



AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA  
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH  
W BYDGOSZCZY

## ROZPRAWY NR 100

Ewa Spychaj-Fabisiak

# MODELOWANIE PROCESÓW WYMYWANIA PRZYSWAJALNYCH ZWIĄZKÓW AZOTU W ZALEŻNOŚCI OD WŁAŚCIWOŚCI GLEB

31.4

Spychaj-Fabisiak, Ewa.  
Modelowanie procesów wymyw

001.

BYDGOSZCZ – 2001



631 - 1



AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA  
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH  
W BYDGOSZCZY

## ROZPRAWY NR 100

Ewa Spychaj-Fabisiak

# MODELOWANIE PROCESÓW WYMYWANIA PRZYSWAJALNYCH ZWIĄZKÓW AZOTU W ZALEŻNOŚCI OD WŁAŚCIWOŚCI GLEB

Biblioteka Główna ATR w Bydgoszczy



000000078632

BYDGOSZCZ – 2001

REDAKTOR NACZELNY

dr hab. inż. Janusz Prusiński, prof. nadzw. ATR

OPINIODAWCY

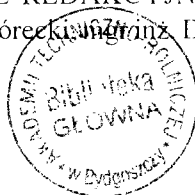
prof. dr hab. Tadeusz Filipek  
prof. zw. dr hab. Stanisław Kalembasa

REDAKTOR NAUKOWY

dr hab. inż. Zdzisław Klupeczyński, prof. nadzw. ATR

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE

mgr Michał Górecki, inż. Daniel Morzyński



© Copyright

Wydawnictwa Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej  
Bydgoszcz 2001

ISSN 0209-0597

Wydawnictwa Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej  
ul. Ks. A. Kordeckiego 20, 85-225 Bydgoszcz, tel. (052) 3790482, 3790426  
e-mail: [wydawucz@atr.bydgoszcz.pl](mailto:wydawucz@atr.bydgoszcz.pl) <http://www.atr.bydgoszcz.pl/~wyd>

---

Wyd. I. Nakład 130 egz. Ark. aut. 4,0. Ark. druk. 4,75. Papier druk. kl. III.  
Oddano do druku i druk ukończono w lutym 2001 r. Zamówienie nr 1/2001  
Zakład Małej Poligrafii ATR, ul. Ks. A. Kordeckiego 20, 85-225 Bydgoszcz

## SPIS TREŚCI

1. WSTĘP I CEL BADAŃ .....	5
2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ .....	9
2.1. Właściwości gleb .....	9
2.2. Modelowe doświadczenia laboratoryjne .....	12
3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA .....	14
3.1. Wymywanie związków azotu .....	14
3.1.1. Wymywanie azotu amonowego .....	14
3.1.2. Wymywanie azotu azotanowego (V) .....	18
3.1.3. Wymywanie związków azotu mineralnego (N-NH <sub>4</sub> + N-NO <sub>3</sub> ) ....	21
3.2. Zależności między ilością wymywanych związków azotu a podstawowymi właściwościami gleby .....	26
3.2.1. Wymywanie wodą redestylowaną (pH 6,9) .....	26
3.2.2. Wymywanie symulowanym kwaśnym opadem (pH 4,5) .....	36
4. MODEL MATEMATYCZNY PROCESU WYMYWANIA ZWIĄZKÓW AZOTU Z GLEB .....	48
5. PODSUMOWANIE .....	61
6. WNIOSKI .....	64
LITERATURA .....	66
Streszczenia .....	76



## 1. WSTĘP I CEL BADAŃ

Azot wprowadzany do gleby w formie nawozów azotowych jest tylko w 50-60 % wykorzystywany przez roślinę, a znaczna jego część ulega uwstecznianiu bądź stratom w wyniku ulatniania lub wymywania w głąb profilu glebowego [1, 2, 11, 19, 22, 27, 28, 29, 59, 76, 77, 87, 105, 106, 107, 113, 114, 124, 126]. Z punktu widzenia efektów nawożenia jest właściwie obojętne czy straty wiążą się z jego ulatnianiem czy wymywaniem. W każdym jednak przypadku ograniczają one wykorzystanie azotu. Straty w wyniku wymywania stanowią ważny problem ze względu na możliwość zanieczyszczenia wód gruntowych i powierzchniowych.

Pod wpływem opadów atmosferycznych rozpuszczalne związki azotu mogą ulegać przemieszczeniu do głębszych warstw profilu glebowego, a nawet wymywaniu do wód gruntowych. Dlatego w tym przypadku dokładne określenie strat azotu jest problemem skomplikowanym, ponieważ proces ten jest wypadkową wpływu wielu czynników przyrodniczych i antropogenicznych, m.in.: ilości opadów, gatunku gleby, zmianowania roślin oraz dawek i rodzaju stosowanego nawożenia. Z danych literaturowych wynika, że straty N w przeliczeniu na hektar wynoszą średnio od 5 do 115 kg·rok<sup>-1</sup> [12, 27, 41, 101, 104-106, 132]. Zestawione przez Pondela [102] wyniki polskich badań wskazują, że ilość azotu azotanowego, który może zostać wymyty poniżej strefy korzeniowej roślin mieści się w zakresie od 1 kg do ponad 40 kg·ha<sup>-1</sup>·rok<sup>-1</sup>. Potwierdzają to również wyniki badań symulacyjnych wykonane za pomocą modelu CREAMS [108], według których z gleb uprawnych wymywa się rocznie od 5 do 40 kg N-NO<sub>3</sub>.

Z dotychczasowych badań wynika, że wymywanie azotu istotnie zależy od ilości opadów [3, 9, 20, 54, 59, 71, 105, 140]. W okresach wilgotnych, a szczególnie w czasie długotrwałych i obfitych opadów, ilość wymywanego azotu w profilu waha się od 30 do 60 % ilości wprowadzonego składnika [3, 71, 105, 106]. Stwierdzono także, że przemieszczenie azotu zależy od różnicy między opadami a ewaporacją [80, 97]. W warunkach klimatu umiarkowanego występują typowe okresy wilgotne i suche; w roku suchym można spodziewać się wyższego wymywania N-NH<sub>4</sub> w porównaniu z N-NO<sub>3</sub>, natomiast w okresie wilgotnym odwrotnie [54]. Według niektórych badaczy [51, 53, 59, 74, 75] ilość składników wymywanych z gleb zależy nie tylko od ilości wody przesiąkającej przez profil glebowy, ale również od zawartości ich różnych form w glebie.

Wielu autorów podkreśla, że w procesie wymywania ważną rolę odgrywa także odczyn opadu atmosferycznego [8, 14, 23, 51, 65, 69, 118, 142]. Kowalkowski [64] stwierdził, że średni odczyn opadów atmosferycznych występujących w Pol-

sce w latach 1994-1995 wynosił 4,54 z odchyleniem minimalnym 3,72 i maksymalnym 5,70 - czyli były to opady zdecydowanie o odczynie kwaśnym. Jednym z głównych czynników zakwaszających opady jest emisja ditlenku siarki i tlenków azotu (III, V) do atmosfery [16, 17, 98]. Procesy tworzenia kwaśnych opadów szeroko opisano w pracach Białoboka [8] i Kulisza [66]. Ogólnie przyjmuje się, że źródłem gazów zakwaszających jest energetyka, przemysł i komunikacja, a według Sapka [112] także rolnictwo. Warto podkreślić, że w Polsce na około 1/3 powierzchni opady mają  $\text{pH} \leq 4,1$ , a na ponad połowie  $\text{pH} \leq 4,3$  [17, 24, 30].

Pod wpływem kwaśnego opadu następuje wymywanie z gleb jonów  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  i pojawia się nadmiar kationów  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}^+$  [21, 31, 49, 66, 73, 83, 85, 91, 92, 134]. Ograniczenie sorpcji  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  wynika z blokowania ładunków ujemnych przez powstałe toksyczne jony oraz ze zmniejszenia się ogólnej pojemności kompleksu sorpcyjnego w miarę zakwaszenia gleby [34, 75, 85]. W literaturze brakuje szczegółowych informacji na temat wpływu kwaśnego opadu na migrację mineralnych związków azotu ze szczególnym uwzględnieniem jonu amonowego. Jon ten w środowisku kwaśnym może być wypierany z kompleksu sorpcyjnego do roztworu glebowego i w sprzyjających warunkach wymywany do wód gruntowych. Według specjalistów od ochrony wód, zawartość  $\text{N-NH}_4$  w wodzie większa od  $0,5 \text{ mg N} \cdot \text{dm}^{-3}$  uniemożliwia dezynfekcję wody ozonem, a większa niż  $1,0 \text{ mg N} \cdot \text{dm}^{-3}$  również chlorem [43]. Problem ten wydaje się być aktualnym zwłaszcza, że w ostatnich latach w Polsce następuje wyraźne zakwaszenie opadów atmosferycznych [64, 119, 136]. W latach 1994-1995 stwierdzono, że odczyn opadu tylko w nieznacznej części był neutralizowany przez emitowane do atmosfery jony zasadowotwórcze ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ) [64].

Z doniesień literaturowych wynika też, że z gleb lekkich więcej wymywanego jest azotu niż z gleb ciężkich [52, 82, 88, 95, 104, 105, 127, 135]. Na podstawie badań lizymetrycznych [104-106] stwierdzono, że najwięcej azotu azotanowego wymywa się z gleby piaszczystej, a najmniej z gleby lessowej. Herbst i Gana (cyt. za Fotyma i in. [32]), badając wymywanie azotu z różnych typów gleb stwierdzili, że proces ten w istotny sposób zależy od uziarnienia gleby, a każde 10 mm opadów powoduje przemieszczenie  $\text{N-NO}_3$  o 7 cm w glebach lekkich, natomiast o 2,5-3 cm w glebach ciężkich.

Wielu autorów podkreśla dużą rolę szaty roślinnej w zapobieganiu wymywania azotu z gleby [59, 70, 80, 104-106, 115, 120, 121]. Wymywanie tego składnika z czarnego ugoru jest 2-3-krotnie większe niż z gleb pokrytych szatą roślinną [59, 70, 107]. Azot mineralny wprowadzany z nawozami azotowymi jest składnikiem łatwo wymywanym z gleby i to w większym stopniu z gruntów ornych niż z gleb łąkowych [25, 27, 45, 58, 62, 63, 111, 123]. Warto tu wspomnieć, że roślinność łąkowa posiada bardzo duże możliwości wykorzystywania biogenów dla swych życiowych potrzeb i bardzo szybko jony te wprowadza w produkowaną biomasę. Nawet nawożenie  $\text{N}$  dawką wynoszącą  $300 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  stosowaną na ruń trawiastą nie stanowi zagrożenia dla wód gruntowych [63].



Na wielkość strat azotu wpływa także skład gatunkowy okrywy roślinnej [58, 59, 80, 105, 107]. Według Kopecia [58-60] największe straty azotu z gleby, przy takich samych dawkach nawożenia N ( $100 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ ) występują w uprawie roślin okopowych, nieco niższe w uprawie roślin zbożowych, a najniższe w uprawie koniczyny czerwonej. Podobne tendencje zaobserwowali również inni badacze [35, 121]. Należy zauważyć, że uprawa roślin wymagająca intensywnych zabiegów agrotechnicznych sprzyja wymywaniu. Obredlenie ziemniaków, czy podorywki zwiększają aerację gleby, przyczyniając się tym samym do aktywizacji procesu nityfikacji i wzrostu zawartości azotanów, które w sprzyjających warunkach mogą ulegać wymywaniu [60, 121]. Uprawa roślin o niskim stopniu pokrycia gleby np. rzadka lucerna gorzej chroni glebę przed wyłukiwaniem składników niż przeciętne żyto, nawet bez wsiewki [6]. W celu ograniczenia strat azotu wskazane jest zwiększenie upraw roślin w międzyplonach [80, 111] i „nie zostawianie” gleby nie obsianej na okres zimy [3, 10, 104, 111].

Ilość wymywanego azotu zależy także od dawki nawożenia. Istnieje rozbieżność w poglądach na temat istotnej współzależności między wielkością dawki, a ilością wymywanego azotu [5, 12, 15, 27, 38, 40, 46, 97, 103, 105, 106, 130]. Według niektórych badaczy [38, 78, 101, 103, 132, 141] stosowanie jednorazowej dużej dawki azotu amonowego, przekraczającej pojemność kompleksu sorpcyjnego powoduje jego migrację w głąb profilu glebowego. Kolenbrander [55, 56] przestrzega jednak, że już dawka  $70 \text{ kg N}$ , a inni autorzy [15, 40] twierdzą, że dopiero dawka N powyżej  $200 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  stanowi znaczne zagrożenie zwiększonego wymycia azotanów. Sapek [111] i Falkowski [27] uważają, że wymywanie to jest dodatnio skorelowane z zastosowaną dawką nawozów azotowych. Według Ruszkowskiej [106, 107], trzykrotne zwiększenie dawki nawozu ( $100\text{-}300 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$ ) nie spowodowało nasilenia migracji. Zdaniem Westermana [138] dawki nawozów azotowych mieszczące się w granicach  $73\text{-}103 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$  są optymalnymi z punktu widzenia rolniczego i ekologicznego.

Zagrożenie wymywania azotu stwarzają nie tylko nawozy mineralne ale też organiczne. Prawidłowe zasady ich stosowania nie powodują naruszenia gospodarki azotem w glebach. Ujemny wpływ może nastąpić dopiero po zastosowaniu dużych dawek przekraczających możliwość zagospodarowania azotu w układzie gleba - roślina [12, 27, 51, 81]. Stosowanie, szczególnie jesienią, w dużych dawkach gnojowicy, zwłaszcza łącznie z nawozami azotowymi może spowodować nadmierne wymywanie wprowadzonego z nawozami azotu [27, 78, 81, 82, 110]. Mazur [79] dodatkowo stwierdził dodatnią korelację pomiędzy wymywaniem azotu a dawką gnojowicy. Z badań wynika także, że stosowanie wyłącznie nawożenia obornikiem zdecydowanie zwiększa wielkość strat azotu w porównaniu z nawożeniem mineralnym [35, 37, 86].

Mimo że proces wymywania azotu jest przedmiotem wielu badań [1, 4, 27, 47, 59, 60, 61, 71, 72, 97, 100, 101, 105, 106, 107, 121, 125, 127, 129, 137] prowadzonych od szeregu lat, to jednak w literaturze krajowej jak i zagranicznej brakuje szczegółowych danych dotyczących wpływu podstawowych właściwości fizykochemicznych gleb na wymywanie azotu amonowego jak i azotanowego (V), sta-

nowiących podstawowe składniki żywienia roślin. Powszechnie podkreśla się rolę gleby w kształtowaniu transportu powierzchniowego cząstek glebowych i substancji chemicznych, co łączy się ze sływem powierzchniowym i wgłębny. Interesującym wydaje się powiązanie procesu wymywania azotu nie tylko z ogólnym pojęciem „gatunek gleby” ale z jej konkretnymi właściwościami fizykochemicznymi. Jedynie w nielicznych pracach określono zależności pomiędzy uziarnieniem gleb a wymywaniem azotu [32, 35, 53, 55, 78, 88, 107]. Obecnie problem wymywania składników pokarmowych należy dodatkowo łączyć z zanieczyszczeniem środowiska i związanym z tym zakwaszeniem opadów atmosferycznych. Powstałe kwaśne deszcze mogą skutecznie przyczynić się do zubożenia gleb w składniki o charakterze zasadowym, co w dłuższym okresie może prowadzić do degradacji gleb. O ile znany jest wpływ kwaśnego opadu na wymywanie jonów potasu, magnezu i wapnia [14, 18, 50, 65, 66, 68, 69, 85, 90, 91, 92, 95, 131, 134], to w zasadzie brakuje danych dotyczących wymywania związków azotu, pierwiastka decydującego o intensyfikacji produkcji roślinnej.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie w warunkach laboratoryjnych intensywności wymywania azotu amonowego i azotu azotanowego (V) w głąb profilu glebowego pod wpływem wody redestylowanej lub symulowanego kwaśnego opadu oraz określenie głównych zależności pomiędzy wymywaniem tych jonów a podstawowymi właściwościami fizykochemicznymi gleb.

Wiadomo, że środowisko glebowe jest materią niehomogeniczną i procesy zachodzące w nim stanowią wypadkową różnych interakcji. W związku z tym założono wyznaczenie równań matematycznych opisujących wpływ różnych właściwości gleb, łącznie z ich wszystkimi możliwymi współdziałaniami, na wymywanie związków azotu z gleb bez dodatku azotu oraz po zastosowaniu saletry amonowej.

## 2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

### 2.1. Właściwości gleb

Badania laboratoryjne nad wpływem właściwości fizykochemicznych na wymywanie azotu amonowego i azotanowego (V) przeprowadzono w oparciu o próbki 24 gleb. Gleby do doświadczeń różniące się właściwościami fizykochemicznymi pobrano z warstwy ornej gleb uprawnych Pomorza i Kujaw, jesinią po zbiorach zbóż bez uprawy poplonów.

Przed założeniem eksperymentów w badanych próbkach gleb oznaczono metodami standardowymi:

- zawartość węgla organicznego ( $C_t$ ) – metodą Tiurina,
- zawartość azotu ogółem ( $N_t$ ) – metodą Kjeldahla,
- zawartość wymiennego azotu amonowego ( $N-NH_4$ ) ekstrahowanego roztworem siarczanu (VI) glinopotasu – metodą destylacyjną,
- zawartość azotu azotanowego ( $N-NO_3$ ) ekstrahowanego roztworem siarczanu (VI) potasu – metodą kolorymetryczną z kwasem difenylosulfonowym,
- zawartość przyswajalnych form fosforu i potasu (P i K) – metodą Egnera-Riehma (DL),
- zawartość frakcji (f)  $\phi < 0,02$  mm – metodą aerometryczną Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego,
- pH w  $H_2O$  (pH) – metodą potencjometryczną,
- pojemność wymienną kationów (PWK) – metodą Kappena.

Szczegółową charakterystykę gleb podano w tabeli 1, natomiast zakres i średnie zawartości podstawowych parametrów w tabeli 2.

Gleby użyte w doświadczeniu były w ponad 58 % utworami o uziarnieniu piasków gliniastych lekkich i gliniastych mocnych (tab. 3).

Ponad 67 % badanych gleb to gleby kwaśne lub lekko kwaśne. Wysoką lub bardzo wysoką zasobnością w fosfor i średnią w potas przyswajalny cechowało się ponad 66 % próbek gleb. Gleby charakteryzowały się także bardzo dużym zróżnicowaniem zawartości węgla ( $2,38-61,50$  g·kg<sup>-1</sup> gleby). Ponad 67 % stanowiły gleby o zawartości  $C_t$  poniżej 20 g·kg<sup>-1</sup>.

Tabela 1. Właściwości próbek gleb zastosowanych w doświadczeniu laboratoryjnym  
 Table 1. Properties of soils samples used in the model experiment

Parameter	Numer próbki – Number of sample																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
C <sub>t</sub> g·kg <sup>-1</sup>	2,38	2,45	3,50	6,30	6,60	7,56	8,10	8,12	8,16	9,17	10,50	10,70	11,50	15,30	18,75	19,50	20,50	21,00	22,50	23,72	34,67	45,49	53,80	61,50
N <sub>t</sub> N-NH <sub>4</sub>	0,17	0,19	0,69	0,49	0,89	0,58	0,71	0,96	0,93	0,90	0,62	0,84	0,76	1,86	1,57	1,72	0,98	0,81	2,25	2,05	4,48	4,39	5,47	5,24
N-NO <sub>3</sub>	11,0	7,2	16,6	18,0	14,1	19,5	14,5	12,0	20,5	14,0	17,8	11,2	16,8	17,0	22,5	26,6	21,9	24,5	29,5	12,0	28,1	9,5	9,5	7,2
N-NO <sub>2</sub>	3,1	4,0	4,0	12,0	4,2	22,0	1,5	24,0	18,0	7,0	12,0	17,4	1,5	5,4	35,0	35,0	18,0	5,0	10,5	5,0	5,0	28,0	16,0	14,0
wg Egnera- Richma (DL) P K after Egner- Richm																								
T <sub>500</sub> mg·kg <sup>-1</sup>	25,0	25,0	52,0	77,0	43,0	45,0	92,0	85,0	96,0	77,0	74,0	59,0	63,0	106,0	148,0	110,0	127,0	122,0	92,0	27,0	81,0	84,0	88,0	67,0
pH	45,0	29,0	95,0	82,0	149,0	130,0	122,0	150,0	251,0	202,0	180,0	143,0	195,0	251,0	180,0	221,0	130,0	175,0	242,0	62,0	230,0	178,0	205,0	124,0
H <sub>2</sub> O mmol(±) kg <sup>-1</sup>	7,1	7,0	6,2	5,6	5,7	5,7	6,2	6,3	6,3	6,3	6,8	6,0	6,1	7,0	5,5	5,0	4,7	6,4	5,3	7,5	5,5	6,8	7,2	7,0
Kwasowość hydrolytyczna Hydrolytic acidity	10,8	13,1	9,0	21,0	18,0	23,0	23,0	19,0	16,1	21,0	12,2	21,5	16,6	11,0	12,1	29,1	29,0	18,0	29,0	6,0	24,1	14,5	15,1	12,0
PWK CEC	55,3	50,5	101,2	105,3	141,0	63,5	146,4	178,2	143,5	164,7	197,6	115,2	173,5	260,6	205,9	50,6	101,2	137,0	92,3	244,7	118,2	307,6	316,4	317,6
Zawartość frakcji Fraction content 0 < 0,02 mm	6	3	4	10	12	8	9	17	13	23	10	15	14	14	16	10	10	15	12	29	16	23	36	36

Tabela 2. Zakres i średnie wartości parametrów badanych próbek gleb  
 Table 2. The range and mean values of the soil sample parameters

Parametr – Parameter		Zakres – Range	Średnia – Mean
C <sub>t</sub>	g·kg <sup>-1</sup>	2,38 - 61,50	17,99
N <sub>t</sub>		0,17 - 5,47	1,65
N-NH <sub>4</sub>	mg·kg <sup>-1</sup>	7,2 - 29,5	16,7
N-NO <sub>3</sub>		1,5 - 35,0	12,8
wg Egnera-Riehna after Egner-Riehm (DL)	mg·kg <sup>-1</sup>		
P		25,0 - 148,0	79,3
K		29,0 - 251,0	160,4
pH w/in H <sub>2</sub> O		4,7 - 7,5	
Kwasowość hydrolityczna Hydrolytic acidity	mmol(+)-kg <sup>-1</sup>	6,0 - 29,1	17,7
PWK CEC		50,5 - 317,6	157,8
Zawartość frakcji Content fraction ø < 0,02 mm	%	3 - 36	15

Tabela 3. Charakterystyka utworów glebowych  
 Table 3. Characteristics of the soil formations

Utwór glebowy Soil formation	Udział procentowy próbek Percentage share of samples
Piasek luźny – Loose sand	8,3
Piasek słabo gliniasty – Slightly loamy sand	12,5
Piasek gliniasty lekki – Light loamy sand	37,5
Piasek gliniasty mocny – Heavy loamy sand	20,8
Gлина lekka – Light loam	12,5
Gлина średnia – Medium loam	8,4
Razem – Total	100,0

Dla badanych próbek gleb określono korelację między ich podstawowymi właściwościami fizykochemicznymi. Indeks (\*), umieszczonym z prawej górnej strony współczynników korelacji oznaczono ich istotność przy  $\alpha = 0,05$ .

W tabeli 4 podano jedynie istotne wartości współczynników korelacji liniowej. Istotną zależność o najwyższej wartości współczynnika korelacji ( $r = +0,96^*$ ) stwierdzono pomiędzy zawartością C<sub>t</sub> w glebie a zawartością N<sub>t</sub>.

Tabela 4. Współczynniki korelacji pomiędzy podstawowymi właściwościami fizykochemicznymi próbek gleb

Table 4. Correlation coefficients between basic soil parameters of the studied soil samples

$C_t$	$N_t$	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	K	P	f ø < 0,02 mm	Hh	PWK CEC	pH	$N_{min}$
$C_t$	0,96*		ni	ni	ni	0,82*	ni	0,71*	ni	ni
	$N_t$	ni	ni	ni	ni	0,78*	ni	0,68*	ni	ni
		N-NH <sub>4</sub>	ni	0,51*	0,53*	ni	0,58*	-0,40	-0,72*	0,63*
			N-NO <sub>3</sub>	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
				K	ni	ni	ni	ni	ni	ni
					P	ni	ni	ni	ni	0,49*
						f ø < 0,02 mm	ni	0,83*	ni	ni
							Hh	-0,49*	-0,83*	0,48*
								PWK	0,57*	ni
								CEC	pH	-0,62*
										$N_{min}$

f - frakcja – fraction

ni – nieistotny współczynnik korelacji;  
not significant correlation coefficient

Stwierdzono, że zawartość  $C_t$  oraz zawartość  $N_t$  były istotnie dodatnio skorelowane z zawartością frakcji  $\phi < 0,02$  mm oraz pojemnością wymienną kationów (PWK). Wyższą wartość współczynnika korelacji stwierdzono dla zależności między zawartością frakcji  $\phi < 0,02$  mm a  $C_t$  ( $r = +0,82^*$ ) niż między zawartością frakcji  $\phi < 0,02$  mm a  $N_t$  ( $r = +0,78^*$ ). Ponadto dla badanych gleb stwierdzono istotną korelację między zawartością frakcji ( $\phi < 0,02$  mm) a wartością PWK ( $r = +0,83^*$ ). Istotne dodatnie zależności wykazano również między zawartością azotu amonowego a zawartością fosforu i potasu przyswajalnego. Należy podkreślić, że zawartość azotu amonowego dodatnio korelowała też z kwasowością hydrolityczną ( $r = +0,58^*$ ), natomiast ujemnie z wartością pH gleby ( $r = -0,72^*$ ). Ujemną zależność stwierdzono także pomiędzy pH badanych gleb a kwasowością hydrolityczną ( $r = -0,83^*$ ).

Zawartość azotu mineralnego  $N_{min}$  (N-NH<sub>4</sub> + N-NO<sub>3</sub>) istotnie dodatnio korelowała z zawartością azotu amonowego ( $r = +0,63^*$ ), natomiast istotnie ujemnie z wartością pH gleby ( $r = -0,62^*$ ).

## 2.2. Modelowe doświadczenie laboratoryjne

Pobrane próbki gleb wysuszono i przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm, a następnie wypełniono nimi kolumny z PCV o długości 45 cm i wewnętrznej średnicy 8 cm, zakończone na dole perforowaną wkładką przepuszczalną dla wody. Kolumny każdorazowo wypełniano utworami glebowymi do wysokości 40 cm. Ze względu na różny ciężar właściwy gleb powstało zróżnicowanie ich masy, które mieściło się w granicach od 869 do 931 g na kolumnę.

Doświadczenie obejmowało następujące warianty:

Wariant doświadczenia – Experiment variant			
Wypełnienie kolumn glebą Column fill up with soil		Przemywanie gleb – Soil leaching	
bez dodatku N without N addition	(-N) (-N)	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O (kw)*
z dodatkiem N with N addition	(+N)** (+N)**	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O (kw)*

H<sub>2</sub>O (kw)\* – woda zakwaszona do pH 4,5 – acidified water up to pH 4.5

(+N)\*\* – azot w formie saletry amonowej – nitrogen in ammonium nitrate form

Początkowo w celu nawilżenia gleb wprowadzano wodę redestylowaną o pH 6,9, którą przechowywano w butli nad korkiem z CaO lub wodę zakwaszoną kwasem siarkowym (VI) do pH 4,5 (roztwór ten miał symulować kwaśny opad) w ilości odpowiadającej pełnej pojemności wodnej badanych gleb. Następnie, zgodnie ze schematem doświadczenia, na powierzchnię kolumny wprowadzano 5 cm<sup>3</sup> roztworu NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> zawierającego 100 mg N, z czego 50 mg stanowił azot w formie jonu amonowego i 50 mg w formie jonu azotanowego (V). W warunkach kontrolowanych (temperatura ok. 18 °C) gleby w kolumnach przemywano w ciągu 24 godzin odpowiednio 1 dm<sup>3</sup> wody lub roztworem wodnym zakwaszonym do pH 4,5, co odpowiadało jednorazowemu opadowi w wysokości około 200 mm.

Z przemywanych gleb odbierano przesącze i w każdym z nich oznaczano zawartość azotu amonowego (metodą destylacyjną) i azotanowego (V) (metodą kolorymetryczną). Ilości wymywanego N-NH<sub>4</sub> i N-NO<sub>3</sub> sumowano, a wartości średnie z czterech powtórzeń (w mg N/kolumnę) przeliczano na 1 kg badanej gleby. Wyniki zestawiono w tabelach 5-10. Wymywanie azotu w układzie modelowym (kolumny wypełnione utworem glebowym) w dalszej części pracy nazywane będzie umownie „wymywaniem z gleby”.

Otrzymane wyniki poddano analizie wariancji dla doświadczeń dwuczynnikowych prowadzonych metodą serii niezależnych, wykorzystując do oceny istotności różnic test Tukey'a. Jako pierwszy czynnik doświadczenia przyjęto próbki gleb (n = 24) o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych, natomiast jako drugi – wartość pH roztworu wodnego stosowanego do wymywania azotu (n = 2).

W celu ustalenia wpływu właściwości fizykochemicznych gleb na wymywanie związków azotu zastosowano metodę korelacji prostych i analizy regresji liniowej oraz wielokrotnej. W przypadku regresji wielokrotnej stosowano model ze współdziałaniem zmiennych. W trakcie doboru modelu stosowano metodę regresji krokowej pozwalającej na eliminację zmiennych nieistotnych.

Wyniki zestawiono syntetycznie w postaci tabel współczynników regresji i wykresów.

### 3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

#### 3.1. Wymywanie związków azotu

##### 3.1.1. Wymywanie azotu amonowego

W warunkach przeprowadzonego doświadczenia ilości wymywanych związków azotu były zdecydowanie zróżnicowane i istotnie determinowane właściwościami próbek gleb. Ilość wymywanych jonów z utworów glebowych była także istotnie warunkowana wartością pH roztworu użytego do przemywania (pH 6,9 i pH 4,5) oraz interakcją obu badanych czynników (tab. 5-10).

