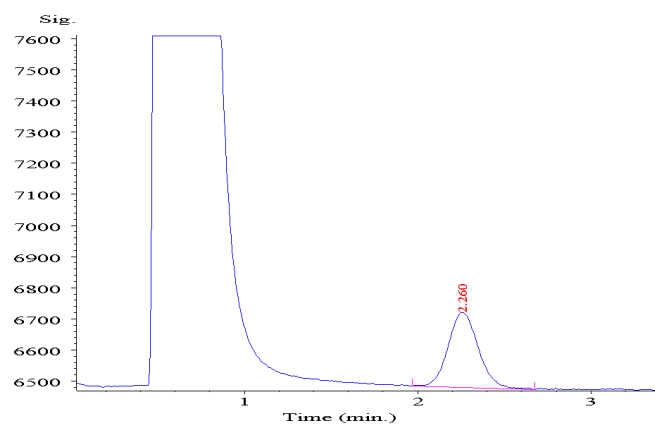
Az 50 °C-ról 30 °C-ra redukált oszloptér-hőmérséklet további csökkentésének lehetőségét vizsgálva azt tapasztaltam, hogy 10 perc alatt kb. 283 g szárazjég szublimált el, így egy átlagos 6 órás mérési időtartam alatt hasonlóan meleg (33 °C) nyári időszakban naponta mintegy 10 kg szárazjégre lett volna szükségünk. Így a szárazjég oszloptér-hőmérséklet csökkentő alkalmazásától eltekintettem.

4.1.1.2.2. A CO₂ megkötése előtétoszloppal

Az ECD mérések során a CO₂-csúcs azonosítása után a nátronmeszes előtétoszlop alkalmazásával sikerült megkötni a CO₂-t és így megszűnt a zavaró hatás, amint az a 4.1.1.2.2. A és B ábrán látható. (A 30 °C-os alacsonyabb oszloptér-hőmérsékletek miatt nagyobb, kb. 2,2 perces retenciós idővel jelentkező N₂O-csúcs elől eltűnt a csúcsot közvetlenül megelőző CO₂-csúcs.)



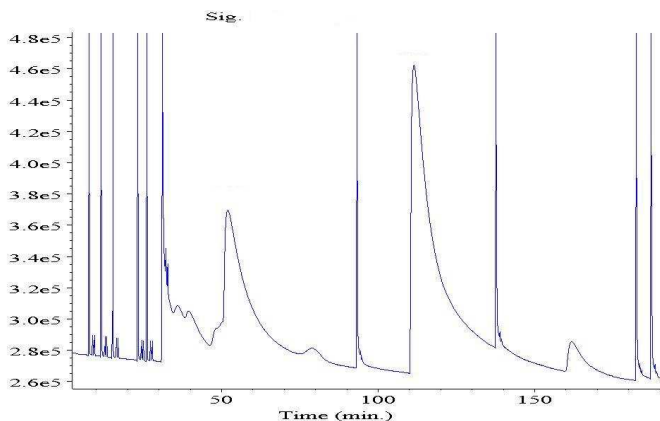
4.1.1.2.2. A ábra 0,25 cm³ 5 ppmv N₂O és 2,03 V/V % CO₂ tartalmú kalibráló gázkeverék N₂O kromatogramja nátronmeszes előtétoszlop alkalmazása esetén (ECD, a második csúcs a N₂O.)



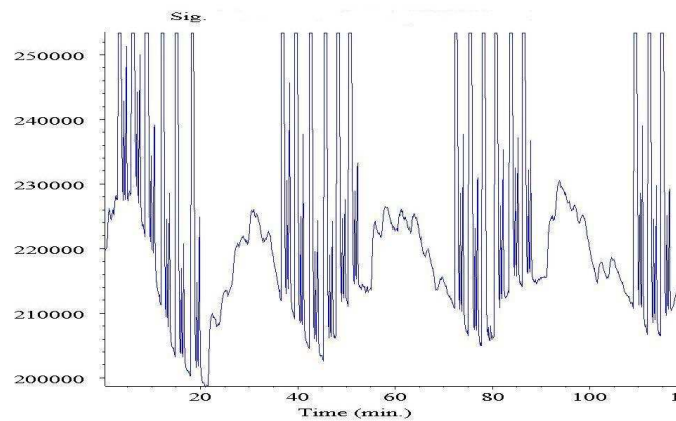
4.1.1.2.2. B ábra KNO₃-adalekót tartalmazó talajminta fölötti gáztérből 0,25 cm³ gázminta N₂O kromatogramja nátronmeszes előtétoszlop alkalmazása esetén (ECD, a második csúcs a N₂O.)

4.1.2. A víz zavaró hatásának eliminálása

45 mikrokozmoszt inkubálva 37 °C hőmérsékleten a vízkapacitás 60 %-ra nedvesítve a talajmintákat a mikrokozmoszok gázterének nagy vízpára tartalma miatt az alapvonal nagymértékben ingadozott, ami a méréseket oly mértékben zavarta, hogy valamilyen vízeltávolító megoldást kellett találni. (A 4.1.2. A és B ábrán az egymás után következő injektálások és N₂O-csúcsok között, illetve azokkal párhuzamosan eluálódó vízcsúcsok figyelhetőek meg. Egy-egy ábra több injektálás eredményének kromatogramját tartalmazza, ugyanis a N₂O és CO₂ időben párhuzamos mérése lehetővé tette több injektálás adatainak egy lépésben történő rögzítését. Így a retenciós idők látszólag folyamatosan növekszenek a mérés folyamán, tehát csúcsazonosításra csak a retenciós idők egymáshoz viszonyított értékei alkalmasak.)



4.1.2.A ábra 0,25 cm³-es kalibrálógáz és mikrokozmosz headspace minták N₂O-mérése kb. 50 és 120 perckor erőteljesen jelentkező zavaró vízcsúcsokkal

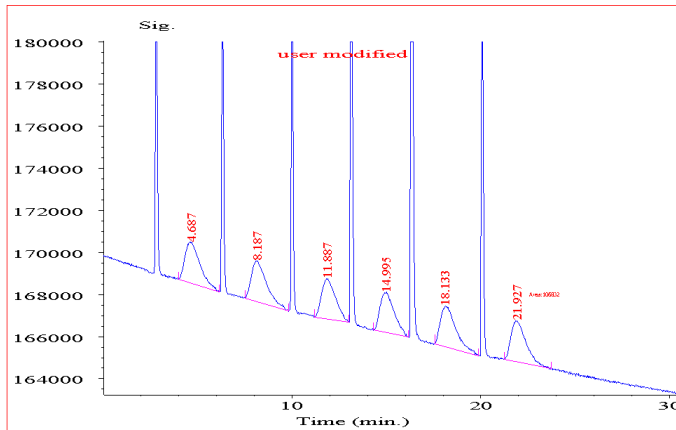


4.1.2.B ábra 0,25 cm³-es kalibrálógáz és mikrokozmosz headspace minták N₂O-mérése a sűrűn egymás után eluálódó mintakomponensek közötti zavaró vízcsúcsokkal

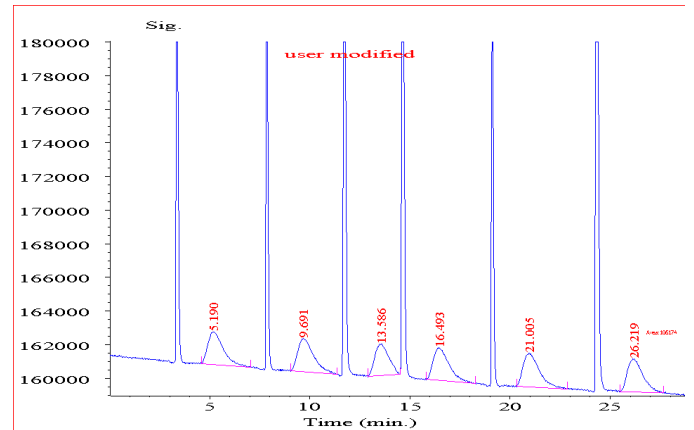
4.1.2.1. Nátronmeszet és Drierite-ot tartalmazó előtétoszlopok alkalmazásának hatása a N₂O és CO₂ elválasztására

Amint az a 4.1.2.1.A-E ábrákból látható, a mérés folyamán az idő előrehaladásával párhuzamosan az ECD a kalibráló gáz 0,25 cm³ injektált térfogataiból egyre nagyobb csúcsterületeknek megfelelő jeleket érzékelt. Amint az 4.1.2.1.E ábrán látható, a változás időben logaritmikusként tekinthető, és bár mérési naponként a kalibrálások során korábban is rendszeresen előfordult a nap folyamán bekövetkező szisztematikus változás, amit a gázkromatográf mérések előtti hosszabb „bemelegítési idejével” igyekeztünk kiküszöbölni, azonban ilyen mértékű eltérések korábban nem voltak tapasztalhatóak. (Az első kalibrálások átlagterületeit 100 %-nak tekintve a továbbiakban 220,4 %-, 1331,1 %- és 1894,7 %-os átlagterületeket mértem ugyanazon kalibráló gáz 0,25-0,25 cm³-es térfogatait injektálva.) A 4.1.2.1.D ábrán az is megfigyelhető, hogy valószínűleg a nagy mintaszámnak (45 mikrokozmosz) és a 37 °C hőmérsékletű inkubációnak köszönhetően a mérési sorozat végén a záró kalibrálás előtti utolsó mikrokozmosz 0,25 cm³ headspace mintájának N₂O csúcsát követően 740 perc körül megjelent egy kis széles csúcs, ami valószínűleg a 0,25 cm³ gázmintában lévő, a Drierite által többé-kevésbé adszorbeált víz maradványának a lenyomata volt. (A gázminták maradvány vize által okozott alapvonal ingadozás / vízcsúcsok jelenléte a nap folyamán rendszeresen észlelhető volt.) Lehetséges, hogy a kétféle anyag és az üvegyapot rétegek gázáramlás hatására bekövetkező változó mértékű tömörödése és ennek következtében a holt terek kialakulása tette az egész rendszert meglehetősen instabillá. A helyzetet azonban tovább rontotta a Drierite-réteg vízelnyelő képessége felső határának viszonylag gyors elérése, ami gyakori előtétoszlop-cserét tett szükségessé. Ugyan az üveg tartóoszlop műanyagra cserélésével az

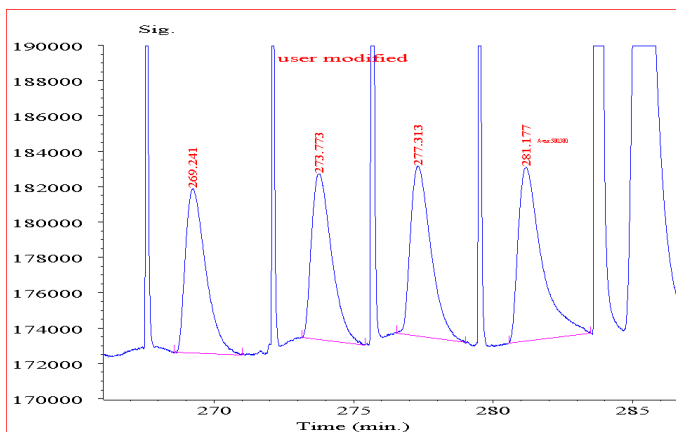
oszloptérben bekövetkező előtétoszlop-töréseket ki tudtam küszöbölni, de a gázkromatográf rutinszerű használata igen bizonytalanná vált.



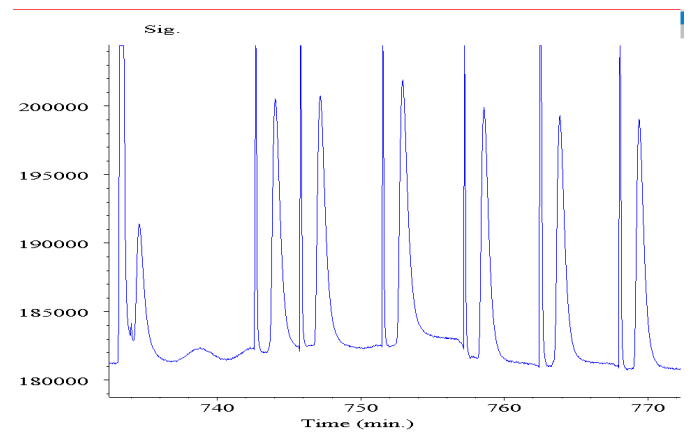
4.1.2.1.A ábra 6 x 0,25 cm³ kalibráló gáz N₂O tartalmának mérése egymás utáni injektálásokkal (ECD)



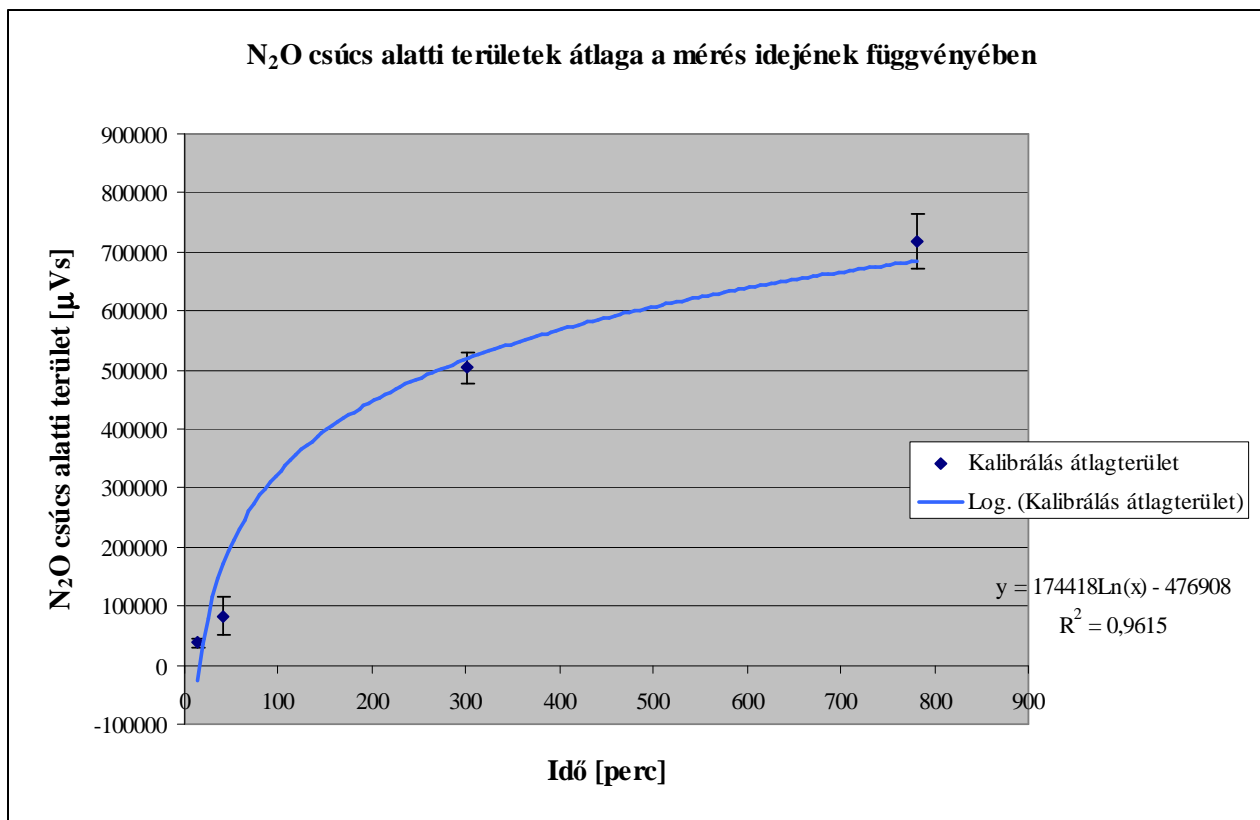
4.1.2.1.B ábra 6 x 0,25 cm³ egymás után injektált kalibráló gáz minta N₂O tartalmának mérése (ECD, fél órával a 4.1.2.1. A ábrán látható mérés után)



4.1.2.1.C ábra 4 x 0,25 cm³ kalibráló gáz N₂O tartalmának mérése (ECD, öt órával a 4.1.2.1.A ábrán látható mérés után)



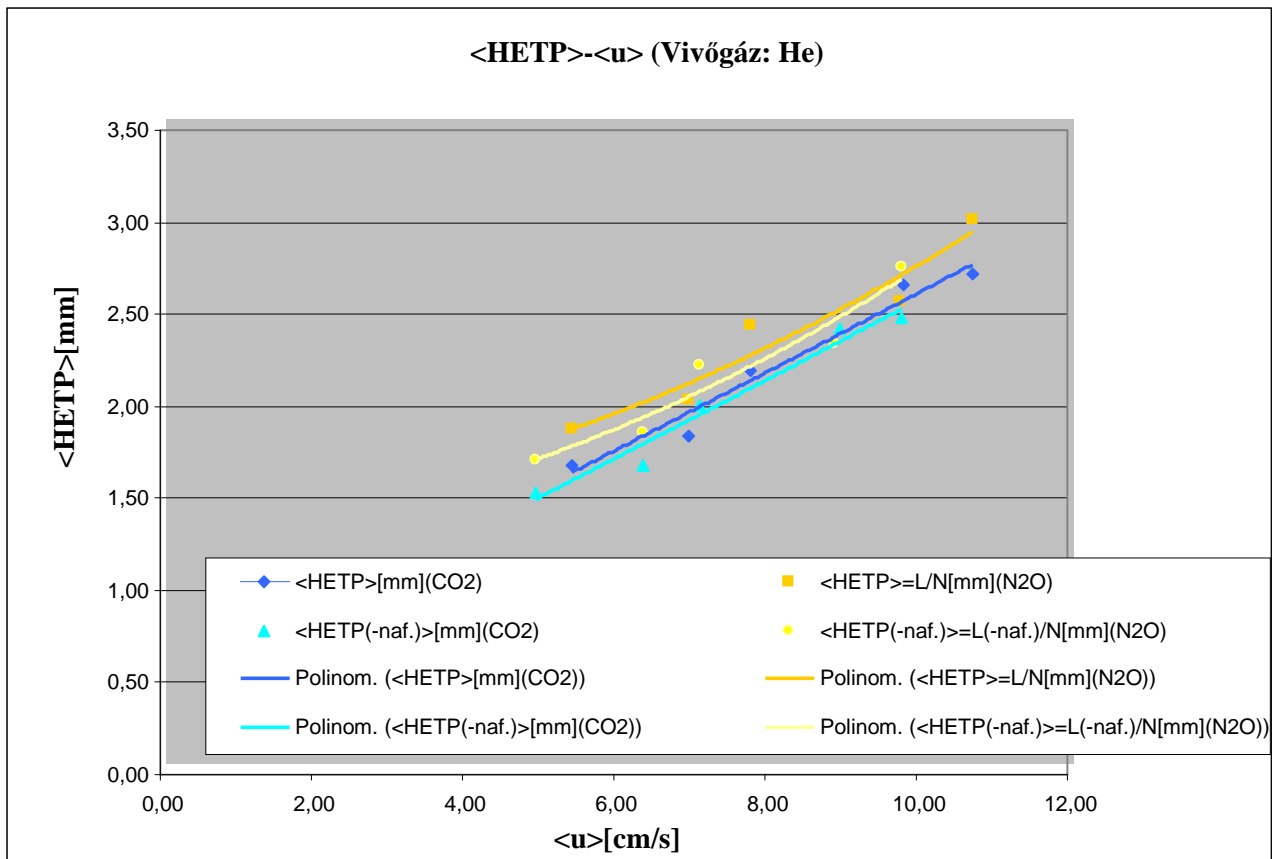
4.1.2.1.D ábra Egy mikrokoszmosz 0,25 cm³ headspace mintája N₂O tartalmának, majd 6 x 0,25 cm³ kalibráló gáz N₂O tartalmának mérése (ECD, tizenkét órával a 4.1.2.1. A ábrán látható mérés után. [650 percnél többet a program korlátai miatt a manuális integrálás nem volt lehetséges.]



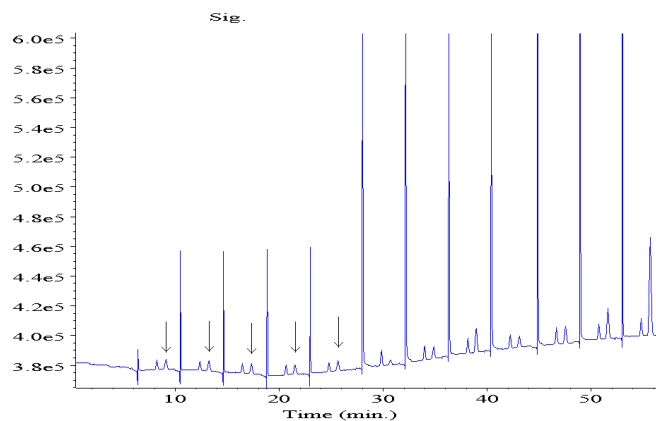
4.1.2.1. E Ábra 0,25 cm³ kalibráló gáz injektálások átlagos N₂O csúcsterületeinek változása a mérés idejének függvényében a mérési pontokra illesztett logaritmikus görbével.

4.1.2.2. Nafion membrán alkalmazása előtétoszlopként

A Nafion membránnak az injektor és az analitikai oszlop közé való beiktatásával, valamint a 2 darab Porapak Q oszlop sorba kötésével növeltem az elválasztás stabilitását és hatékonyságát. A fejnnyomások változtatásával megkíséreltem megállapítani a legjobb elválasztási hatékonysághoz tartozó ideális áramlási sebességeket. Ennek során az egy elméleti tányérral egyenértékű magasság átlagértékeit (átlagos elmélet tányérhossz, <HETP>) ábrázoltam a lineáris áramlási sebesség átlagának (<u>) függvényében (4.1.2.2. A ábra). Mivel az elemzési idő csökkentése érdekében a kisebb mértékű hatékonyság csökkenés vállalható (Balla 2006), így figyelembe véve a 4.1.2.2. B ábrán látható kromatogramokat és az előző állapothoz képest nem rosszabb elválasztást, döntöttem végül a 300 kPa értékű fejnnyomás (9,77 cm/s lineáris áramlási sebesség) alkalmazása mellett, ami mintánként 3 perc 38 másodperces elemzési idő mellett biztosítja a CO₂ és N₂O csúcs jó elválasztását.



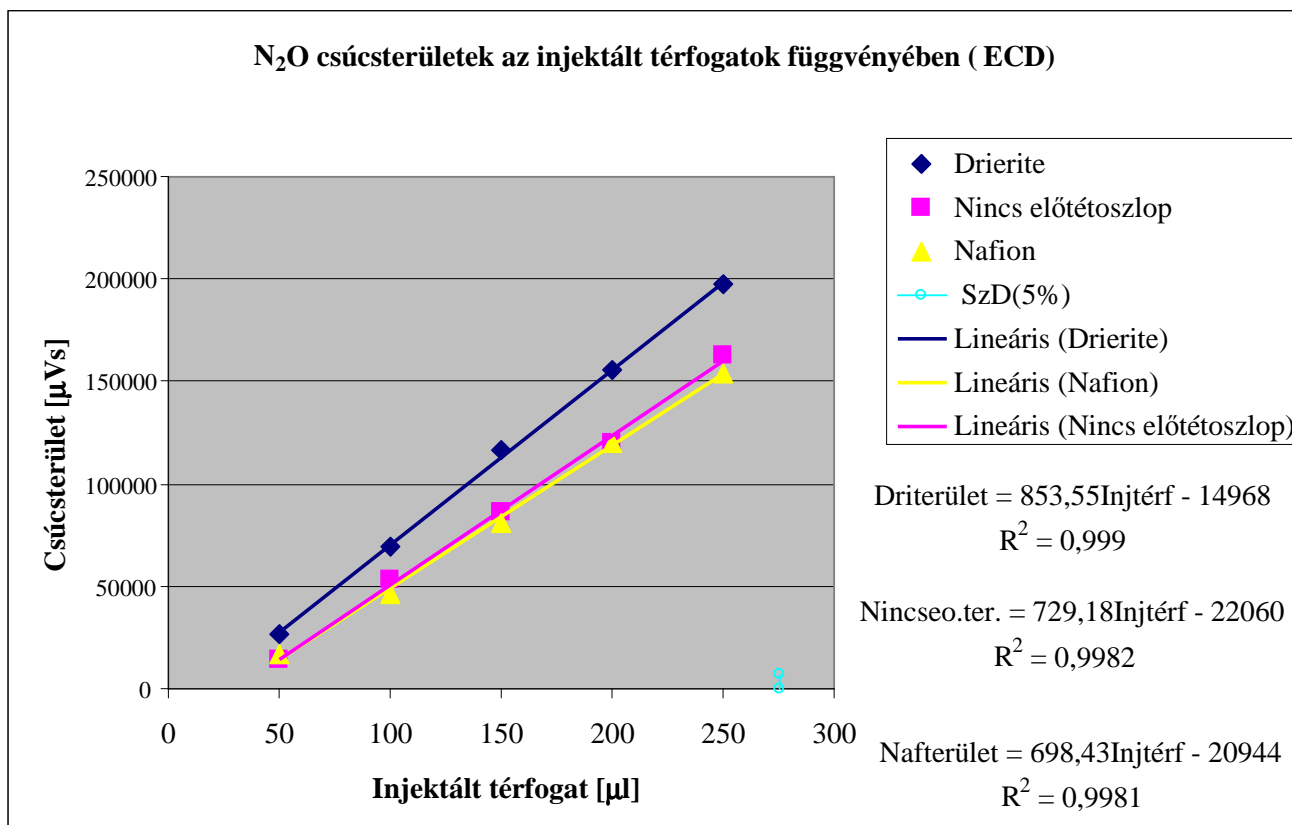
4.1.2.2.A ábra Az egy elméleti tányérral egyenértékű magasság átlaga (<HETP>) a lineáris áramlási sebesség átlagának (<u>) függvényében. (A méréseket a kalibráló gáz N₂O és CO₂ tartalmával végeztem. Mivel a Nafion is képes a különböző komponensek bizonyos mértékű elválasztására, ezért kétféleképpen is kiszámoltam az oszlophosszakat: Nafionnal együtt és anélkül.)



4.1.2.2.B ábra 0,25 cm³ kalibráló gáz injektálásokat nyíllal jelölt, a megelőző CO₂ csúcsoktól határozottan elvált N₂O csúcsai.

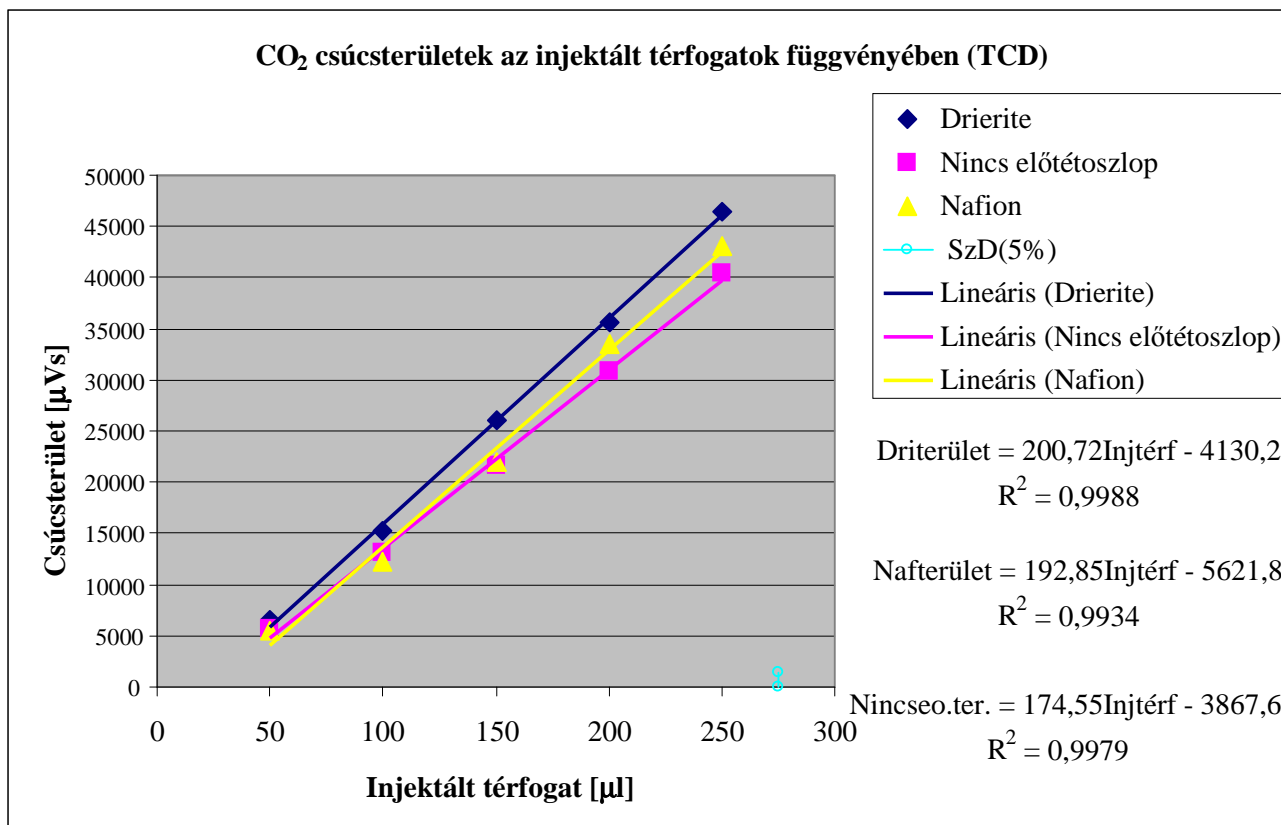
A kalibráló gáz és mikrokozmosz gázminták kromatogramjait tartalmazó 4.1.2.2. B ábrán a CO₂ és N₂O csúcsok hatékony elválasztása mellett a hosszabb időskála lehetővé teszi az alapvonalnak a 4.1.2.A és B ábrával ellentétben igen lecsökkent mértékű ingadozásának a megfigyelését is. A nagyobb oszlophossz miatti tökéletes CO₂ és N₂O csúcs elválasztás a továbbiakban lehetővé tette a nátronmeszes előtétoszlop és a házilagos elkészítéséből adódó bizonytalanságok kiküszöbölését is.

Az egymástól világosan elkülöníthető összeállítások lehetővé tették továbbá, hogy megvizsgáljam a Drierite és a Nafion esetleges CO₂/N₂O adszorbeáló képességének hatását az előtétoszlop nélküli esettel összevetve. Az ennek érdekében injektált különböző mennyiségű kalibráló gáz minták kromatogramjai N₂O és CO₂ csúcsok alatti területeinek nagyságát ábrázolva az injektált térfogatok függvényében azt tapasztaltuk, hogy egyik előtétoszlop alkalmazása esetén sem hagyjuk el az adott detektor lineáris mérési tartományát (4.1.2.2. C és D ábra).



4.1.2.2. C ábra Különböző mennyiségű kalibráló gáz minták kromatogramjainak N₂O csúcsok alatti területei az injektált térfogatok függvényében. Alkalmazott jelölések Driterület: csúcsterület Drierittal, Nafterület: csúcsterület Nafionnal, Nincseo.ter: előtétoszlop nélküli csúcsterület, Injtérf: injektált térfogat.

Az előtétoszlop-típusok mért N₂O és CO₂ csúcsterületekre gyakorolt hatásának statisztikai elemzése azt mutatja, hogy amennyiben mindhárom előtétoszlop hatását egyszerre vizsgáljuk, akkor az előtétoszlopok típusának szignifikáns ($P < 0,001$) hatása van a csúcsterületekre (3. Melléklet M3.1. és M3.3. táblázat). Amennyiben viszont az eléggé eltérő Drierite viselkedését nem tanulmányozzuk és csak a Nafion hatását hasonlítjuk össze az előtétoszlop nélküli esettel, akkor azt tapasztaljuk, hogy az előtétoszlop típusa már kevésbé meghatározó: ($P < 0,05$) szinten N₂O (M3.2. táblázat) és ($P < 0,01$) szinten CO₂ (M3.4. táblázat) esetén.



4.1.2.2. D ábra Különböző mennyiségű kalibráló gáz minták kromatogramjainak CO₂ csúcsok alatti területei az injektált térfogatok függvényében. Alkalmazott jelölések Drierület: csúcsterület Drierittal, Nafterület: csúcsterület Nafionnal, Nincseo.ter.: előtétoszlop nélküli csúcsterület, Injtérf: injektált térfogat.

Mivel a Drierite és a Nafion előtétoszlopok közül a Nafion kalibráló gázra gyakorolt hatása jobban megközelítette az előtétoszlop nélküli esetet, valamint gyakorlati szempontból a Drierite-nál sokkal egyszerűbbnek bizonyult a használata, ezért a továbbiakban vízpára-megkötési célokra a Nafion előtétoszlop alkalmazását választottam. A 2008-óta a módosítások szerint működő gázkromatográfiai rendszer főbb jellemzőit a 4.1.2.2. táblázat tartalmazza. (Érzékenységnövelési okokból az ECD hőmérsékletét a 2001-től alkalmazott 250 °C-ról 2012-ben emeltem 300 °C-ra Torkos (2007) javaslata alapján.)

4.1.2.2. táblázat A HP 5890 Series II gázkromatográf egyes egységeinek 2008-ban beállított főbb jellemzői a később 300 °C-ra emelt ECD hőmérséklettel. (4.6-os tisztaság: 99,996 %-os tisztaság)

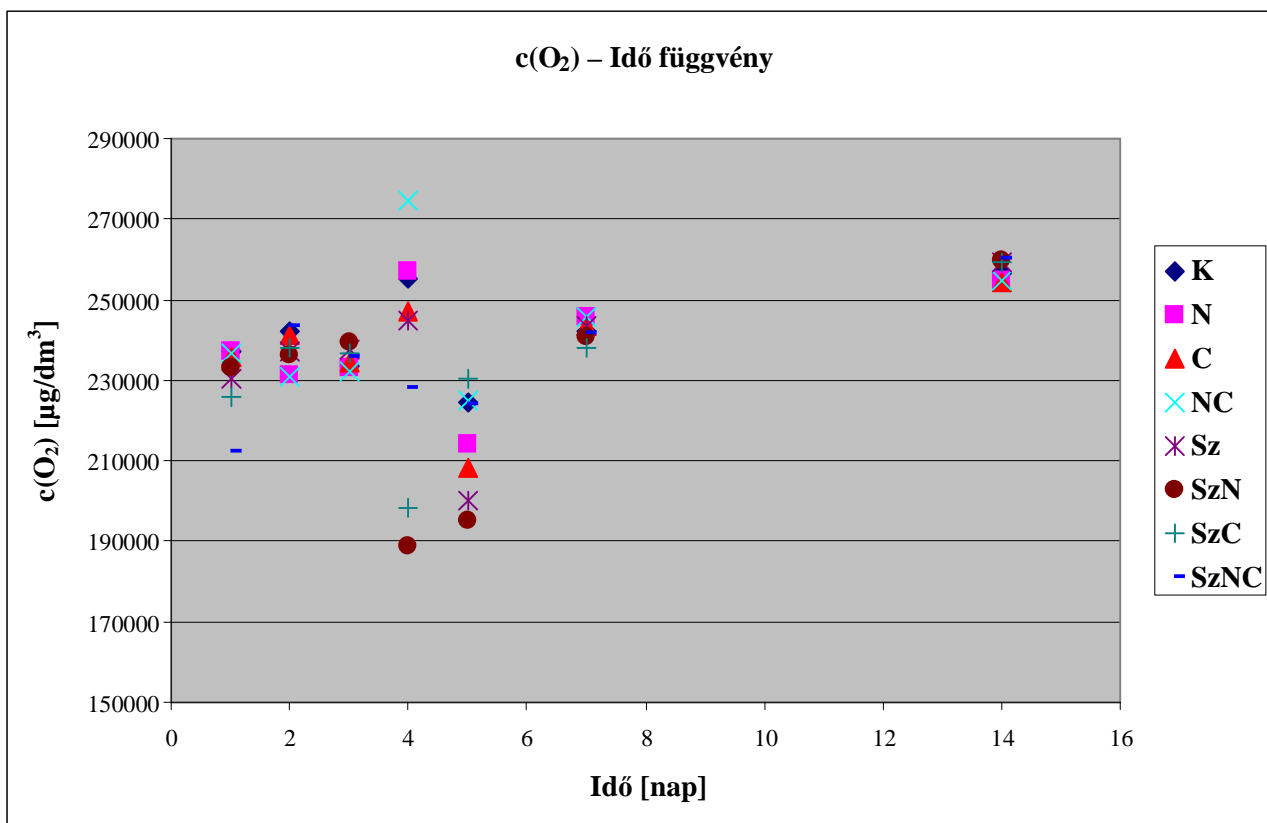
Az egyes egységek/Méret cél vegyületek	CO ₂	N ₂ O
Injektor	105 °C	
Előtétoszlop	Nafion (száritógáz N ₂)	
Analitikai oszlop	2 x 1,82 m-es 80/100 mesh szemcseméretű Porapak Q; oszloptér: 30 °C	
Detektorok	TCD (150 °C)	ECD (300 °C)
Vivőgázok	50 cm ³ /min áramlási sebességű 4.6-os tisztaságú* He	50 cm ³ /min áramlási sebességű 4.6-os tisztaságú He, 4.6-os tisztaságú* N ₂ make-up gáz
Retenciósi idők:		
CO ₂	2,31 min	2,31 min
N ₂ O	3,24 min	3,24 min

4.2. Mikrokozmosz kísérleti rendszer optimalizálása érdekében végzett üvegházgáz-emissziós kísérletek

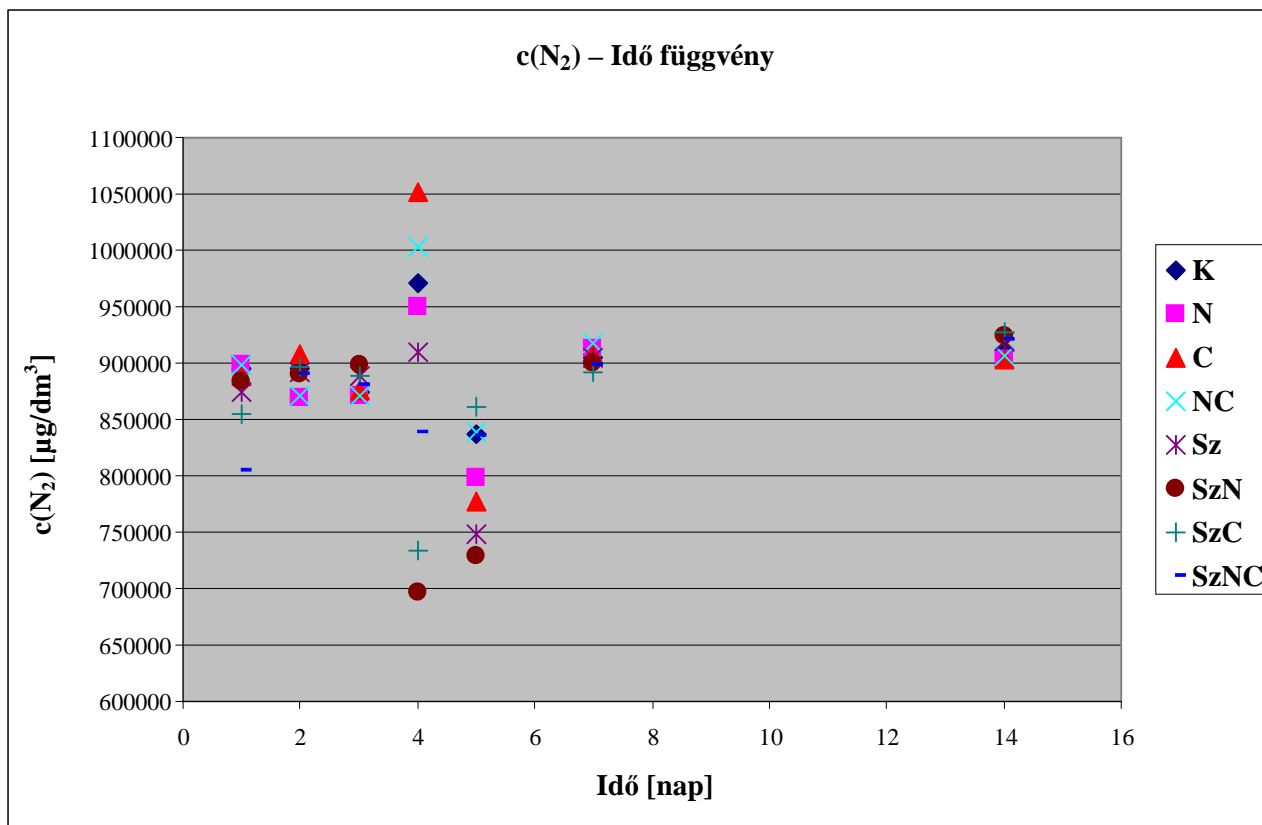
4.2.1. Nagy szájnnyílású, csiszolatosan zárható üveg mikrokozmoszok

A nagyobb méretű bolygatatlan talajminták inkubálására is alkalmas eszközök felhasználásával végzett kísérletek eredményei közül az elsők közül ismertettek néhányat.

A 4.2.1.A és B ábrán látható mérési eredmények arra a tényre hívják fel a figyelmet, hogy a normál légköri összetételből kiinduló vizsgálatok során a mikrokozmoszok talajminták fölötti légtérben bekövetkező O_2 - és N_2 -koncentráció-változások olyan kismértékűek, hogy az megakadályozza az eredményes mérések kivitelezését – a Paul & Clark (1989) által megállapítottakkal összhangban. (Az áttekinthetőbb ábrák érdekében nem tüntettem fel a szórásokat a grafikonokon.)



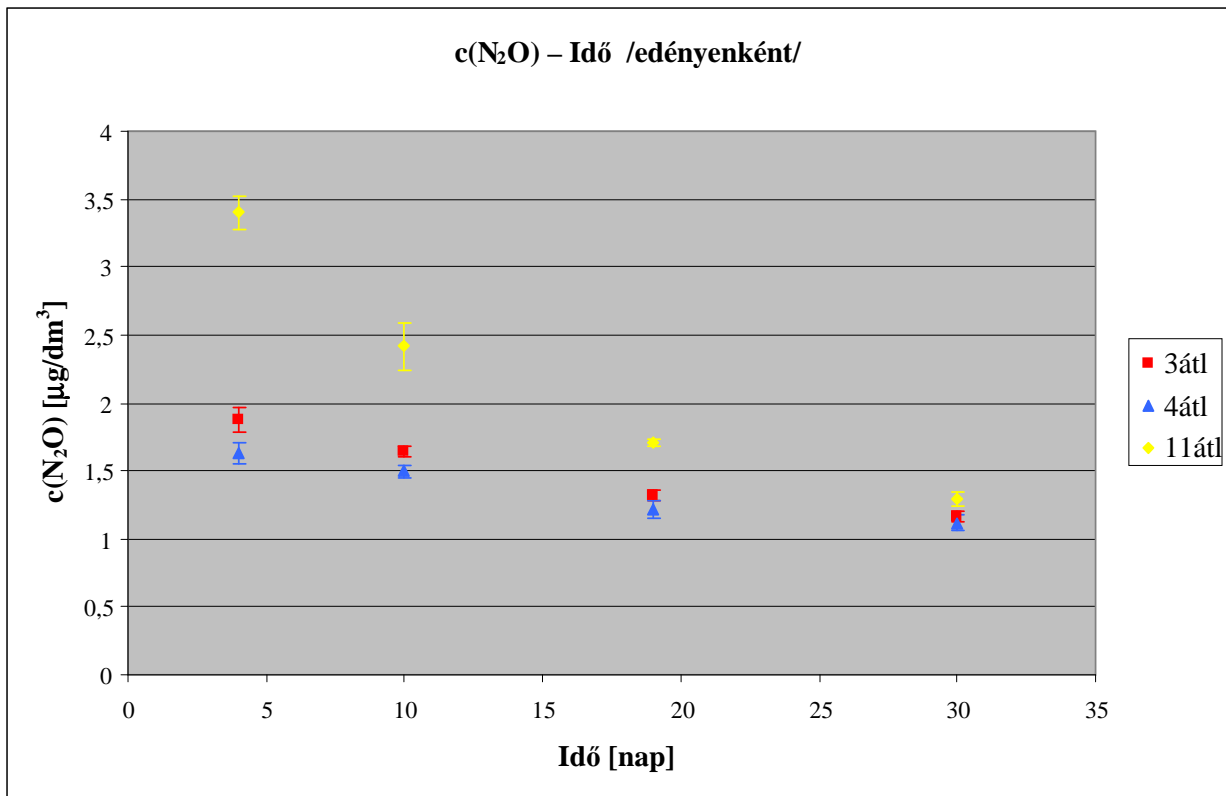
4.2.1.A ábra O_2 koncentráció változása az idő függvényében. Alkalmazott kezelések: K: kontroll, N: KNO_3 -műtrágya, C: Collembola, Sz: szervestrágya és ezek kombinációi.)



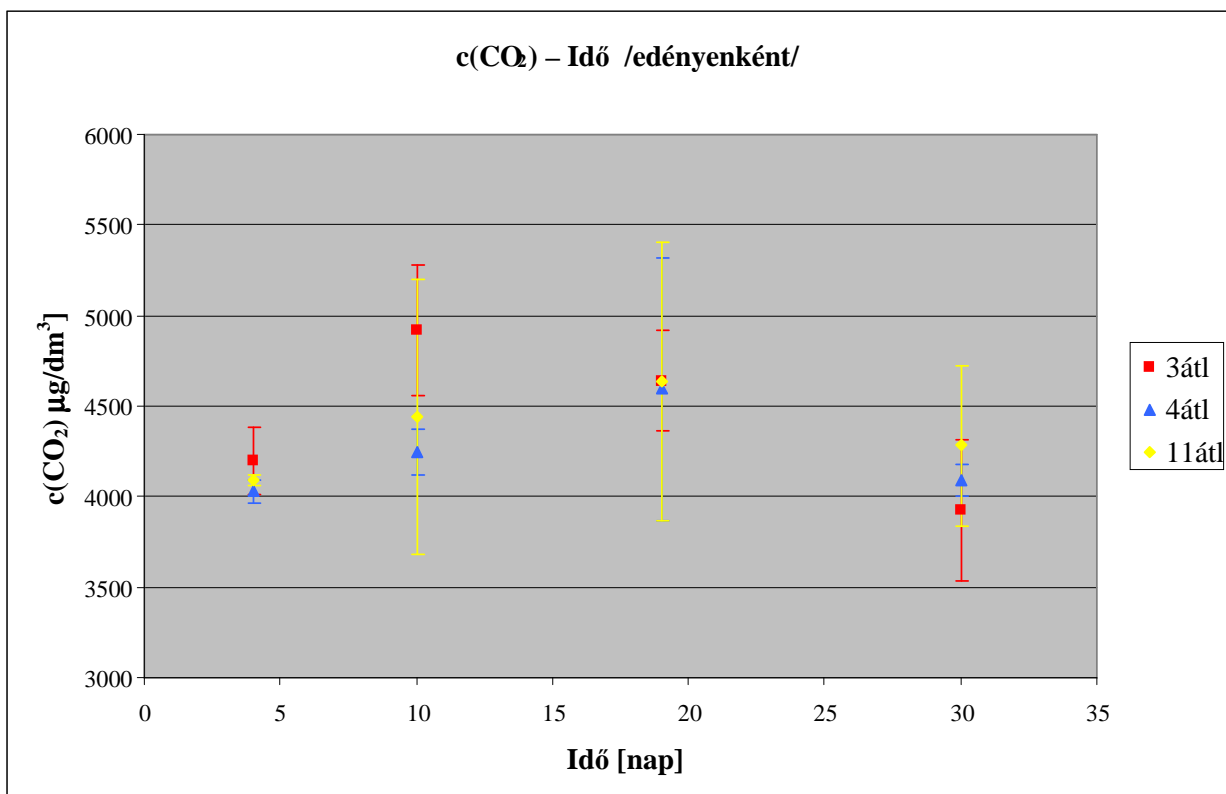
4.2.1.B ábra N₂ koncentráció változása az idő függvényében. (Alkalmazott kezelések: K: kontroll, N: KNO₃-műtrágya, C: Collembola, Sz: szervestrágya és ezek kombinációi.)

4.2.2. Mikrokozmosz kísérletekben alkalmazott üres folyadéküvegek gáztömorségének vizsgálata

A folyadéküvegek gáztömorségének vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy az edényekben lévő mesterségesen előállított gázelegyekben a még nagyobb mennyiségben jelenlévő és a TCD által kevésbé pontosan mérhető CO₂ koncentrációk változására is hatással van az idő múlása ($P < 0,01$) (3. Melléklet M3.6. táblázatát.). (Az 4.2.2.A és B ábrán 3, a mikrokozmoszok üvegházgáz-emissziója nagyságrendjének megfelelő N₂O és CO₂ koncentrációjú folyadéküveg gázmintáinak koncentráció változása látható az idő függvényében. Mivel az edények koncentráció-beállítása házilagos kivitelben történt és egymáshoz képest látható eltéréseket tartalmazott, ezért nem látszott célszerűnek az egyes edények mért átlagkoncentrációinak további átlagolása.) A kisebb koncentrációkban megtalálható, viszont az ECD által pontosabban detektálható N₂O koncentráció változása az idő függvényében pedig még jelentősebb ($P < 0,001$) (M3.5. táblázat). (A N₂O csúcs alatti területek integrálása alapvonal korrekciós módszerrel történt.)



4.2.2.A ábra Három kiürített folyadéküvegben lévő teszt-gázelegy N₂O koncentráció változása az idő függvényében (3átl: a 3-as számú edény adott napi méréseinek átlagát, 4átl: a 4-es edény méréseinek, 11átl pedig a 11-es edény méréseinek átlagát jelenti.)



4.2.2.B ábra Három kiürített folyadéküvegben lévő teszt-gázelegy CO₂ koncentráció változása az idő függvényében. (3átl: a 3-as számú edény adott napi méréseinek átlagát, 4átl: a 4-es edény méréseinek, 11átl pedig a 11-es edény méréseinek átlagát jelenti.)

4.2.3. Talaj eredetű üvegházgáz-emisszió on-line vizsgálatára alkalmas mikrokozmosz eszközrendszer tanulmányozása során végzett kísérletek

Az alkalmazott mikrokozmosz rendszer jó lehetőséget biztosított a talaj eredetű CO₂ és N₂O emisszió, valamint a ¹⁵N-nel jelzett műtrágyából származó ¹⁵N₂O és ¹⁵NO ¹⁵N-arányának (atom %, vagy n/n %) mérésére. Segítségével a CO₂ és N-tartalmú gáz produkció időbeli változásai és néhány fontos, a gázemissziót befolyásoló tényezőnek (pl. műtrágya koncentráció, a mikrokozmoszok légkörének oxigéntartalma és a talajszerkezetnek) a hatását tanulmányozhattam.

