

УДК 557.577.13: 624.131.6 (210.7) (262.5) (477.74)

**С. В. Мединец**, н. с.<sup>1</sup>, соискатель<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Региональный центр интегрированного мониторинга и экологических исследований, Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова (ОНУ), пер. Маяковского 7, 65082 Одесса, Украина

<sup>2</sup>Университет Фрайбурга, Жорж-Келер-Алее 53/54, D-79110 Фрайбург, Германия

<sup>3</sup>Институт метеорологических и климатических исследований (ИМК), Карлсруйский технологический институт (KIT), Кройцегбанштрассе 19, D-82467 Гармиш-Партенкирхен, Германия  
s.medinets@gmail.com

## РЕЗУЛЬТАТЫ АТМОСФЕРНО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ N<sub>2</sub>O И CH<sub>4</sub>

В данной работе представлены результаты впервые проведенных на Украине в 2009-2010 гг. атмосферно-химических исследований потоков парниковых газов N<sub>2</sub>O и CH<sub>4</sub> вблизи Одессы, на черноземах южных в рамках международного проекта NitroEuro-горе. Представлены и проанализированы экспериментальные результаты наблюдений для данного региона и типа почв. Рассчитаны годовые бюджеты для метана и закиси азота, оценен фактор эмиссий N<sub>2</sub>O.

**Ключевые слова:** N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, черноземы южные, фактор эмиссии N<sub>2</sub>O.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно [12], что биосферные системы, и особенно антропогенно-измененные, могут являться как источником атмосферных газов, так и их стоком. При этом, для многих газов процессы эмиссии и поглощения происходят одновременно [16]. Так как азот является лимитирующим биогенным фактором для большинства экосистем, то любые нарушения биогеохимического цикла азота, за счет привнесения его излишнего количества антропогенного происхождения, оказывают прямое влияние на функционирование экосистемы, ее биоразнообразие и на состав приземной атмосферы [12, 13]. Значительные успехи в изучении этих процессов были достигнуты в последнее десятилетие [12, 16, 31]. Увеличение содержания газовых соединений азота в атмосфере в последние десятилетия в Европе [12], которое происходит из-за роста использования азотных соединений в сельском хозяйстве и химических производствах [12, 17, 32], стимулировало исследования путей и механизмов эмиссии и поглощения подстилающей поверхностью, особенно сельскохозяйственными ландшафтами. Эмиссия парниковых газов (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O и CH<sub>4</sub>) подстилающей поверхностью агроландшафтных систем в настоящее время рассматривается как одна из основных причин глобального потепления [15, 25]. Известно [8], что вклад атмосферного метана в общий парниковый эффект составляет около 20 %, занимая второе место после CO<sub>2</sub> с 50 % вкладом. При этом коэффициент

поглощения инфракрасного излучения у  $\text{CH}_4$  в 32 раза больше, чем у  $\text{CO}_2$  при относительно коротком времени пребывания в атмосфере около 8-12 лет.  $\text{N}_2\text{O}$ , в свою очередь, дает более скромный вклад (около 4 %) в парниковый эффект и характеризуется гораздо большим коэффициентом поглощения теплового излучения (в 150 раз больше у  $\text{CO}_2$ ) и временем пребывания в атмосфере (около 100-200 лет). Доказано [29], что именно пахотные земли ответственны за основную часть эмиссий парниковых газов в мировом масштабе, а именно: за 54 % всех антропогенных эмиссий  $\text{N}_2\text{O}$  и 46 % эмиссий  $\text{CH}_4$ . При этом, использование удобрений (как минеральных, так и органических), полив, обработка почвы приводит, как правило, к увеличению эмиссий азот-содержащих газов, в том числе  $\text{N}_2\text{O}$ , в атмосферу и оказывает влияние на обменные процессы  $\text{CH}_4$  [1, 4, 12, 16, 19, 27, 30, 31]. Экспериментальное определение интенсивности протекания обменных процессов на границе раздела поверхностей является важной задачей при исследовании биогеохимических циклов. Исследованию биогеохимического цикла азота, биосферно-атмосферных трансформаций его составляющих, влиянию данного цикла на содержание парниковых газов в атмосфере и на экосистемы в целом был посвящен международный проект “Цикл азота и его влияние на баланс парниковых газов в Европе” (NitroEurope) программы ЕС-FP6 [12, 32], в котором Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова (ОНУ) принимал участие в качестве официального партнера. Особое внимание в вышеназванном проекте уделялось агроландшафтам пахотных земель, в частности черноземам южным, по которым ин-формация практически отсутствует [23, 31, 32].

*Целью нашего исследования* является изучение потоков парниковых газов  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$  на границе почва-атмосфера и определение основных составляющих обменных процессов (эмиссии/поглощения) данных газов на черноземах южных. *Объектом исследования* является приземный слой атмосферы над типичными пахотными землями (черноземами южными) юга Украины. *Предметом исследования* являлись потоки парниковых газов закиси азота и метана на границе почва-атмосфера.

Полученные экспериментальные результаты позволят охарактеризовать роль пахотных земель (черноземы южные) юга Украины как источника или стока в отношении важных парниковых газов ( $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$ ). В ближайшей перспективе результаты проведенного исследования могут быть использованы для составления алгоритмов расчета баланса азота в агроэкосистеме и определения эффективности использования азотных удобрений для исследуемого агроландшафта.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### *Место проведения исследований*

Данная работа была проведена на научно-исследовательской станции атмосферного мониторинга “Петродолинское”, которая была создана в 2006 г. в

рамках международного проекта ЕС FP6 NitroEurope (контракт № 017841) [32], и располагается вблизи с. Петродолинское в центре пахотного участка ассоциации сельскохозяйственных предприятий “Гранит”, площадью 8 га, на типичных для Юга Украины почвах – черноземах южных [1], на удалении около 30 км от г. Одессы [22]. Исследуемый участок расположен в зоне умеренно-континентального климата со среднегодовой температурой воздуха 10,1 °С, со среднегодовой относительной влажностью 76,0 с преобладающим ветром (3,9 м с<sup>-1</sup>) северных и северо-восточных направлений и среднегодовой суммой осадков 464 мм.

#### *Севооборот и сельскохозяйственная деятельность*

Исследуемый участок используется для сельскохозяйственных целей более 200 лет. В период исследований на данном участке выращивались следующие культуры: ячмень (2009 г.), озимая пшеница (2009/2010 гг.) и в октябре 2010 г. был посеян озимый лук (арбажейка). В 2009-2010 гг. вносились только удобрения (N, P, K) в формах CO (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-N; NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-P и -N; KNO<sub>3</sub>-K и -N; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-K и -P [22].