Ilość wymywanego azotu amonowego z gleb bez dodatku azotanu (V) amonu, wahała się od 0,44 do 11,35 mg·kg<sup>-1</sup> gleby, średnio dla całej serii 4,96 mg·kg<sup>-1</sup>, co stanowiło 29,7 % średniej jego zawartości w glebach (tab. 5). Z doniesień literaturowych wynika [99], że pod wpływem wody destylowanej może ulegać desorpcji do roztworu glebowego nawet do 60 % jednowartościowych kationów.

Należy zauważyć, że gleby z których wymywano średnio, istotnie największą ilość jonów amonowych (nr 15, 16) charakteryzowały się wysoką zawartością N-NH<sub>4</sub> i kwaśnym odczynem (tab. 1). Wiadomym jest, że im wyższy stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego danym jonem (np. N-NH<sub>4</sub>), tym większy jest w sorpcji danego kationu udział ładunków zewnętrznych (pozycja p). Ładunki te posiadają słabą siłę wiązania, co może być przyczyną resorpcji kationu do roztworu glebowego, a tym samym sprzyjać jego wymywaniu [7, 93, 95]. Gleby, z których wymywano średnio najmniej N-NH<sub>4</sub> (nr 20, 22, 23) charakteryzowały się natomiast bardzo wysoką zawartością frakcji ( $\phi < 0,02$  mm) oraz obojętnym lub zasadowym odczynem.

Ilość wymywanego azotu amonowego z utworu glebowego, bez dodatku azotu, istotnie zwiększała się po zastosowaniu do przemywania gleb kwaśnego opadu (pH 4,5). Stwierdzono, że obniżenie wartości pH roztworu wodnego prawie o 2,5 jednostki pH spowodowało średnio 3-krotne zwiększenie ilości wymywanych jonów amonowych, w porównaniu z ilością wymywaną wodą.

Wymywanie azotu amonowego z gleby bez dodatku NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, zależało istotnie od współdziałania właściwości próbki gleby i wartości pH roztworu stosowanego do przemywania. Najwięcej azotu amonowego pod wpływem symulowanego kwaśnego opadu wymywano z gleby nr 15 i 18 (tab. 5). Z kolei największą istotną różnicę między ilością wymywanego N-NH<sub>4</sub> kwaśnym opadem a ilością wymywaną wodą redestylowaną stwierdzono dla gleb nr 10, 4, 6 odpowiednio: 393 %, 349 % i 338 % (rys. 1). Były to gleby o odczynie lekko kwaśnym i średniej zasobności w azot amonowy.



Tabela 5. Średnie ilości wymywanego azotu amonowego z gleb bez dodatku  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\text{mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  
 Table 5. The average amounts of ammonium nitrogen leached from soils without  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  addition ( $\text{mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

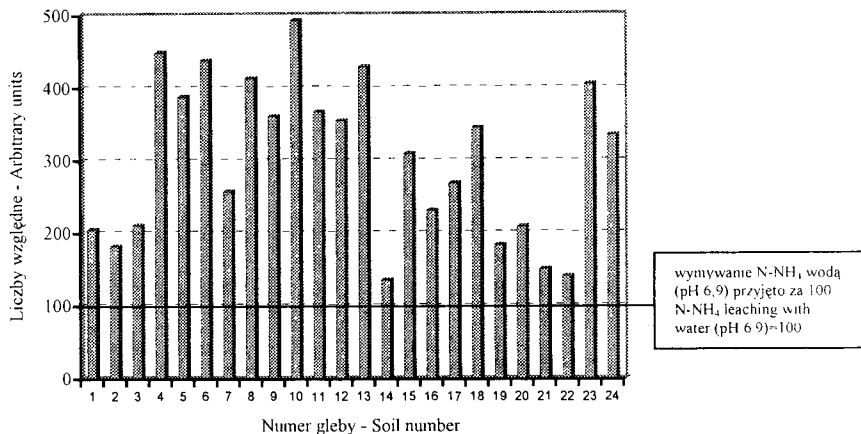
Przymywanie gleb (II czynnik) Soil leaching (II factor)	Numer próbki (I czynnik) -- Sample N° (I factor)																								$\bar{x}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
$\text{H}_2\text{O}$ (pH 6,9)	2,90	3,15	2,65	2,02	2,43	2,07	2,78	2,07	2,56	1,59	2,79	2,94	2,18	2,86	3,67	4,58	3,54	3,17	4,05	0,44	3,89	1,36	0,74	0,98	2,56
$\text{H}_2\text{O}$ (kw)* (pH 4,5)	5,95	6,05	5,60	9,07	9,43	9,07	7,14	8,56	9,25	7,84	10,23	10,44	9,36	3,89	11,35	10,59	9,54	11,09	7,44	0,92	5,86	1,92	3,00	3,28	7,37
Srednia Mean	4,45	4,60	4,13	5,55	5,93	5,57	4,96	5,32	5,91	4,71	6,51	6,69	5,77	3,38	7,51	7,59	6,54	7,13	5,75	0,68	4,88	1,64	1,87	2,13	4,96

NIR<sub>0,05</sub> dla: I czynnika 0,24, I x II 1,15; LSD<sub>0,05</sub> for: I factor 0,81, II factor 0,24, I x II 1,15  
 $\text{H}_2\text{O}$  (kw)\* – woda zakwaszona do pH 4,5 – acidified water up to pH 4,5

Tabela 6. Średnie ilości wymywanego azotu amonowego z gleb z dodatkiem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\text{mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  
 Table 6. The average amounts of leached ammonium nitrogen from soils with  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  addition ( $\text{mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

Przymywanie gleb (II czynnik) Soil leaching (II factor)	Numer próbki (I czynnik) – Sample N° (I factor)																								$\bar{x}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
$\text{H}_2\text{O}$ (pH 6,9)	22,50	29,71	23,27	23,37	5,22	6,17	9,71	7,95	12,48	1,94	17,40	6,60	15,19	4,50	15,58	17,51	8,91	11,55	5,46	1,64	7,00	1,68	2,83	3,05	10,86
$\text{H}_2\text{O}$ (kw)* (pH 4,5)	31,15	38,10	34,27	35,00	17,22	18,10	20,96	25,91	21,58	9,58	41,72	30,90	41,90	15,95	24,58	37,79	28,71	24,19	15,11	2,52	9,52	3,52	3,60	3,83	22,30
Srednia Mean	26,82	33,90	28,52	29,19	11,22	12,16	15,35	16,93	17,03	5,76	29,56	18,50	28,55	10,22	20,08	27,65	18,81	17,87	10,29	2,08	8,26	2,60	3,21	3,44	16,58

NIR<sub>0,05</sub> dla: I czynnika 0,56, I x II 2,74; LSD<sub>0,05</sub> for: I factor 1,94, II factor 0,56, I x II 2,74  
 $\text{H}_2\text{O}$  (kw)\* – woda zakwaszona do pH 4,5 – acidified water up to pH 4,5



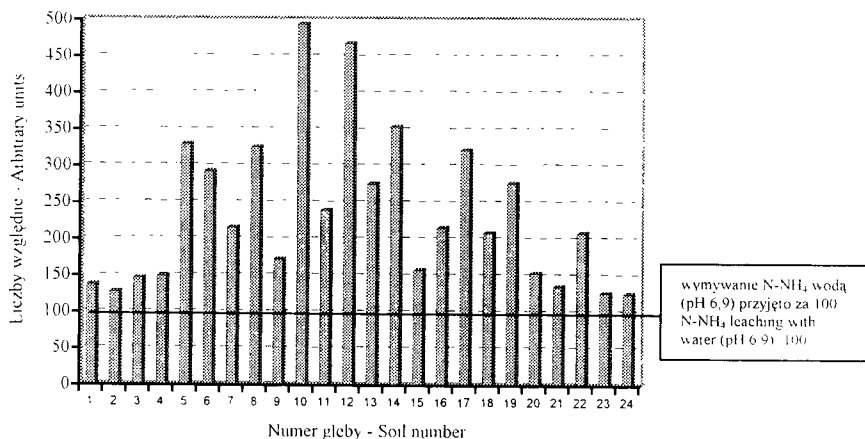
Rys. 1. Wpływ symulowanego kwaśnego opadu na ilość wymywanego N-NH<sub>4</sub> z gleb bez dodatku NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

Fig. 1. The influence of acid rain on the amount of N-NH<sub>4</sub> leached from soils without NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> addition

Po zastosowaniu dodatku saletry amonowej stwierdzono średnio przeszło 3-krotnie wyższe wymywanie azotu amonowego w porównaniu z glebą bez dodatku azotu (tab. 5 i 6). Ilość wymywanego N-NH<sub>4</sub> była bardzo zróżnicowana i mieściła się w zakresie od 1,64 do 41,90 mg N·kg<sup>-1</sup> gleby (tab. 6). Próbkę gleb, a w zasadzie ich właściwości fizykochemiczne, istotnie determinowały ilość wymywanego jonu amonowego z gleb po dodatku saletry amonowej. Średnio najwięcej tego jonu wymyło z gleby nr 2, a najmniej z gleby nr 20, co stanowiło odpowiednio: 58,6 % i 2,8 % dodanego do gleby azotu amonowego w formie NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Gleba (nr 2), z której wymywano najwięcej azotu amonowego, to gleba o odczynie obojętnym, natomiast gleba (nr 20), z której wymyło istotnie najmniej azotu amonowego to gleba o odczynie zasadowym. Z przeprowadzonych badań wynika, że najwięcej azotu amonowego wymywało się z gleby ubogiej w podstawowe składniki pokarmowe i o niskiej zawartości frakcji  $\phi < 0,02$  mm. Najmniej N-NH<sub>4</sub> wymyło z gleby bogatej w składniki pokarmowe, o dużej zawartości frakcji sypialnych, gdzie dominuje sorpcja w przestrzeniach wewnątrzpakietowych minerałów ilastych (inter lattice) i na ich krawędziach (edge), którą to cechuje wysoka siła wiązania kationów [7, 93].

Ilość wymywanego azotu amonowego z gleb po dodaniu saletry amonowej istotnie zależała również od wartości pH roztworu wodnego stosowanego do jego wymywania. Pod wpływem kwaśnego opadu o pH 4,5, średnio 2-krotnie więcej wymywało się N-NH<sub>4</sub>, w porównaniu z wymywaniem wodą redetylowaną (pH 6,9).

Istotny wpływ na wymywanie badanych jonów miało także współdziałanie właściwości próbek gleb i pH roztworu użytego do przemywania. Średnio najwięcej azotu amonowego pod wpływem symulowanego kwaśnego opadu wymywano z utworu glebowego nr 2 i 13 (tab. 6). Z kolei największą różnicę między ilością wymywanego  $N-NH_4$  kwaśnym opadem i wodą redestylowaną stwierdzono dla gleb nr 10 i 12, odpowiednio 394 % i 368 % (rys. 2). Gleby, które najsilniej zareagowały na wymywanie azotu amonowego kwaśnym opadem charakteryzowały się lekko kwaśnym odczynem i wartością kwasowości hydrolitycznej zdecydowanie powyżej średniej dla badanych gleb.



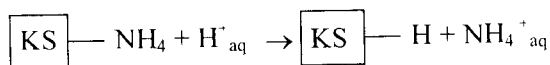
Rys. 2. Wpływ symulowanego kwaśnego opadu na ilość wymywanego  $N-NH_4$  z gleb po dodaniu  $NH_4NO_3$

Fig. 2 The influence of acid rain on the amount of  $N-NH_4$  leached from soils with  $NH_4NO_3$  addition

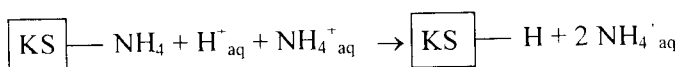
Z doniesień literaturowych wynika, że wraz ze wzrostem wartości pH gleb zwiększa się na ogół pojemność sorpcyjna koloidów organicznych, co wiąże się z pojawieniem nieskompensowanych ładunków ujemnych grup aminowych, karboksylowych oraz fenolowych o dużej energii wiązania kationów [39, 57, 75, 85, 116].

Należy zauważyć, że symulowany kwaśny opad (pH 4,5) w każdym wariancie badań (-N, +N) spowodował istotne, zdecydowanie większe wymywanie azotu amonowego w porównaniu z wymywaniem wodą redestylowaną (pH 6,9). Ruchliwe jony wodorowe występujące w roztworze glebowym, a powstałe w wyniku dysocjacji kwaśnego opadu, konkurują o miejsce w kompleksie sorpcyjnym m.in. z jonami amonowymi. Według Bolta (cyt. za Pokojką [99]), w przypadku gleb mineralnych w adsorpcji wymiennej preferowane są kationy o wyższej wartościowości, natomiast przy tej samej wartościowości – uwodnione jony o mniejszych rozmiarach. Można zatem przyjąć,

że proces desorpcji jonu amonowego z gleb przemywanych kwaśnym opadem zachodzi według schematu:  
dla gleb bez dodatku azotu:



dla gleb z dodatkiem azotu:



aq – wodny roztwór

Wymiana zachodzi między kationami znajdującymi się w podwójnej warstwie elektrochemicznej – głównie w podwarstwie Guya-Chapmana – a kationami w roztworze glebowym [33], co w konsekwencji w warunkach sprzyjających procesowi wymywania może decydować o wymywaniu N-NH<sub>4</sub> w głąb profilu glebowego.

### 3.1.2. Wymywanie azotu azotanowego (V)

Z badań własnych wynika, że ilość wymywanego azotu azotanowego (V) z utworu glebowego bez dodatku azotanu (V) amonu wahała się w zakresie od 1,03 do 8,08 mg N·kg<sup>-1</sup> gleby, średnio 3,40 mg N·kg<sup>-1</sup>, co stanowiło 26,6 % średniej zawartości glebowego azotu azotanowego (tab. 7, tab. 1). Należy zauważyć, że ilości wymywanych jonów azotanowych były mniej zróżnicowane w porównaniu z ilością wymywanych jonów amonowych (tab. 5, tab. 7). Ilość wymywanego N-NO<sub>3</sub> była istotnie determinowana właściwościami próbek gleb, wartością pH roztworu wodnego stosowanego do wymywania azotanów oraz interakcją obu badanych czynników. Średnio najwięcej azotanów (V) wymyto z gleb lekko kwaśnych (nr 9 i 4), natomiast najmniej z gleb nr 13 i 18, które charakteryzowały się najniższą i prawie 3-krotnie niższą zawartością azotu azotanowego w porównaniu ze średnią dla badanych gleb.

Z gleb bez dodatku NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> przemywanych wodą zakwaszoną do pH 4,5 wymyto średnio istotnie o 63 % więcej azotanów (V) w porównaniu z wymywaniem wodą redestylowaną (pH 6,9).

Istotnie najwięcej N-NO<sub>3</sub> pod wpływem symulowanego kwaśnego opadu wymyto z gleb nr 4 i 9 (tab. 7). Z kolei największą różnicę między ilością wymywanych azotanów (V) kwaśnym opadem a wodą redestylowaną stwierdzono dla gleb nr 21 i 19, odpowiednio 259 % i 197 % w porównaniu z wymywaniem wodą (rys. 3). Gleby te charakteryzowały się zdecydowanie kwaśnym odczynem.

Tabela 7. Średnie ilości wymywanego azotu azotanowego (V) z gleb bez dodatku  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\text{mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  
 Table 7. The average amounts of nitrate nitrogen (V) leached from soils without  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  addition ( $\text{mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

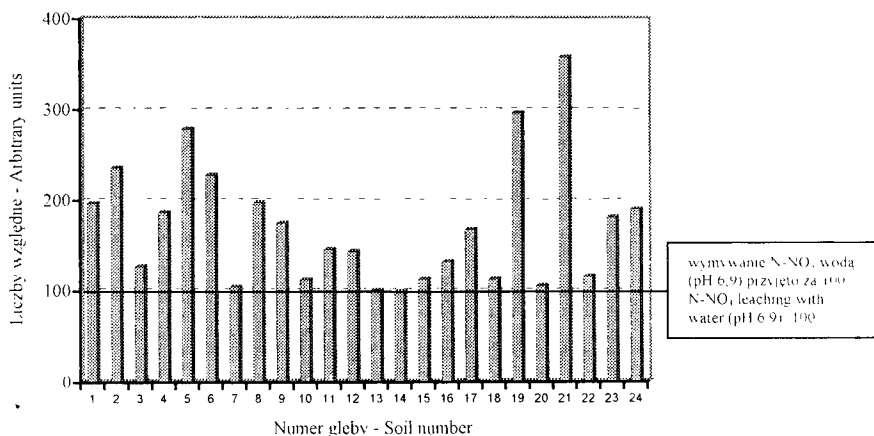
Przemycanie gleb (II czynnik) Soil leaching (II factor)	Numer próbki (I czynnik) – Sample N° (I factor)																								$\bar{X}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
$\text{H}_2\text{O}$ (pH 6,9)	1,21	1,03	3,03	4,20	2,01	2,11	1,46	3,05	4,61	2,80	3,52	3,56	1,38	3,60	4,20	3,60	1,61	1,47	1,38	2,03	1,11	3,50	3,13	2,95	2,59
$\text{H}_2\text{O}$ (kw)* (pH 4,5)	2,38	2,43	3,85	7,85	5,61	4,81	1,54	6,05	8,08	3,15	5,15	5,13	1,39	3,59	4,75	4,77	2,61	1,66	4,10	2,16	3,98	4,06	5,71	5,64	4,22
Średnia Mean	1,80	1,73	3,44	6,03	3,81	3,46	1,50	4,53	6,35	2,98	4,46	4,33	1,39	3,60	4,58	4,19	2,11	1,57	2,74	2,10	2,57	3,78	4,42	4,30	3,40

$\text{NIR}_{0,005}$  dla: I czynnika 0,47, II czynnika 0,14, I x II 0,66,  $\text{LSD}_{0,005}$  for: I factor 0,47, II factor 0,14, I x II 0,66  
 $\text{H}_2\text{O}$  (kw)\* – woda zakwaszona do pH 4,5 – acidified water up to pH 4,5

Tabela 8. Średnie ilości wymywanego azotu azotanowego (V) z gleb z dodatkiem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\text{mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  
 Table 8. The average amounts of nitrate nitrogen (V) leached from soils with  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  addition ( $\text{mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

Przemycanie gleb (II czynnik) Soil leaching (II factor)	Numer próbki (I czynnik) – Sample N° (I factor)																								$\bar{X}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
$\text{H}_2\text{O}$ (pH 6,9)	33,76	31,28	24,47	28,50	24,85	18,65	26,20	19,58	26,68	18,03	36,33	20,15	33,20	26,88	29,63	28,70	24,85	16,32	24,11	16,74	22,68	13,12	15,40	13,53	23,91
$\text{H}_2\text{O}$ (kw)* (pH 4,5)	34,01	31,50	25,15	29,25	25,85	19,75	27,30	29,64	26,80	21,16	38,00	22,05	39,20	32,20	31,15	35,98	31,80	20,30	25,71	20,50	27,95	18,12	16,90	15,12	26,71
Średnia Mean	33,89	30,27	24,81	28,63	25,35	19,20	26,75	24,61	26,74	19,66	37,17	21,09	36,20	29,54	29,50	32,34	28,31	18,31	24,91	18,62	25,32	15,62	16,15	14,33	25,30

$\text{NIR}_{0,005}$  dla: I czynnika 0,63, I x II 3,10;  $\text{LSD}_{0,005}$  for: I factor 2,19, II factor 0,63, I x II 3,10  
 $\text{H}_2\text{O}$  (kw)\* – woda zakwaszona do pH 4,5 – acidified water up to pH 4,5



Rys. 3. Wpływ symulowanego kwaśnego opadu na ilość wymywanego N-NO<sub>3</sub> z gleb bez dodatku NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

Fig. 3. The influence of acid rain on the amount of N-NO<sub>3</sub> leached from soils without NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> addition

Haum i in. [42] w doświadczeniu z symulowanymi kwaśnymi deszczami (pH 4,3-2,5) stwierdzili, że spadek pH w wierzchniej warstwie gleby związany był ze wzrostem stężenia większości kationów i anionów w roztworze, które w sprzyjających warunkach wilgotnościowych mogą ulegać wymywaniu w głąb profilu glebowego.

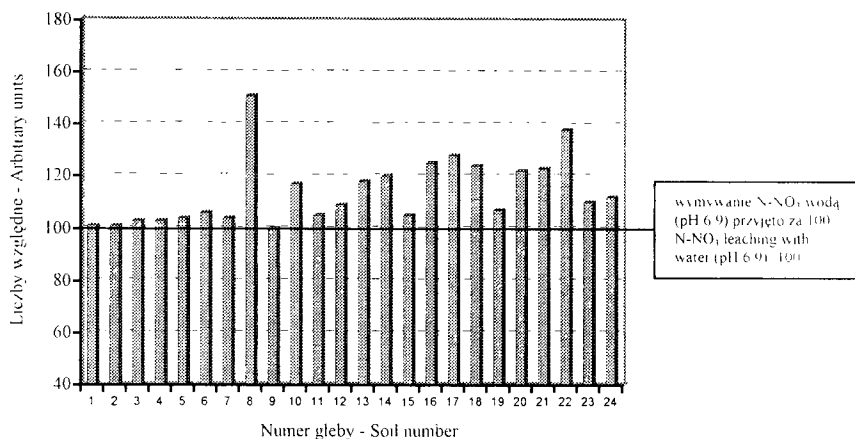
Po dodaniu do gleby azotanu (V) amonu ilość wymywanego N-NO<sub>3</sub> wahała się od 13,12 do 39,20 mg N·kg<sup>-1</sup> gleby, średnio 25,30 mg N·kg<sup>-1</sup> (tab. 8). Ilość wymywanych jonów azotanowych była istotnie determinowana wszystkimi badanymi czynnikami, podobnie jak w wariancie bez dodatku azotu.

Średnio najwięcej azotanów (V) wymywano z gleb nr 11 i 13, a najmniej z gleb nr 24 i 22, co stanowiło odpowiednio: 65,4 %; 69,6 %; 20,0 % i 23,7 % dodanego do gleby azotu azotanowego w formie NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Średnio, istotnie najwięcej azotanów wymywano z gleb o niskiej zawartości węgla ogółem (około 10 g·kg<sup>-1</sup>), natomiast najmniej z gleb, które charakteryzowały się bardzo wysoką zawartością węgla ogółem (C<sub>t</sub> > 40 g·kg<sup>-1</sup>).

W tym wariancie badań symulowany kwaśny opad również istotnie modyfikował ilość wymywanych jonów azotanowych, choć nie tak zdecydowanie, jak w wariancie bez dodatku azotanu (V) amonu. Pod wpływem symulowanego kwaśnego opadu wymywano średnio, zaledwie o 12 % więcej jonów azotanowych w porównaniu z wymywaniem wodą redestylowaną.

Ilości wymywanych kwaśnym opadem jonów azotanowych (V) z utworów glebowych po dodaniu saletry amonowej, choć udowodnione statystycznie, okazały się mniej zróżnicowane w porównaniu z obiektem bez dodatku NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

(rys. 4). Istotnie najwięcej  $N-NO_3$  pod wpływem symulowanego kwaśnego opadu wymyto z gleby nr 11 i 13, a istotnie najmniej z gleby nr 24 (tab. 8). Z kolei największą różnicę (51 %) między ilością wymywanych azotanów (V) kwaśnym opadem i wodą redestylowaną stwierdzono dla gleby nr 8 (rys. 4).



Rys. 4. Wpływ symulowanego kwaśnego opadu na ilość wymywanego  $N-NO_3$  z gleb po dodaniu  $NH_4NO_3$

Fig. 4. The influence of acid rain on the amount of  $N-NO_3$  leached from soils with  $NH_4NO_3$  addition

Należy sądzić, że proces wymywania azotu amonowego i azotu azotanowego (V) zależy od różnych właściwości fizykochemicznych gleby. Wydaje się to być zrozumiałe, bowiem są to jony o różnych ładunkach elektrycznych i powinowactwie elektronowym, a tym samym innej energii sorpcji i o innym charakterze wiązań chemicznych.

### 3.1.3. Wymywanie związków azotu mineralnego ( $N-NH_4 + N-NO_3$ )

Z obliczeń wynika, że średnie łączne wymywanie związków azotu mineralnego ( $N-NH_4 + N-NO_3$ ) z gleb przemywanych wodą redestylowaną bez dodatku saletry amonowej mieściło się w zakresie od 2,47 do 17,33  $mg\ N \cdot kg^{-1}$  gleby, średnio 8,35  $mg\ N \cdot kg^{-1}$ , co stanowiło 28,3 % średniej zawartości azotu mineralnego (tab. 9, tab. 2). Ilości wymywanych związków azotu mineralnego były istotnie determinowane właściwościami fizykochemicznymi próbek gleby, wartością pH roztworu wodnego stosowanego do ich wymywania oraz interakcją obu badanych czynników.

Tabela 9. Średnie ilości wymywanych związków azotu mineralnego z gleb bez dodatku  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (mg N·kg<sup>-1</sup>)  
 Table 9. The average amounts of mineral nitrogen compounds leached from soils without  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  addition (mg N·kg<sup>-1</sup>)

Przemywanie gleb (II czynnik) Soil leaching (II factor)	Numer próbki (I czynnik) – Sample N° (I factor)																								$\bar{x}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
H <sub>2</sub> O (pH 6,9)	4,11	4,18	5,68	6,22	4,44	4,18	4,38	5,12	7,17	4,39	6,31	6,50	3,56	6,47	7,87	8,18	5,15	4,64	5,43	2,47	5,00	4,86	3,87	3,93	5,18
H <sub>2</sub> O (kw)* (pH 4,5)	8,33	8,48	9,45	16,92	15,04	13,88	8,68	14,61	17,33	10,99	15,38	15,57	10,74	7,48	16,10	15,36	12,15	12,75	11,54	3,08	9,84	5,98	8,71	8,92	11,53
Srednia Mean	6,22	6,33	7,57	11,57	9,49	9,03	6,53	9,87	12,33	7,69	10,85	11,04	7,15	6,98	12,06	11,77	8,65	8,68	8,48	2,78	7,42	5,42	6,29	6,42	8,35

NIR<sub>0-0,05</sub> dla: I czynnika 0,92, II czynnika 0,28. I x II 1,30. LSD<sub>0-0,05</sub> for: I factor 0,92, II factor 0,28. I x II 1,30  
 H<sub>2</sub>O (kw)\* – woda zakwaszona do pH 4,5 – acidified water up to pH 4,5

Tabela 10. Średnie ilości wymywanych związków azotu mineralnego z gleb z dodatkiem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (mg N·kg<sup>-1</sup>)  
 Table 10. The average amounts of mineral nitrogen leached from soils with  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  addition (mg N·kg<sup>-1</sup>)

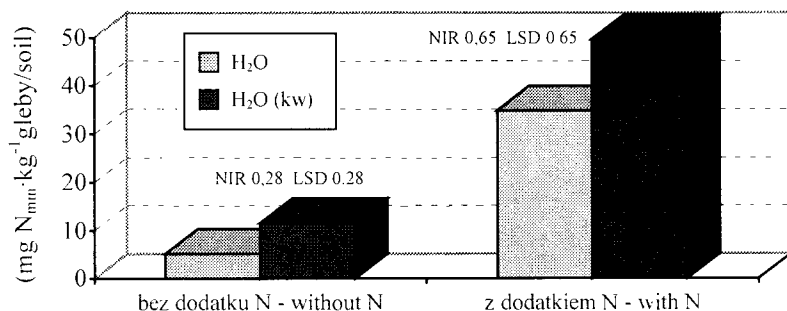
Przemywanie gleb (II czynnik) Soil leaching (II factor)	Numer próbki (I czynnik) – Sample N° (I factor)																								$\bar{x}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
H <sub>2</sub> O (pH 6,9)	56,26	62,99	47,74	51,87	30,07	24,82	35,91	27,53	39,16	19,97	51,73	26,75	48,39	31,38	45,21	46,21	33,76	27,87	29,57	18,38	29,68	14,80	18,23	16,58	34,79
H <sub>2</sub> O (kw)* (pH 4,5)	65,16	69,60	59,42	64,25	43,07	37,85	48,26	55,55	48,38	30,74	77,72	52,95	81,10	48,15	55,73	73,77	60,51	44,49	40,82	23,02	37,42	21,64	25,61	24,04	49,59
Srednia Mean	60,71	66,30	53,58	58,06	36,57	31,34	41,99	41,54	43,77	25,36	64,73	39,85	64,75	39,76	50,47	59,61	47,14	36,16	35,20	20,67	33,58	18,22	21,92	20,31	42,19

NIR<sub>0-0,05</sub> dla: I czynnika 2,27, II czynnika 0,65. I x II 3,20. LSD<sub>0-0,05</sub> for: I factor 2,27, II factor 0,65. I x II 3,20  
 H<sub>2</sub>O (kw)\* – woda zakwaszona do pH 4,5 – acidified water up to pH 4,5



Średnio najwięcej  $N_{\min}$  wymyto z gleby nr 9, a najmniej z gleby nr 20. Gleba, z której wymyto najwięcej  $N_{\min}$  była glebą lekko kwaśną i charakteryzowała się wysoką zawartością jonów amonowych i azotanowych, powyżej przeciętnej dla badanych gleb. Natomiast gleba, z której wymywano najmniej  $N_{\min}$  była glebą o odczynie alkalicznym.

Średnia, łączna ilość wymywanego azotu amonowego i azotanowego (V) z gleb bez dodatku  $NH_4NO_3$  i przemywanych kwaśnym opadem, była wyższa w porównaniu z ilością  $N_{\min}$  wymywaną wodą redestylowaną o  $6,35 \text{ mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$ , co stanowiło 123 % (rys. 5).