4.2.3.1. Az egyes kísérletsorozatokban mért teljes N₂O és CO₂ kibocsátás és az azt befolyásoló tényezők

Az I. és a II. kísérlet eredményei szerint statisztikailag szignifikáns (általában $P < 0,001$) (3. Melléklet *M3.7.*, *M3.8.*, *M3.9.* és *M3.10. táblázatai*), különbségek voltak észlelhetőek a talajszerkezet, valamint a különböző műtrágya- és talajlevegő oxigén-koncentrációk hatásában. Az I. kísérletben már észlelhető volt az egyes mintákban (pl. „E” jelű minta) a 2 mm-es lyukméretű szitán való átszitálás és / vagy a tömörítés hatására bekövetkező rendkívüli mértékű N₂O emisszió növekedés. Mivel a többi minta gázkibocsátása nem változott meg ilyen mértékben, ezért valószínűsíthető, hogy az esetleg már egyébként is a talajban lévő nagyobb mennyiségű tápanyag (Az *4.2.3.1.A ábrán* megfigyelhető már bolygatatlan állapotban is a nagyobb mértékű gázemisszió.) egyenletesebb eloszlása eredményezte a fokozott N₂O termelést (*4.2.3.1.B és C ábra*). Nem zárható ki azonban az esetlegesen eltérő mértékű tömörítés hatása sem, ezért a továbbiakban felmerült a tömörítés mérhetővé és egységesíthetővé tételének az igénye, amint a rendkívüli mértékű N₂O emissziót produkáló mintához esetleg hasonló viselkedésű minták gyakoriságának vizsgálata is felvetődött a N₂O emisszió térbeli változatosságának tanulmányozása felé irányítva a figyelmet. (Mivel az eltérő gázemissziójú minták adatainak átlagolása elfedheti a térbeli heterogenitásra vonatkozó információkat, ezért a II., III, és IV. kísérlet emisszió átlagokat bemutató eredményei mellett a 2. Mellékletben ismertetem a minták térbeli elhelyezkedése szerinti egyedi emisszió értékeket.)

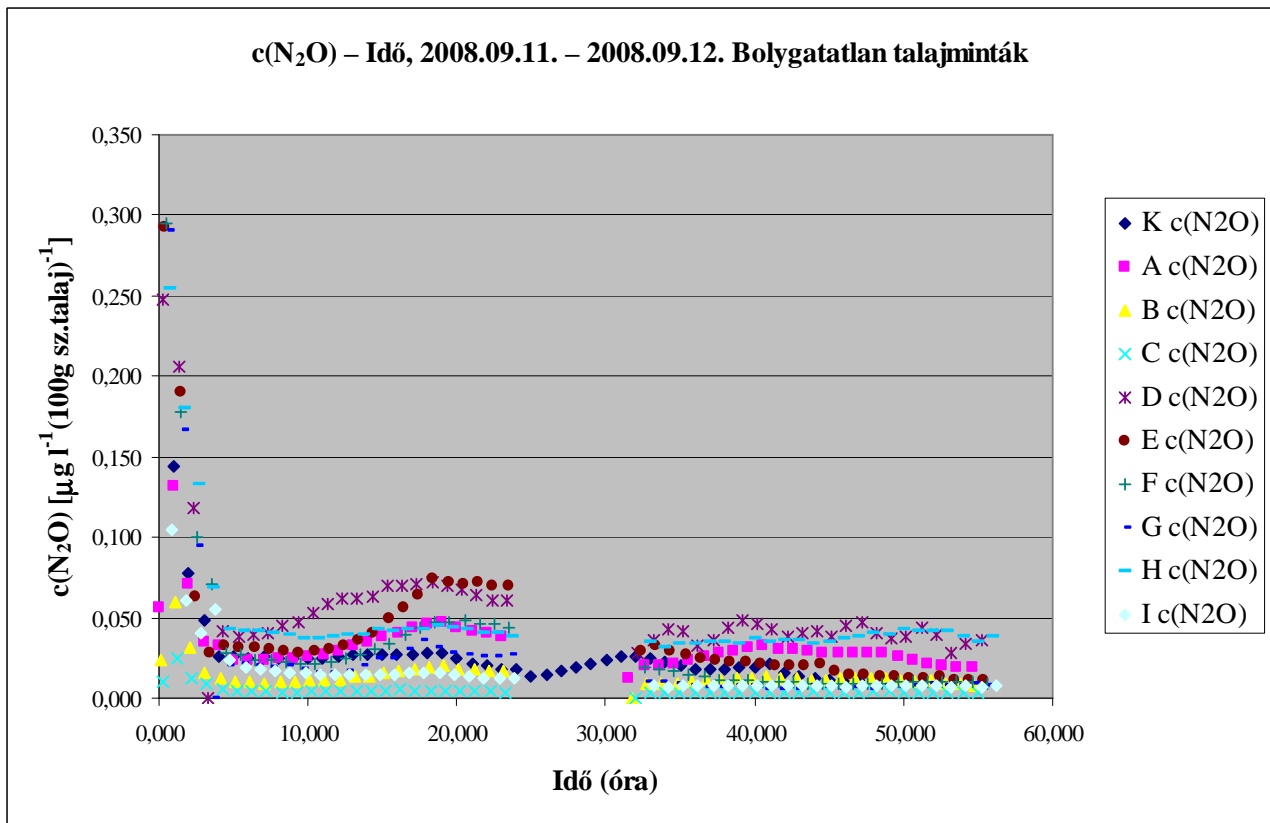
A *4.2.3.1. táblázatban* röviden összefoglalom az UFZ-ben végrehajtott kísérletek statisztikai elemzésének eredményeit. (Bővebben ld. a 3. Melléklet *M3.7.-M3.17. táblázatait*.)

4.2.3.1. táblázat Az UFZ-ben végrehajtott kísérletek statisztikai elemzése eredményeinek összefoglaló táblázata. A „Nem vizsg.” nem vizsgált tényezőt vagy kölcsönhatást jelent. T1: Tényező1, T2: Tényező2; T3: Tényező3.

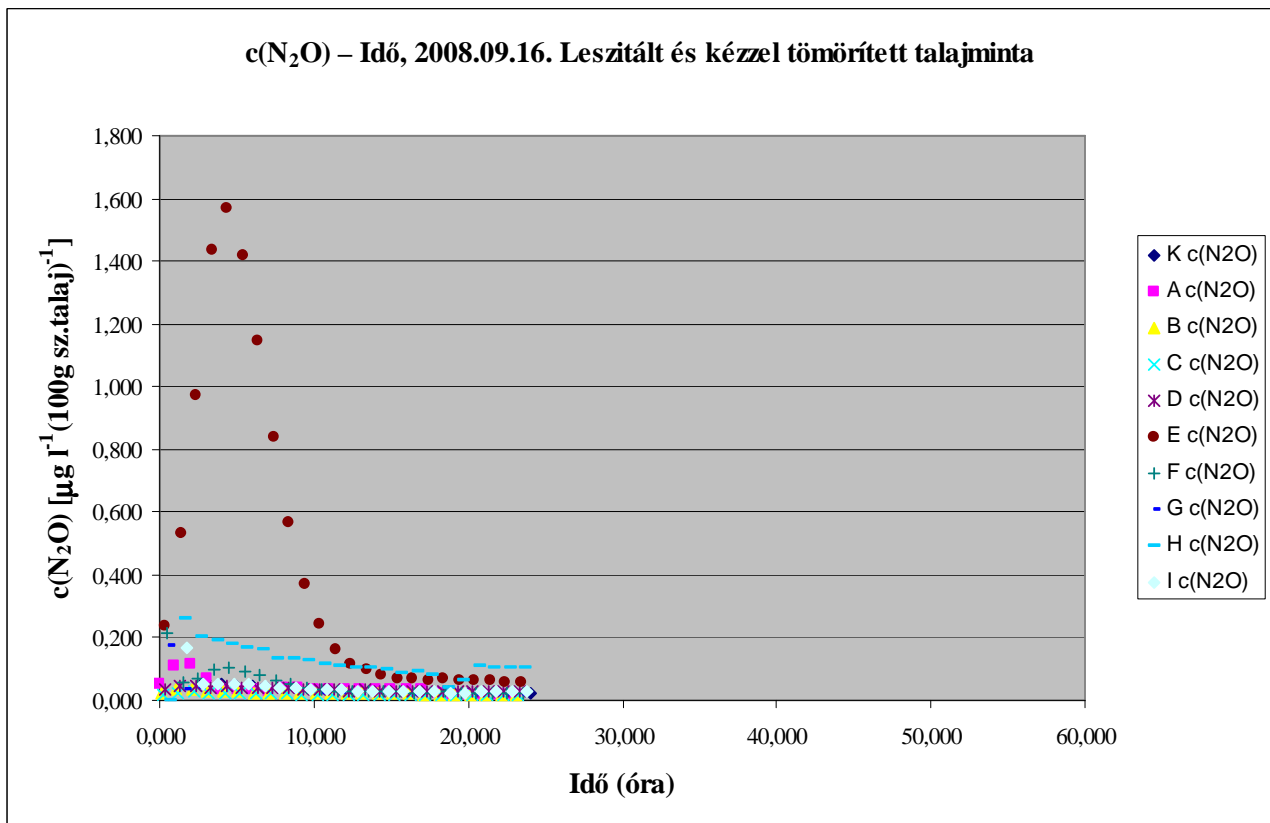
Kísérlet	Vizsgált gáz	Tényező1, szignif. szint	Tényező2, szignif. szint	Tényező3, szignif. szint	Ismétléshatás szignif. szint	T1xT2 kölcsönhatás	T1xT3 kölcsönhatás	T2xT3 kölcsönhatás	T1xT2xT3 kölcsönhatás
I.	N ₂ O	Idő, P<0,05	Műtrágyakonc., P<0,001	Talajszerk., P<0,001	P<0,001	–	–	P<0,001	–
I.	CO ₂	Idő, P<0,01	Műtrágyakonc., P<0,001	Talajszerk., P<0,001	P<0,001	–	–	P<0,01	–
II.	N ₂ O	Idő, P<0,001	O ₂ / He arány, P<0,001	Műtrágyakonc., P<0,001	P<0,001	P<0,001	–	P<0,001	–
II.	CO ₂	Idő, P<0,001	O ₂ / He arány, P<0,001	Műtrágyakonc., P<0,001	P<0,001	–	–	P<0,001	–
III. és IV.	N ₂ O	Idő, P<0,001	O ₂ / He arány, P<0,001	Talajszerk., P<0,001	P<0,001	P<0,001	–	P<0,001	P<0,001
III. és IV. (150 órás)	N ₂ O	Talajszerk., P<0,05	Nem vizsg.	Nem vizsg.	–	Nem vizsg.	Nem vizsg.	Nem vizsg.	Nem vizsg.
III.	N ₂ O	Idő, P<0,001	O ₂ / He arány, P<0,001	Mérési sorozat, P<0,001	P<0,001	P<0,001	–	P<0,001	–
IV.	N ₂ O	Idő, P<0,001	O ₂ / He arány, P<0,001	Mérési sorozat, P<0,001	P<0,001	P<0,001	P<0,001	P<0,001	P<0,001
III. és IV. (40 órás és 60 órás)	N ₂ O	Talajszerk., P<0,001	Nem vizsg.	Nem vizsg.	P<0,001	Nem vizsg.	Nem vizsg.	Nem vizsg.	Nem vizsg.
III. és IV.	¹⁵ NO	Idő, –	O ₂ / He arány, P<0,001	Talajszerk., P<0,05	–	–	–	P<0,05	–
III. és IV.	¹⁵ N ₂ O	Idő, P<0,001	O ₂ / He arány, P<0,001	Talajszerk., P<0,05	P<0,001	P<0,001	P<0,001	P<0,001	P<0,001

Az I. kísérlet értékelése során kérdéses volt, hogy megfigyelhető-e az eltérő műtrágya koncentrációk hatása az egyes mikrokozmoszokban, valamint a légkörinél alacsonyabb, de konstans O₂-szinten zajlott, így a II. kísérletet emelt műtrágya koncentrációk és már több lépcsőben csökkentett O₂ tartalmú mesterséges légkör fenntartása mellett végeztem. Az I. kísérletben a N₂O emisszió változására az idő P < 0,05 szinten, a CO₂ kibocsátás változására pedig P < 0,1 szinten gyakorolt szignifikáns hatást. A II. kísérlettől kezdődően az időnek általában P < 0,001 szintű szignifikáns hatása figyelhető meg a gázemisszióra azokban a kísérletekben, ahol a statisztikai elemzéshez megfelelő mennyiségű mérési adat áll rendelkezésre.

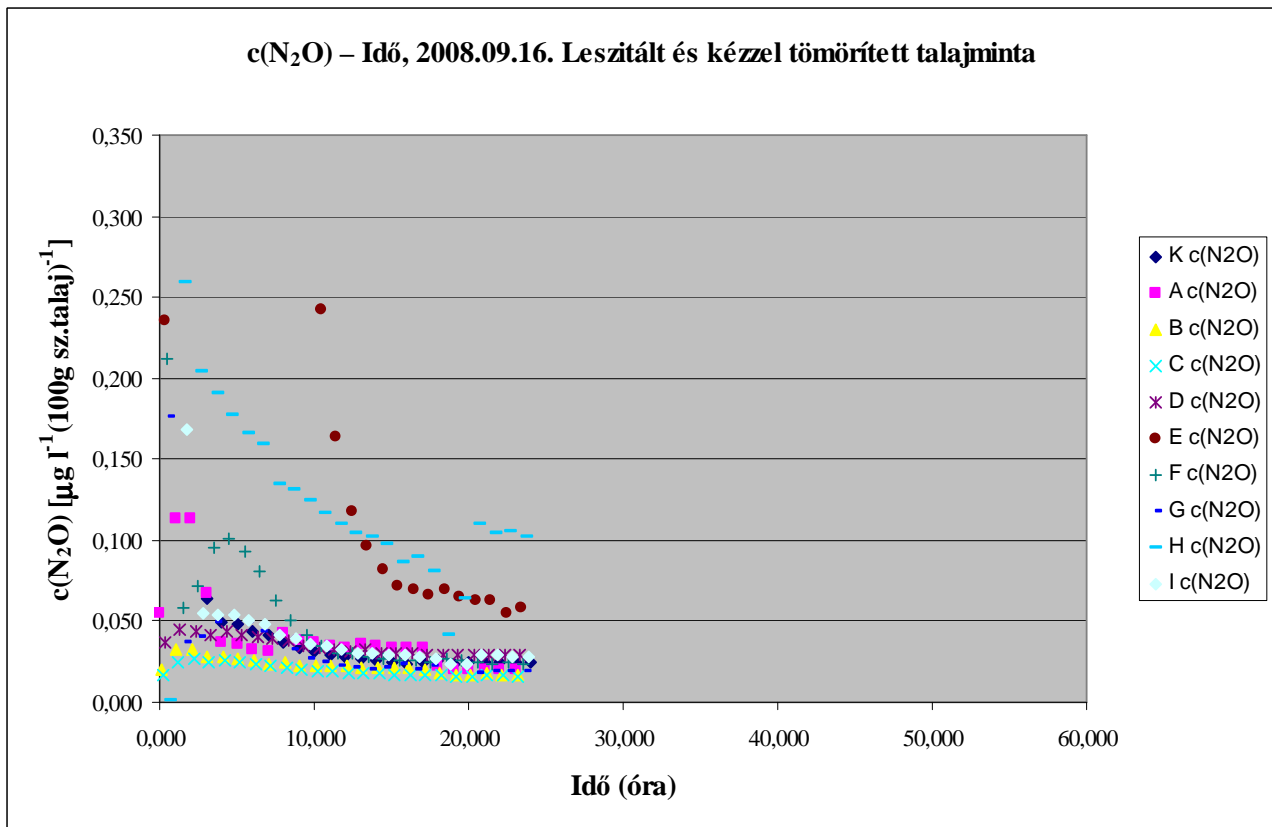
A II. kísérlet eredményeit bemutató ábrákon (4.2.3.1.D és E ábra) látható a csökkenő O₂/He arányok által előidézett új N₂O emissziós csúcsok megjelenése. Az oxigénszint csökkenésre válaszul bekövetkező nagyobb mértékű N₂O kibocsátás megjelenésének időpontját tekintve megállapítható, hogy a változások időben igen gyorsan (a gázminták mérésének időbeli felbontásába eső 1 órás időtartamhoz közeli időkülönbséggel) követték egymást, ami megegyezik pl. Ball et al. (2008) szántóföldi mérési eredményeivel. A legmagasabb N₂O koncentrációkat a 0 O₂/He arányú denitrifikációs fázisban mértem. Az eredmények egyeznek más tapasztalatokkal (pl. Paul és Clark 1989, Wolf & Russow 2000, Zheng et al. 2000; Linzmeier et al. 2001, Almaraz et al. 2009), amelyek anaerob körülmények között nagy denitrifikációs eredetű N₂O emisszióról számolnak be. Összehasonlítva az 4.2.3.1.D ábrán a 25 mM-os és a 12,5 mM-os KNO₃-oldatnak a N₂O emisszióra gyakorolt hatását, a nagyobb műtrágya koncentráció által okozott fokozott gáztermelődés is megfigyelhető más eredményekkel összhangban (Weitz et al. 2001, Ahmad et al. 2009).



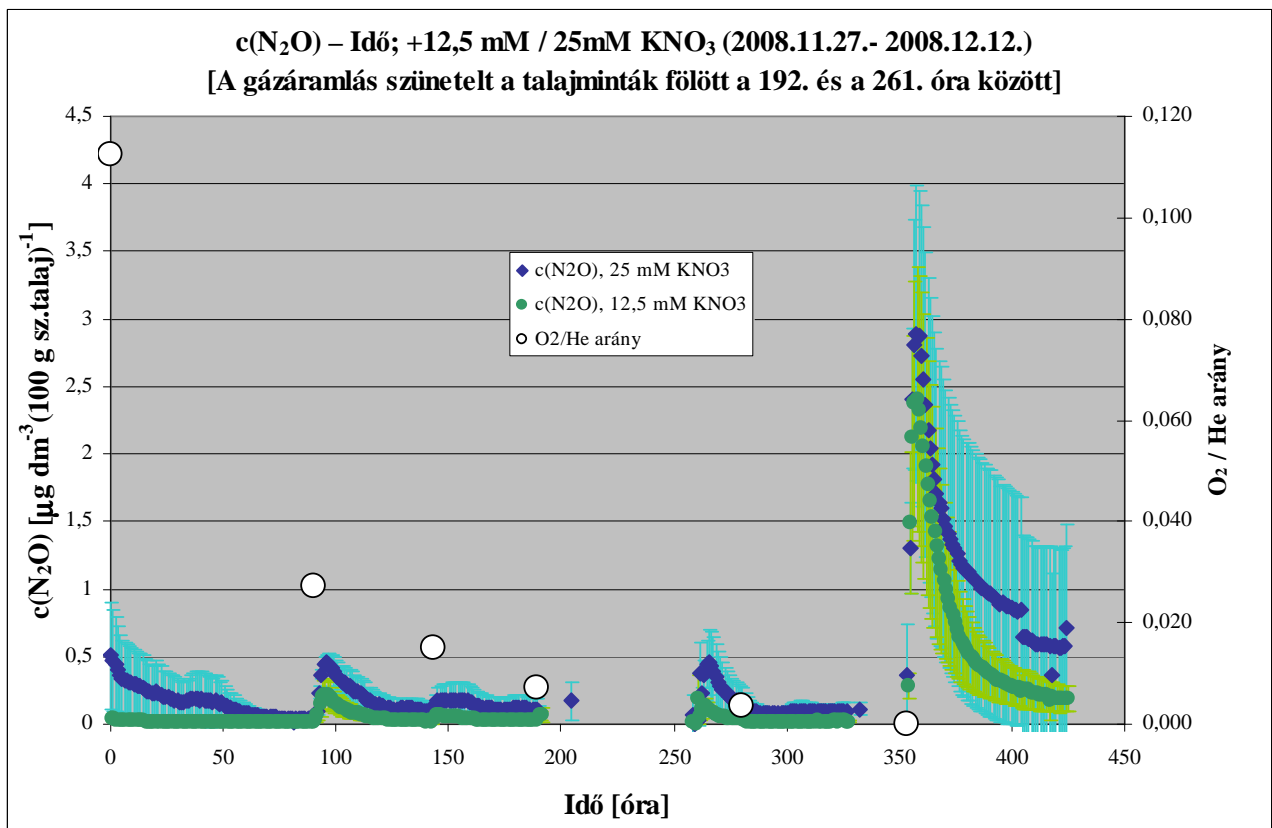
4.2.3.1.A ábra A N₂O koncentráció időbeli változása különböző koncentrációjú műtrágya kezeléseket követően (Bolygatatlan talajminták, I. kísérlet. 0,25 mM KNO₃ műtrágya hozzáadás: A, C, D minták; 0,5 mM KNO₃ műtrágya hozzáadás: E, F, G minták; 0,1 mM KNO₃ műtrágya hozzáadás: H, I, K minták. B minta: gázáramlás ellenőrzésére szolgáló vak.)



4.2.3.1.B ábra A N₂O koncentráció időbeli változása különböző koncentrációjú műtrágya kezeléseket követően (Tömörített talajminták, I. kísérlet. A kezelésekek megegyeznek a 4.2.3.1.A ábra feliratában feltüntetettekkel.)



4.2.3.1.C ábra A N₂O koncentráció időbeli változása különböző koncentrációjú műtrágya kezeléseket követően (Tömörített talajminták, I. kísérlet. A kezeléseket megegyeznek a 4.2.3.1.A ábra feliratában feltüntetettekkel.) [A 4.2.3.1.A ábrával megegyező függőleges tengelybeosztással.]

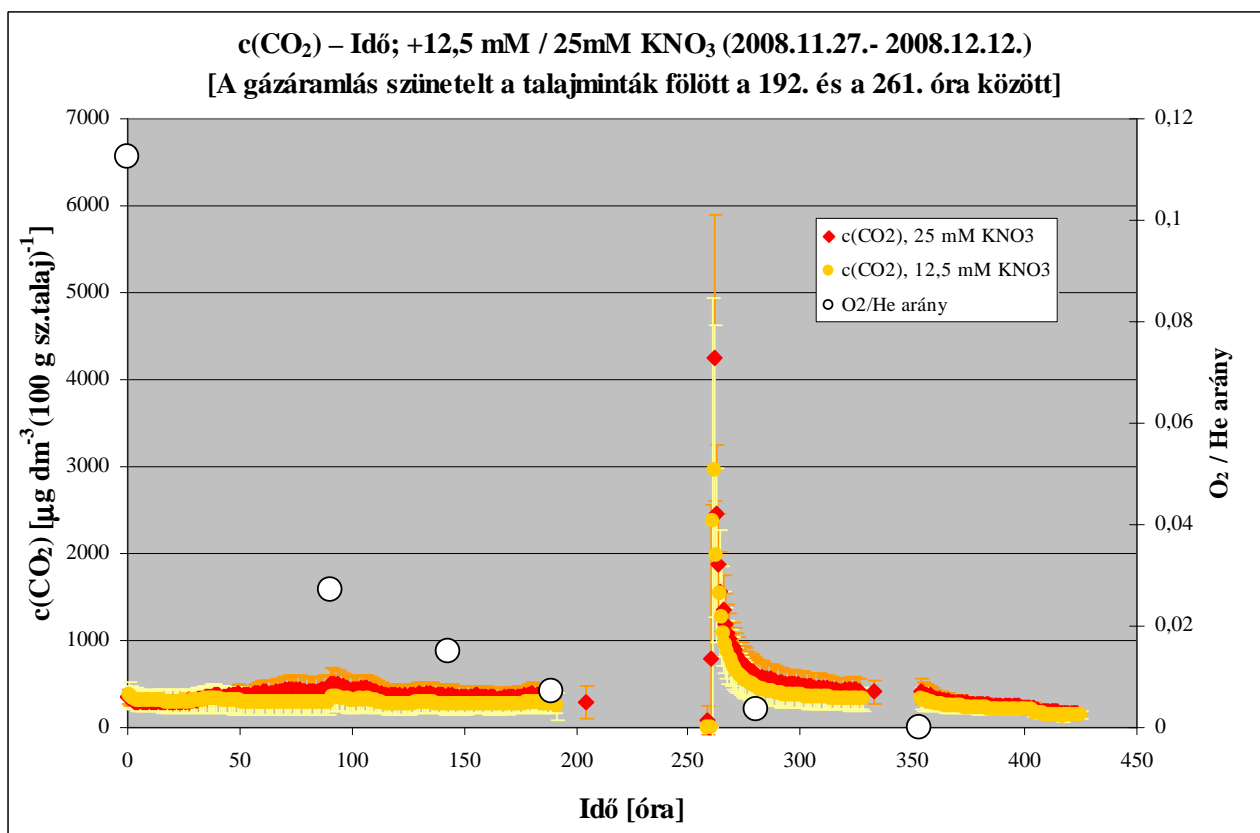


4.2.3.1.D ábra A N₂O koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM KNO₃, illetve 12,5 mM KNO₃ műtrágya alkalmazása esetén. (Bolygatatlan talajminták, II. kísérlet.)

Amint az a teljes mikrobiális aktivitást reprezentáló CO₂ kibocsátást bemutató 4.2.3.1.E ábráról látható, a kísérlet során előre nem tervezetten bekövetkező gázáramlás-szünet a mikrokozmoszok gázterében a CO₂ olyan nagymértékű feldúsulását idézte elő, amelyet a N₂O esetében nem lehetett megfigyelni. (A N₂O emissziót bemutató 4.2.3.1.D ábrán ebben az időszakban még nem tapasztalható nagyfokú denitrifikációs tevékenység arra utalva, hogy eszerint a szünetelő gázáramlás ellenére a teljes anaerobitás valóban csak a kísérlet 350. órájában következett be, maga után vonva a 0 O₂/He arányt jellemző élénk denitrifikáló aktivitást.) A gázáramlás-szünetben tapasztalt erősen megemelkedett CO₂-szinthez az áramlás hiányán kívül hozzájárulhatott a még aktív aerob mikroorganizmusok tevékenysége mellett az egyre csökkenő O₂-koncentrációnak köszönhetően aktivizálódó fakultatív anaerob mikrobák anyagcseréje is.

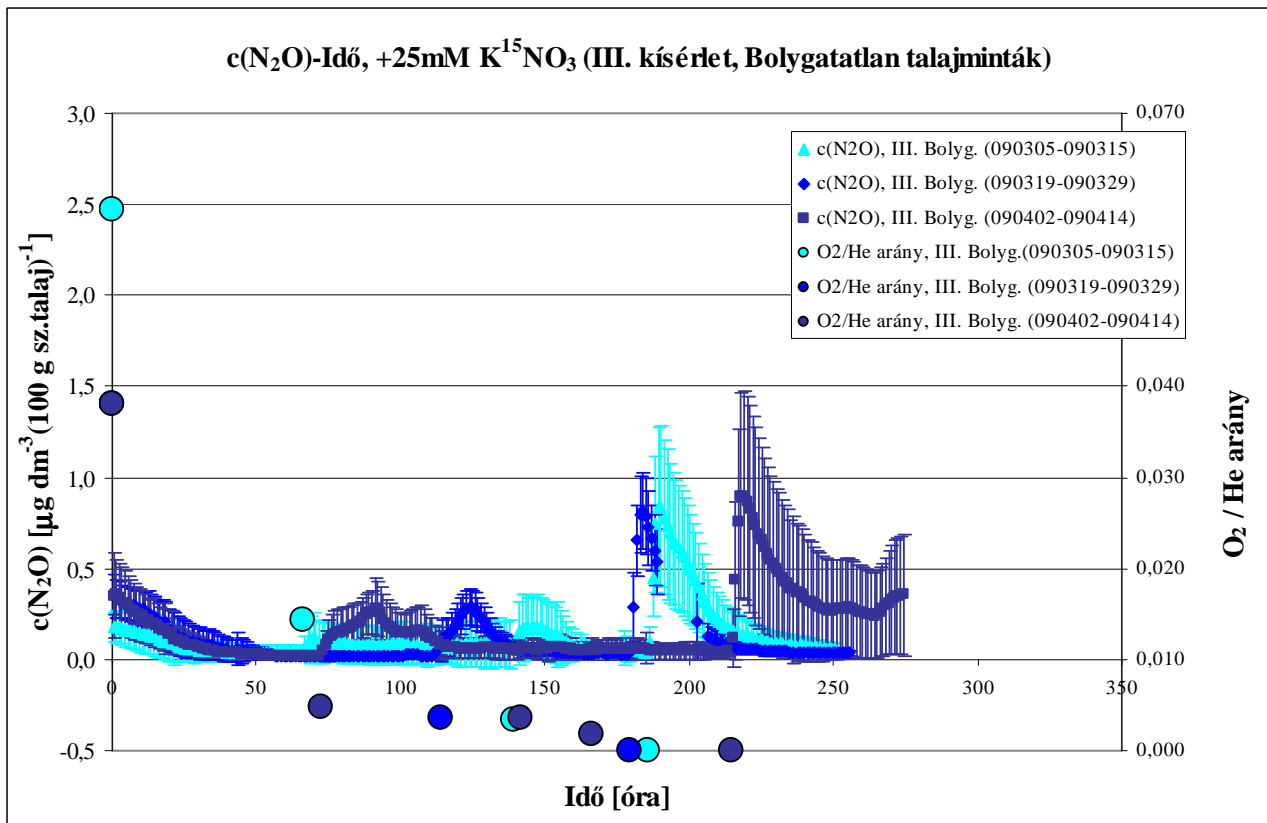
Ez az erőteljes O₂-szint csökkenés hatására az anaerob körülmények megvalósulásáig tartó fokozott CO₂ emisszió megfigyelhető a II. kísérleten kívül a III. és a IV. kísérletben is (4.2.3.1.H, I, L, M, ábrák valamint a 2.1. Melléklet M2.1.E, G, I, J, L, N és P ábrái), amelyekben általában a kísérlet kezdetekor fennálló O₂ koncentrációk első drasztikus, mintegy tized részére történő csökkentésétől a teljesen anaerob állapot bekövetkeztéig fokozódik a CO₂ emisszió. A III. és IV. kísérletsorozat előrehaladása során a márciusi – áprilisi, majd pedig a júniusi – júliusi kísérletekben ezekben a teljesen anaerob állapotot megelőző, fokozott teljes mikrobiális aktivitású időszakokban egyre erőteljesebb kb. 24 órás periodicitás figyelhető meg a CO₂ kibocsátásban, amelyet valószínűleg a laboratórium hőmérsékletének egyre jelentősebb napi ingadozása idézett elő. A hőmérséklet meghatározó szerepére a mikrobiális eredetű CO₂ termelésben több szerző is felhívja a figyelmet (pl. Beckmann et al. 2004, Almaraz et al. 2009). A 4.2.3.1.H ábrán a szokatlanul nagy szórás értékeket és a 2.1. Melléklet M2.1.I és M2.1.J ábráján látható a 27-es mikrokozmosz edény légterében mért szokatlanul magas CO₂ koncentrációt a mikrobiálisnál magasabb rendű szervezet jelenléte okozta, amint az a kísérlet lebontásakor kiderült. (Az 4.2.3.1.N ábrán egy földgiliszta tevékenységének nyomai láthatóak a mintatartó hengerben lévő talajminta tetején, a 4.2.3.1.O ábrán pedig az elpusztult giliszta maradványai figyelhetőek meg. Chapuis-Lardy et al. (2010) mezokozmosz kísérletében *Pontoscolex corethrurus* jelenlétében szintén megemelkedett CO₂ emissziót tapasztalt a N₂O kibocsátásban bekövetkező jelentősebb hatás nélkül. Mivel a N₂O emisszióra vonatkozó adatok statisztikai elemzését így feltehetően nem befolyásolta hátrányosan a giliszta talajmintában való jelenléte, az alkalmazott statisztikai módszer megkívánta az egységes adatfeldolgozást (egyenlőszámú minta egyenlő adatszámú eredményének összehasonlítását az eltérő kezelésekben (Tolner et al. 2008)), továbbá a mesterséges tömörítésen kívül a szántóföldihez minél inkább közelítő eredeti állapotú mintasokaság összehasonlító vizsgálata volt a cél, így nem zártam ki a gilisztát is tartalmazó mintát a további elemzésekből. Giannopoulos et al. (2010) ugyan növényi maradványok talajba keverése és különböző gilisztafajok telepítése esetén megemelkedett N₂O

emissziót tapasztalt, de az általam tapasztalt giliszta „hatástalanságot” a N₂O emisszióra okozhatta a hozzáadott növényi maradványok hiánya, valamint a kísérlet időtartama alatt a giliszta valószínűleg viszonylag gyorsan bekövetkező elpusztulása.)

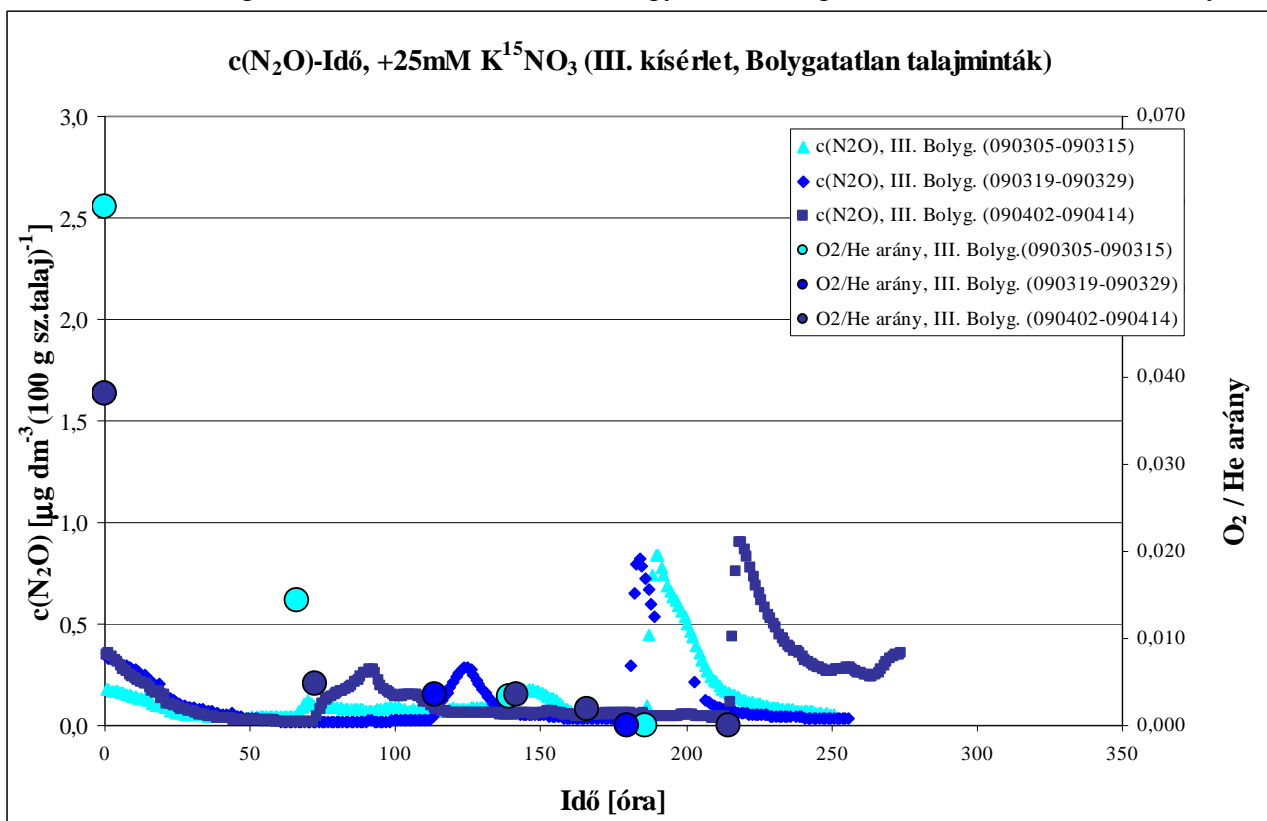


4.2.3.1.E ábra A CO₂ koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és különböző műtrágya koncentrációk alkalmazása esetén. (Bolygatatlan talajminták, II. kísérlet.)

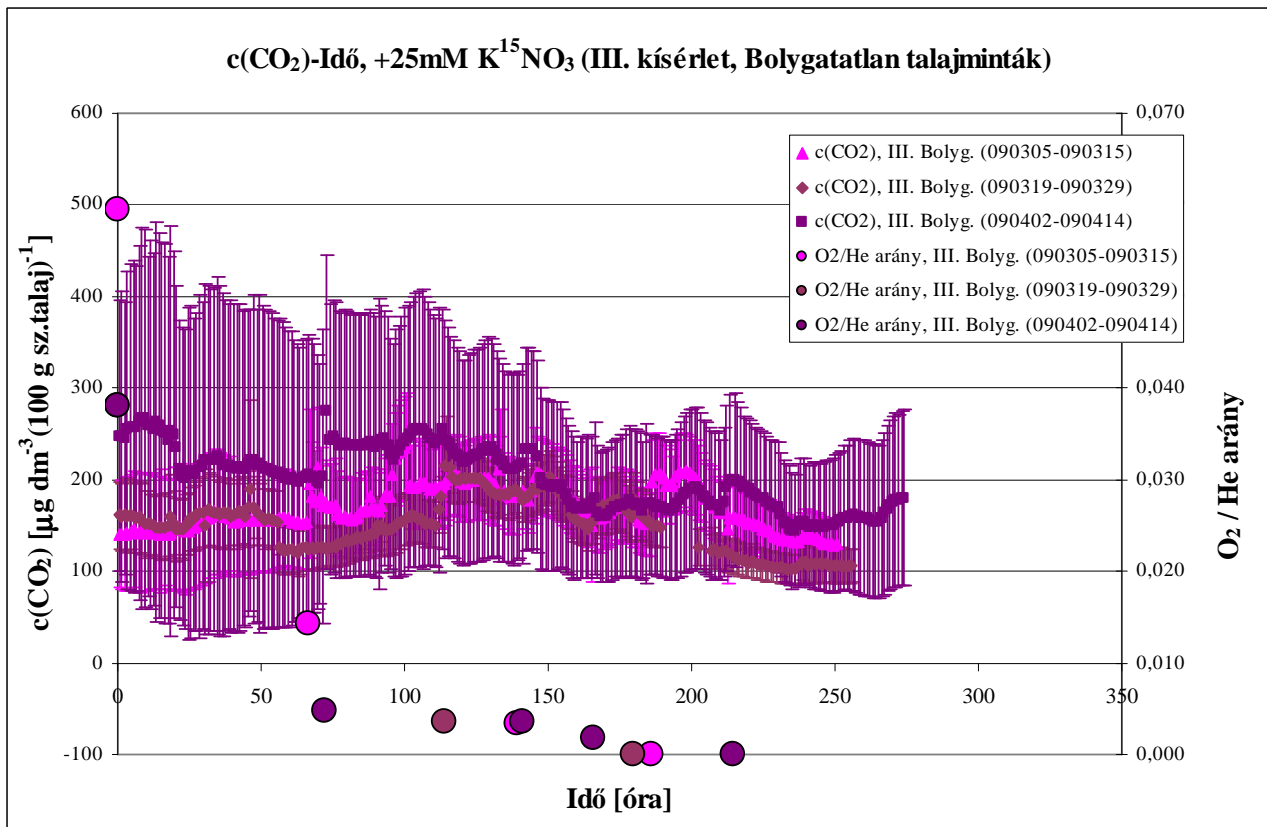
A III. és IV. kísérletben azonos koncentrációjú műtrágya kezelések mellett szintén megfigyelhetők szignifikáns ($P < 0,001$, 3. Melléklet *M3.11. táblázat*) különbségek a gázemisszió időbeli változásában, valamint a különböző talajlevegő oxigén-koncentrációk hatására bekövetkező gázemisszió eltérésekben. A csökkenő O₂/He arányok által előidézett új N₂O emissziós csúcsok megjelenése ezen kísérletekben is azt a korábbiakban megfigyelt tendenciát követi, hogy a legmagasabb N₂O koncentrációk a 0 O₂/He arányú denitrifikációs fázisban mérhetőek. (A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.Q és R ábrán látható.) Mindazonáltal érdemes megjegyezni, hogy a statisztikai elemzés és az ábrák tanúsága szerint a fokozott anaerobitást biztosító, később párolgással csökkenő kezdeti nagyobb víztartalom hatása erősebbnek bizonyult a vizsgált második 50 órás szakasz kb. 2 V/V%-ra csökkentett O₂-szintjének hatásánál, ugyanis a mérés kezdete után a gáztér szempontjából még aerob szakaszban nagyobb N₂O-emisszió volt tapasztalható, mint az O₂-ben és víztartalomban is szegényebb időszakban.



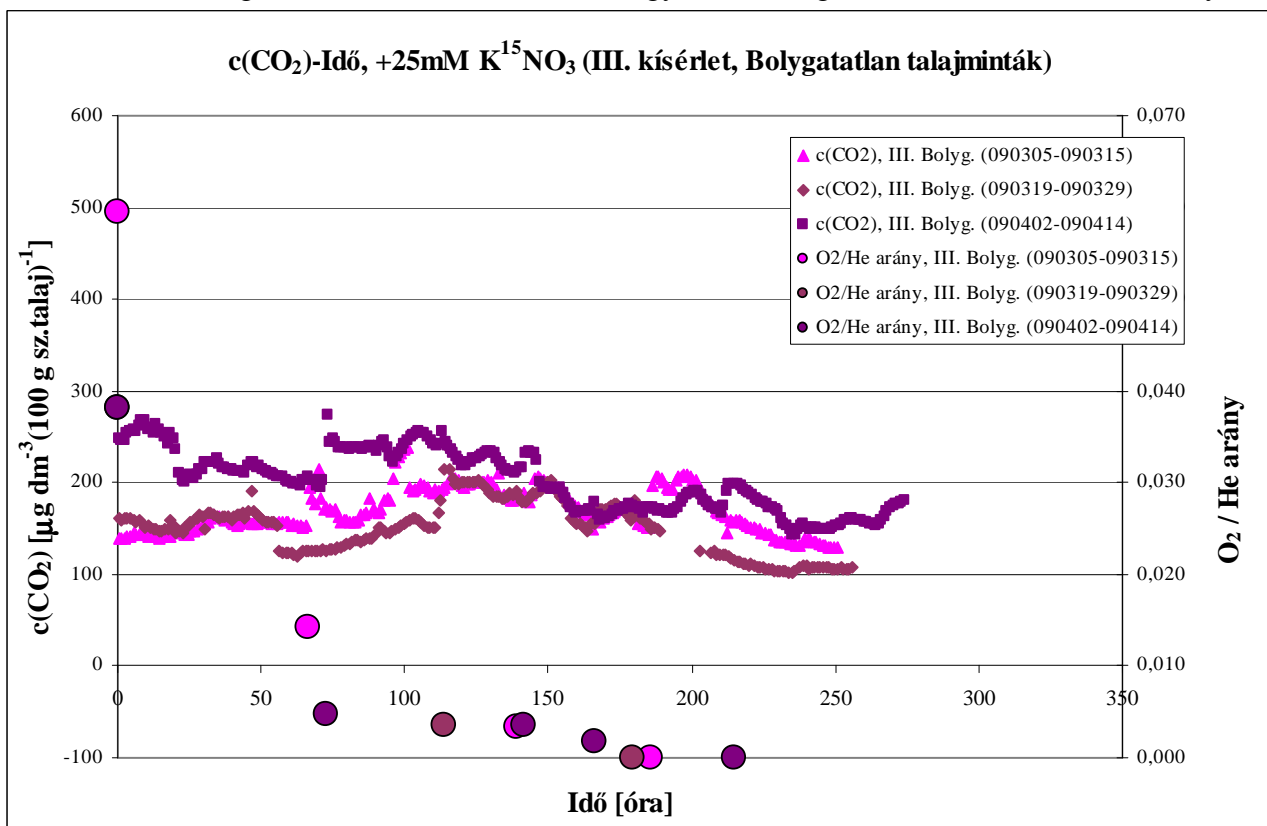
4.2.3.1.F ábra A N₂O koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A 3 x 10 talajminta inkubálásának N₂O emisszió átlagai a szórásokkal, valamint az egyes részvizsgálatokhoz tartozó O₂/He arányok.)



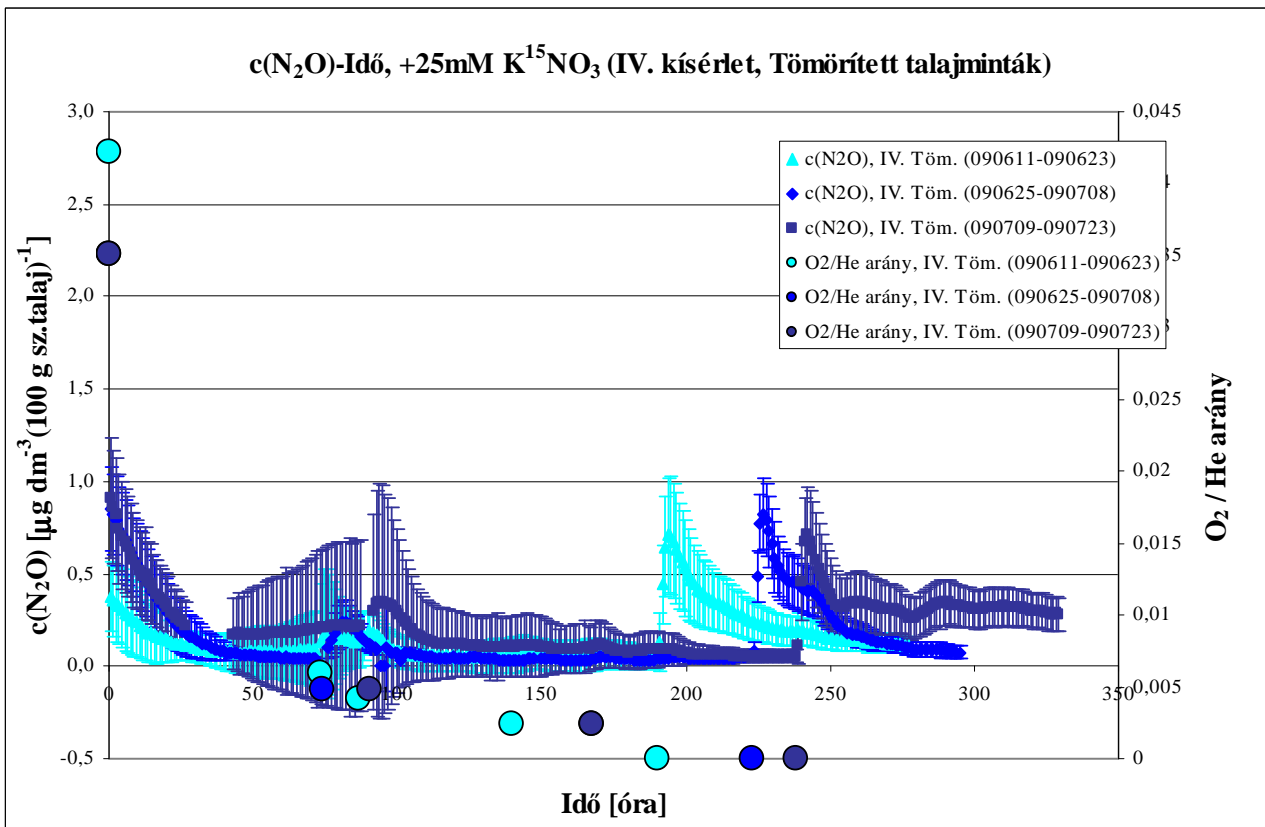
4.2.3.1.G ábra A N₂O koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A 3 x 10 talajminta inkubálásának N₂O emisszió átlagai szórások nélkül, valamint az egyes részvizsgálatokhoz tartozó O₂/He arányok.)



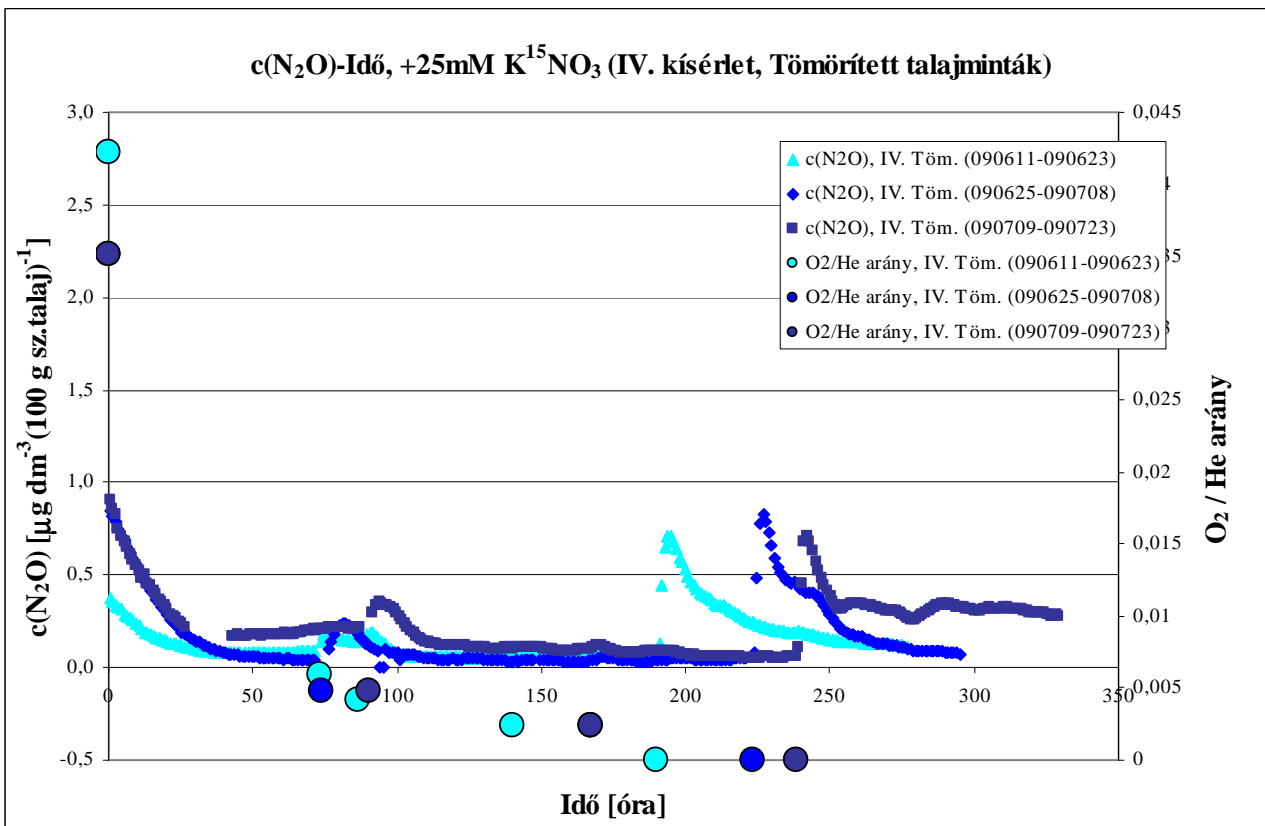
4.2.3.1.H ábra A CO₂ koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A 3 x 10 talajminta inkubálásának CO₂ emisszió átlagai a szórásokkal, valamint az egyes részvizsgálatokhoz tartozó O₂/He arányok.)



