



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

KAMPFL GYÖRGYI

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

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

1. A MUNKA ELŐZMÉNYEI, A KITŰZÖTT CÉLOK

1.1. A téma aktualitása, jelentősége; a munka előzményei

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 katari 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 szerves trágyázási, öntözési, biotermesztési) eljárásokat (Györi 2012) kidolgozni, amelyekkel a mezőgazdasági eredetű környezetszennyező gázok pl. (NO, N₂O, CH₄, CO₂) emissziója minimális szinten tartható. Ennek érdekében célszerű azokat a folyamatokat tanulmányozni, amelyek jelentősen hozzájárulnak a gázkibocsátáshoz, pl. CO₂ esetében a talajban lezajló aerob bomlási folyamatokat és a gyökérlégzést. A talajban végbemenő átalakulások nitrogén tartalmú gázemissziójával összefüggésben pedig elsősorban a denitrifikációs és nitrifikációs folyamatokat, valamint a rájuk ható környezeti tényezők: éghajlat, időjárás, hőmérséklet, csapadékmennyiség, a talaj fizikai és kémiai tulajdonságának, valamint a talajművelés hatásának meghatározó szerepét szükséges vizsgálni. 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 átalakulások által termelt számottevő NO és N₂O mennyiség járul hozzá a környezeti problémák fokozódásához. A talaj eredetű üvegházgáz-emisszió térbeli heterogenitását vizsgálva a talaj pH-jának, szerves anyag tartalmának és póruster 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 a bolygatatlan szerkezet megőrzésének, vagy pl. a talajtömörítésnek a kísérletek céljától függően van létjogosultsága és az üvegházgáz-emisszióra gyakorolt hatásának tanulmányozása fontos kérdés főként olyan országokban, ahol a talajtömörödés a mezőgazdasági művelés alatt álló terület nagy részét érinti. A N₂O és a CO₂ emisszió műszeres vizsgálata során általában gázkromatográfias módszereket alkalmaznak, a mérések során felmerülő

analitikai problémákról azonban az irodalomban kevés konkrét információ található, mint ahogy a laboratóriumi mikrokozmosz rendszerek kialakításának buktatói is zömében csak a gyakorlati munka során derülnek ki.

A Szent István Egyetem Mezőgazdaság- és Környezettudományi Kar (SZIE MKK) Kémia és Biokémia Tanszékén hosszú hagyományai vannak a főleg nitrifikációs és denitrifikációs eredetű környezetszennyező gázprodukciónak és az azt befolyásoló tényezők tanulmányozásának pl. OTKA pályázatok („Különböző nitrogénforrások és nehézfémek hatásának értékelése a talaj nitrogéntartalmú gázemissziójára” (T035189), valamint „Eltérő nedvességviszonyok és nitrogéntápanyagellátási módok hatása a talaj NO_x és CO_2 produkciójára, termékenységére és mikrobiológiai aktivitására szántóföldi és modellkísérletben” (72926)) keretében. A viszonylag kis költségigényű, kisméretű modellkísérletek lehetővé teszik a gázemissziót befolyásoló különböző tényezők reprodukálható körülmények közötti, tetszőleges kombinációban való tanulmányozását olyan ismereteket eredményezve, amelyek elemzése hozzájárulhat a nagyobb léptékű és költségesebb tenyészedény és szántóföldi kísérletek hatékonyabb megtervezéséhez.

A Kémia és Biokémia Tanszéken kialakított mikrokozmosz kísérleti rendszerekkel folytatott mérésekbe 2001-től kapcsolódtam be. Ezen vizsgálatokban különböző kezeléseken részesített talajminták fölött lévő gáztérből a dinitrogén-oxid (N_2O) és a CO_2 tartalmat mértük rendszeresen gázkromatográffal (GC), továbbá a nitrogén-monoxid (NO) mennyiségét is NO-analizátor használatával kézi injektálással, külső standardokat és egy pontos lineáris kalibrálást alkalmazva. A kísérletek során a mérésekkel kapcsolatban összegyűjtött tapasztalatok, valamint a talaj és műtrágya eredetű üvegházgáz-emisszióra vonatkozó irodalomban a mérések kivitelezésére vonatkozó csekély mennyiségű információ vezetett kutatómunkám célkitűzéseinek a megfogalmazásához.

1.2. Kitűzött célok

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 végeztem a mikrokozmosz eszközrendszer fejlesztését. 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 kezdhessenem 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.

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 (GC), amellyel dolgozni kezdtem a Simarmata et al. (1993) által alkalmazott és Kovács (1996), valamint Kriszt (1996) munkájában ismertettek szerint működött. Az 1. táblázat tartalmazza a rendszer Kovács (1996) által bemutatott főbb paramétereit, amely jelentősebb vonásait átvéve kezdtem meg kutatómunkámat Barabás javaslatai (2001) alapján.

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 (Váltószeleppel párhuzamos elrendezésben beépítve.)	1,82 m-es 80/100 mesh szemcseméretű Porapak Q
Detektorok	TCD	ECD
Vivógázok	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)	

A kezdeti két kísérletsorozatban 100-100 g talajt inkubáltam több ismétlésben vízkapacitásának 40, illetve 60 %-ra beállítva, a 800 cm³-es mikrokozmoszokban 50 kg N/ha (majd 100 kg N/ha) műtrágyaadagnak megfelelő KNO₃ kezelést alkalmazva. Az egy pontos lineáris kalibráláshoz 7,9 ppmv N₂O és 9,7 V/V % CO₂ tartalmú kalibráló gázt, valamint levegőt (21 V/V % O₂ és 78 V/V % N₂) alkalmaztam és a 250 µl-es gázmintákat Hamilton fecskendő manuális mintavétellel injektáltam a HP 5890 Series II GC-ba. 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 100 %-os N₂O-t használtam fel.

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 sor került a kromatográfiás rendszer módosítására. Első lépésként az oszloptér hőmérsékletét 50 °C-ról lecsökkentettem 30 °C-ra, majd további hőmérsékletcsökkentési lehetőségként a szárazjég alkalmazását próbáltam ki Torkos (2006) javaslata alapján.