Rys. 5. Średnia ilość wymywanego  $N_{\min}$  z gleb ( $\text{mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$  gleby)

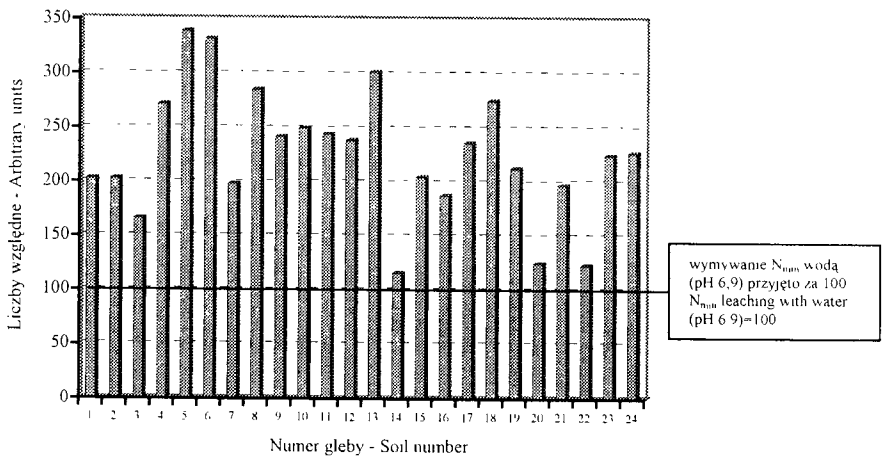
Fig. 5. The average amount of  $N_{\min}$  leached from soils ( $\text{mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$  soil)

Ilość wymywanego  $N_{\min}$  była istotnie modyfikowana współdziałaniem badanych gleb i wartością pH roztworu wodnego stosowanego do ich przemywania. Istotnie najwięcej azotu mineralnego pod wpływem symulowanego kwaśnego opadu (pH 4,5) wymyto z gleb nr 4 i 9 (tab. 9).

Z kolei największą różnicę między ilością  $N_{\min}$  wymywanego kwaśnym opadem o pH 4,5 i wodą redestylowaną stwierdzono dla gleb nr 5 i 6, odpowiednio: 239 % i 232 % (rys. 6).

Należy zwrócić uwagę, że dla gleb o odczynie obojętnym lub alkalicznym, które charakteryzowały się wysoką wartością PWK (nr 14, 20 i 22), nie stwierdzono istotnej różnicy między ilością wymywanego  $N_{\min}$  wodą redestylowaną (pH 6,9) i symulowanym kwaśnym opadem (pH 4,5).

Ilość wymywanych związków azotu mineralnego ( $N-NH_4 + N-NO_3$ ) z utworów glebowych po dodaniu saletry amonowej wahała się od  $14,80$  do  $81,10 \text{ mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$  gleby, średnio  $42,19 \text{ mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$ , co stanowiło 33,8 % ilości dodanego azotu (tab. 10). Średnio istotnie najwięcej  $N_{\min}$  po dodaniu azotanu (V) amonu wymyto z gleby nr 2, a istotnie najmniej z gleby nr 22. Gleba, z której wymywano najwięcej azotu mineralnego charakteryzowała się najniższą zawartością frakcji części spławialnych i najmniejszą wartością pojemności wymiennej kationów, natomiast najmniej  $N_{\min}$  wymywano z gleby o odczynie obojętnym i bardzo wysokiej zawartości frakcji  $\phi < 0,02 \text{ mm}$  i wartości PWK.



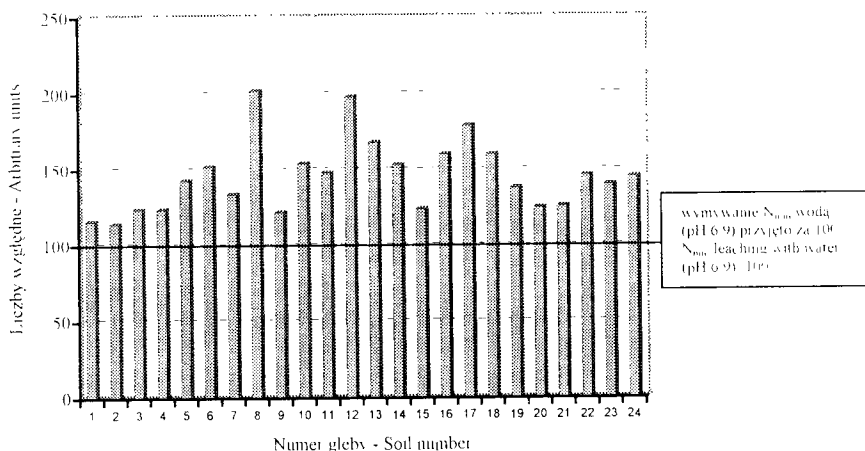
Rys. 6. Wpływ symulowanego kwaśnego opadu na ilość wymywanego  $N_{\min}$  z gleb bez dodatku  $NH_4NO_3$

Fig. 6. The influence of acid rain on the amount of leached  $N_{\min}$  from soils without  $NH_4NO_3$  addition

Ilość wymywanego  $N_{\min}$  z gleb po dodaniu  $NH_4NO_3$  była również istotnie modyfikowana wartością pH roztworu wodnego stosowanego do jego wymywania. Okazało się, że pod wpływem symulowanego kwaśnego opadu wymywano z gleb średnio o 43 % więcej  $N_{\min}$  niż pod wpływem wody (tab. 10, rys. 5). W wyniku interakcji próbki gleby i pH roztworu wodnego stosowanego do wymywania stwierdzono, że po zastosowaniu symulowanego kwaśnego opadu istotnie najwięcej azotu mineralnego wymyto z gleby nr 11 i 13 (tab. 10). Z kolei istotną największą różnicę między ilością wymywanego  $N_{\min}$  kwaśnym opadem i wodą redestylowaną stwierdzono dla gleby nr 8 i 12, odpowiednio 102 % i 98 % (rys. 7).

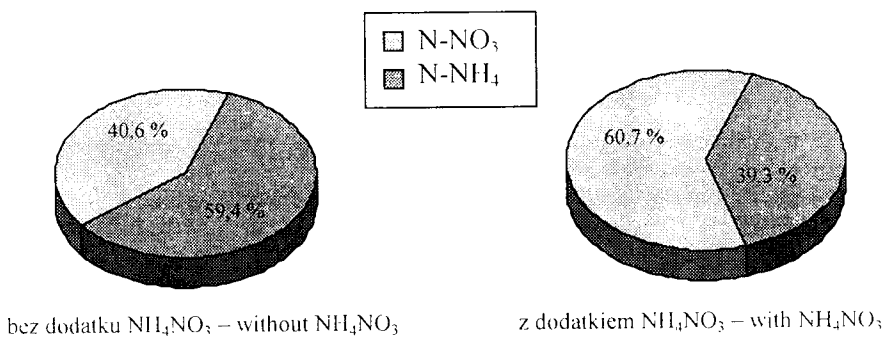
W puli  $N_{\min}$  wymywanego zarówno wodą redestylowaną, jak i symulowanym kwaśnym opadem, z gleb bez dodatku saletry amonowej ulegało wymyciu średnio 59,4 % azotu amonowego i 40,6 % azotu azotanowego (V), natomiast w wariancie po dodaniu saletry amonowej udział wymywanego z gleb  $N-NO_3$  był wyższy niż udział  $N-NH_4$  i wynosił 60,7 % (rys. 8).

Uzyskane wyniki są zgodne z poglądami wielu autorów [10, 54, 89, 100, 101, 104-107, 139], którzy stwierdzili, że wymywanie azotanów (V) z gleb jest zdecydowanie wyższe niż azotu amonowego. Należy wziąć pod uwagę, że w ogólnej puli azotu azotanowego (V) zawarta jest część azotu amonowego, która mogła ulec procesowi nityfikacji [94]. Jony amonowe zatrzymywane są przez kompleks sorpcyjny, jednak w ekstremalnych warunkach, np. podczas intensywnego opadu oraz stosowania zbyt wysokich dawek nawozów amonowych przekraczających pojemność kompleksu sorpcyjnego, jony te mogą być wymywane w głąb profilu glebowego.



Rys. 7. Wpływ symulowanego kwaśnego opadu na ilość wmywanego  $N_{\min}$  z gleb po dodaniu  $NH_4NO_3$

Fig. 7. The influence of acid rain on the amount of leached  $N_{\min}$  from soils with  $NH_4NO_3$  addition



Rys. 8. Udział azotu amonowego i azotanowego (V) w puli wmywanego azotu mineralnego (%)

Fig. 8. The shares of ammonium nitrogen and nitrate (V) nitrogen in the leached mineral nitrogen (%)

Z przeprowadzonych badań wynika także, że obniżenie wartości pH roztworu o około 2,5 jednostki, to jest z pH 6,9 (woda redestylowana) do pH 4,5 (symulowany kwaśny opad), spowodowało (średnio) niezależnie od wariantu doświadczenia (-N, +N), wzrost (o 83 %) ilości wmywanego azotu mineralnego.

### 3.2. Zależności pomiędzy ilością wymywanych związków azotu a podstawowymi właściwościami gleby

#### 3.2.1. Wymywanie wodą redestylowaną (pH 6,9)

W celu określenia wpływu właściwości fizykochemicznych gleb decydujących o procesie wymywania azotu ( $\text{N-NH}_4$ ,  $\text{N-NO}_3$ ,  $\text{N}_{\text{min}}$ ) otrzymane wyniki ilości związków azotu wymywanych wodą redestylowaną (pH 6,9) poddano analizie korelacji prostych i regresji liniowej (tab. 11).

Tabela 11. Współczynniki korelacji między ilością wymywanego  $\text{N-NH}_4$  i  $\text{N-NO}_3$  a podstawowymi parametrami próbek gleb

Table 11. Correlation coefficients between the amount of  $\text{N-NH}_4$  and  $\text{N-NO}_3$  leached and basic soil parameters

Forma azotu Nitrogen form	Wariant Variant	Parametr - Parameter										
		C <sub>i</sub>	N <sub>i</sub>	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	P	K	Hh	PWK CEC	f < 0,02 mm	pH	N <sub>min</sub>
N-NH <sub>4</sub>	(- N)	-0,36	-0,33	0,72*	0,15	0,56*	0,26	0,52*	0,66*	-0,68*	0,66*	0,47*
	(+ N)	-0,56*	-0,56*	0,05	-0,11	0,15	-0,45*	-0,14	-0,59*	-0,70*	0,07	0,06
N-NO <sub>3</sub>	(- N)	0,08	0,09	-0,06	0,59*	0,14	0,32	-0,19	0,35	0,20	0,03	0,47*
	(+ N)	-0,62*	-0,58*	0,23	-0,16	0,23	-0,06	-0,02	-0,48*	-0,70*	-0,18	0,01

\* istotny współczynnik korelacji przy  $\alpha = 0,05$  – significant correlation coefficient for  $\alpha = 0,05$

Stwierdzono istotną dodatnią korelację pomiędzy ilością wymywanego  $\text{N-NH}_4$  z gleb przemywanych wodą redestylowaną bez dodatku saletry amonowej a zawartością tych jonów w glebie ( $r = +0,72^*$ , tab. 11). Nieco niższą, ale również dodatnią korelację wykazano dla wymywania tego jonu i zawartości fosforu przyswajalnego, kwasowości hydrolitycznej oraz  $\text{N}_{\text{min}}$  w glebie ( $r = +0,56^*$ ;  $r = +0,52^*$ ;  $r = +0,47^*$ ). Ujemną istotną korelację stwierdzono między ilością wymywanego azotu amonowego a zawartością frakcji części spławialnej, wartością pH gleby oraz pojemnością wymienną kationów, odpowiednio:  $r = -0,68^*$ ;  $r = -0,66^*$ ;  $r = -0,66^*$ .

Współczynniki regresji oraz wartości współczynników determinacji ( $d$  w %) dla istotnych zależności przedstawiono w tabeli 12. Natomiast równania regresji liniowej przedstawiono graficznie (rys. 9) jedynie dla korelacji, których współczynnik determinacji przekroczył 30 %.

Wymywanie jonu amonowego wodą redestylowaną (pH 6,9) z gleb bez dodatku azotu determinowane było zawartością azotu amonowego i wartością pH gleby. Wzrost zawartości azotu amonowego w glebie o wartość różnicującą gleby Polski, np. o 10 jednostek ( $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) powodował zwiększenie ilości wymywanego jonu o  $1,17 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$  (rys. 9).

Tabela 12. Współczynniki regresji i determinacji (d) dla zależności między ilością wymywanego N-NH<sub>4</sub> (y) a parametrami gleb (x)

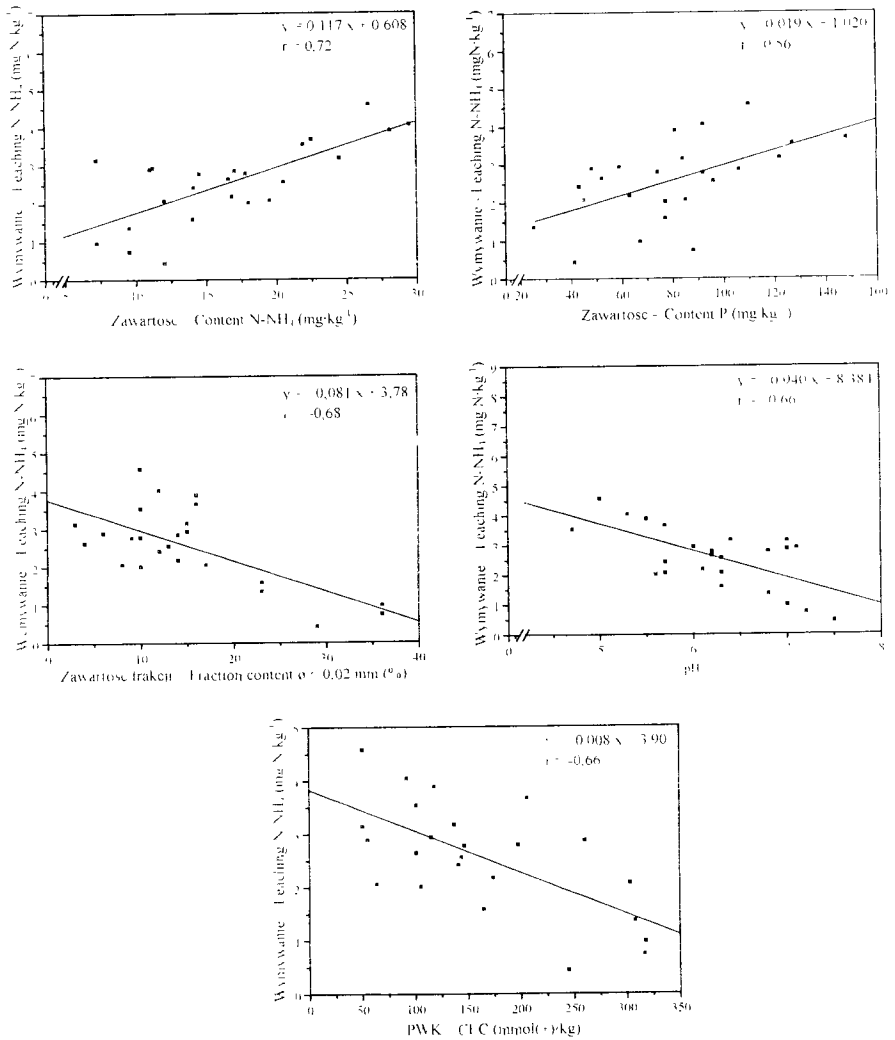
Table 12. The regression and determination coefficients (d) for the relationships between the N-NH<sub>4</sub> (y) leached and soil parameters (x)

Parametr Parameter	y = ax + b					
	(- N)			(+ N)		
	a	b	d (%)	a	b	d (%)
N-NH <sub>4</sub>	0.117	0.608	51.84	-	-	-
Hh	0.085	1.060	27.04	-	-	-
N <sub>mm</sub>	0.038	1.429	22.09	-	-	-
P	0.019	1.020	31,36	-	-	-
pH	-0,940	8,384	43,56	-	-	-
f ø < 0,02 mm	-0.081	3,780	46,24	(1) -0,637	20,470	49,00
				(2) -1,240	27,590	59,29
				(3) -0,087	5,350	30,25
PWK -- CEC	-0,008	3,904	43,56	-0,053	19,455	34,81
C <sub>t</sub>	-	-	-	(1) -0,220	15,450	31,36
				(2) -0,580	20,010	32,49
				(3) -0,130	10,110	43,56
N <sub>t</sub>	-	--	-	(1) -2,837	15,504	31,36
				(2) -23,210	30,200	59,29
				(3) -1,990	13,010	30,25
K	-	--	-	-0,051	19,330	20,25

gdzie:

- (1) współczynniki regresji liniowych (a) wyznaczone dla całego zakresu wartości zmiennych niezależnych;  
linear regression coefficients (a) calculated for full range of values of independent variables;
- (2) współczynniki regresji liniowych (a) wyznaczone dla niskich wartości zmiennych niezależnych;  
linear regression coefficients (a) calculated for low values of independent variables;
- (3) współczynniki regresji liniowych (a) wyznaczone dla wysokich wartości zmiennych niezależnych;  
linear regression coefficients (a) calculated for high values of independent variables.

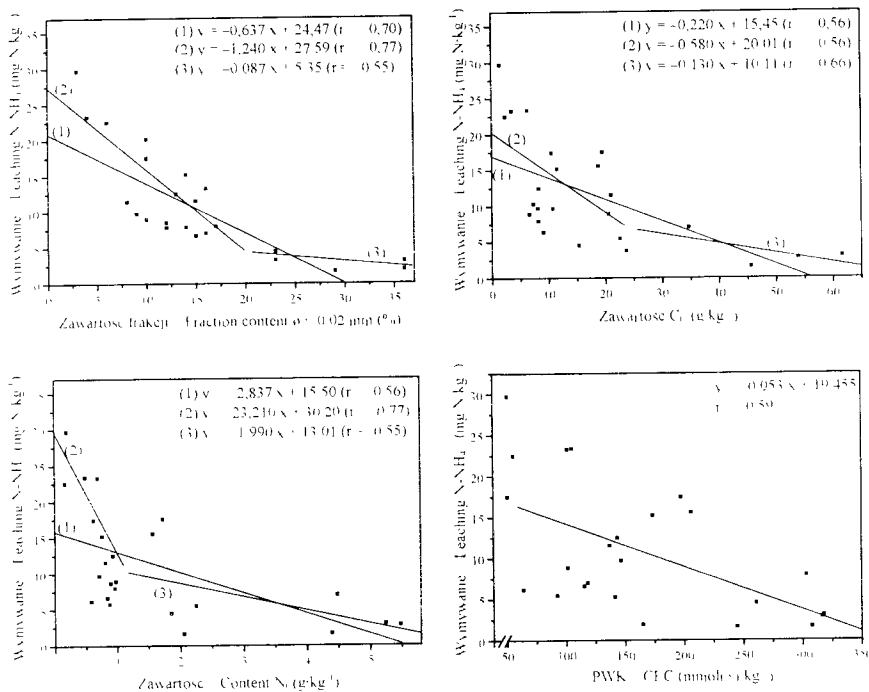
Można zauważyć, że wzrost wartości pH gleby o jednostkę pH spowodował zmniejszenie ilości wymywanego jonu o 0,94 mg N·kg<sup>-1</sup> gleby. Ilość wymywanego azotu amonowego była również determinowana zawartością frakcji części spławialnych i wartością PWK.



Rys. 9. Zależności między ilością wymywanego N-NH<sub>4</sub> z gleb przemywanych wodą bez dodatku NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> a zawartością N-NH<sub>4</sub>, P, frakcji  $\phi < 0.02$  mm, pH gleby i PWK

Fig. 9. N-NH<sub>4</sub> leaching from soils without NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> addition as a function of N-NH<sub>4</sub>, P, the fraction  $\phi < 0.02$  mm contents, soil pH and CEC

Po dodaniu do gleby azotanu (V) amonu ilość wymywanych jonów amonowych okazała się istotnie, lecz ujemnie skorelowana z zawartością frakcji części spalwalnych, PWK, zawartością C<sub>t</sub> i N<sub>t</sub> oraz zawartością potasu przyswajalnego odpowiednio:  $r = -0.70^*$ ;  $r = -0.59^*$ ;  $r = -0.56^*$ ;  $r = -0.56^*$  i  $r = -0.45^*$ . Równania regresji liniowej dla zależności, których współczynnik determinacji był wyższy niż 30 % przedstawiono na rysunku 10.



Rys. 10. Zależności między ilością wymywanego wodą redestylowaną N-NH<sub>4</sub> z gleb po dodaniu NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> a zawartością frakcji  $\phi < 0,02$  mm, C<sub>t</sub>, N<sub>t</sub> oraz wartością PWK

Fig. 10. N-NH<sub>4</sub> leaching from the soils with NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> addition as function of the fraction  $\phi < 0.02$  mm, C<sub>t</sub>, N<sub>t</sub> contents and CEC

Porównując współczynniki regresji (równania 1) wydawałoby się, że najsilniejszy wpływ na ilość wymywanego azotu amonowego miała zawartość azotu ogółem (tab. 12). Kąt nachylenia krzywej regresji był największy dla tej zależności, co wskazywałoby, że ze zwiększeniem zawartości N<sub>t</sub> w glebie o jednostkę (1 g·kg<sup>-1</sup>) dochodziłoby do zmniejszenia ilości wymywanego azotu amonowego o 2.84 mg N·kg<sup>-1</sup> gleby. Wiedząc, że zawartość azotu w glebach Polski waha się od 0,02 do 0,6 g·kg<sup>-1</sup> gleby, zatem już 0,1 g N·kg<sup>-1</sup> gleby (100 mg N) w znacznym stopniu różnicuje glebę w przypadku jej zasobności w azot. Interpretując równania regresji dotyczące zależności pomiędzy wymywaniem azotu z gleby a zawartością N<sub>t</sub> celowym wydaje się mówienie o zmianie zawartości azotu w glebie o 0,1 jednostki (0,1 g·kg<sup>-1</sup>). Zwiększenie bowiem zawartości N<sub>t</sub> o jednostkę (g·kg<sup>-1</sup>) powoduje znaczące przekroczenie możliwych zawartości azotu w glebach charakterystycznych dla warunków Polski. Dlatego w dalszej części pracy wszystkie omawiane równania regresji – w których zawartość azotu będzie zmienną niezależną – omawiane będą analogicznie, biorąc pod uwagę zmiany zawartości N<sub>t</sub> różnicujące gleby.

Można stwierdzić zatem, że wraz ze zwiększeniem zawartości  $N_t$  w glebie o  $0,1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  ilość wymywanego  $\text{N-NH}_4$  zmniejszy się o  $0,28 \text{ mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$  gleby (rys. 10). Prawdopodobnie zależność ta wynika z istotnej dodatniej korelacji stwierdzonej między zawartością  $N_t$  w badanych glebach a zawartością frakcji spławialnej oraz zawartością  $N_t$  a wartością PWK ( $r = +0,78^*$ ;  $r = +0,68^*$ ; tab. 4).

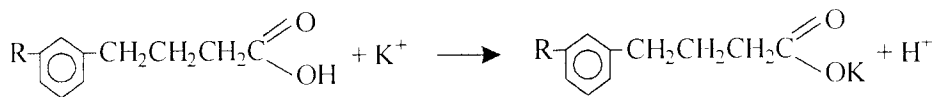
Podobnie trzeba spojrzeć na analizę wpływu zawartości w glebie frakcji spławialnych ( $\phi < 0,02 \text{ mm}$ ) na wymywanie jonów amonowych z gleby (tab. 12). Wydawałoby się, że jej wpływ na ograniczenie strat  $\text{N-NH}_4$ , porównując jedynie współczynniki regresji ( $-0,637$  dla frakcji  $\phi < 0,02 \text{ mm}$ ,  $-2,837$  dla  $N_t$ ) był zdecydowanie słabszy, w porównaniu z zawartością azotu ogółem. Należy pamiętać, że zawartość frakcji  $\phi < 0,02 \text{ mm}$  w glebach waha się od kilku % dla piasku luźnego do powyżej 50 % dla gliny ciężkiej. Zmiana zawartości frakcji  $\phi < 0,02 \text{ mm}$  o jednostkę (1 %) praktycznie nie różnicuje gleb w przypadku ich składu granulometrycznego. Natomiast zmiana o 5 jednostek już różnicuje uziarnienie gleby i tak np. dla zawartości frakcji  $\phi < 0,02 \text{ mm}$ : 6-10 % to piasek słabo gliniasty, 16-20 % to piasek gliniasty mocny. Łatwo zatem można obliczyć, że wraz ze zwiększeniem zawartości frakcji części spławialnych w glebie, np. o 5 jednostek, może dochodzić do zmniejszenia ilości wymywanego azotu amonowego o około  $3,18 \text{ mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$  gleby, czyli o  $2,9 \text{ mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$  więcej niż ze wzrostem zawartości  $N_t$  o 0,1 jednostki ( $0,1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Wszystkie równania regresji w dalszej części pracy, w których frakcja  $\phi < 0,02 \text{ mm}$  była zmienną niezależną, analizowane będą identycznie. Można zatem sądzić, że wraz ze wzrostem zawartości frakcji  $\phi < 0,02 \text{ mm}$  straty azotu amonowego w wyniku wymywania mogą być znacznie ograniczone.

Według Nye [95] w glebach o dużej zawartości frakcji spławialnej efekt desorpcji kationów jest słaby ze względu na ich silne wiązanie przez układ koloidalny gleby. Dotyczy to również jonu amonowego, który według Camerona [13] oraz Laxa [67] jest silnie wiązany przez minerały ilaste.

Ilość wymywanych jonów amonowych była również determinowana zawartością  $C_t$  w glebie. Kąt nachylenia krzywej regresji dla tej zależności był jednak najmniejszy spośród badanych (tab. 12) co wskazuje, że wraz ze wzrostem zawartości węgla w glebie o jednostkę ( $1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) zmniejsza ilość wymywanego jonu amonowego z badanych gleb o  $0,22 \text{ mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$  gleby. Wiedząc jednak, że zawartość węgla w glebach mineralnych Polski waha się od kilku do kilkudziesięciu  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  gleby można założyć, że wzrost zawartości  $C_t$  w glebie o 2 jednostki ( $2 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  gleby) ogranicza straty wymywanego azotu amonowego już w ilości  $0,44 \text{ mg N}\cdot\text{kg}^{-1}$ , a więc porównywalnie jak w przypadku zwiększenia o 10 jednostek ( $\text{mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ ) wartości PWK.

Próchnica w glebie spełnia szereg funkcji, m.in. wpływa na rozpuszczalność i migrację pierwiastków [27]. Głównym składnikiem próchnicy są substancje humusowe posiadające grupy funkcyjne zdolne do wiązania kationów [26]. W reakcjach z kationami substancje humusowe mogą tworzyć sole, chelaty i kompleksy według schematu [26, 57, 96]:





Powstałe związki zapobiegają wymywaniu m.in. składników pokarmowych [26]. Związki takie może tworzyć również jon amonowy. Jony amonowe posiadają ładunki i powinowactwo elektronowe, podobnie jak jony potasowe oraz niemal identyczne średnice uwodnionych jonów ( $\text{K}^+ = 0,532 \text{ nm}$ ,  $\text{NH}_4^+ = 0,537 \text{ nm}$ ) [94]. Poza tym jony te mogą zajmować takie same pozycje w przestrzennej sieci krystalicznej minerałów ilastych [94].

Analizując krzywe regresji liniowej (rys. 10, równania 2 i 3) należy zauważyć, że z gleb o niskiej zawartości części spławialnych, węgla organicznego i azotu ogółem (gleb lekkich) po dodaniu azotanu (V) amonu wymywało się więcej azotu amonowego niż z gleb cięższych (równania 3). Potwierdzają to wyniki analizy statystycznej uzyskane dzięki zastosowaniu regresji segmentowej. Zależności ilości wymywanych jonów amonowych od zawartości w glebie części spławialnych,  $\text{C}_t$  i  $\text{N}_t$  dają się opisać dwoma równaniami regresji, wyraźnie różnymi dla różnych zakresów wartości zmiennych niezależnych. W porównaniu z regresją prostoliniową (równania 1), równania 2 – wyznaczone dla niższych zakresów wartości zmiennych niezależnych posiadają wyższe wartości współczynnika korelacji. Gleby lekkie charakteryzują się niską zawartością części spławialnych, kwaśnym odczynem oraz niską zawartością próchnicy i składników pokarmowych. Wiadomo, że zawartość w glebie materii organicznej jest dodatnio skorelowana z wartością PWK, a ta z kolei z kwasowością gleby. W warunkach naturalnych część centrów wymiany jest zawsze zablokowana przez kationy wielowartościowe i wiązana z minerałami ilastymi, a w glebach kwaśnych przez trudno wymienny wodór i glin. Dodatek saletry amonowej może lokalnie przekraczać rzeczywistą pojemność wymienną kationów, a tym samym sprzyjać wymywaniu jonów amonowych. Przeprowadzone badania wykazały, że zwiększenie, np. zawartości frakcji  $\phi < 0,02 \text{ mm}$  o 5 jednostek,  $\text{C}_t$  o 2 jednostki, czy  $\text{N}_t$  o 0,1 jednostki zdecydowanie silniej wpływało na proces wymywania  $\text{N-NH}_4$  z gleb lekkich (frakcja części spławialnych  $< 15 \%$ ,  $\text{C}_t < 20 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $\text{N}_t < 1,25 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) niż z ciężkich.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono także istotne dodatnie korelacje pomiędzy ilością wymywanego  $\text{N-NO}_3$  z gleb bez dodatku saletry amonowej, a zawartością azotanów (V) oraz zawartością  $\text{N}_{\text{min}}$  w glebie ( $r = +0,59^*$ ;  $r = +0,47^*$ , tab. 11). Współczynniki regresji oraz wartości współczynników determinacji  $d$  (%) dla tych zależności zestawiono w tabeli 13, a równanie regresji liniowej przedstawiono graficznie (rys. 11) jedynie dla korelacji, której współczynnik determinacji przekroczył 30 %.

Po dodaniu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  do gleby – podobnie jak w przypadku wymywania azotu amonowego – stwierdzono ujemną korelację między ilością wymywanego  $\text{N-NO}_3$  a zawartością frakcji części spławialnych oraz  $\text{C}_t$  i  $\text{N}_t$  odpowiednio:

$r = -0,70^*$ ;  $r = -0,62^*$ ,  $r = -0,58^*$ . Stwierdzono również ujemną korelację pomiędzy ilością wymywanego N-NO<sub>3</sub> a wartością PWK:  $r = -0,48^*$  (tab. 11).