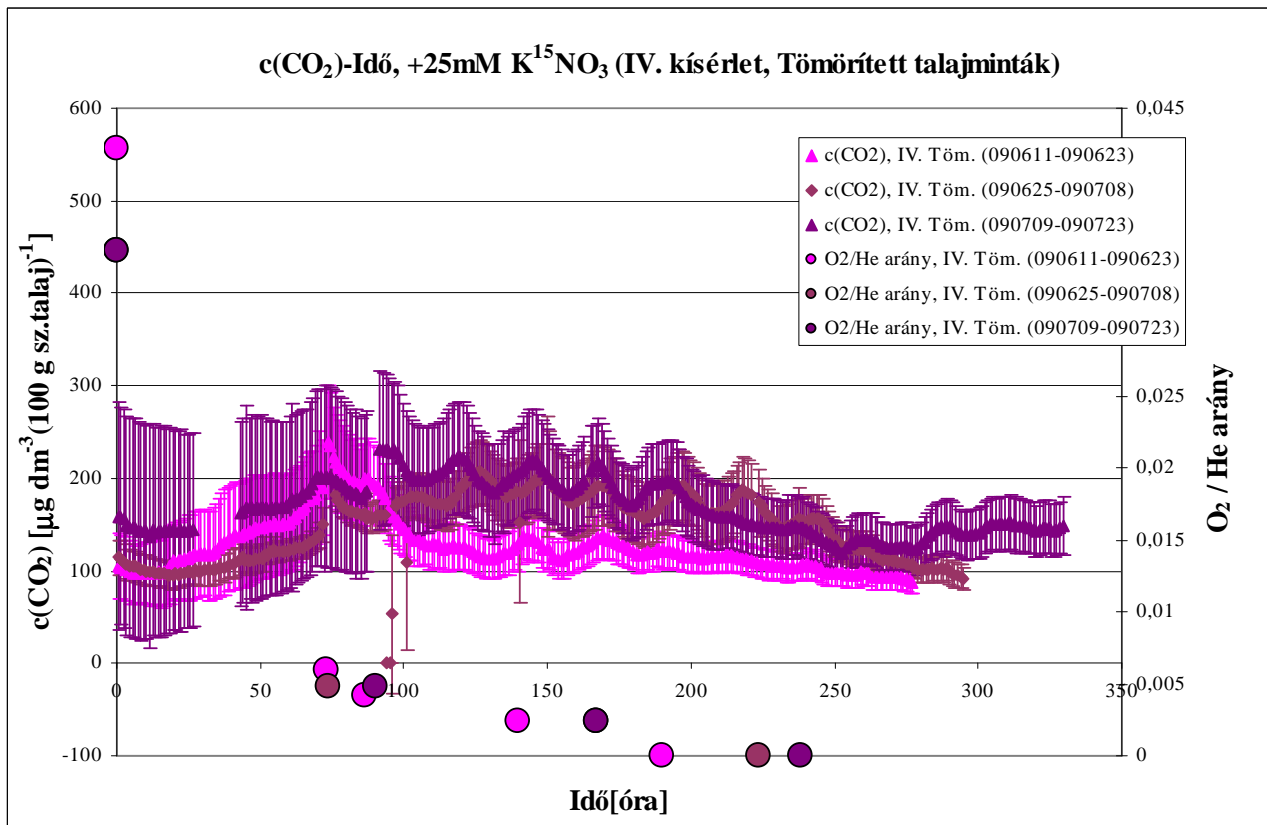
4.2.3.1.I ábra A CO₂ koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A 3 x 10 talajminta inkubálásának CO₂ emisszió átlagai szórások nélkül, valamint az egyes részvizsgálatokhoz tartozó O₂/He arányok.)



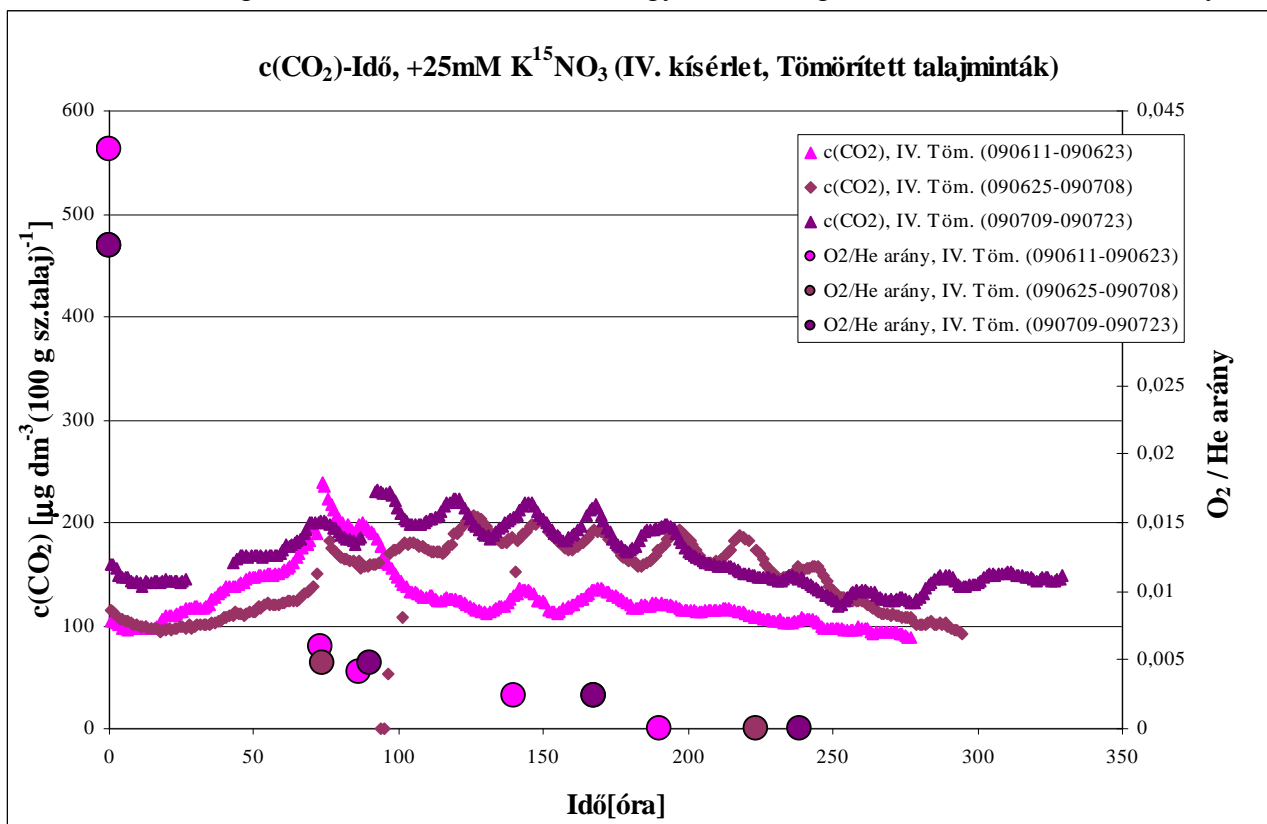
4.2.3.1.J ábra A N₂O koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A 3 x 10 talajminta inkubálásának N₂O emisszió átlagai a szórásokkal, valamint az egyes részvizsgálatokhoz tartozó O₂/He arányok.)



4.2.3.1.K ábra A N₂O koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A 3 x 10 talajminta inkubálásának N₂O emisszió átlagai szórások nélkül, valamint az egyes részvizsgálatokhoz tartozó O₂/He arányok.)



4.2.3.1.L ábra A CO₂ koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A 3 x 10 talajminta inkubálásának CO₂ emisszió átlagai a szórásokkal, valamint az egyes részvizsgálatokhoz tartozó O₂/He arányok.)



4.2.3.1.M ábra A CO₂ koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A 3 x 10 talajminta inkubálásának CO₂ emisszió átlagai szórások nélkül, valamint az egyes részvizsgálatokhoz tartozó O₂/He arányok.)



4.2.3.1.N ábra Földgiliszta tevékenységének nyomai a talajminta tetején. (Bolygatatlan talajminta, III. kísérlet)



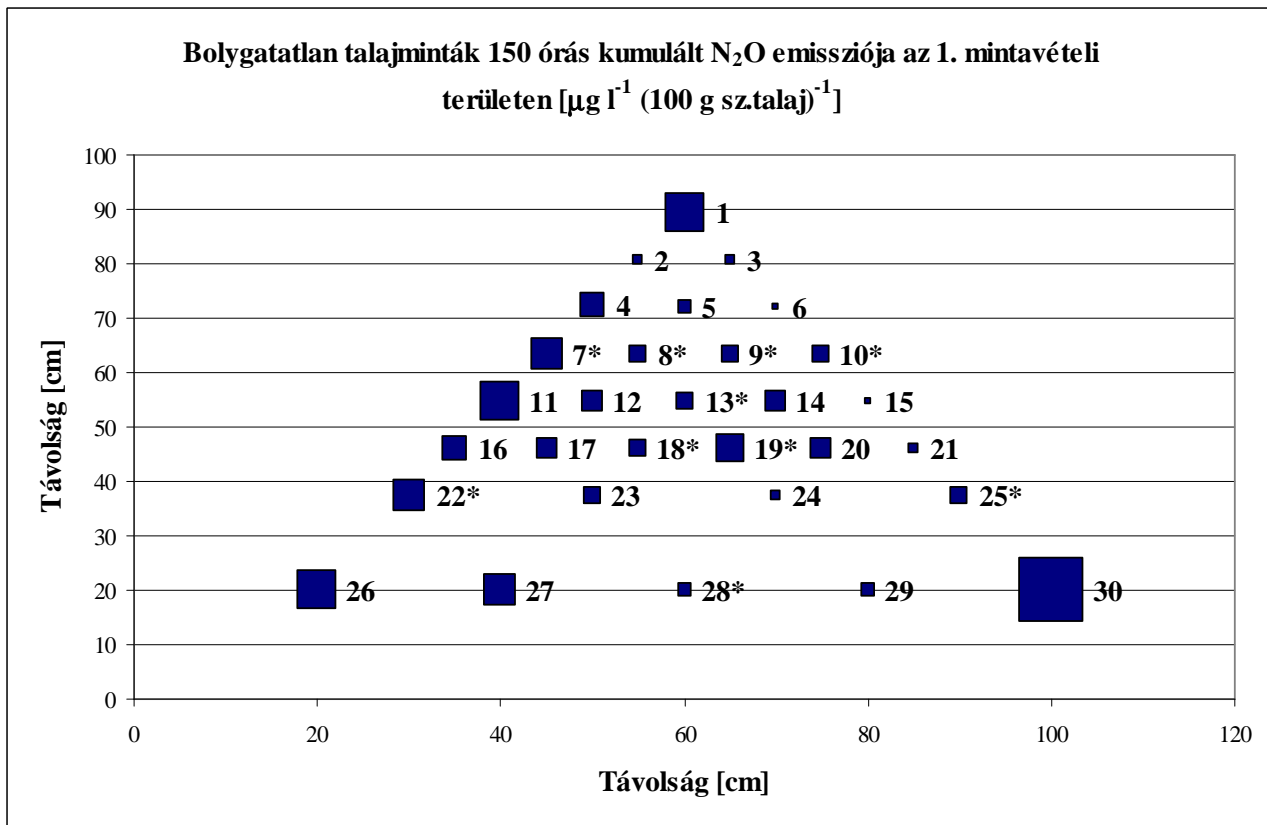
4.2.3.1.O ábra Az elpusztult giliszta maradványai. (Bolygatatlan talajminta, III. kísérlet)

III. és IV. kísérletben N_2O kibocsátó forró foltok létezését is észleltem hasonlóan a pl. Mathieu et al. (2006) által tapasztaltakhoz, aki forró folt viselkedésű minta esetén az átlagos N_2O emisszió mintegy hatszorosát tapasztalta. (Ld. a 2 Melléklet *M2.1.H ábráján* a 30-as mintát és a *M2.1.K ábrán* a 15-ös mintát a minták gázterének kb. 0,0055 O_2/He arányánál (megközelítőleg 3,5 % O_2 .) Ezek a forró foltok a mintákban lévő növényi maradványok jelenlétéhez kapcsolódtak. (Példaként ld. a *4.2.3.1.P ábrát*.) A kísérletek befejezése előtti anaerob körülmények között a forró folt minták forró momentumokat is produkáltak és sok denitrifikációs eredetű N_2O -t bocsátottak ki. A megnövekedett gázemisszió mindkét esetben a növényi maradványok körül kibontakozó fokozott mikrobiális aktivitásnak tulajdonítható – más tapasztalatokkal összhangban (Parkin et al. 1987, Ambus & Christensen 1994, Global 2001), – ami a lebomló szerves anyag körül anaerob mikrohelyeket indukál. Ez a nagyobb mértékű mikrobiális aktivitás az összes mikroba tevékenységét jellemző CO_2 emissziós diagramokon is felismerhető (2.1. Melléklet *M2.1.I, J és L ábra*) megegyezően Miller et al. (2012) tapasztalataival, akik a mikrobiális aktivitás növekedésével párhuzamosan a teljes baktériumszám és ezen belül egyes denitrifikálók egyedszámának növekedését is tapasztalták anaerob körülmények között.

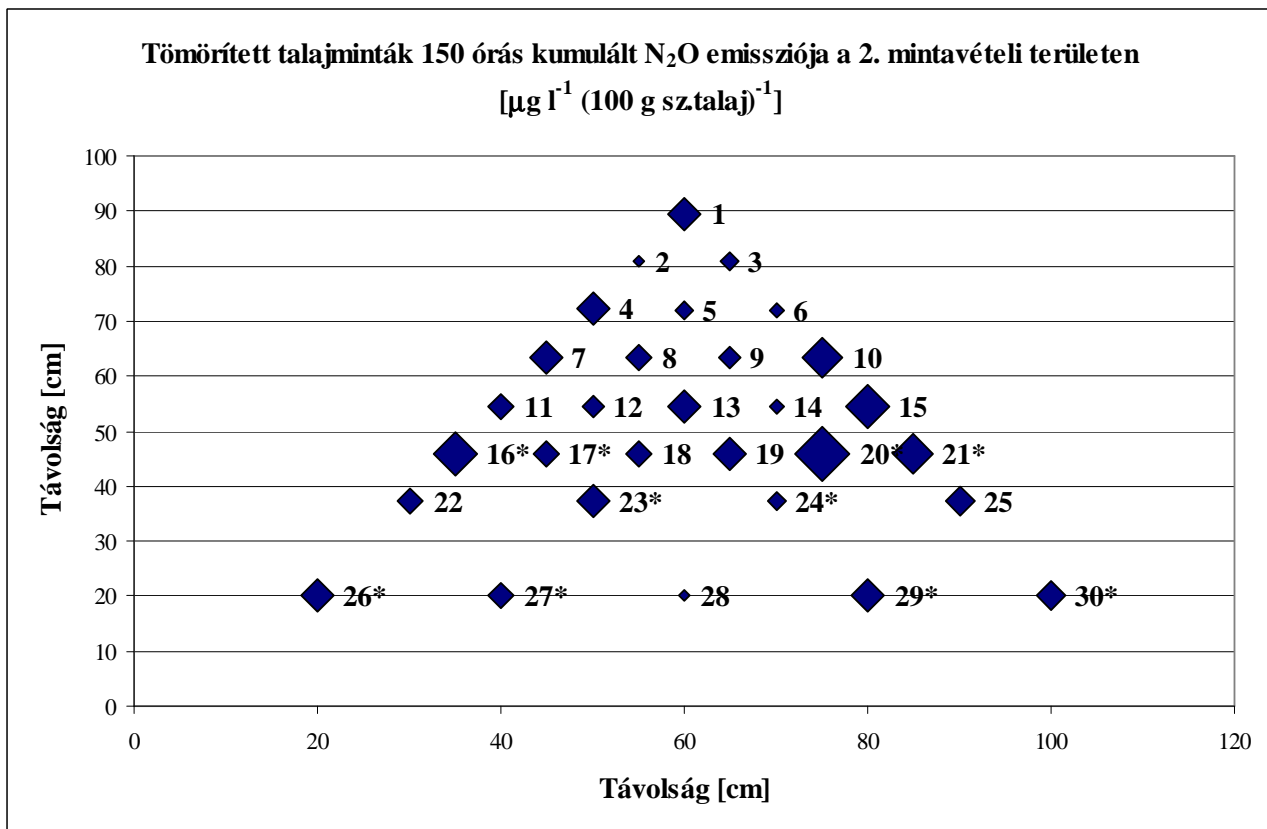


4.2.3.1.P ábra Növényi maradvány a III. kísérlet kb. 100. órájában és a kísérlet végén többlet N₂O-t emittáló 30-as mintában.

A gázemisszió térbeli változatossága és a forró foltok megléte a mintagyűjtő területek térképén is tanulmányozható, (4.2.3.1.Q és R ábra). A minták fizikai mérete hasonló volt, a diagramok jelölései arányosak a 150 órás kumulált N₂O emisszióval. (A korrigált értékeket csillaggal jelöltem meg.) Jacinthe & Lal (2006) rekultivált bányászati terület talajjellemzői és üvegházgáz fluxusa kapcsolatának 5 méterenkénti mintavétellel végzett vizsgálatakor a térbeli variabilitást tekintve szintén azt tapasztalta, hogy N₂O kibocsátó forró foltok elhelyezkedtek a közel nulla emissziójú mintavételi pontok szomszédságában is. A kutatók szoros összefüggést találtak a forró foltok és a rekultiváció során a talajmozgató nehézgépjárművek által előidézett viszonylag tömörödött talajfoltok elhelyezkedése között.



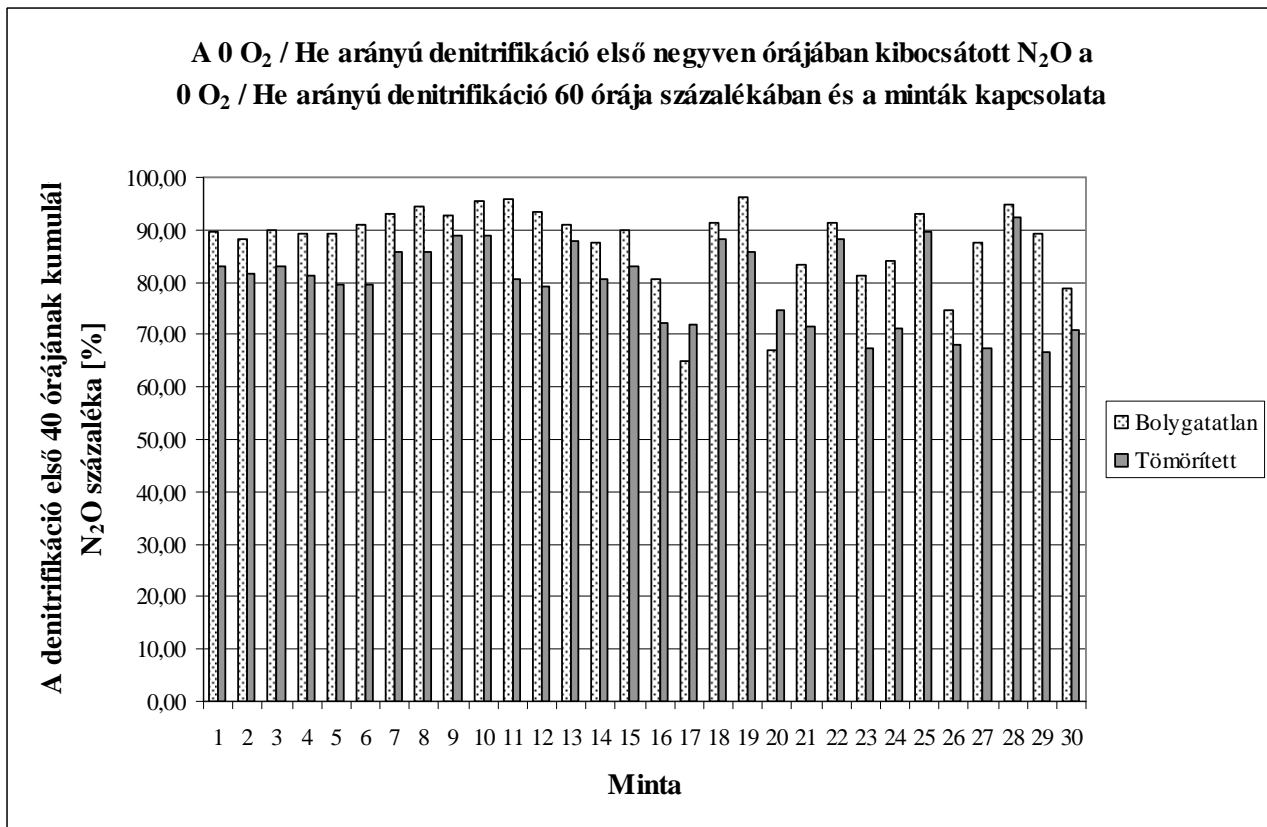
4.2.3.1.Q ábra Bolygatatlan talajminták 150 órás kumulált N₂O emissziója a III. kísérletben. A jelek mérete arányos a gázemisszióval. A *-gal jelölt szimbólumok korrigált adatokat jelölnek.



4.2.3.1.R ábra Tömörített talajminták 150 órás kumulált N₂O emissziója a IV. kísérletben. A jelek mérete arányos a gázemisszióval. A *-gal jelölt szimbólumok korrigált adatokat jelölnek.

A III. és a IV. kísérlet adatainak varianciaanalízise megerősítette az időnek és az O₂/He aránynak a N₂O felszabadulásra gyakorolt szignifikáns (P < 0,001) hatását, valamint feltárta, hogy a talajszerkezet, azaz a bolygatatlan vagy tömörített talajminták alkalmazása szintén szignifikánsan (P < 0,001, ld. a 3. Melléklet *M3.11. táblázatát*.) befolyásolja a N₂O emissziót magasabb N₂O koncentrációkat eredményezve összeprésselt minták esetében. Az eredmények összhangban vannak más kísérletek tapasztalataival (Ball et al. 1999, Beare et al. 2009), amelyek szerint pl. nem művelt (és így tömörebb szerkezetű) talajokból nagyobb N₂O kibocsátás mérhető, mint a hagyományos művelésű (lazább szerkezetű) talajokból. A tömörített talajminták átlagos 150 órás kumulált emissziója szignifikánsan (P < 0,05, *M3.12. táblázat*) nagyobb a bolygatatlan mintákéinál. Az egyes minták gáz koncentrációi közötti különbségek a tömörített talajminták esetében kisebbek, mint a bolygatatlanoknál. Az eredmények megegyeznek más tapasztalatokkal (Bruland et al. 2006), amelyek szerint a talajművelés a talajtulajdonságokra homogenizáló hatással van. (A III. kísérleten belül a bolygatatlan talajminták és a IV. kísérlet tömörített talajmintáinak N₂O emissziója is szignifikáns (P < 0,001, *M3.13. és M3.14. táblázat*) különbséget mutat a mérési sorozaton belüli sorrendből adódóan is, amit az is okozhatott, hogy a 30-30 talajminta 10 darabonként lehetséges mikrokozmosz rendszerbe rögzítéséig és N₂O, valamint CO₂ emissziójának méréséig a mintákat viszonylag zárt műanyag fóliában tároltam hűtőgépben (4 °C).)

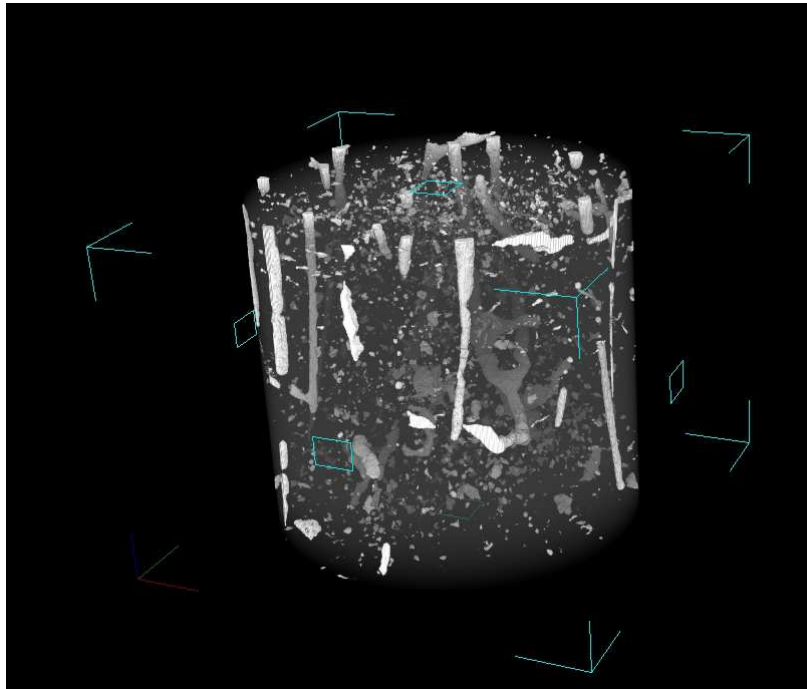
A 4.2.3.1.S ábrán a 0 O₂/He arányú denitrifikációs fázis 40 órás kumulált N₂O emissziója látható a 60 órás kumulált N₂O felszabaduláshoz hasonlítva. A bolygatatlan minták 40 órás kumulált N₂O produkció százaléka szignifikánsan (P < 0,001, *M3.15. táblázat*) nagyobb, mint a tömörített mintáké. Ebben a teljesen anaerob állapotban a talaj tömörsége a denitrifikációs aktivitást már valószínűleg kevésbé befolyásolja, a megfigyelt jelenséget tehát részben a tömörebb esetben kialakult finomabb pórusszerkezetnek köszönhető hosszabb diffúziós folyamatok indokolhatják. Másfelől viszont a tömörebb szerkezet a megelőző, még nem anaerob mesterséges atmoszférában is kedvezhetett az anaerob mikroorganizmusok tevékenységének, ami nagyobb anaerob egyedszámot eredményezhetett. Elképzelhető tehát, hogy az anaerob állapot bekövetkezésekor a tömörített talajmintákban meglévő, már eleve nagyobb mikrobapopuláció fokozódó tevékenysége okozza a tovább tartó, nagyobb mennyiségű N₂O kibocsátással járó folyamatokat.



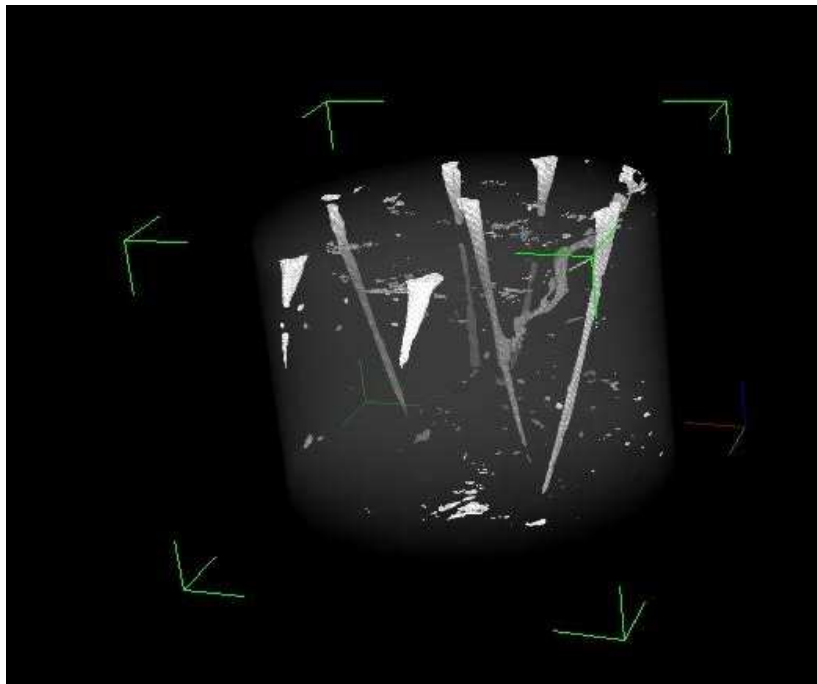
4.2.3.1.S ábra Az anaerob körülmények közötti denitrifikáció első 40 órájában kibocsátott N₂O százaléka a 60 órás emisszióhoz viszonyítva. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.Q és R ábrán látható.

A gázemisszió térbeli heterogenitásának okait vizsgálva úgy látszik, hogy 1 m²-es területen belül a szerves maradványoknak köszönhető mikrobiális aktivitásbeli különbségek fontos, a gáztermelést befolyásoló tényezőt jelentenek. A mikrobiális tevékenység változásai a pórusszerkezetet is megváltoztatják (De Gryze et al. 2006), amelynek szintén hatása van a gázemisszióra.

A 4.2.3.1.T és U ábrán bolygatatlan (6-os minta, III. kísérlet) és tömörített (20-as minta, IV. kísérlet) talajminták CT-képei láthatóak. A műtrágya hozzáadást biztosító tük által vájt egyszerű szerkezetű, megközelítőleg függőleges csatornák világosan megkülönböztethetőek más üregektől. Bár a tömörített talajminták esetében sokkal kevesebb üreget sokkal kevesebb kapcsolattal lehet vizuálisan megfigyelni, a 20-as tömörített minta képén látható egy hosszúkás hullámos alakzat, amely a minta forró folt viselkedését okozó növényi maradványra utalhat.



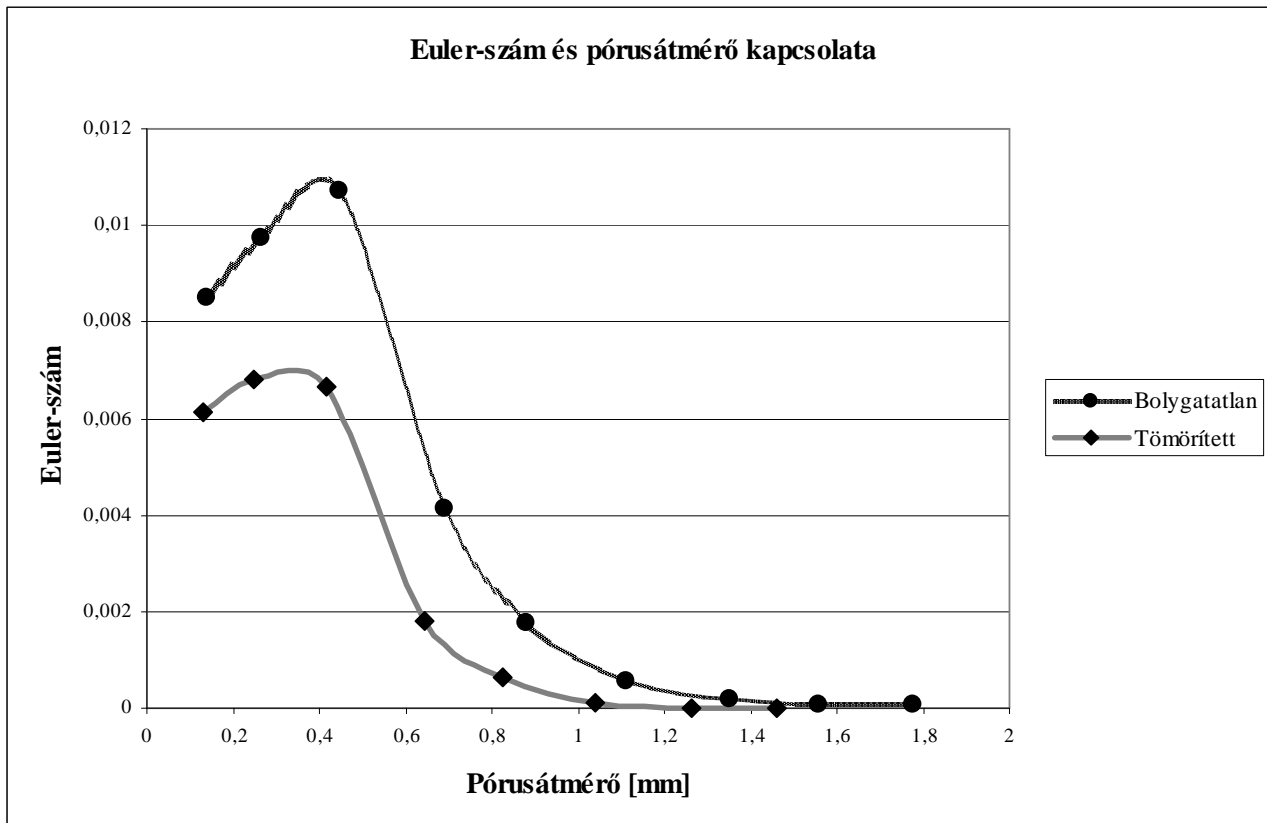
4.2.3.1.T ábra A 6-os bolygatatlan minta CT-képe, III. kísérlet.



4.2.3.1.U ábra A 20-as tömörített minta CT-képe, IV. kísérlet.

A két különböző minta CT-képének elemzése során Schlüter (2009) meghatározta a konnektivitást jellemző Euler-számokat is. A 4.2.3.1.V ábrán az Euler-számok láthatóak a pórusátmérő függvényében. A 11-es tömörített minta kisebb értékei kis pórusok intenzívebben összekapcsolt pórusterére utalnak, amely az összepréselés során alakult ki megegyezően Shestak & Busse (2005) eredményeivel. Ez a finom szerkezetű részben vízzel telt pórustér fokozottabban anaerob környezetet biztosít a denitrifikálók számára, mint a bolygatatlan minták több különálló

makropórust tartalmazó eredeti pórusszerkezete, amely inkább aerob körülményeket és kisebb denitrifikációs aktivitást eredményez. A legnagyobb pórusok nagyon alacsony pozitív értékei a műtrágya hozzáadást elősegítő tük mesterséges makropórusaira utalnak, amelyek folyamatos utakat alkotnak a talajmintákban (Vogel & Roth 2001). A 11-es bolygatatlan talajminta meglepően magas N_2O emisszióját a rendelkezésre álló tápanyagok többlete okozhatja forró folt jelleggel kölcsönözve a mintának, amint az pl. a 30-as bolygatatlan (2. Melléklet *M2.1.H ábra*) és a 15-ös tömörített (2. Melléklet *M2.1.K ábra*) minta esetén is történik.



4.2.3.1.V ábra A 11-es bolygatatlan, illetve a 11-es tömörített minta kiszámított Euler-számjai a pórusátmérő függvényében.

4.2.3.2. Az egyes kísérletsorozatokban mért műtrágya eredetű ^{15}NO és $^{15}N_2O$ kibocsátás és az emissziót befolyásoló tényezők

4.2.3.2.1. A nem tökéletesen anaerob szakaszokban „hiányzó” ^{15}NO és lehetséges oka: a diffúzió limitált hipotézis

A III. és a IV. kísérlet $^{15}KNO_3$ -kezelést kapott talajmintái által kibocsátott ^{15}NO és $^{15}N_2O$ emisszió mérése során az a legszembetűnőbb tapasztalat, hogy míg a $^{15}NO_3^-$ -eredetű, tehát igen nagy valószínűséggel denitrifikációs $^{15}N_2O$ emisszió megfigyelhető a kísérletek teljes időtartama alatt (4.2.3.2.B, D, valamint a 2.2. Melléklet *M2.2.B, D, F, H, J, és L ábrája*), addig a nyomjelzett műtrágyából származó ^{15}NO túlnyomóan csak a szigorúan anaerob fázisokban detektálható

(4.2.3.2.A, C, valamint a 2.2. Melléklet M2.2.A, C, E, G, I és K ábrája). (Bár pl. Laville et al. (2011) 68 %-ban vízzel telített pórusterű (WFPS) talajban lényegesen jelentősebb N₂O kibocsátást tapasztalt, mint NO emissziót, a műtrágya eredetű gázemisszió esetében kísérleteimben ezt nem figyeltem meg.) A ¹⁵NO₃⁻-eredet és az anaerobitás szükségessége aláhúzza a denitrifikációs keletkezési mechanizmust, kérdésként merül viszont fel, hogy amennyiben a NO kötelező intermedier a denitrifikáció nitrátból N₂O képződése felé vezető anaerob folyamatokban (Russow et al. 2009) és kísérleteimben a ¹⁵N₂O mikrométerű anaerob színhelyeken képződött, akkor miért nem sikerült a műtrágya eredetű ¹⁵N₂O jelenlétéhez hasonlóan kimutatni a ¹⁵NO-t a kísérletek teljes időtartama alatt. Lehetséges magyarázatként Schuster & Conrad (1992) hangsúlyozza a diffúzió NO kibocsátásra gyakorolt hatását, Stüven & Bock (2001), valamint Russow et al. (2009) pedig felveti a diffúzió limitált hipotézist, amely szerint 10 mm-nél nagyobb rétegvastagságú, vagy nagy nedvességtartalmú bolygatatlan talajminták esetén, amelyekben a diffúziós és a transzportfolyamatok akadályozottak, a keletkező NO nem tud elég gyorsan kidiffundálni a talajból és így „áldozataul esik” a mikrobiális átalakulás-sorozat következő lépésének, azaz tovább alakul N₂O-dá, még mielőtt jelenléte detektálható lenne. (Global (2001) szerint a vízzel telítettségi állapothoz közel lévő talajok nagyfokú denitrifikációs aktivitást, de csökkent mértékű NO és N₂O emissziót mutatnak, ami a kismértékű O₂ utánpótlásnak és a limitált NO, valamint N₂O diffúzióknak köszönhető.) A Russow et al. (2009) által bemutatott kis talajréteg vastagságú vizsgálatoknál korábbi tanulmányokban a szerzők (Sich 1997, Russow et al. 2008) a nitrifikációt tekintették a NO-képződés fő forrásának és szántóföldi minták esetén nem tudták megerősíteni a NO köztiterméként való kialakulását a N₂O képződés felé vezető denitrifikációs úton (Russow et al. 2000, Wolf & Russow 2000). A III. és a IV. kísérletben tapasztalt ¹⁵N-N₂O arányok tanúsága szerint azonban a talajminták tartalmaztak annyi nedvességet a kezdeti -10 kPa-ra beállított mátrixpotenciálnak köszönhetően, hogy a ¹⁵NO₃⁻ denitrifikációja ¹⁵N₂O kialakulásáig - legalább néhány anaerob mikrohelyszínen - végbement. (A kísérletsorozatok elején megfigyelhető nagyobb N₂O koncentrációk és ¹⁵N₂O n/n %-ok egyaránt a kezdeti magasabb víztartalomnak köszönhető fokozottan anaerob szakaszokra utalnak, amelyhez képest a kísérletek időtartama során a víztartalom mintegy 15 m/m%-kal is csökkenhetett.)

4.2.3.2.2. A csökkent mértékű NO emissziót alátámasztó diffúzió limitált hipotézis kizárólagosságának elemzése; az alacsonyabb ¹⁵NO n/n% egyéb lehetséges okai

Kísérleteim alatt egy-egy mérési sorozaton belül a talajminták mikrokozmosz rendszerbe rögzítése után az adott arányú O₂ / He légkört biztosító és a gázmintákat a mérőműszerekbe juttató gázáramlás által előidézett viszonylag kis mértékű „járulékos” víztartalom csökkenésén kívül

semmilyen más szerkezeti változás nem történt, azaz az eredeti bolygatatlan, vagy tömörített szerkezettel folyt a kísérlet. Mivel a kísérletsorozatok nem azonos időtartamúak voltak, ezért a teljesen O₂-mentes légkör elérése is különböző időpontokban történt egy 180 órától 240 óráig terjedő intervallumban. Nehéz azt feltételezni, hogy amennyiben a vízpárolgás fontos szerkezet-átalakító, illetve gáz diffúziót elősegítő hatással rendelkezett, akkor annak hatása túlnyomórészt éppen a teljesen anaerob szakaszok elérésekor vált észlelhetővé, függetlenül attól, hogy azok 60 órával előbb, vagy később következtek be és a csökkent víztartalom éppen döntően az anaerobitás elérésekor tette lehetővé a NO akadálytalan diffúzióját a gáztérbe, függetlenül attól, hogy a kísérletben bolygatatlan vagy tömörített talajminták vettek részt.

A megfigyelt csökkent mértékű NO emisszió alátámasztásaként a diffúzió limitált hipotézis kizárólagos feltételezésének az adatok statisztikai elemzése is ellentmond, ami feltárta, hogy az O₂/He arány szignifikáns ($P < 0,001$) hatásán kívül a vizsgált 3 x 50 órás időszak alatt a talajszerkezetnek is szignifikáns ($P < 0,05$) hatása van a ¹⁵NO emisszióra, szignifikánsan nagyobb ¹⁵NO kibocsátást eredményezve tömörített talajminták esetén. (3. Melléklet *M3.16. táblázata*.). Az anaerob időszakok N₂O-emissziójához hasonlóan azonban itt is felmerül a szerkezet hatásának okára vonatkozó kérdés, ugyanis az anaerob külső légkör egyenlő mértékben biztosít O₂-mentes körülményeket a bolygatatlan, valamint a tömörített talajmintákban lévő mikroorganizmusok számára. A tömörített minták fokozott ¹⁵NO jelenléte tehát vagy szintén mikrobiális okokra vezethető vissza, vagy pedig fizikai okai vannak. A N₂O emisszióhoz hasonlóan a tömörebb szerkezet ugyanis a megelőző, még nem anaerob mesterséges atmoszférában is kedvezhetett az anaerob mikroorganizmusok tevékenységének, ami nagyobb anaerob egyedszámot eredményezhetett. Elképzelhető tehát, hogy az anaerob állapot bekövetkezésekor a tömörített talajmintákban meglévő, már eleve nagyobb mikrobapopuláció fokozódó tevékenysége okozza ebben az esetben is a tovább tartó, nagyobb mennyiségű ¹⁵NO kibocsátással járó folyamatokat. Amennyiben viszont a tömörebb esetben kialakult finomabb pórusszerkezetnek köszönhető hosszabb diffúziós folyamatok szerepe a meghatározó, akkor a diffúzió limitált hipotézis értelmében egyenesen csökkennie kellene a ¹⁵NO mennyiségének, ugyanis a mikrobiális közösségben eltöltött hosszabb idő inkább alkalmat adna a ¹⁵N₂O-ig tartó denitrifikációs átalakulásra. Mivel ennek éppen az ellenkezője tapasztalható, ezért feltételezhető, hogy a ¹⁵NO jó része valószínűleg lassabban, de kidiffundál a talajból és pl. O₂ hiányában tovább detektálható a gáztérben. (A néhány minta esetében nem teljesen anaerob szakaszban is észlelt viszonylag jelentős ¹⁵NO emissziót a mérések kezdetén magyarázhatja a minták nagyobb víztartalmának köszönhetően az anaerob körülményekhez közelebbi állapot, valamint a mintának a teljes N₂O és CO₂ emissziót bemutató grafikonokon is megfigyelhető fokozott mikrobiális aktivitású viselkedése, ami

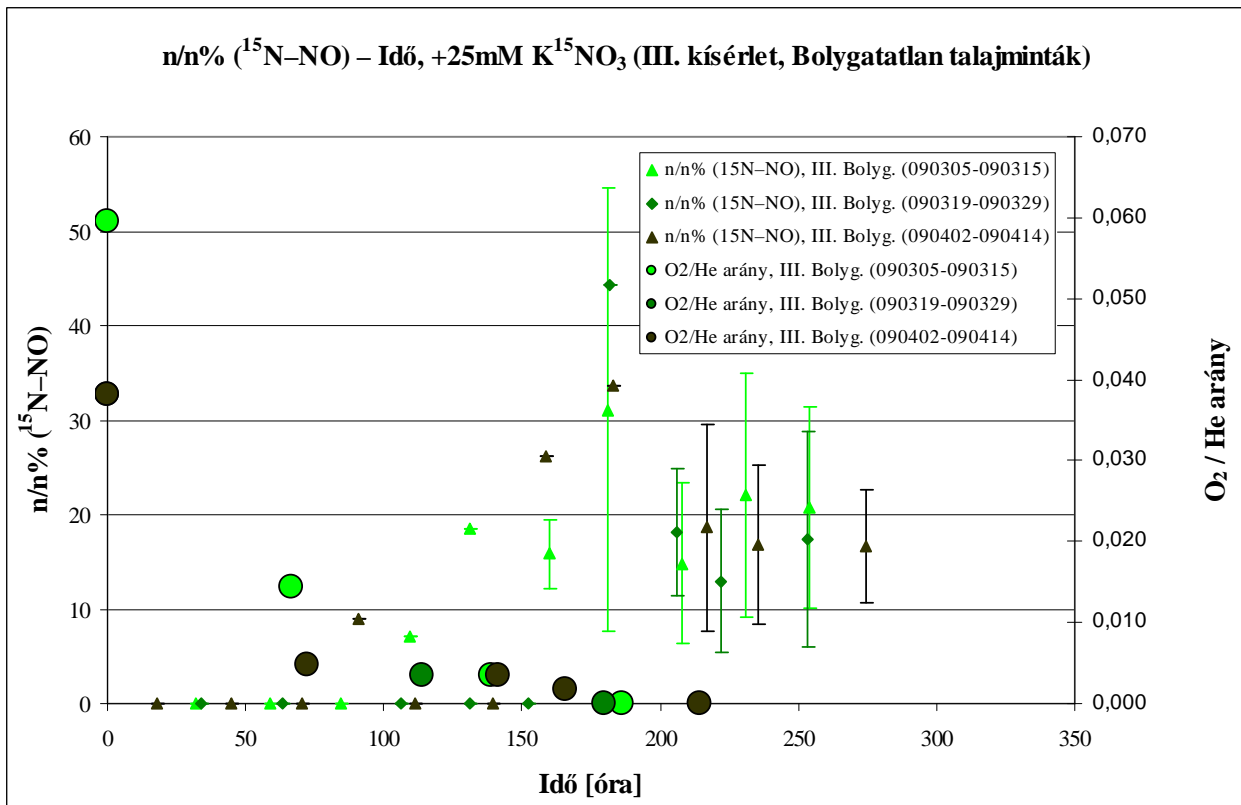
szokatlanul nagy mennyiségű ^{15}NO -t is eredményez. Ez figyelhető meg pl. a III. kísérlet bolygatatlan mintái esetében az 1., 2. (2.2. Melléklet *M2.2.A ábra*), a 30. (*M2.2.E ábra*), illetve a IV. kísérlet tömörített talajmintái esetén a 28. (*M2.2.I ábra*) minta vizsgálatakor.)

Az észlelt jelenség egyik lehetséges magyarázatának látszik tehát az, hogy az O_2 mentes időszak alkalmat ad a gáztérbe kidiffundáló rövid élettartamú (mintegy 100 s, Papp & Kümmel 1992) NO detektálására, amely O_2 hiányában nem tud kémiai NO_2 -dá oxidálódni és így nem tűnik el a mérőműszerek NO -ra fókuszáló látóköréből. (A kémiai oxidációnak a gázfázisbeli NO mennyiségét csökkentő szerepére Wang et al. (2006) is felhívja a figyelmet, aki hulladékgáz-elegy NO tartalma denitrifikációs eltávolításának lehetőségét vizsgálta.)

