

Tomasz Żyłowski

*Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy
w Puławach*

CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA EMISJĘ PODTLENKU AZOTU Z ROLNICTWA*

Słowa kluczowe: rolnictwo, podtlenek azotu, emisje gazów cieplarnianych, warunki meteorologiczne

Wstęp

Podtlenek azotu (N_2O) należy do grupy gazów cieplarnianych Ziemi (GHG, ang. *Greenhouse Gases*), a jego antropogeniczna emisja stanowi ok. 8-procentowy wkład w obserwowane globalne ocieplenie (9, 16). Koncentracja tego gazu w atmosferze od początku ery przemysłowej wzrosła o 20%, od 270 ppb (ang. *parts per billion* – części na miliard) przed 1790 rokiem, do 328 ppb w 2013 roku. Szacuje się, iż rolnicze użytkowanie gleb odpowiada za emisję 6,3 ($\pm 2,9$) Tg (Teragram= 10^{12} g) N_2O -N na rok i jest jego głównym antropogenicznym źródłem (9, 16, 33). Należy podkreślić, że podtlenek azotu charakteryzuje się o 298 razy większym niż CO_2 potencjałem globalnego ocieplenia atmosfery (GWP, ang. *Global Warming Potential*) oraz długim czasem rozkładu (około 114 lat). Działania w kierunku ograniczenia jego emisji do atmosfery mogą przynieść znaczące efekty na rzecz zmniejszenia antropogenicznego efektu cieplarnianego.

Emisja N_2O w Polsce w 2012 roku wyniosła 95,45 Gg ($1Gg=10^9g$), tj. ok. 29,59 mln ton CO_2eq (ekwiwalentu CO_2), co stanowi 7,4% emisji gazów cieplarnianych w Polsce. Emisje z rolnictwa stanowią około 85% emisji krajowych, przy czym 68% to emisje z gleb (13). Bezpośrednia emisja podtlenku azotu związana jest z przemianami azotu w glebie oraz azotu wnoszonego do gleb w postaci nawozów mineralnych i naturalnych. Kolejnym źródłem rolniczych emisji N_2O jest produkcja zwierzęca, głównie składowanie i gospodarka odchodami zwierzęcymi. Emisje pośrednie pochodzą z wymywania azotu do wód gruntowych i powierzchniowych (12, 20).

* Opracowanie wykonano w ramach zadania 1.7 w programie wieloletnim IUNG-PIB.

Emisja N_2O szacowana jest najczęściej (także w Polsce) przy użyciu współczynnika EF (ang. *Emission Factor*), ustalonego przez IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) i przyjmuje się, że jest równa średnio 1% ilości zaaplikowanego azotu ($EF=0,01$ przy zakresie niepewności w przedziale $EF=0,003-0,03$) (16, 24).

Mechanizmy powstawania N_2O

Badania przeprowadzone w ostatnich dekadach pomagają zrozumieć mechanizm powstawania emisji podtlenku azotu do atmosfery oraz wskazać czynniki wpływające na jego tempo. Bezpośrednie pomiary emisji N_2O w warunkach polowych, wskazują na dużą zmienność tego procesu w czasie i przestrzeni (zaobserwowano emisje na poziomie od 0 do 21% zaaplikowanego azotu) (22, 33, 37).

Najbardziej znaczącymi procesami, w których powstaje N_2O , są mikrobiologiczne procesy nityfikacji i denityfikacji. Wchodzą one w cykl obiegu azotu, którego schemat przedstawiono na rysunku (Rys. 1).

Nityfikacja zachodzi w warunkach tlenowych i polega na utlenianiu amoniaku i soli amonowych do azotynów i azotanów z udziałem bakterii glebowych z grup *Nitrosomonas* i *Nitrobakter*. Proces ten można w uproszczeniu przedstawić za pomocą poniższego schematu:



Gdy dostęp tlenu jest ograniczony i utlenianie amonu jest niepełne, to w reakcjach pośrednich lub ubocznych zamiast azotanów powstaje N_2O lub NO (32).

Nityfikacja wpływa korzystnie na żyzność gleby, gdyż w jej wyniku związki azotowe przekształcane są w związki łatwo dostępne. Jeśli jednak nie zostaną wchłonięte przez kompleks sorpcyjny gleby lub pobrane przez rośliny łatwo ulegają wymyciu z profilu gruntowego i zanieczyszczają wody gruntowe. Całkowity wpływ nityfikacji na emisję podtlenku azotu nie jest duży. Szacuje się że azot tracony przez nityfikację w postaci N_2O stanowi mniej niż 1% (39).