#### *Измерение потоков N<sub>2</sub>O и CH<sub>4</sub>*

Потоки N<sub>2</sub>O и CH<sub>4</sub> с сентября 2009 г. по декабрь 2010 г. определялись с использованием автоматических почвенных камер SIGMA (System for Inert Gas Monitoring by Accumulation) [2, 34]. Три почвенные камеры (размером 0,3x1,5 м<sup>2</sup>) располагались на расстоянии примерно 70 м от станции мониторинга в трех разных направлениях. Отбор проводился автоматически 3 раза в сутки в специальные фольгированные пакеты в соответствии с методикой [2]. Образцы пересылались в лабораторию Центра экологии и Гидрологии (Эдинбург, Великобритания) и анализировались на газовом хроматографе с детектором электронного захвата (ECD) для определения N<sub>2</sub>O и пламенно-ионизационным детектором (FID) для определения CH<sub>4</sub> [26, 33].

#### *Метеорологические наблюдения*

Метеорологические наблюдения проводились с помощью автоматической погодной станции “Mini-Met” (Skye Inst., Великобритания), расположенной на станции атмосферного мониторинга “Петродолинское”. Измерения выполнялись каждые 10 с и усреднялись каждые 30 мин автоматически в соответствии с методикой [26].

#### *Статистическая обработка*

Для выявления взаимосвязей между исследуемыми параметрами использовался корреляционный анализ и мультирегрессионная модель. При сравнении средних величин (для определения их значимости) использовался t-тест Стьюдента (нормальное распределение). Статистическая обработка результатов выполнена с использованием программного обеспечения SPSS Statistics (версия 20.0 для Windows, IBM, 2011) и STATISTICA (версия 8.0 для Windows, StatSoft, Inc., 1984-2007). Диаграммы были построены при помощи MS Excel 2010.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Анализ средних ежемесячных значений потоков  $N_2O$  представленных на рис. 1, показал, что на исследуемом участке “черноземов южных” в течение всего периода исследований с сентября 2009 г. по декабрь 2010 г. потоки закиси азота изменялись в пределах от  $-12,8 \pm 8,0$  г N га<sup>-1</sup> мес<sup>-1</sup> до  $103,8 \pm 36,0$  г N га<sup>-1</sup> мес<sup>-1</sup>.

Следует отметить, что в осенне-зимний период (рис. 1) наблюдались незначительные потоки эмиссии  $N_2O$  (до  $6,8 \pm 9,4$  г N га<sup>-1</sup> мес<sup>-1</sup>) и потоки поглощения почвой (до  $-12,8 \pm 8,0$  г N га<sup>-1</sup> мес<sup>-1</sup>), что, по-видимому, было связано с сезонными изменениями температуры и влажности почвы (рис. 2), оказывающими прямое влияние на активность почвенных микроорганизмов. Суммарный поток  $N_2O$  за периоды с сентября 2009 г. по январь 2010 г. и с августа по декабрь 2010 г. составил  $-17,0$  г N га<sup>-1</sup>, что позволяет утверждать, что “черноземы южные” исследуемого участка в данный период поглощали атмосферный  $N_2O$ .

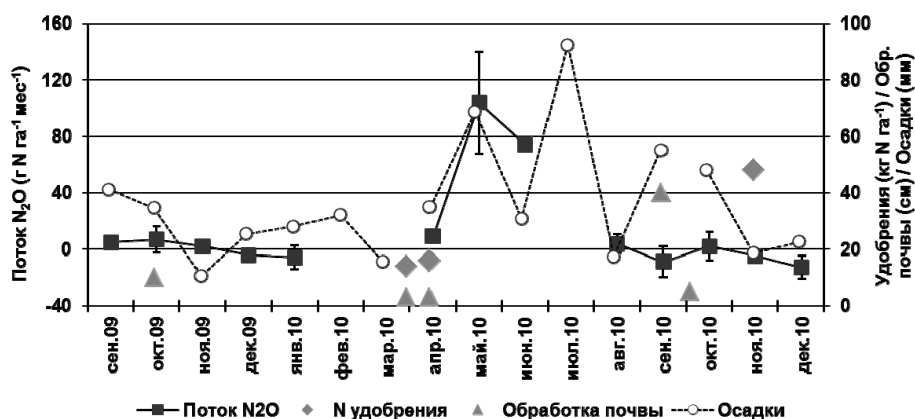


Рис. 1. Распределение средних ежемесячных потоков  $N_2O$  (г N га<sup>-1</sup> мес<sup>-1</sup>), атмосферных осадков (мм) и данных полевого менеджмента (обработка почвы и количество вносимых удобрений).

Незначительное увеличение величины эмиссий наблюдалось после обработки поля осенью в октябре 2009 и 2010 г. Статистически значимые ( $p < 0,01$ ) значения потоков (эмиссии)  $N_2O$  из почвы в атмосферу наблюдались в период активного вегетационного роста (с апреля по июнь 2010 г.). Пиковое значение было зафиксировано в мае 2010 г. ( $103,8 \pm 36,0$  г N га<sup>-1</sup> мес<sup>-1</sup>) и в 15 раз превысило максимальное значение осенне-зимнего периода (рис. 1). Данное повышение эмиссий  $N_2O$  было вероятно вызвано совместным действием агрохозяйственных (внесение удобрений в конце марта ( $14$  кг N га<sup>-1</sup>) и в середине апреля ( $16$  кг N га<sup>-1</sup>), обработкой почвы в те же периоды) и метеорологических факторов (значительные атмосферные осадки ( $134,2$  мм) и резкое повышение температуры).

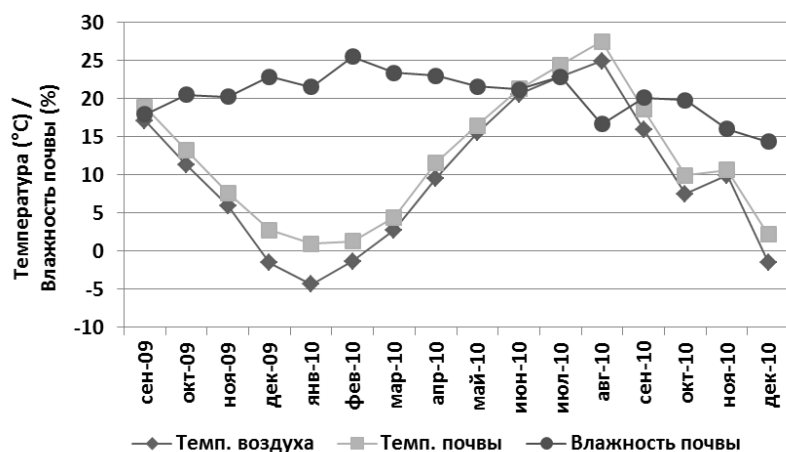


Рис.2. Среднемесячные значения температуры (°C) воздуха, температуры (°C) и влажности (%) почвы на глубине 5 см.