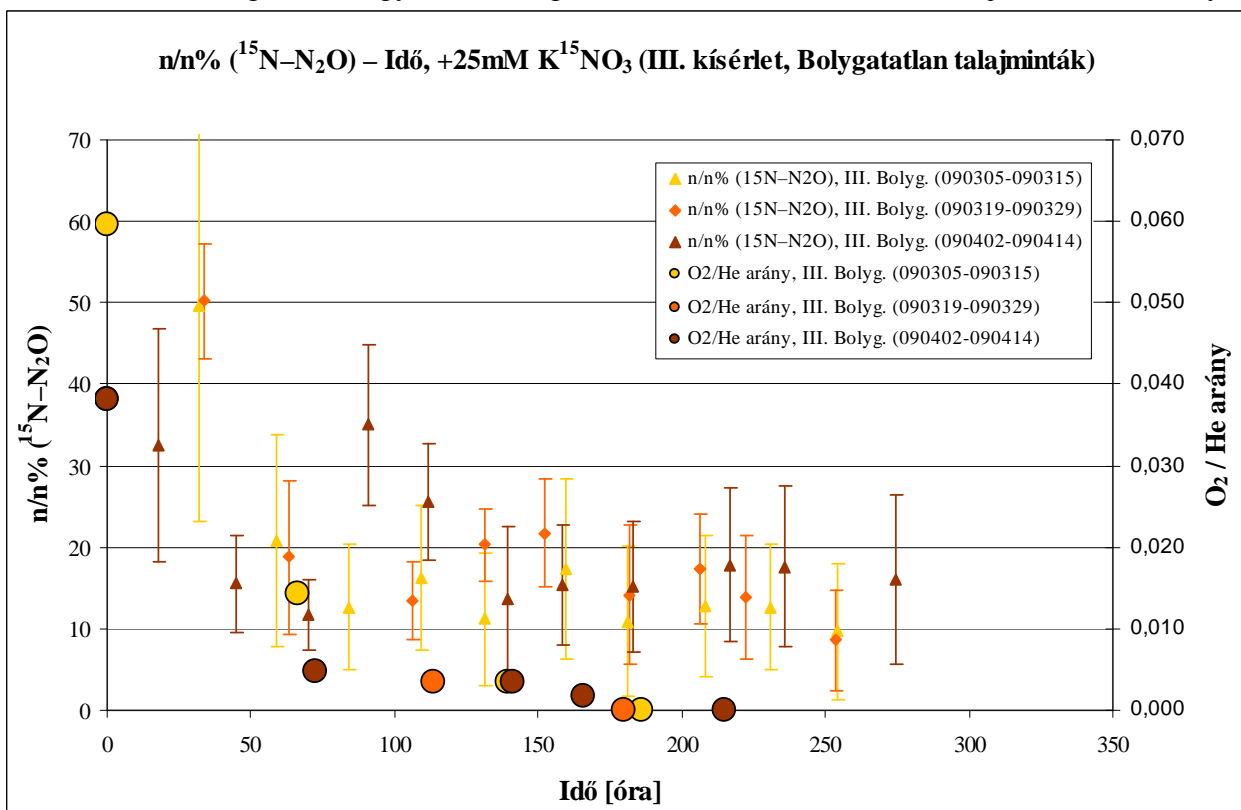
A csökkent mennyiségű ^{15}NO jelenlét további magyarázatát mikrobiális okok szolgáltathatják. Bakteriális eredetű denitrifikáció tanulmányozása során Paul & Clark (1989), valamint Jung et al. (2011) is megemlíti, hogy a denitrifikáció első lépéseiben sokkal több faj képes részt venni, mint a NO és N_2O redukciójában. Ez megegyezik a Russow et al. (2009) által tapasztaltakkal is, akik a $^{15}\text{NO}_2^-$ megjelenését követően viszonylag gyorsan ^{15}NO emissziót is detektáltak, viszont $^{15}\text{N}_2\text{O}$ -t csak jóval később (jelentősebb mennyiségben csak az anaerob szakaszokban), $^{15}\text{N}_2$ -t pedig egyáltalán nem észleltek. Amennyiben a ^{15}NO és $^{15}\text{N}_2\text{O}$ együttes emissziója nagy mértékben az anaerob időszakokra korlátozódik 1 cm magas, 40 %-ban vízzel telített pórusterű (WFPS), valamint 5 cm magas -10 kPa vízpotenciálú, bolygatatlan szerkezetű, illetve esetenként tömörített talajrétegek esetén is és így a diffúzió limitált hipotézis kizárólagosságát elvetjük, a gázfázis O_2 -tartalmát pedig csak részben tartjuk felelősnek a NO kémiai oxidációjáért aerob esetben, akkor Russow et al. (2009) eredményeinek értelmezéséhez fel kell tételeznünk, hogy $^{15}\text{NO}_3^-$ -ből keletkezhet ^{15}NO olyan nem tökéletesen anaerob körülményeket igénylő mikrobiális folyamatban is, amelyben az átalakulás $^{15}\text{N}_2\text{O}$ -ig már nem következik be pl. a jóval alacsonyabb NO -reduktáz mennyiségnek köszönhetően. A diffúzió limitált hipotézis kizárólagosságának Russow et al. (2009) vizsgálataiban az is ellentmond, hogy amennyiben az 1 cm vastag talajréteg kevésbé gátolta a diffúziót, ezért a ^{15}NO szabadon távozni tudott a rendszerből és a talajmikrobák nem tudták továbbalakítani $^{15}\text{N}_2\text{O}$ -dá, akkor a kísérlet időben szintén állandó szerkezeti viszonyai anaerob szakaszokban sem gátolták volna a ^{15}NO gáztérbe illanását és így a további, $^{15}\text{N}_2\text{O}$ -ig tartó redukció megakadályozását. Mivel ez nem történt meg, azaz anaerob szakaszokban ^{15}NO -t és $^{15}\text{N}_2\text{O}$ -t is sikerült detektálni egymáshoz képest hasonló mennyiségekben, saját kísérleteimmel egyezően, így fel kell tételezni, hogy – legalább is a viszonylag kis rétegvastagságú (1 cm-es, illetve 5 cm-es), vízzel nem telített talajminták alkalmazása során – nem kizárólag a diffúziós nehézségek magyarázzák egyes kísérletekben a ^{15}NO vagy $^{15}\text{N}_2\text{O}$ hiányát. Valószínűsíthető, hogy amennyiben nem a ^{15}NO kémiai oxidációja tünteti el a vegyületet a gáztérből, akkor a kisebb rétegvastagságú

aerob esetben (Russow et al. 2009) az elhanyagolható mértékű diffúziós gátlás és a viszonylag kis mennyiségű NO-reduktáz jelenléte vezet a ^{15}NO feldúsulásához a gáztérben. Nagyobb rétegvastagságú kísérleteimben viszont az erőteljesebben gátolt diffúzió és a megjelenő nagyobb mennyiségű NO-reduktáz kedvez a ^{15}NO további, $^{15}\text{N}_2\text{O}$ -ig tartó redukciójának minimalizálva a ^{15}NO emissziót, amit a még alacsony N_2O -reduktáz aktivitás által jórészt érintetlenül hagyott nagyobb $^{15}\text{N}_2\text{O}$ koncentráció kísér. A folyamatok végén teljesen anaerob körülmények között viszont *kisebb* (Russow et al. 2009) és *nagyobb rétegvastagságú* (saját kísérleteimben) *vizsgálatoknál egyaránt* viszonylag nagyszámú NO_2^- -reduktáz termeli a nagyobb mennyiségű ^{15}NO -t, aminek egy része diffundál a gáztérbe felülmúlva a diffúziós gátlásokat, más része viszont átalakul $^{15}\text{N}_2\text{O}$ -dá, aminek bizonyos hányada szintén a gáztérbe távozik, talajban maradó mennyisége viszont esetenként továbbredukálódik N_2 -né (Scheer et al. 2009), a folyamat végére nagyobb számban megjelenő N_2O -reduktázoknak köszönhetően.

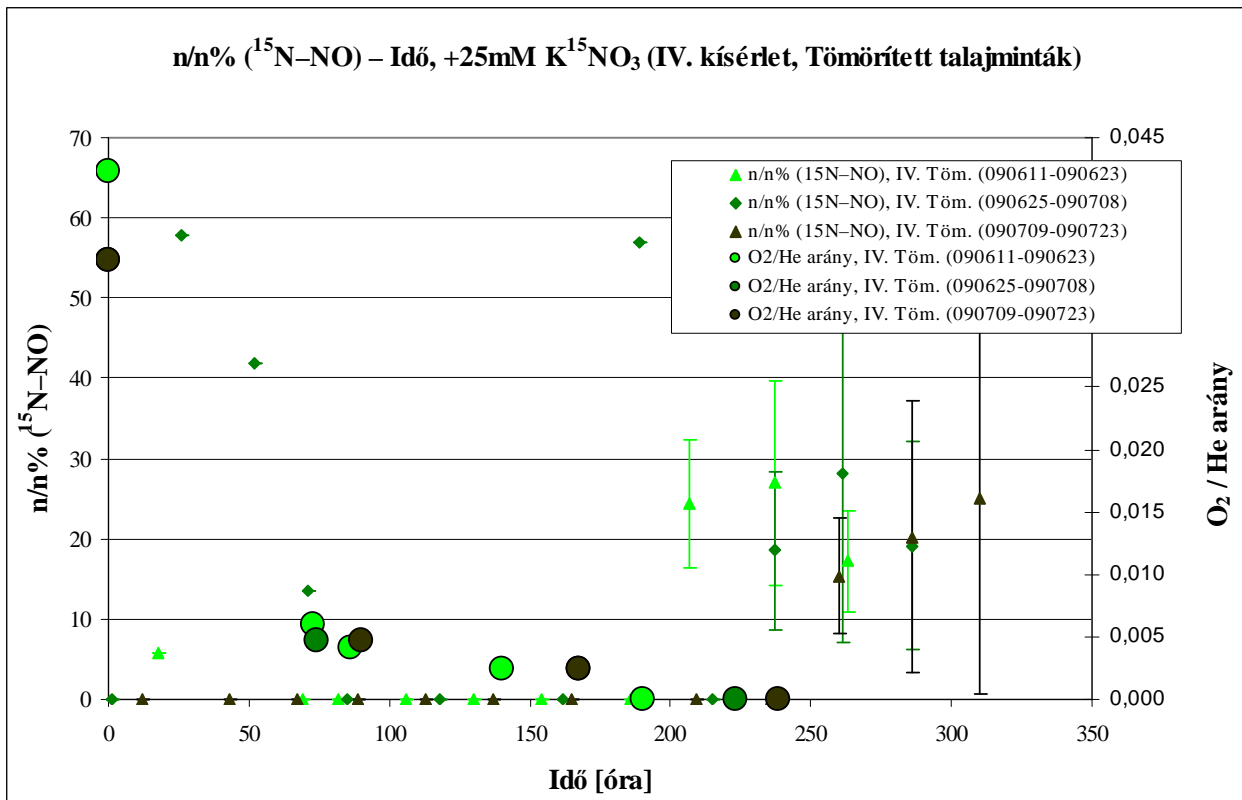
A ^{15}NO mérések során a viszonylag rövid anaerob időszakok, amelyekben nagyobb mennyiségű mérési adatot sikerült felhalmozni, nem tették lehetővé a gázemisszió időbeli lefolyásának vizsgálatát. (Az adatok statisztikai elemzése nem mutatott ki összefüggést a vizsgált 150 órás időtartam és a gázkibocsátás változása között.) Ezzel szemben a $^{15}\text{N}_2\text{O}$ kibocsátás elemzése kimutatta az idő, az O_2/He arány és a talajszerkezet szignifikáns ($P < 0,001$) hatását is a gázemisszióra (M3.17. táblázat). A N_2O emisszióhoz hasonlóan a $^{15}\text{N}_2\text{O}$ esetén is időben egyre csökkenő mértékű kibocsátás figyelhető meg. Az O_2/He arány csökkenésének hatását a jelzett vegyület esetében is felülmúlja a kezdeti nagyobb víztartalomnak a gázemissziót növelő ereje, amit viszont a N_2O emissziótól eltérően a $^{15}\text{N}_2\text{O}$ esetén a teljesen anaerob időszak fokozódó gázprodukcója sem homályosít el. Mindemellett meg kell említeni annak lehetőségét, hogy az alkalmazott statisztikai elemzésben megkívánt azonos adatszám miatti 3 x 2 mérési nap adataira korlátozódó vizsgálat esetleg hátrányosan befolyásolhatja az elemzés megbízhatóságát. A talajszerkezetnek a N_2O , valamint ^{15}NO kibocsátáshoz képest a $^{15}\text{N}_2\text{O}$ emisszióra gyakorolt ellenkező irányú hatása, azaz a tömörített mintákból adódó alacsonyabb mértékű gázemisszió oka is kereshető a kisebb mennyiségű adat által szolgáltatott téves elemzésben, illetve az ezen kromatogramok integrálásakor esetleg elkövetett szisztematikus hibákban.



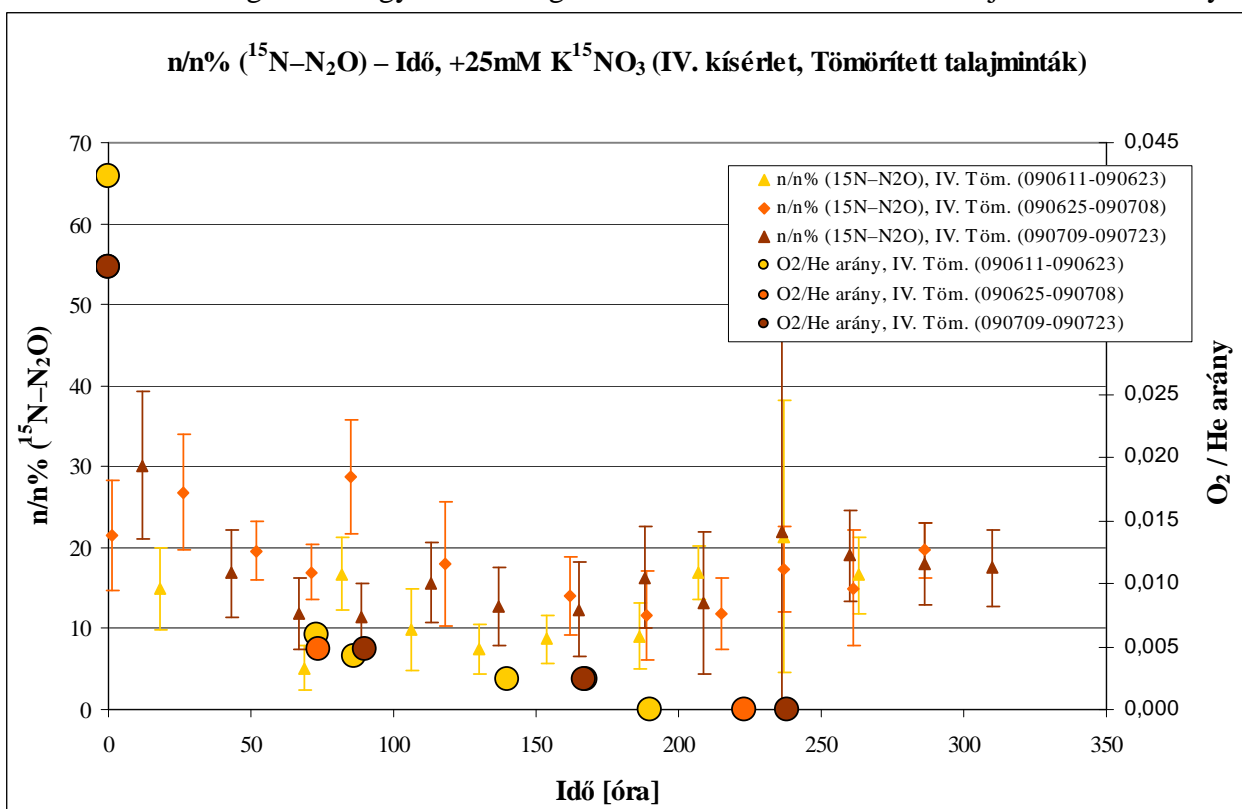
4.2.3.2.A ábra A $^{15}\text{N-NO}$ $n/n\%$ időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és 25 mM K^{15}NO_3 műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A 3 x 10 talajminta inkubálásának $^{15}\text{N-NO}$ $n/n\%$ átlagai és az egyes részvizsgálatokhoz tartozó azonos színnel jelölt O_2 / He arányok.)



4.2.3.2.B ábra A $^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ $n/n\%$ időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és 25 mM K^{15}NO_3 műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A 3 x 10 talajminta inkubálásának $^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ $n/n\%$ átlagai és az egyes részvizsgálatokhoz tartozó azonos színnel jelölt O_2 / He arányok.)



4.2.3.2.C ábra A $^{15}\text{N-NO}$ n/n % időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és 25 mM K^{15}NO_3 műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A 3 x 10 talajminta inkubálásának $^{15}\text{N-NO}$ n/n % átlagai és az egyes részvizsgálatokhoz tartozó azonos színnel jelölt O_2/He arányok.)

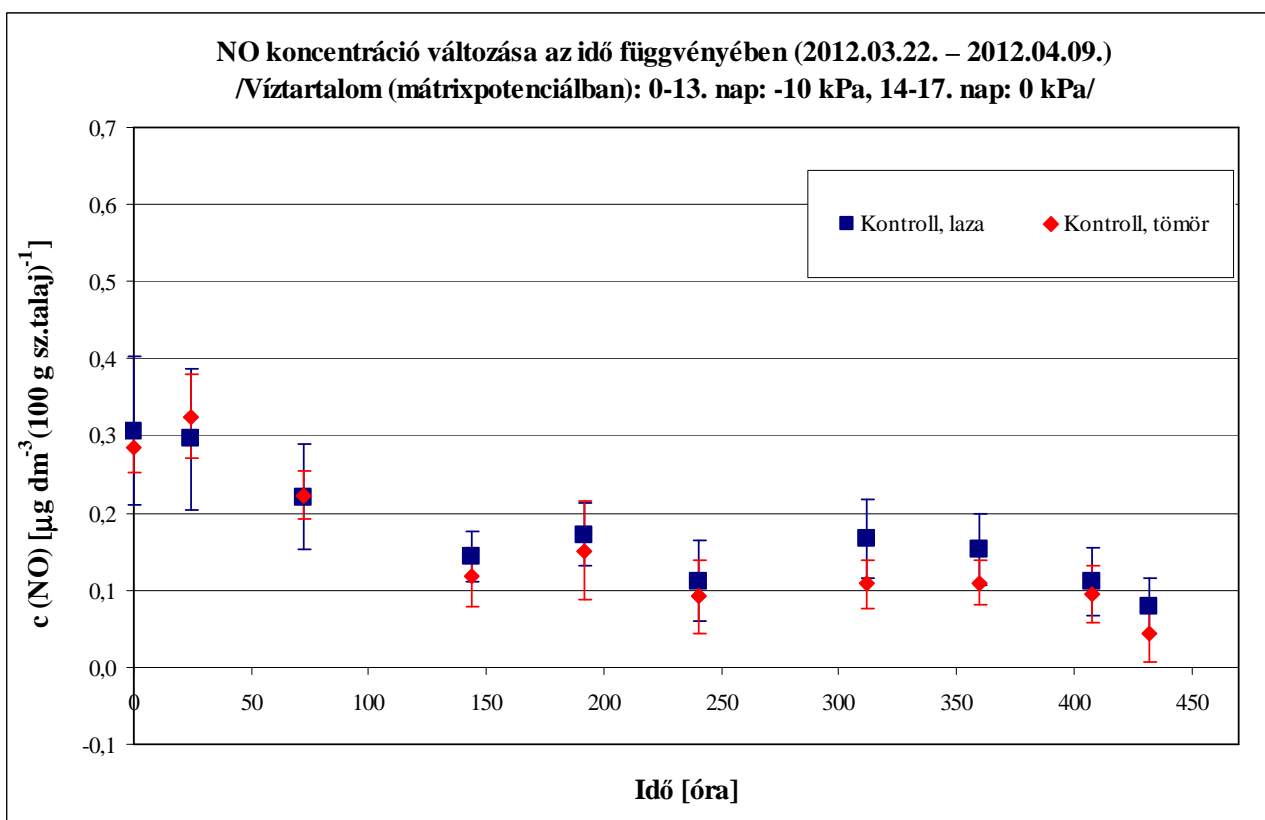


4.2.3.2.D ábra A $^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ n/n % időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és 25 mM K^{15}NO_3 műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A 3 x 10 talajminta inkubálásának $^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ n/n % átlagai és az egyes részvizsgálatokhoz tartozó azonos színnel jelölt O_2/He arányok.)

4.2.4. Mikrokozmosz rendszer fejlesztése

A tesztmérések tapasztalatai szerint az összeállított új mikrokozmosz kísérleti rendszer valószínűleg a homok szemcseméretéből adódóan megközelítőleg csak -10 kPa szívóerőt képes közvetíteni. A mintegy 10 cm mélyen lévő vízoszlopból viszont a 130 g-150 g kezdeti tömegű talajminták kb. 20 g vizet szívtak fel, tehát a talajminták adott vízpotenciálra való nedvesítése megbízható.

A tesztmérések után a kísérleti eszközök teljesítőképességének vizsgálata során az MSc-s hallgatók bevonásával 2012-ben végzett kísérletek eredményeit a 4.2.4.A-F ábrák mutatják be, az adatok statisztikai elemzése pedig a 3. Melléklet M3.18.-23. táblázataiban található.



4.2.4.A ábra NO kibocsátás az idő függvényében; új mikrokozmosz rendszer I. kísérlet. Kezelések: laza és tömörített talajszerkezet, 14. napon (336. óra): víztartalom növelés

A 4.2.4.A-F ábrákon és az M3.18.-23. táblázatokban található eredményeket röviden összefoglalva a 4.2.4. táblázatban megállapítható, hogy az idő mellett a talajszerkezetnek is szignifikáns hatása volt a NO és a N₂O képződésére mindkét kísérletben. A tapasztalatok szerint azonban a NO kibocsátás mindkét kísérletben a lazább szerkezetű talajmintákból volt jelentősebb inkább aerob NO termelő folyamatok (pl. nitrifikáció) jelenlétére utalva. Ezzel szemben a N₂O emisszió értékei a tömörebb talajminták fölötti gáztérben voltak magasabbak feltehetően a fokozottabb anaerob mikrobiális (denitrifikációs) tevékenységnek köszönhetően. Ball et al. (2008) laboratóriumi talajtömörítési kísérletében az összenyomást követően a N₂O és a CO₂ emisszió csökkenéséről

számol be, amit a N_2O kibocsátás esetében gyors növekedés követett. Rochette (2008) áttekintésében 25 szántóföldi kísérlet eredményeit elemezve megállapította, hogy csak a nem megfelelő vízelvezetés következtében rossz levegőzöttségű nem művelt talajok N_2O kibocsátása nagyobb a hagyományos művelésű talajokénál. (Liu et al. (2007) nem művelt talajokból pedig nagyobb N_2O , N_2 és CO_2 kibocsátást mért, mint művelt talajokból.) Shestak & Busse (2005) talajtömörítési kísérleteiben a talajösszenyomást követően a makropórusok arányának jelentős csökkenéséről, viszont a mikroorganizmusoknak életteret biztosító mikropórusok számának mintegy 40 %-os növekedéséről számol be, ami lehetővé tette az anaerob körülményeket kedvelő baktériumok fokozott aktivitását. Mivel a bemutatott kísérletekben a gázkoncentráció mérések gyakorisága nem tette lehetővé az óránkénti méréseket, ezért a kezdeti N_2O emisszió csökkenést nem lehetett megfigyelni. A talajszerkezetnek a CO_2 produkcióra gyakorolt hatását az első kísérletben nem sikerült kimutatni, a másodikban viszont már igen, ugyanis a lazább szerkezetű talajminták esetén szignifikánsan nagyobb gázemisszió volt mérhető, amint azt Beare et al. (2009) is megfigyelte laboratóriumi körülmények között, valamint Almaraz et al. (2009) hagyományos művelésű és nem művelt parcellákon. Mivel a CO_2 nagyságrendekkel nagyobb mennyisége származik aerob mikrobiális folyamatokból, mint pl. denitrifikációból, így érthető, hogy a lazább szerkezetű, azaz kevésbé anaerob talajminták CO_2 emissziója volt magasabb, bár Shestak & Busse (2005) kísérleteiben a tömörített minták csökkent CO_2 emisszióját nem kísérte a mikrobiális közösség csökkent mértékű aktivitása. Így a kutatók az alacsonyabb CO_2 kibocsátás okát a bolygatatlan talajminták tömörítése miatt gátolt gázdifúzióban jelölték meg, amint Ball et al. (1999) szántóföldi kísérleteiben szintén a nem művelt (no-tilled) talajban az esőzések hatására kialakuló csökkent mértékű gáz diffúziót és kisebb mennyiségű levegőt tartalmazó pórusteret tartotta felelősnek az alacsony, vagy nulla CO_2 , valamint a magas N_2O kibocsátásért. Az előzőekkel szemben viszont Chatskikh & Olesen (2007) hagyományos művelésű (20 cm mélységű szántás), csökkentett művelésű (8-10 cm-es tárcsázás) és direktvetéses talaj esetén a talajlazítás mértékének növekedésével párhuzamosan emelkedő CO_2 és N_2O emissziót figyelt meg eltérő kiváltó okokat (szerves anyagforgalom, illetve transzportfolyamatok fokozódása) feltételezve a háttérben. Tóth (2011) ezzel szemben a bolygatással járó talajművelés (pl. szántás) után a szerkezet megváltoztatásának csak rövid távú hatásaként észlelt nagyságrendekkel nagyobb CO_2 emissziót, ami a bolygatás után pár nap múlva olyan mértékben csökkent, hogy a bolygatatlan minták gázkibocsátása jelentősen felülmúlta azt. Az észlelt jelenségeket a kutató azzal magyarázta, hogy a bolygatás által az aerob lebontó baktériumok számára időlegesen kialakuló kedvezőbb feltételek következményeit (fokozott szerves anyag - és oxigénellátás) hosszabb távon felülmúlja a több éve tartó csökkent mértékű művelés eredményeként létrejövő magasabb szerves anyag és nedvességtartalom hatása, ami a bolygatatlan talajok fokozott CO_2 kibocsátását eredményezi. E

megfigyelések tükrében érhetőnek tűnik, hogy az első kísérletsorozat friss talajmintáinak élénk mikrobiális aktivitása – amely a bolygatás (szitálás, nedvesítés) hatására még tovább fokozódott – kompenzálta a tömörítés levegőzöttség csökkentő és gázdifúziót akadályozó hatását és közel azonos gázemissziót eredményezett a tömörített, valamint a laza szerkezetű talajminták esetén is. Mivel a bemutatott két kísérletsorozatban a vizsgált talajminták anyaga ugyanabból a mintavételből származott, azonos előkészítő lépések (szitálás, homogenizálás) után került a mintatartó hengerekbe és ugyanolyan mértékű nedvességtartalom beállításnak volt kitéve, így a bolygatatlanság hosszú távú szerves anyag felhalmozó hatása nem érvényesülhetett. Ez a második kísérletsorozatban a bolygatás (mintavétel, szitálás) időpontjától távolabbi időszakban lehetővé tette a szerkezet gázemisszióra gyakorolt hatásának egyéb hatásoktól viszonylag mentes közvetlen megfigyelését.

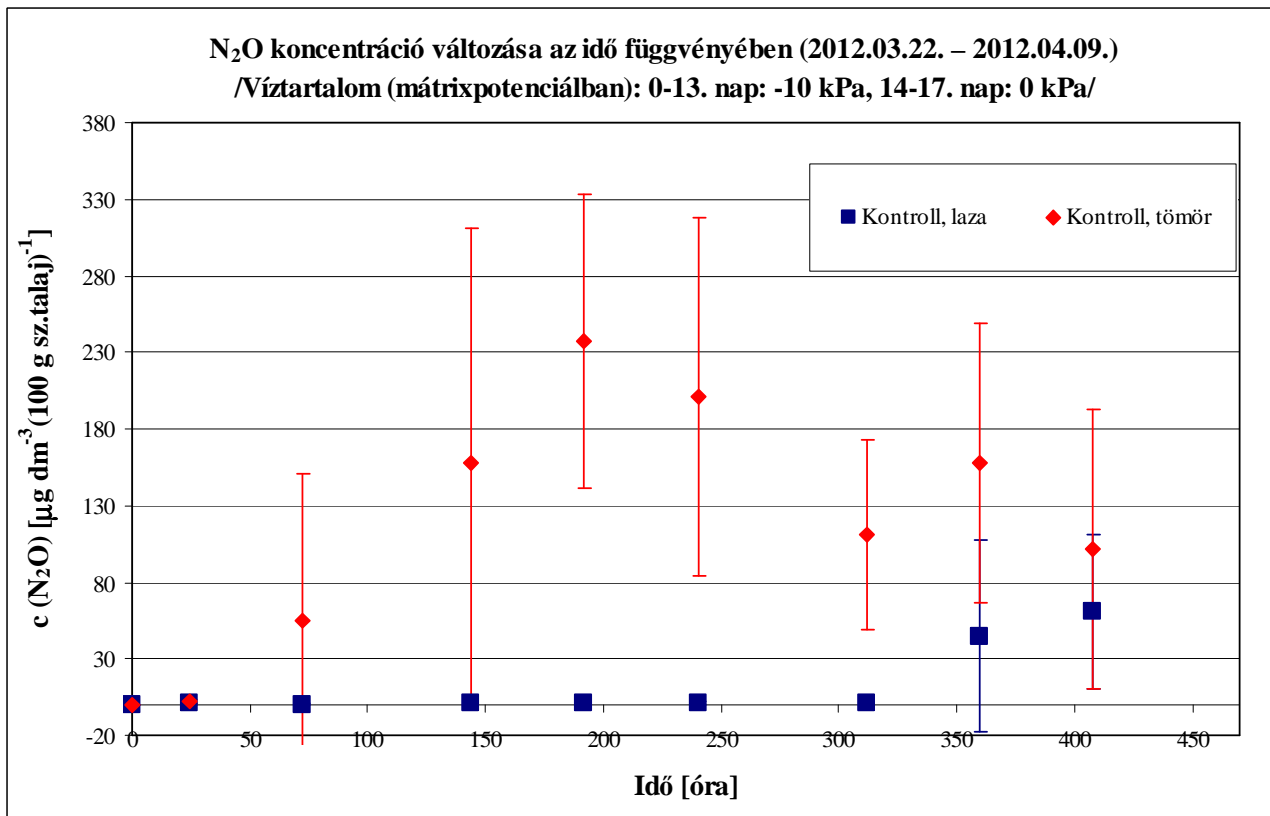
Az első kísérletsorozat tanulságait tartalmazó változtatások végrehajtása (tömörítés módjának egységesebbé tétele, a mérés több órája alatt lezárt gáztér zártságának mintavételek előtti kb. 30 percre rövidítése) a párhuzamos kezelések és a gázkoncentráció mérések párhuzamosainak szignifikáns különbségét öröndetesen csökkentette. Az első kísérletsorozatban a 14. napon (a 336. órában) sor került a víztartalom –10 kPa-ról 0 kPa-ra emelésére, ami a N_2O és a CO_2 kibocsátás kismértékű növekedését eredményezte a következő pár napban, azonban pontosabb tendenciák megállapításához, illetve az adatok statisztikai elemzéséhez nagyobb mintaszámú kísérleti beállításra és sűrűbb mintavételre lenne szükség. A víztartalom megemelésétől eltérően a második kísérletsorozatban a 14. napon (a 336. órában) a KNO_3 -oldat, illetve a megfelelő mennyiségű víz talajmintákhoz adagolása a NO kibocsátás esetén a KNO_3 -kezelésű tömör szerkezetű, a N_2O emisszió esetén pedig a desztillált vízzel kezelt laza szerkezetű talajmintákra gyakorolt jelentősebb hatást. A tömörebb szerkezetű talajminták NO kibocsátásának NO_3^- -műtrágya-hozzáadás hatására bekövetkező fokozódása megegyezik a 2008/2009-es UFZ-ben végrehajtott kísérletek eredményével. Érdekes viszont megfigyelni a NO és a N_2O kibocsátás időbeli változásának alakulását, ami hasonló tendenciát mutat mindkét kísérletben. A NO kibocsátások maximumai a kísérletek kezdeteikor voltak mérhetőek, amit azután csökkenő tendencia követett, annak megfelelően, ahogy a minták kezdték elérni a –10 kPa-nak megfelelő víztartalmat. Ez vagy a NO -monoxid kialakulásának kezdeti aerob folyamatát valószínűsíti, vagy pedig a kialakuló nagyobb nedvességtartalmú körülmények között a képződött NO növekvő mértékű átalakulását N_2O -dá, ami időben később játszódik le a következő denitrifikációs lépésben (Russow et al., 2009; Kristóf et al., 2008). A NO -tól eltérően ugyanis a N_2O emisszió maximuma az első kísérletsorozatban a kísérletek kb. 8. napján (a 192. óra körül), a második kísérletsorozatban pedig a kb. 3. napon (a 72. órában) következett be eltérő nagyságú maximális értékekkel (kb. $230 \mu g dm^{-3}$ (100 g száraz talaj) $^{-1}$, illetve kb. $60 \mu g dm^{-3}$ (100 g száraz talaj) $^{-1}$). A hasonlóan eltérő maximális CO_2 produkció értékek (kb.

35000 – 40000 $\mu\text{g dm}^{-3}$ (100 g száraz talaj) $^{-1}$ az első kísérletben, illetve a mintegy hatodára csökkenő kb. 6000 $\mu\text{g dm}^{-3}$ (100 g száraz talaj) $^{-1}$ a második kísérletben) az első kísérletsorozat napján frissen vett talajminta kezdeti valószínűleg nagyobb mikrobiális aktivitásának szerepét hangsúlyozzák a gázemisszióban, ami a második kísérletsorozat idejére feltehetően jelentősen csökkent. Az eredmények összhangban vannak az UFZ-beli korábbi eredményeimmel, valamint Miller et al. (2012) tapasztalataival, akik nagyobb mikrobiális aktivitás esetén magasabb teljes baktériumszámot és ezen belül egyes denitrifikálók egyedszámának növekedését is tapasztalták anaerob körülmények között. (A NO kibocsátások maximumai a két kísérletben nem térnek el ilyen jelentős mértékben egymástól.)

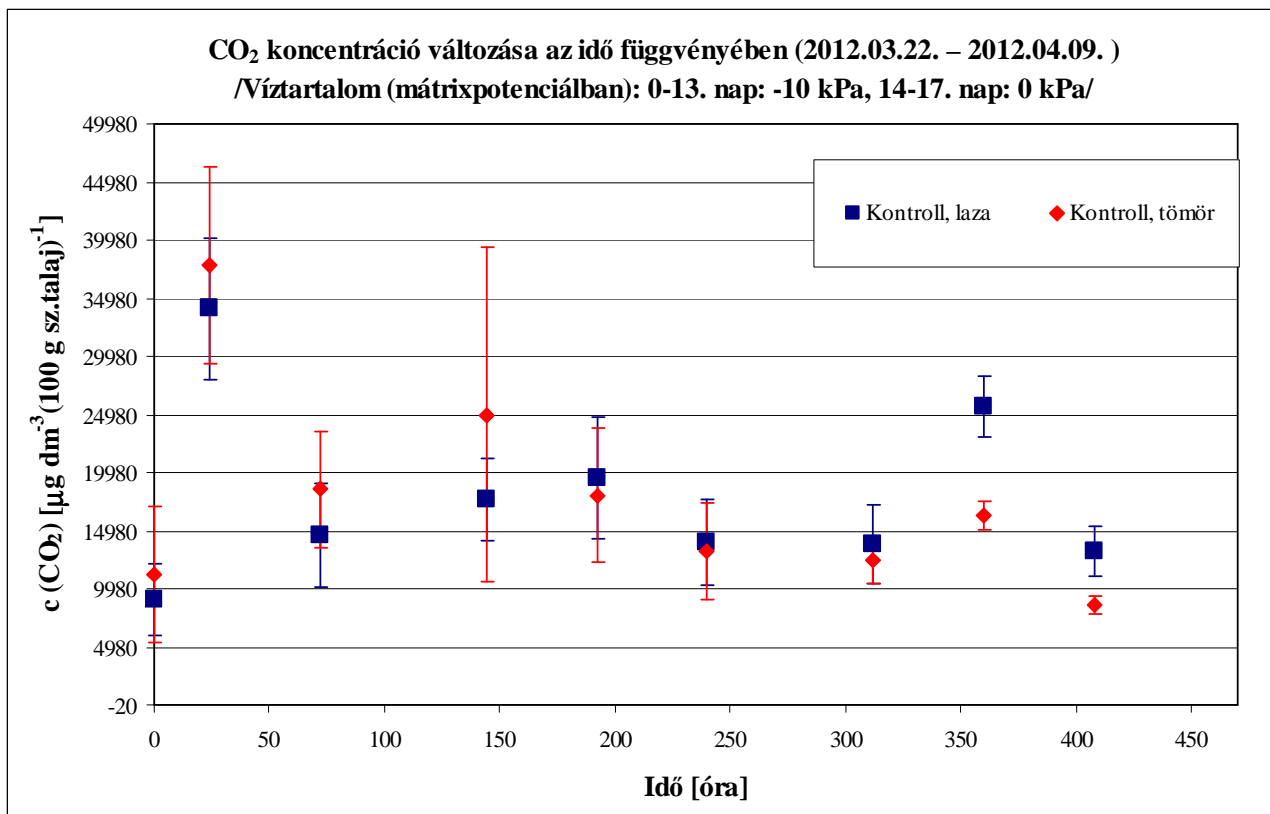
Összehasonlítva a NO és a N₂O emisszió mértékét (4.2.4.G és H. ábra), mindkét kísérletben az tapasztalható, hogy a kísérletek majdnem teljes időtartama alatt a NO/N₂O arány mindkét szerkezet típus esetén kisebb egynél, ami általában jelzi a denitrifikáló folyamatok túlsúlyát pl. Global (2001) és Scheer et al. (2009) szerint. Az ábrákon az is megfigyelhető, hogy a két különböző gáz egymáshoz viszonyított emissziójának mértékét jellemző hányados a tömörebb szerkezetű talajminták esetében a lazább szerkezetekénél még kisebb értéket vesz fel, ami a tömörebb, tehát inkább anaerob mintákban kialakuló - az elmélettel megegyező – még fokozottabb denitrifikációra utal.

4.2.4. táblázat Az új mikrokozmosz rendszerrel végrehajtott két 2012-es kísérletsorozat eredményeinek rövid összefoglalása (Pl. Laza > tömör: az adott gáz emissziója laza szerkezetű talajmintából nagyobb mértékű.)

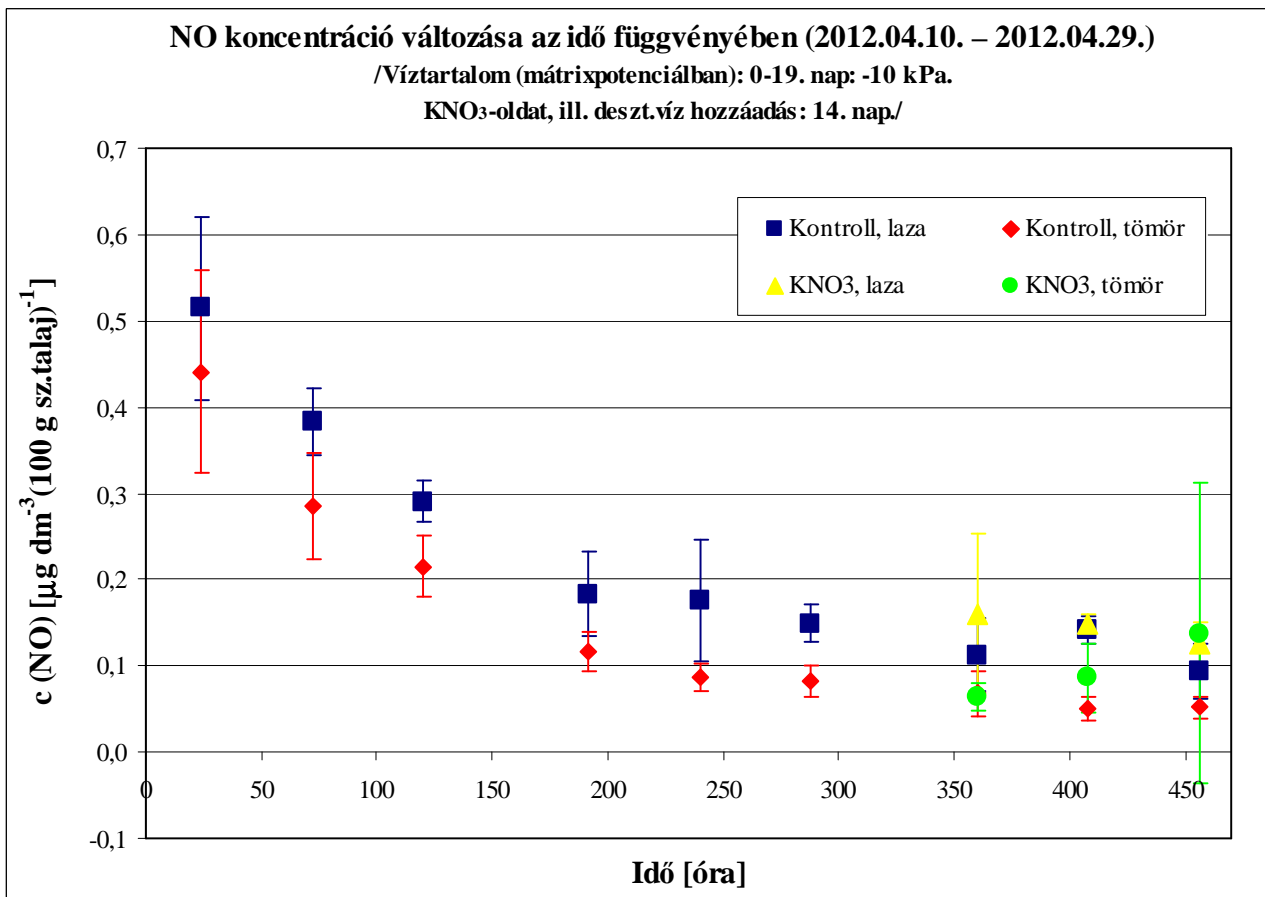
Kísérletsorozat	Vizsgált gáz	Idő, szignifikancia szint	Talajszerkezet, szignifikancia szint	Párhuzamos mérések, szignifikancia szint	Ismétléshatás (párhuzamos kezelések), szign. szint
Első	NO	P < 0,001	P < 0,001	P < 0,001	P < 0,001
			Laza > tömör		
	N ₂ O	P < 0,001	P < 0,001	P < 0,001	–
			Laza < tömör		
	CO ₂	P < 0,001	–	P < 0,001	P < 0,05
Második	NO	P < 0,001	P < 0,001	–	P < 0,01
			Laza > tömör		
	N ₂ O	P < 0,001	P < 0,001	–	–
			Laza < tömör		
	CO ₂	P < 0,001	P < 0,001	P < 0,001	–
			Laza > tömör		



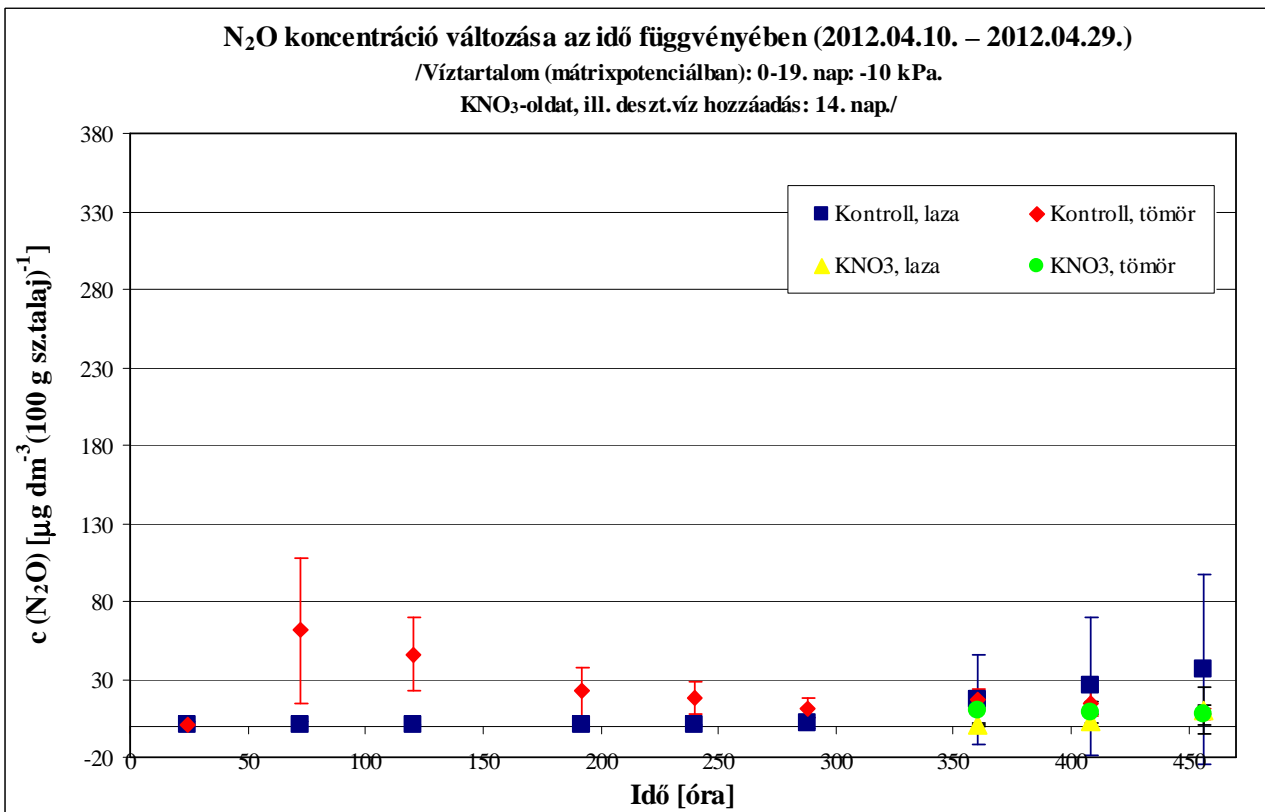
4.2.4.B ábra N₂O kibocsátás az idő függvényében; új mikrokozmosz rendszer I. kísérlet.
Kezelések: laza és tömörített talajszerkezet, 14. napon (336. óra): víztartalom növelés



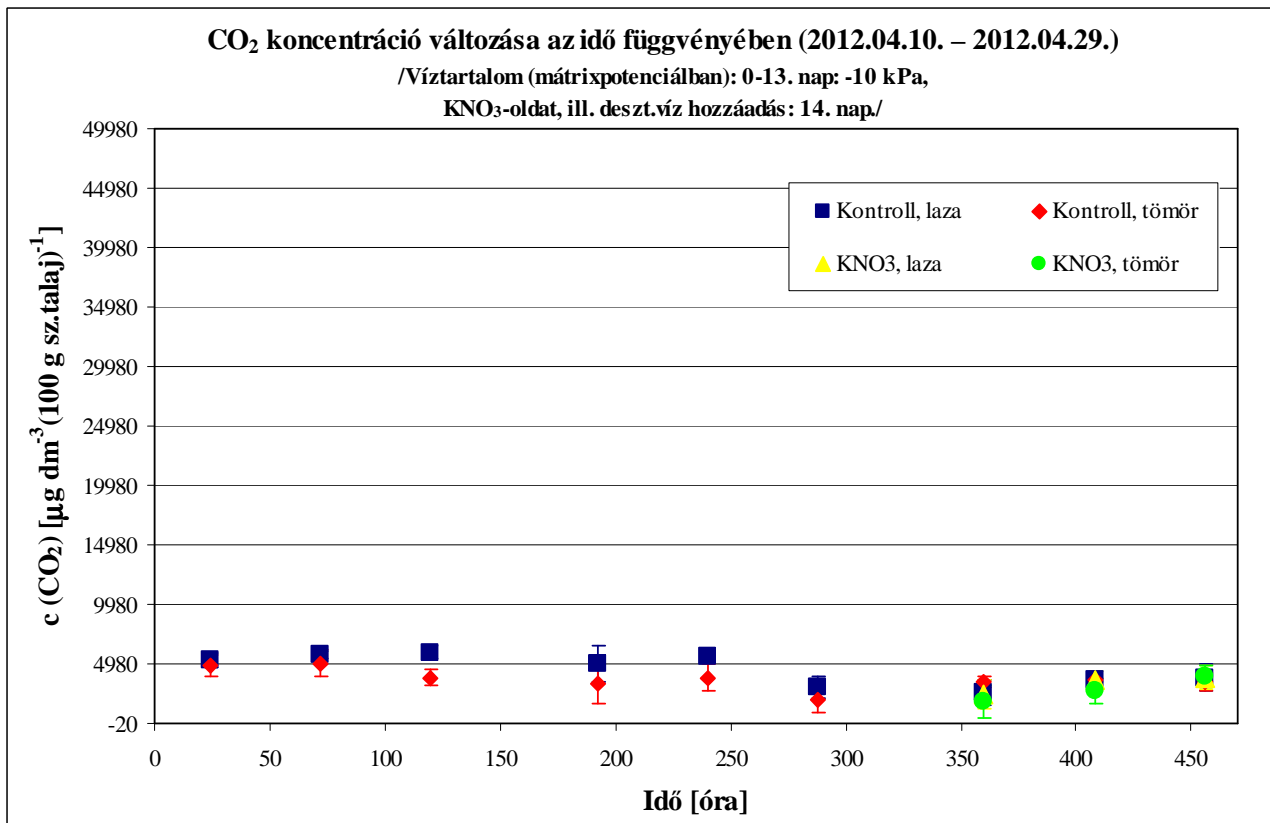
4.2.4.C ábra CO₂ kibocsátás az idő függvényében; új mikrokozmosz rendszer I. kísérlet.
Kezelések: laza és tömörített talajszerkezet, 14. napon (336. óra): víztartalom növelés



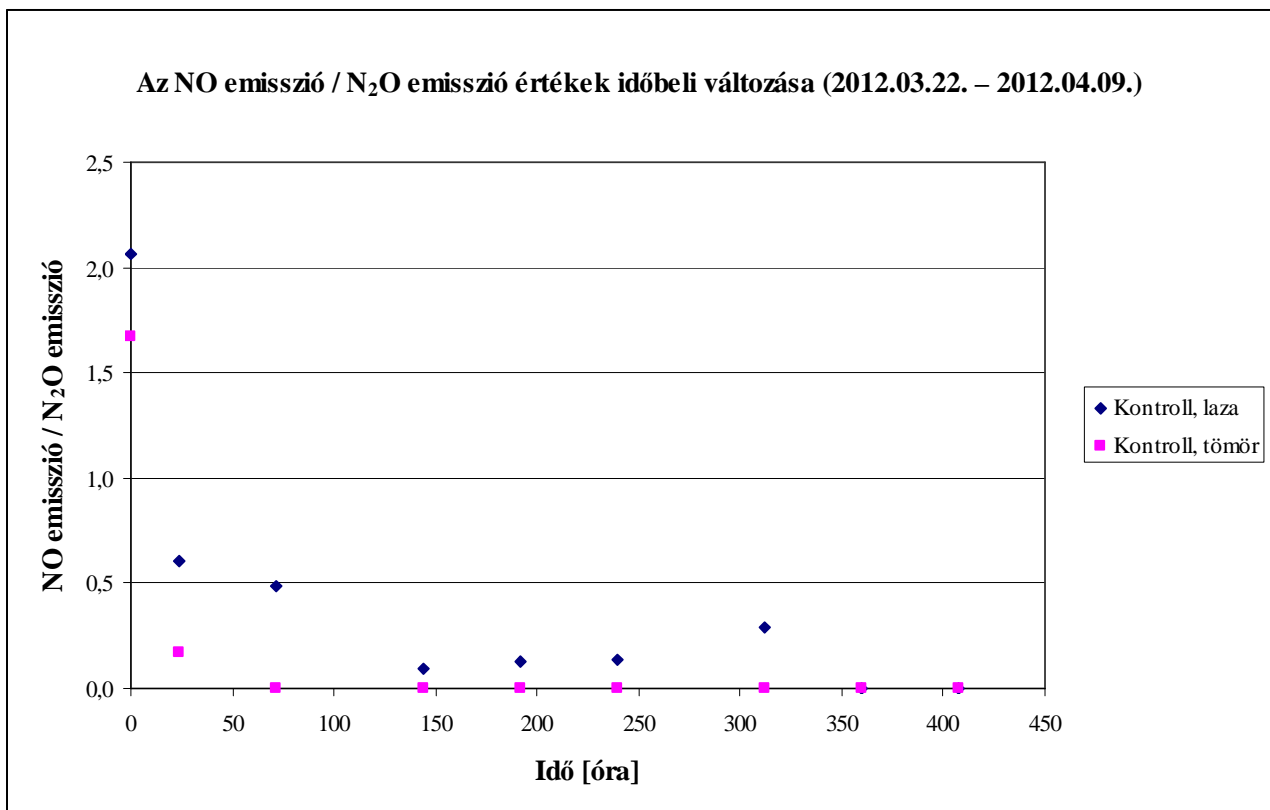
4.2.4.D ábra NO kibocsátás az idő függvényében; új mikrokozmosz rendszer II. kísérlet.
 Kezelések: laza és tömörített talajszerkezet, 14. napon (336. óra): KNO₃-oldat illetve víz-hozzáadás.