Tabela 13. Współczynniki regresji i determinacji (d) dla zależności między ilością wymywanego N-NO<sub>3</sub> (y) a parametrami gleby (x)

Table 13. The regression and determination (d) coefficients for relationships between the amount of N-NO<sub>3</sub> (y) leached and soil parameters (x)

Parametr Parameter	y = ax + b					
	(- N)			(+ N)		
	a	b	d (%)	a	b	d (%)
N-NO <sub>3</sub>	0,065	1,777	34,81	-	-	-
f o < 0,02 mm	-	-	-	-0,526	31,816	49,00
C <sub>t</sub>	-	-	-	(1) -0,210	28,230	38,44
				(2) -0,370	30,000	30,25
				(3) -0,170	23,470	51,84
N <sub>t</sub>	-	-	-	(1) -2,420	27,890	33,64
				(2) -5,350	31,960	31,36
				(3) -1,580	23,890	30,25
N <sub>min</sub>	-0,038	1,498	22,09	-	-	-
PWK - CEC	-	-	-	-0,037	29,970	23,04

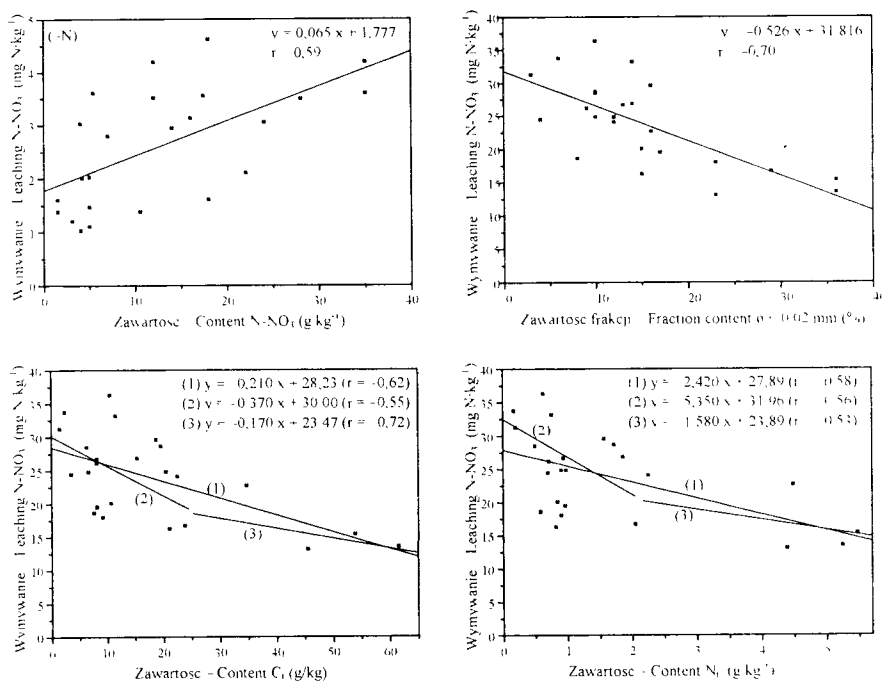
(1), (2), (3) – patrz Tabela 12, see Table 12

Ilość wymywanego azotu azotanowego była determinowana zawartością frakcji spławialnej (rys. 11, tab. 13). Wraz ze zwiększeniem zawartości frakcji o < 0,02 mm w glebie o 5 jednostek można spodziewać się zmniejszenia ilości wymywanego jonu o 2,63 mg N·kg<sup>-1</sup> gleby.

Ilość wymywanych jonów azotanowych (V) uwarunkowana była również zawartością N<sub>t</sub> oraz C<sub>t</sub> w glebie. Wraz ze wzrostem zawartości azotu w glebie o 0,1 jednostki (0,1 g·kg<sup>-1</sup>) ilość wymywanego N-NO<sub>3</sub> uległa zmniejszeniu o 0,24 mg N·kg<sup>-1</sup> gleby, czyli porównywalnie jak w przypadku zwiększenia zawartości C<sub>t</sub> w glebie o jednostkę (g·kg<sup>-1</sup>).

Jeśli założyć, że gleby bogate w próchnicę, a tym samym w substancje humusowe posiadają zdolność wiązania jonów N-NH<sub>4</sub> i ograniczania ich strat w wyniku wymywania, to złożoną sprawą jest wytłumaczenie mechanizmów odpowiedzialnych za zatrzymywanie w glebie jonów azotanowych (V). Należy jednak zwrócić uwagę, że gleba jako środowisko w którym zachodzą różne reakcje chemiczne ma swoją specyfikę. Szczególne warunki dla zachodzących w glebie procesów, niezależnie od ich charakteru, nastęrcza sam problem transportu i kontaktu substratów. Możliwości w tym zakresie są silnie uzależnione od procesów sorpcyjnych i zjawisk zachodzących na granicy faz, szczególnie związanych z zatrzymywaniem produktów reakcji na granicy fazy stałej i ciekłej [28, 29, 36, 109]. Materia organiczna gleb posiada głównie ujemny ładunek zmienny, związany z reakcjami dysocjacji protonogennych grup funkcyjnych. Należy jednak pamiętać, że z uwagi na szeroki zakres stałych dysocjacji tych grup, ładunek czą-

stek materii organicznej zależy w sposób ciągły od pH, przy czym może on być dodatni, zerowy lub ujemny [48]. W środowisku glebowym istnieją zawsze możliwości włączenia się dodatkowych czynników wpływających istotnie na przebieg i mechanizm reakcji, których rola może sprowadzać się do zatrzymywania np. jonów azotanowych, a tym samym ograniczać ich wymywanie.



Rys. 11. Zależności między ilością wymywanego N-NO<sub>3</sub> z gleb przemywanych wodą (-N, +N) a zawartością azotanów, frakcji  $\phi < 0,02$  mm, C<sub>1</sub> i N<sub>1</sub>

Fig. 11. N-NO<sub>3</sub> leaching from soils (-N,+N) as a function of nitrate, fraction  $\phi < 0,02$  mm, C<sub>1</sub> and N<sub>1</sub> contents

Analiza wyników wymywania N-NO<sub>3</sub> – przeprowadzona dzięki zastosowaniu regresji segmentowej – nie przyniosła podobnych rezultatów jak dla wyników wymywania N-NH<sub>4</sub> (rys. 11, równania 2 i 3). Nie wyodrębniła ona wyraźnie dwóch zakresów dla zmiennych niezależnych (w tym przypadku dla zawartości C<sub>1</sub> i N<sub>1</sub>) charakterystycznych dla gleb „lekkich” i „ciężkich” (rys. 10 i 11). Wynika to z faktu, że jony azotanowe nie ulegają sorpcji wymiennej w glebach, jak to ma miejsce w przypadku jonów amonowych.

Ilość wymywanego N<sub>min</sub> (N-NH<sub>4</sub> + N-NO<sub>3</sub>) z gleb bez dodatku saletry amonowej, okazała się istotnie dodatnio skorelowana z zawartością w glebie: azotu mineralnego, fosforu, jonów azotanowych (V) i jonów amonowych, odpowiednio:  $r = +0,70^*$ ,  $r = +0,52^*$ ,  $r = +0,52^*$ ,  $r = +0,45^*$ , natomiast ujemnie z wartością pH gleby  $r = -0,49^*$  (tab. 14).

Tabela 14. Współczynniki korelacji pomiędzy ilością wymywanego  $N_{\text{mm}}$  a podstawowymi parametrami próbek glebTable 14. The correlation coefficients between the leached  $N_{\text{mm}}$  and soil parameters

Azot Nitrogen	Wariant Variant	Parametr – Parameter										
		$C_t$	$N_t$	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	P	K	Hh	PWK CEC	f Ø < 0.02 mm	pH	$N_{\text{mm}}$
$N_{\text{mm}}$	(- N)	-0.23	-0.19	0.45*	0.52*	0.52*	0.40	0.18	-0.17	-0.35	-0.49*	0.70*
	(+ N)	-0.63*	-0.61*	0.14	-0.14	0.20	-0.29	-0.10	-0.58*	-0.75*	-0.13	-0.04

\* istotny współczynnik korelacji przy  $\alpha = 0.05$  – significant correlation coefficient for  $\alpha = 0.05$

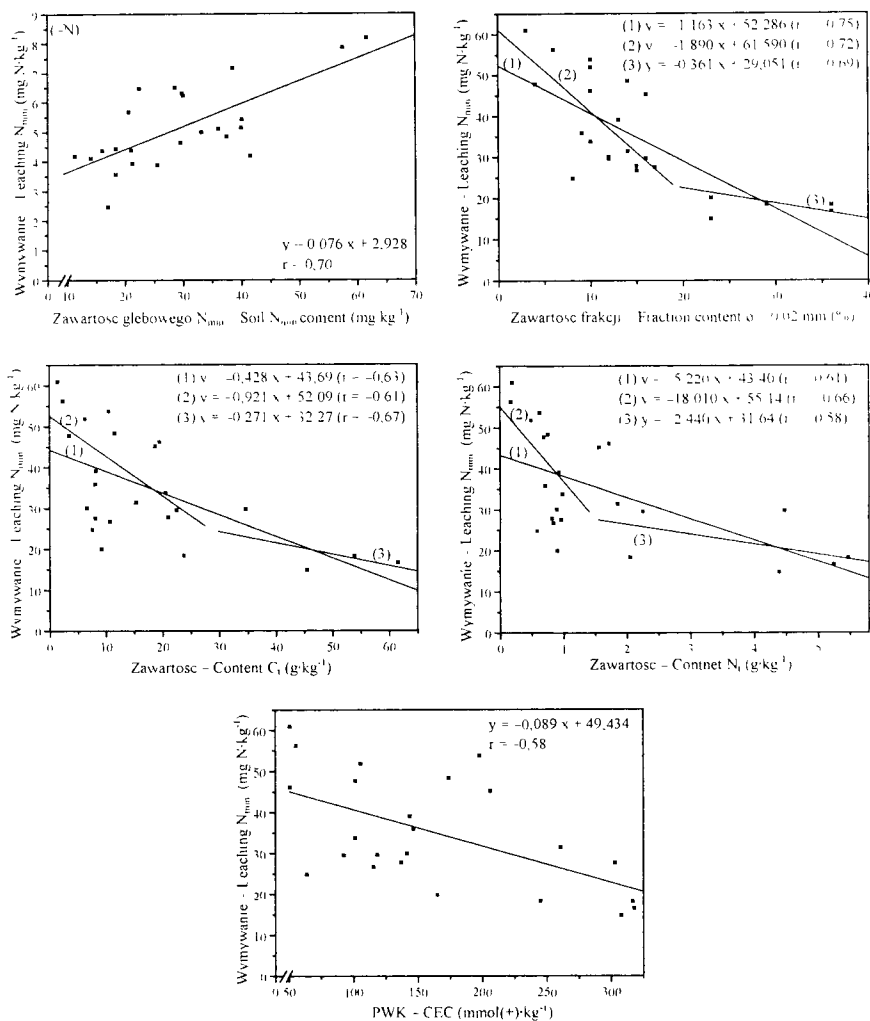
Zależność, dla której współczynnik determinacji przekroczył 30 % stwierdzono jedynie między ilością  $N_{\text{mm}}$  wymywanego z gleb bez dodatku saletry amonowej a zawartością w glebie sumy azotu amonowego i azotanowego (V) (tab. 15 i rys. 12). Stwierdzono, że wraz ze zwiększeniem zawartości w glebie azotu mineralnego o wielkość różnicującą gleby Polski, np. o 10 jednostek ( $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) zwiększała się ilość wymywanych jonów (N-NH<sub>4</sub> + N-NO<sub>3</sub>) o  $0.76 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Należy zauważyć, że ilość wymywanego  $N_{\text{mm}}$  z gleb była głównie determinowana ilością wymywanego azotu azotanowego (V) (tab. 15, 13 i 12).

Tabela 15. Współczynniki regresji i współczynniki determinacji (d) dla zależności między ilością wymywanego  $N_{\text{mm}}$  (y) a parametrami gleby (x)Table 15. The correlation and determination (d) coefficients for relationship between leached the  $N_{\text{mm}}$  (y) and soil parameters

Parametr Parameter	$y = ax + b$					
	(- N)			( + N)		
	a	b	d (%)	a	b	d (%)
N-NH <sub>4</sub>	0.106	3.401	20.25	-	-	-
N-NO <sub>3</sub>	0.080	4.193	27.04	-	-	-
$N_{\text{mm}}$	0.076	2.928	49.00	-	-	-
P	0.025	3.210	27.04	-	-	-
pH	-0.885	10.678	24.01	-	-	-
f Ø < 0,02 mm	-	-	-	(1) -1.163	52.286	56.25
				(2) -1.890	61.590	51.84
				(3) -0.361	29.051	47.61
PWK – CEC	-	-	-	-0.089	49.434	33.64
$C_t$				(1) -0.428	43.690	36.69
				(2) -0.921	52.090	37.21
				(3) -0.271	32.270	44.89
$N_t$				(1) -5.220	43.400	37.21
				(2) -18.010	55.140	43.56
				(3) -2.440	31.640	33.64

(1), (2), (3) – patrz tabela 12, see Table 12

Po dodaniu do gleby  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  stwierdzono istotną ujemną korelację między ilością wymywanego azotu mineralnego a zawartością frakcji  $\phi < 0,02$  mm,  $C_t$ ,  $N_t$  oraz pojemnością wymienną kationów, odpowiednio  $r = -0,75^*$ ,  $r = -0,63^*$ ,  $r = -0,61^*$ ,  $r = -0,58^*$  (tab. 14). Zależności te przedstawiono na rysunku 12.



Rys. 12. Zależności pomiędzy ilością wymywanego  $N_{\min}$  z gleb przemywanych wodą (-N, +N) a zawartością azotu mineralnego, frakcji  $\phi < 0,02$  mm,  $C_t$ ,  $N_t$  oraz PWK  
 Fig. 12.  $N_{\min}$  leaching from soils (-N, +N) as a function of mineral nitrogen, fraction  $\phi < 0,02$  mm,  $C_t$ ,  $N_t$  contents and CEC

Ilość wymywanego azotu mineralnego, po zastosowaniu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , była determinowana zawartością frakcji  $\phi < 0,02$  mm (tab. 15, równanie 1). Wzrost

zawartości frakcji części splawialnych w glebie o 5 jednostek wpływał na znaczne zmniejszenie ilości wymywanego  $N_{\text{mm}}$ , o 5,8 mg  $N_{\text{mm}} \cdot \text{kg}^{-1}$  gleby. Ilość wymywanego  $N_{\text{mm}}$  była także determinowana zawartością  $N_t$  i  $C_t$  w glebie. Jednocześnie wzrost zawartości w glebie  $C_t$  o jednostkę ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) i  $N_t$  o 0,1 jednostki ( $0,1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) spowodował zmniejszenie ilości wymywanego  $N_{\text{mm}}$  o 0,95 mg  $N_{\text{mm}} \cdot \text{kg}^{-1}$  gleby, czyli prawie o tyle samo, co zwiększenie o 10 jednostek ( $10 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ ) wartości PWK w glebie (rys. 12, równania 1).

W przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że z gleb lekkich po dodaniu saletry amonowej wymywało się więcej azotu mineralnego niż z gleb ciężkich (rys. 12, równania 2 i 3). Podobne zależności potwierdzają badania innych autorów [81, 82, 100, 101, 104-106, 121, 127, 130, 132].

Przedstawione zależności pomiędzy ilością wymywanego azotu z gleb a podstawowymi właściwościami fizykochemicznymi gleb wskazują, że żadna z nich nie opisywała procesów wymywania azotu w sposób zadowalający. Zależności te określane były współczynnikami determinacji, które mieściły się w zakresie od 31 % do 56 % (tab. 7, 8, 10). Była to zatem zbyt mała wiarygodność statystyczna, aby można było opisać proces wymywania azotu wyłącznie zależnością od jednego parametru gleby. Z tego wynika, że proces ten może być również wypadkową różnych interakcji między właściwościami fizykochemicznymi gleb, co będzie tematem rozważań w dalszej części pracy (Rozdz. 4).

### 3.2.2. *Wymywanie symulowanym kwaśnym opadem (pH 4,5)*

Dla badanych gleb obliczono również współczynniki korelacji ( $r$ ) między właściwościami gleb a ilością wymywanego azotu ( $N\text{-NH}_4$ ,  $N\text{-NO}_3$ ,  $N_{\text{mm}}$ ) z gleb przemywanych kwaśnym opadem (pH 4,5).

Ilość wymywanego azotu amonowego z utworów glebowych przemywanych kwaśnym opadem bez dodatku azotanu (V) amonu okazała się dodatnio skorelowana z zawartością azotu amonowego, fosforu przyswajalnego oraz zawartością  $N_{\text{mm}}$  w glebach odpowiednio:  $r = +0,58^*$ ,  $r = +0,55^*$ ,  $r = +0,47^*$  (tab. 16).

Istotne ujemne korelacje stwierdzono między ilością wymywanego  $N\text{-NH}_4$  a wartością pH gleb, zawartością frakcji części splawialnych oraz wartością pojemności wymiennej kationów, odpowiednio  $r = -0,66^*$ ,  $r = -0,56^*$  i  $r = -0,56^*$ . Współczynniki regresji oraz wartości współczynników determinacji (d w %) dla istotnych zależności zestawiono w tabeli 17. Natomiast równania regresji liniowej przedstawiono graficznie dla zależności, których współczynnik determinacji był większy niż 30 % (rys. 13).

Tabela 16. Współczynniki korelacji między ilością wymywanego N-NH<sub>4</sub> i N-NO<sub>3</sub> kwaśnym opadem a podstawowymi parametrami próbek gleb  
 Table 16. Correlation coefficients between the amount of N-NH<sub>4</sub> and N-NO<sub>3</sub> leached with acid rain and basic soil parameters

Forma azotu Nitrogen form	Wariant Variant	Parametr – Parameter										
		C <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	P	K	Hh	PWK CEC	f o < 0.02 mm	pH	N <sub>min</sub>
N-NH <sub>4</sub>	(- N)	-0.40	-0.40	0,58*	0.24	0,55*	0.21	0.40	-0.56*	-0.56*	-0.66*	0.47*
	(+ N)	-0.67*	-0.72*	0.05	0.17	0.34	0.10	0.17	-0.62*	-0.75*	-0.31	0.13
N-NO <sub>3</sub>	(- N)	-0.04	0.10	0.09	0,55*	0.09	0.12	0.08	0.02	0.02	-0.23	0,45*
	(+ N)	-0.58*	-0.56*	0.30	0.06	0,31	0.20	0.15	-0.49*	-0.66*	-0.35	0.19

\* istotny współczynnik korelacji przy  $\alpha = 0.05$  – significant correlation coefficient for  $\alpha = 0.05$

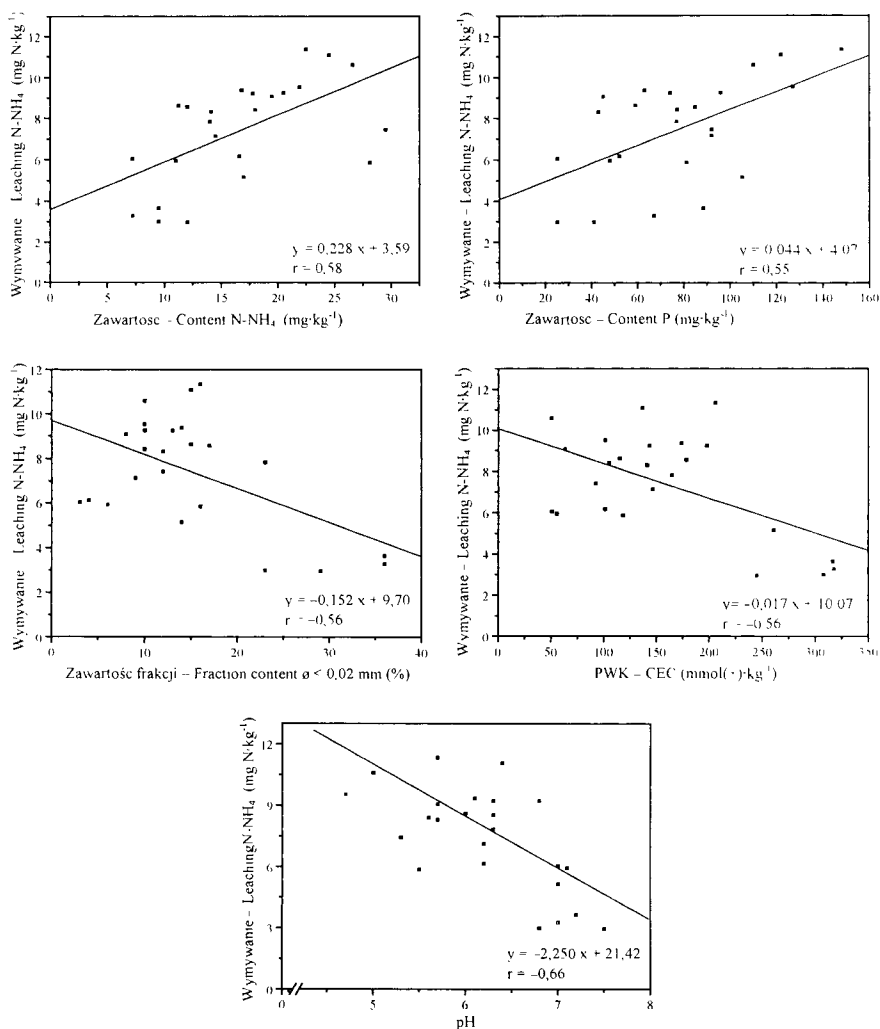
Podobne zależności, choć nieznacznie różniące się współczynnikami korelacji oraz współczynnikami regresji zaobserwowano również w doświadczeniu, w którym gleby przemywano wodą redestylowaną o pH 6.9 (tab. 11, rys. 9). Można sądzić, że wymywanie jonu amonowego z gleb, bez dodatku saletry amonowej, istotnie zależało od tych samych parametrów gleby, natomiast jego ilość od pH roztworu użytego do ich przemywania.

Ilość wymywanych jonów amonowych z gleb bez dodatku NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> była silnie determinowana wartością pH gleby (tab. 17, rys. 13). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem wartości pH gleby o jednostkę pH ilość wymywanego N-NH<sub>4</sub> ulegnie zmniejszeniu o 2,25 mg N·kg<sup>-1</sup> gleby.

Tabela 17. Współczynniki regresji i determinacji (d) dla zależności między ilością wymywanego N-NH<sub>4</sub> (y) kwaśnym opadem a parametrami gleb (x)  
 Table 17. The regression and determination coefficients (d) for the relationship between the N-NH<sub>4</sub> (y) leached and soil parameters (x)

Parametr Parameter	y = ax + b					
	(- N)			( + N)		
	a	b	d (%)	a	b	d (%)
N-NH <sub>4</sub>	0,228	3,59	33,64	-	-	-
N <sub>min</sub>	0,101	4,44	22,09	-	-	-
P	0,044	4,07	30,25	-	-	-
pH	-2,250	21,42	43,56	-	-	-
f o < 0.02 mm	-0,152	9,70	31,36	-1,090	38,70	56,25
PWK – CEC	-0,017	10,07	31,36	-0,095	37,30	38,44
N <sub>1</sub>	-	-	-	-5,750	31,80	51,84
C <sub>1</sub>	-	-	-	-0,530	31,90	44,89

Według Thomasa [133] w kwaśnych glebach mineralnych grupy karboksylowe próchnicy są w większości skompleksowane z jonami glinu lub żelaza i w związku z tym słabiej wiążą kationy w kompleksie sorpcyjnym.



Rys. 13. Zależności między ilością wymywanego N-NH<sub>4</sub> z gleb przemywanych kwaśnym opadem bez dodatku NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> a zawartością N-NH<sub>4</sub>, P, frakcji  $\phi < 0,02$  mm, wartością PWK i pH

Fig. 13. N-NH<sub>4</sub> leaching from soils without NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> addition as a function of N-NH<sub>4</sub>, P, fraction  $\phi < 0,02$  mm contents, CEC and pH

Ilość wymywanego N-NH<sub>4</sub> z gleb bez dodatku saletry amonowej była silnie uwarunkowana również zawartością jonu amonowego w glebie. Okazało się, że wraz ze wzrostem zawartości tego jonu w glebie o wielkość różnicującą gleby Polski, np. o 10 jednostek (10 mg·kg<sup>-1</sup>) można liczyć się ze zwiększeniem ilości wymywanego azotu amonowego o 2,28 mg N·kg<sup>-1</sup> gleby. Należy zatem sądzić, że gleby o odczynie kwaśnym i zasobne w azot amonowy sprzyjają stratom azotu na drodze wymywania.



Stwierdzono także dodatnią korelację pomiędzy ilością wymywanego amonu z gleb bez dodatku  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  przemywanych kwaśnym opadem a ilością tych jonów wymywanych wodą redestylowaną ( $r = +0,60^*$ , tab. 18). Współczynnik determinacji dla tej zależności wynosił 36 %.

Tabela 18. Współczynniki korelacji między ilością wymywanego  $\text{N-NH}_4$  z gleb przemywanych wodą redestylowaną a kwaśnym opadem

Table 18. Correlation coefficients between the amount of  $\text{N-NH}_4$  leached from soil leached with redistilled water and acid rain

Wariant Variant	$\text{N-NH}_4 (-\text{N}) + \text{H}_2\text{O}$	d (%)	$\text{N-NH}_4 (+\text{N}) + \text{H}_2\text{O}$	d (%)
$\text{N-NH}_4 (-\text{N}) + \text{H}_2\text{O}(\text{kw})$	0,60*	36	0,10	-
$\text{N-NH}_4 (+\text{N}) + \text{H}_2\text{O}(\text{kw})$	0,13	-	0,82*	67

Po dodaniu do gleby azotanu (V) amonu okazało się, że ilość wymywanego azotu amonowego pod wpływem kwaśnego opadu ujemnie korelowała z zawartością frakcji części spławialnych oraz  $\text{N}_i$ , odpowiednio  $r = -0,75^*$ ;  $r = -0,72^*$ . Wymywanie tych jonów było również ujemnie skorelowane z zawartością  $\text{C}_i$  w glebie i wartością pojemności wymiennej kationów ( $r = -0,67^*$ ;  $r = -0,62^*$ ).

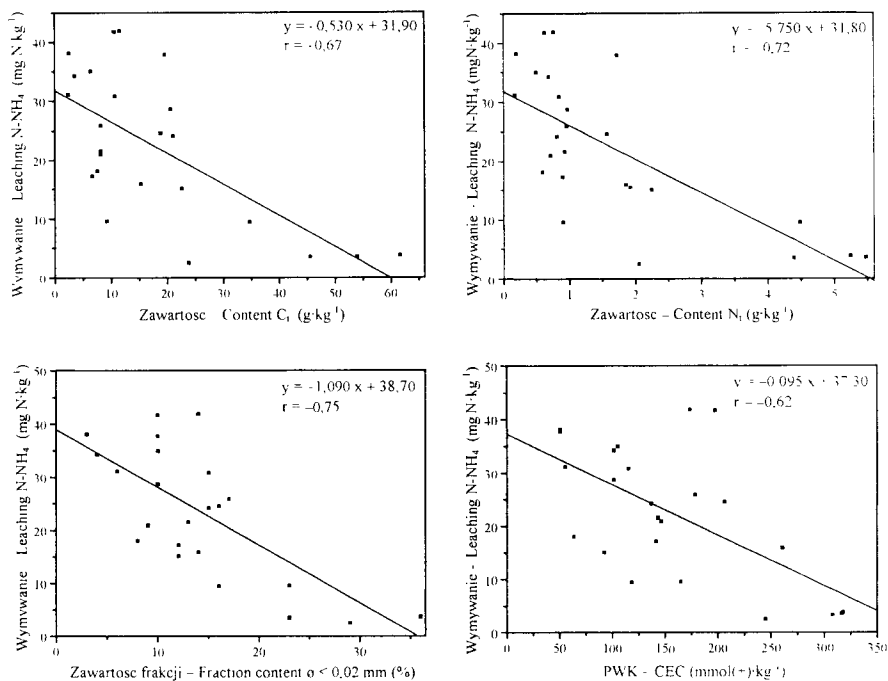
Ilość wymywanego  $\text{N-NH}_4$  była silnie determinowana zawartością frakcji  $o < 0,02$  mm podobnie jak w doświadczeniu, w którym jon amonowy wymywano wodą redestylowaną o pH 6,9 (tab. 12, rys. 10). Można zatem stwierdzić, że wraz ze zwiększeniem zawartości frakcji o 5 jednostek dojdzie do zmniejszenia ilości wymywanego  $\text{N-NH}_4$ , o  $5,45 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$  gleby (tab. 17, rys. 14). Taki charakter zależności wiąże się z silną sorpcją azotu amonowego w glebach o dużej zawartości frakcji części spławialnych, co może być jedną z głównych przyczyn ograniczania strat w wyniku wymywania.

Uzyskane wyniki są zgodne z wynikami badań wielu autorów, którzy zaobserwowali związek między wymywaniem azotu a uziarnieniem gleby, tym samym również z zawartością frakcji części spławialnych [32, 55, 56, 105, 107, 125, 127, 128]. Z doniesień literaturowych wynika także, że po nawożeniu gleby azotem, w poziomie organicznym stwierdzono średnio 10-krotny wzrost zawartości azotu amonowego, co pozwala stwierdzić, że jony te zostały zaadsorbowane głównie na drodze wymiany z jonami wodorowymi dzięki jonizacji kwasowych grup funkcyjnych [99].