Таким образом, за апрель-июнь 2010 г. количество потерянного почвой азота в форме  $N_2O$  достигло рекордного показателя  $187,3 \pm 36,2$  г N га<sup>-1</sup>. Статистическая обработка полученных данных показала, что одним из основных факторов, повышающих эмиссию  $N_2O$ , являются атмосферные осадки, что хорошо согласуется с данными Скибы и Смита [28], которые считают осадки одним из ключевых факторов, влияющих на интенсивность эмиссии  $N_2O$  из почвы за счет денитрификации. До недавнего времени считалось [28], что именно денитрификация является основным механизмом продуцирования  $N_2O$ , однако в своем последнем обзоре Буттербах-Баль и др. [9] приводят неопровержимые доказательства вклада других процессов (ко-денитрификация, нитратная аммонификация, анаммокс, спаренная нитрификация-денитрификация и др.), причем как в анаэробных, так и в аэробных условиях.

В связи со сложностью выделения конкретного фактора или механизма необходимо рассматривать совокупность факторов, каждый из которых может оказывать какое-то влияние на тот или иной процесс [9]. Данная стратегия была использована нами в данной работе. Несмотря на то, что статистически значимая положительная корреляционная взаимосвязь была выявлена только между потоками  $N_2O$  и суммой выпавших атмосферных осадков ( $r = 0,51$ ;  $p < 0,05$ ), использование мультирегрессионной модели показало, что большинство факторов как агрохозяйственных (обработка почвы, внесение удобрений), так и агрометеорологических (температура воздуха и грунта, осадки, влажность почвы) в своей совокупности оказывают значительное статистически значимое ( $r = 0,98$ ;  $p < 0,005$ ) влияние на потоки  $N_2O$ . Следует обратить внимание, на то, что внесение удобрений в ноябре 2010 (для озимого лука) в количестве 48 кг N га<sup>-1</sup> не привело к статистически значимому изменению в потоках  $N_2O$ . Это может быть обусловлено снижением температуры воздуха и почвы вместе

с небольшим количеством осадков [14, 18, 24, 27, 34], что, несомненно, повлияло на снижение интенсивности микробиологических процессов в почве, и, по нашему мнению, могло практически остановить продуцирование закиси азота. В 2010 г. измерения проводились на протяжении 9 месяцев, среднемесячный поток  $N_2O$  составил  $17,9 \pm 10,3$  г N га<sup>-1</sup>. Годовой бюджет в 2010 г. для  $N_2O$  составил  $215 \pm 123$  г N га<sup>-1</sup>. Впервые рассчитанный нами по экспериментальным данным фактор эмиссий  $N_2O$  для “черноземов южных”, зависящий от количества внесенных удобрений, оказался значительно ниже (0,27 %), чем рекомендованная IPCC величина, равная 1 % от внесенных удобрений [20].

Анализ временного распределения среднемесячных потоков  $CH_4$  (рис. 3) продемонстрировал, что на исследуемом участке в течение всего периода наблюдений потоки метана изменялись в пределах от  $-57,3 \pm 88,6$  г C га<sup>-1</sup> мес<sup>-1</sup> до  $20,3 \pm 26,1$  г C га<sup>-1</sup> мес<sup>-1</sup>.

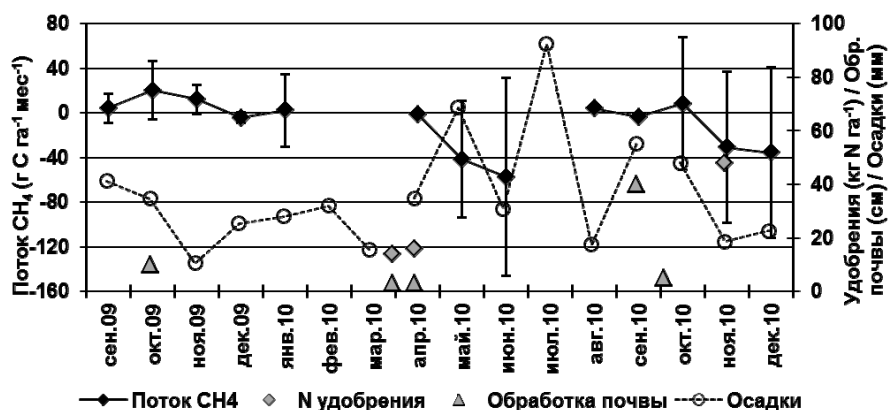


Рис. 3. Среднемесячные потоки  $CH_4$  (г C га<sup>-1</sup> мес<sup>-1</sup>), атмосферные осадки (мм) и данные полевого менеджмента (обработка почвы и внесение удобрений) в 2009-2010 гг.

Статистически значимых изменений в потоках  $CH_4$  в течение исследуемого периода не регистрировалось (рис. 3), однако значительные различия между потоками в разных почвенных камерах (большая величина ошибки среднего) свидетельствуют о высокой вариабельности и локальной специфичности в отношении эмиссий/поглощения  $CH_4$ , что согласуется с литературными данными [11, 21].

Известно [10, 19], что продуцирование и поглощение (окисление)  $CH_4$  – это не связанные между собой микробиологические процессы, в которых участвуют две группы микроорганизмов и которые могут происходить одновременно. К первой группе продуцентов  $CH_4$  относят метаногенные археобактерии, окисление же  $CH_4$  могут осуществлять бактерии обладающие метанотрофной способностью, к ним относят как метан ассимилирующие бактерии, так и аммоний-окисляющие бактерии [10].



Незначительные эмиссии  $\text{CH}_4$  регистрировались преимущественно осенью, когда почва была обогащена достаточным количеством растительных остатков и влажность почвы не опускалась ниже 20 %, что согласуется с литературными данными [7, 10]. При этих условиях могло происходить конкурентное ингибирование метанотрофных бактерий аммоний-окисляющими бактериями [35].