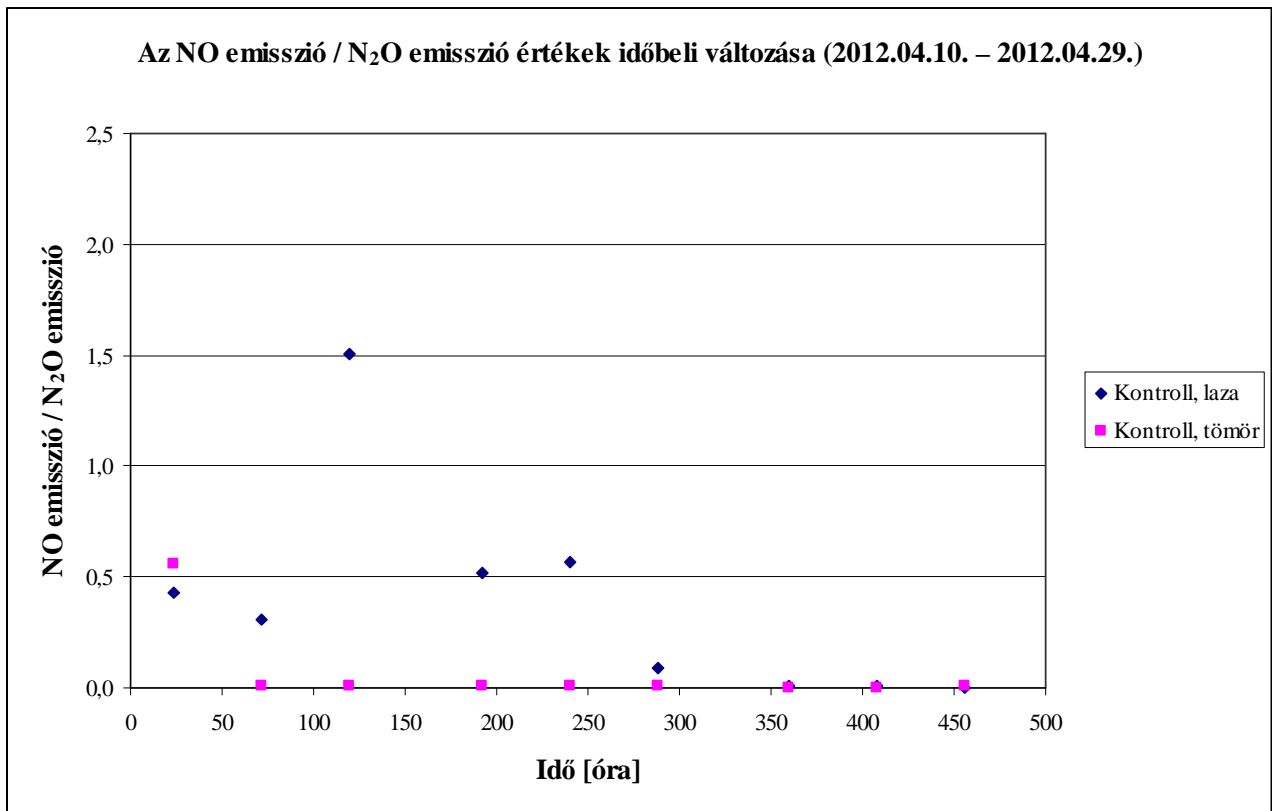
4.2.4.E ábra N₂O kibocsátás az idő függvényében; új mikrokozmosz rendszer II. kísérlet.
 Kezelések: laza és tömörített talajszerkezet, 14. napon (336. óra): KNO₃-oldat illetve víz-hozzáadás.



4.2.4.F ábra CO₂ kibocsátás az idő függvényében; új mikrokozmosz rendszer II. kísérlet. Kezelések: laza és tömörített talajszerkezet, 14. napon (336. óra): KNO₃-oldat illetve víz-hozzáadás.



4.2.4.G ábra A NO emisszió és a N₂O emisszió egymáshoz viszonyított értékének változása az idő függvényében; új mikrokozmosz rendszer I. kísérlet. Kezelések: laza és tömörített talajszerkezet, 14. napon (336. óra): víztartalom növelés.



4.2.4.H ábra A NO emisszió és a N₂O emisszió egymáshoz viszonyított értékének változása az idő függvényében; új mikrokozmosz rendszer II. kísérlet. Kezelések: laza és tömörített talajszerkezet.

4.3. Új tudományos eredmények

A Kémia és Biokémia Tanszék talaj szén-nitrogén ciklusok gázalakú (NO, N₂O, CO₂) formáinak vizsgálatára alkalmas mikrokozmosz kísérleti rendszerének optimalizálása érdekében a célkitűzéseim között szereplő – az alkalmazott analitikai módszerekkel kapcsolatban felmerült problémák megoldása kapcsán elért – új tudományos eredménynek tekintem, hogy

- Növeltem a gázkromatográfiás rendszer elválasztási hatékonyságát azonosítva az átfedő csúcsok komponenseit, majd összekapcsolva 2 db 1,82 m-es Porapak Q oszlopot megoldottam a viszonylag nagy mennyiségű CO₂ mellett kis koncentrációban jelenlévő N₂O hatékony és stabil elválasztását.
- A víz zavaró hatásának kiküszöbölésére a gázkromatográf injektora és analitikai oszlopa közé az oszloptérbe beiktatott Nafion előtétoszloppal lehetővé tettem az analitikai rendszer stabil, rutinszerű alkalmazását nagy mintaszám, valamint viszonylag magas hőmérsékletű és nagy páratartalmú headspace minták elemzése esetén is.
- A gázkromatográfiás készülék detektorainak összekapcsolásával mintánként felére csökkentettem az injektálások számát és 2/3-ra az elemzési időt.

A különböző mikrokozmosz rendszerekkel végzett kísérletek folyamán a célkitűzéseimnek megfelelően elért új tudományos eredménynek tekintem, hogy

- Az új mikrokozmosz eszközrendszer kidolgozása által lehetővé tettem az elsősorban nitrifikációs és denitrifikációs talaj, valamint mű- és szerves trágya eredetű üvegházgáz-emisszióknak a kísérlet teljes időtartama alatti, a mintákra gyakorolt nagyobb mechanikai zavaró hatásokat mellőző, állandó víztartalom melletti vizsgálatát, ami igény esetén lehetőséget biztosít pl. a talajszerkezet és az üvegházgáz-emisszió kapcsolata egyes kérdéseinek tanulmányozására.
- A denitrifikációs folyamatokban kibocsátott nyomjelzett ¹⁵NO₃⁻ műtrágya eredetű ¹⁵NO és ¹⁵N₂O emisszió vizsgálata során a csökkent mértékű ¹⁵NO kibocsátást alátámasztó diffúzió limitált hipotézishez járuló hatásként felvettem az oxigéntartalom által meghatározott mikrobiális folyamatok eltérő intenzitásának lehetőségét, valamint a két folyamat együttes hatásának szerepét.

5. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

5.1. A nem kellően hatékony analitikai módszerek korrekciója

5.1.1. A víz zavaró hatásának kiküszöbölése; Nafion alkalmazása előtétoszlopként

Az elválasztáshoz ideális áramlási sebességek megállapítása során az egy elméleti tányérral egyenértékű magasság (elméleti tányérhossz, HETP) lineáris áramlási sebességtől való függésének mérésekor a kalibráló gáz komponenseinek töltött oszlopon való bizonyos mértékű adszorpciójából eredő tévedések következhetnek be (Torkos 2007), ezért a tesztméréseket folytatni kívánom.

5.2. Mikrokozmosz kísérleti rendszer optimalizálása érdekében végzett laboratóriumi üvegházgáz-emissziós kísérletek

5.2.1. Mikrokozmosz kísérletek üres folyadéküvegekben

A lezárás gáztömörségének vizsgálata kapcsán tapasztalt eredmények szerint a gázkoncentrációk változására hatással van az idő múlása. Így felmerülhet a korábbi adatok, illetve a kísérleti eszközökkel a jövőben kivitelezendő kísérletek adatai korrekciójának a szükségessége.

Az UFZ-belihez hasonló, adott mesterséges O_2 / He arányú mikrokozmosz atmoszféra beállításának igénye esetén ellenőrzési lehetőségként a váltószelep ismételt beüzemelésével a GC-be ismét be kell építeni a molekulaszita oszlopot, hogy segítségével legalább a légkörinél kisebb O_2 / He arányok mérhetővé váljanak. Meg kell vizsgálni továbbá annak lehetőségét, hogy adott koncentrációjú gázelegyet lehet-e a NO-analizátor segítségével előállítani.

A manuális injektálásból eredő hibák minimalizálása érdekében lehetőség szerint célszerű lenne áttérni automata mintaadagoló használatára.

5.2.2. Talaj eredetű üvegházgáz-emisszió on-line vizsgálatára alkalmas mikrokozmosz eszközrendszer tanulmányozása során szerzett tapasztalatok

5.2.2.1. Helyszín és mintavétel, mintatárolás

Halléban a talajmintavételhez alkalmazott műanyag mintavevő a Blake & Hartge (1986) által ajánlottaknak megfelelően ugyan egy kissé nagyobb átmérőjű hosszabb és egy ebbe illeszkedő rövidebb mintatartó hengerből állt, azonban míg felül a külső henger túlnyúlt a mintatartón, addig az alsó részen a külső hengerből kinyúló mintatartó volt hosszabb és így maga rendelkezett a vágó éllel, ami nem feltétlenül kedvezett a bolygatatlanság megőrzésének. A jövőben bolygatatlan mintavétel esetén célszerű lenne az irodalomban és a gyakorlatban elterjedt szerkezetű mintavevőt alkalmazni.

A III. és a IV. kísérletsorozat után és annak eredményeit figyelembe véve a terület újabb, nagyobb léptékű és reprezentatívabb vizsgálatát terveztem az üvegházgáz-emisszió heterogenitásának vizsgálata érdekében, azonban 2008/2009-es ösztöndíjas időszakom 2009. augusztus 31-én történt befejezése ezt már nem tette lehetővé. Lehetőség szerint a mintavételt Magyarországon hasonló területi adottságú és talajtulajdonságokkal rendelkező terület reprezentatív felmérésével lenne szükséges folytatni figyelembe véve a tápanyagvizsgálatokhoz való átlagmintavétel legfontosabb szabályát, amely szerint „Frissen szerves trágyázott vagy műtrágyázott területről talajmintát venni nem lehet!” (Győri et al. 1998). A kísérleteknek ugyan nem tápanyag-vizsgálati céljai vannak, mivel azonban az üvegházgáz-emisszió mikrobiális folyamatait a talaj tápanyagtartalma erősen befolyásolja, így a mintavételt közvetlenül megelőző talajművelésből adódó heterogenitást a további mérések során ki kell küszöbölni.

A mintatárolás során célszerű lenne betartani pl. a 307. számú OECD irányelvet (OECD 2002). A lazán rögzített polietilén zacskó a mintatartó henger körül talán megakadályozza a denitrifikáló fajok számára előnyös fokozottan O₂-mentes körülmények kialakulását. (A párologás miatti vízveszteség elkerülése érdekében a mintavétel után a lehető legrövidebb időn belül meg kell kezdeni a minta vizsgálatát, illetve addig is sötétben, levegős helyen maximum 3 hónapig 4 °C, illetve mérsékelt égvövi talajok esetén –20 °C hőmérsékleten esetleg három hónapot meghaladó időtartamban lehet tárolni.)

5.2.2.2. Alkalmazott kezelések

Kérdéses, hogy konszolidométer vagy kompressziós cella hiányában az alkalmazott egyszerű megoldás mennyire képviselt egyenletes nyomóerőt, valamint, hogy a minta alá és fölé elhelyezett néhány réteg szűrőpapír mennyire volt képes a hasonló vizsgálatokban Bradford és Gupta (1986) által javasolt porózus kövek szerepének átvételére, azaz mennyire volt képes elvezetni a pórusokból kipréselt vizet. Lehetőség szerint a jövőben hasonló talajtömörítési vizsgálatok során összehasonlító méréseket kell végezni a Magyarországon rendelkezésre álló megfelelő mérőeszközökkel.

Részletesebb elemzést igényel annak eldöntése, hogy talaj eredetű üvegházgáz-emisszió talajszerkezettel összefüggő befolyásoló tényezőinek vizsgálatakor az egyenletes műtrágya-adagolás érdekében érdemes-e az UFZ-ben alkalmazotthoz hasonló precíz, viszont az eredeti szerkezetet módosító eszközt használni.

A kísérletek során a talajoldat NH_4^+ - és NO_3^- -tartalmának lehetőség szerint minél gyakoribb mérése szükséges pl. NanoDrop technológiával (Spreitzer 2010) szívócsöves módszerrel (Grossmann és Udluft 1991) eltávolított kis mennyiségű talajoldatból. Ezenkívül szükséges az oldható szerves anyag tartalmát is meghatározni ahhoz, hogy teljesebb képet kaphassunk a mikrobiális közösség számára rendelkezésre álló szubsztrát mennyiségéről.

A 2008/2009-ben az UFZ-ben használható mikrokozmosz rendszer Styroplast / Hungarocell fala, valamint a gázáramlást szabályozó 10 csatornás szelep helyigénye miatti szivaccsal betömött, a kb. $50 \times 30 \times 20 \text{ cm}^3$ -es doboz oldalán található mintegy tenyérnyi nyílás az állandó hőmérséklet megtartását kérdéssé tette. A további kísérletek során vagy hatékony termosztálásról, vagy pedig a hőmérséklet adatok folyamatos detektálásáról és rögzítéséről gondoskodni kell.

A bolygatatlan és a tömörített talajmintákkal folytatott kísérletekben a NO és N_2O emisszióban megfigyelt különbségek okának tanulmányozására, valamint a diffúzió limitált hipotézis vizsgálatára célszerű lenne talaj gázdifúziós kísérleteket végezni a Gyarmati (2012) által ismertetett módszerek szerint, valamint tanulmányozni a mikrobiális aktivitást (lehetőség szerint mikroba azonosító vizsgálatokkal), még akkor is, ha egyes források (Global 2001, Billings et al. 2002, Kristóf et al. 2008, Miller et al. 2012) felhívják a figyelmet a denitrifikációs aktivitás (pl. N_2O kibocsátás) és a denitrifikálók száma közötti bizonyos körülmények esetén tapasztalható nem egyértelmű korrelációra.

A CT-képek további feldolgozását tervezem, de pl. a SOTE Fogorvostudományi Kar Önálló Radiológiai Részlegén található Skyscan 1172-es mikro-CT DICOM (Digital Imaging and Communications in Medicine) formátumú fájlokat kezelő adatfeldolgozó szoftvere egyelőre nem képes fogadni a hallei VGI (Volume Graphics Info) formátumú fájlokat (Dobó 2011).

5.2.3. Mikrokozmosz rendszer fejlesztése

Mivel a tapasztalatok szerint az összeállított új mikrokozmosz kísérleti rendszer valószínűleg a felhasznált homok szemcseméretéből adódóan megközelítőleg csak -10 kPa szívóerőt képes közvetíteni, ezért szükség lehet finomabb szemcseméretű homok; esetleg kaolin és kvarcliszt keverékének alkalmazására (Laufer 2005, Stefanovits 1999). Szükséges lenne a vízszintbeállító berendezés pl. tenziométeres kalibrációja is. Amennyiben el akarjuk kerülni a talajszemcsék, illetve a tápanyagok kimosódásának veszélyét, akkor a homok és a talajminta közötti jelenleg egyetlen durva szűrést lehetővé tevő teflonfólia mellett más, a vizet átteresztő, de a nagyobb molekulákat, hidratált ionokat visszatartó membránt kell keresnünk.

6. ÖSSZEFOGLALÁS MAGYAR ÉS ANGOL NYELVEN

6.1. Összefoglalás

A globális klímaváltozás kedvezőtlen hatásai szükségessé teszik a mezőgazdasági eredetű üvegházgáz-emisszió tanulmányozását. „Mikrokozmosz kísérleti rendszer optimalizálása talaj szén-nitrogén ciklusok gázalakú (NO, N₂O, CO₂) formáinak vizsgálatához” címmel végzett kutatómunkám célja az elsősorban nitrifikációs és denitrifikációs eredetű gázemisszió tanulmányozására alkalmas mikrokozmosz eszközrendszer és analitikai módszerek továbbfejlesztése volt.

A denitrifikációt és a nitrifikációt befolyásoló környezeti tényezők, valamint a talaj fizikai és kémiai tulajdonságainak változásai az üvegházgáz-emisszió nagyfokú tér- és időbeli heterogenitását okozzák. A pontos okok feltárása különböző vizsgálati módszereket igényel szabadföldi, üvegházi és laboratóriumi léptékben. Az elsősorban szántóföldön alkalmazott kamra módszerek lehetővé teszik a terület reprezentatív felmérését. Megfelelő mintavételi és mintatárolási technikák alkalmazásával azonban a kísérletek laboratóriumi körülmények között is folytathatóak.

A gázemisszió elemzésére általában gázkromatográfiás analitikai eljárásokat alkalmaznak, amelyek során leggyakrabban TCD méri a CO₂ és ECD a N₂O emissziót. A vizsgálandó komponensek elválasztását azonban zavarhatja a mintában esetleg nagy koncentrációban jelenlévő CO₂ és vízgőz, amit a hatékony elválasztást elősegítő eszközök vagy anyagok alkalmazásával lehet kiküszöbölni. Kutatómunkámban az analitikai eszközrendszer fejlesztésének részeként a kromatográfiás oszlop hosszának növelése hatékonyabbá tette a CO₂ és a N₂O elválasztását. A gázkromatográf injektora és az analitikai oszlop közé beiktatott Nafion féligáteresztő szárító membrán pedig a vízgőz zavaró hatását szüntette meg. Különböző mikrokozmoszokkal végzett kísérletek során a műtrágya eredetű NO és N₂O kibocsátás tanulmányozásakor felhívtam a figyelmet a két gáz koncentrációviszonyait magyarázó diffúzió limitált hipotézis és a mikrobiális folyamatok együttes hatásának szerepére. Új mikrokozmosz eszközrendszer fejlesztése során lehetővé tettem a talajminták vizsgálatát mechanikai zavaró hatásokat mellőző különböző víztartalmak beállításával, ami lehetőséget biztosíthat pl. a talajszerkezet, a mű- és szerves trágyázás, valamint az üvegházgáz-emisszió kapcsolata egyes kérdéseinek hazai tanulmányozására.

Méréseim felhívták a figyelmet a talajminta tárolás és előkészítés szabályai betartásának fontosságára, valamint a kiegészítő vizsgálatok pl. szerves anyag tartalom és diffúziós paraméterek meghatározásának jelentőségére is.

6.2. Summary

The adverse effects of global climate change require the study of the green house gas emission of agricultural origin. The aim of my research titled “Optimisation of Microcosm Experimental System for the Investigation of the Gaseous Forms (NO, N₂O and CO₂) of Soil Carbon and Nitrogen Cycles” was to develop an appropriate microcosm system and analytical methods which are suitable to study the gas emission of nitrification and denitrification origin primarily.

Changes of environmental factors and soil physical and chemical characteristics influencing nitrification and denitrification cause significant spatial and temporal heterogeneity of greenhouse gas emission. The investigation of the exact reasons needs different scale surveys in field, greenhouse and laboratory experiments. Although chamber methods applied in fields mostly make the representative survey of the area possible, the use of appropriate sampling and sample storing techniques may supply a good opportunity to perform laboratory experiments.

Usually gas chromatographic analytical methods are applied to study gas emission and in most case TCD measures CO₂ and ECD detects N₂O emission. However, the separation of the investigated components might be hampered by water vapour and high CO₂ concentration of gas samples. The interference can be eliminated using materials or tools promoting effective separation. In my research the analytical system was developed by lengthening the chromatographic column, which made the separation more effective and by installing Nafion semi permeable dryer between injector and analytical column to eliminate water interference during gas chromatographic analysis.

Applying different microcosm systems to study the NO and N₂O of fertiliser origin, I drew attention the co-existing role of diffusion limited hypothesis and microbial processes explaining the concentration ratios of the above N-gases.

A new microcosm system was developed which made the investigation of soil samples without mechanical disturbance at different moisture contents possible. It might also provide a suitable tool to study the connection of greenhouse gas emission and e.g. soil structure, soil fertilisation and manure application.

The experiments emphasized the importance of keeping the rules of sample storing, preparation and the need for supplementary surveys like the investigation of soil organic material content and diffusion.

MELLÉKLET

1. Melléklet – Felhasznált irodalmi források

- AALTONEN H., PUMPANEN J., PIHLATIE M., HAKOLA H., HELLÉN H., KULMALA L., VESALA T., BÄCK J. (2011): Boreal pine forest floor biogenic volatile organic compound emissions peak in early summer and autumn. *Agricultural and Forest Meteorology* 151. 682-691. p.
- ÁCS L. (2012): Szóbeli közlés
- AHMAD S., LI C., DAI G., ZHAN M., WANG J., PAN S., CAO C. (2009): Greenhouse gas emission from direct seeding paddy field under different rice tillage systems in central China. *Soil and Tillage Research* 106. 54-61. p.
- AKIMOTO F., MATSUNAMI A., KAMATA Y., KODAMA I., KITAGAWA K., ARAI N., HIGUCHI T., ITOH A., HARAGUCHI H. (2005): Cross-correlation analysis of atmospheric trace concentrations of N₂O, CH₄ and CO₂ determined by continuous gas-chromatographic monitoring. *Energy* 30. 299-311. p.
- ALLEN D.E., KINGSTON G., RENNENBERG H., DALAL R.C., SCHMIDT S. (2010): Effect of nitrogen fertilizer management and waterlogging on nitrous oxide emission from subtropical sugarcane soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 136. 209-217. p.
- ALMARAZ J.J., ZHOU X., MABOOD F., MADRAMOOTOO C., ROCHETTE P., MA B-L., SMITH D.L. (2009): Greenhouse gas fluxes associated with soybean production under two tillage systems in southwestern Quebec. *Soil and Tillage Research* 104. 134-139. p.
- AMBUS P., CHRISTENSEN, S. (1994): Measurement of N₂O emission from a fertilized grassland: An analysis of spatial variability. *Journal of Geophysical Research* 99. 16,549-16,555. p.
- ANDERSEN A.J., PETERSEN S.O. (2009): Effects of C and N availability and soil-water potential interactions on N₂O evolution and PLFA composition. *Soil Biology & Biochemistry* 41. 1726-1733. p.
- Arbeitsgruppe Stable Isotopes and Biogeochemical Cycles – SIBC
<http://www.ufz.de/index.php?de=14700>
- BALL B.C., CRICHTON I., HORGAN G.W. (2008): Dynamics of upward and downward N₂O and CO₂ fluxes in ploughed or no-tilled soils in relation to water-filled pore space, compaction and crop presence. *Soil & Tillage Research* 101. 20-30. p.
- BALL B.C., SCOTT A., PARKER J.P. (1999): Field N₂O, CO₂ and CH₄ fluxes in relation to tillage, compaction and soil quality in Scotland. *Soil & Tillage Research* 53. 29-39. p.
- BALLA J. (2006): A gázkromatográfia analitikai alkalmazásai. Budapest: Edison House.
- BARABÁS B. (2001, 2005): Szóbeli közlés.
- BAYER A., VOGEL H.J., ROTH K. (2004): Direct measurement of the soil water retention curve using X-ray absorption. *Hydrology and Earth System Sciences* 8 (1). 2-7. p.
- BEARE M.H., GREGORICH E.G., ST-GEORGES P. (2009): Compaction effects on CO₂ and N₂O production during drying and rewetting of soil. *Soil Biology and Biochemistry* doi: 10.1016/j.soilbio.2008.12.024.
- BECKMANN M., SHEPPARD S.K., LLOYD D. (2004): Mass spectrometric monitoring of gas dynamics in peat monoliths: effects of temperature and diurnal cycles on emissions. *Atmospheric Environment* 38. 6907-6913. p.
- BEKE D. (2006): Talajtömörödés és –nedvességtartalom vizsgálat szántóföldi tartamkísérletekben. Doktori (PhD) értekezés. Keszthely, 1-115. p.
http://konyvtar.uni-pannon.hu/doktori/2006/Beke_Dora_dissertation.pdf
- BÉRES K. (2005): Some commercial questions of the CO₂ emission. *Cereal research Communications* 33. (1), 221-224. p.

- BILLINGS S.A., SCHAEFFER S.M., EVANS R.D. (2002): Trace N gas losses and N mineralization in Mojave desert soil exposed to elevated CO₂. *Soil Biology and Biochemistry* 34. 1777-1784. p.
- BLAKE G.R., HARTGE K.H. (1986): Bulk Density. 363-375.p. In: KLUTE A.:*Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy.
- BRADFORD J.M. (1986): Penetrability 463-478.p. In: KLUTE A.:*Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy.
- BRADFORD J.M., GUPTA S.C. (1986): Compressibility 479-492.p. In: KLUTE A.:*Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy.
- BROWN M.A., EMMERT G.L. (2006): On-line monitoring of trihalomethane concentrations in drinking water distribution systems using capillary membrane sampling-gas chromatography. *Analytica Chimica Acta* 555. 75-83. p.
- BRULAND G.L., RICHARDSON C.J., WHALEN S.C. (2006): Spatial variability of denitrification potential and related soil properties in created, restored, and paired natural wetlands. *Wetlands* 26 No.4. 1042-1056. p.
- Bruker Greenhouse Gas Analyzer (2010): © Bruker Daltonics Inc.
<http://www.bruker.com/fileadmin/import/daltonics/literature/literature2010/brochures/CA270371-GasAnalyzer.pdf>
- BUFFINGTON R., WILSON K. (1991): Detectors for Gas Chromatography. Avondale: Hewlett Packard. 1-45. p.
- CARDENAS L.M., HAWKINS J.M.B., CHADWICK D., SCHOLEFIELD D. (2003): Biogenic gas emissions from soils measured using a new automated laboratory incubation system. *Soil Biology & Biochemistry* 35. 867-870. p.
- CASSEL D.K., KLUTE A. (1986): Water Potential: Tensiometry. 563-596. p. In: KLUTE A.: *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy.
- CHANTIGNY M.H., ANGERS D.A., ROCHETTE P. (2002): Fate of carbon and nitrogen from animal manure and crop residues in wet and cold soils. *Soil Biology & Biochemistry* 34. 509-517. p.
- CHAPUIS-LARDY L., BRAUMAN A., BERNARD L., PABLO A.L., TOUCET J., MANO M.J., WEBER L., BRUNET D., RAZAFIMBELO T., CHOTTE J.L, BLANCHART E. (2010): Effect of the endogenic earthworm *Pontoscolex corethrurus* on the microbial structure and activity related to CO₂ and N₂O fluxes from a tropical soil (Madagascar). *Applied Soil Ecology* 45. 201-208. p.
- CHATSKIKH D., OLESEN J.E. (2007): Soil tillage enhanced CO₂ and N₂O emissions from loamy sand soil under spring barley. *Soil & Tillage research* 97. 5-18. p.
- CHAVES B., DE NEVE S., BOECKX P., VAN CLEEMPUT O., HOFMAN G. (2006): Influence of nitrification inhibitors on soil N dynamics after incorporation of vegetable crop residues: a field study. *Cereal Research Communication* 34. 115-118. p.
- CHEN S.-T., HUANG Y.(2006): Determination of respiration, gross nitrification and denitrification in soil profile using BaPS system. *Journal of Environmental Sciences* 18. (5), 937-943. p.
- CHEN D., LI Y., KELLY K., ECKARD R. (2010): Simulation of N₂O emissions from an irrigated dairy pasture treated with urea and urine in Southeastern Australia. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 136. 333-342. p.
- CHRISTENSEN S., AMBUS P., ARAH J.R.M., CLAYTON H., GALLE B., GRIFFITH D.W.T., HARGREAVES K.J., KLEMEDTSSON L., LIND A.-M., MAAG M., Scott A., SKIBA U., SMITH K.M., WELLING M., WIENHOLD F.G. (1996): Nitrous oxide emission from agricultural field: comparison between measurements by flux chamber and micrometeorological techniques. *Atmospheric Environment* 30. (24), 4183-4190. p.
- CHU H., HOSEN Y., YAGI K. (2007): NO, N₂O, CH₄ and CO₂ fluxes in winter barley field of Japanese Andisol as affected by N fertilizer management. *Soil Biology and Biochemistry* 39. 330-339. p.

- CLAYTON H., ARAH J.R.M., SMITH K.A. (1994): Measurement of nitrous oxide emissions from fertilized grassland using closed chambers. *Journal of Geophysical Research* 99. (D8), 16, 599-16, 607. p.
- DALAL R.C., GIBSON I., ALLEN D.E. MENZIES N.W. (2010): Green waste compost reduces nitrous oxide emissions from feedlot manure applied to soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 136. 273-281. p.
- DANIELSON R.E., SUTHERLAND P.L. (1986): Prosimy. 443-461. p. In: KLUTE A.: *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy.
- DAVIDSON E.A., WAYNE T.S., PERRY T.O. (1986): Distinguishing between nitrification and denitrification as source of gaseous nitrogen production in soil. *Applied and Environmental Microbiology* 52. 1280-1286. p.
- DEBRECZENI K., FISCHL K., HELTAI Gy., BÁLINT Á. (1997): Effect of N fertilization on the N-containing gases of the soil. *Acta Agronomica Hungarica* 45 (2). 163-172. p.
- DEWULF J., van LANGENHOVE H. (2002): Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography. *Trends in Analytical Chemistry* 21. (9-10) 637-645. p.
- DOBÓ CS. (2011): Szóbeli közlés
- DREWER J., SKIBA U.M., BUTTERBACH-BAHL K. (2011): Effect of CO₂ on N₂O analysis by GC-ECD. Nitrogen & Global Change - Conference Proceedings. Edinburgh, April 11 – 15, 2011. http://nitrogen.ceh.ac.uk/nitrogen2011/_poster_presentations/S9_Drewer.pdf
- DREWES G. (1973): Taschenbuch Technische Gase. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. 88-89. p.
- ELLIS S., DENDOVEN L., GOULDING K.W.T. (1996): Quantitative assessment of soil nitrate disappearance and N₂O evolution during denitrification. *Soil Biology & Biochemistry* 28. (4/5), 589-595. p.
- ELLIS S., HOWE M.T., GOULDING K.W.T., MUGGLESTONE M.A., DENDOOVEN L. (1998): Carbon and nitrogen dynamics in a grassland soil with varying pH: effect of pH on the denitrification potential and dynamics of the reduction enzymes. *Soil Biology & Biochemistry* 30. (3), 359-367. p.
- FAUST H. (1993): Advances in nitrogen-15 use for environmental studies in soil-plant systems. Isotopenpraxis. In: *Environ. Health Stud.* 29. 289-326. p.
- FERNÁNDEZ-LUQUEÑO F., REYES-VARELA V., MARTÍNEZ-SUÁREZ C., REYNOSO-KELLER R.E., MÉNDEZ-BAUTISTA J., RUIZ-ROMERO E., LÓPEZ-VALDEZ F., LUNA-GUIDO M.L., DENDOOVEN L. (2009): Emission of CO₂ and N₂O from soil cultivated with common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) fertilized with different N sources. *Science of the Total Environment* 407. 4289-4296. p.
- FIRESTONE M.K., FIRESTONE R.B., TIEDJE, J.M. (1979): Nitrous oxide as an intermediate in denitrification: Evidence from nitrogen-13 isotope exchange. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 91. 10-16. p.
- FLESSA H., POTTHOFF M., LOFTFIELD N. (2002): Greenhouse estimates of CO₂ and N₂O emissions following surface application of grass mulch: importance of indigenous microflora of mulch. *Soil Biology & Biochemistry* 34. 875-879. p.
- FLESSA H., RUSER R., SCHILLING R., LOFTFIELD N., MUNCH J.C., KAISER E.A., BEESE F. (2002): N₂O and CH₄ fluxes in potato fields: automated measurement, management effects and temporal variation. *Geoderma* 105. 307-325. p.
- FRANKO U., OELSCHLAGEL B., SCHENK S. (1995): Simulation of Temperature, Water and Nitrogen Dynamics Using the Model Candy. *Ecological Modelling* 81. 213-222. p.
- FÜLEKY Gy. (1999): Tápanyaggazdálkodás. Budapest: Mezőgazda Kiadó. 119, 238. p.
- GARDNER W.H. (1986): Water content. 493-544. p. In: KLUTE A.: *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy.
- Gas chromatography troubleshooting and reference guide (2005). Version 1.0. http://www.msp.ch/cs/Reference_Guide.pdf

- GEE G.W., BAUDER J.W. (1986): Particle-size Analysis. 383-411. p. In: KLUTE A.: *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy.
- GIANNOPOULOS G., PULLEMAN M.M., VAN GROENIGEN J.W. (2010): Interactions between residue placement and earthworm ecological strategy affect aggregate turnover and N₂O dynamics in agricultural soil. *Soil Biology & Biochemistry* 42.(4), 618-625. p.
- DI GLERIA J. (1966): Izotópok alkalmazása a mezőgazdasági kémiában és a talajtanban. Budapest: Akadémiai Kiadó
- GLOBAL (2001): Global estimates of gaseous emissions of NH₃, NO and N₂O from agricultural land. Rome: International Fertilizer Industry Association.
- GRANLI T., BØCKMAN O.C. (1994): Nitrous Oxide from Agriculture. *Norwegian Journal of Agricultural Sciences* 12. 7-128. p.
- GROSSMANN J., UDLUFT P. (1991): The extraction of soil water by the suction-cup method: a review. *Journal of Soil Science* 42. 83-93. p.
- DE GRYZE S., JASSOGNE L., SIX J., BOSSUYT H., WEVER S., MERCKX R. (2006): Pore structure changes during decomposition of fresh residue: X-ray tomography analyses. *Geoderma* 134. 82-96. p.
- GUO J., ZHOU C. (2007): Greenhouse gas emissions and mitigation measures in Chinese agroecosystems. *Agricultural and Forest Meteorology* 142. 270-277. p.
- GYARMATI B. (2012): szóbeli közlés
- GYŐRI D., PALKOVICS M., MATUSNÉ S.K. (1998): Helyszíni és laboratóriumi talajvizsgálatok. Keszthely: Agrártudományi Egyetem
- GYŐRI Z. (2012): Szóbeli közlés.
- GYURICZA CS., FÖLDESI P., MIKÓ P., UJJ A. (2005): Carbon Dioxide Emission from arable lands. *Cereal Research Communications* 33. (1) 89-92. p.
- Habszifonok és patron, Habpatron (2008) © liss-group.com
<http://liss.hu/hu/termek/48/habpatron/>
- HANTSCH R., FLESSA H., BEESE F. (1994): An automated microcosm system for studying soil ecological processes. *Soil Science Society of America Journal* 58. 401-404. p.
- HARGITTAY E. (1978): Gázok műszeres elemzése. Budapest: Műszaki Könyvkiadó.
- HARRIS R.F. (1981): Effect of water potential on microbial growth and activity. In "Water Potential Relation in Soil Microbiology" (Parr J. et al., eds.). Soil Sci. Soc. Am., Madison Wisconsin.
- van HECKE K., VAN CLEEMPUT O., BAERT L. (1990): Chemodenitrification of nitrate-polluted waters. *Environ. Poll.* 63. 261-274. p.
- HELLEBRAND H.J., KERN J., SCHOLZ V. (2003): Long-term studies on greenhouse gas fluxes during cultivation of energy crops on sandy soils. *Atmospheric Environment* 37. 1635-1644. p.
- HELLEBRAND H.J., SCHOLZ V., KERN J. (2008): Fertiliser induced nitrous oxide emissions during energy crop cultivation on loamy sand soils. *Atmospheric Environment* 42 (36), 8403-8411. p.
- HELMIG D. (1999): Air analysis by gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 843. (1-2), 129-146. p.
- HELTAI GY., DEBRECZENI K., BÁLINT Á., NÓTÁS E., TARR ZS., JÓZSA T. (1998): Analytical and methodological development of ¹⁵N tracer technique for soil nitrogen transformation studies. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 29. 1875-1890. p.
- van DEN HEUVEL R.N., HEFTING M.M., TAN N.C.G., JETTEN M.S.M., VERHOEVEN J.T.A. (2008): N₂O emission hotspots at different spatial scales and governing factors for small scale hotspots. *Science of the Total Environment*. doi: 10.1016/j.scitotenv. 2008.11.010
- HORVÁTH E. (2007): Szóbeli közlés
- HUANG Y., ZOU J., ZHENG X., WANG Y., XU X. (2004): Nitrous oxide emissions as influenced by amendment of plant residues with different C:N ratios. *Soil Biology and Biochemistry* 36. 973-981. p.

- HUBERT F., HALLAIRE V., SARDINI P., CANER L., HEDDADJ D. (2007): Pore morphology changes under tillage and no-tillage practices. *Geoderma* 142. 226-236. p.
- Hungarian Energy Power Kft. (2010): CO₂ kibocsátási kvóta kereskedelem. <http://www.hunep.eu/hu/tevekenysegeink/co2-kibocsatasi-kvota-kereskedelem>
- HYLTON K., MITRA S. (2007): Automated, on-line membrane extraction. *Journal of Chromatography A* 1152. 199-214. p.
- IPCC (2007): Intergovernmental Panel on Climate Change. <http://www.ipcc.ch/>
- JACINTHE P.-A., LAL R. (2006): Spatial variability of soil properties and trace gas fluxes in reclaimed mine land of southeastern Ohio. *Geoderma* 136. (3-4), 598-608. p.
- JACKSON M.L., LIM C.H., ZELAZNY L.W. (1986): Oxides, Hydroxides, and Aluminosilicates. 101-150. p. In: KLUTE A.: *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy.
- JASSAL R.S., BLACK T.A., Roy R., ETHIER G. (2011): Effect of nitrogen fertilization on soil CH₄ and N₂O fluxes, and soil and bole respiration. *Geoderma* 162. 182-186. p.
- JUNG J., YEOM J., KIM J., HAN J., SOO LIM H., PARK H., HYUN S., PARK W. (2011): Change in gene abundance in the nitrogen biogeochemical cycle with temperature and nitrogen addition in Antarctic soils. *Research in Microbiology* 162. 1018-1026. p.
- KHALIL M.A.K., RASMUSSEN R.A., SHEARER M.J. (2002): Atmospheric nitrous oxide: patterns of global change during recent decades and centuries. *Chemosphere* 47. 807-821. p.
- KIESE R., BUTTERBACH-BAHL K. (2002): N₂O and CO₂ emissions from three different tropical forest sites in the wet tropics of Queensland, Australia. *Soil Biology and Biochemistry* 34. 975-987. p.
- Kiotói Egyezmény (2007): http://www.globalisfelmelegedes.info/index.php?option=com_content&task=view&id=46&Itemid=68
- KLEMEDTSSON L., von ARNOLD K., WESLIEN P., GUNDERSEN P. (2005): Soil CN ratio as a scalar parameter to predict nitrous oxide emissions. *Global Change Biology* 11. (7), 1142-1147. p.
- KOLB B. (1999): Headspace sampling with capillary columns. *Journal of Chromatography A* (842). 163-205. p.
- KOOL D.M., DOLFING J., WRAGE N., WILLEM VAN GROENIGEN J. (2011): Nitrifier denitrification as a distinct and significant source of nitrous oxide from soil. *Soil Biology & Biochemistry* 43. 174-178. p.
- KOPONEN H.T., FLÖJT L., MARTIKAINEN P.J. (2004): Nitrous oxide emission from agricultural soils at low temperatures: a laboratory microcosm study. *Soil Biology and Biochemistry* 36. 757-766. p.
- KÖRSCHENS M., PFEFFERKORN A. (1998): Bad Lauchstädt – The static fertilization experiment and other long – term field experiments. Herausgeber UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH. 1-56. p.
- KOVÁCS K. (1996): Mikroszervezetek denitrifikációs tevékenységének nyomonkövetése gázkromatográfiás módszerrel. Gödöllő: Gödöllői Agrártudományi Egyetem
- KRAVCHENKO I.K., YU K. (2006): Relationship between major soil properties and culturable microorganisms affecting CH₄ and N₂O dynamics in rice soils. *Archives of Agronomy and Soil Science* 52. 607-615. p.
- KRISTÓF J. (2000): Kémiai analízis II. Veszprém: Veszprémi Egyetemi Kiadó.
- KRISTÓF K., KAMPFL GY., CSERHÁTI M., HARKAI P., HELTAI GY. (2008): Influence of different nutrient sources and microbial activity on the NO, N₂O and CO₂ emission of soil. *Cereal Research Communications* 36(2) 1071-1074. p.
- KRISZT B., SZOBOSZLAY S., DOBOLYI CS. (1996): A *Sreptomycetes nitrosporeus* N₂O-termelésének (aerob denitrifikáció) vizsgálata. *Agrokémia és Talajtan* 45. (3-4), 315-324. p.
- KREMMER T., TORKOS K., SZÓKÁN GY. (2005): Elválasztástechnikai módszerek elmélete és gyakorlata. Budapest: Eötvös Loránd Tudományegyetem

- KUNZE G.W., DIXON J.B. (1986): Pretreatment for Mineralogical Analysis 91-100. p. In: KLUTE A.: *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy.
- van der LAAN S., NEUBERT R.E.M., MEIJER H.A.J. (2009): A single gas chromatograph for accurate atmospheric mixing ratio measurements of CO₂, CH₄, N₂O, SF₆ and CO. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions* 2. 1321-1349.
- LAUFER I. (2005): Gravitációs elven működő víztartási görbe-mérő berendezés felépítésének dokumentációja 3-15. p. <http://vit.bme.hu/tdk/2005/dolgozatok/laufer2.pdf>
- LAVILLE P., LEHUGER S., LOUBET B., CHAUMARTIN F., CELLIER P. (2011): Effect of management, climate and soil conditions on N₂O and NO emissions from an arable crop rotation using high temporal resolution measurements. *Agricultural and Forest Meteorology* 151. 228-240. p.
- LEE S.S., GANTZER C.J., THOMPSON A.L., ANDERSON S.H., KETCHAM R.A. (2008): Using high-resolution computed tomography analysis to characterise soil-surface seals. *Soil Science Society of America Journal* 72. 1478-1485. p.
- LINZMEIER W., GUTSER R., SCHMIDHALTER U. (2001): Nitrous oxide emission from soil and from a nitrogen-15-labelled fertilizer with new nitrification inhibitor 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP). *Biology and Fertility of Soils* 34. 103–108. p.
- LIU X.J., MOSIER A.R., HALVORSON A.D., REULE C.A., ZHANG F.S. (2007): Dinitrogen and N₂O emissions in arable soils: Effect of tillage, N source and soil moisture. *Soil Biology and Biochemistry* doi:10.1016/j.soilbio.2007.04.008.
- LOECKE T.D., ROBERTSON G.P. (2009): Soil resource heterogeneity in terms of litter aggregation promotes nitrous oxide fluxes and slows decomposition. *Soil Biology & Biochemistry* 41. 228-235. p.
- LOFTFIELD N., FLESSA H., AUGUSTIN J. BEESE F. (1997): Automated gas chromatographic system for rapid analysis of the atmospheric trace gases methane, carbon dioxide, and nitrous oxide. *Journal of Environmental Quality* 26. (2), 560-564. p.
- LUDWIG B., TEEPE R., DE GERENYU V.L., FLESSA H. (2006): CO₂ and N₂O emissions from gleyic soils in the Russian tundra and a German forest during freeze–thaw periods—a microcosm study. *Soil Biology & Biochemistry* 38. 3516-3519. p.
- MA W.K., SCHAUTZ A., FISHBACK L.-A.E., BEDARD-HAUGHN A., FARRELL R.E., SICILIANO S.D. (2007): Assessing the potential of ammonia oxidizing bacteria to produce nitrous oxide in soils of a high arctic lowland ecosystem on Devon Island, Canada. *Soil Biology & Biochemistry* 39. 2001-2013. p.
- MALJANEN M., LIIKANEN A., SILVOLA J., MARTIKAINEN P.J. (2003): Nitrous oxide emissions from boreal organic soil under different land-use. *Soil Biology & Biochemistry* 35. (5), 689-700. p.
- MATHIEU O., LÉVÊQUE J., HÉNAULT C., MILLOUX M.-J., BIZOUARD F., ANDREUX F. (2006): Emissions and spatial variability of N₂O, N₂ and nitrous oxide mole fraction at the field scale, revealed with 15N isotopic techniques. *Soil Biology and Biochemistry* 38. 941-951. p.
- McCLAIN M.E., BOYER E.W., DENT C.L., GERGEL S.E., GRIMM N.B., GROFFMAN P.M., HART S.C., HARVEY J. W., JOHNSTON C.A., MAYORGA E., McDOWELL W.H., PINAY G. (2003): Biogeochemical hot spots and hot moments at the interface of terrestrial and aquatic ecosystems. *Ecosystems* 6. 301-312. p.
- Messtechnische Eigenentwicklungen, Prozessorientierte Online-Messung der N₂/N₂O-Freisetzung Tracer-Applikations-System (2012): <http://www.ufz.de/index.php?de=14700>
- MILLER M.N., DANDIE C.E., ZEBARTH B.J., BURTON D.L., GOYER C., TREVORS J.T. (2012): Influence of carbon amendments on soil denitrifier abundance in soil microcosms. *Geoderma* 170. 48-55. p.
- MØRKVED P.T., DÖRSCH P., HENRIKSEN T.M., BAKKEN L.R. (2006): N₂O emissions and product ratios of nitrification and denitrification as affected by freezing and thawing. *Soil Biology & Biochemistry* 38. 3411-3420. p.

- MOLNÁR E.J. (2012): Molnár-féle talajtömörítő berendezés.
- MURRAY P.J., HATCH D.J., DIXON E.R., STEVENS R.J., LAUGHLIN R.J., JARVIS S.C. (2004): Denitrification potential in a grassland subsoil: effect of carbon substrates. *Soil Biology & Biochemistry* 36. (3), 545-547. p.
- Nafion (2007): Physical and Chemical Properties
<http://www.permapure.com/tech-notes/key-concepts/nafion-physical-and-chemical-properties/>
- Nemzetközi Statisztikai Évkönyv (2004) 238-240. p.
- NOLTE B. H., FAUSEY N. R. (2002): Soil Compaction and Drainage (AEX-301). Bulletin. The Ohio State University. <http://ohioline.osu.edu/b301/index.html>
- NÓTÁS E., DEBRECZENI K., FISCHL K., HELTAI GY. (2002): Transformation of nitrogen fertilizers in greenhouse experiments. *Agrokémia és Talajtan* 51. 147-156. p.
- NRIAGU J.O. (1992): Gaseous pollutants. New York: Wiley. 106-111. p.
- OECD (2002): 307. OECD guideline for the testing of chemicals. Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil
http://www.epa.gov/scipoly/sap/meetings/2008/october/307_aerobic_anaerobic_transformation.pdf
- OORTS K., MERCKX R., GRÉHAN E., LABREUCHE J., NICOLARDOT B. (2007): Determinants of annual fluxes of CO₂ and N₂O in long-term no-tillage and conventional tillage systems in northern France. *Soil and Tillage Research* doi:10.1016/j.still.2006.12.002.
- [origo] (2012): 2020-ig meghosszabbítják a kiotói egyezményt.
<http://www.origo.hu/idojaras/20121208-2020ig-meghosszabbitjak-a-kiotoi-egyezmenyt.html>
- OROSZ GY. (2006): Szóbeli közlés.
- PAPP S., KÜMMEL R. (1992): Környezeti kémia. Budapest: Tankönyvkiadó.
- PARKIN T.B., BERRY E.C. (1999): Microbial nitrogen transformations in earthworm burrows. *Soil Biology and Biochemistry* 31. 1765-1771. p.
- PARKIN T.B., STARR J.L., MEISINGER J.J. (1987): Influence of sample size on measurement of soil denitrification. *Soil Science Society of America Journal* 51. 1492-1501. p.
- PÁRTAY G., NÉMETH T., BUZÁS I., LUKÁCS A. (1992): A gázfázis vizsgálata bolygatatlan szerkezetű talajoszlopban, kvadrupol tömegspektrométerrel. *Agrokémia és Talajtan* 41. (3-4), 299-321.
- PAUL E.A., CLARK F.E. (1989): Soil Microbiology and Biochemistry. Academic Press, Inc. San Diego. 133-164. p.
- PETERSEN R.G., CALVIN L.D. (1986): Sampling. 33-51.p. In: KLUTE A.: *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy.
- PIHLATIE M., SYVASALO E., SIMOJOKI A., ESALA M., REGINA K. (2004): Contribution of nitrification and denitrification to N₂O production in peat, clay and loamy sand soils under different soil moisture conditions. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 70. 135. p.
- POTH M., FOCHT D.D. (1985): ¹⁵N kinetic analysis of N₂O production by *Nitrosomonas europaea*: an examination of nitrifier denitrification. *Appl., Environ. Microbiol.*, 49. 1134-1141. p.
- PUSZTAI J., RÉMAI ZS. (2001): Geotechnika segédlet I. (Talajmechanika). 87-91. p.
<http://www.gtt.bme.hu/gtt/oktatas/feltoltesek/BMEEOGT-K43/teljes.pdf>
- RIZHIYA E., BERTORA C., VAN VLIET P.C.J., KUIKMAN P.J., FABER J.H., VAN GROENIGEN J.W. (2007): Earthworm activity as a determinant for N₂O emission from crop residue. *Soil Biology & Biochemistry* 39. 2058-2069. p.
- ROCHETTE P. (2008): No-till only increases N₂O emissions in poorly-aerated soils. *Soil and Tillage Research* 101. (1-2), 97-100. p.
- RÖVER M., HEINEMEYER O., MUNCH J.C., KAISER E.-A. (1999): Spatial heterogeneity within the plough layer: high variability of N₂O emission rates. *Soil Biology and Biochemistry* 31. 167-173. p.
- RUSER R., FLESSA H., RUSSOW R., SCHMIDT G., BUEGGER F., MUNCH J.C. (2006): Emission of N₂O, N₂ and CO₂ from soil fertilized with nitrate: effect of compaction, soil moisture and rewetting. *Soil Biology & Biochemistry* 38. 263-274. p.