3.1.1.2.2. A CO₂ megkötése előtétoszloppal

Mivel az előző megoldás nem növelte eléggé az elválasztás hatékonyságát, így az injektor és az ECD előtti analitikai oszlop közé beiktattunk egy nátronmésszel töltött üveg előtétoszlopot Barabás (2005) javaslatára.

3.1.2. A víz zavaró hatásának eliminálása

Egy új kísérletsorozatban összesen 45 mikrokozmosz edényben kívántuk vizsgálni a mű-, illetve szervestrágyázás üvegházgáz-emisszióra gyakorolt hatását 37 °C hőmérsékleten a talajt vízkapacitásának 60 %-ra nedvesítve. Méréseink során az alapvonal nagymértékű ingadozását és növekvő vízcsúcsok megjelenését tapasztaltuk, ami valamilyen vízelnyelő anyag alkalmazását tette szükségessé. Orosz (2006) javaslata alapján a Drierite nevű anyag – amely CoCl_2 indikátort tartalmazó CaSO_4 – 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.

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. (A membrán beépítésével egy időben megváltoztattuk az egész gázkromatográfias rendszer összeállítását, 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 megkísértem megállapítani az elválasztáshoz ideális áramlási sebességeket.)

Az egymástól világosan elkülöníthető összeállítások 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 μl és 250 μl 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).

3.2. 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 szájnnyílású, 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 cm^3 -es üvegedényt használtam két kísérletsorozatban.

A 3.1.1.1. fejezetben ismertetett első két kísérletsorozatban a mikrokozmoszok gáztere O_2 , N_2 , CO_2 és N_2O koncentrációjának változását mértük. (A 4. fejezetben a molekulaszita oszloppal elválasztott és TCD-vel detektált O_2 és N_2 mérések eredményeit ismertetem.)

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. 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.

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 berendezéssel 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 a talaj felső 0-10 cm-es rétegéből 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).

Az I. kísérletsorozatban próbamérésekhez vettem talajmintákat őszi kukoricatarlóról műanyag mintavevőt, ebbe illeszkedő mintatartó hengert és gumikalapácsot használva. 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 a talaj térbeni heterogenitásának tanulmányozása céljából. A III. és IV. kísérletsorozatban a gázemisszió térbeli változatosságának meghatározására két alkalommal olyan parcelláról vettem talajmintákat, 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 térbeli heterogenitást (adott mintaszám mellett esetenként nagyobb távolságokat is lefedve), ezért gyűjtöttem a mintákat a vázolt elrendezésben viszonylag kis területről.

3.2.3.2. Alkalmazott kezelések

3.2.3.2.1. Talajösszenyomás, víztartalom beállítás, műtrágya-adagolás

A 2. táblázat az alkalmazott kezelések legfontosabb jellemzőit tartalmazza. Az I. kísérlet kézzel történt talaj összenyomási tapasztalatai alapján a IV. kísérletben saját készítésű tömörítő eszközt használtam. Az összenyomást víztartalom-beállító oszlopon –200 kPa mátrixpotenciálra beállított talajjal végeztem. Az alkalmazott 1200 N nagyságú nyomóerő hasonló nagyságrendű volt más kompressziós kísérletek mechanikai terheléséhez (pl. Xu et al. 1992).

A II. III. és IV. kísérletben a szántóföldről vett 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 talajmintákhoz a lehető legegyszerűbben hozzáadva az oldatokat a SIBC munkacsoport által kifejlesztett speciális eszközzel. A mintákat olyan mikrokozmosz rendszerben helyeztem el, 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.

A 150 órás kumulált N_2O emisszió kiszámításához három 50 órás, különböző O_2/He arányú időszak gázprodukciónak összegeztem a III. és a IV. kísérletsorozatban. A kísérletek első 50 órájában az O_2/He arányok megközelítőleg normál légköri O_2 tartalmat biztosítottak, a második 50 órás időszakban $2,2 \pm 0,3 \%$ O_2 szintet, a harmadik 50 órás periódusban pedig nulla O_2 koncentráció teremtett anaerob körülményeket a minták számára. (A 2. táblázatban azokat a különböző O_2/He arányú időszakokat, amelyek N_2O emisszióit összegeztem a 150 órás számításokhoz, félkövér karakterekkel jelöltem.)

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

A mikrokozmoszokból kiáramló gázt egy másik Shimadzu 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 vizsgálata érdekében 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 két 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 mérési adat (adott időpillanatban mért gázkoncentrációk), valamint a ^{15}NO és $^{15}\text{N}_2\text{O}$ izotóparányok statisztikai elemzése a Sváb (1981) és Tolner et al. (2008) által ismertett egy-, két- és háromtényezős varianciaanalízis véletlen blokk elrendezést vizsgáló módszereivel történt.

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 többféle víztartalom beállítása mellett. Az eszköz a talajok víztartási görbéjének mérésére szolgáló függő vízoszlopos módszer szerint működik (Laufer 2005), amelyben a talajra gyakorolt szívóhatást úgy hozzuk létre, hogy a talajmintát tartalmazó csövet az alsó végén összekapcsoljuk egy változtatható magasságú szabad vízfelszínnel. 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 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. Az új mikrokozmosz rendszerrel először mesterségesen előállított eltérő szerkezetű talajminták gázemissziójának tanulmányozását kezdtem meg. A nagyobb erőhatással összenyomott minták esetében az előkísérletek során talajtömörítésre legmegfelelőbbnek a talajmechanikai vizsgálatokban alkalmazott Proctor-féle tömörítő mintájára Molnár (2012) által készített tömörítőt találtuk, amellyel a döngölő 6,5 cm-es magasságból való ejtésével $0,37 \text{ kJ/dm}^3$ -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 $0,16 \text{ kJ/dm}^3$ - $0,12 \text{ kJ/dm}^3$ -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 KNO_3 -oldat $0,5 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ talaj egységeken való alkalmazására is.

Ezután a kamra módszer laboratóriumi alkalmazásához a homokoszlop tetejére rögzített műanyag tölcésekbe helyeztem a talajmintákat tartalmazó hengereket, majd ezekre kb. 240 cm^3 térfogatú, 6 cm átmérőjű szeptummal lezárható üvegbúrákat illesztettem oly módon, hogy a mintatartó hengerek fölötti gáztér kb. 45 cm^3 -es térfogatú maradt.