В мае и июне 2010 г. отмечалась значительная интенсивность окисления атмосферного  $\text{CH}_4$  почвенными микроорганизмами, суммарный поток поглощения составил  $-98,7 \text{ г С га}^{-1}$ . По нашему мнению, этому способствовало внесение комплексных удобрений, содержащих фосфор и калий, которые обладают ингибирующим действием на метаногенные и стимулирующим на метанотрофные бактерии [3], аналогичный эффект наблюдается при избыточном внесении азотных удобрений [5]. Более того, известно, что нитраты, внесенные или образующиеся в почве, являющиеся субстратом для денитрификации, также ингибируют продуцирование  $\text{CH}_4$  [6]. Последним как раз и можно объяснить значимую обратную взаимосвязь между потоками  $\text{CH}_4$  и  $\text{N}_2\text{O}$  ( $r = -0,61$ ;  $p < 0,05$ ).

Используя среднемесячные экспериментальные данные (рис. 3) мы оценили, что годовой бюджет  $\text{CH}_4$  в 2010 году составил  $-208 \pm 511 \text{ г С га}^{-1}$ . Таким образом, на протяжении исследуемого периода на данных пахотных землях имело место слабое поглощение (окисление) метана подстилающей поверхностью (потребление микроорганизмами), что не противоречит литературным данным о том, что пахотные земли по большей степени выступают в качестве стока, а не источника метана [10, 20].

## ВЫВОДЫ

В заключение необходимо отметить, что впервые на Украине на протяжении двухлетнего периода экспериментально определены величины и направления потоков парниковых газов закиси азота и метана на границе почва – атмосфера для пахотных земель – черноземов южных. Показано, что обменные процессы для  $\text{N}_2\text{O}$  зависят как от агрохозяйственных действий, так и от агрометеорологических условий.

Впервые оценен фактор эмиссии  $\text{N}_2\text{O}$  для черноземов южных, характеризующий потери азота, внесенного в виде азотных удобрений, который оказался в 4 раза ниже рекомендованного IPCC. Это позволяет нам охарактеризовать агроландшафты, расположенные на черноземах южных, как слабые источники закиси азота.

Одновременно показано, что черноземы южные являются “поглотителями” атмосферного  $\text{CH}_4$ , т. е. должны учитываться в качестве подстилающей поверхности, на которую, в основном, происходит сток атмосферного метана.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящее исследование выполнено в рамках международных проектов ЕС FP6 NitroEurope и FP7 ECLAIRE. Автор выражает свою признательность доктору Уте Скибе за критические замечания и консультации во время проведения и написания данной работы, группе сотрудников Центра экологии и гидрологии (Эдинбург, Великобритания) проводивших хроматографический анализ проб, дирекции и сотрудникам ассоциации сельскохозяйственных предприятий “Гранит”, сотрудникам Регионального центра интегрированного мониторинга окружающей среды и экологических исследований ОНУ им. И. И. Мечникова, особенно Пицьку В. З., за помощь в проведении полевых работ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Akiyama H.* Nitrous oxide, nitric oxide, and nitrogen dioxide fluxes from soils after manure and urea application / H Akiyama, H Tsuruta // *Journal of Environmental Quality*. – 2003. – № 32. – P. 423–431.
2. *Automated gas sampling system SIGMA / Documentation and Manual.* Umwelt-und Ingenieurtechnik GmbH. – Dresden: UIT, 2009. – 12 p.
3. *Babu J. Y.* Potassium application reduces methane emission from a flooded field planted to rice / J. Y Babu, D. R Nayak, T. K. Adhya // *Biology and Fertility of Soils*. – № 42. – P. 532–541.
4. *Baggs E. M.* Nitrous oxide emissions following application of residues and fertiliser under zero and conventional tillage / E. M Baggs, M Stevenson, M Pihlatie, F Regar, H Cook, G Cadisch. // *Plant and Soil*. – 2003. – № 254. – P. 361–370.
5. *Bodelier P. L. E.* Stimulation by ammonium-based fertilizers of methane oxidation in soil around rice roots / P. L. E Bodelier, P Roslev, T Henckel, P Frenzel // *Nature*. – 2000. – № 403. – P. 421–424.
6. *Bollag J. M.* Inhibition of methane formation in soil by various nitrogen-containing compounds / J. M Bollag, S. T. Czlonkowski // *Soil Biology and Biochemistry*. – 1973. – № 5. – P. 673–678.
7. *Bossio D. A.* Methane pool and flux dynamics in a rice field following straw incorporation / D. A. Bossio, W. R. Horwath, R. G. Mutters, C. Van Kessel, // *Soil Biology and Biochemistry*. – 1999. – № 31. – P. 1313–1322.
8. *Bouwman A. F.* Soils and the Greenhouse Effect / A. F. Bouwman. – Chichester: Wiley, 1990. – 575 p.
9. *Butterbach-Bahl K.* Nitrous oxide emissions from soils: how well do we understand the processes and their controls? / K. Butterbach-Bahl, E. M. Baggs, M. Dannenmann, R. Kiese, S. Zechmeister-Boltenstern // *Philosophical Transactions of Royal Society B*. – 2013. – № 368. – 20130122.
10. *Dalal R. C.* Magnitude and biophysical regulators of methane emission and consumption in the Australian agricultural, forest, and submerged landscapes: a review / R. C. Dalal, D. E. Allen, S. J. Livesley, G. Richardset // *Plant and Soil*. – 2008. – V. 309, № 1-2. – P. 43-76.
11. *Dale A. W.* Bioenergetic controls on anaerobic oxidation of methane (AOM) in coastal marine sediments, a theoretical analysis / A. W. Dale, P. Regnier, P. Van Cappellen // *American Journal of Science*. – 2006. – № 306. – P. 246–294
12. *ENA. The European Nitrogen Assessment: Sources, Effects and Policy Perspectives / M. A. Sutton, C. M. Howard, J. W. Erisman, G. Billen, A. Bleeker, P. Grennfelt, H. Van Grinsven, B. Grizzetti.* – Cambridge: Cambridge University Press, 2011. – 664 p.
13. *Erisman J. W.* How a century of ammonia synthesis changed the world / J. W. Erisman, M. A. Sutton, J. Galloway, Z. Klimont, W. Winiwarter // *Nature Geoscience*. – 2008. – № 1. – P. 636-639.
14. *Flechard C. R.* Effects of climate and management intensity on nitrous oxide emissions in grassland systems across Europe / C. R. Flechard, P. Ambus, U. Skiba, R. M. Rees, A. Hensen, A. van Amstel, A. V. Pol-van Dasselaar, J. F. Soussana, M. Jones, J. Clifton-Brown, A. Raschi, L. Horvath, A. Neftel, M. Jocher, C. Ammann, J. Leifeld, J. Fuhrer, P. Calanca, E. Thalman, K. Pilegaard, C. Di Marco, C. Campbell, E. Nemitz, K. J. Hargreaves, P. E. Levy, B. C. Ball, S. K. Jones, W. C. M. van de Bulk, T. Groot, M. Blom, R. Domingues, G. Kasper, V. Allard, E. Ceschia, P. Cellier, P. Laville, C. Henault, F. Bizouard, M. Abdalla, M. Williams, S. Baronti, F. Berretti, B. Grosz // *Agriculture, Ecosystems and Environment*. – 2007. – № 121. – P. 135–152.