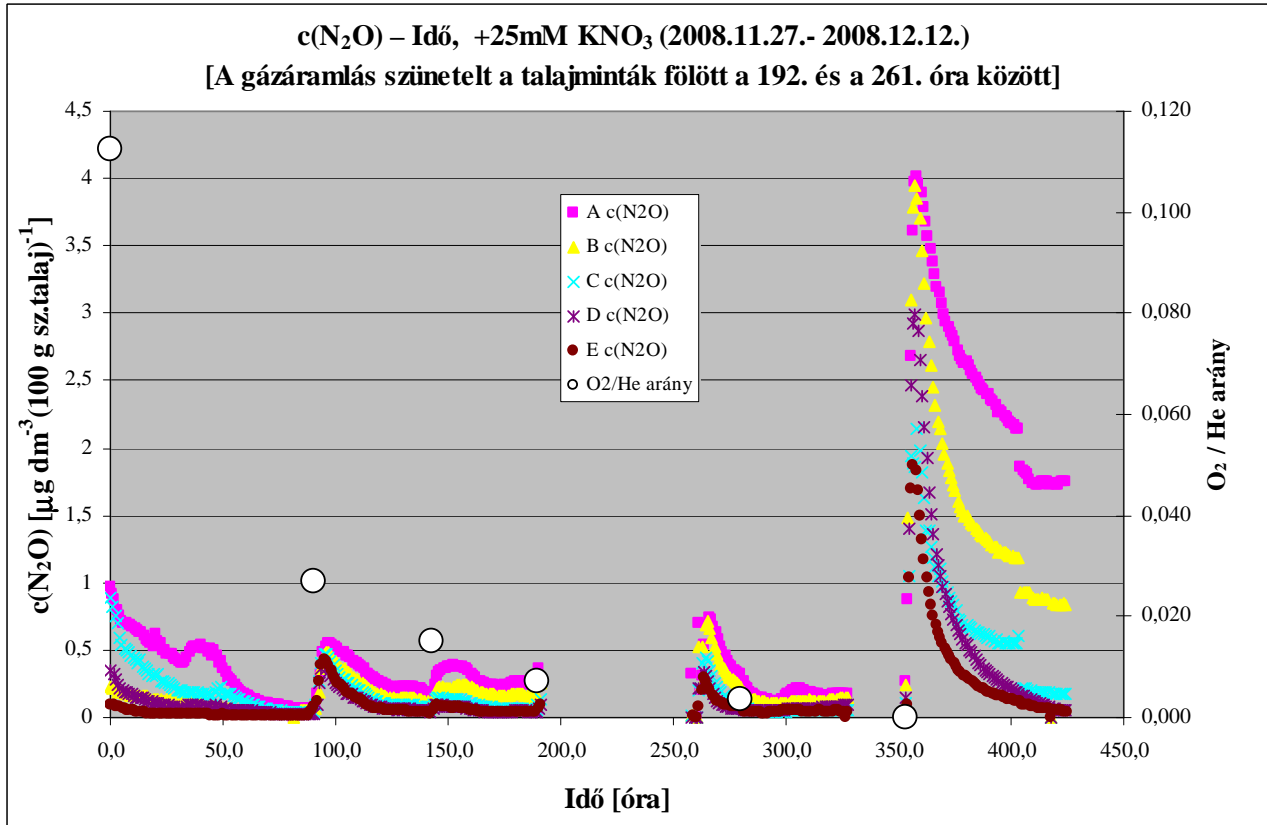
- RUSSOW R., FÖRSTEL H. (1993): USE of GC-QMS for stable isotope analysis of environmentally relevant main and trace gases in the air. *Isotopenpraxis Environ. Health Stud.* 29. 327-334. p.
- RUSSOW, SICH, FÖRSTEL (1994): Nuclear techniques in soil-plant studies for sustainable agriculture and environmental preservation. Vienna: International Atomic Energy Agency. 63-72. p.
- RUSSOW R., SICH I., NEUE H.U. (2000): The formation of trace gases NO and N₂O in soils by the coupled processes of nitrification and denitrification: results of kinetic ¹⁵N tracer investigations. *Chemosphere - Global Change Science* 2. 359-366. p.
- RUSSOW R., SICH I., STEVENS R.J. (1996): Rapid, sensitive and highly selective ¹⁵N analysis of ¹⁵N enriched nitrite in water samples and soil extracts by nitric oxide production and CF-QMS measurement. *Isotopes Environ. Health Stud.* 32. 323-328. p.
- RUSSOW R., STANGE C.F., NEUE H.-U. (2009): Role of nitrite and nitric oxide in the processes of nitrification and denitrification in soil: Results from ¹⁵N tracer experiments. *Soil Biology and Biochemistry* 41. 785-795. p.
- RUSSOW R., SPOTT O., STANGE C.F. (2008): Evaluation of nitrate and ammonium as source of NO and N₂O emissions from Black Earth soils (Haplic Chernozem) based on ¹⁵N field experiments. *Soil Biology and Biochemistry* 40. 380-391. p.
- SCHEER C., WASSMANN R., BUTTERBACH-BAHL K., LAMERS J.P.A., MARTIUS C. (2009): The relationship between N₂O, NO, and N₂ fluxes from fertilized and irrigated dryland soils of the Aral Sea Basin, Uzbekistan. *Plant Soil* 314. 273-283. p.
- SCHIMEL J.P., FIRESTONE M.K., KILLHAM K.S. (1984): Identification of heterotrophic nitrification in a Sierran forest soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 48. 802-806. p.
- SCHLÜTER S. (2009): szóbeli közlés
- SCHMÄDEKE S. (1998): Lachgas-und Methanflüsse eines Gley-Auenbodens unter dem Einfluß einer Rapsfruchtflöge und in Abhängigkeit von der N-Düngung. Dissertation Universität Göttingen, Niedersächsische Staats-und Universitätsbibliothek (SUB-Digitale Bibliothek), (Fluxes of nitrous oxide and methane from hydromorphic soils under the influence of rape crop rotation and in dependence on N-fertilisation. Dissertation (PhD thesis), University Göttingen, State and University Digital Library).
<http://webdoc.sub.gwdg.de/diss/1999/schmaede/inhalt.htm>
- SCHUSTER M., CONRAD R. (1992): Metabolism of nitric oxide and nitrous oxide during nitrification and denitrification in soil at different incubation conditions. *FEMS Microbiology Letters* 101. (2) 133-143. p.
- SHESTAK C.J., BUSSE M.D. (2005): Compaction alters physical but not biological indices of soil health. *Soil Science Society of America* 69. 236-246. p.
- SICH I., RUSSOW R. (1999): ¹⁵N analysis of nitric oxide and nitrous oxide by cryotrap enrichment using a gas chromatograph quadrupole mass spectrometer and its application to ¹⁵N-Tracer investigations of NO/N₂O formation in soil. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 13 (13). 1325-1328. p.
- SIMARMATA T., BENCKISER G., OTTOW J.C.G. (1993): Effect of an increasing carbon: nitrate-N ratio on the reliability of acetylene in blocking the N₂O-reductase activity of denitrifying bacteria in soil. *Biology and Fertility of Soils* 15. 107-112. p.
- ŠIMEK M., ELHOTTOVÁ D., KLIMEŠ F., HOPKINS D. W. (2004): Emissions of N₂O and CO₂, denitrification measurements and soil properties in red clover and ryegrass stands. *Soil Biology & Biochemistry* 36. (1), 9-21. p.
- SIMON L. (2007): Környezetgazdálkodás – Talajdegradáció (erózió, talajsavanyodás, szikesedés, talajtömörödés). 1-36. p. <http://zeus.nyf.hu/~tkgt/okse/kogata08/koga0808.pdf>
- SMITH K.A., ARAH J.R.M. (1991): Gas Chromatographic Analysis of the Soil Atmosphere. 505-545. p. In: SMITH K.A.: *Soil analysis*. New York, Marcel Dekker.
- SMITH K.A., ARAH J.R.M. (1992): Measurement and modelling of nitrous oxide emissions from soils. *Ecol. Bull.* 42. 116-123. p.

- SNIDER D.M., SCHIFF S.L., SPOELSTRA J. (2009): $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ stable isotope ratios of nitrous oxide produced during denitrification in temperate forest soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73. 877-888. p.
- SPOTT O., RUSSOW R., APELT B., STANGE C.F. (2006): A ^{15}N -aided artificial atmosphere gas flow technique for online determination of soil N_2 release by using the zeolite Köstrolith SX6®. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 20 (22). 3267-3274. p.
- SPREITZER H. (2010): A nitrogén ciklus modellezése talajoszlop kísérlettel. Gödöllő: Szent István Egyetem
- STANGE C.F. (2008): Szóbeli közlés
- STANGE C.F. (2001): Entwicklung und Anwendung eines prozeßorientierten Modells zur Beschreibung der N_2O und NO -Emissionen aus Böden temperater Wälder. Schriftenreihe des Fraunhofer Institut für atmosphärische Umweltforschung 69. Shaker Verlag.
- STANGE F., DÖHLING F. (2005): ^{15}N tracing model SimKIM to analyse the NO and N_2O production during autotrophic and heterotrophic nitrification in soils. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 41 (3). 261-274. p.
- STANGE C.F., SPOTT O., ARRIAGA H., MENÉNDEZ S., ESTAVILLO J.M., MERINO P. (2013): Use of the inverse abundance approach to identify the sources of NO and N_2O release from Spanish forest soils under oxic and hypoxic conditions. *Soil Biology & Biochemistry* 57. 451-458. p.
- STEFANOVITS P., FILEP GY., FÜLEKY GY. (1999): Talajtan, Budapest: Mezőgazda Kiadó.
- STOJCSICS K. (2012): Szóbeli közlés
- STÜVEN R., BOCK E. (2001): Nitrification and denitrification as a source for NO and NO_2 production in high-strength wastewater. *Water Res.* 35 (8) 1905-1914. p.
- SVÁB J. (1981): Biometriai módszerek a kutatásban. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest
- SZENDEFY J. (2008): Talajmechanika, földművek (BMEEOGT-L43). 29-32.p.
http://www.gtt.bme.hu/gtt/oktatas/feltoltesek/BMEEOGT-L43/talajmecha_1.pdf
- SZILI-KOVÁCS T., NÉMETH T. (2006): Denitrification of Three Hungarian Soils Treated With Ammonium Nitrate at Different Moisture Level. *Cereal Research Communications* 34 (1) 315-318. p.
- SZILI-KOVÁCS T. (2010): Szóbeli közlés
- SZMIRNOV P.M., PEDISUSZ R.K. (1974): Gazoobraznija potyeri azota udobrenij iz pocsvi pri razlicsnih uslovijah. *Dokladi Tszha. Vipuszk* 203. *Agrohimiya Fiziologija Rasztyenij Pocsvoledenije.* 5-23. p.
- SZÖLLÖSI I. (2009): Talajok tömörödöttségi állapotának jellemzése penetrométeres vizsgálatokkal. Doktori (PhD) értekezés tézisei. 1-33. p.
<http://ganyemedes.lib.unideb.hu:8080/dea/handle/2437/79431>
- A szőlőtalajok tömörödöttségének megállapítása; a tömörödés megelőzésének lehetőségei (2012): Budapesti Corvinus Egyetem, Szőlészeti és Borászati Intézet, Szőlészeti Tanszék; Kutatás.
http://www.uni-corvinus.hu/index.php?id=p1001764&tx_ttnews%5Btt_news%5D=0&tx_ttnews%5BcalendarYear%5D=2012&tx_ttnews%5BcalendarMonth%5D=1&cHash=29aeb9b68a3b9afdd0543cf0cf0b8829
- SZÚCS I. (Szerk.) (2008): A tudományos megismerés rendszertana. Budapest: SZIE GTK, 5-49. p.
- TOLNER L., VAGO I., CZINKOTA I., RÉKASI M., KOVÁCS Z. (2008): Field testing of new, more efficient liming method. *Cereal Research Communication* 36. 543 - 546. p.
- TORKOS K. (2004, 2006, 2007): Szóbeli közlés
- TÓTH E. (2011): Talaj szén-dioxid emissziójának mérése eltérő talajhasználati rendszerekben. Doktori (PhD) értekezés. 1-135. p. http://phd.lib.uni-corvinus.hu/576/1/Toth_Esster.pdf
- VÁRALLYAY GY. (1999): A talajfizika gyakorlati alkalmazásai a fenntartható talajhasználatban. *Gyakorlati Agrofórum* 10. (7), 4-7. p.
- VÁSÁRHELYI I. (2009): Szóbeli közlés.

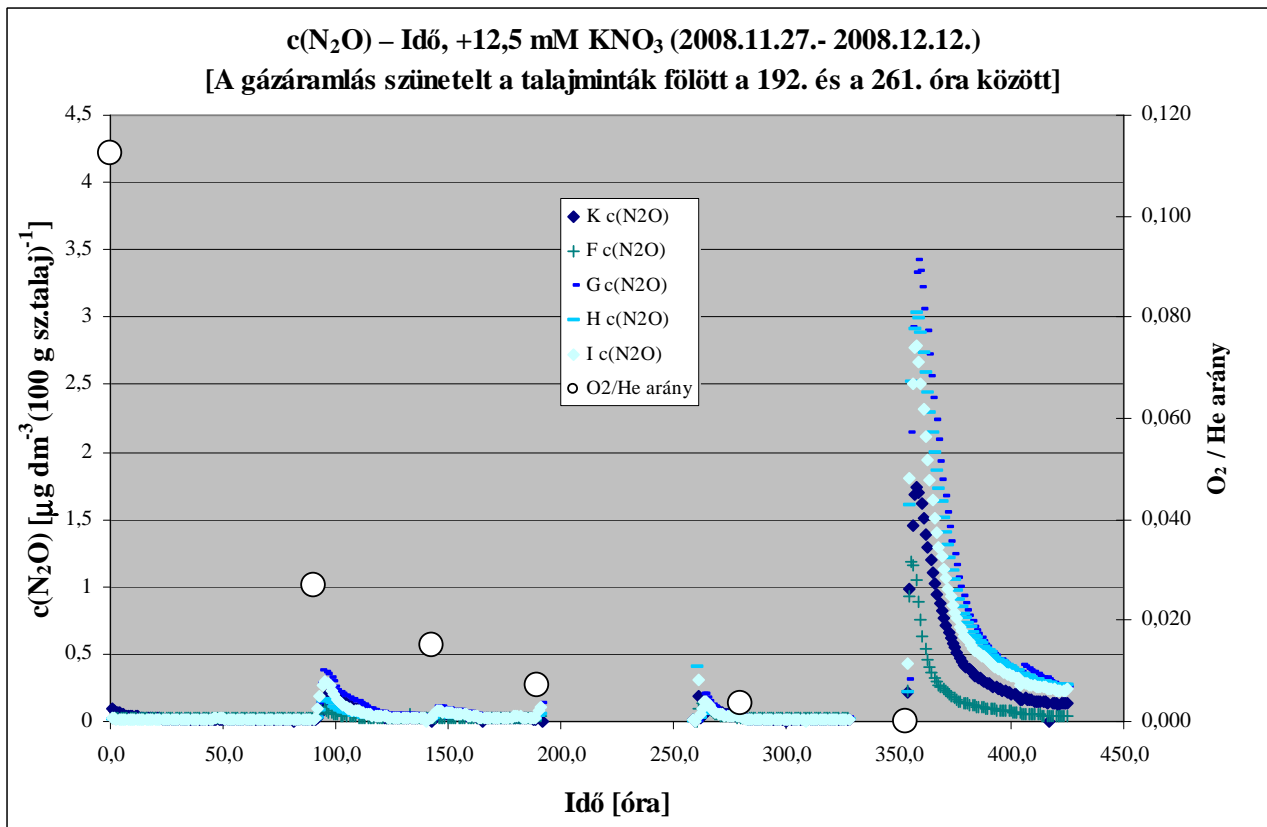
- Versuchsstation Bad LauchstädtVersuchsstation Bad Lauchstädt, Helmholtz Zentrum für Umweltforschung UFZ (2012). <http://www.ufz.de/index.php?de=15278>
- VOGEL H.-J. (2002): Topological characterization of porous media. *Lecture Notes in Physics* 600. 75-92. p.
- VOGEL H.-J., COUSIN I., IPPISCH O., BASTIAN P. (2006): The dominant role of structure for solute transport in soil: experimental evidence and modelling of structure and transport in a field experiment. *Hydrology and Earth System Sciences* 10. 495-506. p.
- VOGEL H.J., COUSIN I., ROTH K. (2002): Quantification of pore structure and gas diffusion as a function of scale. *European Journal of Soil Science* 53. 465-473. p.
- VOGEL H.-J., ROTH K. (2001): Quantitative morphology and network representation of soil pore structure. *Advances in Water Resources* 24. 233-242. p.
- VOGEL H.-J., ROTH K. (2003): Moving through scales of flow and transport in soil. *Journal of Hydrology* 272. 95-106. p.
- WANG J.-L., WU C.-H. (2002): Construction and validation of a cryogen free gas chromatography-electron-capture detection system for the measurement of ambient halocarbons. *Analytica Chimica Acta* 461. 85-95. p.
- WANG J., WU C., CHEN J., ZHANG H. (2006): Denitrification removal of nitric oxide in a rotating drum biofilter. *Chemical Engineering Journal* 121. 45-49. p.
- WANG Y., WANG Y., LING H. (2010): A new carrier gas type for accurate measurement of N₂O by GC-ECD. *Advances in Atmospheric Sciences* 27. (6), 1322-1330.
- WEITZ A.M., LINDER E., FROLKING S., CRILL P.M., KELLER M. (2001): N₂O emissions from humid tropical agricultural soils: effects of soil moisture, texture and nitrogen availability. *Soil Biology and Biochemistry* 33. 1077-1093. p.
- WELL R., MYROLD D.D. (1999): Laboratory evaluation of a new method for in situ measurement of denitrification in water-saturated soils. *Soil Biology & Biochemistry* (31). (8), 1109-1119. p.
- De WEVER H., MUSSEN S., MERCKX R. (2002): Dynamics of trace gas production following compost and NO₃⁻ amendments to soil at different initial TOC/NO₃⁻ ratios. *Soil Biology & Biochemistry* 34. (11), 1583-1591. p.
- WOLF I., RUSSOW R. (2000): Different pathways of formation of N₂O, N₂, and NO in black earth soil. *Soil Biol. Biochem* 32. 229-239. p.
- XU X., NIEBER J.L., GUPTA S.C. (1992): Compaction effect on the gas diffusion coefficient in soils. *Soil Science Society of America Journal* 56. 1743-1750. p.
- YANAI J., SAWAMOTO T., OE T., KUSA K., YAMAKAWA K., SAKAMOTO K., NAGANAWA T., INUBUSHI K., HATANO R., KOSAKI T. (2003): Atmospheric pollutants and trace gases. Spatial variability of nitrous oxide emissions and their soil-related determining factors in an agricultural field. *Journal of Environmental Quality* 32. 1965-1977. p.
- YE R.W., THOMAS S. M. (2001): Microbial nitrogen cycles: physiology, genomics and applications. *Current Opinion in Microbiology* 4. 307-312. p.
- ZHENG X., WANG M., WANG Y., SHEN R., GOU J., LI J., JIN J., LI L. (2000): Impacts of soil moisture on nitrous oxide emission from croplands: a case study on the rice-based agroecosystem in Southeast China. *Chemosphere-Global Change Science* 2. 207-224. p.

2. Melléklet – A 4.2.3. fejezetben ismertetett a II., III. és IV. UFZ-beli kísérletsorozatban mért talajmintánkénti gázemisszió változások

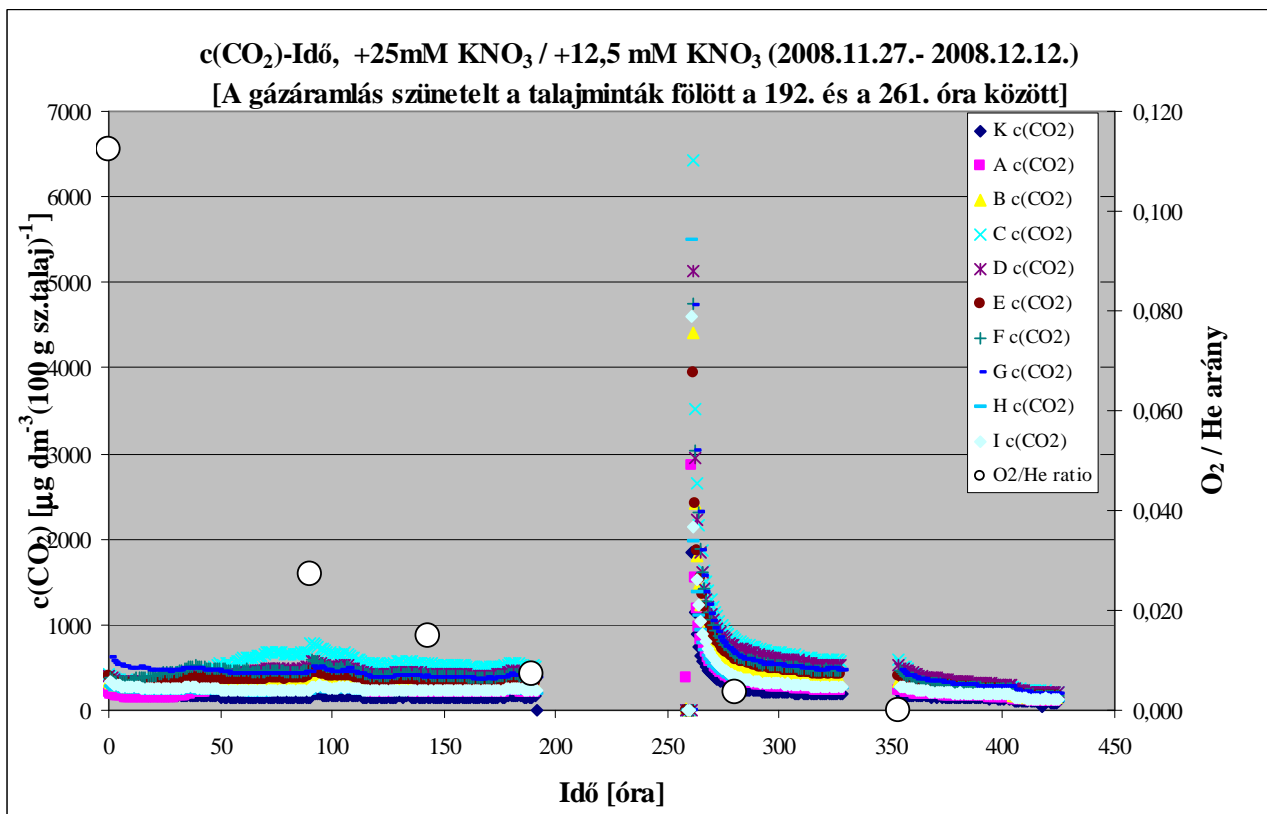
2.1. Melléklet A teljes (talaj és műtrágya eredetű) N₂O és CO₂ kibocsátás időbeli változása



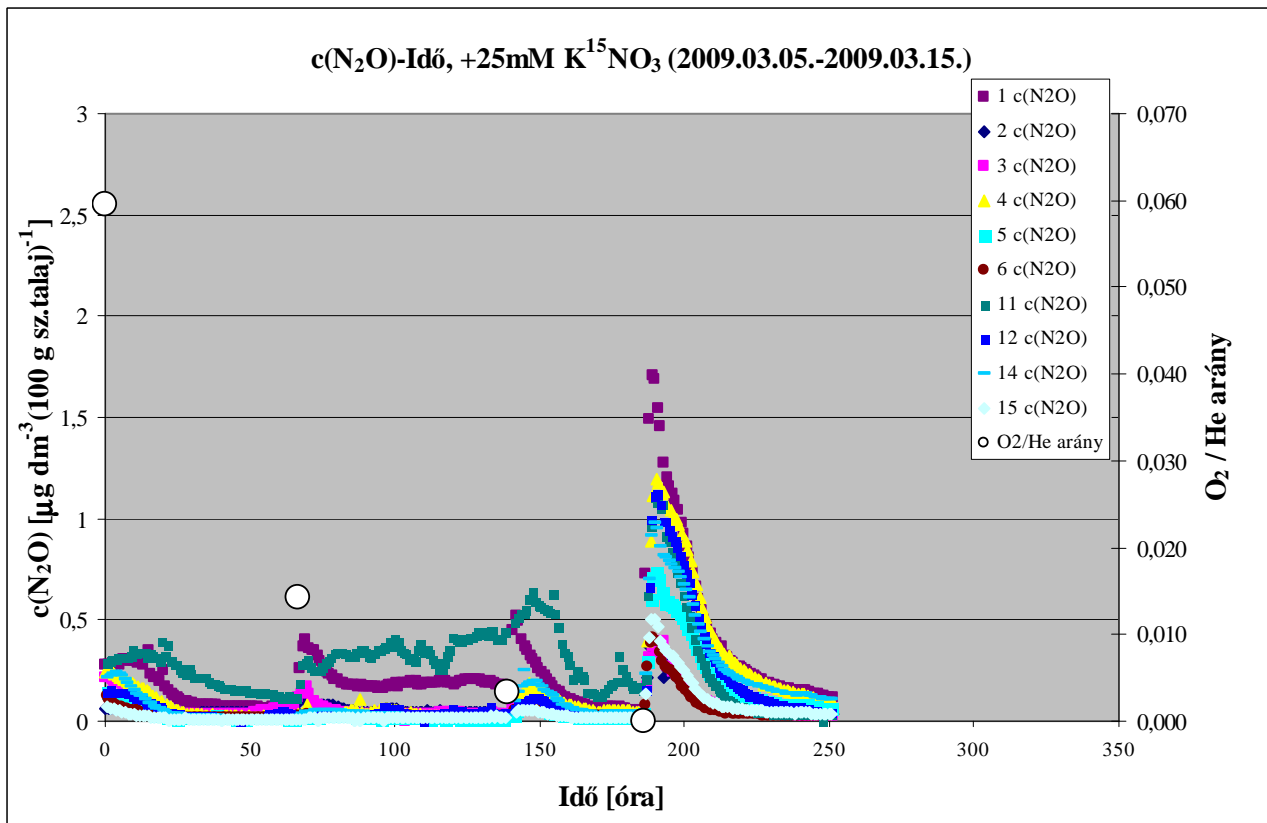
2.1.A ábra A N₂O koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM KNO₃ műtrágya alkalmazása esetén. (Bolygatatlan talajminták, II. kísérlet.)



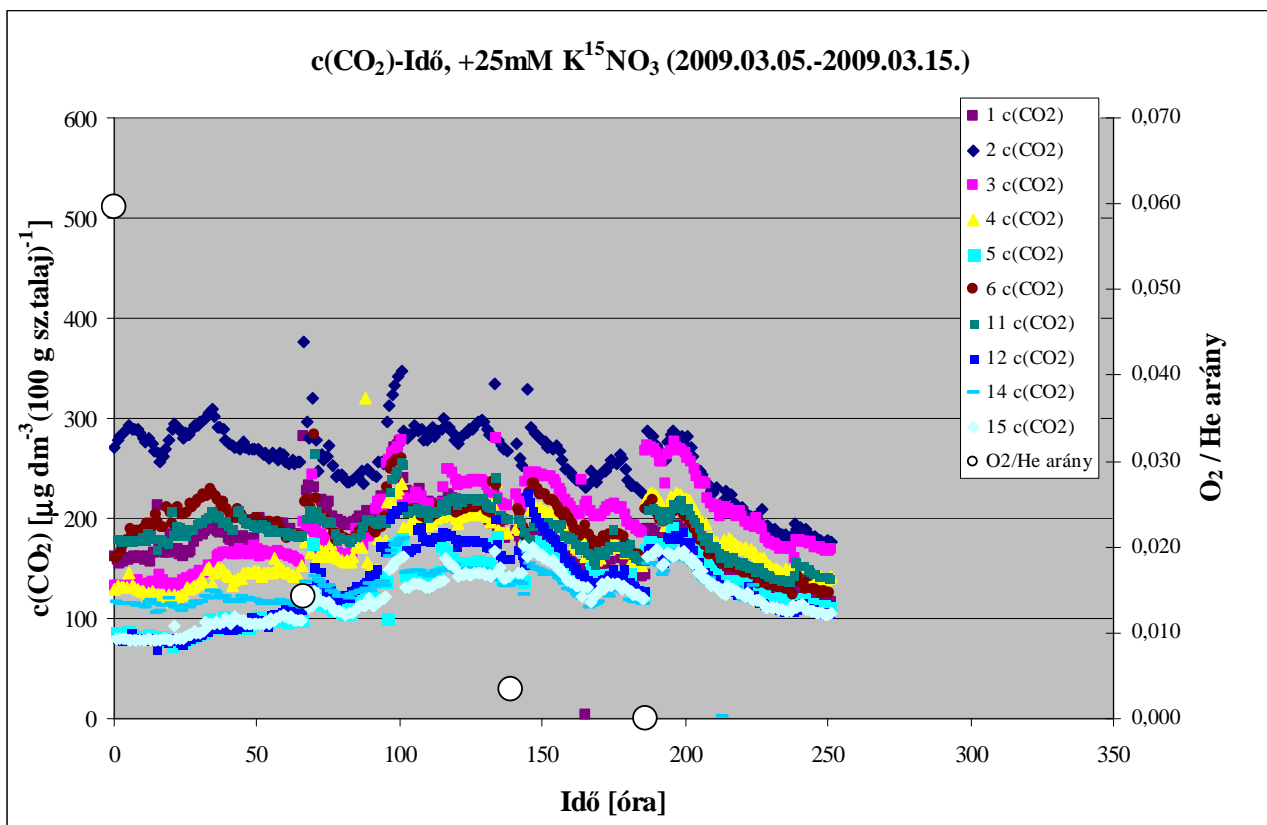
2.1.B ábra A N₂O koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 12,5 mM KNO₃ műtrágya alkalmazása esetén. (Bolygatatlan talajminták, II. kísérlet.)



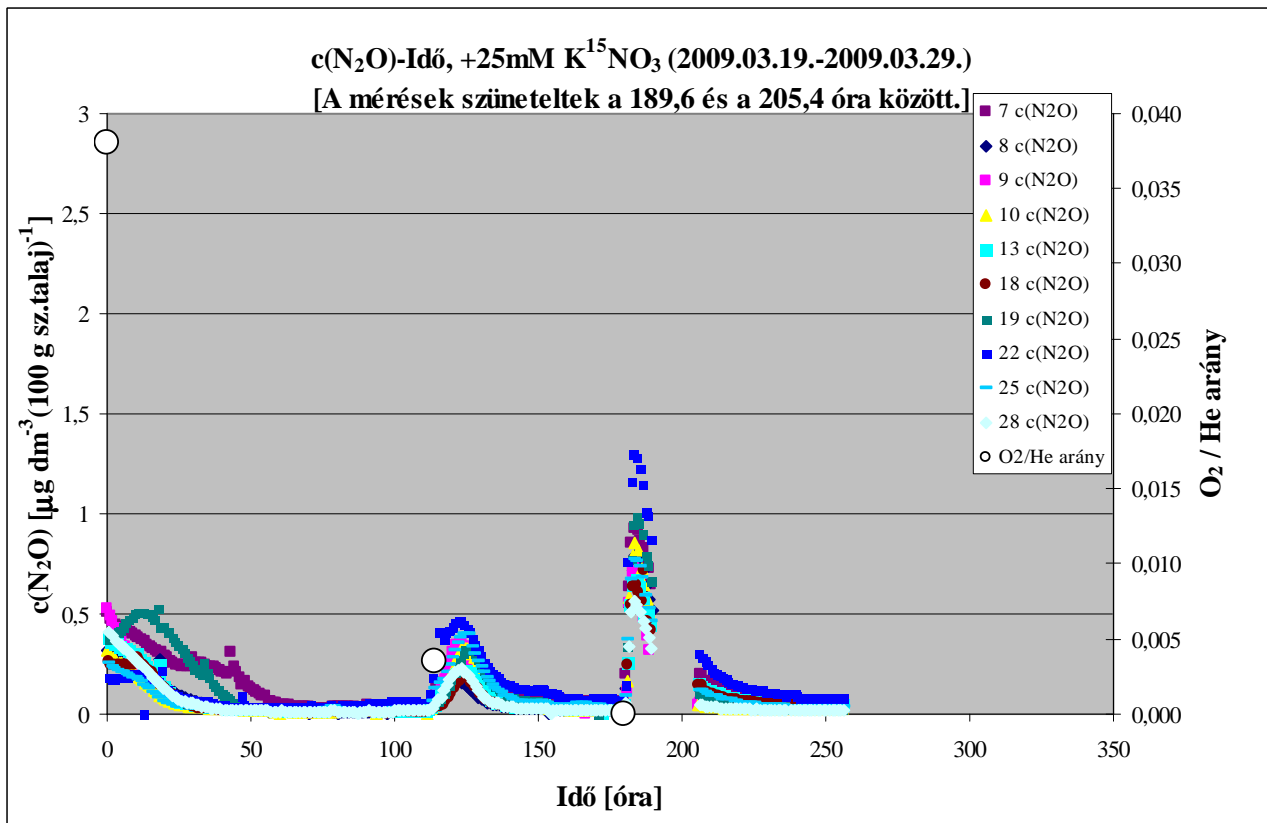
2.1.C ábra A CO₂ koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és különböző műtrágya koncentrációk alkalmazása esetén. (Bolygatatlan talajminták, II. kísérlet.)



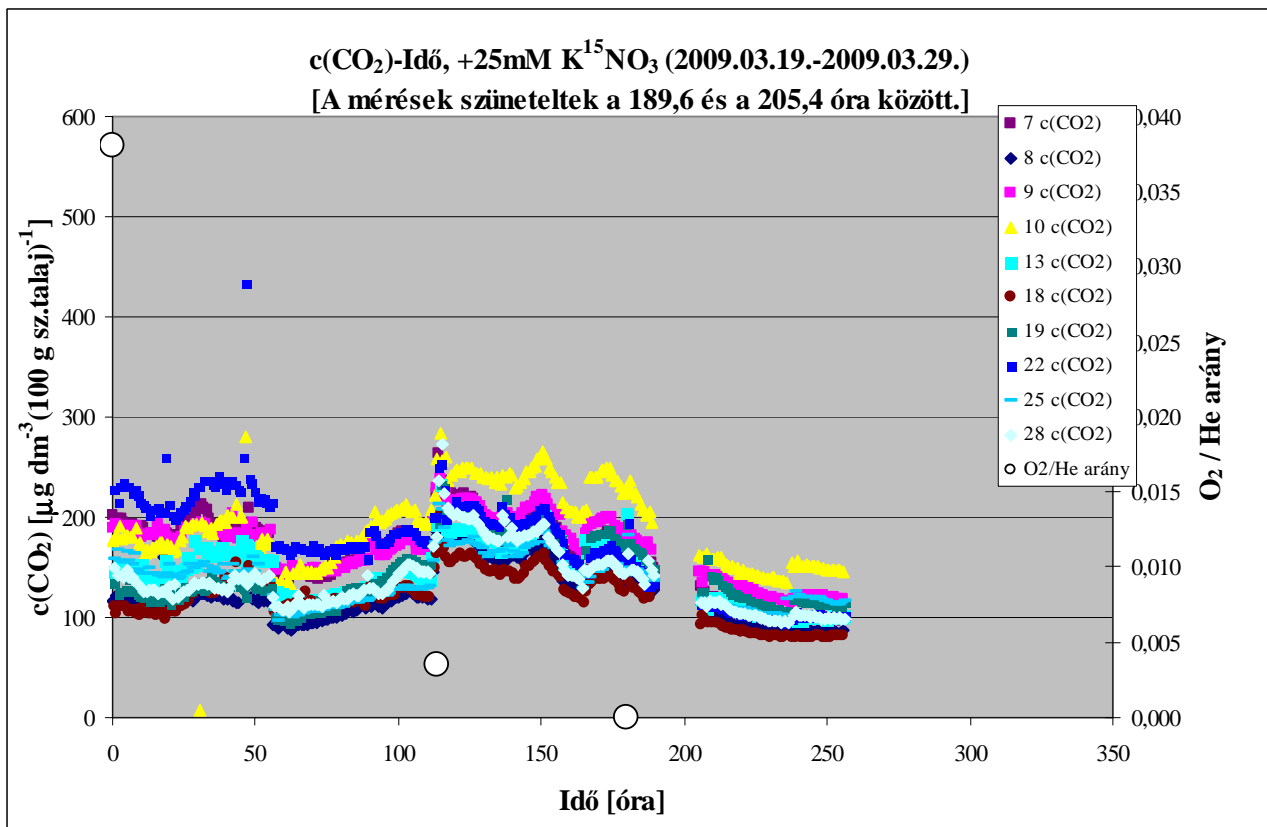
2.1.D ábra A N₂O koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.Q ábrán látható.)



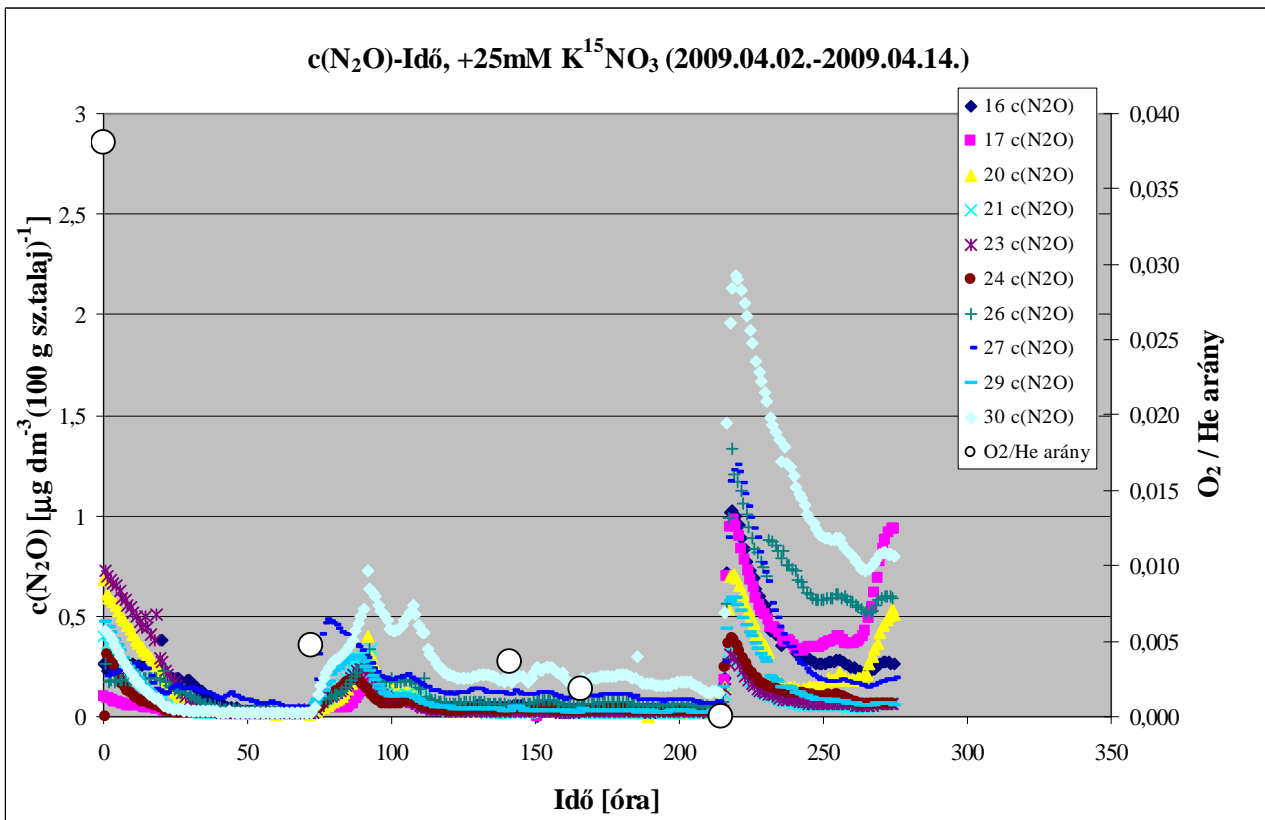
2.1.E ábra A CO₂ koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.Q ábrán látható.)



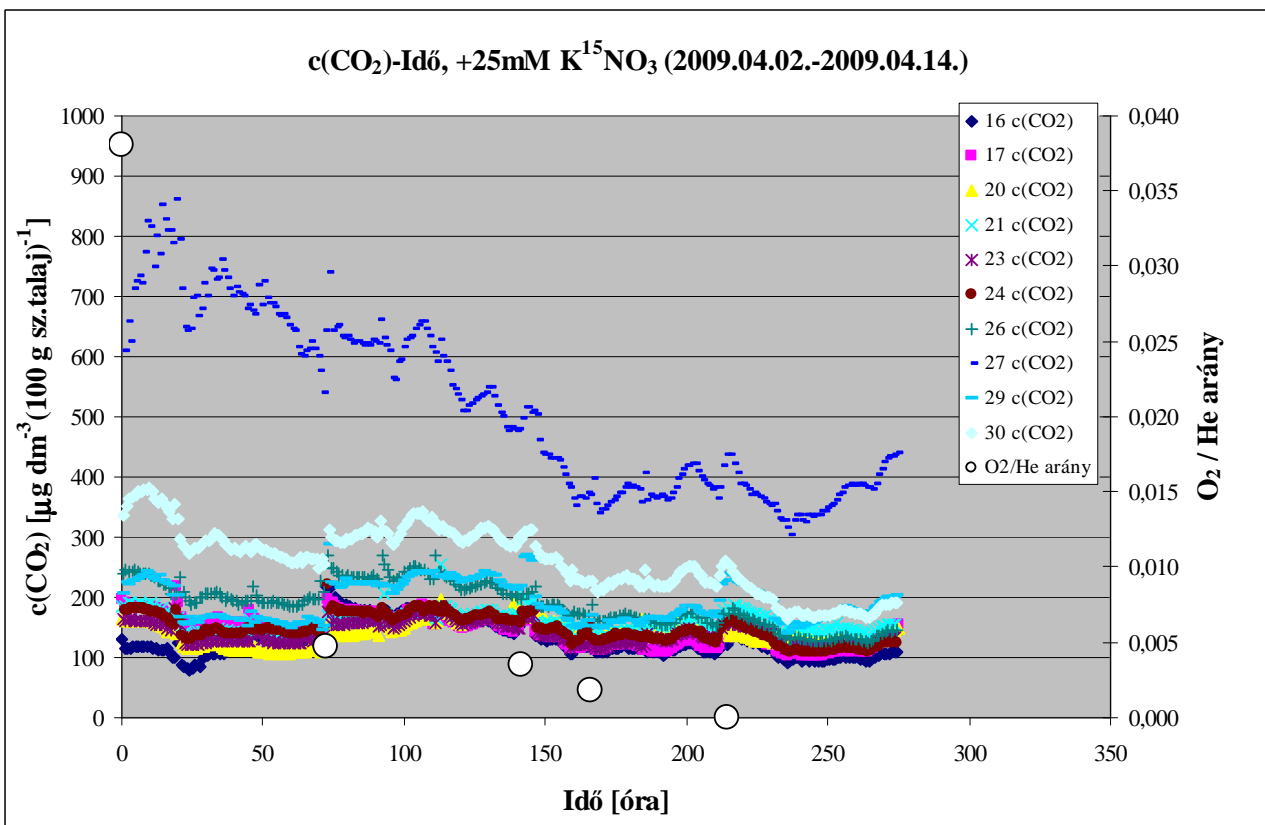
2.1.F ábra A N₂O koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.Q ábrán látható.)



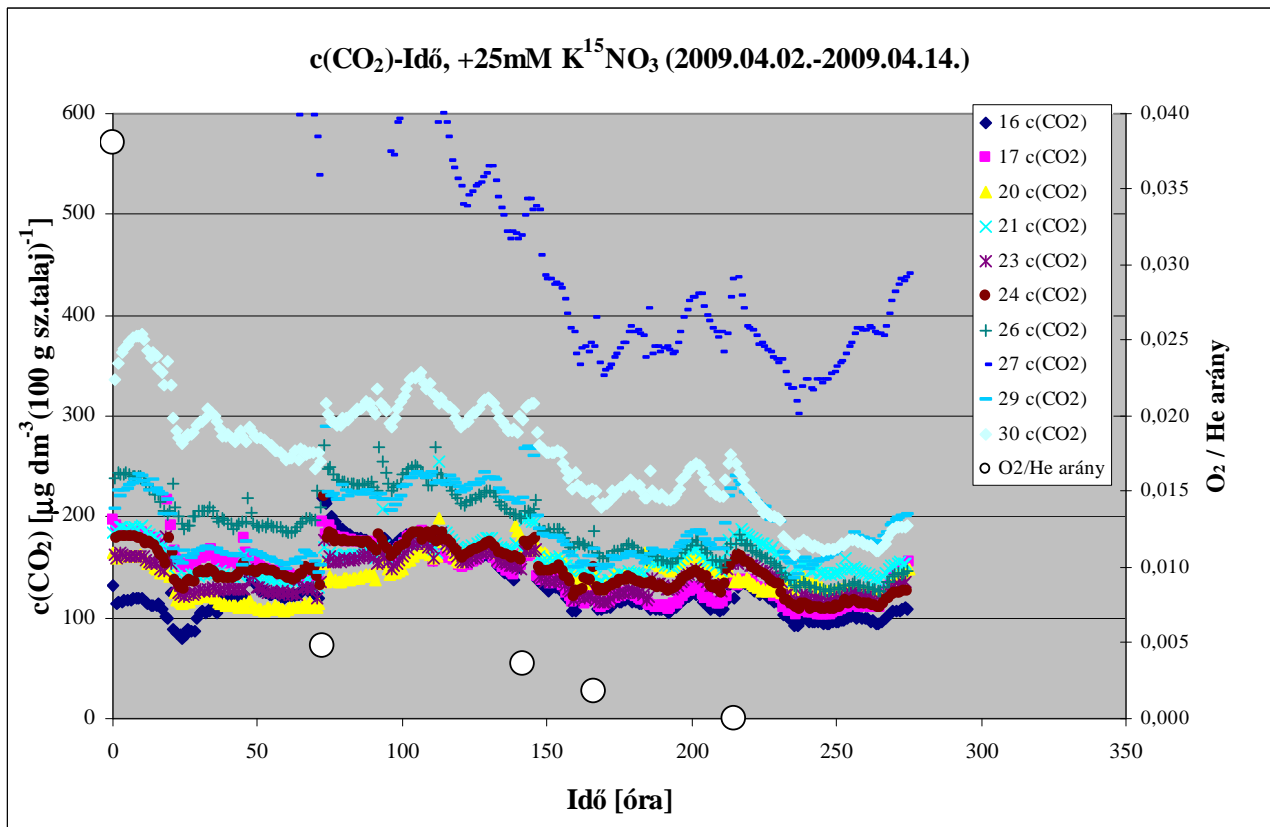
2.1.G ábra A CO₂ koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.Q ábrán látható.)



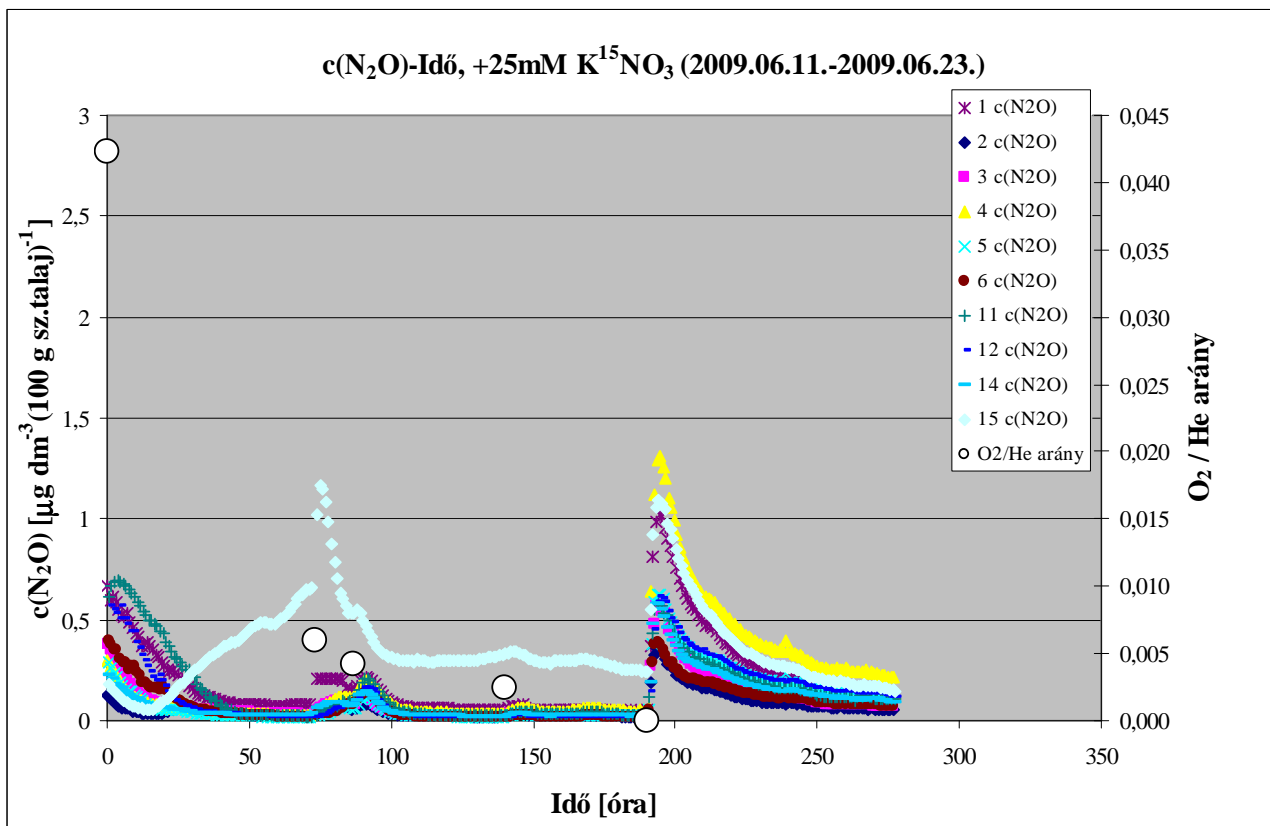
2.1.H ábra A N₂O koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.Q ábrán látható.)



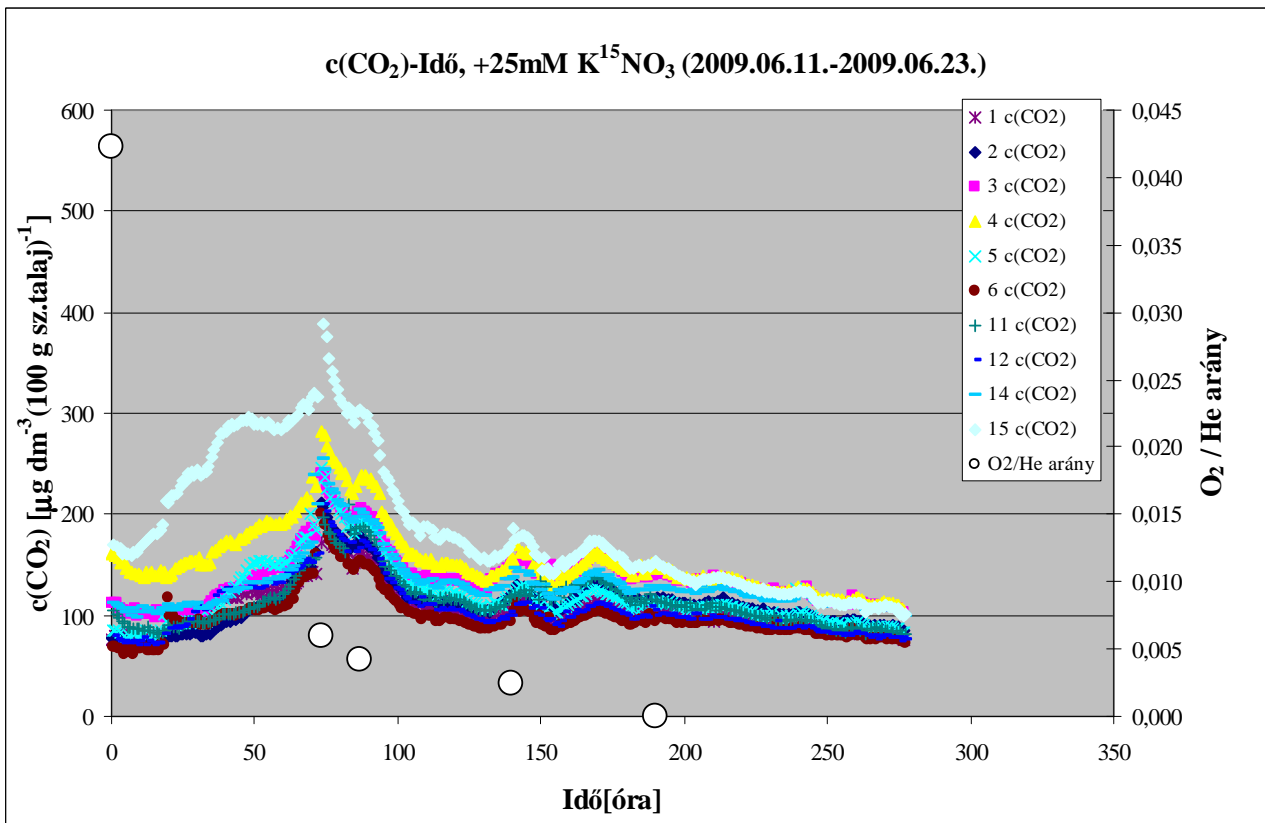
2.1.I ábra A CO₂ koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.Q ábrán látható.)