A továbbiakban a már ismertetett módon Hamilton fecskendő mintavétellel, kézzel injektáltuk a $0,25 \text{ cm}^3$ -es gázmintákat a HP 5890 Series II gázkromatográfból és tartozékaiból álló 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 korábban (pl. 3.1.2.2. és 3.2.3.2.5.) ismertetett módszerekkel történt.

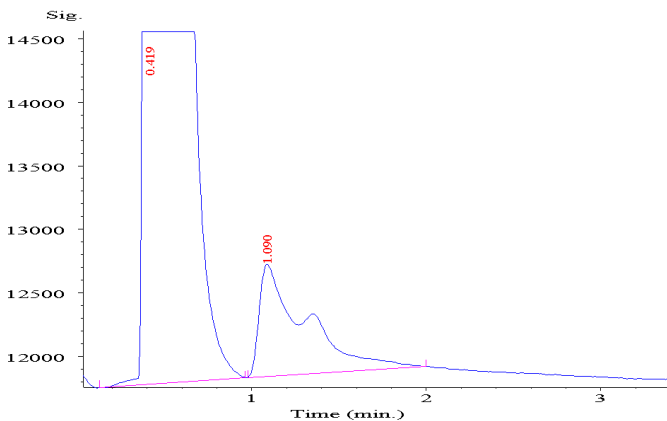
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1. Az analitikai módszerek optimalizálása

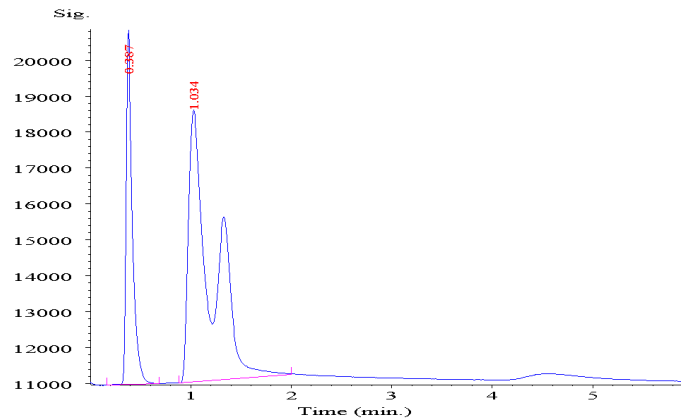
4.1.1. A gázkromatográfiás analitikai rendszer elválasztási hatékonyságának növelése

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. (1. és 2. ábra. A bemutatott kromatogramok a ChemStation szoftverrel végzett integrálások eredményeit ismertetik. A függőleges tengelyeken a jel nagyság, a vízszinteseken pedig az injektálástól eltelt idő látható. Az 1. és 2. ábrán a szemléletesség érdekében nem alkalmaztam azonos léptéket.) Az 1. ábrán megfigyelhető „tailing” okának keresése, valamint a 7,9 ppmv N₂O és 9,7 V/V % CO₂ tartalmú kalibráló gáz ECD-vel történő N₂O-mérése esetén látható átfedő csúcsok (2. ábra) az elválasztás hatékonyságával (Torkos 2004) kapcsolatban vetettek fel kérdéseket, így szükségessé vált a gázmintában található anyagok hatékonyabb elválasztása és a csúcsok korábbi azonosításának felülvizsgálata.



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



2. ábra 0,25 cm³ N₂O-t is tartalmazó kalibráló gázkeverék ECD kromatogramja

Bár (Kovács 1996) részletesen ismerteti a csúcsazonosítások menetét, amellyel meghatározta a mérni kívánt CO₂, N₂O, O₂ és N₂ retenciós idejét, az 1. táblázatban közölt retenciós idők a CO₂ és a N₂O esetében ellentmondásosak, a közölt kromatogramok szerint pedig az alkalmazott 9,6 ppmv N₂O-t és 9,6 V/V % CO₂-t tartalmazó kalibráló gáz szintén nem alapon elválasztott csúcsokkal jelentkezett. A tapasztaltak okaként felmerült tehát, hogy a bemutatott gázkromatográfiás összeállítás bizonyos koncentrációarányok esetén vagy nem volt képes elég hatékonyan elválasztani a kalibráló gáz két komponensét és a talajminták légtérében 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 oxigén szintén tartalmazó CO₂-ra is adhat jelet, főleg, ha a N₂O-hoz képest négy nagyságrenddel nagyobb mennyiségben van jelen a kalibráló gázban, vagy a mikrokozmoszok talajminták fölötti légtérben.

A változó mennyiségben N₂O-t és CO₂-t tartalmazó gázminták injektálásakor mért csúcs alatti területek adataiból megállapítható volt, hogy a N₂O jelenléte esetén a kb. 1,3 perc retenciós idejű csúcs területe nőtt meg, a CO₂ koncentráció változásakor pedig a kb. 1 perc retenciós idejű csúcs területe változott. Így az 1 perces retenciós idejű csúcsot a CO₂ csúcsaként, az 1,3 perckor eluálódó csúcsot pedig 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 Lofffield et al. (1997) által ismertetett rendszert alkalmazták.)

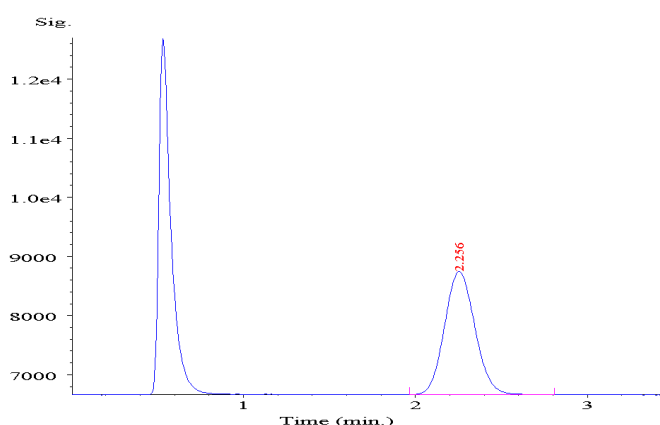
4.1.1.2. A CO₂ és a N₂O együttes elúciójának kiküszöbölése