15. *Flessa H.* Integrated evaluation of greenhouse gas emissions (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) from two farming systems in southern Germany / H. Flessa, R. Ruser, P. Dorsch, T. Kamp, M. A. Jimenez, J. C. Munch, F. Beese // *Agriculture, Ecosystems and Environment*. – 2002. – № 91. – P. 175–189.
16. *Fowler D.* Atmospheric composition change: Ecosystems–Atmosphere interactions / D. Fowler, K. Pilegaard, M. A. Sutton, P. Ambus, M. Raivonen, J. Duyzer, D. Simpson, H. Fagerli, S. Fuzzi, J. K. Schjoerring, C. Granier, A. Neftel, I. S. A. Isaksen, P. Laj, M. Maione, P. S. Monks, J. Burkhardt, U. Daemmgen, J. Neirynek, E. Personne, R. Wichink-Kruit, K. Butterbach-Bahl, C. Flechard, J. P. Tuovinen, M. Coyle, G. Gerosa, B. Loubet, N. Altimir, L. Gruenhage, C. Ammann, S. Cieslik, E. Paoletti, T. N. Mikkelsen, H. Ro-Poulsen, P. Cellier, J. N. Cape, L. Horvath, F. Loreto, U. Niinemets, P. I. Palmer, J. Rinne, P. Misztal, E. Nemitz, D. Nilsson, S. Pryor, M. W. Gallagher, T. Vesala, U. Skiba, N. Brüggemann, S. Zechmeister-Boltenstern, J. Williams, C. O’Dowd, M. C. Facchini, G. de Leeuw, A. Flossman, N. Chaumerliac, J. W. Erisman // *Atmospheric Environment*. – 2009. – № 43. – P. 5193–5267.
17. *Galloway J. N.* Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions / J. N. Galloway, A. R. Townsend, J. W. Erisman, M. Bekunda, Z. Cai, J. R. Freney, L. A. Martinelli, S. P. Seitzinger, M. A. Sutton // *Science*. – 2008. – № 320. – P. 889–892.
18. *Henault C.* Predicting in situ soil N<sub>2</sub>O emission using NOE algorithm and soil database / C. Henault, F. Bizouard, P. Laville, B. Gabrielle, B. Nicoulaud, J. C. Germon, P. Cellier // *Global Change Biology*. – 2005. – № 11. – P. 115–127.
19. *Hütsch B. W.* Methane oxidation in non-flooded soils as affected by crop production – invited paper / B. W. Hütsch // *European Journal of Agronomy*. – 2001. – V. 4, № 14. – P. 237–260.
20. *IPCC.* Good Practice Guidance on Land Use Change and Forestry in National Greenhouse Gas Inventories. Intergovernmental Panel on Climate Change. Tokyo: Institute for Global Environmental Strategies, 2006. – 20 p.
21. *Khalil M. I.* CH<sub>4</sub> oxidation and N<sub>2</sub>O emissions at varied soil water-filled pore spaces and headspace CH<sub>4</sub> concentrations / M. I. Khalil, E. M. Baggs, // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2005. – № 37. – P. 1785–1794.
22. *Medinets S. V.* Changes in soil carbon and nitrogen dynamics during a three year crop rotation on a chernozem soil in the Southern Ukraine / S. V. Medinets, U. M. Skiba, V. I. Medinets, Ya. M. Bilanchin, V. Z. Pitsyk, L. M. Goshurenko, S. S. Kotogura // *Vestnik of ONU*. – 2014 (submitted, in press).
23. *Medinets V.* Overview of field investigations in the NEU arable site “Petrodolinskoye”, Ukraine (2006–2010): conference proceedings [“Nitrogen & Global Change: Key findings – future challenges”] (Edinburgh, 11–15<sup>th</sup> April 2011) / V. Medinets, S. Medinets, Ya. Bilanchin, V. Pitsyk, S. Kotogura. – Edinburgh: CEH, 2011. – S9. – P. 408–409.
24. *Rees R. M.* Nitrous oxide emissions from European agriculture; an analysis of variability and drivers of emissions from field experiments / R. M. Rees, J. Augustin, G. Alberti, B. C. Ball, P. Boeckx, A. Cantarel, S. Castaldi, N. Chirinda, B. Chojnicki, M. Giebels, H. Gordon, B. Grosz, L. Horvath, R. Juszczak, A. K. Klemmedtsson, L. Klemmedtsson, S. Medinets, A. Machon, F. Mapanda, J. Nyamangara, J. Olesen, D. Reay, L. Sanchez, A. Sanz Cobena, K. A. Smith, A. Sowerby, M. Sommer, J. F. Soussana, M. Stenberg, C. F. E. Topp, O. van Cleemput, A. Vallejo, C. A. Watson, M. Wuta // *Biogeosciences*. – 2013. – № 10. – P. 2671–2682.
25. *Robertson G. P.* Greenhouse gases in intensive agriculture: Contributions of individual gases to the radiative forcing of the atmosphere / Robertson, G. P., Paul, E. A., Harwood, R. R. // *Science*. – 2000. – № 289. – P. 1922–1925.
26. *Sampling and chemical analysis cookbook for NitroEurope IP, 2<sup>nd</sup> ed.* / Prepared by Centre for Ecology and Hydrology for NitroEurope IP. – Edinburgh: CEH, 2007. – 46 p.
27. *Skiba U.* Biosphere–atmosphere exchange of reactive nitrogen and greenhouse gases at the NitroEurope core flux measurement sites: measurement strategy and first data sets” / U. Skiba, J. Drewer, Y. S. Tang, N. Van Dijk, C. Helfter et al. // *Agriculture, Ecosystems and Environment*. – 2009. – V. 3, № 133. – P. 139–149.
28. *Skiba U.* The control of nitrous oxide emissions from agricultural and natural soils / U. Skiba, K. A. Smith // *Chemosphere-Global Change Science*. – 2000. – V. 3, № 2. – P. 379–386.
29. *Smith P.* Agriculture / P. Smith, D. Martino, Z. Cai, D. Gwary, H. Janzen, P. Kumar, B. McCarl, S. Ogle, F. O’Mara, C. Rice, B. Scholes, O. Sirotenko; in: B. Metz, O. R. Davidson, P. R. Bosch, R. Dave, L. A. Meyer (Eds) *Climate change 2007: mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. – Cambridge: Cambridge University Press, 2007. – P. 497–540.
30. *Smith K. A.* Emissions of N<sub>2</sub>O and NO associated with nitrogen fertilization in intensive agriculture, and the potential for mitigation / K. A. Smith, I. P. McTaggart, H. Tsuruta // *Soil Use Management*. – 1997. – № 13. – P. 296–304.