Ilość wymywanego azotu amonowego z gleb przemywanych kwaśnym opadem była również determinowana wartością pojemności wymiennej kationów w glebie. Wzrost wartości PWK w glebie o 10 jednostek ( $10 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ ) powodował zmniejszenie o  $0,95 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$  gleby ilości wymywanego  $\text{N-NH}_4$ , czyli prawie o tyle samo ( $1,11 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$  gleby), co jednoczesny wzrost zawartości  $\text{C}_i$  w glebie o jednostkę ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) i  $\text{N}_i$  o 0,1 jednostki ( $0,1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

Stwierdzono, że ilość wymywanego azotu amonowego symulowanym kwaśnym opadem z gleb po zastosowaniu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  była dodatnio skorelowana

z ilością wymywanego tego jonu wodą redetylowaną ( $r = +0,82^*$ ; tab. 18). Zależność tę opisywał wysoki współczynnik determinacji równy 67 %.



Rys.14. Zależności między ilością wymywanego N-NH<sub>4</sub> z gleb przemywanych kwaśnym opadem z dodatkiem NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> a zawartością C<sub>t</sub>, N<sub>t</sub>, frakcji  $\sigma < 0,02$  mm i wartością PWK

Fig. 14. N-NH<sub>4</sub> leaching from soils with NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> addition leached with acid rain as a function of C<sub>t</sub>, N<sub>t</sub>, fraction  $\sigma < 0,02$  mm contents and CEC

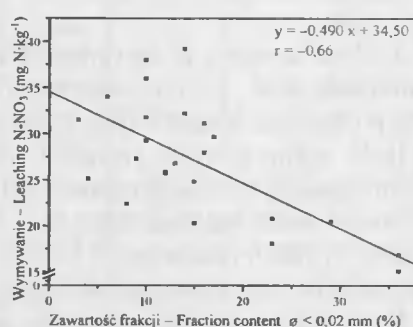
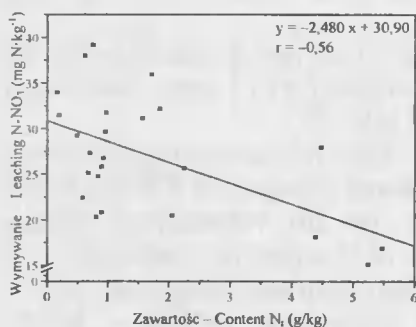
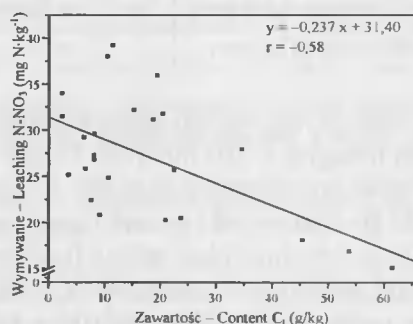
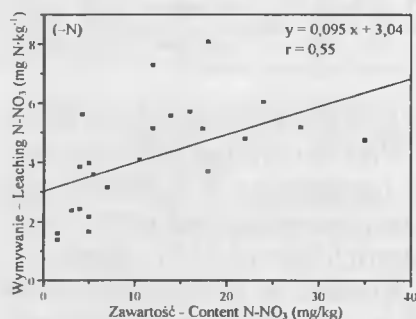
Ilość wymywanego azotu azotanowego (V) z gleb przemywanych kwaśnym opadem bez dodatku saletry amonowej okazała się dodatnio skorelowana z zawartością tego jonu w glebie oraz z zawartością azotu mineralnego w glebie (N-NH<sub>4</sub> + N-NO<sub>3</sub>), odpowiednio  $r = +0,55^*$  i  $r = +0,45^*$  (tab. 16). Jedyne dla zależności pomiędzy ilością wymywanych azotanów a ich zawartością w glebie współczynnik determinacji przekraczał 30 % (tab. 19). Podobną zależność stwierdzono również w doświadczeniu, w którym wymywano N-NO<sub>3</sub> wodą redetylowaną (tab. 13).

Z analizy regresji liniowej (rys. 15) wynika, że wraz ze wzrostem zawartości azotanów (V) w glebie o wielkość różnicującą gleby Polski, np. o 10 jednostek (10 mg·kg<sup>-1</sup>) ilość wymywanego N-NO<sub>3</sub> zwiększy się o 0,95 mg N·kg<sup>-1</sup> gleby.

Tabela 19. Współczynniki regresji i determinacji (d) dla zależności między ilością wymywanego N-NO<sub>3</sub> (y) kwaśnym opadem a parametrami gleby (x)

Table 19. The regression and determination (d) coefficients for relationship between the amount of N-NO<sub>3</sub> (y) leached with acid rain and soil parameters (x)

Parametr Parameter	y = ax + b					
	(- N)			(+ N)		
	a	b	d (%)	a	b	d (%)
N-NO <sub>3</sub>	0,095	3,04	30,25	-	-	-
N <sub>min</sub>	0,059	2,51	20,25	-	-	-
f ø < 0,02 mm	-	-	-	-0,490	34,50	43,56
C <sub>t</sub>	-	-	-	-0,237	31,40	33,64
N <sub>t</sub>	-	-	-	-2,480	30,90	31,36
PWK – CEC	-	-	-	-0,037	32,90	24,01



Rys. 15. Zależności między ilością wymywanego N-NO<sub>3</sub> z gleb (-N, +N) przemylanych kwaśnym opadem a zawartością azotanów (V) w glebie, C<sub>t</sub>, N<sub>t</sub> i frakcji ø < 0,02 mm

Fig. 15. N-NO<sub>3</sub> leaching from soils (-N, +N) as a function of C<sub>t</sub>, N<sub>t</sub> and fraction ø < 0,02 mm contents

Stwierdzono także i w tym przypadku dodatnią korelację pomiędzy ilością wymywanych azotanów z gleb bez dodatku NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> przemylanych kwaśnym

opadem a ich ilością uzyskaną z gleb przemywanych wodą redestylowaną ( $r = +0,73^*$ ; tab. 20).

Po dodaniu do gleby saletry amonowej stwierdzono, że ilość wymywanego N-NO<sub>3</sub> symulowanym kwaśnym opadem była istotnie i ujemnie skorelowana z zawartością frakcji części spławialnych, C<sub>t</sub> i N<sub>t</sub> (podobnie jak ilości N-NO<sub>3</sub> wymywane wodą redestylowaną) oraz wartością PWK, odpowiednio  $r = -0,66^*$ ,  $r = -0,58^*$ ,  $r = -0,56^*$  i  $r = -0,49^*$  (tab. 16).

Tabela 20. Współczynniki korelacji między ilością wymywanego N-NO<sub>3</sub> z gleb przemywanych wodą redestylowaną a kwaśnym opadem

Table 20. Correlation coefficients between the amount of leached N-NO<sub>3</sub> from soils leached with redistilled water and acid rain

Wariant – Variant	N-NO <sub>3</sub> (-N) + H <sub>2</sub> O	d (%)	N-NO <sub>3</sub> (+N) + H <sub>2</sub> O	d (%)
N-NO <sub>3</sub> (-N) + H <sub>2</sub> O(kw)	0,73*	53	0,05	-
N-NO <sub>3</sub> (+N) + H <sub>2</sub> O(kw)	0,06	-	0,92*	85

Ilość wymywanego azotu azotanowego była silnie determinowana zawartością frakcji  $\phi < 0,02$  mm (rys. 15, tab. 19). Wraz ze wzrostem zawartości frakcji części spławialnych w glebie o wielkość różnicującą je w warunkach gleb Polski (o 5 jednostek) można liczyć się ze zmniejszeniem ilości wymywanego N-NO<sub>3</sub> o 2,45 mg N·kg<sup>-1</sup> gleby. Ilość wymywanych azotanów (V) zależała również od zawartości w glebie N<sub>t</sub> i C<sub>t</sub>. Można zauważyć, że zwiększenie zawartości w glebie N<sub>t</sub> o 0,1 jednostki (0,1 g·kg<sup>-1</sup>) i C<sub>t</sub> o 2 jednostki (2 g·kg<sup>-1</sup>) wpływało na zmniejszenie ilości wymywanego N-NO<sub>3</sub>, odpowiednio o 0,25 i 0,48 mg N·kg<sup>-1</sup> gleby.

Zaobserwowano, że zawartość frakcji  $\phi < 0,02$  mm w sposób istotny determinowała ilość wymywanego azotu azotanowego (V) i azotu amonowego z gleb po dodaniu NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (tab. 16, rys. 14 i 15).

Ilość wymywanych azotanów (V) z gleb po zastosowaniu NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> i przemywanych kwaśnym opadem była dodatnio skorelowana z ilością N-NO<sub>3</sub> wymywaną wodą redestylowaną ( $r = +0,92^*$ , tab. 20). Współczynnik determinacji dla tej zależności wynosił 85 % i był o 18 % wyższy w porównaniu z podobną zależnością opisującą ilość wymywanego azotu amonowego (tab. 18).

Ilość wymywanych związków azotu mineralnego (N-NH<sub>4</sub> + N-NO<sub>3</sub>) z gleb, bez dodatku saletry amonowej i przemywanych kwaśnym opadem, okazała się istotnie dodatnio skorelowana z zawartością w glebie: azotu mineralnego, jonów azotanowych (V), jonów amonowych oraz P, odpowiednio:  $r = +0,55^*$ ,  $r = +0,49^*$ ,  $r = +0,47^*$  i  $r = +0,46^*$  (tab. 21). Podobne zależności zaobserwowano w doświadczeniu, w którym N<sub>min</sub> wymywano wodą redestylowaną (tab. 14).

Tabela 21. Współczynniki korelacji między ilością wymywanego  $N_{min}$  kwaśnym opadem a podstawowymi parametrami próbek gleb

Table 21. The correlation coefficients between the leached  $N_{min}$  with acid rain and soil parameters

Azot Nitrogen	Wariant Variant	Parametr – Parameter										
		$C_i$	$N_i$	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	P	K	Hh	PWK CEC	$f$ $\sigma < 0,02$ mm	pH	$N_{min}$
$N_{min}$	(- N)	-0,38	-0,40	0,47*	0,49*	0,46*	0,22	0,37	-0,40	-0,40	-0,60*	0,55*
	(+ N)	-0,63*	-0,66*	0,22	0,06	0,34	0,01	0,17	-0,56*	-0,72*	-0,33	0,16

\* istotny współczynnik korelacji przy  $\alpha = 0,05$  – significant correlation coefficient for  $\alpha = 0,05$

Istotną ujemną korelację stwierdzono między ilością wymywanego  $N_{min}$  a wartością pH gleb ( $r = -0,60^*$ ). Ilość wymywanego azotu mineralnego była silnie determinowana pH gleby, o czym świadczy najwyższy współczynnik regresji liniowej (tab. 22, rys. 16).

Tabela 22. Współczynniki regresji i współczynniki determinacji (d) dla zależności między ilością wymywanego  $N_{min}$  (y) kwaśnym opadem a parametrami gleby (x)

Table 22. The correlation and determination (d) coefficients for relationship between the leached  $N_{min}$  (y) and soil parameters

Parametr Parameter	$y = ax + b$					
	(-N)			( + N)		
	a	b	d (%)	a	b	d (%)
N-NH <sub>4</sub>	0.24	7.48	22.09	-	-	-
$N_{min}$	0.16	6,80	30,25	-	-	-
N-NO <sub>3</sub>	0.16	9,50	24,01	-	-	-
P	0.05	7,85	21,16	-	-	-
pH	-3,07	30,70	36,00	-	-	-
$f$ $\sigma$ 0,02 mm	-	-	-	-1,45	71,40	51,84
$N_i$	-	-	-	-7,30	61,70	43,56
$C_i$	-	-	-	-0,69	62,10	39,69
PWK CEC	-	-	-	-0,12	68,40	31,36

Wraz ze wzrostem wartości pH gleby o jednostkę pH można spodziewać się, że ilość wymywanego  $N_{min}$  z gleb, bez dodatku saletry amonowej, zmniejszy się o 3,07 mg N·kg<sup>-1</sup> gleby. Wiadomo, że istnieje silna zależność pomiędzy pH gleby, a pojemnością wymienną kationów, która ma pośredni istotny wpływ na wiązanie i zatrzymywanie jonów [44, 99]. Zależność ta jest bliska funkcji prostoliniowej [44]. Ograniczenie sorpcji w glebach kwaśnych wynika nie tylko z faktu, że ujemne ładunki są blokowane przez jony glinu, żelaza i manganu, ale również z tego, że w miarę obniżania wartości pH gleby zmniejsza się pojemność kompleksu sorpcyjnego [34, 84]. Należy podkreślić, że wartość pH badanych

gleb była istotnie ujemnie skorelowana z zawartością azotu mineralnego w glebie ( $r = -0,62^*$ ; tab. 4).

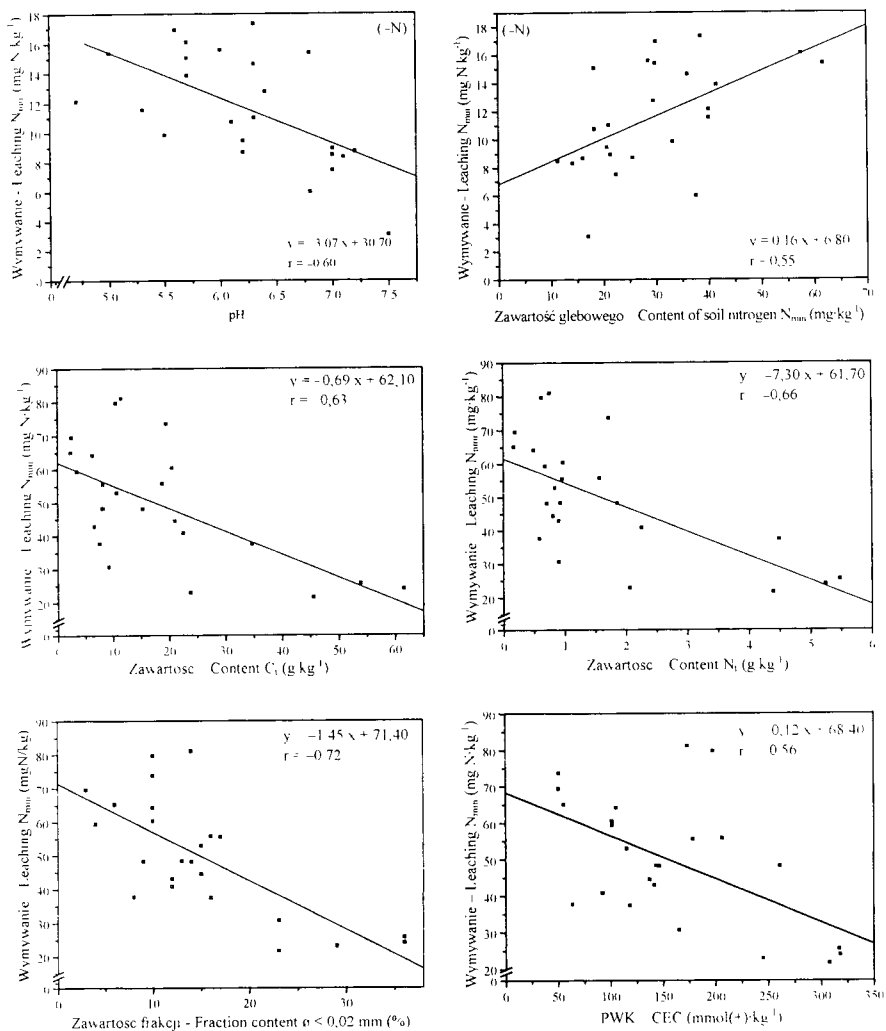
Stwierdzono również, że wraz ze zwiększeniem zawartości azotu mineralnego ( $N-NH_4 + N-NO_3$ ) w glebie o 10 jednostek ( $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) należy spodziewać się zwiększenia ilości wymywanego  $N_{\text{min}}$  o  $1,60 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$  gleby.

Po dodaniu do gleby saletry amonowej stwierdzono istotne ujemne korelacje między ilością wymywanego azotu mineralnego z gleb przemywanych kwaśnym opadem a zawartością frakcji części spławialnych, zawartością  $N_t$ ,  $C_t$  oraz wartością pojemności wymiennej kationów, odpowiednio:  $r = -0,72^*$ ,  $r = 0,66^*$ ,  $r = 0,63^*$  i  $r = -0,56^*$  (tab. 21). Podobną tendencję zaobserwowano również w doświadczeniu, gdzie gleby przemywano wodą o pH 6,9 (tab. 14). Ilość wymywanego  $N_{\text{min}}$  była silnie determinowana zawartością frakcji części spławialnych (tab. 22, rys. 16).

Wraz ze wzrostem zawartości frakcji w glebie o 5 jednostek można liczyć się ze zmniejszeniem ilości wymywanego azotu mineralnego o  $7,25 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$  gleby. Ilość wymywanego azotu mineralnego była uwarunkowana zawartością w glebie  $N_t$  i  $C_t$ . Można oczekiwać, że wraz ze wzrostem zawartości  $C_t$  w glebie o 2 jednostki ( $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) i  $N_t$  o 0,1 jednostki ( $0,1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) ilość wymywanego azotu mineralnego zmniejszy się odpowiednio o 1,38 i  $0,73 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$ , co razem stanowi  $2,11 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Stwierdzono również, że wzrost wartości PWK w glebie, np. o 10 jednostek ( $10 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ ) wpływał na zmniejszenie ilości wymywanego  $N_{\text{min}}$  o  $1,20 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$  gleby (rys. 16). Ilość wymywanego azotu mineralnego z gleb po zastosowaniu  $NH_4NO_3$  była determinowana zawartością w glebie frakcji części spławialnych, PWK,  $C_t$  i  $N_t$ .

Ilość wymywanego  $N_{\text{min}}$  pod wpływem symulowanego kwaśnego opadu z gleb, bez dodatku saletry amonowej i po jej dodaniu, była silnie skorelowana z ilością wymywanego  $N_{\text{min}}$  wodą redestylowaną, odpowiednio  $r = +0,67^*$  i  $r = +0,89^*$  (tab. 23). Wysokie współczynniki determinacji dla tych korelacji (45 % i 79 %) świadczą o dużej wiarygodności statystycznej.

Stwierdzono, że ilość wymywanego  $N_{\text{min}}$  z gleb przemywanych kwaśnym opadem zależała od jego ilości wymywanych wodą. Należy spodziewać się, że jeśli z gleb przemywanych wodą redestylowaną wzrośnie o jednostkę ( $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) ilość wymywanego  $N_{\text{min}}$  z gleb bez dodatku azotu lub po zastosowaniu saletry amonowej, to tym samym wzrośnie ilość wymywanego  $N_{\text{min}}$  z gleb przemywanych kwaśnym opadem odpowiednio o 1,80 oraz  $1,15 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$  (rys. 17). Wyniki te zgodne są z badaniami Pokojskiej [99], która stwierdziła, że po nawożeniu gleby azotem dochodzi do silnej sorpcji azotu amonowego w poziomie organicznym gleby.

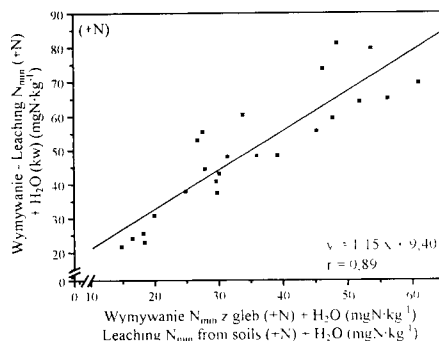
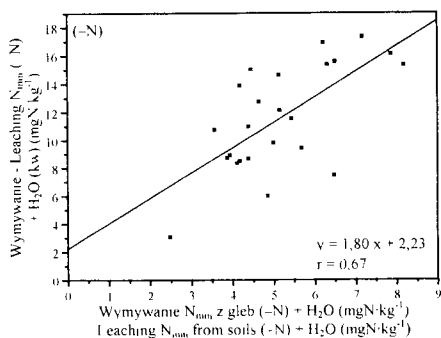


Rys. 16. Zależności między ilością wymywanego  $N_{min}$  z gleb (-N, +N) przemywanych kwaśnym opadem a pH, zawartością  $N_{min}$ ,  $C_t$ ,  $N_t$ , frakcji  $\phi < 0,02$  mm i PWK  
 Fig. 16.  $N_{min}$  leaching from soils (-N, +N) leached with acid rain as function of pH,  $N_{min}$ ,  $C_t$ ,  $N_t$ , fraction  $\phi < 0,02$  mm contents and CEC

Tabela 23. Współczynniki korelacji pomiędzy ilością wymywanego  $N_{\min}$  z gleb przemywanych wodą a kwaśnym opadem

Table 23. Correlation coefficients between the amount of leached  $N_{\min}$  from soils leached with redistilled water and acid rain

Wariant Variant	$N_{\min} (-N) + H_2O$	d (%)	$N_{\min} (+N) + H_2O$	d (%)
$N_{\min} (-N) + H_2O(kw)$	0,67*	45	0,22	–
$N_{\min} (+N) + H_2O(kw)$	0,27	–	0,89*	79



Rys. 17. Zależności między ilością wymywanego  $N_{\min}$  symulowanym kwaśnym opadem a jego ilością wymywaną wodą redestylowaną

Fig. 17.  $N_{\min}$  leaching from soils leached with acid rain as a function of its amount leached with water

Z całą pewnością można stwierdzić, że wymywanie związków azotu mineralnego symulowanym kwaśnym opadem (pH 4,5) jak i wodą redestylowaną (pH 6,9) zależy w istotny sposób od tych samych badanych parametrów gleby. Kwaśny opad jedynie zwiększa ilość wymywanego azotu. Zjawisko takie występuje w przypadku obecności dużej ilości jonów wodorowych w glebie, których źródłem był głównie kwaśny opad. Wzrost ilości wymywanego azotu pod wpływem symulowanego kwaśnego opadu wynika zapewne z dużej energii wejścia protonu w kompleks sorpcyjny, a tym samym wypieraniem  $N-NH_4$  do roztworu glebowego, drugiej zaś strony z konkurencji protonu o miejsce w kompleksie sorpcyjnym z jonem amonowym powstałym w wyniku dysocjacji zastosowanego do gleb azotanu (V) amonu i tym samym blokowaniem centrów aktywnych. Obie sytuacje mogą wpływać na wzrost ilości wymywanego azotu, szczególnie w warunkach temu sprzyjających (np. intensywne opady, kwaśny opad atmosferyczny).

Należy jednak pamiętać, że nie zawsze proces wymywania azotu mineralnego wiąże się z obniżeniem wartości pH gleby. Odporność gleby na zakwa-



szenie zależy bowiem w dużej mierze od jej układów buforowych, odczynu podłoża, stężenia wprowadzonych kwasów, czasu trwania ich kontaktu z substratem, zmian wilgotności i aktywności biologicznej gleby.

Przeprowadzone badania wskazują pośrednio, że w rejonach o zwiększonej imisji substancji kwasotwórczych można spodziewać się, że straty azotu z gleb w wyniku wymywania mogą być wyższe niż w regionach nie narażonych na imisję.

#### 4. MODEL MATEMATYCZNY PROCESU WYMYWANIA ZWIĄZKÓW AZOTU Z GLEB

Zjawiska biologiczne, meteorologiczne, czy też procesy zachodzące w rolnictwie, na ogół trudno opisać za pomocą regresji liniowych. Wynika to z faktu, że zmienne niezależne mające wpływ na dane zjawisko pozostają w bezpośrednim wzajemnym związku. Przyjmuje się zatem, iż zjawisko należy próbować opisać za pomocą regresji wielokrotnej co najmniej stopnia drugiego o ogólnej postaci:

$$Y_k = c + \sum_i a_i x_i^k + \sum_{i \geq j} a_{ij} x_i^k x_j^k$$

gdzie:

- c – stała,
- $a_i, a_{ij}$  – cząstkowe współczynniki korelacji,
- $x_i^k, x_j^k$  – wartość  $i, j$ -tej cechy  $k$ -tej gleby.

Należy zauważyć, że założenie opisu badanego procesu za pomocą regresji wielokrotnej 2. stopnia prowadzi do wzrostu liczby badanych zmiennych niezależnych o liczbę wszystkich możliwych ich współdziałań, tzn. nowych zmiennych niezależnych  $x_i x_j$ .

Aby powyższe równanie było równaniem matematycznym opisującym badany proces należy wyznaczyć wszystkie współczynniki  $a_0, a_i, a_{ij}$ , tak, aby suma kwadratów różnic między wartościami obserwowanymi  $y_k$ , przewidywanymi przez  $Y_k$  osiągnęła minimum, tzn.  $\sum (y_k - Y_k)^2 = \text{minimum}$ , lub żeby współczynnik determinacji ( $R^2$ ) regresji wielokrotnej osiągnął zadowalającą wartość. W celu wyznaczenia cząstkowych współczynników regresji oraz ustalenia, które zmienne niezależne objaśniają w sposób zadowalający badany proces wymywania azotu do obliczeń zastosowano metodę regresji krokowej.

W metodzie tej na każdym etapie obliczano współczynnik  $R^2$  oraz wartość  $F$  testu istotności dla zmiennej niezależnej. Ogólna idea regresji krokowej polega na następujących działaniach:

- Krok 1: Do równania regresji wprowadza się zmienną niezależną, np.  $x_i$ , najbardziej skorelowaną ze zmienną niezależną  $y$ . Oblicza się  $R^2$  oraz wartość  $F$ . Powstaje regresja typu  $Y = f(x_i)$  oraz z warunku na minimum sumy kwadratów odchyłeń oblicza się odpowiednie współczynniki regresji.
- Krok 2: Uwzględniając fakt, że  $x_i$  jest już znany w równaniu wybiera się następną zmienną niezależną najbardziej skorelowaną z  $y$ , otrzymując

równanie  $Y = f(x_i, x_k)$ , następnie podobnie jak w kroku pierwszym oblicza się współczynniki regresji, wartość F oraz  $R^2$ .

- Krok 3: Sprawdza się jaki byłby udział  $x_i$ , jeśli najpierw wprowadzi się  $x_k$ . Jeśli wartość F wskazuje, że udział  $x_i$  jest istotny, zmienna ta pozostaje w równaniu regresji. Metodą krokową wybiera się kolejną zmienną do wprowadzenia np.  $x_1$  najbardziej skorelowaną z  $y$  przy uwzględnieniu, że  $x_i$  i  $x_k$  są już w równaniu regresji.
- Krok 4: Równanie regresji ma postać  $Y = f(x_i, x_k, x_l)$ . Następnie dla zmiennych wprowadzonych wcześniej, tj.  $x_i, x_k$ , wykonuje się częściowe testy F dla określenia, czy mogą one zostać w równaniu, czy też zmienne niezależne trzeba wyeliminować. Całą procedurę powtarza się aż do wyczerpania wszystkich możliwości wprowadzania lub usuwania zmiennych objaśniających lub do osiągnięcia zadowalającej wartości współczynnika determinacji regresji wielokrotnej.

W przeprowadzonych obliczeniach badanymi zmiennymi niezależnymi były w kolejności:  $x_1 = f < 0,02$  mm,  $x_2 = C_t$ ,  $x_3 = N_t$ ,  $x_4 = N-NO_3$ ,  $x_5 = N-NH_4$ ,  $x_6 = P$ ,  $x_7 = K$ ,  $x_8 = PWK$ ,  $x_9 = pH$  w  $H_2O$ ,  $x_{10} = Hh$  oraz możliwe ich współdziałania  $x_i, x_j$  (w sumie 64 zmienne objaśniające).

Wymywanie azotu amonowego z gleb przemywanych wodą bez dodatku saletry amonowej można opisać równaniami modelowymi (równania 1-5), dla których współczynnik determinacji wahał się od 54,7 do 89,6 % (tab. 24).

$$N-NH_4 (-N) = c + a_{19}x_1x_9 \quad (1)$$

$$N-NH_4 (-N) = c + a_{19}x_1x_9 + a_{25}x_2x_5 \quad (2)$$

$$N-NH_4 (-N) = c + a_{19}x_1x_9 + a_{25}x_2x_5 + a_6x_6 \quad (3)$$

$$N-NH_4 (-N) = c + a_{19}x_1x_9 + a_{25}x_2x_5 + a_6x_6 + a_{47}x_4x_7 \quad (4)$$

$$N-NH_4 (-N) = c + a_{19}x_1x_9 + a_{25}x_2x_5 + a_6x_6 + a_{47}x_4x_7 + a_{49}x_4x_9 \quad (5)$$

Tabela 24. Cząstkowe współczynniki regresji i współczynniki determinacji dla równań (1-5)

Table 24. Partial coefficients of regression and determination for equations (1-5)

Nr – N <sup>o</sup>	c	a <sub>19</sub>	a <sub>25</sub>	a <sub>6</sub>	a <sub>47</sub>	a <sub>49</sub>	R <sup>2</sup> (%)
1	3,693	-0,0180	–	–	–	–	54,7
2	3,241	-0,0144	2,44·10 <sup>-3</sup>	–	–	–	82,8
3	2,511	-0,0131	1,91·10 <sup>-3</sup>	9,58·10 <sup>-3</sup>	–	–	89,1
4	2,521	-0,0133	1,83·10 <sup>-3</sup>	8,52·10 <sup>-3</sup>	5,1·10 <sup>-4</sup>	–	89,5
5	2,697	-0,0124	1,61·10 <sup>-3</sup>	7,28·10 <sup>-3</sup>	2,4·10 <sup>-4</sup>	6,7·10 <sup>-3</sup>	89,6

Rozważając powyższe równania można stwierdzić, że opisywanie tego procesu za pomocą równania (1), a zatem jedynie współdziałaniem zawartości frakcji  $\phi < 0,02$  mm i pH badanych gleb ( $a_{19}$ ) było mało wiarygodne statystycznie o czym świadczy niski współczynnik determinacji (54,7 %). Wprowadzenie

do równania w kolejności dodatkowo najbardziej skorelowanych zmiennych niezależnych ze zmienną  $y$  (wymiwanie azotu), tj. współdziałania  $C_1$  i azotu amonowego ( $a_{25}$ ) oraz zawartości P ( $a_6$ ), zdecydowanie zwiększało dokładność modelu opisującego wymywanie azotu amonowego kolejno odpowiednio: aż o 28,1 % i 6,3 %. Dodanie następnych istotnych współdziałań badanych zmiennych objaśniających takich, jak: współzależność zawartości azotu azotanowego i potasu ( $a_{47}$ ) oraz interakcji azotu azotanowego i wartości pH gleb ( $a_{49}$ ) nie miało wyraźnego wpływu na wzrost współczynnika determinacji (równania 4 i 5). Można zatem założyć, że równanie (3) opisuje omawiany proces w sposób statystycznie zadowalający.