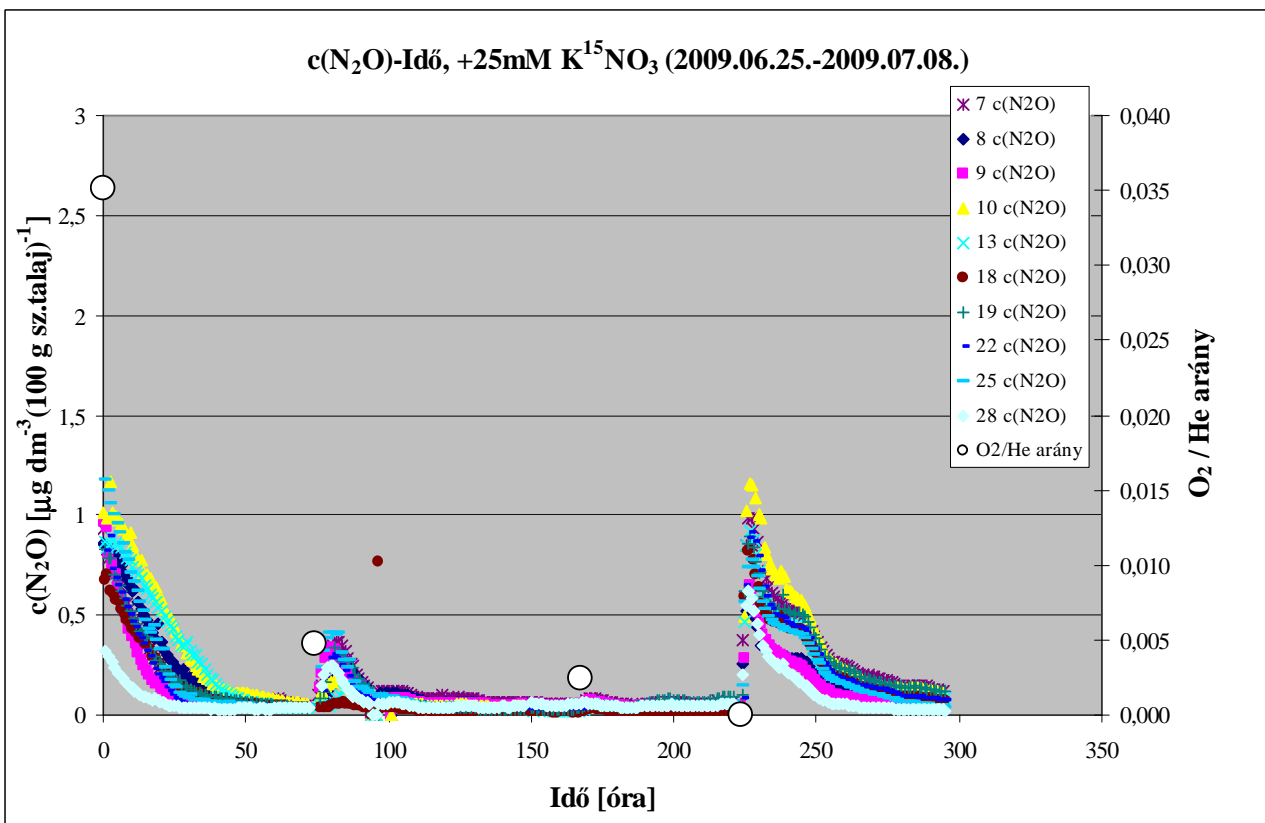
2.1.J ábra A CO₂ koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.Q ábrán látható.)



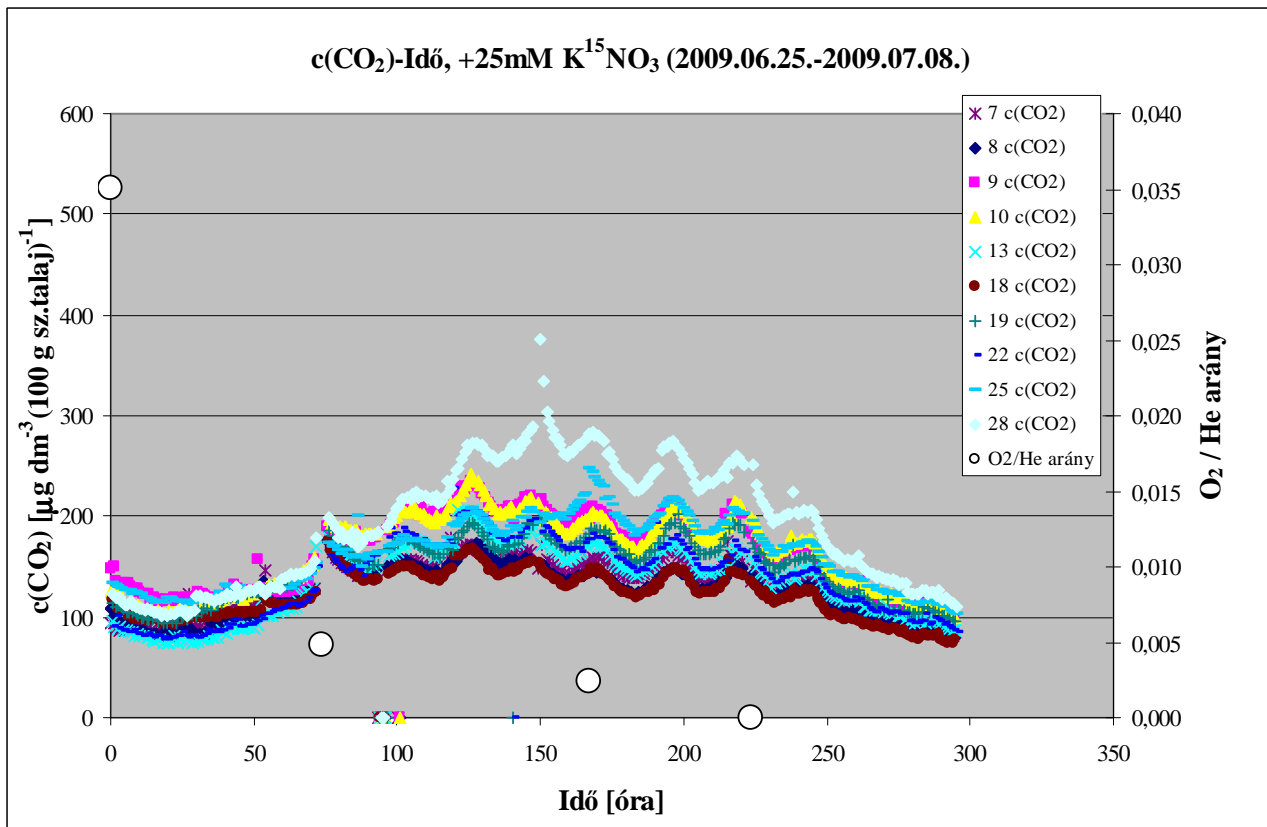
2.1.K ábra A N₂O koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.R ábrán látható.)



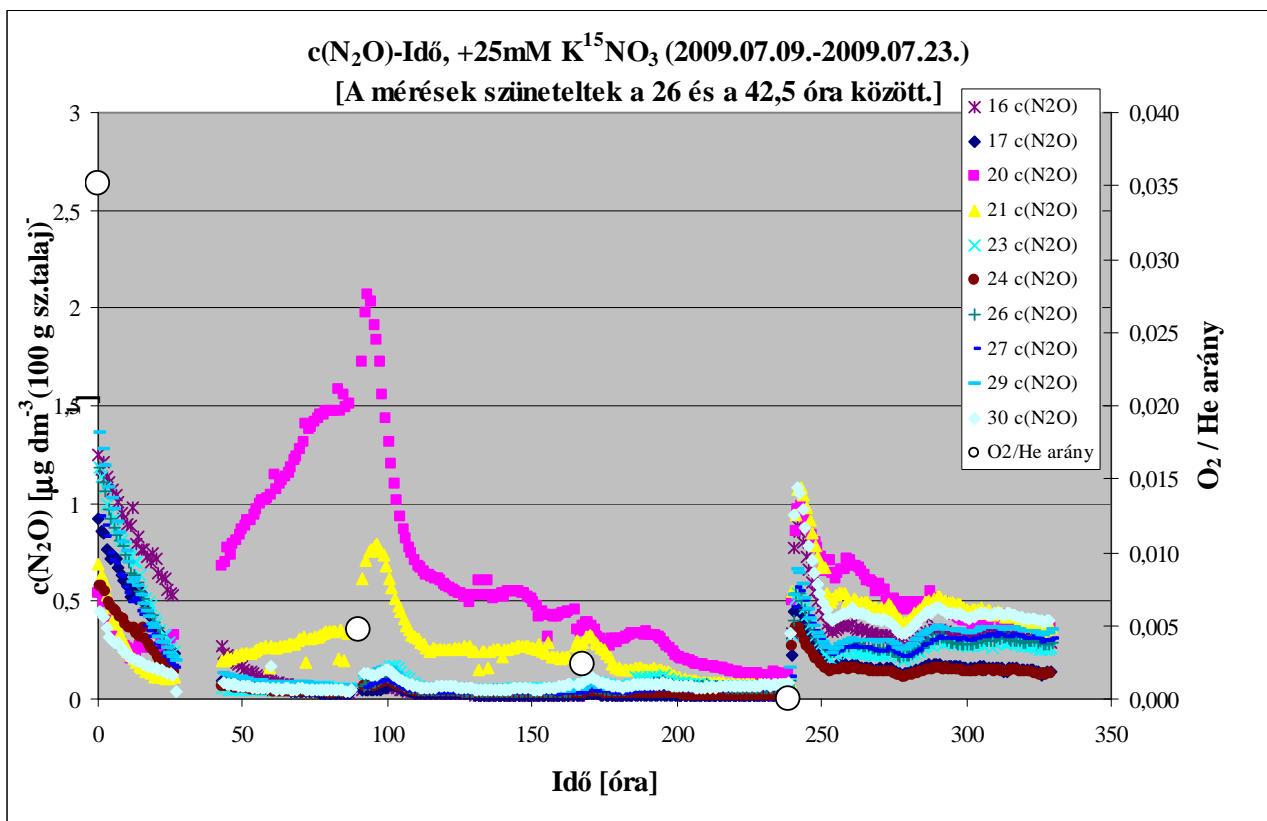
2.1.L ábra A CO₂ koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.R ábrán látható.)



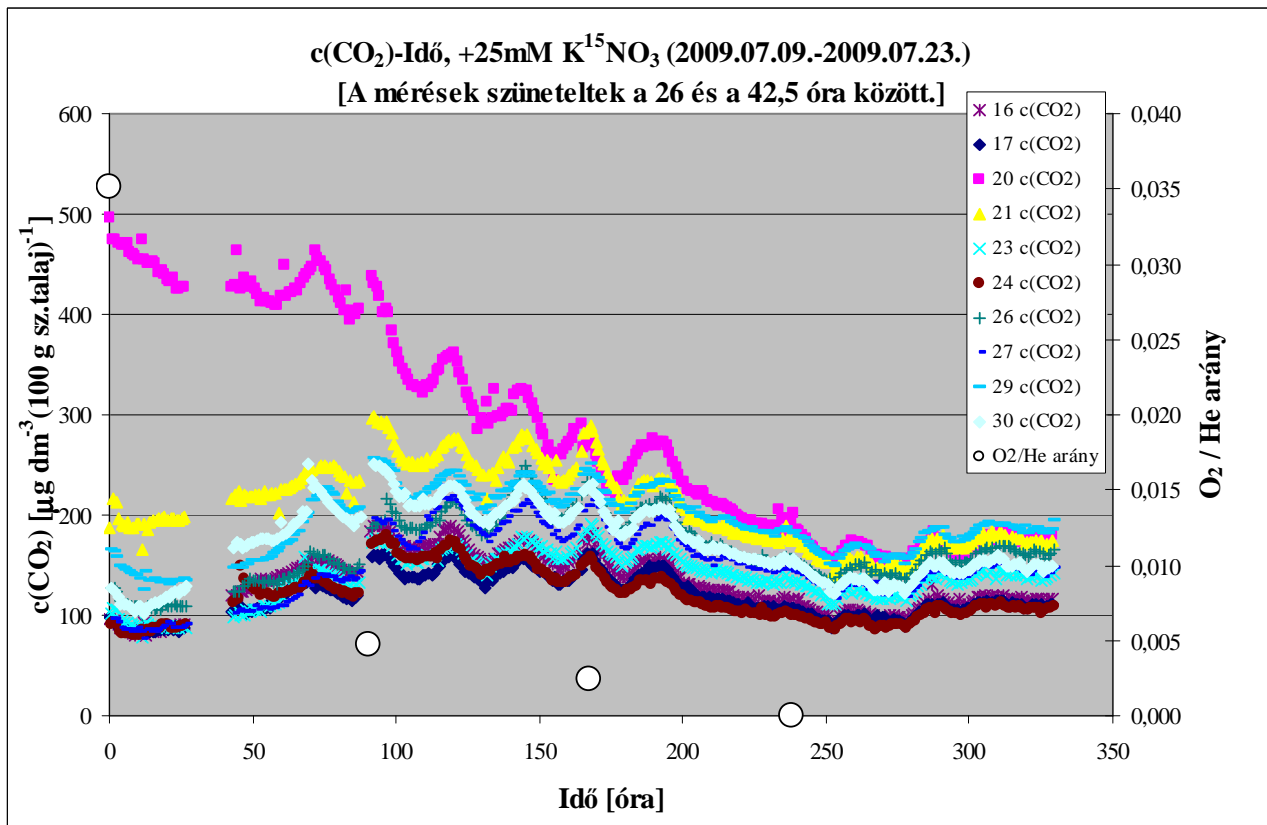
2.1.M ábra A N₂O koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.R ábrán látható.)



2.1.N ábra A CO₂ koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.R ábrán látható.)

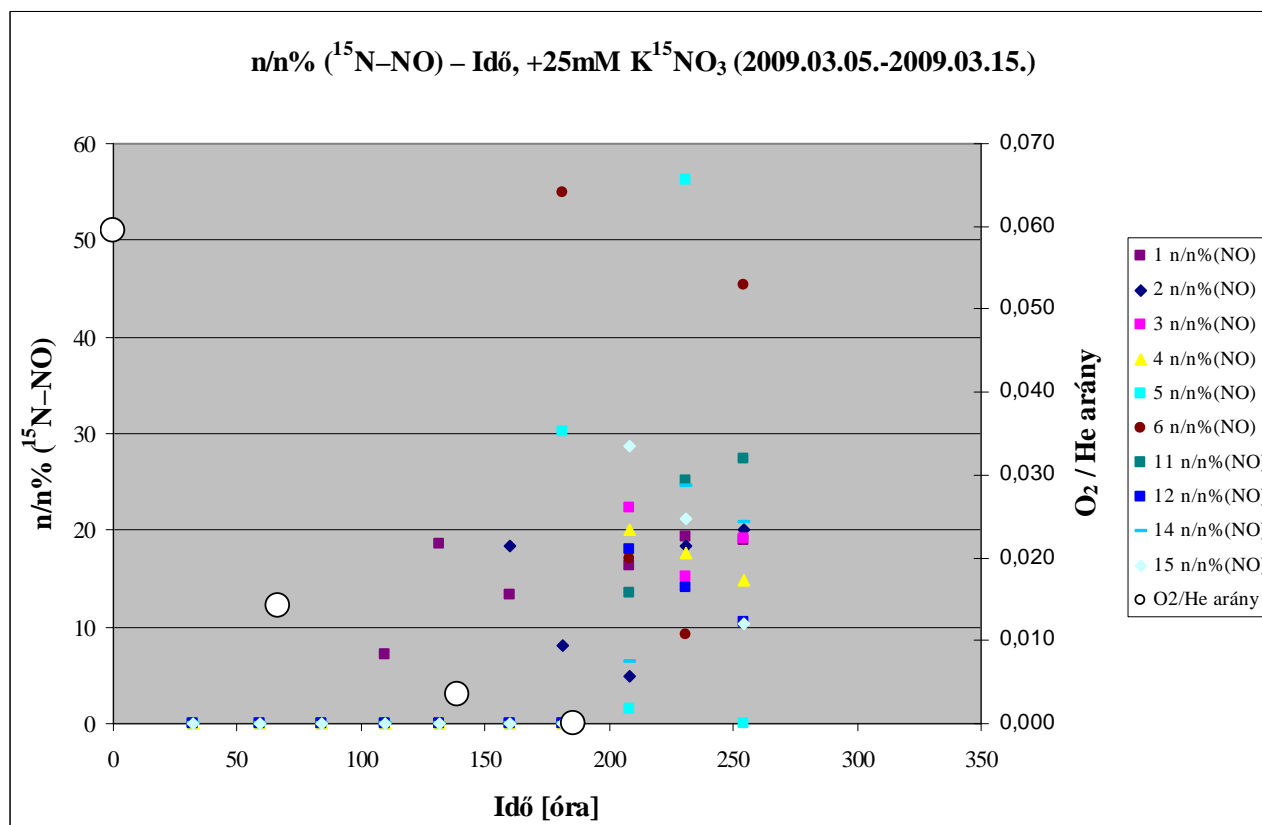


2.1.O ábra A N₂O koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.R ábrán látható.)

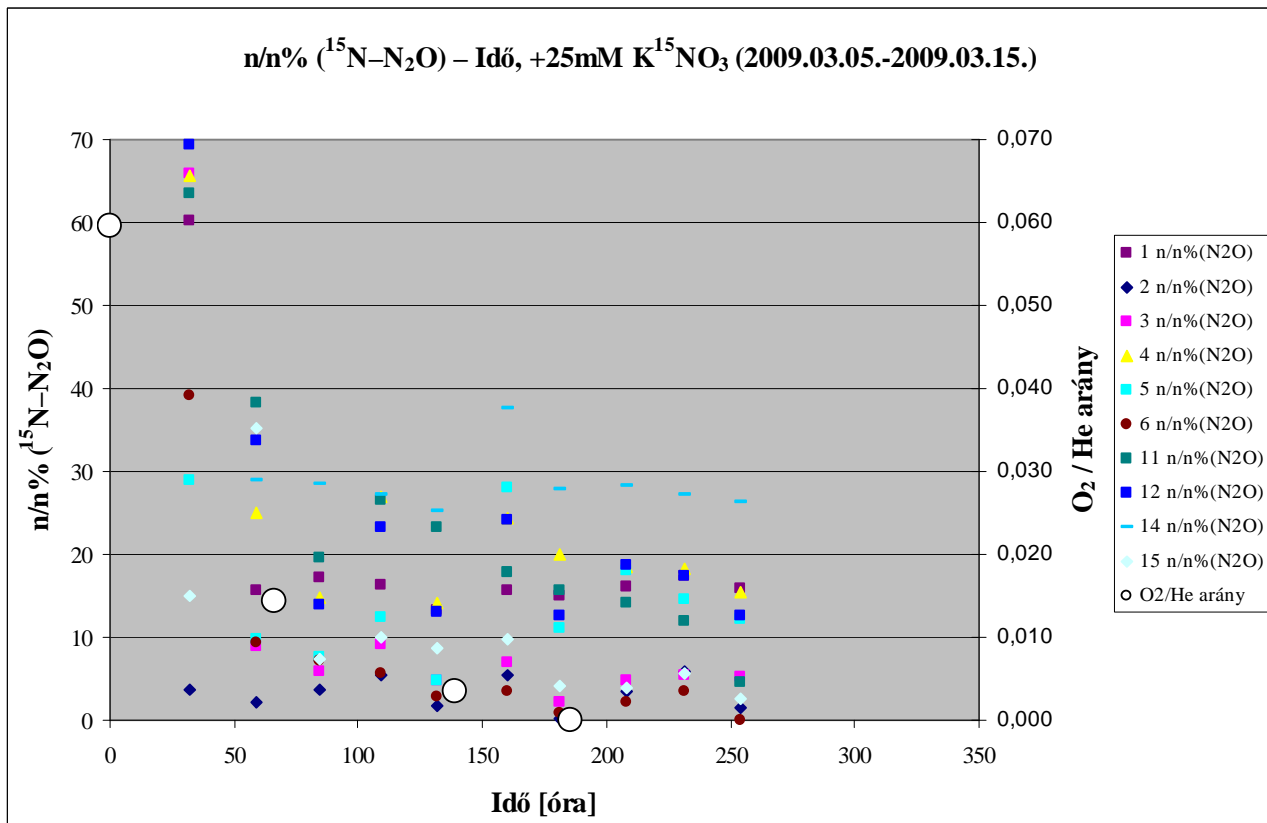


2.1.P ábra A CO₂ koncentráció időbeli változása csökkenő O₂ koncentráció és 25 mM K¹⁵NO₃ műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.R ábrán látható.)

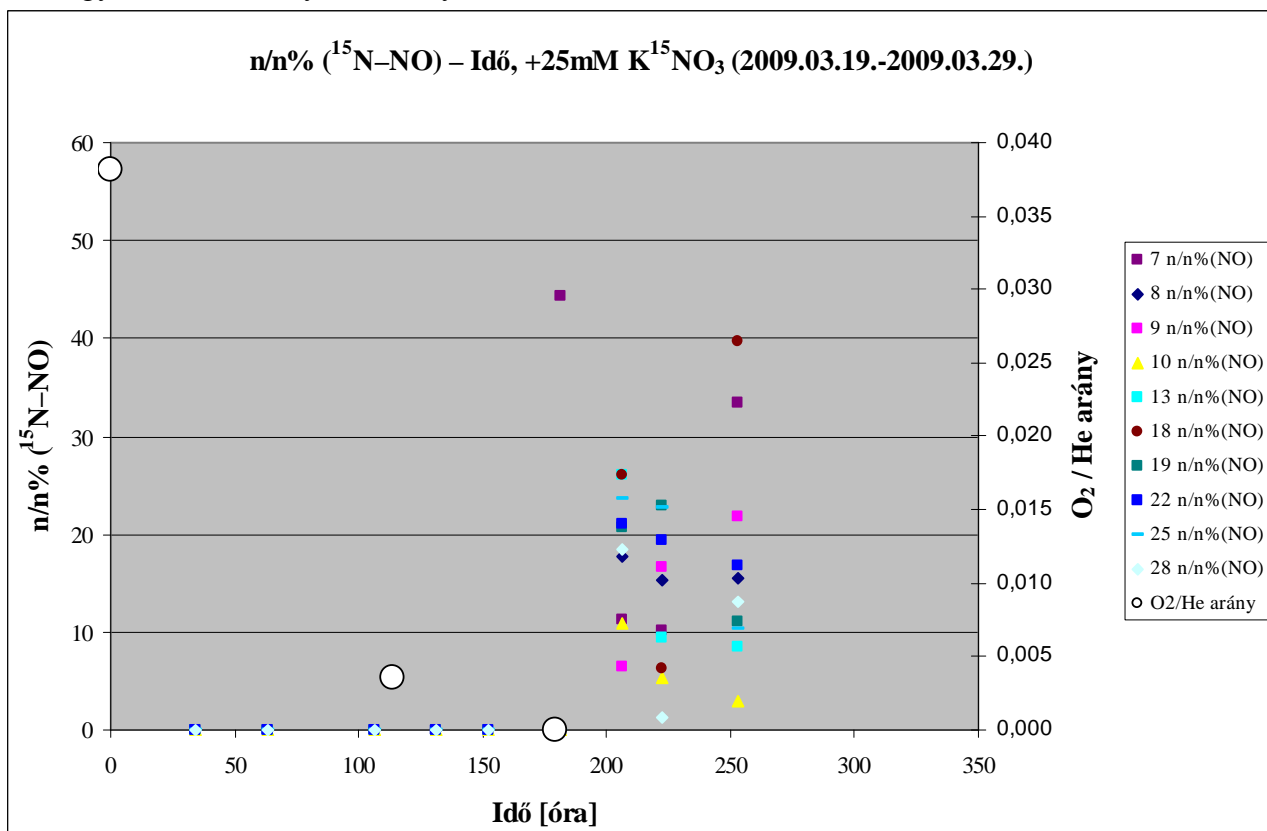
2.2. Melléklet A műtrágya eredetű $^{15}\text{N-NO}$ és $^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ kibocsátás időbeli változása



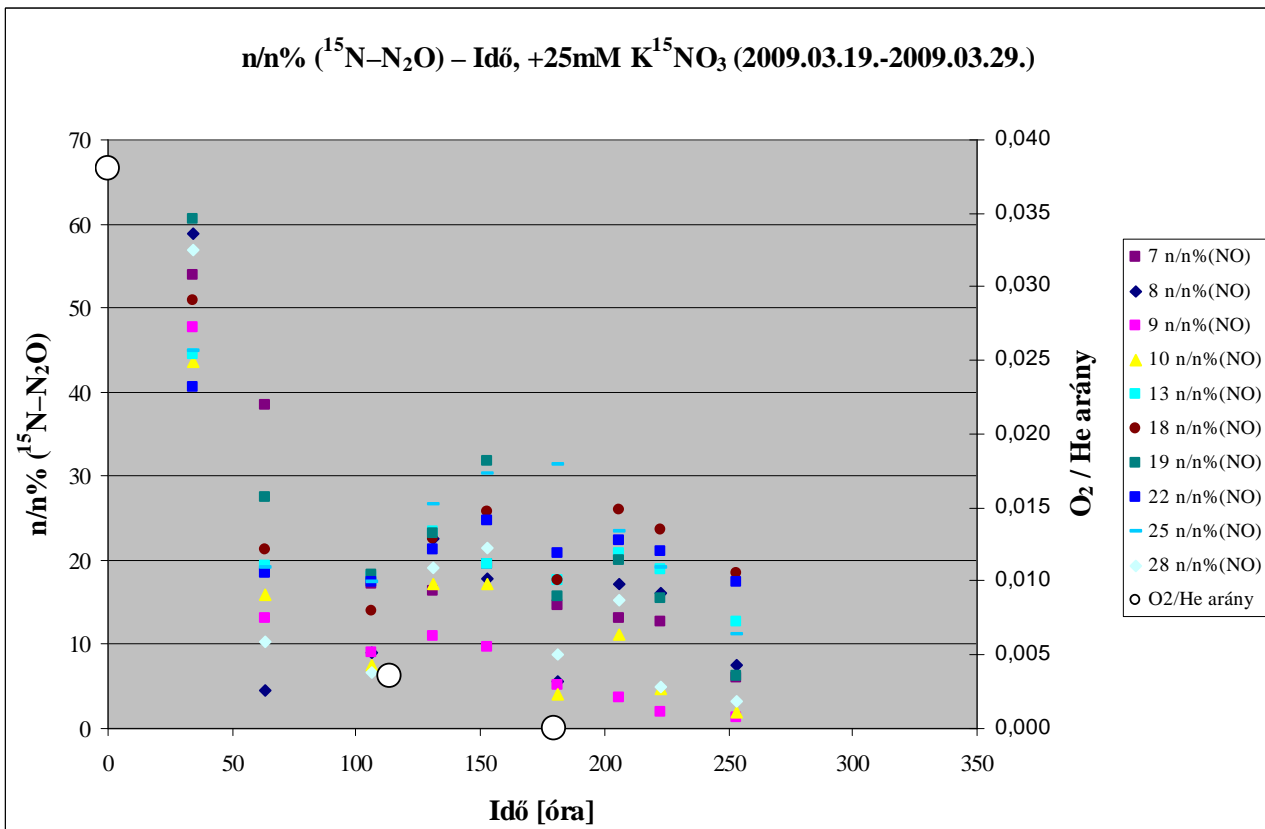
2.2.A ábra A $^{15}\text{N-NO}$ atomszázalék időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és 25 mM K^{15}NO_3 műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.Q ábrán látható.)



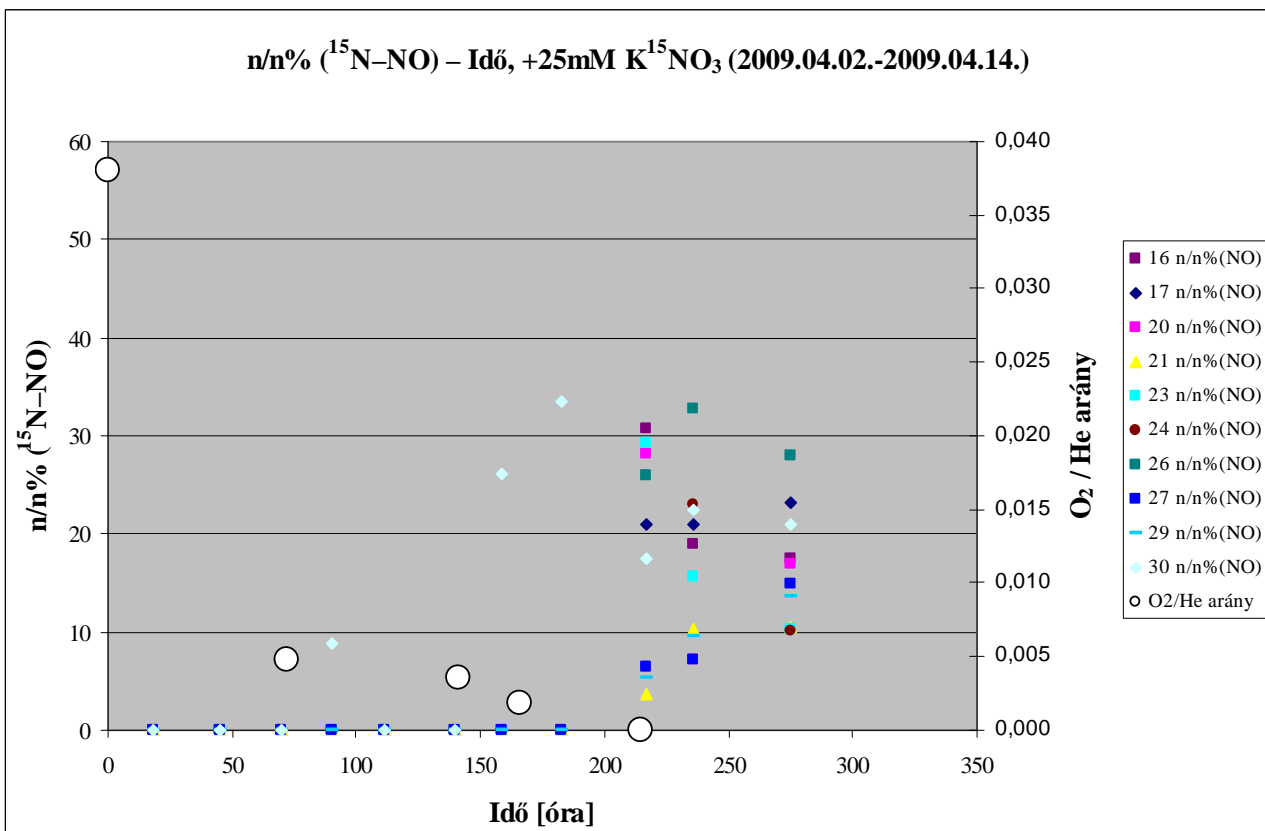
2.2.B ábra A $^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ atomszázalék időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és 25 mM K^{15}NO_3 műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.Q ábrán látható.)



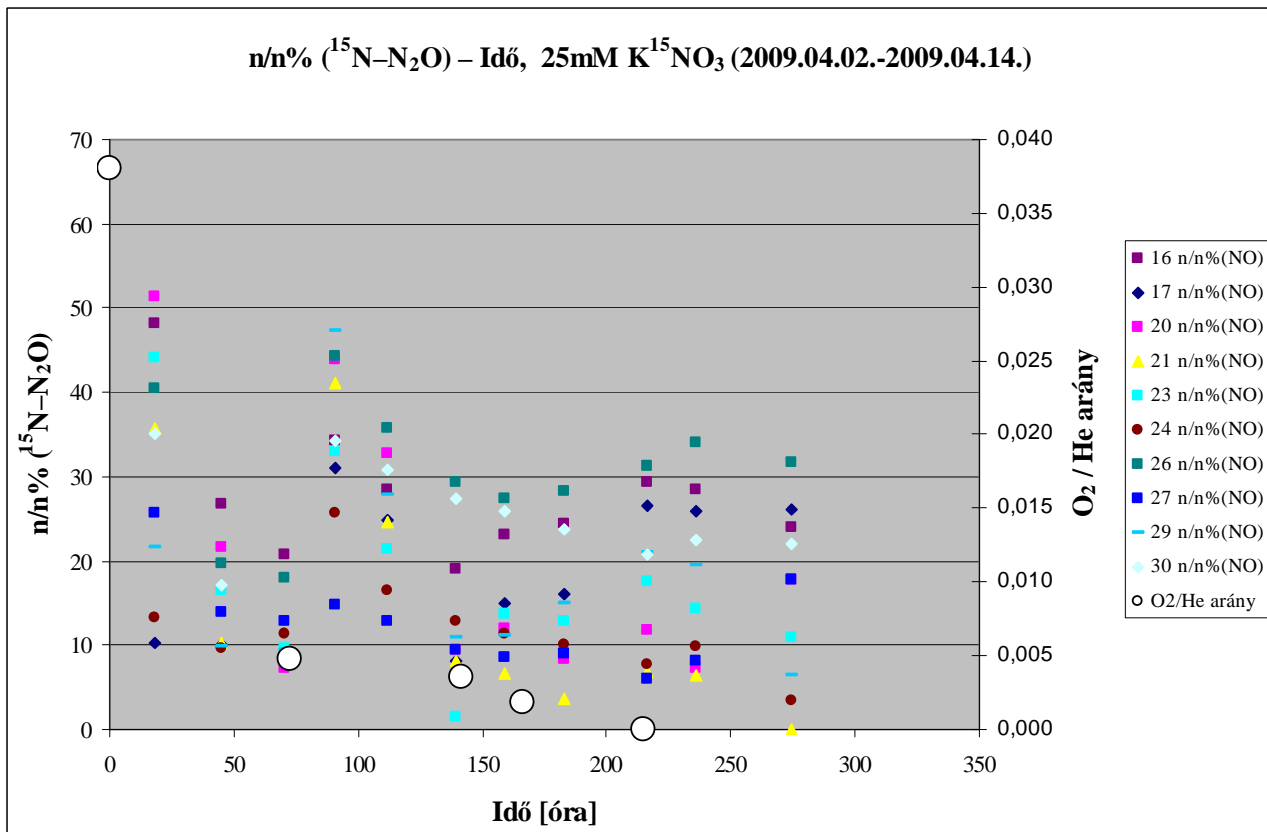
2.2.C ábra A $^{15}\text{N}-\text{NO}$ atomszázalék időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és 25 mM K^{15}NO_3 műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.Q ábrán látható.)



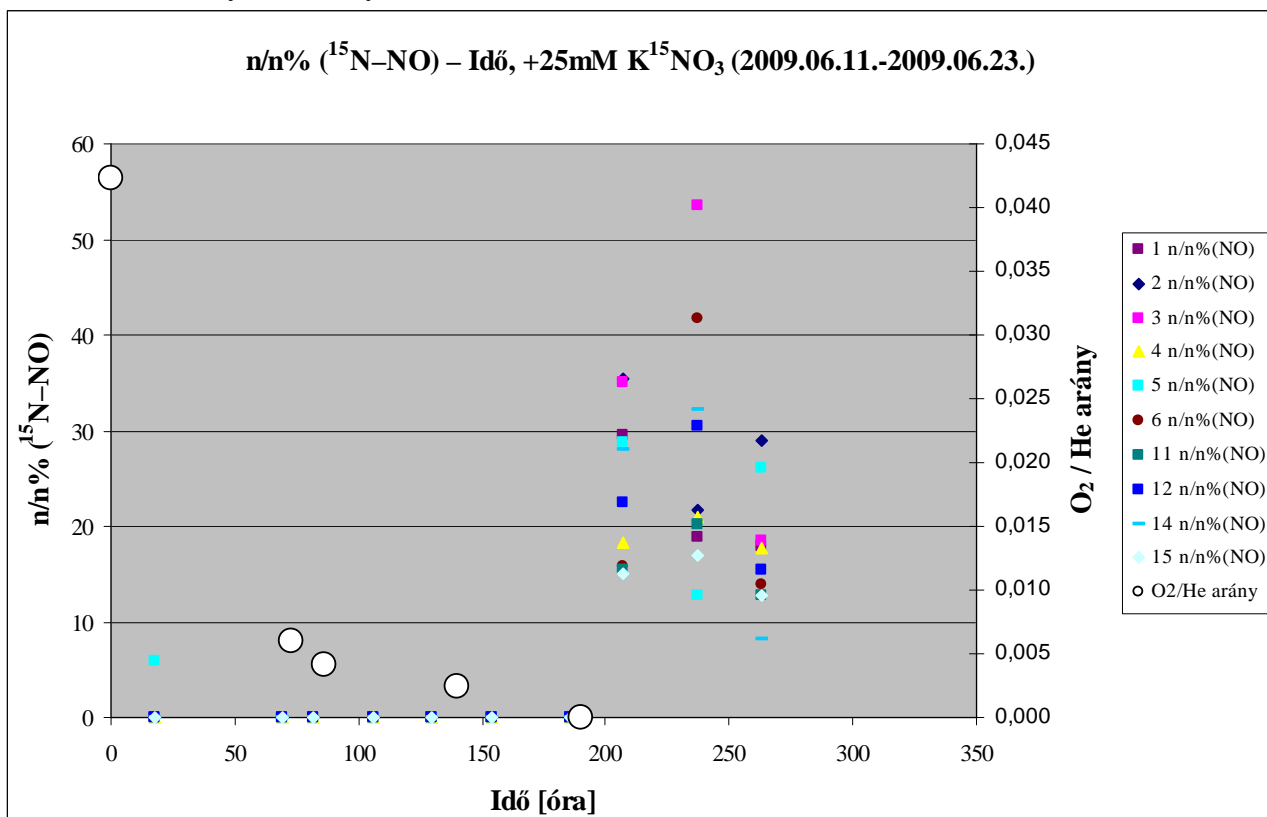
2.2.D ábra A $^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ atomszázalék időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és 25 mM K^{15}NO_3 műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.Q ábrán látható.)



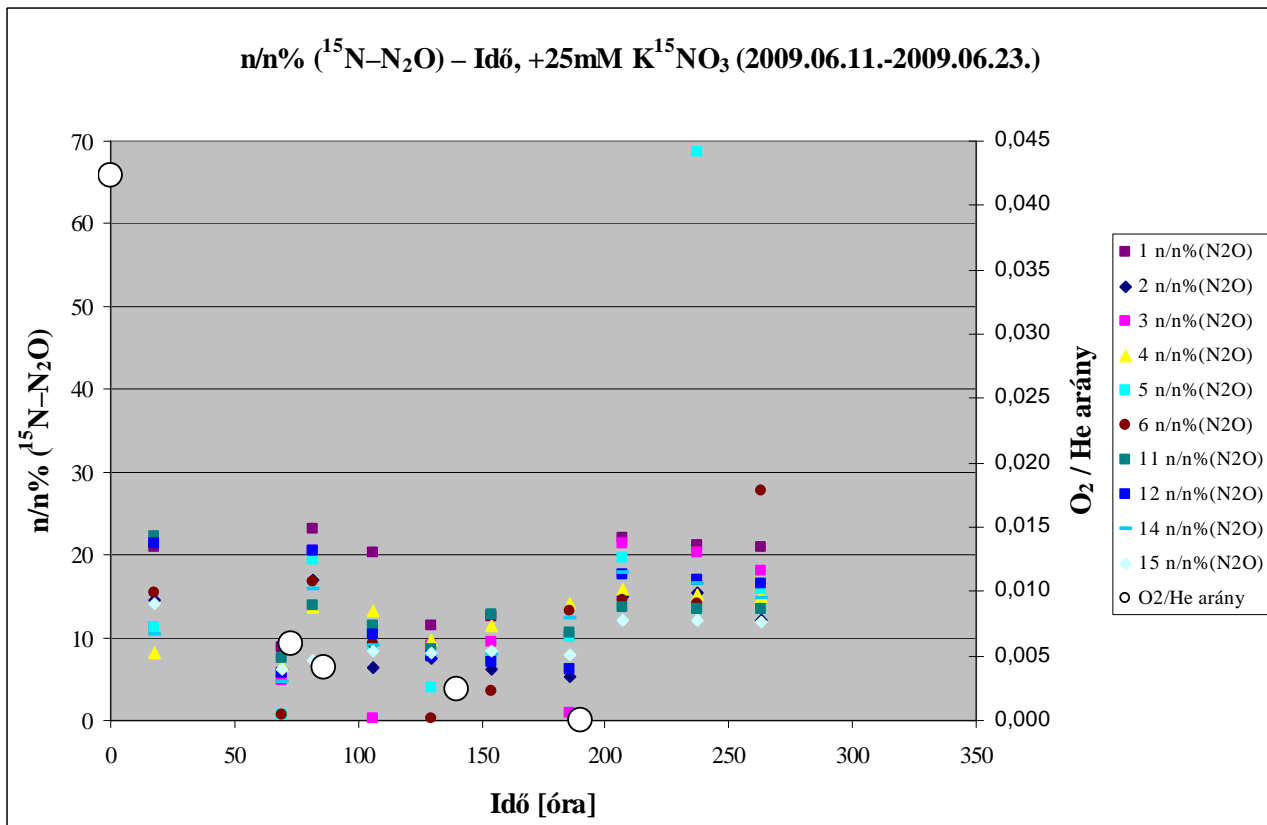
2.2.E ábra A $^{15}\text{N-NO}$ atomszázalék időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és 25 mM K^{15}NO_3 műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.Q ábrán látható.)



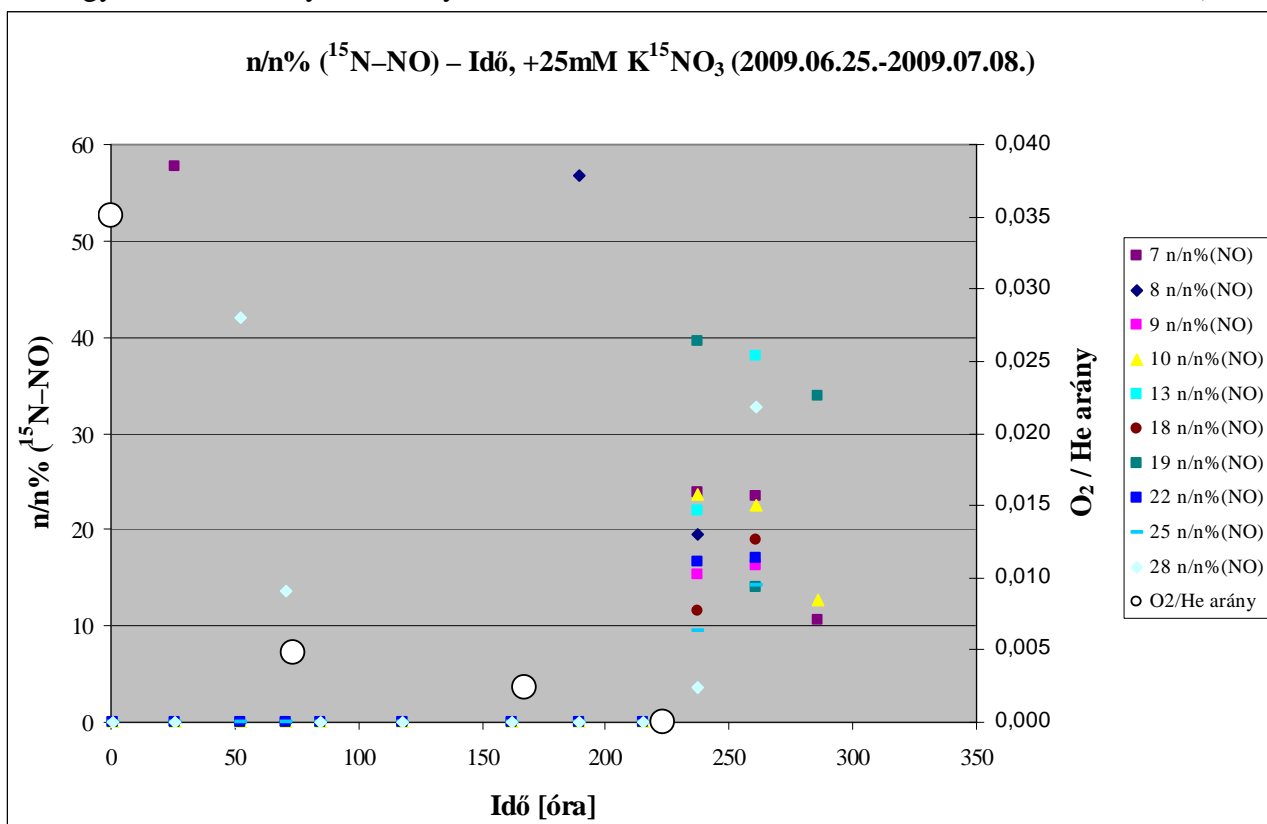
2.2.F ábra A $^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ atomszázalék időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és 25 mM K^{15}NO_3 műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.Q ábrán látható.)



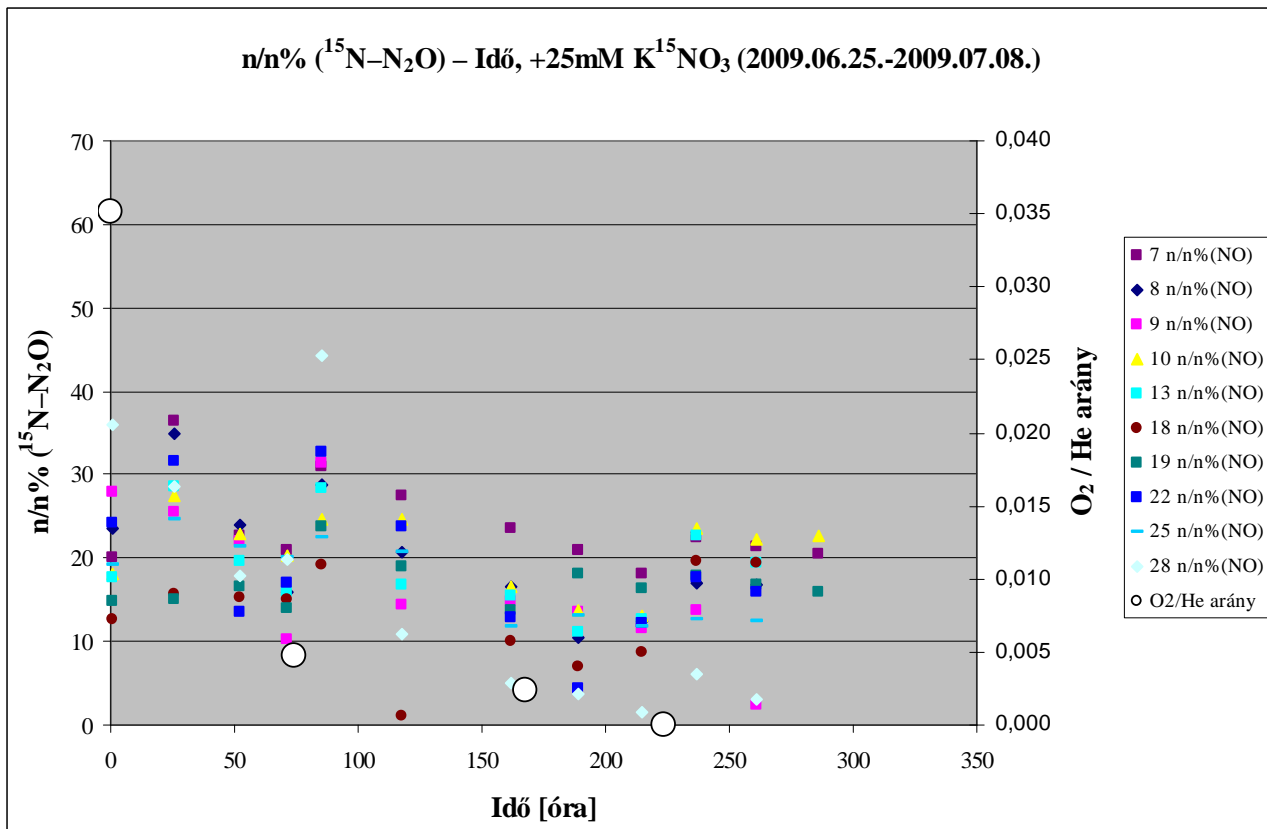
2.2.G ábra A $^{15}\text{N}-\text{NO}$ atomszázalék időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és 25 mM K^{15}NO_3 műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.R ábrán látható.)