31. Sutton M. A. Challenges in quantifying biosphere-atmosphere exchange of nitrogen species / M. A. Sutton, E. Nemitz, J. W. Erisman, C. Beier, K. Butterbach-Bahl, P. Cellier, S. Reis // *Environmental Pollution*. – 2007. – V. 1, № 150. – P. 125-139.
32. Sutton M. The Nitrogen Cycle and Its Influence on the European Greenhouse Gas Balance / M. Sutton, S. Reis, C. Beier, K. Butterbach-Bahl, P. Cellier, M. F. Cotrufo, J. W. Erisman, E. Nemitz, U. Skiba, W. de Vries // *IGAC Activities NewsLetter*. – 2006. – № 34. – P. 11-18.
33. Thijssse T. R. Gas chromatographic measurement of nitrous oxide and carbon dioxide in air using electron capture detection / T. R. Thijssse // *Atmospheric Environment*. – 1978. – V. 12, № 10. – P. 2001-2003.
34. Twigg M. Time integrated nitrous oxide and methane flux measurements using automated chambers across Europe: conference proceedings [“Nitrogen & Global Change: Key findings – future challenges”], (Edinburgh, 11-15<sup>th</sup> April 2011) / M. Twigg, U. M. Skiba, J. Drewer, P. Ambus, M. A. Sutton, P. Stefani, R. Zampedri, M. Rodeghiero, D. Gianelle, R. Clement, S. Medinets, V. Medinets, S. Kotogura, C. Gimeno, A. Varlagin, R. Juszczak. – Edinburgh: CEH, 2011. – S1. – P. 332-333.
35. Veldkamp E. Management effects on methane fluxes in humid tropical pasture soils / E. Veldkamp, A. M. Weitz, M. Keller // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2001. – № 33. – P. 1493-1499.

## REFERENCES

1. Akiyama, H., Tsuruta, H. (2003), “Nitrous oxide, nitric oxide, and nitrogen dioxide fluxes from soils after manure and urea application”, *Journal of Environmental Quality*, No. 32, pp. 423-431.
2. Automated gas sampling system SIGMA. (2009), *Automated gas sampling system SIGMA. Documentation and Manual*, Umwelt-und Ingenieurtechnik GmbH, Dresden, 12 p.
3. Babu, J. Y., Nayak, D. R., Adhya, T. K. (2006), “Potassium application reduces methane emission from a flooded field planted to rice”, *Biology and Fertility of Soils*, No. 42, pp. 532-541.
4. Baggs, E. M., Stevenson, M., Pihlatie, M., Regar, A., Cook, H., Cadisch, G. (2003), “Nitrous oxide emissions following application of residues and fertiliser under zero and conventional tillage”, *Plant and Soil*, No. 254, pp. 361-370.
5. Bodelier, P. L. E., Roslev, P., Henckel, T., Frenzel, P. (2000), “Stimulation by ammonium-based fertilizers of methane oxidation in soil around rice roots”, *Nature*, No. 403, pp. 421-424.
6. Bollag, J. M., Czlonkowski, S. T. (1973), “Inhibition of methane formation in soil by various nitrogen-containing compounds”, *Soil Biology and Biochemistry*, No. 5, pp. 673-678.
7. Bossio, D. A., Horwath, W. R., Muters, R. G., Van Kessel, C. (1999), “Methane pool and flux dynamics in a rice field following straw incorporation”, *Soil Biology and Biochemistry*, No. 31, pp. 1313-1322.
8. Bouwman, A. F. (1990), *Soils and the Greenhouse Effect*, Wiley, Chichester, 575 p.
9. Butterbach-Bahl, K., Baggs, E. M., Dannenmann, M., Kiese, R., Zechmeister-Boltenstern, S. (2013), “Nitrous oxide emissions from soils: how well do we understand the processes and their controls?”, *Philosophical Transactions of Royal Society B*, No. 368, 20130122.
10. Dalal, R. C., Allen, D. E., Livesley, S. J., Richardset, G. (2008), “Magnitude and biophysical regulators of methane emission and consumption in the Australian agricultural, forest, and submerged landscapes: a review”, *Plant and Soil*, No. 309, pp. 43-76.
11. Dale, A. W., Regnier, P., Van Cappellen, P. (2006), “Bioenergetic controls on anaerobic oxidation of methane (AOM) in coastal marine sediments, a theoretical analysis”, *American Journal of Science*, No. 306, pp. 246-294.
12. ENA. (2011), M. A. Sutton, C. M. Howard, J. W. Erisman, G. Billen, A. Bleeker, P. Grennfelt, H. Van Grinsven, B. Grizzetti (Eds). *The European Nitrogen Assessment: Sources, Effects and Policy Perspectives*, Cambridge University Press, Cambridge, 664 p.
13. Erisman, J. W., Sutton, M. A., Galloway, J., Klimont, Z., Winiwarter, W. (2008), “How a century of ammonia synthesis changed the world”, *Nature Geoscience*, No. 1, pp. 636-639.
14. Flechard, C. R., Ambus, P., Skiba, U., Rees, R. M., Hensen, A., van Amstel, A., Pol-van Dasselaar, A. V., Soussana, J. F., Jones, M., Clifton-Brown, J., Raschi, A., Horvath, L., Nefel, A., Jocher, M., Ammann, C., Leifeld, J., Fuhrer, J., Calanca, P., Thalman, E., Pilegaard, K., Di Marco, C., Campbell, C., Nemitz, E., Hargreaves, K. J., Levy, P. E., Ball, B. C., Jones, S. K., van de Bulk, W. C. M., Groot, T., Blom, M., Domingues, R., Kasper, G., Allard, V., Ceschia, E., Cellier, P., Laville, P., Henault, C., Bizouard, F., Abdalla, M., Williams, M., Baronti, S., Berretti, F., Grosz, B. (2007), “Effects of climate and management intensity on nitrous oxide emissions in grassland systems across Europe”, *Agriculture, Ecosystem and Environment*, No. 121, pp. 135-152.