Należy jednak zauważyć, że na ilość wymywanego azotu amonowego z gleb, bez dodatku saletry amonowej, nie miały wpływu wartość PWK, kwasowość hydrolityczna, zawartość  $N_1$  oraz ich współdziałania z pozostałymi parametrami gleby (równania 1-5). Zdecydowanie natomiast procesowi temu sprzyjało współdziałanie węgla i azotu amonowego oraz zawartość fosforu. O ile wpływ współzależności węgla i glebowego azotu amonowego na wzrost ilości wymywanego jonu wydawał się zrozumiały, bowiem azot ten często w glebie łączy się z węglem poprzez łatwo hydrolizujące sole kwasów organicznych, to pozornie niezrozumiałym okazał się wpływ fosforu. Zależność tę z dużym prawdopodobieństwem można jednak wytłumaczyć stwierdzoną dodatnią korelacją między zawartością azotu amonowego a fosforu w badanych glebach ( $r = +0,53^*$ ; tab. 4). Gleby o wyższej zawartości fosforu przyswajalnego charakteryzowały się na ogół wyższą zawartością azotu amonowego, który w warunkach gleb o dużej wilgotności ulegać mógł wymywaniu. Straty azotu amonowego z gleb zdecydowanie ograniczane były współdziałaniem frakcji  $\sigma < 0,02$  mm i pH gleb ( $R^2 = 54,7\%$ ). Zależność ta wynika ze słabego efektu desorpcji kationów, w tym również  $NH_4^+$  ze względu na ich silne wiązanie przez układ koloidalny oraz ze stwierdzonej ujemnej korelacji między zawartością glebowego azotu amonowego a wartością pH badanych gleb ( $r = -0,72^*$ ; tab. 4).

Proces wymywania azotu azotanowego (V) z gleb przemywanych wodą bez dodatku saletry amonowej zależał od innych badanych zmiennych niezależnych, a tym samym różnych współzależności niż wymywanie azotu amonowego. Wymywanie azotanów (V) zależało od większej ilości badanych współdziałań zmiennych niezależnych niż wymywanie  $N-NH_4$ . Wymywanie to opisano równaniami (6-12) dla których współczynnik determinacji wahał się od 56,3 % do 85,2 % (tab. 25).

Wymywanie azotu azotanowego (V) wyrażone jedynie współdziałaniem azotanów (V) i wartością pH gleby ( $a_{49}$ ), kwasowością hydrolityczną w zależności kwadratowej ( $a^2_{10}$ ) oraz współzależnością zawartości potasu i pH gleby ( $a_{79}$ ) w sposób mało precyzyjny opisywały ten proces (tab. 25). Wprowadzenie do równania kolejnych, najbardziej skorelowanych współdziałań ze zmienną zależną ( $y$ ), tj. współdziałania zawartości węgla i azotu amonowego ( $a_{25}$ ) poprawiało już o 9,2 % wiarygodność statystyczną modelu.

$$\begin{aligned}
 \text{N-NO}_3(-\text{N}) &= c + a_{49}X_4X_9 + a_{10}^2X_{10}^2 + a_{79}X_7X_9 & (6) \\
 \text{N-NO}_3(-\text{N}) &= c + a_{49}X_4X_9 + a_{10}^2X_{10}^2 + a_{79}X_7X_9 + a_{25}X_2X_5 & (7) \\
 \text{N-NO}_3(-\text{N}) &= c + a_{49}X_4X_9 + a_{10}^2X_{10}^2 + a_{79}X_7X_9 + a_{25}X_2X_5 + a_{56}X_5X_6 & (8) \\
 \text{N-NO}_3(-\text{N}) &= c + a_{49}X_4X_9 + a_{10}^2X_{10}^2 + a_{79}X_7X_9 + a_{25}X_2X_5 + a_{56}X_5X_6 + a_{33}X_3 & (9) \\
 \text{N-NO}_3(-\text{N}) &= c + a_{49}X_4X_9 + a_{10}^2X_{10}^2 + a_{79}X_7X_9 + a_{25}X_2X_5 + a_{56}X_5X_6 + a_{33}X_3 + a_{66}^2X_6^2 & (10) \\
 \text{N-NO}_3(-\text{N}) &= c + a_{49}X_4X_9 + a_{10}^2X_{10}^2 + a_{79}X_7X_9 + a_{25}X_2X_5 + a_{56}X_5X_6 + a_{33}X_3 + a_{66}^2X_6^2 + a_{510}X_5X_{10} & (11) \\
 \text{N-NO}_3(-\text{N}) &= c + a_{49}X_4X_9 + a_{10}^2X_{10}^2 + a_{79}X_7X_9 + a_{25}X_2X_5 + a_{56}X_5X_6 + a_{33}X_3 + a_{66}^2X_6^2 + a_{510}X_5X_{10} + a_{34}X_3X_4 & (12)
 \end{aligned}$$

Tabela 25. Czastkowe współczynniki regresji i współczynniki determinacji dla równań (6-12)  
 Table 25. Partial coefficients of regression and determination for equations (6-12)

Nr - N°	c	a <sub>49</sub>	a <sub>10</sub> <sup>2</sup>	a <sub>79</sub>	a <sub>25</sub>	a <sub>56</sub>	a <sub>33</sub>	a <sub>66</sub> <sup>2</sup>	a <sub>510</sub>	a <sub>34</sub>	R <sup>2</sup> (%)
6	1.495	1.19·10 <sup>-2</sup>	-1.34·10 <sup>-3</sup>	6.7·10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-	-	-	56.3
7	1.385	1.25·10 <sup>-2</sup>	-0.69·10 <sup>-3</sup>	10.1·10 <sup>-4</sup>	-1.7·10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-	-	65.5
8	1.365	1.24·10 <sup>-2</sup>	-0.96·10 <sup>-3</sup>	9.4·10 <sup>-4</sup>	-1.9·10 <sup>-3</sup>	1.84·10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-	66.8
9	1.129	1.03·10 <sup>-2</sup>	-0.59·10 <sup>-3</sup>	7.5·10 <sup>-4</sup>	-4.5·10 <sup>-3</sup>	5.91·10 <sup>-4</sup>	0.365	-	-	-	70.0
10	1.009	0.99·10 <sup>-2</sup>	1.10·10 <sup>-3</sup>	3.9·10 <sup>-4</sup>	-8.6·10 <sup>-3</sup>	23.6·10 <sup>-4</sup>	0.868	-2.1·10 <sup>-4</sup>	-	-	84.8
11	0.983	0.92·10 <sup>-2</sup>	5.24·10 <sup>-3</sup>	2.9·10 <sup>-4</sup>	-8.3·10 <sup>-3</sup>	50.6·10 <sup>-4</sup>	0.920	-5.1·10 <sup>-4</sup>	-1.24·10 <sup>-2</sup>	-	84.9
12	0.682	1.48·10 <sup>-2</sup>	5.90·10 <sup>-3</sup>	2.2·10 <sup>-4</sup>	-8.7·10 <sup>-3</sup>	53.3·10 <sup>-4</sup>	1.224	-5.3·10 <sup>-4</sup>	-1.36·10 <sup>-2</sup>	-1.92·10 <sup>-2</sup>	85.2



Kolejne wzbogacenie opisu wymywania azotanów (V) o współdziałanie zawartości N-NH<sub>4</sub> i fosforu (a<sub>56</sub>) wpłynęło na nieznaczny wzrost współczynnika determinacji (równanie 8). Okazało się, że znaczący wpływ na opis wymywania N-NO<sub>3</sub> miała zawartość N ogółem (a<sub>3</sub>) oraz w zależności kwadratowej zawartość fosforu (a<sub>6</sub><sup>2</sup>), poprawiając wiarygodność funkcji modelowej aż o 18 % (R<sup>2</sup> = 84,8 %). Dodanie do równania kolejnych interakcji zmiennych niezależnych nie miało już większego wpływu na opis wymywania azotu azotanowego (V) (tab. 25). Można przyjąć, że równanie (10) dostatecznie dokładnie opisuje badany proces. Okazało się, że na wymywanie azotanów (V) z gleb bez dodatku saletry amonowej nie miały istotnego wpływu zarówno zawartość frakcji  $\phi < 0,02$  mm, jak i wartość pojemności wymiennej kationów, co wydaje się zrozumiałym, ani też żadne współdziałanie obu parametrów z pozostałymi zmiennymi objaśniającymi. Zaobserwowano też, że wymywanie azotanów (V) zdecydowanie ograniczane było współdziałaniem glebowego azotu amonowego z zawartością węgla (a<sub>25</sub>) oraz zawartością fosforu przyswajalnego wyrażoną za pomocą funkcji kwadratowej (a<sub>6</sub><sup>2</sup>). Procesowi temu sprzyjały natomiast współdziałania zawartości badanego jonu w glebie i jej odczynu (a<sub>49</sub>), interakcja wartości pH gleby i zawartości potasu przyswajalnego (a<sub>79</sub>), zawartość azotu ogółem (a<sub>3</sub>) oraz zawartość Hh wyrażona za pomocą funkcji kwadratowej (a<sub>10</sub><sup>2</sup>). O ile rozumiały może być wpływ kwasowości hydrolitycznej na ten proces, bowiem miarą Hh jest stężenie jonów wodorowych w obecności których może dochodzić do wypłukiwania składników pokarmowych [14, 49, 50], to trudny do objaśnienia jest wpływ zawartości fosforu na ograniczanie strat azotu azotanowego (V) na drodze wymywania. Należy liczyć się jednak, że ze wzrostem zawartości fosforu w glebie, wymywanie azotanów z gleb bez dodatku N może być sukcesywnie ograniczane.

Podkreślić należy, że na proces wymywania zarówno jonów N-NH<sub>4</sub>, jak i N-NO<sub>3</sub> z gleb bez dodatku azotanu (V) amonu nie miała wpływu pojemność wymienna kationów badanych gleb (równania 1-5, równania 6-12).

Proces wymywania azotu amonowego z gleb przemywanych wodą po zastosowaniu saletry amonowej – opisać można równaniami modelowymi (13-21) – dla których współczynnik determinacji wynosił od 58,0 % do 86,3 % (tab. 26). Wyrażenie procesu wymywania azotu amonowego jedynie współdziałaniem zawartości frakcji  $\phi < 0,02$  mm i wartości pH gleb (a<sub>19</sub>) oraz zawartością kwasowości hydrolitycznej w postaci funkcji kwadratowej (a<sub>10</sub><sup>2</sup>) dawało opis mało wiarygodny statystycznie (równanie 13). Wprowadzenie dodatkowych istotnych współdziałań zmiennych objaśniających, tj. interakcji zawartości potasu i pH gleby (a<sub>79</sub>) oraz interakcji zawartości fosforu i wartości pH (a<sub>69</sub>) zdecydowanie poprawiało wartość opisową modelu, zwiększając jego dokładność o 14,6 %. Kolejne dodanie do równania istotnych interakcji zawartości węgla i azotu (a<sub>23</sub>) oraz współdziałania zawartości fosforu i pojemności wymiennej kationów (a<sub>68</sub>) wpływało na wzrost współczynnika determinacji odpowiednio o: 4,0 % i 3,6 %, czyli razem o kolejne 7,6 % (równanie 17).

(13)	$N-NH_4(+N) = c + a_{19}X_1X_9 + a_{10}^2X_{10}^2$
(14)	$N-NH_4(+N) = c + a_{19}X_1X_9 + a_{10}^2X_{10}^2 + a_{79}X_7X_9$
(15)	$N-NH_4(+N) = c + a_{19}X_1X_9 + a_{10}^2X_{10}^2 + a_{79}X_7X_9 + a_{69}X_6X_9$
(16)	$N-NH_4(+N) = c + a_{19}X_1X_9 + a_{10}^2X_{10}^2 + a_{79}X_7X_9 + a_{69}X_6X_9 + a_{21}X_2X_3$
(17)	$N-NH_4(+N) = c + a_{19}X_1X_9 + a_{10}^2X_{10}^2 + a_{79}X_7X_9 + a_{69}X_6X_9 + a_{23}X_2X_3 + a_{68}X_6X_8$
(18)	$N-NH_4(+N) = c + a_{19}X_1X_9 + a_{10}^2X_{10}^2 + a_{79}X_7X_9 + a_{69}X_6X_9 + a_{23}X_2X_3 + a_{68}X_6X_8 + a_{45}X_4X_5$
(19)	$N-NH_4(+N) = c + a_{19}X_1X_9 + a_{10}^2X_{10}^2 + a_{79}X_7X_9 + a_{69}X_6X_9 + a_{23}X_2X_3 + a_{68}X_6X_8 + a_{45}X_4X_5 + a_{6}^2X_6^2$
(20)	$N-NH_4(+N) = c + a_{19}X_1X_9 + a_{10}^2X_{10}^2 + a_{79}X_7X_9 + a_{69}X_6X_9 + a_{23}X_2X_3 + a_{68}X_6X_8 + a_{45}X_4X_5 + a_{6}^2X_6^2 + a_{6}X_6$
(21)	$N-NH_4(+N) = c + a_{19}X_1X_9 + a_{10}^2X_{10}^2 + a_{79}X_7X_9 + a_{69}X_6X_9 + a_{23}X_2X_3 + a_{68}X_6X_8 + a_{45}X_4X_5 + a_{6}^2X_6^2 + a_{6}X_6 + a_{27}X_2X_7$

Tabela 26. Cząstkowe współczynniki regresji i współczynniki determinacji dla równań (13-21)  
Table 26. Partial coefficients of regression and determination for equations (13-21)

Nr - N <sup>o</sup>	c	a <sub>19</sub>	a <sup>2</sup> <sub>10</sub>	a <sub>79</sub>	a <sub>69</sub>	a <sub>23</sub>	a <sub>68</sub>	a <sub>45</sub>	a <sup>2</sup> <sub>6</sub>	a <sub>6</sub>	a <sub>27</sub>	R <sup>2</sup> (%)
13	25,047	-0,097	-1,36·10 <sup>-2</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	58,0
14	28,495	-0,087	-1,23·10 <sup>-2</sup>	-0,50·10 <sup>-2</sup>	-	-	-	-	-	-	-	64,9
15	23,418	-0,083	-1,22·10 <sup>-2</sup>	-2,30·10 <sup>-2</sup>	0,014	-	-	-	-	-	-	72,6
16	25,407	-0,116	-1,38·10 <sup>-2</sup>	-0,74·10 <sup>-2</sup>	0,015	0,029	-	-	-	-	-	76,6
17	21,126	-0,095	-1,71·10 <sup>-2</sup>	-0,53·10 <sup>-2</sup>	0,031	0,032	-0,53·10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-	80,2
18	21,089	-0,091	-1,93·10 <sup>-2</sup>	-0,52·10 <sup>-2</sup>	0,031	0,032	-0,58·10 <sup>-3</sup>	0,49·10 <sup>-2</sup>	-	-	-	85,9
19	17,308	-0,103	-1,55·10 <sup>-2</sup>	-0,71·10 <sup>-2</sup>	0,048	0,030	-0,35·10 <sup>-3</sup>	1,02·10 <sup>-2</sup>	-0,09·10 <sup>-2</sup>	-	-	85,9
20	6,907	-0,085	-3,34·10 <sup>-2</sup>	-0,55·10 <sup>-2</sup>	0,025	0,031	-0,49·10 <sup>-3</sup>	0,94·10 <sup>-2</sup>	-0,32·10 <sup>-2</sup>	0,839	-	86,3
21	5,663	-0,084	-3,78·10 <sup>-2</sup>	-1,16·10 <sup>-2</sup>	-0,034	0,033	-0,28·10 <sup>-3</sup>	1,15·10 <sup>-2</sup>	-0,43·10 <sup>-2</sup>	1,023	0,002	86,1

Wprowadzenie następnego istotnego współdziałania zawartości azotu azotanowego i azotu amonowego ( $a_{45}$ ) poprawiało wiarygodność modelu o 5,7 %. Można przyjąć, że równanie 18 w sposób zadowalający opisuje proces wymywania azotu amonowego z badanych gleb po zastosowaniu saletry amonowej. Stwierdzono, że wartość pH gleby zdecydowanie ograniczała wymywanie azotu amonowego z gleb po dodaniu saletry amonowej, a w zasadzie jego współdziałanie z frakcją  $\phi < 0,02$  mm oraz zawartością potasu w glebie ( $a_{19}$ ,  $a_{79}$ ). W wyniku analizy regresji liniowej wykazano ujemną korelację pomiędzy ilością wymywanego  $N-NH_4$  a zawartością frakcji  $\phi < 0,02$  mm oraz wymywaniem  $N-NH_4$  a zawartością K ( $r = -0,70^*$ ,  $r = -0,45^*$ ; tab. 6), natomiast nie udowodniono wpływu pH gleb na ten proces. Widać, że wpływ wartości pH gleb uwidocznił się dopiero we współdziałaniu z wymienionymi zmiennymi objaśniającymi (frakcja  $\phi < 0,02$  mm, K). Wzrost wartości pH gleby koreluje ze wzrostem pojemności sorpcyjnej koloidów organicznych, co wiąże się przede wszystkim ze wzrostem ładunków ujemnych organicznej frakcji kompleksu sorpcyjnego [26, 116], który może wiązać azot amonowy, a tym samym ograniczać jego wymywanie. Stwierdzono też, że proces ten był znacznie ograniczany wartością kwasowości hydrolitycznej ( $a_{10}$ ), natomiast sprzyjały mu wyraźnie interakcja zawartości węgla i azotu ogółem ( $a_{23}$ ) oraz współdziałanie zawartości azotu amonowego i azotanowego ( $a_{45}$ ).

Stwierdzono, że współdziałanie glebowego azotu amonowego i azotanowego (V) wpływało na wymywanie amonu porównywalnie do współdziałania zawartości  $C_i$  i  $N_i$  w glebie (dotyczy to wartości średnich).

Po nawożeniu saletrą amonową w roztworze glebowym obok jonu amonowego dochodzi do znacznego gromadzenia się jonów azotanowych, które to w sprzyjających warunkach mogą ulegać wymywaniu z różnym nasileniem [75]. Proces ten można opisać równaniami modelowymi (22-34), dla których współczynnik determinacji wahał się od 60,7 % do 83,6 % (tab. 27).

Opisywanie procesu wymywania azotanów (V) z gleb przemywanych wodą po dodaniu saletry amonowej za pomocą jednej zmiennej objaśniającej (frakcja  $\phi < 0,02$  mm –  $a_1$ ) oraz trzema istotnymi współdziałaniami (P i PWK, PWK i Hh, pH i Hh) okazało się niewystarczające, bowiem współczynnik determinacji dla takiej zależności wynosił 60,7 % (równanie 22).

Dodanie do równania modelowego w kolejności współdziałania zawartości fosforu i glebowego azotu azotanowego (V) ( $a_{46}$ ), zawartości fosforu wyrażone funkcją kwadratową ( $a^2_6$ ) oraz zmiennej niezależnej, którą była kwasowość hydrolityczna ( $a_{10}$ ) poprawiły o 14,1% opis modelu wymywania azotanów z gleby (równanie 25). Wyeliminowanie dwóch wprowadzonych wcześniej istotnych współdziałań: wartości pH i kwasowości hydrolitycznej ( $a_{910}$ ) oraz PWK i Hh ( $a_{810}$ ) prawie nie miało wpływu na wartość współczynnika determinacji (równania 26 i 27), natomiast wprowadzenie wartości PWK wyrażonej funkcją kwadratową ( $a^2_8$ ) poprawiło o 8,7 % wiarygodność modelu.



$N-NO_3(+N) = c + a_1X_1 + a_{68}X_6X_8 + a_{910}X_9X_{10} + a_{810}X_8X_{10}$	(22)
$N-NO_3(+N) = c + a_1X_1 + a_{68}X_6X_8 + a_{910}X_9X_{10} + a_{810}X_8X_{10} + a_{46}X_4X_6$	(23)
$N-NO_3(+N) = c + a_1X_1 + a_{68}X_6X_8 + a_{910}X_9X_{10} + a_{810}X_8X_{10} + a_{46}X_4X_6 + a_{6X_6}^2$	(24)
$N-NO_3(+N) = c + a_1X_1 + a_{68}X_6X_8 + a_{910}X_9X_{10} + a_{810}X_8X_{10} + a_{46}X_4X_6 + a_{6X_6}^2 + a_{10}X_{10}$	(25)
$N-NO_3(+N) = c + a_1X_1 + a_{68}X_6X_8 + a_{910}X_9X_{10} + a_{46}X_4X_6 + a_{6X_6}^2 + a_{10}X_{10}$	(26)
$N-NO_3(+N) = c + a_1X_1 + a_{68}X_6X_8 + a_{46}X_4X_6 + a_{6X_6}^2 + a_{10}X_{10}$	(27)
$N-NO_3(+N) = c + a_1X_1 + a_{68}X_6X_8 + a_{46}X_4X_6 + a_{6X_6}^2 + a_{10}X_{10} + a_{8X_8}^2$	(28)
$N-NO_3(+N) = c + a_1X_1 + a_{46}X_4X_6 + a_{6X_6}^2 + a_{10}X_{10} + a_{8X_8}^2$	(29)
$N-NO_3(+N) = c + a_1X_1 + a_{46}X_4X_6 + a_{6X_6}^2 + a_{10}X_{10} + a_{8X_8}^2 + a_{6X_6}X_6$	(30)
$N-NO_3(+N) = c + a_1X_1 + a_{46}X_4X_6 + a_{6X_6}^2 + a_{10}X_{10} + a_{8X_8}^2 + a_{6X_6}X_6 + a_{6X_6}^2$	(31)
$N-NO_3(+N) = c + a_1X_1 + a_{46}X_4X_6 + a_{6X_6}^2 + a_{10}X_{10} + a_{8X_8}^2 + a_{6X_6}X_6 + a_{6X_6}^2 + a_{8X_8}X_8$	(32)
$N-NO_3(+N) = c + a_{46}X_4X_6 + a_{6X_6}^2 + a_{10}X_{10} + a_{8X_8}^2 + a_{6X_6}X_6 + a_{6X_6}^2 + a_{8X_8}X_8$	(33)
$N-NO_3(+N) = c + a_{46}X_4X_6 + a_{6X_6}^2 + a_{10}X_{10} + a_{8X_8}^2 + a_{6X_6}X_6 + a_{6X_6}^2 + a_{8X_8}X_8 + a_{67}X_6X_7$	(34)

Tabela 27. Cząstkowe współczynniki regresji i współczynniki determinacji dla równań (22-34)

Table 27. Partial coefficients of regression and determination for equations (22-34)

Nr-N <sup>o</sup>	c	a <sub>1</sub>	a <sub>68</sub>	a <sub>910</sub>	a <sub>810</sub>	a <sub>46</sub>	a <sub>6</sub> <sup>2</sup>	a <sub>10</sub>	a <sub>8</sub> <sup>2</sup>	a <sub>6</sub>	a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	a <sub>67</sub>	a <sub>8</sub>	R <sup>2</sup> (%)
22	35,384	-0,622	0,27·10 <sup>-3</sup>	-0,043	-0,38·10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	60,7
23	35,857	-0,546	0,19·10 <sup>-3</sup>	-0,054	-0,77·10 <sup>-3</sup>	0,11·10 <sup>-2</sup>	-	-	-	-	-	-	-	62,9
24	35,714	-0,663	0,48·10 <sup>-3</sup>	-0,036	-1,15·10 <sup>-3</sup>	0,26·10 <sup>-2</sup>	-6,2·10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-	-	-	66,7
25	36,919	-0,714	0,36·10 <sup>-3</sup>	0,015	0,59·10 <sup>-3</sup>	0,86·10 <sup>-2</sup>	-11,0·10 <sup>-4</sup>	-0,839	-	-	-	-	-	74,8
26	37,768	-0,696	0,32·10 <sup>-3</sup>	-	0,42·10 <sup>-3</sup>	0,80·10 <sup>-2</sup>	-10,1·10 <sup>-4</sup>	-0,757	-	-	-	-	-	74,7
27	37,017	-0,686	0,38·10 <sup>-3</sup>	-	-	0,76·10 <sup>-3</sup>	-10,4·10 <sup>-4</sup>	-0,657	-	-	-	-	-	74,6
28	38,952	-0,828	0,05·10 <sup>-3</sup>	-	-	0,93·10 <sup>-2</sup>	-8,5·10 <sup>-4</sup>	-0,856	1,2·10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-	83,3
29	39,081	-0,828	-	-	-	0,95·10 <sup>-2</sup>	-8,1·10 <sup>-4</sup>	-0,877	1,2·10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-	83,5
30	30,637	-0,896	-	-	-	0,97·10 <sup>-2</sup>	-21,1·10 <sup>-4</sup>	-0,839	1,5·10 <sup>-4</sup>	0,218	-	-	-	82,8
31	26,413	-0,452	-	-	-	1,07·10 <sup>-2</sup>	-25,2·10 <sup>-4</sup>	-0,925	1,7·10 <sup>-4</sup>	0,264	-0,013	-	-	82,9
32	29,123	0,699	-	-	-	1,20·10 <sup>-2</sup>	-27,3·10 <sup>-4</sup>	-1,002	4,1·10 <sup>-4</sup>	0,285	-0,027	-0,083	-	83,1
33	29,105	-	-	-	-	1,19·10 <sup>-2</sup>	-27,0·10 <sup>-4</sup>	-1,084	3,9·10 <sup>-4</sup>	0,282	-0,025	-0,077	-	83,3
34	26,044	-	-	-	-	1,18·10 <sup>-2</sup>	-29,3·10 <sup>-4</sup>	-1,062	3,9·10 <sup>-4</sup>	0,349	-0,026	-0,068	-1,4·10 <sup>-4</sup>	83,6

Zaobserwowano, że wyeliminowanie z równania współdziałania zawartości fosforu i PWK ( $a_{68}$ ) nie miało wpływu na badany proces (równania 28 i 29), jak również dodanie następných zmienných objaśniających lub ich współdziałań. Można przyjąć, że równanie (29) w sposób zadowalający opisuje proces wymywania azotanów (V) z gleb po zastosowaniu azotanu (V) amonu. Z pewnością można stwierdzić, że kwasowość hydrolityczna ( $a_{10}$ ) oraz zawartość frakcji  $\phi < 0,02$  mm ( $a_1$ ), a także zawartość fosforu wyrażona funkcją kwadratową ( $a_{26}^2$ ) wpływały na ograniczenie procesu wymywania azotanów, natomiast współdziałanie glebowego azotu azotanowego i zawartość fosforu ( $a_{46}$ ) oraz wartość PWK wyrażona funkcją kwadratową ( $a_{28}^2$ ) sprzyjały temu procesowi. Stwierdzony wpływ frakcji części spławialnych na ograniczanie strat azotanów (V) w wyniku wymywania wynikał zapewne z efektu pośredniego. Należy zauważyć, że zawartość frakcji spławialnej w glebie istotnie dodatnio korelowała z zawartością  $C_t$  ( $r = +0,87^*$ , tab. 4). Jeśli można przypuszczać, że gleby bogate w substancje humusowe mają zdolność wiązania jonów  $N-NH_4$ , to trudniej jest wytłumaczyć mechanizmy zatrzymywania przez nie jonów azotanowych (V) wprowadzonych z nawozami. Glebowa materia organiczna posiada na ogół ujemny ładunek zmienny, który związany jest z reakcjami dysocjacji protonogenných grup funkcyjnych. Z uwagi na szeroki zakres tych stałych dysocjacji ładunek materii organicznej zależy od pH środowiska glebowego i może on być dodatni, zerowy lub ujemny [49]. Z powodu niehomogenicznego charakteru gleb w środowisku tym istnieje zawsze możliwość włączenia się dodatkowych czynników, których rola sprowadzać się może do zatrzymywania jonów azotanowych (V), a tym samym ograniczać ich wymywanie. Interesującym okazał się również wpływ pojemności wymiennej kationów na proces wymywania azotu azotanowego. Z pewnością był to także efekt pośredni, wynikający z dodatniej korelacji stwierdzonej między wartością PWK gleb a ich wartością pH ( $r = +0,57^*$ ; tab. 4). Gleby o niskiej pojemności sorpcyjnej, to przede wszystkim gleby kwaśne, które w sposób zasadniczy determinują proces wymywania składników pokarmowych [17, 23, 24, 50, 54, 91]. Wraz ze zmniejszaniem zakwaszenia gleby, czyli wraz ze wzrostem pH środowiska z jednej strony zmniejsza się zawartość kationów glinu i żelaza w glebie, z drugiej zaś zdecydowanie wzrasta pojemność kompleksu sorpcyjnego, co wiąże się ze wzrostem ładunków ujemnych organicznej frakcji kompleksu sorpcyjnego [26, 31, 116] i zatrzymywaniem kationów. W efekcie nie ma miejsca na dodatni, czy zerowy ładunek materii organicznej, co w konsekwencji sprzyja wymywaniu azotanów (V).

Proces wymywania wodą redestylowaną azotu azotanowego (V) i azotu amonowego z gleb bez dodatku N oraz po zastosowaniu saletry amonowej opisano równaniami modelowymi (1-34), w których określono wpływ różnych badanych właściwości fizykochemicznych bądź ich współdziałań na ten proces. Z punktu widzenia efektów nawożenia jest właściwie obojętne, czy straty te wiążą się z wymywaniem azotanów, czy jonów amonowych. W każdym przypadku ograniczają one wykorzystanie azotu przez rośliny, a tym samym jego

wpływ na wysokość plonu. Z ekonomicznego punktu widzenia interesują nas łączne straty badanych jonów, czyli tzw. azotu mineralnego.

Proces wymywania związków azotu mineralnego (suma  $N-NH_4 + N-NO_3$ ) z gleb bez dodatku azotanu (V) amonu można wyrazić równaniami modelowymi (35-43), dla których współczynnik determinacji wahał się od 56,3 do 84,8 % (tab. 28).