4.1.1.2.1. Az oszloptér hőmérsékletének csökkentése szárazjéggel

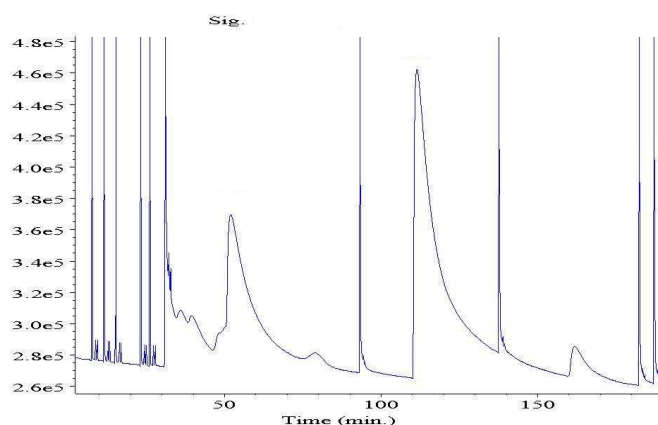
Tapasztalataim szerint 30 °C-ról 25 °C-ra történő oszloptér-hőmérséklet csökkentéshez meleg nyári időszakban egy átlagos 6 órás mérési időtartamú napon mintegy 10 kg szárazjégre lett volna szükség, így a szárazjég oszloptér-hőmérséklet csökkentő alkalmazásától eltekintettem.

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 3. 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.)



3. 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. ábra 0,25 cm³-es kalibrálógáz és mikrokozmosz headspace minták N₂O-mérése kb. 50 és 120 perckor erőteljesen jelentkező zavaró vízcsúcsokkal. (Az ábra több injektálás eredményének kromatogramját tartalmazza.)

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 (4. ábra), ami a méréseket oly mértékben zavarta, hogy valamilyen víztávoltító megoldást kellett találni.

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

A mérés folyamán az idő előrehaladásával párhuzamosan az ECD a kalibráló gáz 0,25 cm³ injektált térfogataiból egyre nagyobb csúcsterületeknek megfelelő jeleket érzékelt időben logaritmikusnak tekinthető változással. Bár mérési naponként a kalibrálások során korábban is rendszeresen előfordult a nap folyamán bekövetkező szisztematikus változás, azonban ilyen mértékű eltérések korábban nem jelentkeztek. (Az első kalibrálások átlagterületeit 100 %-nak tekintve a továbbiakban

220,4 %-os, 1331,1 %-os és 1894,7 %-os átlagterületeket mértem ugyanazon kalibráló gáz (0,25-0,25 cm³-es térfogatát injektálva.) Mivel a gázkromatográf rutinszerű használata igen bizonytalanra vált, így más megoldást kellett keresni a gázminták víztartalmának eltávolítására.

4.1.2.2. Nafion membrán alkalmazása előtétoszlopként

Következő lehetséges megoldásként a vízpára eltávolításra Nafion membránra 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 megkísértem megállapítani a legjobb elválasztási hatékonysághoz tartozó ideális áramlási sebességeket. Ennek során meghatároztam az egy elméleti tányérral egyenértékű magasság átlagértékeit (átlagos elmélet tányérhossz, <HETP>) a lineáris áramlási sebesség átlagának <u>) függvényében. Mivel az elemzési idő csökkentése érdekében a kisebb mértékű hatékonyság csökkenés vállalható (Balla 2006), a 300 kPa értékű fejnnyomás (9,77 cm/s lineáris áramlási sebesség) alkalmazása mellett döntöttem, ami mintánként 3 perc 38 másodperces elemzési idő alatt biztosítja a CO₂ és N₂O csúcs jó elválasztását. (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 (0-250 µl, 5 ppmv N₂O és 2 V/V % CO₂) kalibráló gáz minták területeinek és az injektált térfogatoknak a kapcsolatát tanulmányozva azt tapasztaltam, hogy egyik előtétoszlop alkalmazása esetén sem hagyjuk el az adott detektor lineáris mérési tartományát.

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. 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 már kevésbé meghatározó: (P < 0,05) szinten N₂O és (P < 0,01) szinten CO₂ esetén.

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 gázkromatográfiás rendszer főbb jellemzőit a 3. táblázat tartalmazza. (Érzékenységnövelési okokból az ECD hőmérsékletét a kezdetektől alkalmazott 250 °C-ról a későbbiekben 300 °C-ra emeltem Torkos (2007) javaslata alapján.)

3. 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)
Vivógázok	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 szájnylású, csiszolatosan zárható üveg mikrokozmoszok

A nagyobb méretű bolygatatlan talajminták inkubálására is alkalmas eszközök felhasználásával végzett kísérletek eredményei közül az elsők arra a tényre hívták fel a figyelmet, hogy a normál légköri összetételből kiinduló vizsgálatok során a mikrokozmoszok talajminták fölötti légterében bekövetkező O₂- és N₂-koncentráció-változások olyan kismértékűek, hogy az megakadályozza az eredményes mérések kivitelezését – a Paul & Clark (1989) által megállapítottakkal összhangban.

4.2.2. Mikrokozmosz kísérletekben alkalmazott üres folyadéküvegek gáztömörségének vizsgálata

A folyadéküvegek gáztömörségének 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). (A kisebb koncentrációkban megtalálható, viszont az ECD által pontosabban detektálható N₂O koncentráció változása az idő függvényében pedig még jelentősebb (P < 0,001).

4.2.3. Talaj eredetű üvegházgáz-emisszió on-line vizsgálatára alkalmas mikrokozmosz eszközrendszerrel 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) különbségek voltak a talajszerkezet, valamint a különböző műtrágya- és talajlevegő oxigénkoncentrációk hatásában. Az I. kísérletben már megfigyelhető volt az egyes mintákban 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 volt, hogy az esetleg már egyébként is a talajban lévő nagyobb mennyiségű tápanyag egyenletesebb eloszlása eredményezte a fokozott N₂O termelést. Nem volt kizárható azonban az esetlegesen eltérő mértékű tömörítés hatása sem, ezért a továbbiakban felmerült a tömörítés mérhetővé és egységesíthetővé tételének az igénye, amint felvetődött a rendkívüli mértékű N₂O emissziót produkáló mintához esetleg hasonló viselkedésű minták gyakoriságának vizsgálata is a N₂O emisszió térbeli változatosságának tanulmányozása felé irányítva a figyelmet. (A 4. táblázatban röviden összefoglalom az UFZ-ben végrehajtott kísérletek statisztikai elemzésének eredményeit.)