Denityfikacja jest procesem, w czasie którego mikroorganizmy beztlenowe redukują nieorganiczne związki azotu. Można przedstawić go w uproszczeniu jak niżej:



Wynikiem tego procesu jest powstawanie N_2 , jednak gdy nie zachodzi on do końca, emitowane są NO i N_2O (33).

Wśród czynników regulujących przebieg denityfikacji należy wymienić: dostępność tlenu, wilgotność, temperaturę gleby oraz rodzaj i dostępność węgla organicznego. W warunkach polowych denityfikacja nasila się wraz ze wzrostem stężenia azotanów w wilgotnej glebie, a więc po aplikacji nawozów mineralnych oraz przyoraniu resztek poźniwnych bogatych w azot (32, 39).

The diagram illustrates the nitrogen cycle with the following components and processes:

- Chemical Forms:**
 - $\text{NO}_3^- (+5)$ (Nitrate)
 - $\text{NO}_2^- (+3)$ (Nitrite)
 - $\text{NO} (+2)$ (Nitric oxide)
 - $\text{N}_2\text{O} (+1)$ (Nitrous oxide)
 - $\text{N}_2(\text{O})$ (atmosferyczny) (Molecular nitrogen)
 - $\text{NH}_3 (-3) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ (-3)$ (Ammonia/Ammonium)
 - $\text{NO}_2\text{OH} (-1)$ (Nitrosonium hydroxide)
- Processes:**
 - denitryfikacja** (denitrification): $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$
 - nitryfikacja** (nitrification): $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2\text{OH} \rightarrow \text{NO}_3^-$
 - desymilacyjna redukcja do amonu** (assimilatory reduction to ammonia): $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$
 - denitryfikacja** (denitrification): $\text{NO}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$
 - amonifikacja** (ammonification): $\text{NO}_2\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4^+$
 - fiksacja (wiązanie)** (fixation): $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+$
 - immobilizacja** (immobilization): $\text{azot organiczny} \rightarrow \text{NH}_4^+$
 - mineralizacja** (mineralization): $\text{azot organiczny} \rightarrow \text{NO}_3^-$

Źródło: Signor i in., 2013 (33)

Główne czynniki wpływające na wielkość emisji N₂O

Głównymi czynnikami środowiskowymi, wpływającymi na proces emisji N_2O są temperatura i wilgotność gleby, ponieważ determinują aktywność mikroorganizmów glebowych (33). Na procesy nitrifikacji i denitrifikacji wpływ ma również wiele

czynników związanych z właściwościami gleby tj.: dostępność azotu, stosunek węgla do azotu, zawartość materii organicznej, tekstura, napowietrzenie, zwięzłość, oraz pH. Z zestawienia badań dokonanego przez Signor i in. (33) wynika, że istotnymi czynnikami wpływającymi na emisję N_2O poprzez nityfikację jest gęstość objętościowa gleby (ang. *bulk density*), a w przypadku denityfikacji wypełnienie wodą porów glebowych wyrażone poprzez współczynnik WFPS (ang. *Water Filled Pores Space*). Co więcej czynniki te wpływają nie tylko na produkcję N_2O , ale także jego dyfuzję do atmosfery. W niskich temperaturach przemiany związków azotu są małe i wzrastają wraz z jej wzrostem. W Tab. 1. Przedstawiono najważniejsze czynniki wpływające na emisję N_2O .

Tabela 1

Najważniejsze czynniki, związane z glebą i warunkami środowiskowymi oraz ich wpływ na emisję podtlenku azotu

Parametr	Wpływ na emisję podtlenku azotu
Napowietrzenie gleby	małe napowietrzenie → większa denityfikacja, głównie emisja N_2 średnie napowietrzenie → wyższa emisja
Wilgotność gleby	wzrastająca wilgotność → wzrasta emisja ale: spada gdy jest bardzo wilgotno podczas zmian (sucho/wilgotno) → większa emisja
Dostępność azotu	większa koncentracja → większa emisja
Tekstura gleby	piasek - glina → emisja wzrasta przy wzroście zawartości ilu koloidalnego
pH gleby	gdy głównym źródłem jest nityfikacja: wzrost pH obniża emisję gdy głównym źródłem jest denityfikacja: wzrost pH podwyższa emisję
Materia organiczna	wzrost zawartości węgla organicznego → wzrost emisji
Uprawa	pozostawianie resztek poźniwnych i korzeni podwyższa emisję
Temperatura gleby	wzrost temperatury → wzrost emisji
Sezon	mokre lato → wyższa emisja wiosenne przemarzanie → większa emisja zima → mniejsza emisja