Wymywanie związków azotu mineralnego ( $N-NH_4 + N-NO_3$ ) wyrażone jedynie dwoma współdziałaniami, tj. współzależnością zawartości glebowego azotu azotanowego (V) i fosforu ( $a_{46}$ ) oraz interakcją zawartości glebowego azotu amonowego i potasu ( $a_{57}$ ) w sposób mało precyzyjny opisywało ten proces (tab. 28, równanie 35).

Wprowadzenie do równania modelowego istotnego współdziałania frakcji  $\phi < 0,02$  mm i azotu amonowego ( $a_{15}$ ) poprawiało, aż o 18 %, wiarygodność modelu, natomiast dodanie trzech kolejnych istotnych współdziałań podwyższyło wartość współczynnika determinacji jedynie o 9,8 % (równanie 39). Następne badania zmiennych niezależnych i ich współdziałania nie miały już wpływu na opis tego procesu.

Można zatem sądzić, że równanie (39) w sposób zadowalający wyrażało wpływ badanych właściwości fizykochemicznych na proces wymywania azotu mineralnego z gleb bez dodatku azotanu (V) amonu. Procesowi temu zdecydowanie sprzyjała zawartość glebowego azotu azotanowego i amonowego, a dokładniej ich współdziałanie: z fosforem ( $a_{46}$ ) i potasem ( $a_{57}$ ). Wpływ współdziałania zawartości glebowego azotu amonowego i potasu był efektem pośrednim wynikającym ze stwierdzonej dodatniej korelacji prostej pomiędzy zawartością azotu amonowego i potasu w glebie ( $r = +0,53^*$ ; tab. 4). Współdziałanie zawartości frakcji części spławialnych i azotu amonowego ( $a_{15}$ ), interakcje zawartości potasu i kwasowości hydrolitycznej ( $a_{710}$ ) oraz współdziałanie zawartości potasu i wartości PWK ( $a_{78}$ ) istotnie ograniczały ten proces. Warto podkreślić, że proces wymywania azotu mineralnego z gleb bez dodatku saletry amonowej wyrażono 6. różnymi współdziałaniami, co stanowiło zaledwie 9 % szerokiego spektrum badanych zmiennych.

Proces wymywania  $N_{\text{min}}$  z gleb przemywanych wodą po zastosowaniu saletry amonowej można wyrazić za pomocą równań modelowych (44-54), dla których współczynnik determinacji wynosił od 56,2 % do 82,8 % (tab. 29).

Wyrażenie tego procesu za pomocą jednej zmiennej objaśniającej (frakcji  $\phi < 0,02$  mm –  $a_1$ ) okazało się ze statystycznego punktu widzenia mało zadowalające ( $R^2 = 56,2$  %, tab. 29). Natomiast wprowadzenie do równania następnego istotnego współdziałania, tj. wartości pH badanych gleb i kwasowości hydrolitycznej ( $a_{910}$ ) poprawiało wiarygodność modelu, aż o 8,7 %. Dodanie trzech istotnych wyrazów do równania w kolejności: współdziałanie zawartości fosforu i azotu azotanowego (V) ( $a_{46}$ ), kwasowości hydrolitycznej ( $a_{10}$ ) oraz współzależności zawartości frakcji  $\phi < 0,02$  mm i glebowego azotu amonowego ( $a_{15}$ ) spowodowało wzrost współczynnika determinacji o kolejne 10,9 %.

- (35)  $N_{\min}(-N) = c + a_{46}x_4x_6 + a_{57}x_5x_7$
- (36)  $N_{\min}(-N) = c + a_{46}x_4x_6 + a_{57}x_5x_7 + a_{15}x_1x_5$
- (37)  $N_{\min}(-N) = c + a_{46}x_4x_6 + a_{57}x_5x_7 + a_{15}x_1x_5 + a_{79}x_7x_9$
- (38)  $N_{\min}(-N) = c + a_{46}x_4x_6 + a_{57}x_5x_7 + a_{15}x_1x_5 + a_{79}x_7x_9 + a_{710}x_7x_{10}$
- (39)  $N_{\min}(-N) = c + a_{46}x_4x_6 + a_{57}x_5x_7 + a_{15}x_1x_5 + a_{79}x_7x_9 + a_{710}x_7x_{10} + a_{78}x_7x_8$
- (40)  $N_{\min}(-N) = c + a_{46}x_4x_6 + a_{57}x_5x_7 + a_{15}x_1x_5 + a_{79}x_7x_9 + a_{710}x_7x_{10} + a_{78}x_7x_8 + a_{110}x_1x_{10}$
- (41)  $N_{\min}(-N) = c + a_{46}x_4x_6 + a_{57}x_5x_7 + a_{15}x_1x_5 + a_{79}x_7x_9 + a_{710}x_7x_{10} + a_{78}x_7x_8 + a_{110}x_1x_{10} + a_{16}x_1x_6$
- (42)  $N_{\min}(-N) = c + a_{46}x_4x_6 + a_{57}x_5x_7 + a_{15}x_1x_5 + a_{79}x_7x_9 + a_{710}x_7x_{10} + a_{78}x_7x_8 + a_{110}x_1x_{10} + a_{16}x_1x_6 + a_{67}x_6x_7$
- (43)  $N_{\min}(-N) = c + a_{46}x_4x_6 + a_{57}x_5x_7 + a_{15}x_1x_5 + a_{79}x_7x_9 + a_{710}x_7x_{10} + a_{78}x_7x_8 + a_{110}x_1x_{10} + a_{16}x_1x_6 + a_{67}x_6x_7 + a_{89}x_8x_9$

Tabela 28. Cząstkowe współczynniki regresji i współczynniki determinacji dla równań (35-43)  
Table 28. Partial coefficients of regression and determination for equations (35-43)

Nr - N°	c	a <sub>46</sub>	a <sub>57</sub>	a <sub>15</sub>	a <sub>79</sub>	a <sub>710</sub>	a <sub>78</sub>	a <sub>110</sub>	a <sub>16</sub>	a <sub>67</sub>	a <sub>89</sub>	R <sup>2</sup> (%)
35	3.766	6,6·10 <sup>-4</sup>	2,4·10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	56,3
36	4,660	7,2·10 <sup>-4</sup>	4,6·10 <sup>-4</sup>	-6,9·10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-	-	-	-	74,3
37	4,368	7,5·10 <sup>-4</sup>	3,7·10 <sup>-4</sup>	-7,5·10 <sup>-3</sup>	0,6·10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-	-	-	76,4
38	4,479	7,5·10 <sup>-4</sup>	4,9·10 <sup>-4</sup>	-7,3·10 <sup>-3</sup>	0,7·10 <sup>-3</sup>	-1,6·10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-	-	78,9
39	4,052	7,9·10 <sup>-4</sup>	3,3·10 <sup>-4</sup>	-6,2·10 <sup>-3</sup>	2,4·10 <sup>-3</sup>	-2,4·10 <sup>-4</sup>	-0,3·10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-	84,1
40	4,091	7,8·10 <sup>-4</sup>	7,6·10 <sup>-4</sup>	-9,9·10 <sup>-3</sup>	2,4·10 <sup>-3</sup>	-6,9·10 <sup>-4</sup>	-0,4·10 <sup>-4</sup>	4,6·10 <sup>-3</sup>	-	-	-	84,5
41	3,894	9,8·10 <sup>-4</sup>	10,8·10 <sup>-4</sup>	-9,9·10 <sup>-3</sup>	2,8·10 <sup>-3</sup>	-12,6·10 <sup>-4</sup>	-0,5·10 <sup>-4</sup>	10,7·10 <sup>-3</sup>	-1,0·10 <sup>-3</sup>	-	-	84,8
42	4,058	9,0·10 <sup>-4</sup>	10,3·10 <sup>-4</sup>	-8,8·10 <sup>-3</sup>	1,8·10 <sup>-3</sup>	-17,9·10 <sup>-4</sup>	-0,5·10 <sup>-4</sup>	18,4·10 <sup>-3</sup>	-2,4·10 <sup>-3</sup>	1,6·10 <sup>-4</sup>	-	84,2
43	3,485	8,8·10 <sup>-4</sup>	12,8·10 <sup>-4</sup>	-12,0·10 <sup>-3</sup>	1,7·10 <sup>-3</sup>	-21,2·10 <sup>-4</sup>	-0,9·10 <sup>-4</sup>	23,3·10 <sup>-3</sup>	-3,2·10 <sup>-3</sup>	2,5·10 <sup>-4</sup>	1,3·10 <sup>-3</sup>	84,2

- (44)  $N_{\min} (+N) = c + a_1X_1$   
 (45)  $N_{\min} (+N) = c + a_1X_1 + a_{910}X_9X_{10}$   
 (46)  $N_{\min} (+N) = c + a_1X_1 + a_{910}X_9X_{10} + a_{46}X_4X_6$   
 (47)  $N_{\min} (+N) = c + a_1X_1 + a_{910}X_9X_{10} + a_{46}X_4X_6 + a_{10}X_{10}$   
 (48)  $N_{\min} (+N) = c + a_1X_1 + a_{910}X_9X_{10} + a_{46}X_4X_6 + a_{10}X_{10} + a_{15}X_1X_5$   
 (49)  $N_{\min} (+N) = c + a_1X_1 + a_{910}X_9X_{10} + a_{46}X_4X_6 + a_{10}X_{10} + a_{15}X_1X_5 + a_6^2X_6^2$   
 (50)  $N_{\min} (+N) = c + a_1X_1 + a_{910}X_9X_{10} + a_{46}X_4X_6 + a_{10}X_{10} + a_{15}X_1X_5 + a_6^2X_6^2 + a_{28}X_2X_8$   
 (51)  $N_{\min} (+N) = c + a_1X_1 + a_{910}X_9X_{10} + a_{46}X_4X_6 + a_{10}X_{10} + a_{15}X_1X_5 + a_6^2X_6^2 + a_{28}X_2X_8 + a^2_{10}X_{10}^2$   
 (52)  $N_{\min} (+N) = c + a_1X_1 + a_{910}X_9X_{10} + a_{46}X_4X_6 + a_{10}X_{10} + a_6^2X_6^2 + a_{28}X_2X_8 + a^2_{10}X_{10}^2$   
 (53)  $N_{\min} (+N) = c + a_1X_1 + a_{910}X_9X_{10} + a_{46}X_4X_6 + a_{10}X_{10} + a_6^2X_6^2 + a_{28}X_2X_8 + a^2_{10}X_{10}^2 + a_{610}X_6X_{10}$   
 (54)  $N_{\min} (+N) = c + a_1X_1 + a_{910}X_9X_{10} + a_{46}X_4X_6 + a_{10}X_{10} + a_{15}X_1X_5 + a_6^2X_6^2 + a_{28}X_2X_8 + a^2_{10}X_{10}^2 + a_{610}X_6X_{10}$

Tabela 29. Cząstkowe współczynniki regresji i współczynniki determinacji dla równań (44-54)  
 Table 29. Partial coefficients of regression and determination for equations (44-54)

Nr - N°	c	a <sub>1</sub>	a <sub>910</sub>	a <sub>46</sub>	a <sub>10</sub>	a <sub>15</sub>	a <sub>6</sub> <sup>2</sup>	a <sub>28</sub>	a <sub>10</sub> <sup>-1</sup>	a <sub>610</sub>	R <sup>2</sup> (%)
44	52,286	-1,163	-	-	-	-	-	-	-	-	56,2
45	68,106	-1,233	-0,139	-	-	-	-	-	-	-	64,9
46	67,256	-1,245	-0,148	1,81·10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-	-	-	67,6
47	66,635	-1,157	-0,127	5,67·10 <sup>-3</sup>	-0,558	-	-	-	-	-	71,9
48	66,386	-0,878	-0,089	7,88·10 <sup>-3</sup>	-0,777	-3,3·10 <sup>-2</sup>	-	-	-	-	75,8
49	68,409	-0,917	-0,074	11,98·10 <sup>-3</sup>	-1,076	-2,7·10 <sup>-2</sup>	-0,70·10 <sup>-3</sup>	-	-	-	82,8
50	72,087	-1,511	-0,054	15,40·10 <sup>-3</sup>	-1,409	-1,4·10 <sup>-2</sup>	-1,15·10 <sup>-3</sup>	1,3·10 <sup>-3</sup>	-	-	81,9
51	62,424	-1,802	0,149	18,50·10 <sup>-3</sup>	-1,308	-0,1·10 <sup>-2</sup>	-1,15·10 <sup>-3</sup>	1,2·10 <sup>-3</sup>	-2,79·10 <sup>-2</sup>	-	82,1
52	62,401	-1,812	0,157	18,53·10 <sup>-3</sup>	-1,109	-	-1,51·10 <sup>-3</sup>	1,2·10 <sup>-3</sup>	-2,81·10 <sup>-2</sup>	-	82,1
53	63,012	-1,838	0,155	18,42·10 <sup>-3</sup>	-0,964	-	-3,48·10 <sup>-3</sup>	1,1·10 <sup>-3</sup>	-8,40·10 <sup>-2</sup>	2,13·10 <sup>-2</sup>	82,5
54	62,289	-2,177	0,186	19,34·10 <sup>-3</sup>	-1,035	2,4·10 <sup>-2</sup>	-4,10·10 <sup>-3</sup>	1,4·10 <sup>-3</sup>	-9,95·10 <sup>-2</sup>	2,49·10 <sup>-2</sup>	82,5

Wprowadzenie do modelu kolejnej istotnej zależności, tj. zawartości fosforu wyrażone funkcją kwadratową ( $a_6^2$ ) poprawiło jeszcze opis badanego procesu o następne 7,0 %. Pozostałe badane zmienne niezależne i ich współdziałania nie miały już istotnego wpływu na wzrost współczynnika determinacji. Można zatem przyjąć, że równanie (49) w sposób wiarygodny opisuje wpływ właściwości fizykochemicznych na proces wymywania azotu mineralnego z gleb po zastosowaniu saletry amonowej.

Zawartość frakcji  $\varnothing < 0,02$  mm ( $a_1$ ), fosforu przyswajalnego ( $a_6$ ), wartość kwasowości hydrolitycznej ( $a_{10}$ ) oraz współdziałanie wartości pH gleby i jej kwasowości hydrolitycznej ( $a_{910}$ ) zdecydowanie wpływały na ograniczanie strat  $N_{\text{min}}$  w wyniku wymywania. Z wymienionych właściwości najsilniejszy wpływ na ten proces określono dla frakcji  $\varnothing < 0,02$  mm ( $R^2 = 56,2$  %). Wyraźnie procesowi temu sprzyjało natomiast współdziałanie zawartości azotu azotanowego (V) i fosforu. Proces wymywania azotu mineralnego opisano trzema parametrami gleby i trzema różnymi współdziałaniami, co stanowiło zaledwie 9 % puli wszystkich badanych zmiennych.

## 5. PODSUMOWANIE

Głównym celem badań własnych było poszerzenie wiedzy na temat czynników determinujących wymywanie azotu mineralnego z gleb. W warunkach doświadczeń laboratoryjnych wymywano azot amonowy i azotanowy (V) z utworów glebowych wodą redestylowaną (pH 6,9) lub symulowanym kwaśnym opadem (pH 4,5). Wymywanie związków azotu mineralnego (N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub>, N-NH<sub>4</sub> + N-NO<sub>3</sub>), okazało się istotnie zróżnicowane i zależne od właściwości fizykochemicznych gleb oraz wartości pH roztworu użytego do przemywania materiału glebowego.

Ilość wymywanych związków azotu z gleby była silnie determinowana wartością pH roztworu użytego do jej przemywania. Ilość wymywanego azotu roztworem o pH 4,5 była istotnie wyższa, stwierdzono bowiem średnio 2-krotnie wyższe ilości wymywanego azotu z gleb w porównaniu z ilością wymywaną wodą redestylowaną (pH 6,9). Dotyczyło to szczególnie wymywania jonów amonowych.

Obniżenie wartości pH roztworu użytego do wymywania azotu o przeszło dwie jednostki, tj. z pH 6,9 do pH 4,5 spowodowało zwiększenie ilości wymywanego N<sub>min</sub> średnio o 83 %. W warunkach dużej ilości jonów wodorowych w roztworze glebowym, których źródłem był głównie symulowany kwaśny opad, protony powstałe w wyniku procesu dysocjacji kwaśnego opadu charakteryzują się dużą energią wejścia w kompleks sorpcyjny, a tym samym mogą wypierać jony N-NH<sub>4</sub> z kompleksu sorpcyjnego do roztworu glebowego, jak również konkurować o miejsce w kompleksie z jonem amonowym, powstałym w wyniku dysocjacji zastosowanej saletry amonowej. Obie sytuacje mogą sprzyjać procesowi wymywania azotu, szczególnie w warunkach intensywnych opadów lub wysokiej emisji substancji kwasotwórczych.

W puli N<sub>min</sub> wymywanego z gleb bez dodatku azotu przemywanych wodą, jonów amonowych wymywało się porównywalnie z jonami azotanowymi (49,4 %; 50,6 %), natomiast po zastosowaniu saletry amonowej stwierdzono wyższe wymywanie N-NO<sub>3</sub> w porównaniu z N-NH<sub>4</sub> (68,8 %; 31,2 %). Można więc założyć, że w warunkach ograniczonego nawożenia azotem bądź w warunkach ugorowania (lub odłogowania), straty azotu azotanowego (V) i azotu amonowego będą zachodzić w ilościach porównywalnych, natomiast w warunkach optymalnego lub intensywnego nawożenia mineralnego wymywanie azotanów będzie większe niż amonu.

W puli N<sub>min</sub> wymywanego z gleb bez dodatku azotu przemywanych kwaśnym roztworem w większym stopniu wymywany jest jon amonowy niż azota-

nowy (odpowiednio: 64 % i 36 %). Z gleb po zastosowaniu dodatku saletry amonowej azot amonowy stanowił 45 % wymytego  $N_{\min}$ , azot azotanowy – 55 %.

Ilość wymywanego azotu mineralnego z gleb była silnie determinowana właściwościami fizykochemicznymi gleb. Analiza regresji prostej wykazała istotny dodatni wpływ zawartości w glebie azotu amonowego, fosforu przyswajalnego i kwasowości hydrolitycznej oraz istotny, ujemny wpływ zawartości frakcji  $\phi < 0,02$  mm, wartości PWK i pH na ilość wymywanego azotu amonowego z gleb bez dodatku azotu. Po zastosowaniu saletry amonowej, ilość wymywanych jonów  $N-NH_4$  ujemnie korelowała z zawartością frakcji  $\phi < 0,02$  mm, wartością PWK, zawartością azotu i węgla ogółem.

Ilość wymywanego azotu azotanowego z gleb bez dodatku azotu warunkowana była zawartością azotu azotanowego w glebie, natomiast po zastosowaniu saletry amonowej zawartością frakcji  $\phi < 0,02$  mm, węgla i azotu ogółem.

Analiza regresji prostej wykazała identyczne zależności zarówno między właściwościami fizykochemicznymi gleb a ilością azotu mineralnego wymywanego z gleb kwaśnym opadem, jak również ilością wymywaną wodą redestylowaną. Podobne zależności, choć różniące się nieznacznie współczynnikami regresji świadczą, że proces wymywania badanych jonów zależał od tych samych parametrów gleby, natomiast ich wymywana ilość zależała od wartości pH roztworu użytego do przemywania.

Wymywanie kwaśnym opadem zarówno  $N-NH_4$ ,  $N-NO_3$ , jak i  $N_{\min}$  z gleb bez dodatku azotanu (V) amonu i po zastosowaniu  $NH_4NO_3$  było istotnie dodatnio skorelowane z wymywaniem jonów z gleb przemywanych wodą redestylowaną.

Zależności między ilością wymywanego azotu a badanymi parametrami gleby opisano współczynnikami determinacji, których wartości wahały się od 33 % do 56 %. Stosunkowo niskie wartości współczynników determinacji świadczą o tym, że pojedynczo żaden z badanych parametrów fizykochemicznych gleb nie decydował o wymywaniu związków azotu mineralnego. Wobec tego proces ten jest wypadkową różnych możliwych współdziałań zachodzących między badanymi parametrami gleb.

Szczegółowa analiza statystyczna z zastosowaniem metody regresji wielokrotnej drugiego stopnia pozwoliła ustalić wpływ badanych parametrów gleby i ich współzależności na proces wymywania azotu. Współczynniki równań modelu wyznaczono metodą krokowej regresji wielokrotnej, zakładając wielomianową postać funkcji. Przyjęcie tego typu przybliżenia było możliwe z powodu dużego zróżnicowania występujących w modelu zmiennych objaśniających, a więc założono, że wartości zmiennych objaśniających wykorzystywane do opisu procesu wymywania azotu będą mieściły się w przedziale próby, co jest koniecznym warunkiem poprawnego wnioskowania na podstawie wielomianowych modeli regresyjnych. Założenie, że badane procesy wymywania można opisać za pomocą równań tego typu regresji natychmiast spowodowało wzrost ilości zmiennych niezależnych z 10 (parametry gleb) do 64, ze względu na włączenie do rozważań wszystkich możliwych interakcji.



Stwierdzono, że wymywanie azotu można opisać równaniami, które zawierają od 3 do 7 wyrazów, a więc co najwyżej od 5 % do 11 % wszystkich możliwych zmiennych niezależnych łącznie z ich współdziałaniami. Równania te opisują procesy wymywania związków azotu mineralnego ze współczynnikami determinacji od około 80 % do 90 %, a więc można je uznać za równania modelowe dla badanych procesów. Procesy wymywania różnych form azotu z utworów glebowych bez dodatku (-N) i dodatkiem (+N) saletry amonowej można przedstawić za pomocą następujących równań matematycznych:

$$\begin{aligned} \text{N-NH}_4 (-\text{N}) &= c + a_{19}x_1x_9 + a_{25}x_2x_5 + a_6x_6 & R^2 &= 89,1 \% \\ \text{N-NO}_3 (-\text{N}) &= c + a_{49}x_4x_9 + a_{10}^2x_{10}^2 + a_{79}x_7x_9 + a_{25}x_2x_5 + a_{56}x_5x_6 + a_3x_3 + a_6^2x_6^2 & R^2 &= 84,8 \% \\ \text{N-NH}_4 (+\text{N}) &= c + a_{19}x_1x_9 + a_{10}^2x_{10}^2 + a_{79}x_7x_9 + a_{69}x_6x_9 + a_{23}x_2x_3 + a_{68}x_6x_8 + a_{45}x_4x_5 & R^2 &= 85,9 \% \\ \text{N-NO}_3 (+\text{N}) &= c + a_1x_1 + a_{46}x_4x_6 + a_6^2x_6^2 + a_{10}x_{10} + a_8^2x_8^2 & R^2 &= 83,5 \% \\ \text{N}_{\text{min}} (-\text{N}) &= c + a_{46}x_4x_6 + a_{57}x_5x_7 + a_{15}x_1x_5 + a_{79}x_7x_9 + a_{710}x_7x_{10} + a_{78}x_7x_8 & R^2 &= 84,1 \% \\ \text{N}_{\text{min}} (+\text{N}) &= c + a_1x_1 + a_{910}x_9x_{10} + a_{46}x_4x_6 + a_{10}x_{10} + a_{15}x_1x_5 + a_6^2x_6^2 & R^2 &= 82,8 \% \end{aligned}$$

gdzie:

zmiennymi niezależnymi były zawartości:

$$x_1 = f \varnothing < 0,02 \text{ mm,}$$

$$x_2 = C_t,$$

$$x_3 = N_t,$$

$$x_4 = \text{N-NO}_3,$$

$$x_5 = \text{N-NH}_4,$$

$$x_6 = P,$$

$$x_7 = K$$

oraz wartości:

$$x_8 = \text{PWK,}$$

$$x_9 = \text{pH w H}_2\text{O,}$$

$$x_{10} = \text{Hh,}$$

a także wszystkie możliwe ich współdziałania ( $x_i x_j$ ).

Modelowe równania zależności wymywania azotu mineralnego od parametrów gleby obliczone metodą regresji wielokrotnej ze współdziałaniami wykazały, że proces ten nie może zostać opisany pojedynczo wartościami poszczególnych parametrów. Wysokie wartości współczynników determinacji dla wyprowadzonych równań zostały otrzymane przy jednoczesnym uwzględnieniu kilku parametrów gleby i ich współdziałań. Potwierdza to, że gleba jest skomplikowanym, heterogennym układem, w którym występują czasem trudne do przewidzenia interakcje między jej składnikami. Jak się okazuje interakcje odgrywają szczególnie ważną rolę w przemieszczaniu się w głąb profilu glebowego tak labilnych składników, jak jony azotanowe i amonowe.

## 6. WNIOSKI

1. Zakwaszenie gleb spowodowane kwaśnymi opadami wpływa na zwiększenie wymywania związków azotu mineralnego z gleb. Obniżenie wartości pH opadu o około 2 jednostki pH (od 6,9 do 4,5) zwiększa ilość wymywanego azotu (sumy  $N-NH_4$  i  $N-NO_3$ ) średnio o 83 %.
2. Z gleb nawożonych saletrą amonową kwaśny opad w większym stopniu zwiększa wymywanie azotu amonowego niż azotu azotanowego (V).
3. Analiza statystyczna wykonana metodą regresji liniowej wykazała, że pojedynczo żaden z parametrów gleby nie decyduje definitywnie o ilości wymywanych związków azotu mineralnego z gleb.
4. Równania wyznaczone metodą krokowej regresji wielokrotnej drugiego stopnia, wyrażające jednoczesny wpływ parametrów gleby i ich interakcji pozwalają prognozować proces wymywania związków azotu mineralnego z gleb, przy wykorzystaniu jedynie 9-11 % wszystkich zmiennych objaśniających (parametry gleby) i ich możliwych interakcji.
  - ⇒ Ilość wymywanego azotu amonowego zarówno z gleb bez dodatku azotu, jak i po zastosowaniu saletry amonowej, zdecydowanie ograniczana jest współdziałaniem zawartości frakcji  $\phi < 0,02$  mm i wartości pH gleby. W glebach bez dodatku azotu procesowi temu sprzyjały wyraźnie interakcja zawartości węgla i azotu amonowego oraz zawartość fosforu przyswajalnego. W glebach po zastosowaniu saletry amonowej wymywaniu azotu amonowego zdecydowanie sprzyja interakcja zawartości fosforu i wartości pH gleby oraz współdziałanie zawartości glebowego azotu amonowego i azotu azotanowego (V), natomiast proces ten wyraźnie ogranicza wartość kwasowości hydrolitycznej.
  - ⇒ Na wymywanie azotu azotanowego (V) z gleb bez dodatku azotu nie ma istotnego wpływu zarówno zawartość frakcji  $\phi < 0,02$  mm, jak i wartość pojemności wymiennej kationów, ani też żadne współdziałanie obu parametrów z innymi zmiennymi objaśniającymi. Natomiast po zastosowaniu saletry amonowej proces ten jest wyraźnie ograniczany zawartością frakcji  $\phi < 0,02$  mm oraz wartością kwasowości hydrolitycznej, a sprzyjają temu interakcja zawartości fosforu przyswajalnego i azotu azotanowego (V) oraz wartość PWK.
  - ⇒ Sumarycznemu wymywaniu związków azotu mineralnego ( $N-NH_4 + N-NO_3$ ) z gleb bez dodatku azotu sprzyjają interakcje zawartości azotu azotanowego (V) i fosforu przyswajalnego oraz zawartości azotu amonowego i potasu przyswajalnego. Wyraźnie ogranicza ten proces współdziałanie

zawartości frakcji  $\phi < 0,02$  mm i zawartości azotu amonowego, interakcja zawartości potasu przyswajalnego i wartości PWK. W glebach, po zastosowaniu saletry amonowej, wymywaniu związków azotu mineralnego sprzyja współdziałanie zawartości azotu azotanowego (V) i zawartości fosforu przyswajalnego, a zdecydowanie ogranicza zawartość frakcji  $\phi < 0,02$  mm i współdziałanie wartości pH gleby i wartości kwasowości hydrolitycznej.



## LITERATURA

- [1] Addiscott T.M., 1977. A simple computer model for leaching in structured soils. *J. Soil Sci.* 28, 554-563.
- [2] Addiscott T.M., Whithmore A.P., 1991. Simulation absolute leaching in soils of differing permeabilities. *Soil Use and Management* 7, 94-102.
- [3] Antal J., 1990. Vodny režim pod a migracia N-NO<sub>3</sub> v podnom profile. Dizertacia na Katedre polnohosporskych melioracii Agranomickej fakulty Vysokej Skoly polnohospodarskej v Nitre, 45.
- [4] Balliff J.F., Muller J.C., 1990. Les bougies poreuses et les lysimetres. *Perspektives Agricoles* 144, 24-33.
- [5] Barraclough D., Geens E.L., Maggs J.M., 1984. Nitrogen-15 leaching results. *J. Soil Sci.* 35/2, 191-199.
- [6] Bauer L., Weinitschke H., 1973. Landschaftspflege und Naturschutz als Teilaufgaben der Sozialistischen Landeskultur.. Gustav Fischer Verlag, Jena.
- [7] Benians G., 1985. The solubility of cations in soil. *J. Soil Sci.* 36, 231-238.
- [8] Białobok S., 1986. Zjawisko kwaśnych deszczów. *Kosmos* 1 (190), 43-63.
- [9] Borowiec S., Skrzyczyński T., 1977. Ilości składników mineralnych wymywane z poziomów akumulacyjnych gleb przed i po nawożeniu przez wodę infiltrującą i spływającą. *Zesz. Nauk. AR w Szczecinie, Rolnictwo XVI*, 64, 54-63.
- [10] Borowiec S., Zabłocki Z., 1996. Wpływ rolniczego użytkowania i okrywy roślinnej na stężenia azotanów w odciekach drenarskich północno-zachodniej Polski. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 440, 19-25.
- [11] Broadbent F.E., Tyler K.B., 1965. Effect of pH on nitrogen immobilization in two Californian soils. *Plant and Soil* 23, 314-322.
- [12] Buffe J., 1986. Promienienie udobrieni i ochrana okrazajuscej sriedy. *Vyd. Akad. Selskochoz. Nauk GDR*, Berlin.
- [13] Cameron K., Hayens R., 1986. Retention and movement of nitrogen in soils. W: R. Haynes (Ed.), *Mineral Nitrogen in the Plant-Soil System*. Acad. Press., Orlando, 166-241.
- [14] Chang F., Alexander M., 1984. Effects of simulated acid precipitation on decomposition and leaching of organic carbon in forest soils. *Soil Sci.* 138, 3, 224-234.
- [15] Chmielewska B., Dechnik I., 1987. Wpływ nawożenia mineralnego na zawartość niektórych form azotu w glebie brunatnej lessowej. *Rocz. Nauk. Roln.* 106 A (4), 196-205.