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.

A II. kísérletben megfigyeltem a csökkenő O₂/He arányok által előidézett új N₂O emissziós csúcsok megjelenését. Az oxigénszint csökkenésre válaszul bekövetkező nagyobb mértékű N₂O kibocsátás

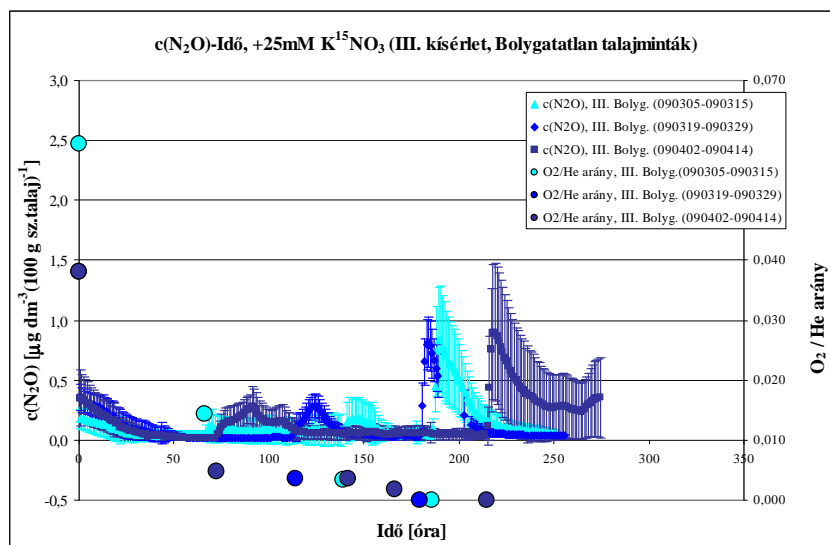
megjelenésének időpontját tekintve megállapítható, hogy a változások időben igen gyorsan (a gázminták mérésének időbeli felbontásába eső 1 órás időtartamhoz közeli időkülönbséggel) követték egymást, ami megegyezik pl. Ball et al. (2008) szántóföldi mérési eredményeivel. A legmagasabb N₂O koncentrációkat 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 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).

A teljes mikrobiális aktivitást reprezentáló CO₂ kibocsátás időbeli változását tanulmányozva azt tapasztaltam, hogy 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 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, 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 termelődésben több szerző is felhívja a figyelmet (pl. Beckmann et al. 2004, Almaraz et al. 2009).

A III. és IV. kísérletben azonos koncentrációjú műtrágya kezelése mellett szintén megfigyelhetőek szignifikáns (P < 0,001) különbségek a gázemisszió időbeli változásában, valamint a különböző talajlevegő oxigén-koncentrációk hatására (P < 0,001) 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. (Illusztrációként ld. az 5. ábrát.) Az eltérő talajszerkezetek, azaz a bolygatatlan vagy tömörített talajminták alkalmazása szintén szignifikánsan (P < 0,001) 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) nagyobb a bolygatatlan mintáéinál. Az egyes minták gáz koncentrációi közötti különbségek a tömörített talajminták esetében kisebbek, mint a bolygatatlanoknál. Az eredmények megegyeznek pl. Bruland et al. (2006) eredményeivel, amelyek szerint a talajművelés a talajtulajdonságokra homogenizáló hatással van.

III. és IV. kísérletben N₂O kibocsátó forró foltok létezését is észleltem hasonlóan a pl. Mathieu et al. (2006) által tapasztaltakhoz, aki forró folt viselkedésű minta esetén az átlagos N₂O emisszió mintegy hatszorosát tapasztalta. Kísérleteimben a megnövekedett gázemisszió 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 mikro-helyeket indukál. Ez a nagyobb mértékű mikrobiális aktivitás az összes mikroba tevékenységét jellemző CO₂ emissziós diagramokon is felismerhető

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.

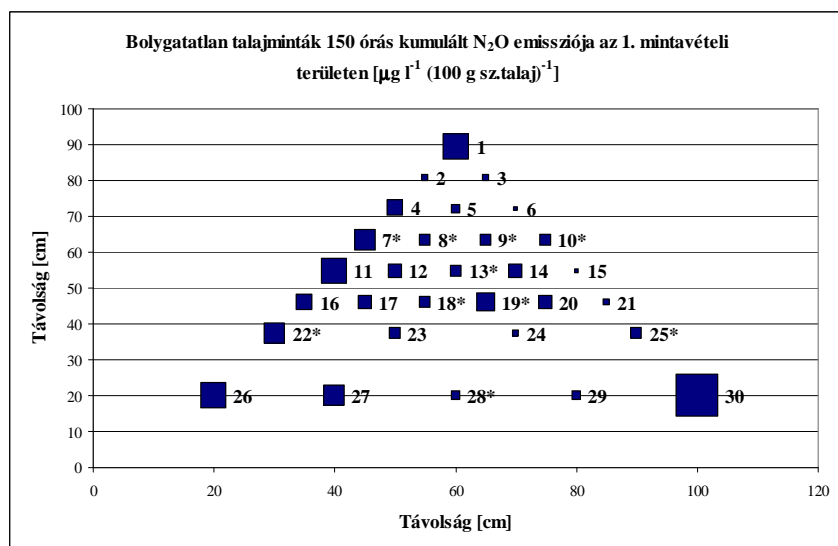


5. ábra A N_2O koncentráció időbeli változása csökkenő O_2 koncentráció és $25 \text{ mM } K^{15}NO_3$ műtrágya kezelés esetén. (Bolygatatlan talajminták, III. kísérlet. A 3×10 talajminta inkubálásának N_2O emisszió átlagai a szórásokkal, valamint az egyes részvizsgálatokhoz tartozó O_2/He arányok.)