Źródło: Brentrup i in., 2000 (1)

Udział nityfikacji i denityfikacji w emisji jest zmienny i zależy od warunków pogodowych i właściwości gleby (33). Badania laboratoryjne (19) pokazały na przykład, że przy wilgotności gleby równej 70% pojemności polowej (FC, ang. *Field Capacity*) nityfikacja była znacząco wyższa w glebie gliniastej ($980 - 1440 \mu\text{g N kg gleby}^{-1} \text{dzień}^{-1}$) niż glebie piaszczystej ($60 - 460 \mu\text{gN kg gleby}^{-1} \text{dzień}^{-1}$). Analizowany stosunek emitowanego N_2O -N do zmierzonej zawartości NO_3 -N w glebie, zmieniał się w granicach od 0,28 do 0,48% (średnio 0,39%), co wskazuje na względnie stałą relację między nityfikacją a emisją podtlenku azotu. Wzrost emisji N_2O -N (poprzez

nitryfikację) był skorelowany ze wzrostem wilgotności (0,49% przy 40%FC i 0,93% przy 100%FC) oraz odwrotnie skorelowany ze wzrostem temperatury (0,49% przy 5°C i 0,17% przy 20°C). Aktywność denitryfikacyjna (N_2+N_2O) w glinie lekkiej zwiększała się wraz ze wzrostem temperatury i wilgotności, podczas gdy gleba piaszczysta reagowała tylko na wzrost temperatury. Efekt wzrostu temperatury na denitryfikację, uzależniony jest od zawartości węgla organicznego i tekstury gleby. Na przykład w glebie grubo-piaszczystej wartość współczynnika Q_{10} (określającego jak zmienia się szybkość reakcji przy wzroście temperatury o 10 °C) zmieniała się w zakresie 1,9 – 3,4; w glinie piaszczystej w zakresie 4,9 – 8,9. Stosunek N_2 do N_2O wzrastał wykładniczo wraz ze wzrostem temperatury i był w zakresie od 0 do 16 w zależności od rodzaju gleby (piasek gruby – glina piaszczysta). Emisja podtlenku azotu i aktywność denitryfikacyjna może być wyrażona za pomocą równania Arrheniusa (19), jak poniżej:

$$N_2O = A_{N_2O} \exp \left(\frac{E_{a(N_2O)}}{RT} \right) \quad (3)$$

gdzie: A_{N_2O} - stała dla danej reakcji, E_a - energia aktywacji, $R=8,32 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ - stała gazowa, T - temperatura w stopniach Kelvina (K).

Wilgotność gleby jest najważniejszym parametrem wpływającym na emisję podtlenku azotu, ponieważ reguluje dostępność tlenu mikroorganizmom glebowym. Wiele prac pokazuje bezpośredni związek między opadami atmosferycznymi i wilgotnością gleby a emisją N_2O (16). W szczególności parametr WFPS (ang. *Water Filled Pore Space*) jest bezpośrednio związany z opadami i silnie skorelowany z emisją N_2O . Jednakże nie ma dostępnych wyników eksperymentów polowych, w których mierzono by emisję podtlenku azotu w podobnych warunkach, przy kontrolowanych sumach opadów (16). Lesschen i in. (16) wykorzystali zbiór danych przygotowanych przez Stehfest'a i Bouwman'a (37), by wyznaczyć związek między średnimi rocznymi opadami i emisją podtlenku azotu. Użyli wyników 1008 pomiarów emisji z gleb użytkowanych rolniczo i 207 pomiarów z terenów z naturalną roślinnością w klimacie umiarkowanym. Wykazali na tej podstawie ścisły związek między sumą opadów rocznych a wielkością emisji N_2O .