15. Flessa, H., Ruser, R., Dörsch, P., Kamp, T., Jimenez, M. A., Munch, J. C., Beese, F. (2002), "Integrated evaluation of greenhouse gas emissions (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) from two farming systems in southern Germany", *Agriculture, Ecosystems and Environment*, No. 91, pp. 175–189.
16. Fowler, D., Pilegaard, K., Sutton, M. A., Ambus, P., Raivonen, M., Duyzer, J., Simpson, D., Fagerli, H., Fuzzi, S., Schjoerring, J. K., Granier, C., Neftel, A., Isaksen, I. S. A., Laj, P., Maione, M., Monks, P. S., Burkhardt, J., Daemmgen, U., Neiryck, J., Personne, E., Wichink-Kruit, R., Butterbach-Bahl, K., Flechard, C., Tuovinen, J. P., Coyle, M., Gerosa, G., Loubet, B., Altimir, N., Gruenhage, L., Ammann, C., Cieslik, S., Paoletti, E., Mikkelsen, T. N., Ro-Poulsen, H., Cellier, P., Cape, J. N., Horvath, L., Loreto, F., Niinemets, U., Palmer, P. I., Rinne, J., Misztal, P., Nemitz, E., Nilsson, D., Pryor, S., Gallagher, M. W., Vesala, T., Skiba, U., Brüggemann, N., Zechmeister-Boltenstern, S., Williams, J., O'Dowd, C., Facchini, M. C., de Leeuw, G., Flossman, A., Chameira, N. and Erisman J. W. (2009), "Atmospheric composition change: Ecosystems–Atmosphere interactions", *Atmospheric Environment*, No. 43, pp. 5193–5267.
17. Galloway, J. N., Townsend, A. R., Erisman, J. W., Bekunda, M., Cai, Z., Freney, J. R., Martinelli, L. A., Seitzinger, S. P., Sutton, M. A. (2008), "Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions", *Science*, No. 320, pp. 889–892.
18. Henault, C., Bizouard, F., Laville, P., Gabrielle, B., Nicoulaud, B., Germon, J. C., Cellier, P. (2005), "Predicting in situ soil N<sub>2</sub>O emission using NOE algorithm and soil database", *Global Change Biology*, No. 11, pp. 115–127.
19. Hütsch, B. W. (2001), "Methane oxidation in non-flooded soils as affected by crop production – invited paper", *European Journal of Agronomy*, No. 14, pp. 237–260.
20. IPCC. (2006), *Good Practice Guidance on Land Use Change and Forestry in National Greenhouse Gas Inventories*. Intergovernmental Panel on Climate Change. Institute for Global Environmental Strategies, Tokyo, 2021. Khalil, M. I., Baggs, E. M. (2005), "CH<sub>4</sub> oxidation and N<sub>2</sub>O emissions at varied soil water-filled pore spaces and headspace CH<sub>4</sub> concentrations", *Soil Biology and Biochemistry*, No. 37, pp. 1785–1794.
22. Medinets, S. V., Skiba, U. M., Medinets, V. I., Bilanchin, Ya. M., Pitsyk, V. Z., Goshurenko L. M., Kotogura, S. S. (2014), "Changes in soil carbon and nitrogen dynamics during a three year crop rotation on a chernozem soil in the Southern Ukraine", *Vestnik of ONU* (submitted).
23. Medinets, V., Medinets, S., Bilanchin, Ya., Pitsyk, V., Kotogura, S. (2011), "Overview of Field Investigations in the NEU Arable Site "Petrodolinskoye", Ukraine (2006-2010)", conference proceedings of "Nitrogen & Global Change: Key findings – future challenges", (Edinburgh, 11-15 April 2011), CEH, Edinburgh, S9, pp. 408-409.
24. Rees, R. M., Augustin, J., Alberti, G., Ball, B. C., Boeckx, P., Cantarel, A., Castaldi, S., Chirinda, N., Chojnicki, B., Giebel, M., Gordon, H., Grosz, B., Horvath, L., Juszcak, R., Klemetsson, A. K., Klemetsson, L., Medinets S., Machon, A., Mapanda, F., Nyamangara, J., Olesen, J., Reay, D., Sanchez, L., Sanz Cobena, A., Smith, K. A., Sowerby, A., Sommer, M., Soussana, J. F., Stenberg, M., Topp, C. F. E., van Cleemput, O., Vallejo, A., Watson, C. A., Wuta, M. (2013), "Nitrous oxide emissions from European agriculture; an analysis of variability and drivers of emissions from field experiments", *Biogeosciences*, No. 10, pp. 2671–2682.
25. Robertson, G. P., Paul, E. A., Harwood, R. R. (2000), "Greenhouse gases in intensive agriculture: Contributions of individual gases to the radiative forcing of the atmosphere", *Science*, No. 289, pp. 1922–1925.
26. Sampling and chemical analysis cookbook (2007), *Sampling and chemical analysis cookbook for NitroEurope IP*, 2<sup>nd</sup> ed., Prepared by Centre for Ecology and Hydrology for NitroEurope IP, CEH, Edinburgh, 46 p.
27. Skiba, U., Drewer, J., Tang, Y. S., Van Dijk, N., Helfter, C., Nemitz, E., Famulari, D., Cape, J. N., Jones, S. K., Twigg, M., Pihlatie, M., Vesala, T., Larsen, K. S., Carter, M. S., Ambus, P., Ibrom, A., Beier, C., Hensen, A., Frumau, A., Erisman, J. W., Brüggemann, N., Gasche, R., Butterbach-Bahl, K., Neftel, A., Spirig, C., Horvath, L., Freibauer, A., Cellier, P., Laville, P., Loubet, B., Magliulo, E., Bertolini, T., Seufert, G., Andersson, M., Manca, G., Laurila, T., Aurela, M., Lohila, A., Zechmeister-Boltenstern, S., Kitzler, B., Schaufler, G., Siemens, J., Kindler, R., Flechard, C., Sutton, M. A. (2009), "Biosphere–atmosphere exchange of reactive nitrogen and greenhouse gases at the NitroEurope core flux measurement sites: measurement strategy and first data sets", *Agriculture, Ecosystems and Environment*, No. 133(3), pp. 139–149.
28. Skiba, U., Smith, K. A. (2000), "The control of nitrous oxide emissions from agricultural and natural soils", *Chemosphere-Global Change Science*, No. 2(3), pp. 379–386.
29. Smith, P., Martino, D., Cai, Z., Gwary, D., Janzen, H., Kumar, P., McCarl, B., Ogle, S., O'Mara, F., Rice, C., Scholes, B., Sirotenko, O. (2007), "Agriculture", *Climate change 2007: mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 497–540.
30. Smith, K. A., McTaggart, I. P., Tsuruta, H. (1997), "Emissions of N<sub>2</sub>O and NO associated with nitrogen fertilization in intensive agriculture, and the potential for mitigation", *Soil Use Management*, No. 13, pp. 296–304.