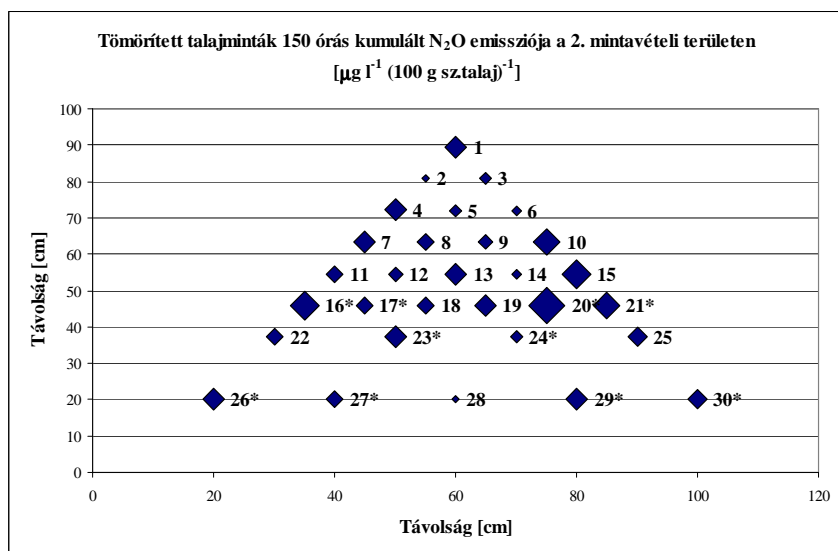
A gázemisszió térbeli változatossága és a forró foltok megléte a mintagyűjtő területek térképén is tanulmányozható (6. és 7. ábra). A minták fizikai mérete hasonló volt, a diagramok jelölései arányosak a 150 órás kumulált N_2O emisszióval. (Az esetleges mérési szünetek miatt lineárisan korrigált értékeket 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 N_2O kibocsátó forró foltok elhelyezkedtek a közel nulla emissziójú mintavételi pontok szomszédságában is.

A 8. és 9. 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.

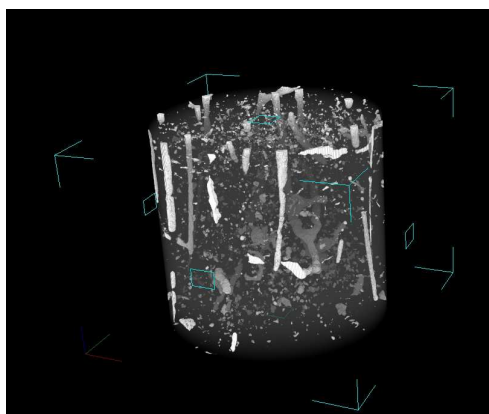
Két különböző szerkezetű minta CT-képének elemzése során Schlüter (2009) meghatározta a konnektivitást jellemző Euler-számokat is. A tömörített minta kisebb értékei kis pórusok intenzívebben összekapcsolt pórusrétegre utalnak, amely az összepréselés során alakult ki megegyezően Shestak & Busse (2005) 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 pórus szerkezete, amely inkább aerob körülményeket és kisebb denitrifikációs aktivitást eredményez.



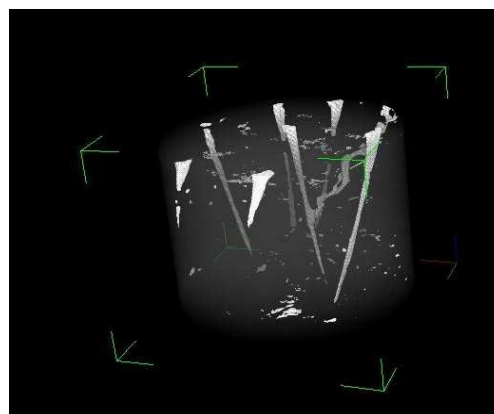
6. ábra Bolygatatlan talajminták 150 órás kumulált N₂O emissziója a III. kísérletben. A jelek mérete arányos a gázemisszióval. A *-gal jelölt szimbólumok korrigált adatokat jelölnek.



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



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



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

4. 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<0,1	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

4.2.3.2. Az egyes kísérletsorozatokban mért műtrágya eredetű ^{15}NO és $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 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 $^{15}\text{KNO}_3$ -kezelést kapott talajmintái által kibocsátott ^{15}NO és $^{15}\text{N}_2\text{O}$ emisszió mérése során az a legszembetűnőbb tapasztalat, hogy míg a $^{15}\text{NO}_3^-$ -eredetű, tehát igen nagy valószínűséggel denitrifikációs $^{15}\text{N}_2\text{O}$ emisszió megfigyelhető a kísérletek teljes időtartama alatt (11. ábra), addig a nyomjelzett műtrágyából származó ^{15}NO túlnyomóan csak a szigorúan anaerob fázisokban detektálható (10. ábra). A $^{15}\text{NO}_3^-$ -eredet és az anaerobitás szükségessége aláhúzza a denitrifikációs keletkezési mechanizmust, többféle lehetséges oka is lehet azonban annak, hogy amennyiben a NO kötelező intermedier a denitrifikáció nitrátból N_2O képződése felé vezető anaerob folyamatokban (Russow et al. 2009), akkor miért nem sikerült a műtrágya eredetű $^{15}\text{N}_2\text{O}$ jelenlétéhez hasonlóan kimutatni a ^{15}NO -t a kísérletek teljes időtartama alatt. Schuster & Conrad (1992) hangsúlyozza a diffúzió NO kibocsátásra gyakorolt hatását, pl. 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 „áldozatul esik” a mikrobiális átalakulás-sorozat következő lépésének, azaz tovább alakul N_2O -dá, még mielőtt jelenléte detektálható lenne. (Global (2001) szerint a vízzel telítettségű állapothoz közel lévő talajok nagyfokú denitrifikációs aktivitást, de csökkent mértékű NO és N_2O emissziót mutatnak, ami a kismértékű O_2 utánpótlásnak és a limitált NO, valamint N_2O diffúzióknak köszönhető.)