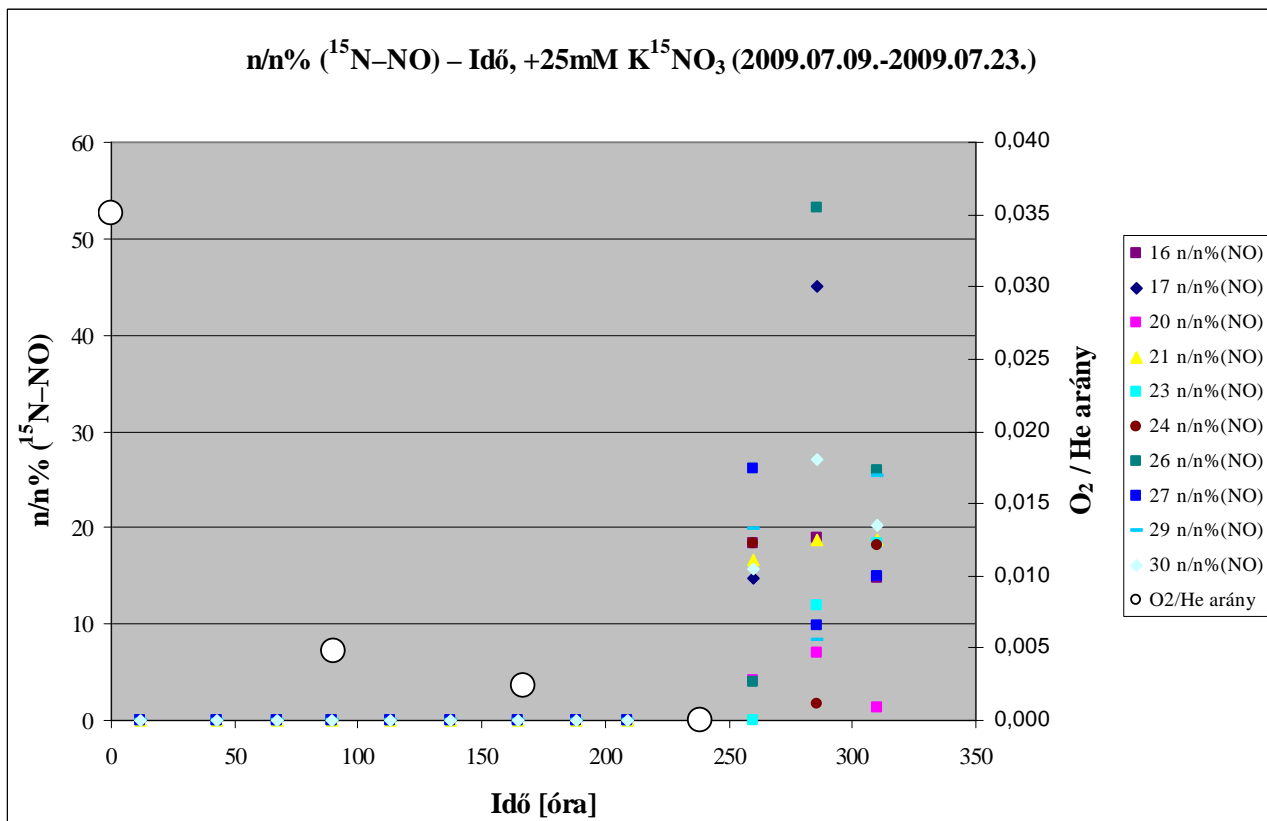
2.2.H ábra A $^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ atomszázalék időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és 25 mM K^{15}NO_3 műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.R ábrán látható.)



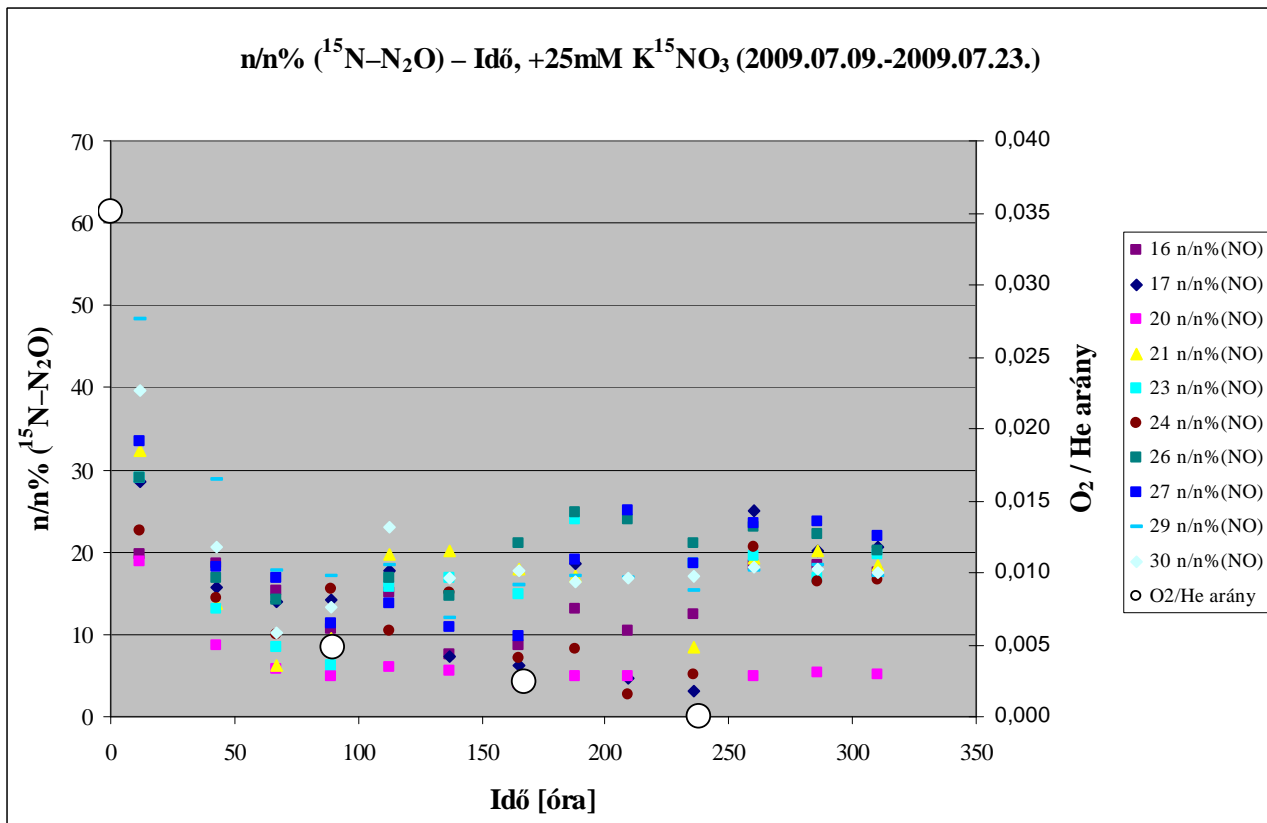
2.2.I ábra A $^{15}\text{N}-\text{NO}$ atomszázalék időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és 25 mM K^{15}NO_3 műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.R ábrán látható.)



2.2.J ábra A $^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ atomszázalék időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és 25 mM K^{15}NO_3 műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.R ábrán látható.)



2.2.K ábra A $^{15}\text{N}-\text{NO}$ atomszázalék időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és 25 mM K^{15}NO_3 műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.R ábrán látható.)



2.2.L ábra A $^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ atomszázalék időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és 25 mM K^{15}NO_3 műtrágya kezelés esetén. (Tömörített talajminták, IV. kísérlet. A számozott minták egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a mintavételi területen a 4.2.3.1.R ábrán látható.)

3. Melléklet – Statisztikai elemzés varianciaanalízissel

A statisztikai elemzések a Sváb (1981) által kidolgozott eljárások alapján készültek a Tolner (2008) által megírt Excel makrók segítségével. Az alkalmazott elemzések a véletlen blokk elrendezés esetét vizsgálták.

M3.1. táblázat Az egyes előtétoszlopok N₂O csúcsterületekre gyakorolt hatásának statisztikai elemzése kéttényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: 3 különböző típusú előtétoszlop, injektált térfogatok

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)	
összes	2,32223E+11	74			***	**	*	+		
ismétlés	86833830,27	4	21708457,57	0,66	5,36	3,67	2,54	2,05		
kezelés	2,30296E+11	14	16449740504	500,69	3,19	2,42	1,87	1,63	7262,012564	
A tényező	Térfogat	2,15617E+11	4	53904285272	1640,72	5,36	3,67	2,54	2,05	4192,724909
B tényező	Oszlop	12615755513	2	6307877757	192,00	7,83	5,01	3,16	2,40	3247,670749
A x B		2063470456	8	257933807	7,85	3,91	2,85	2,11	1,78	
hiba	1839821778	56	32853960,32						CV%=	6,0

Az ismétlésnek nincs hatása.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy az injektált térfogatoknak van hatása a mért N₂O csúcsterületekre.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a különböző előtétoszlopoknak van hatása a mért N₂O csúcsterületekre.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy az injektált térfogatok és a különböző oszlopok hatása között van kölcsönhatás.

M3.2. táblázat Az egyes előtétoszlopok N₂O csúcsterületekre gyakorolt hatásának statisztikai elemzése kéttényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: 2 különböző típusú előtétoszlop, injektált térfogatok

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)	
összes	1,27866E+11	49			***	**	*	+		
ismétlés	11298431,72	4	2824607,93	0,09	5,84	3,89	2,63	2,11		
kezelés	1,26686E+11	9	14076270753	433,70	4,14	2,95	2,15	1,81	7307,47945	
A tényező	Térfogat	1,26319E+11	4	31579845125	973,00	5,84	3,89	2,63	2,11	5167,168273
B tényező	Oszlop	161811055,1	1	161811055,1	4,99	12,83	7,40	4,11	2,85	3268,004159
A x B		205245220,6	4	51311305,15	1,58	5,84	3,89	2,63	2,11	
hiba	1168426935	36	32456303,76						CV%=	6,6

Az ismétlésnek nincs hatása.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy az injektált térfogatoknak van hatása a mért N₂O csúcsterületekre.

5 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a különböző előtétoszlopoknak van hatása a mért N₂O csúcsterületekre.

Az injektált térfogatok és a különböző oszlopok hatása között úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás.

M3.3. táblázat Az egyes előtétoszlopok CO₂ csúcsterületekre gyakorolt hatásának statisztikai elemzése kéttényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: 3 különböző típusú előtétoszlop, injektált térfogatok

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	13790631340	74			***	**	*	+	
ismétlés	5025818,587	4	1256454,647	1,04	5,36	3,67	2,54	2,05	
kezelés	13717879598	14	979848542,7	810,20	3,19	2,42	1,87	1,63	1393,306256

A tényező	Térfogat	13481962156	4	3370490539	2786,93	5,36	3,67	2,54	2,05	804,425742
B tényező	Oszlop	179433221	2	89716610,49	74,18	7,83	5,01	3,16	2,40	623,1055004
A x B		56484220,61	8	7060527,577	5,84	3,91	2,85	2,11	1,78	
hiba		67725923,81	56	1209391,497					CV%=	4,6

Az ismétlésnek nincs hatása.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy az injektált térfogatoknak van hatása a mért CO₂ csúcsterületekre.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a különböző előtétoszlopoknak van hatása a mért CO₂ csúcsterületekre.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy az injektált térfogatok és a különböző oszlopok hatása között van kölcsönhatás.

M3.4. táblázat Az egyes előtétoszlopok CO₂ csúcsterületekre gyakorolt hatásának statisztikai elemzése kéttényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: 2 különböző típusú előtétoszlop, injektált térfogatok

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)	
összes	8566318534	49			***	**	*	+		
ismétlés	3864478,28	4	966119,57	0,65	5,84	3,89	2,63	2,11		
kezelés	8508828627	9	945425403	634,69	4,14	2,95	2,15	1,81	1565,496906	
A tényező	Térfogat	8469990961	4	2117497740	1421,53	5,84	3,89	2,63	2,11	1106,973478
B tényező	Oszlop	12247290,32	1	12247290,32	8,22	12,83	7,40	4,11	2,85	700,1115002
A x B		26590375,68	4	6647593,92	4,46	5,84	3,89	2,63	2,11	
hiba		53625429,32	36	1489595,259					CV%=	5,4

Az ismétlésnek nincs hatása.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy az injektált térfogatoknak van hatása a mért CO₂ csúcsterületekre.

1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a különböző előtétoszlopoknak van hatása a mért CO₂ csúcsterületekre.

1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy az injektált térfogatok és a különböző oszlopok hatása között van kölcsönhatás.

M3.5. táblázat Folyadéküvegekben lévő teszt-gázelegy N₂O koncentráció változásának statisztikai elemzése kéttényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: kezdeti koncentráció és idő

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)	
összes	14,12164951	35			***	**	*	+		
ismétlés	0,003437244	2	0,001718622	0,25	9,61	5,72	3,44	2,56		
kezelés	13,96790957	11	1,269809961	185,86	4,70	3,18	2,26	1,88	0,139961502	
A tényező	Idő	6,547979251	3	2,18265975	319,48	7,80	4,82	3,05	2,35	0,080806811
B tényező	Edény	4,859931826	2	2,429965913	355,68	9,61	5,72	3,44	2,56	0,069980751
A x B		2,559998489	6	0,426666415	62,45	5,76	3,76	2,55	2,06	
hiba		0,150302703	22	0,006831941					CV%=	4,9

Az ismétlésnek nincs hatása.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy az idő múlásának van hatása a N₂O koncentrációra.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a különböző edényekben előállított gázkeverékek N₂O koncentrációi különbözőek.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a különböző kiindulási koncentrációk és az idő hatása között van kölcsönhatás.

M3.6. táblázat Folyadéküvegekben lévő teszt-gázelegy CO₂ koncentráció változásának statisztikai elemzése kéttényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: kezdeti koncentráció és idő

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	7657499,188	35			***	**	*	+	
ismétlés	1642736,683	2	821368,3416	6,04	9,61	5,72	3,44	2,56	

kezelés		3022179,598	11	274743,5998	2,02	4,70	3,18	2,26	1,88	624,5227959
A tényező	Idő	2076407,958	3	692135,9861	5,09	7,80	4,82	3,05	2,35	360,5684043
B tényező	Edény	201355,7225	2	100677,8612	0,74	9,61	5,72	3,44	2,56	312,2613979
A x B		744415,9173	6	124069,3195	0,91	5,76	3,76	2,55	2,06	
hiba		2992582,907	22	136026,4958					CV%=	8,5

1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van hatása az ismétlésnek.

1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy az idő múlásának van hatása a CO₂ koncentrációra.

Úgy néz ki, hogy a különböző edényekben előállított gázkeverékek CO₂ koncentrációi nem különböznek szignifikánsan.

Úgy néz ki, hogy a különböző kiindulási koncentrációk és az idő hatása között nincs kölcsönhatás.

M3.7 táblázat Az UFZ-beli I. kísérletben vizsgált teljes N₂O-emisszió mérési eredményeinek statisztikai elemzése háromtényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: idő, műtrágya koncentráció és talajszerkezet

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	10,176037	431			***	**	*	+	HFG
ismétlés	0,748926612	2	0,374463306	18,77	7,08	4,68	3,03	2,32	286
kezelés	3,720651233	143	0,02601854	1,30	1,55	1,39	1,26	1,20	0,227009745
A tényező	Idő	0,729514242	23	0,031718011	1,59	2,27	1,88	1,57	0,09267634
B tényező	Koncentráció	0,481550311	2	0,240775156	12,07	7,08	4,68	3,03	0,032766034
C tényező	Talajszerkezet	0,222405283	1	0,222405283	11,15	11,05	6,72	3,87	0,026753355
A x B		0,691398186	46	0,015030395	0,75	1,89	1,62	1,41	0,16052013
A x C		0,569378527	23	0,024755588	1,24	2,27	1,88	1,57	0,131064137
B x C		0,312348816	2	0,156174408	7,83	7,08	4,68	3,03	0,04633817
A x B x C		0,714055867	46	0,015522954	0,78	1,89	1,62	1,41	
hiba		5,706459154	286	0,019952654					CV%= 209,6

0,1 % hibavalószínűségi szinten van hatása az ismétlésnek.

5% hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a mérés idejének a vizsgált 24 órán belül van hatása a teljes N₂O kibocsátásra.

0,1% hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a jelzett műtrágya különböző koncentrációinak van hatása a teljes N₂O kibocsátásra.

0,1% hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a talajszerkezetnek van hatása a teljes N₂O kibocsátásra.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás a műtrágya koncentráció és az idő hatása között 24 órás időtartam alatt.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás a talajszerkezet és az idő hatása között 24 órás időtartam alatt.

0,1% hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás a talajszerkezet és a műtrágya koncentráció hatása között.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás a műtrágya koncentráció, a talajszerkezet és az idő hatása között a 24 órás időtartam alatt.

M3.8 táblázat Az UFZ-beli I. kísérletben vizsgált teljes CO₂-emisszió mérési eredményeinek statisztikai elemzése háromtényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: idő, műtrágya koncentráció és talajszerkezet

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	16676836,18	431			***	**	*	+	HFG
ismétlés	2899751,759	2	1449875,879	58,98	7,08	4,68	3,03	2,32	286
kezelés	6746714,962	143	47179,82491	1,92	1,55	1,39	1,26	1,20	251,9708022
A tényező	Idő	827956,878	23	35998,12513	1,46	2,27	1,88	1,57	102,8666493
B tényező	Koncentráció	1933167,872	2	966583,9361	39,32	7,08	4,68	3,03	36,36885262
C tényező	Talajszerkezet	3270219,102	1	3270219,102	133,03	11,05	6,72	3,87	29,69504382
A x B		70806,20393	46	1539,265303	0,06	1,89	1,62	1,41	178,1702629
A x C		343589,5604	23	14938,67654	0,61	2,27	1,88	1,57	145,4754105
B x C		230467,9445	2	115233,9723	4,69	7,08	4,68	3,03	51,43332463
A x B x C		70507,40065	46	1532,769579	0,06	1,89	1,62	1,41	

hiba 7030369,455 286 24581,71138 CV%= 36,2

0,1 % hibavalószínűségi szinten van hatása az ismétlésnek.

10 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a mérés idejének a vizsgált 24 órán belül van hatása a teljes CO₂ kibocsátásra.

0,1% hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a jelzett műtrágya különböző koncentrációinak van hatása a teljes CO₂ kibocsátásra.

0,1% hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a talajszerkezetnek van hatása a teljes CO₂ kibocsátásra.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás a műtrágya koncentráció és az idő hatása között 24 órás időtartam alatt.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás a talajszerkezet és az idő hatása között 24 órás időtartam alatt.

1% hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás a talajszerkezet és a műtrágya koncentráció hatása között.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás a műtrágya koncentráció, a talajszerkezet és az idő hatása között a 24 órás időtartam alatt.

M3.9 táblázat Az UFZ-beli II. kísérlet N₂O mérési eredményeinek statisztikai elemzése háromtényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: idő, O₂/He arány és műtrágya koncentráció

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	893,9501499	2249			***	**	*	+	HFG
ismétlés	26,60560719	4	6,651401797	57,41	4,64	3,33	2,38	1,95	1796
kezelés	659,2567895	449	1,468277928	12,67	1,25	1,18	1,13	1,10	0,422222085
A tényező Idő	51,86271349	44	1,178698034	10,17	1,81	1,57	1,38	1,29	0,133518347
B tényező O ₂ /He arány	426,8255296	4	106,7063824	920,98	4,64	3,33	2,38	1,95	0,044506116
C tényező c(KNO ₃)	26,08779512	1	26,08779512	225,16	10,86	6,65	3,85	2,71	0,028148139
A x B	131,3328008	176	0,746209096	6,44	1,39	1,28	1,19	1,15	0,2985561
A x C	1,105632712	44	0,025128016	0,22	1,81	1,57	1,38	1,29	0,188823457
B x C	16,26079982	4	4,065199955	35,09	4,64	3,33	2,38	1,95	0,062941152
A x B x C	5,781517946	176	0,032849534	0,28	1,39	1,28	1,19	1,15	
hiba	208,0877532	1796	0,115861778						CV%= 105,5

0,1 % hibavalószínűségi szinten van hatása az ismétlésnek.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a mérés idejének van hatása a teljes N₂O kibocsátásra.

0,1% hibavalószínűségi szinten állítható, hogy az O₂ / He aránynak van hatása a teljes N₂O kibocsátásra.

0,1% hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a műtrágya koncentrációnak van hatása a teljes N₂O kibocsátásra.

0,1% hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás az idő és az O₂ / He arány hatása között.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás az idő és a műtrágya koncentráció hatása között.

0,1% hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás az O₂/He arány és a műtrágya koncentráció hatása között.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás az idő, az O₂/He arány és a műtrágya koncentráció hatása között.

M3.10. táblázat Az UFZ-beli II. kísérlet CO₂ mérési eredményeinek statisztikai elemzése háromtényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: idő, O₂/He arány és műtrágya koncentráció

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	40238216,84	2249			***	**	*	+	HFG
ismétlés	3097737,142	4	774434,2855	57,90	4,64	3,33	2,38	1,95	1796
kezelés	13116844,67	449	29213,46253	2,18	1,25	1,18	1,13	1,10	143,4620546
A tényező Idő	1098056,822	44	24955,83685	1,87	1,81	1,57	1,38	1,29	45,36668503
B tényező O ₂ /He arány	6661145,506	4	1665286,377	124,50	4,64	3,33	2,38	1,95	15,12222834
C tényező c(KNO ₃)	3044097,69	1	3044097,69	227,58	10,86	6,65	3,85	2,71	9,564136972
A x B	1172218,862	176	6660,334444	0,50	1,39	1,28	1,19	1,15	101,4429916
A x C	23965,06823	44	544,6606417	0,04	1,81	1,57	1,38	1,29	64,15818124
B x C	999214,1832	4	249803,5458	18,68	4,64	3,33	2,38	1,95	21,38606041
A x B x C	118146,5435	176	671,2871791	0,05	1,39	1,28	1,19	1,15	
hiba	24023635,02	1796	13376,18876						CV%= 34,4

0,1 % hibavalószínűségi szinten van hatása az ismétlésnek.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a mérés idejének van hatása a teljes CO₂ kibocsátásra.

0,1% hibavalószínűségi szinten állítható, hogy az O₂ / He aránynak van hatása a teljes CO₂ kibocsátásra.

0,1% hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a műtrágya koncentrációnak van hatása a teljes CO₂ kibocsátásra.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás az idő és az O₂ / He arány hatása között.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás az idő és a műtrágya koncentráció hatása között.

0,1% hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás az O₂/He arány és a műtrágya koncentráció hatása között.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás az idő, az O₂/He arány és a műtrágya koncentráció hatása között.

M3.11. táblázat Az UFZ-beli III. és a IV. kísérlet N₂O-emisszió mérési eredményeinek statisztikai elemzése háromtényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: idő, O₂/He arány és talajszerkezet

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	514,9849895	8999			***	**	*	+	HFG
ismétlés	43,17776302	29	1,48888838	71,11	2,01	1,71	1,47	1,35	8671
kezelés	290,2500612	299	0,970735991	46,36	1,28	1,20	1,14	1,11	0,073237781
A tényező Idő	104,0174126	49	2,122804339	101,38	1,75	1,53	1,36	1,27	0,029899199
B tényező O ₂ /He arány	104,7036042	2	52,35180208	2500,27	6,91	4,61	3,00	2,30	0,007323778
C tényező Talajszerkezet	4,600011743	1	4,600011743	219,69	10,83	6,64	3,84	2,71	0,00597984
A x B	53,28778505	98	0,543752909	25,97	1,50	1,36	1,25	1,19	0,051786932
A x C	1,269843258	49	0,025915169	1,24	1,75	1,53	1,36	1,27	0,042283853
B x C	11,09235314	2	5,54617657	264,88	6,91	4,61	3,00	2,30	0,010357386
A x B x C	11,27905126	98	0,11509236	5,50	1,50	1,36	1,25	1,19	
hiba	181,5571652	8671	0,020938434					CV%=	71,9

0,1 % hibavalószínűségi szinten van hatása az ismétlésnek.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a mérés idejének van hatása a N₂O kibocsátásra a vizsgált 50h+50h+50h időtartamban.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy az O₂ / He aránynak van hatása a N₂O kibocsátásra a vizsgált 150 órás időtartamban.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a talajszerkezetnek (bolygatatlan / tömörített) van hatása a N₂O kibocsátásra a vizsgált 150 óra alatt.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás a N₂O kibocsátásra gyakorolt hatásában az időnek és az O₂ / He aránynak.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás a N₂O kibocsátásra gyakorolt hatásában az időnek és a talajszerkezetnek.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás a N₂O kibocsátásra gyakorolt hatásában az O₂ / He aránynak és a talajszerkezetnek.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás a N₂O kibocsátásra gyakorolt hatásában az időnek, az O₂ / He aránynak és a talajszerkezetnek.

M3.12. táblázat Az UFZ-beli III. és a IV. kísérlet 150 órás kumulált N₂O-emisszió mérési eredményeinek statisztikai elemzése egytényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényező: talajszerkezet

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	11578,99323	59			***	**	*	+	
ismétlés	6476,664454	29	223,333257	1,47	3,29	2,42	1,86	1,62	
kezelés Talajszerkezet	690,0017614	1	690,0017614	4,54	13,39	7,60	4,18	2,89	6,513753047
hiba	4412,327011	29	152,1492073					CV%=	40,8

Az ismétlésnek nincs hatása.

5 %-os hibavalószínűséggel állítható, hogy a talajszerkezetnek van hatása a 150 órás kumulált N₂O-emisszióra.

M3.13. táblázat Az UFZ-beli III. kísérlet (bolygatatlan talajminták) N₂O-emisszió mérési eredményeinek statisztikai elemzése háromtényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: idő, O₂/He arány és kísérletsorozaton belüli mérési sorozati sorrend

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	265,8581288	4499			***	**	*	+	HFG
ismétlés	17,92397688	9	1,991552987	84,20	3,11	2,41	1,88	1,63	4041
kezelés	152,3554579	449	0,339321733	14,35	1,23	1,17	1,12	1,09	0,134843277
A tényező Idő	53,89208858	49	1,099838542	46,50	1,75	1,53	1,36	1,27	0,044947759
B tényező O ₂ /He arány	51,16466667	2	25,58233333	1081,60	6,92	4,61	3,00	2,30	0,011009907
C tényező Mérési sorozat	1,488234858	2	0,744117429	31,46	6,92	4,61	3,00	2,30	0,011009907
A x B	32,7291132	98	0,333970543	14,12	1,51	1,37	1,25	1,19	0,077851802
A x C	1,835793739	98	0,018732589	0,79	1,51	1,37	1,25	1,19	0,077851802
B x C	7,596606034	4	1,899151509	80,29	4,63	3,32	2,37	1,95	0,019069719
A x B x C	3,648954823	196	0,018617116	0,79	1,35	1,26	1,18	1,14	
hiba	95,57869397	4041	0,023652238					CV%=	86,0

0,1 % hibavalószínűségi szinten van hatása az ismétlésnek.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a mérés idejének van hatása a N₂O kibocsátásra a vizsgált 50h+50h+50h időtartamban.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy az O₂ / He aránynak van hatása a N₂O kibocsátásra a vizsgált 150 órás időtartamban.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a mérési sorozat sorrendjének van hatása a N₂O kibocsátásra a vizsgált 150 óra alatt.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás a N₂O kibocsátásra gyakorolt hatásában az időnek és az O₂ / He aránynak.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás a N₂O kibocsátásra gyakorolt hatásában az időnek és a mérési sorozat sorrendjének.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás a N₂O kibocsátásra gyakorolt hatásában az O₂ / He aránynak és a mérési sorrendnek.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás a N₂O kibocsátásra gyakorolt hatásában az időnek, az O₂ / He aránynak és a mérési sorrendnek.

M3.14. táblázat Az UFZ-beli IV. kísérlet (tömörített talajminták) N₂O-emisszió mérési eredményeinek statisztikai elemzése háromtényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: idő, O₂/He arány és kísérletsorozaton belüli mérési sorozati sorrend

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	244,526849	4499			***	**	*	+	HFG
ismétlés	9,64659652	9	1,071844058	65,84	3,11	2,41	1,88	1,63	4041
kezelés	169,0925107	449	0,376598019	23,13	1,23	1,17	1,12	1,09	0,111871958
A tényező Idő	51,39516727	49	1,048880965	64,43	1,75	1,53	1,36	1,27	0,037290653
B tényező O ₂ /He arány	64,63129063	2	32,31564532	1984,98	6,92	4,61	3,00	2,30	0,009134307
C tényező Mérési sorozat	4,762747148	2	2,381373574	146,28	6,92	4,61	3,00	2,30	0,009134307
A x B	31,83772311	98	0,324874726	19,96	1,51	1,37	1,25	1,19	0,064589305
A x C	3,700314715	98	0,037758313	2,32	1,51	1,37	1,25	1,19	0,064589305
B x C	6,218019368	4	1,554504842	95,49	4,63	3,32	2,37	1,95	0,015821084
A x B x C	6,5472485	196	0,033404329	2,05	1,35	1,26	1,18	1,14	
hiba	65,78774169	4041	0,016280065					CV%=	57,0

0,1 % hibavalószínűségi szinten van hatása az ismétlésnek.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a mérés idejének van hatása a N₂O kibocsátásra a vizsgált 50h+50h+50h időtartamban.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy az O₂ / He aránynak van hatása a N₂O kibocsátásra a vizsgált 150 órás időtartamban.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a mérési sorozat sorrendjének van hatása a N₂O kibocsátásra a vizsgált 150 óra alatt.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás a N₂O kibocsátásra gyakorolt hatásában az időnek és az O₂ / He aránynak.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás a N₂O kibocsátásra gyakorolt hatásában az időnek és a mérési sorozat sorrendjének.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás a N₂O kibocsátásra gyakorolt hatásában az O₂ / He aránynak és a mérési sorrendnek.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás a N₂O kibocsátásra gyakorolt hatásában az időnek, az O₂ / He aránynak és a mérési sorrendnek.

M3.15. táblázat Az UFZ-beli III. és IV. kísérlet 40 és 60 órás anaerob kumulált N₂O-emisszió mérési eredményeinek statisztikai elemzése egytényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényező: talajszerkezet

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	4462,896006	59			***	**	*	+	
ismétlés	2967,673273	29	102,3335611	5,06	3,29	2,42	1,86	1,62	
kezelés Talajszerkezet	909,1819869	1	909,1819869	44,99	13,39	7,60	4,18	2,89	2,373894148
hiba	586,0407466	29	20,20830161					CV%=	5,4

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van hatása az ismétlésnek.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a talajszerkezetnek (bolygatatlan / tömörített) van hatása adott minta 40 órás kumulált N₂O emisszió százalékára ugyanannak a mintának a 60 órás kumulált N₂O emissziójához viszonyítva a tisztán anaerob denitrifikációs fázisban.

M3.16. táblázat Az UFZ-beli III. és a IV. kísérlet ¹⁵NO-emisszió mérési eredményeinek statisztikai elemzése háromtényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: idő, O₂/He arány és talajszerkezet

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	54077,48071	359			***	**	*	+	HFG
ismétlés	2664,332883	29	91,87354769	1,33	2,11	1,77	1,50	1,37	319
kezelés	29427,61558	11	2675,23778	38,82	2,94	2,30	1,82	1,59	4,217221767
A tényező Idő	127,6314198	1	127,6314198	1,85	11,03	6,71	3,87	2,72	1,721673577
B tényező O ₂ /He arány	27949,69311	2	13974,84656	202,77	7,06	4,67	3,02	2,32	2,108610884
C tényező Talajszerkezet	352,406607	1	352,406607	5,11	11,03	6,71	3,87	2,72	1,721673577
A x B	258,8311008	2	129,4155504	1,88	7,06	4,67	3,02	2,32	2,982026109
A x C	59,30310359	1	59,30310359	0,86	11,03	6,71	3,87	2,72	2,434814123
B x C	445,6990169	2	222,8495084	3,23	7,06	4,67	3,02	2,32	2,982026109
A x B x C	234,0512172	2	117,0256086	1,70	7,06	4,67	3,02	2,32	
hiba	21985,53225	319	68,92016378					CV%=	118,4

Az ismétlésnek nincs hatása.

A mérés idejének nincs hatása a ¹⁵NO kibocsátásra a vizsgált 50h+50h+50h időtartamban.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy az O₂ / He aránynak van hatása a ¹⁵NO kibocsátásra a vizsgált 150 órás időtartamban.

5 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a talajszerkezetnek (bolygatatlan / tömörített) van hatása a ¹⁵NO kibocsátásra a vizsgált 150 óra alatt.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás a ¹⁵NO kibocsátásra gyakorolt hatásában az időnek és az O₂ / He aránynak.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás a ¹⁵NO kibocsátásra gyakorolt hatásában az időnek és a talajszerkezetnek.

5 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás a ¹⁵NO kibocsátásra gyakorolt hatásában az O₂ / He aránynak és a talajszerkezetnek.

Úgy látszik, hogy nincs kölcsönhatás a ¹⁵NO kibocsátásra gyakorolt hatásában az időnek, az O₂ / He aránynak és a talajszerkezetnek.

M3.17. táblázat Az UFZ-beli III. és a IV. kísérlet ¹⁵N₂O-emisszió mérési eredményeinek statisztikai elemzése háromtényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: idő, O₂/He arány és talajszerkezet

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	56647,18074	359			***	**	*	+	HFG
ismétlés	7367,144391	29	254,0394617	3,18	2,11	1,77	1,50	1,37	319
kezelés	23829,35746	11	2166,305223	27,15	2,94	2,30	1,82	1,59	4,53740592
A tényező Idő	2541,184906	1	2541,184906	31,85	11,03	6,71	3,87	2,72	1,85238821
B tényező O ₂ /He arány	7905,448647	2	3952,724323	49,54	7,06	4,67	3,02	2,32	2,26870296
C tényező Talajszerkezet	2115,854931	1	2115,854931	26,52	11,03	6,71	3,87	2,72	1,85238821
A x B	5007,026539	2	2503,51327	31,38	7,06	4,67	3,02	2,32	3,208430495

A x C	915,3855115	1	915,3855115	11,47	11,03	6,71	3,87	2,72	2,619672529
B x C	3214,21634	2	1607,10817	20,14	7,06	4,67	3,02	2,32	3,208430495
A x B x C	2130,240582	2	1065,120291	13,35	7,06	4,67	3,02	2,32	
hiba	25450,67889	319	79,78269245					CV%=	47,7

0,1 % hibavalószínűségi szinten van hatása az ismétlésnek.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a mérés idejének van hatása a $^{15}\text{N}_2\text{O}$ kibocsátásra a vizsgált 50h+50h+50h időtartamban.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy az O_2 / He aránynak van hatása a $^{15}\text{N}_2\text{O}$ kibocsátásra a vizsgált 150 órás időtartamban.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy a talajszerkezetnek (bolygatatlan / tömörített) van hatása a $^{15}\text{N}_2\text{O}$ kibocsátásra a vizsgált 150 óra alatt.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás a $^{15}\text{N}_2\text{O}$ kibocsátásra gyakorolt hatásában az időnek és az O_2 / He aránynak.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás a $^{15}\text{N}_2\text{O}$ kibocsátásra gyakorolt hatásában az időnek és a talajszerkezetnek.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás a $^{15}\text{N}_2\text{O}$ kibocsátásra gyakorolt hatásában az O_2 / He aránynak és a talajszerkezetnek.

0,1 % hibavalószínűségi szinten állítható, hogy van kölcsönhatás a $^{15}\text{N}_2\text{O}$ kibocsátásra gyakorolt hatásában az időnek, az O_2 / He aránynak és a talajszerkezetnek.

M3.18. táblázat A mikrokozmosz rendszer fejlesztése során az eszközök teljesítőképességének vizsgálatokor 2012-ben elvégzett első kísérletek NO-emisszió mérési eredményeinek statisztikai elemzése háromtényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: idő, párhuzamos mérések és talajszerkezet

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	4,343959	419			***	**	*	+	HFG
ismétlés	0,3100538	6	0,05167563	16,77	3,84	2,85	2,12	1,79	354
kezelés	2,9432031	59	0,049884798	16,19	1,76	1,54	1,36	1,27	0,058351611
A tényező Idő	2,6213867	9	0,291265193	94,53	3,19	2,46	1,91	1,65	0,023821946
B tényező Párhuzamosok	0,1107106	2	0,05535529	17,97	7,04	4,67	3,02	2,32	0,013047817
C tényező Talajszerk.	0,0491211	1	0,049121132	15,94	11,01	6,71	3,87	2,72	0,010653498
A x B	0,0655909	18	0,003643938	1,18	2,44	1,99	1,63	1,46	0,04126082
A x C	0,0612335	9	0,006803719	2,21	3,19	2,46	1,91	1,65	0,033689318
B x C	0,0041271	2	0,002063525	0,67	7,04	4,67	3,02	2,32	0,0184524
A x B x C	0,0310332	18	0,001724068	0,56	2,44	1,99	1,63	1,46	
hiba	1,0907021	354	0,003081079					CV%=	33,5

0,1 %-os hibavalószínűségi szinten van hatása az ismétlésnek, azaz a párhuzamos edények eltérései nem véletlenszerűek.

Az időnek, a párhuzamos méréseknek (a sorozat, b sorozat, c sorozat) és a talajszerkezetnek (laza, tömör) is van hatása a NO emisszióra 0,1 %-os hibavalószínűséggel.

Nincs AxB kölcsönhatás, vagyis az idő szerinti emisszió tendenciája független a párhuzamos mérésektől.

Van AxC kölcsönhatás, azaz 5 %-os hibavalószínűségi szinten az idő hatását befolyásolja a talajszerkezet hatása.

Nincs BxC és A x B x C kölcsönhatás.

M3.19. táblázat A mikrokozmosz rendszer fejlesztése során az eszközök teljesítőképességének vizsgálatokor 2012-ben elvégzett első kísérletek N_2O -emisszió mérési eredményeinek statisztikai elemzése háromtényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: idő, párhuzamos mérések és talajszerkezet

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	4113581,2	377			***	**	*	+	HFG
ismétlés	47781,79	6	7963,631744	1,59	3,85	2,86	2,13	1,79	318
kezelés	2468178,8	53	46569,41161	9,27	1,82	1,57	1,38	1,29	74,54068097
A tényező Idő	646113,4	8	80764,17455	16,08	3,37	2,57	1,97	1,69	30,43110558
B tényező Párhuzamosok	75426,326	2	37713,16315	7,51	7,06	4,67	3,02	2,32	17,569407
C tényező Talajszerk.	1002374,9	1	1002374,902	199,52	11,03	6,72	3,87	2,72	14,34536074

A x B	58233,437	16	3639,589807	0,72	2,55	2,06	1,68	1,49	52,70822099
A x C	590632,54	8	73829,06728	14,70	3,37	2,57	1,97	1,69	43,03608222
B x C	45836,181	2	22918,09038	4,56	7,06	4,67	3,02	2,32	24,84689366
A x B x C	49562,034	16	3097,627152	0,62	2,55	2,06	1,68	1,49	
hiba	1597620,5	318	5023,963984					CV%=	113,9

Az ismétléseknek nincs hatása, azaz a párhuzamos edények eltérései véletlenszerűek.

Az időnek, a párhuzamos méréseknek (a sorozat, b sorozat, c sorozat) és a talajszerkezetnek (laza, tömör) is van hatása a N₂O emisszióra 0,1 %-os hibavalószínűséggel.

Nincs AxB kölcsönhatás, vagyis az idő szerinti emisszió tendenciája független a párhuzamos mérésektől.

Van AxC kölcsönhatás, azaz 0,1 %-os hibavalószínűségi szinten az idő hatását befolyásolja a talajszerkezet hatása.

5%-os hibavalószínűséggel van BxC kölcsönhatás, tehát a párhuzamosok eltérését befolyásolja a talajszerkezet (a tömörített minták esetében).

A x B x C kölcsönhatás nincs.

M3.20. táblázat A mikrokozmosz rendszer fejlesztése során az eszközök teljesítőképességének vizsgálatokor 2012-ben elvégzett első kísérletek CO₂-emisszió mérési eredményeinek statisztikai elemzése háromtényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: idő, párhuzamos mérések és talajszerkezet

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	4,365E+10	377			***	**	*	+	HFG
ismétlés	491728624	6	81954770,62	2,25	3,85	2,86	2,13	1,79	318
kezelés	3,158E+10	53	595792497,4	16,36	1,82	1,57	1,38	1,29	6345,853957
A tényező Idő	2,09E+10	8	2612266453	71,74	3,37	2,57	1,97	1,69	2590,68403
B tényező Párhuzamosok	3,657E+09	2	1828490402	50,22	7,06	4,67	3,02	2,32	1495,732122
C tényező Talajszerk.	6554640,1	1	6554640,108	0,18	11,03	6,72	3,87	2,72	1221,260163
A x B	4,555E+09	16	284671151,7	7,82	2,55	2,06	1,68	1,49	4487,196365
A x C	2,214E+09	8	276699278,9	7,60	3,37	2,57	1,97	1,69	3663,78049
B x C	38343850	2	19171925,02	0,53	7,06	4,67	3,02	2,32	2115,284652
A x B x C	208658786	16	13041174,15	0,36	2,55	2,06	1,68	1,49	
hiba	1,158E+10	318	36411615,8					CV%=	34,0

5%-os hibavalószínűséggel állítható, hogy van hatása az ismétlésnek, azaz a párhuzamos edények különbségei nem véletlenszerűek.

Az időnek és a párhuzamos méréseknek (a sorozat, b sorozat, c sorozat) is van hatása a CO₂ emisszióra 0,1 %-os hibavalószínűséggel.

Nincs viszont hatása a CO₂ emisszióra a talajszerkezetnek.

0,1 %-os hibavalószínűséggel van AxB kölcsönhatás, vagyis az idő szerinti emisszió tendenciája függ a párhuzamos mérésektől.

Van AxC kölcsönhatás, azaz 0,1 %-os hibavalószínűségi szinten az idő hatását befolyásolja a talajszerkezet hatása.

Nincs BxC és AxBxC kölcsönhatás.

M3.21. táblázat A mikrokozmosz rendszer fejlesztése során az eszközök teljesítőképességének vizsgálatokor 2012-ben elvégzett második kísérletsorozat NO-emisszió mérési eredményeinek statisztikai elemzése háromtényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: idő, párhuzamos mérések és talajszerkezet

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	4,982931	215			***	**	*	+	HFG
ismétlés	0,0596534	5	0,011930686	3,38	4,31	3,12	2,27	1,88	175
kezelés	4,3063071	35	0,123037346	34,90	2,09	1,75	1,49	1,36	0,067657258
A tényező Idő	3,9773828	5	0,795476565	225,63	4,31	3,12	2,27	1,88	0,02762096
B tényező Párhuzamos mérés	8,994E-05	2	4,49709E-05	0,01	7,19	4,73	3,05	2,33	0,019530968
C tényező Talajszerk.	0,2557389	1	0,255738876	72,54	11,20	6,78	3,90	2,73	0,015946969
A x B	0,0466357	10	0,004663565	1,32	3,15	2,42	1,89	1,64	0,047840906
A x C	0,0104076	5	0,002081511	0,59	4,31	3,12	2,27	1,88	0,039061936

B x C	0,0016653	2	0,000832654	0,24	7,19	4,73	3,05	2,33	0,02762096
A x B x C	0,0143869	10	0,001438694	0,41	3,15	2,42	1,89	1,64	
hiba	0,6169704	175	0,003525545					CV%=	23,9

1 %-os hibaválósínúségi szinten van hatása az ismétlésnek, azaz a párhuzamos edények eltérései nem véletlenszerűek.

Az időnek, és a talajszerkezetnek (laza, tömör) is van hatása a NO emisszióra 0,1 %-os hibaválósínúséggel.

A párhuzamos mérések eltérése (a sorozat, b sorozat, c sorozat) nem szignifikáns!

Nincs AxB kölcsönhatás, vagyis az idő szerinti emisszió tendenciája független a párhuzamos mérésektől.

Nincs AxC kölcsönhatás, azaz az idő hatását nem befolyásolja a talajszerkezet hatása.

Nincs BxC és A x B x C kölcsönhatás.

M3.22. táblázat A mikrokozmosz rendszer fejlesztése során az eszközök teljesítőképességének vizsgálatokor 2012-ben elvégzett második kísérletsorozat N₂O-emisszió mérési eredményeinek statisztikai elemzése háromtényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: idő, párhuzamos mérések és talajszerkezet

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	160710,72	215			***	**	*	+	HFG
ismétlés	683,48017	5	136,6960342	0,53	4,31	3,12	2,27	1,88	175
kezelés	114722,34	35	3277,781024	12,66	2,09	1,75	1,49	1,36	18,33389889
A tényező Idő	30542,612	5	6108,522396	23,60	4,31	3,12	2,27	1,88	7,484782879
B tényező Párhuzamos mérés	619,79109	2	309,895547	1,20	7,19	4,73	3,05	2,33	5,292540729
C tényező Talajszerk.	48882,038	1	48882,03751	188,82	11,20	6,78	3,90	2,73	4,32134141
A x B	1509,7222	10	150,9722179	0,58	3,15	2,42	1,89	1,64	12,96402423
A x C	31198,076	5	6239,615275	24,10	4,31	3,12	2,27	1,88	10,58508146
B x C	441,37276	2	220,6863789	0,85	7,19	4,73	3,05	2,33	7,484782879
A x B x C	1528,7239	10	152,8723948	0,59	3,15	2,42	1,89	1,64	
hiba	45304,905	175	258,8851734					CV%=	101,3

Az ismétlésnek nincs hatása, azaz a párhuzamos edények eltérései véletlenszerűek.

Az időnek, és a talajszerkezetnek (laza, tömör) is van hatása a N₂O emisszióra 0,1 %-os hibaválósínúséggel.

A párhuzamos mérések eltérése (a sorozat, b sorozat, c sorozat) nem szignifikáns!

Nincs AxB kölcsönhatás, vagyis az idő szerinti emisszió tendenciája független a párhuzamos mérésektől.

Van AxC kölcsönhatás, azaz 0,1 %-os hibaválósínúségi szinten az idő hatását befolyásolja a talajszerkezet hatása.

Nincs BxC és A x B x C kölcsönhatás.

M3.23. táblázat A mikrokozmosz rendszer fejlesztése során az eszközök teljesítőképességének vizsgálatokor 2012-ben elvégzett második kísérletsorozat CO₂-emisszió mérési eredményeinek statisztikai elemzése háromtényezős varianciaanalízissel. Vizsgált tényezők: idő, párhuzamos mérések és talajszerkezet

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	715891546,9	215			***	**	*	+	HFG
ismétlés	12847131,44	5	2569426,289	1,47	4,31	3,12	2,27	1,88	175
kezelés	396630323,3	35	11332294,95	6,47	2,09	1,75	1,49	1,36	1507,78
A tényező Idő	196454245,2	5	39290849,03	22,44	4,31	3,12	2,27	1,88	615,55
B tényező Párhuzamos mérés	33601373,17	2	16800686,58	9,60	7,19	4,73	3,05	2,33	435,26
C tényező Talajszerk.	45916056,77	1	45916056,77	26,22	11,20	6,78	3,90	2,73	355,39
A x B	91829975	10	9182997,5	5,24	3,15	2,42	1,89	1,64	1066,16
A x C	20860652,45	5	4172130,491	2,38	4,31	3,12	2,27	1,88	870,51
B x C	874708,7143	2	437354,3571	0,25	7,19	4,73	3,05	2,33	615,55
A x B x C	7093312,012	10	709331,2012	0,41	3,15	2,42	1,89	1,64	
hiba	306414092,2	175	1750937,67					CV%=	28,6

Az ismétlésnek nincs hatása, azaz a párhuzamos edények eltérései véletlenszerűek.

Az időnek, a párhuzamos méréseknek (a sorozat, b sorozat, c sorozat) és a talajszerkezetnek (laza, tömör) is van hatása a CO₂ emisszióra 0,1 %-os hibavalószínűséggel.

0,1 %-os hibavalószínűséggel van AxB kölcsönhatás, vagyis az idő szerinti emisszió tendenciája függ a párhuzamos mérésektől.

Van AxC kölcsönhatás, azaz 5 %-os hibavalószínűségi szinten az idő hatását befolyásolja a talajszerkezet hatása.

Nincs BxC és AxBxC kölcsönhatás.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Munkám során nyújtott támogatásáért és sok segítségért köszönetemet fejezem ki témavezetőmnek **Dr. Mészárosné Dr. Bálint Ágnesnek** és külső konzulensemnek **Dr. Torkos Kornélnak**, akik nagy türelemmel és kitartással várták dolgozatom megszületését.

Dr. Barabás Béla, Beke Károly, Kiss Lászlóné és Kampfl Orsolya bábáskodása szintén nélkülözhetetlen volt a mű létrejöttéhez.

Köszönöm a jelentős támogatást, amit a különböző kísérleti programokban és színhelyeken való együttműködésükkel nyújtottak számomra a következők:

BME, Geotechnikai Tanszék

Dr. Horváth György
Dr. Pusztai József

Helmholtz Umweltforschung Zentrum (UFZ)

Bernd Apelt
Bernd Hermann
Dr. Ines Merbach
Dr. Rolf Russow
Steffen Schlüter
Dr. Oliver Spott
Martina Stange
Dr. C. Florian Stange

MTA Talajtani és Agrokémiai Intézet

Dr. Szili-Kovács Tibor
Radimsky László

Pannon Egyetem Georgikon Kar

Dr. Berecz Katalin
Dr. Debreczeni Béláné
Kovács Mariann

SZIE, Állattani és Állatökológiai Tanszék

Dr. Bakonyi Gábor
Ványiné Surman Ildikó

SZIE, Gépipari Technológiai Intézet

Stojcsics Károly
Dr. Szakál Zoltán

SZIE, Kémia és Biokémia Tanszék

Dr. Heltai György
Dr. Abdousalam A. Algaidi
Ács Lajosné
Bálintné Kristóf Krisztina
Bernvalner Glória
Besse Aladárné
Dudás Jánosné
Dr. Fülöp László
Gyarmati Bernadett
Dr. Halász Gábor
Dr. Horváth Márk
Kruppiné Dr. Fekete Ilona
Laczkóné Szabeni Katalin

Mérőné Dr. Nótás Erika
 Molnár Erik József
 Molnár Jánosné
 Szaniszló Albert

SZIE, Környezetvédelmi és Környezetbiztonsági Tanszék

Atzél Béla
 Benséné Fekete Ildikó
 Cserháti Mátyás
 Harkai Péter
 Dr. Kriszt Balász
 Dr. Szoboszlay Sándor

SZIE, Mikrobiológiai és Környezettoxikológiai Csoport

Dudásné Dr. Posta Katalin

SZIE, Talajtani és Agrokémiai Tanszék

Prokainé Nemes Ágnes
 Rétháti Gabriella

A 2011/2012-es tanév II. félévében Műszeres Környezetanalitika tárgy keretében a következő környezetmérnök és ökotoxikológus hallgatók vettek részt az új mikrokozmosz rendszerrel végzett kísérletekben:

Angyal Zoltán András
 Bárdi Nóra
 Berta Kinga Manuéla
 Bónyai Andrea
 Bulla Eszter
 Czabányi Nikoletta Kitti
 Demény Tibor Lajos
 Hasznos Gábor
 Kanizsai Barbara
 Kerper Zsuzsanna Renáta
 Kis Bernadett
 Kovács Eszter
 Lovászi Dorottya Xénia
 Magyar Tamara Erzsébet
 Nagy Gyula
 Pfeffer Zsuzsanna
 Risa Anita
 Simon Edit
 Somfai Dávid
 Szabó Eszter
 Szalay Linda
 Takács Tünde
 Vadkerti Zsolt
 Varga Ibolya Julianna
 Varga Zsolt István
 Volf Anita
 Weisz Máté
 Wilk Tímea