- [16] Chojnacki A., 1980. Zawartość siarki w opadach atmosferycznych. Siarka w biosferze. PWRiL Warszawa, 130-146.
- [17] Chudzyńska I., 1985. Uleje usiecze. Przegl. Tech. 4, 12-13.
- [18] Church R.B., Smith K., Ogilvie B., 1986. Long term observations on soil, plants and animals adjacent to a sour gas plant in Alberta. 2nd Symp. and Workshop on acid forming emissions in Alberta and their ecological effects. Calgary, Alberta, 213-222.
- [19] Cornforth I.S., Chesney H.A.D., 1971. Nitrification inhibitors and ammonia volatilization. *Plant and Soil* 34, 497-501.
- [20] Cwojdzński W., Majcherczak E., 1993. Badania dynamiki uwalniania składników pokarmowych z gleby na drodze wymywania. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 107-112.
- [21] Czerłow O.G., Mienszykow G.P., 1983. Zmiany lesnych poczw pod wpływem kwaśnych opadów. *Izv. Akad. Nauk SSSR* 6, 906-913.
- [22] Davies D.B., Rochford A.D.H., 1992. Effect of husbandry on nitrate leaching from pastures. *Aspects of Applied Biology* 30, 71-74.
- [23] Dechnik I., Gliński J., Kaczor A., Kern H., 1990. Rozpoznanie wpływu kwaśnych deszczy na glebę i roślinę. *Probl. Agrofizyki* 60, 1-66.
- [24] Denis-Lempereur J., 1983. Kwaśne deszcze. *Problemy* 39 (4), 14-17.
- [25] Dionne J.L., 1974. Engrais chimiques et pollution des eaux. *Can. Agric. Cult.* 19 (1), 875-880.
- [26] Dziadowiec H., 1993. Ekologiczna rola próchnicy glebowej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 269-283.
- [27] Falkowski M., Olszewska L., Kukułka I., 1979. Wpływ nawożenia związków zielonych na skażenie wód gruntowych azotem azotanowym. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 221, 154-159.
- [28] Fenn L.B., Kissel D.E., 1973. Ammonia volatilization from surface application of ammonium compounds on calcareous soil. I. General theory. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 37, 855-859.
- [29] Fenn L.B., Miyamoto S., 1981. Ammonia loss and associated reactions of urea in calcareous soils. *Soil Sci. Amer. Proc.* 45, 537-540.
- [30] Filipek T., 1989. Występowanie glinu ruchomego w glebie i jego oddziaływanie na rośliny. *Post. Nauk Roln.* 415, 3-14.
- [31] Filipek T., Dechnik I., 1995. Glin wymienny jako wskaźnik żyzności gleby. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 421, 67-76.
- [32] Fotyma M., Mercik S., Faber A., 1987. Chemiczne podstawy żyzności gleb i nawożenia. PWRiL Warszawa.

- [33] Fotyma M., Mercik S., 1992. *Chemia Rolna*. Wyd. Nauk. Sp. z o.o. Warszawa.
- [34] Fotyma M., Mercik S., 1995. *Chemia Rolna*. PWN Warszawa.
- [35] Fotyma E., 1996. Zastosowanie metody  $N_{mm}$  do oceny środowiskowych skutków nawożenia azotem. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 440, 89-99.
- [36] Frimmel F.H., Christman R.F., 1988. *Humic substances and their role in the environment*. J. Wiley and Sons. Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore.
- [37] Froment M.A., Chalmers A.G., Smith K.A., 1992. Nitrate leaching from autumn and winter application of animal manures to grassland. Nitrate and farming system. *Aspects of Applied Biology* 30, 153-156.
- [38] Gembarzewski H., 1979. Rolnictwo, a eutrofizacja wód w świetle literatury. *Zlewnie chronione*. *Post. Nauk Roln.* 3, 64-77.
- [39] Grzebisz W., Kociałkowski Z.W., Diatta B.J., 1993. Sorpcja miedzi w glebie inkubowanej resztkami roślinnymi. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 305-310.
- [40] Guiland K., 1995. Nitrogen utilization of selected cropping systems in the U.S. Northeast. II. Soil profile nitrate distribution and accumulation. *Agronomy J.* 87 (2), 199-207.
- [41] Hansen M., 1994. Effect of catch crops on nitrate leaching. An outline of some field experiments performed by the Danish Institute of Plant and Soil Science. W: *The use of catch or cover crops to reduce leaching and erosion*. NJF Seminar, 245.
- [42] Haum G.W., Wolt J., Reynolds J.H., 1988. Effect of simulated acid rain on soil solution composition and orchadgrass seedling viability. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 52, 1037-1043.
- [43] Hebrowska A., Mańczak H., Paluch J., Wojtowicz J., 1967. Zasoby wodne Ziemi Kłodzkiej. *Mat. Ses. KNZ, PAN Wrocław*, 99-115.
- [44] Helling Ch.S., Chesters G., Corey R.B., 1964. Contribution of organic matter and clay to soil cation-exchange capacity as affected by the pH of the saturating solution. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 28, 517-520.
- [45] Hill A.R., McCague W.P., 1975. Nitrate concentrations in streams near Allistone Ontario, as influenced by nitrogen fertilization of adjacent fields. *J. Soil and Water Conserv.* 5, 85-93.
- [46] Hossner L.R., Doll E.C., 1970. Magnesium fertilization of potatoes as related to liming and potassium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34, 772-774.
- [47] Józefaciuk C., Pondel H., 1983. Skład chemiczny wód rzecznych w zlewni rzeki Stobnicy (Pogórze Dynowskie). *Pam. Puł.* 80, 127-140.

- [48] Józefaciuk G., Stawiński J., 1993. Ważniejsze mechanizmy reakcji chemicznych i procesów fizykochemicznych zachodzących podczas zmian odczynu gleby. Mat. konf. międz. symp. nauk. nt.: Przyrodnicze i antropogeniczne przyczyny oraz skutki zakwaszenia gleb. Lublin, 63-70.
- [49] Kaczor A., 1992. Wskaźniki glebowe i roślinne w ocenie stopnia zanieczyszczenia środowiska kwaśnymi opadami. Wyd. AR w Lublinie, Rozprawy Naukowe 154.
- [50] Kaczor A., Kozłowska J., 1997. Bezpośrednie i następcze oddziaływanie kwaśnego deszczu na zawartość Ca i Mg w glebie oraz kupkówce pospolitej. Mat. konf. II międz. symp. nauk. nt.: Przyrodnicze i antropogeniczne przyczyny oraz skutki zakwaszenia gleb. Lublin, 108.
- [51] Kalembasa S., Makowiecki K., Kalembasa D., 1993. Skład chemiczny oraz frakcje azotu i węgla w biohumusach uzyskanych z osadów ściekowych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 409, 159-166.
- [52] Koc J., Gawrońska H., Wróbel Z., 1995. Zmiany środowiska (gleby i wody) pod wpływem gospodarki gnojowicą z dużej fermy trzody chlewnej. Bibl. monitoringu środowiska. PIOŚ Warszawa, 109-117.
- [53] Koc J., Ciećko Cz., Janicka R., Rochwerger A., 1996. Czynniki kształtujące poziom mineralnych form azotu w wodach obszarów rolniczych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 440, 175-183.
- [54] Koc J., Ciećko Cz., Janicka R., Rochwerger A., Solarski K., 1997. Wpływ wielkości opadu na proces wymywania substancji organicznych i mineralnych z gleb. Mat. konf. II międz. symp. nauk. nt.: Przyrodnicze i antropogeniczne przyczyny oraz skutki zakwaszenia gleb. Lublin, 64.
- [55] Kolenbrander G.J., 1981. Leaching of nitrogen in agriculture. W: J.C. Brogan (Ed.): Nitrogen losses and surface run-off. Nijhoff (Junk) The Hague, 199-216.
- [56] Kolenbrander G.J., 1982. Fertilizers and pollution. W: Indian Soc. Soil Sci. Transactions of the 12th Intern. Congress Soil Sci. Whither Soil Res., New Delhi, 248-266.
- [57] Koning N., Baccini P., Ulrich B., 1986. Der Einfluss der natürlichen organischen Substanzen auf die Metallverteilung zwischen Boden und Bodenlösung in einem sauren Waldboden. Z. Pflanz. Bodenk. 149, 68-82.
- [58] Kopeć S., 1987. Wpływ użytków zielonych i upraw polowych w warunkach górskich na wypłukiwanie z gleby składników mineralnych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 337, 144-155.
- [59] Kopeć S., Nowak K., Smoroń S., 1991. Straty składników nawozowych przez wymywanie w zależności od nawożenia i uprawianej rośliny. Roczn. Gleboz. XLII, 3/4, 109-114.

- [60] Kopeć S., 1992. Ochronne działanie użytków zielonych przed utratą składników nawozowych wymywanych do wód gruntowych w warunkach górskich. *Wiad. IMUZ XVII*, 2, 383-389.
- [61] Kostrzewa S., Pływaczyk A., 1970. Odptyw składników nawozowych siecią drenarską. *Zesz. Nauk. WSR we Wrocławiu, Melioracja* 15/90, 67-74.
- [62] Kostuch R., 1979. Znaczenie trwałych użytków zielonych pod względem ekologicznym, florystycznym i krajobrazowym. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 221, 108-115.
- [63] Kostuch R., 1991. Użytki zielone, a filtracja zanieczyszczeń w środowisku wodnym. *Aura* 2, 10-13.
- [64] Kowalkowski A., Józwiak M., 1996. Wpływ kwaśnych deszczy na drzewostany i gleby w Świętokrzyskim Parku Narodowym. *Mat. konf. VII Ogólnopolskiego Sympozjum Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego*, Toruń, 41-43.
- [65] Krug E.C., Fring C.R., 1983. Acid rain on acid soil: a new perspective. *Science* 221, 520-525.
- [66] Kulisz I., 1988. Kwaśne opady i ich wpływ na środowisko. *Wyd. Geolog. Warszawa*.
- [67] Lax A., 1991. Cation exchange capacity induced in calcareous soils by fertilization with manure. *Soil Sci.* 151 (2), 174-178.
- [68] Lefohn A.S., Brocksen R.W., 1984. Acid rain effects research - a status raport. *J. Air Poll. Contr. Assoc.* 34 (10), 1005-1013.
- [69] Lilieholm B.C., Feagley S.E., 1988. Effects of simulated acid rain on soil and leachate acidification of Lexington silt loam. *Soil Sci.* 146 (1), 44-50.
- [70] Long F.L., Huck M.G., 1980. Nitrate movement under cord and fallow conditions. *Soil Sci. Amer. J.* 44 (4), 787-792.
- [71] Lord E.I., 1992. Nitrate Sensitive Area: prediction of nitrate leaching. *Aspects of Applied Biology* 30, 19-28.
- [72] Lord E.I., Shepherd M.A., 1993. Developments in the use of porous ceramics cups for measuring nitrate leaching. *J. Soil Sci.* 44, 435-449.
- [73] Lovett G.M., Schaefer D.A., 1992. Interaction of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{K}^{1+}$ . W: D.W. Johnson, S.E. Lindberg (Eds.): *Atmospheric deposition and forest nutrient cycling*. *Ecol. Stud.*, Springer Verlag, 253-275.
- [74] Łabętowicz J., 1995: Skład chemiczny roztworu glebowego w zróżnicowanych warunkach nawożenia. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 421a, 245-251.
- [75] Łabętowicz J., 1995: Skład chemiczny roztworu glebowego w zróżnicowanych warunkach glebowych i nawozowych. *Rozprawa habilitacyjna*, Wyd. Fundacja „Rozwój SGGW”.



- [76] Łoginow W., Spychaj-Fabisiak E., 1986. Straty azotu amonowego przez ulatnianie i wymywanie z gleb. Mat. konf. Równowaga jonowa układu gleba-roślina, Wrocław, 35-39.
- [77] MacRae I.C., Ancajas R., 1980. Volatilization of ammonia from submerged tropical soils. *Plant and Soil* 33, 97-103.
- [78] Mazur T., Koc J., 1976. Badania lizymetryczne nad działaniem nawozowym i wymywaniem składników pokarmowych z obornika i gnojowicy. *Zesz. Nauk. ART w Olsztynie, Rolnictwo* 17, 65-75.
- [79] Mazur T., 1977. Wymywanie składników pokarmowych z gleb nawożonych gnojowicą. *Zesz. Nauk. ART w Olsztynie, Rolnictwo* 22, 79-89.
- [80] Mazur T., 1991. Azot w glebach uprawnych. PWN Warszawa.
- [81] Mazur T., Budzyńska D., 1994. Nitrogen leaching from soil fertilized with animal slurry, manure and NPK. *Polish J. Soil Sci.* XXVII/2, 152-157.
- [82] Mazur T., 1996. Ekologiczne skutki nawożenia organicznego. *Zesz. Nauk. AR w Szczecinie*, 172, *Rolnictwo* LXII, 331-340.
- [83] McFee W.W., Kelly J.M., Beck R.H., 1977. Acid precipitation effects on soil pH and base saturation of exchange sites. *Water, Air and Soil Poll.* 7, 401-408.
- [84] Mercik S., 1993. Seventy years of fertilizing experiments in Skierniewice. *Proc. Intern. Symp. Long term static fertilizer experiments, Part I*, 31-54.
- [85] Mercik S., 1997: Ujemny wpływ nadmiernego zakwaszenia gleby na rośliny. *Mat. konf. II międz. symp. nauk. nt.: Przyrodnicze i antropogeniczne przyczyny oraz skutki zakwaszenia gleb.* Lublin, 31-35.
- [86] Mercik S., Stępień., Figat E., 1995. Dynamika zmian zawartości węgla i azotu w glebie oraz losy N z nawozów mineralnych i organicznych w statycznych doświadczeniach nawozowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 421a, 277-283.
- [87] Misra C., Nielsen D.R., Biggor J.W., 1977. Nitrogen transformations in soil during leaching. I. Theoretical considerations. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 41 (2), 289-293.
- [88] Misztal M., Smal H., 1991. Skład chemiczny wód gruntowych z terenów gleb uprawnych biellicowej i czarnej ziemi. *Rocz. Gleboz.* XLII, 3/4, 121-128.
- [89] Moran M.J., Moran D.M., Wiersma H.J., 1986. *Introduction to environmental Science.* Ed. W.H. Freeman and Comp., New York.
- [90] Motowicka-Terelak T., 1989. Badania modelowe nad mechanizmem i skutkami degradacji gleb zanieczyszczonych związkami siarki. *Cz. I.*

- Zmiany właściwości chemicznych gleby gliniastej w warunkach systematycznego zaszczepienia. *Pam. Puł.* 94, 11-28.
- [91] Motowicka-Terelak T., Terelak H., 1994. Residual effect of acid rain on the soil. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 413, 325-340.
- [92] Murawska B., Spychaj-Fabisiak E., 1997. Badania modelowe nad wymywaniem potasu z gleb. *Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszczy, Ochrona Środ.* 1, 117-126.
- [93] Nemeth K., Mengel K., Grimme H., 1970. The concentration of K, Ca and Mg in the saturation extract in relation to exchangeable K, Ca and Mg. *Soil Sci.* 100, 179-184.
- [94] Nowacki E., 1980. Gospodarka azotowa roślin uprawnych (praca zbiorowa). PWRiL Warszawa, 120-124.
- [95] Nye P.H., Tinker P.B., 1977. Solute movement in the soil-root system. *Studies in Ecology* 4, 33-68.
- [96] Orłow D.S., 1985. *Chimija poczw.* Izd. MGU Moskwa.
- [97] Piekut K., Pawłat H., 1996. Bilans azotu ekosystemów łąkowych w zróżnicowanych warunkach glebowo-wodnych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 440, 291-299.
- [98] Pietrus S., 1980. Sztuczne (antropogeniczne) źródła związków siarki w atmosferze. *Siarka w biosferze.* PWRiL Warszawa, 98-105.
- [99] Pokojska U., 1992. Adsorpcja i wymiana kationów w próchnicach leśnych. *Rozpr. hab., UMK Toruń.*
- [100] Pondel H., 1965. Skład chemiczny kilku wód glebowo-gruntowych w okolicach Puław. *Pam. Puł.* 18, 31-47.
- [101] Pondel H., Terelak H., 1981. Skład chemiczny wód drenarskich jako podstawa oceny strat składników mineralnych do wód gruntowych. *Pam. Puł.* 75, 150-166.
- [102] Pondel H., 1989. Wpływ nawożenia mineralnego na chemiczne właściwości gleby oraz na wody glebowo-gruntowe i powierzchniowe. W: *Some aspects of chemical contamination of soils.* MAB, Scope, PAN, 11-39.
- [103] Reszel R., 1989. Niektóre skutki chemizacji rolnictwa. *Aura* 3, 12-13.
- [104] Ruskowska M., Sykut S., 1982. Wymywanie składników pokarmowych z gleby w świetle doświadczeń lizymetrycznych w warunkach zróżnicowanego nawożenia. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie* 169, Sesja Nauk. 10, 19-26.
- [105] Ruskowska M., Rębowska Z., Sykut S., Kusio M., 1984. Bilans składników pokarmowych w doświadczeniu lizymetrycznym (1977-1981). I. Bilans azotu, fosforu i potasu. *Pam. Puł.* 82, 8-25.

- [106] Ruszkowska M., Rębowska Z., Sykut S., Kusio M., 1988. Bilans składników pokarmowych w doświadczeniu lizymetrycznym (1981-1985). I. Bilans azotu, fosforu i potasu. *Pam. Puł.* 91, 216-233.
- [107] Ruszkowska M., Sykut S., Kusio M., 1993. Plony roślin i bilans składników pokarmowych w zależności od rodzaju gleby i nawożenia w statycznym doświadczeniu lizymetrycznym (1977-1989). *Zesz. Nauk AR w Krakowie* 278, *Sesja Nauk.* 37, 153-167.
- [108] Sapek A., Sapek B., 1995. Application of nitrogen balance and Creams Model to describe and foresee the nitrogen losses in Polish agriculture. *Proc. 9<sup>th</sup> Intern. Symp. Computer Science for Environmental Protection CSEP:95 „Space and time in information systems”.* Part II, 214-222.
- [109] Sapek B., 1979. Przegląd badań nad właściwościami sorpcyjnymi gleb organicznych. *Prace Komisji Nauk P.T. Gleb.* II/12, 59-104.
- [110] Sapek B., Pietrzak S., 1996. Zastosowanie metody aparatów z ceramicznymi kubkami porowatymi do oceny potencjalnego wymycia azotanów z gleb łąkowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 440, 343-352.
- [111] Sapek A., 1996. Zagrożenie wód azotem w wyniku działalności rolniczej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 440, 309-341.
- [112] Sapek A., Sapek B., 1997. Działalność rolnicza, a gazowe zanieczyszczenia powietrza jako źródło zakwaszenia gleb. *Mat. konf. II międz. symp. nauk. nt.: Przyrodnicze i antropogeniczne przyczyny oraz skutki zakwaszenia gleb.* Lublin, 21.
- [113] Schachtschabel P., 1961. Bestimmung des fixierten  $\text{NH}_4$  im Boden. *Z. Pflanzenern. Dung. Bodenk.* 93, 125-136.
- [114] Schuman G.E., Burwell R.E., Piest R.F., Spomer R.G., 1973. Nitrogen losses in surface runoff from agricultural watershed on Missouri Valley loess. *J. Environ. Qual.* 2, 299-302.
- [115] Shepherd M.A., Johnson P.A., Smith P.N., 1992. The effect of crop rotation on nitrate leaching losses, sandland and limestone aquifers. *Aspect of Applied Biology* 30, 183-190.
- [116] Shuman L.M., 1990. Comparison of exchangeable Al and extractable Al in soil fractions. *Can. J. Soil Sci.* 70, 263-275.
- [117] Simard R.R., Evans L.J., Bates T.E., 1988. The effect of additions of  $\text{CaCO}_3$  and P on the soil solution chemistry of a podzolic soil. *Can. J. Soil Sci.* 68, 41-52.
- [118] Singh B.R., Abrahamsen G., Stanes A., 1980. Effect of simulated acid rain on sulfate moment in acid forest soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 44, 75-80.

- [119] Siuta J., 1993. Przemysłowe czynniki kwasowej degradacji pokrywy glebowo-roślinnej. Mat. konf. międz. symp. nauk. nt.: Przyrodnicze i antropogeniczne przyczyny oraz skutki zakwaszenia gleb. Lublin, 27-43.
- [120] Smoroń S., Kopec S., 1991. Straty składników nawozowych przez wymywanie w zależności od nawożenia i uprawianej rośliny. Roczn. Gleboz. XLII, 3/4, 109-114.
- [121] Smoroń S., Kopec S., Miształ A., 1996. Dynamika azotanów w wodach infiltrujących przy różnych uprawach rolniczych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 440, 367-374.
- [122] Solarski H., Solarska J., 1986. Przemieszczenie składników nawozowych w zlewniach rolniczo-leśnych. Zesz. Nauk. ART w Olsztynie, Geodaesia et Ruris Regutio 16, 165-172.
- [123] Sommerfeldt T.G., 1973. Nitrate-nitrogen pollution of surface and ground waters. Can. Agricult. 18 (3), 994-1015.
- [124] Spychaj-Fabisiak E., 1986. Ulatnianie amoniaku z gleby jako jedna z możliwości strat azotu. ATR Bydgoszcz, Rozprawa doktorska.
- [125] Spychaj-Fabisiak E., Łoginow W., 1990. A model experiment with ammonium nitrate washing of different soils. Polish J. Soil Sci. XXIII/1, 25-30.
- [126] Spychaj-Fabisiak E., Łoginow W., 1992. Ulatnianie się amoniaku z gleb w warunkach doświadczeń wazonowych i polowych. Roczn. Gleboz. XLII, 1/2, 23-30.
- [127] Spychaj-Fabisiak E., Andrzejewski J., 1992. Badania modelowe nad wymywaniem jonów amonowych i azotanowych z różnych gleb mineralnych. Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszczy, Rolnictwo 31, 14-20.
- [128] Spychaj-Fabisiak E., Murawska B., Cwojdzinski W., 1994. The influence of simulated rainfalls on mineral leaching from the soil. Polish J. Soil Sci. XXVII/1, 29-36.
- [129] Starr J.L., Broadbent F.E., Nielsen A.R., 1974. Nitrogen transformations during continuous leaching. Soil Sci. Soc. Amer. 38/1, 283-293.
- [130] Sykut S., Ruszkowska M., 1996. Wpływ nawożenia obornikiem na wymycie N-NO<sub>3</sub> z gleb w doświadczeniach lizymetrycznych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 440, 375-379.
- [131] Tabatabai M.A., 1985. Effect of acid rain on soils. Issue 15 (1), 65-110.
- [132] Terelak H., Pondel H., 1989. Intensyfikacja nawożenia mineralnego a wymywanie składników chemicznych z gleb. Aura 8, 12-14.
- [133] Thomas G.W., Hargrove W.L., 1984. The chemistry of soil acidity. W: Soil acidity and liming. Agronomy Monograph 12, 3-56.

- [134] Ulrich B., Mayer R., Khanna P.K., 1980. Chemical changes due to acid precipitation in a loess-derived soil in Central Europe. *Soil Sci.* 130 (4), 193-199.
- [135] Vomel A., 1974. Der Nährstoffumsatz in Boden und Pflanze aufgrund von Lysimeterversuchen. *Fortschr. in Acker u. Pflanzenbau* 3, 117-195.
- [136] Walna B., Siepak J., 1996. Badania monitoringowe kwaśnych deszczy w stacji ekologicznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza Jezioro na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego. *Mat. konf. Zintegrowany monitoring środowiska przyrodniczego w Polsce*. Toruń, 127-128.
- [137] Webster C.P., Shepherd M.A., Goulding K.W.T., Lord E.I., 1993. Comparison of methods for measuring the leaching of mineral nitrogen from arable land. *J. Soil Sci.* 44, 49-62.
- [138] Westerman R.L., 1994. Ammonium and nitrate nitrogen in soil profiles of long-term winter wheat fertilization experiment. *Agronomy J.* 86 (1), 94-99.
- [139] Wierigina K.W., 1961. Wlijanije drienaza na wymywanije pitatielnych wieszczestw iz poczw. *Sb. Poczwy Kalinigr. Obł. M.A.N., SSSR*, 146-158.
- [140] Wisz A., 1985. Nawozy mineralne zagrożeniem dla środowiska człowieka. *Aura* 4, 33-35.
- [141] Witkowski D., 1970. Dynamika zawartości składników nawozowych w odpływach Sony i Przylepnicy. *Rocz. Nauk Roln.* 96A (3), 469-482.
- [142] Woods F.W., 1987. The acid rain. *The Futurist I-II*, 34-37.

## MODELOWANIE PROCESÓW WYMYWANIA PRZYSWAJALNYCH ZWIĄZKÓW AZOTU W ZALEŻNOŚCI OD WŁAŚCIWOŚCI GLEB

### Streszczenie

Proces wymywania związków azotu mineralnego z gleb badano w warunkach doświadczeń laboratoryjnych. Próbkę glebową pobrano z warstwy ornej gleb uprawnych regionu Pomorza i Kujaw. Formy azotu wymywano z gleb wodą redestylowaną (pH 6,9) lub symulowanym kwaśnym opadem (pH 4,5). Wymywanie azotu mineralnego okazało się istotnie zróżnicowane i zależne od właściwości fizykochemicznych gleb i wartości pH roztworu użytego do przemywania utworów glebowych.

Ilość wymywanego azotu z gleby była silnie determinowana wartością pH roztworu użytego do jej przemywania. Obniżenie wartości pH roztworu o przeszło dwie jednostki, tj. z pH 6,9 do pH 4,5, spowodowało średnio wzrost ilości wymywanego  $N_{\text{min}}$  o 83 %.

W puli wymywanego azotu mineralnego z gleb bez dodatku azotu przemywanych wodą, jonów amonowych wymywało się porównywalnie z jonami azotanowymi, natomiast po zastosowaniu saletry amonowej stwierdzono wyższe wymywanie  $N\text{-NO}_3$  niż  $N\text{-NH}_4$ .

Zależności pomiędzy ilością wymywanego azotu a podstawowymi parametrami gleby (frakcja  $\sigma < 0,02$  mm, węgiel i azot ogółem, azot amonowy, azot azotanowy, przyswajalne formy fosforu i potasu, pojemność wymienna kationów, pH gleby, kwasowość hydrolityczna) badano metodą regresji liniowej i wielokrotnej. Uzyskane metodą regresji liniowej wyniki dowiodły, że żadna z badanych zależności nie opisuje procesu wymywania azotu w sposób zadowalający. Zależności te określane były współczynnikami determinacji, które mieściły się w zakresie od 31 % do 56 %. Była to zatem zbyt mała wiarygodność statystyczna, aby można było opisać proces wymywania azotu zależnością od jednego parametru gleby. Spowodowane to jest faktem, że zmienne niezależne mające wpływ na badany proces pozostają w bezpośrednim związku wzajemnym. Dopiero szczegółowa analiza statystyczna metodą regresji wielokrotnej stopnia 2-go pozwoliła ustalić wpływ parametrów gleby i ich współzależności na proces wymywania azotu mineralnego. Współczynniki równań matematycznych opisujących wymywanie azotu wyznaczono metodą krokowej regresji wielokrotnej. Uzyskane równania zawierają jedynie od 5 % do 11 % wszystkich zmiennych niezależnych i pozwalają opisać proces wymywania azotu ze współczynnikami determinacji, mieszczącymi się w zakresie 80 % - 90 %.

## MODELLING THE PROCESSES OF AVAILABLE NITROGEN COMPOUNDS LEACHING ACCORDING TO SOIL PROPERTIES

### Summary

The process of mineral nitrogen compounds leaching was studied in the laboratory experiment. The soil samples were taken from top soil of the cultivable fields in Pomorze and Kujawy Region. The nitrogen forms were leached out from soil samples with distilled water (pH 6.9) or with simulated acid rain (pH 4.5). Mineral nitrogen leaching was significantly differentiated and dependent on physical and chemical properties of the tested soils and on the pH value of the solution used for soil leaching.

The amount of nitrogen leached out from soil was highly determined by the pH value of the solution used for leaching. Decrease of the solution pH value by 2 units, i.e. from pH 6.9 to pH 4.5, caused the increase of the amount of leached – out  $N_{min}$  by 83 % on the average.

In the set of mineral nitrogen leached out from the soils which were leached with water and had no nitrogen addition, the amount of leached – out ammonium ions was comparable with the amount of leached – out nitrate ions, but after ammonium nitrate application the  $N-NO_3$  leaching level was higher than the  $N-NH_4$  one.

The relationships between the amount of the leached – out nitrogen and fundamental soil parameters (fraction  $\phi < 0.02$  mm, total carbon and nitrogen, ammonium nitrogen, nitrate nitrogen, available forms of potassium and phosphorus, CEC, pH value, hydrolytic acidity) were studied with the usage of linear and multiple regression methods. The results obtained by means of linear regression showed that the process of nitrogen leaching could not be described satisfactorily with this method. Determination coefficients for obtained relationships were in the range of 31 % - 56 % and were too low to describe the nitrogen leaching process in a statistically significant way. It is caused by the fact that the independent variables having the effect on the studied process are in direct interrelationships. The detailed analysis using the multiple regression of the 2<sup>nd</sup> order made it possible to determine the influence of soil parameters and their interrelationships on the mineral nitrogen leaching process. The coefficients of mathematical equations describing the nitrogen leaching process were determined by means of stepwise multiple regression method. The obtained equations, containing only from 5 % to 11 % of all independent variables, allow us to describe the nitrogen leaching process with determination coefficients in the range of 80 % - 90 %.

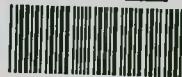






Biblioteka Główna ATR w Bydgoszczy

83729



ISSN 0209-0597