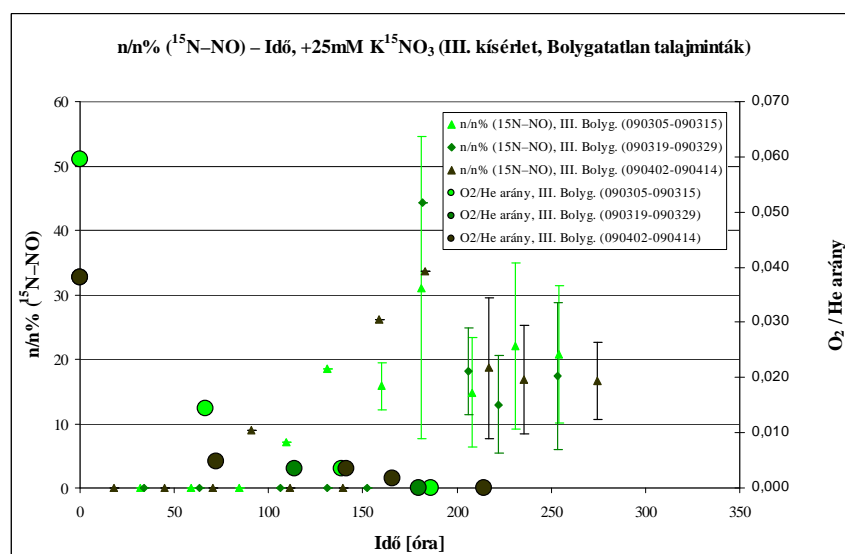
4.2.3.2.2. A csökkent mértékű NO emissziót alátámasztó diffúzió limitált hipotézis kizárólagosságának elemzése; az alacsonyabb ^{15}NO n/n% egyéb lehetséges okai

Kísérleteim alatt egy-egy mérési sorozaton belül a talajminták mikrokozmosz rendszerbe rögzítése után az adott arányú O_2 / 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 O_2 -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.

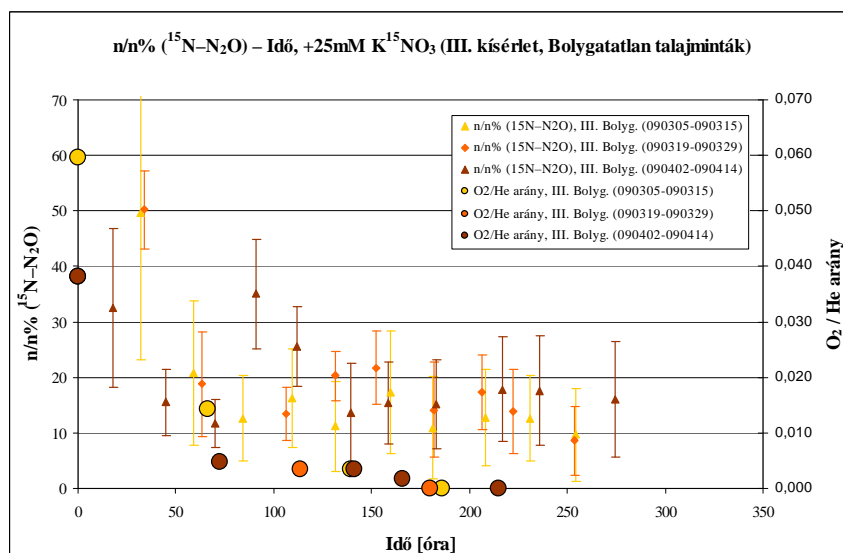
A megfigyelt csökkent mértékű NO emisszió alátámasztásaként a diffúzió limitált hipotézis kizárólagos feltételezésének az adatok statisztikai elemzése is ellentmond, ami feltárta, hogy az O_2/He arány szignifikáns ($P < 0,001$) hatásán kívül a vizsgált 3 x 50 órás időszak alatt a talajszerkezetnek is szignifikáns ($P < 0,05$) hatása van a ^{15}NO emisszióra, szignifikánsan nagyobb ^{15}NO kibocsátást eredményezve tömörített talajminták esetén. Az észlelt jelenség egyik lehetséges magyarázatának látszik tehát az, hogy az O_2 mentes időszak alkalmas ad a gáztérbe kidiffundáló rövid élettartamú (mintegy 100 s, Papp & Kümmel 1992) NO detektálására, amely O_2 hiányában nem tud kémiai NO₂-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 szolgáltatathatják. 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. Mivel anaerob szakaszokban ^{15}NO -t és $^{15}\text{N}_2\text{O}$ -t is sikerült detektálniuk 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. A N_2O emisszióhoz hasonlóan a $^{15}\text{N}_2\text{O}$ esetén is időben egyre csökkenő mértékű kibocsátás figyelhető meg.



10. 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.)



11. 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.)

4.2.4. 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 2012-ben végzett kísérletek statisztikai elemzésének eredményeit az 5. táblázatban foglalom össze.

Megállapítható, hogy az idő mellett a talajszerkezetnek is szignifikáns hatása volt a NO és a N_2O 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 N_2O 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 N_2O és a CO_2 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 levegőzettségű 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 CO₂ 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 CO₂, valamint a magas N₂O kibocsátásért. Az előzőekkel szemben viszont Chatskikh & Olesen (2007) hagyományos művelésű (20 cm mélységű szántás), csökkentett művelésű (8-10 cm-es társcsázás) és direktvetéses talaj esetén a talajlazítás mértékének növekedésével párhuzamosan emelkedő CO₂ és N₂O 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 CO₂ 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 CO₂ kibocsátását eredményezi. E megfigyelések valószínűsítik, hogy az első kísérletsorozat friss talajmintáinak élénk mikrobiális aktivitása – amely a bolygatás (szítálás, 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.

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 örvendetesen csökkentette.

A NO és a N₂O kibocsátás időbeli változásának alakulása 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 N₂O-dá, ami időben később játszódik le a következő denitrifikációs lépésben (Russow et al., 2009; Kristóf et al., 2008). A NO-tól eltérően ugyanis a N₂O 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. A hasonlóan eltérő maximális CO₂ produkció értékek 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, 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 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.

5. táblázat Az új mikrokozmosz rendszerrel végrehajtott két kísérletsorozat eredményei statisztikai elemzésének 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		
Második	CO ₂	P < 0,001	–	P < 0,001	P < 0,05
	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		

4.3. 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 $^{15}\text{NO}_3^-$ műtrágya eredetű ^{15}NO és $^{15}\text{N}_2\text{O}$ emisszió vizsgálata során a csökkent mértékű ^{15}NO 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 tényérral 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

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 bolygatatlan 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.

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 O_2 -mentes körülmények kialakulását. (A párolgás miatti

vízvesztés 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 égvői 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 kiperéselt vizet. Lehetőség szerint a jövőben hasonló talajtömörítési vizsgálatok során összehasonlító méréseket kell végezni a Magyarországon rendelkezésre álló megfelelő mérőeszközökkel.