31. Sutton, M., Reis, S., Beier, C., Butterbach-Bahl, K., Cellier, P., Cotrufo, M. F., Erisman, J. W., Nemitz, E., Skiba, U., de Vries, W. (2006), "The Nitrogen Cycle and Its Influence on the European Greenhouse Gas Balance", *IGAC Activities NewsLetter*, No. 34, pp. 11-18.
32. Sutton, M. A., Nemitz, E., Erisman, J. W., Beier, C., Butterbach-Bahl, K., Cellier, P., Reis, S. (2007), "Challenges in quantifying biosphere-atmosphere exchange of nitrogen species", *Environmental Pollution*, No. 150(1), pp. 125-139.
33. Thijssen, T. R. (1978), "Gas chromatographic measurement of nitrous oxide and carbon dioxide in air using electron capture detection", *Atmospheric Environment*, No.12(10), pp. 2001-2003.
34. Twigg, M., Skiba, U. M., Drewer, J., Ambus, P., Sutton, M. A., Stefani, P., Zampieri, R., Rodeghiero, M., Gianelle, D., Clement, R., Medinets, S., Medinets, V., Kotogura, S., Gimeno, C., Varlagin, A., Juszczak, R. (2011), "Time integrated nitrous oxide and methane flux measurements using automated chambers across Europe", conference proceedings of "Nitrogen & Global Change: Key findings – future challenges" (Edinburgh, 11-15<sup>th</sup> April 2011), CEH, Edinburgh, S1, pp. 332-333.
35. Veldkamp, E., Weitz, A. M., Keller, M. (2001), "Management effects on methane fluxes in humid tropical pasture soils", *Soil Biology and Biochemistry*, No. 33, pp. 1493–1499.

Поступила 5.07.2014

**С. В. Медінець**, н. с.<sup>1</sup>, здобувач<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Регіональний центр інтегрованого моніторингу та екологічних досліджень, Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова (ОНУ), пров. Маяковського 7, 65082 Одеса, Україна

<sup>2</sup>Університет Фрайбургу,

Жорж-Келер-Алеє 53/54, D-79110 Фрайбург, Німеччина

<sup>3</sup>Інститут метеорологічних та кліматичних досліджень (ІМК), Карлсруйський технологічний інститут (KIT), Кройцегбанштрассе 19, D-82467 Гарміш-Партенкірхен, Німеччина

s. medinets@gmail.com

## РЕЗУЛЬТАТИ АТМОСФЕРНО-ХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПАРНИКОВИХ ГАЗІВ N<sub>2</sub>O ТА CH<sub>4</sub>

### Резюме

У даній роботі представлені результати вперше проведених на Україні в 2009 – 2010 рр. атмосферно-хімічних досліджень потоків парникових газів N<sub>2</sub>O та CH<sub>4</sub> біля Одеси на чорноземах південних в рамках міжнародного проекту NitroEurope. Представлені та проаналізовані експериментальні результати спостережень для даного регіону та типу ґрунтів. Розраховано річні бюджети для метану та закису азоту, оцінено фактор емісій N<sub>2</sub>O.

**Ключові слова:** N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, чорноземи південні, фактор емісій N<sub>2</sub>O.

**S. V. Medinets**, researcher<sup>1</sup>, PhD student<sup>2,3</sup>,

<sup>1</sup>Regional Centre for Integrated Environmental Monitoring and Ecological Researches,  
Odessa National I. I. Mechnikov University (ONU),  
Mayakovskogo lane 7, 65082 Odessa, Ukraine

<sup>2</sup>University of Freiburg, Georges-Koehler-Allee 53/54, D-79110 Freiburg, Germany

<sup>3</sup>Institute for Meteorology and Climate Research (IMK), Karlsruhe Institute of Technology  
(KIT), Kreuzackbahnstraße 19, D-82467 Garmisch-Partenkirchen, Germany  
s. medinets@gmail.com

## RESULTS OF ATMOSPHERIC CHEMISTRY INVESTIGATIONS OF N<sub>2</sub>O AND CH<sub>4</sub> GREENHOUSE GASES

### Abstract

The object of this study was the surface layer of atmosphere over typical arable lands (southern chernozems) of the South of Ukraine. The subject of this study was soil-atmosphere exchange of N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> greenhouse gases. The aim of this article was to investigate of N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> fluxes between soil-atmosphere and determinate the main constituents of exchange processes (emission and consumption) of these gases on southern chernozem soils in 2009 – 2010.

Three automatic soil chamber systems for inert gas monitoring by accumulation (SIGMA) were used for air sampling. Fortnightly or monthly samples were analyzed by gas chromatography with ECD and FID detectors.

It has been shown that soil-atmosphere exchange of N<sub>2</sub>O in that region was affected by both agricultural activity and climatic condition. Annual budget for N<sub>2</sub>O has been calculated and was 215±123 g N ha<sup>-1</sup> in 2010. For the first time a fertilizer-induced emission factor (EF) of N<sub>2</sub>O for southern chernozems has been estimated. It is noteworthy that EF for N<sub>2</sub>O was 4 times less than IPCC recommended one. Simultaneously it has been found that southern back soils were ‘consumers’ for CH<sub>4</sub> to a great extent in 2010 with annual CH<sub>4</sub> budget around -208±511 g C ha<sup>-1</sup>.

According to our findings, southern chernozem croplands can be considered as a small source for N<sub>2</sub>O with 0.27 % EF only, but a small sink for CH<sub>4</sub>.

**Keywords:** N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, southern chernozems, emission factor for N<sub>2</sub>O.