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 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 feldolgozását lehetőség szerint folytatni szükséges.

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 áteresztő, de a nagyobb molekulákat, hidratált ionokat visszatartó membránt kell keresnünk.

IRODALMI FORRÁSOK

- 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.
- 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.
- 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.
- 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., GUPTA S.C. (1986): Compressibility 479-492.p. In: KLUTE A.:*Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy.
- 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.
- BUFFINGTON R., WILSON K. (1991): Detectors for Gas Chromatography. Avondale: Hewlett Packard. 1-45. 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.
- 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.
- GLOBAL (2001): Global estimates of gaseous emissions of NH₃, NO and N₂O from agricultural land. Rome: International Fertilizer Industry Association.
- 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.
- 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.

- 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.
- HORVÁTH E. (2007): Szóbeli közlés
- Hungarian Energy Power Kft. (2010): CO₂ kibocsátási kvóta kereskedelem. <http://www.hunep.eu/hu/tevekenysegeink/co2-kibocsatasi-kvota-kereskedelem>
- 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.
- 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.
- Kiotói Egyezmény (2007): http://www.globalisfelmelegedes.info/index.php?option=com_content&task=view&id=46&Itemid=68
- KOVÁCS K. (1996): Mikroszervezetek denitrifikációs tevékenységének nyomonkövetése gázkromatográfiás módszerrel. Gödöllő: Gödöllői Agrártudományi Egyetem
- 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 *Sreptomyces nitrosporeus* N₂O-termelésének (aerob denitrifikáció) vizsgálata. *Agrokémia és Talajtan* 45. (3-4), 315-324. p.
- 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.
- LAUFER I. (2005): Gravitációs elven működő víztartási görbe-mérő berendezés felépítésének dokumentációja 3-15. p. <http://vit.bme.hu/tdk/2005/dolgozatok/lauffer2.pdf>
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- MOLNÁR E.J. (2012): Molnár-féle talajtömörítő berendezés.
- 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
- [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., 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.

- PAUL E.A., CLARK F.E. (1989): Soil Microbiology and Biochemistry. Academic Press, Inc. San Diego. 133-164. p.
- ROCHETTE P. (2008): No-till only increases N₂O emissions in poorly-aerated soils. *Soil and Tillage Research* 101. (1–2), 97-100. 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 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.
- 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.
- SCHLÜTER S. (2009): szóbeli közlés
- 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.
- 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.
- 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.
- SPREITZER H. (2010): A nitrogén ciklus modellezése talajoszlop kísérlettel. Gödöllő: Szent István Egyetem
- STANGE C.F. (2008): Szóbeli közlés
- 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 N₂O 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.
- STÜVEN R., BOCK E. (2001): Nitrification and denitrification as a source for NO and NO₂ production in high-strength wastewater. *Water Res.* 35 (8) 1905-1914. p.
- SVÁB J. (1981): Biometriai módszerek a kutatásban. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest
- 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_Eszter.pdf
- 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.
- 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.
- 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.

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 agro-ecosystem in Southeast China. *Chemosphere-Global Change Science* 2. 207–224. p.

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁHOZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK

Tudományos folyóiratban megjelent publikáció

Szili-Kovács T., Bálint Á., Kampfl Gy., Kristóf K., Heltai Gy., Hoffmann S., Lukács A., Anton A. (2009): Szilikoncső alkalmazása talajlevegő-mintavételhez bolygatatlan talajoszlopokban a CO₂- és N₂O-koncentráció meghatározásához. *Agrokémia és Talajtan*, 58/2: 359-368.

Algaidi, A.A., Bayoumi Hamuda, H.E.A.F., Nótás E., Kristóf K., Kampfl Gy., Hamid, Y.S., Heltai Gy. (2007): A szennyező nehézfémek hatása a talajbaktériumok mennyiségére és a talajlégzésre in vitro körülmények között. *Agrokémia és Talajtan*, 56/2: 353-366.

K. Kristóf, Gy. Kampfl, Gy. Heltai, E. Nótás, A. A. Algaidi (2007): Examination of NO_x and CO₂ production in agricultural soils. *Cereal Research Communications*. 35/2: 689-692.
IF: 1,19 (2007)

Gy. Kampfl, K. Kristóf, A.A. Algaidi, H.E.A.F. Bayoumi Hamuda and Gy. Heltai (2007): Study of NO_x and CO₂ production of cultivated soil in closed microcosm experimental system. *Microchemical Journal*, Volume 85, Issue 1: 31-38.
IF: 1,558 (2006)

Kristóf K., Kampfl Gy., Algaidi A.A., Bálint Á., Bakonyi G., Heltai Gy. (2005): Study of several factors of influencing the N₂O and CO₂ release of cultivated soil in microcosm experiments. *Scientific Bulletin of Szent István University, Gödöllő, Hungary*. pp: 133-146.

Teljes szövegű konferenciaközlemény

Bálint Á., Kampfl G., Nótás E., Hoffmann S. Berecz K., Kristóf K., Anton A., Szili-Kovács T., Gyarmati B., Heltai G. (2010): Az üvegházhatású nitrogén oxidok és széndioxid képződése a talajban. Georgikon napok. In: Lukács Gábor (szerk.): *Gazdaságosság és/vagy biodiverzitás?* 52. Georgikon Napok: A konferencia előadásainak összefoglalói. Keszthely, 2010.09.30-2010.10.01. 21-31. p. (ISBN:978-963-9639-38-6, 978-963-9639-39-3)

T. Szili-Kovács, Á. Bálint, Gy. Kampfl, K. Kristóf, E. Nótás (2009): Development of silicone tube air sampler to study water stress in soil monoliths. *Cereal research Communications*, 37: 419-422.

Kampfl Gy., Schlueter S., Gyarmati B., Apelt B., Bálint Á., Stange C. F. (2009): Talajszerkezet és üvegházgázemisszió kapcsolata. In: *Eötvös Konferencia 2009*. Budapest, 2009.09.30. 100-124. p. (ISBN: 978-963-88739-0-3)

K. Kristóf, Gy. Kampfl, M. Cserhádi, P. Harkai, Gy. Heltai (2008): Influence of different nutrient sources and microbial activity on the NO, N₂O and CO₂ emission of soil. *Cereal Research Communications*, 36: 1071-1074.