Dobbie i in. (4) przedstawili wyniki pomiarów emisji z upraw zbóż, rzepaku, ziemniaków oraz użytków zielonych, prowadzonych w Wielkiej Brytanii w latach 1999-2001. Pomiary emisji N_2O były wykonywane metodą komorową przez cały rok, lub w przypadku kilku doświadczeń – tylko w okresie wegetacyjnym i później interpolowane. Zanotowano maksymalną dzienną emisję podtlenku azotu na poziomie $1,2 \text{ kg ha}^{-1}$. Wielkość skumulowanych emisji rocznych wahała się od 1,7 do $27,6 \text{ kg ha}^{-1}$. Natomiast roczna emisja wyrażona za pomocą współczynnika EF wynosiła od 0,4% do 6,5% zaaplikowanego N. Pomiary na użytkach zielonych wskazują, że opady deszczu, podnoszące współczynnik WFPS, były głównym czynnikiem

wpływającym na emisję podtlenku azotu podczas okresu wegetacyjnego. Obliczono, że 77% rocznych emisji powstaje podczas 4 tygodni od aplikacji nawozu, przy odpowiedniej wilgotności. Stwierdzono również występowanie zależności pomiędzy opadami atmosferycznymi występującymi tydzień przed nawożeniem i 3 tygodnie po, a emisją N_2O . Wykazano ponadto, że takie same opady atmosferyczne w południowej i wschodniej Anglii (gleby wapienne oraz cieplejszy klimat) skutkują mniejszą emisją podtlenku azotu niż w części północnej.

Następujące po sobie sukcesywnie okresy suche i wilgotne podwyższają wielkość emisji. Obserwacje, na które powołuje się Signor i in. (33), opisują największe emisje N_2O tuż po wystąpieniu opadu atmosferycznego i powracające do przeciętnych po upływie 3 dni po wystąpieniu opadów. Zawartość wody w glebie wpływa na jej aktywność mikrobiologiczną. Wilgotność gleby ma też ścisły związek z jej napowietrzeniem. Wraz ze wzrostem WFPS maleje wypełnienie powietrzem porów glebowych, zwiększając denitryfikację. Kiedy napowietrzenie gleby jest mniejsze, N_2 staje się głównym gazem emitowanym do atmosfery. Wielkość WFPS jest także ściśle skorelowana z dostępnością węgla, potencjałem nityfikacyjnym i mineralizacyjnym. Jednakże bardzo duża wilgotność (współczynnik WFPS powyżej 80%) obniża emisję podtlenku azotu (33).

W pracy Laville i in. (15) przedstawiono wyniki doświadczenia prowadzonego we Francji z płodozmiianem w rotacji: kukurydza-pszenica ozima-jęczmień ozimy-gorczyca. Pomiary emisji wykonano metodą komorową, używając 6 komór automatycznych, w latach 2007 (jęczmień), 2008 (kukurydza). Cykl pomiarowy trwał 15 min., powtarzany 16 razy na dobę. Zawartość azotu w biomase resztek poźniwnych oszacowano używając wskaźników IPCC. Dodatkowo, w laboratorium, do próbek gleby zaaplikowano nawóz, (azotan potasu – KNO_3) i mierzono emisję w zależności od wartości współczynnika WFPS. Ustalono, że emisja jest największa ($5955 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) przy WFPS=69%. Wartość emisji spada gwałtownie przy wyższej wartości tego współczynnika. Zakres współczynnika, w którym emisja jest duża wynosi 57% - 69%. W roku 2007 średnia emisja N_2O wyniosła $6,3 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a w 2008 $11,2 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Z powodu braku danych pomiarowych, dotyczących emisji w podobnych warunkach, a w kontrolowanych temperaturach, Lesschen i in. (16) użyli zbioru danych przedstawionych przez Stehfest i in. (37) by ustalić zależność między średnią roczną temperaturą a emisją roczną wyrażoną współczynnikiem EF. Analiza ta nie wykazała bezpośredniego związku między średnią temperaturą roczną a wielkością emisji podtlenku azotu. Wiele prac wykazało jednak bezpośredni związek między emisją N_2O a temperaturą (3, 4, 16, 19). Na przykład wyniki przedstawione przez Dobbie i in. (3) pokazują, że wzrost temperatury gleby, WFPS i zawartości mineralnego N (aplikacja nawozu) powoduje wykładniczy wzrost N_2O , w przypadku gdy inne czynniki nie zaburzają tego procesu. Największe emisje zanotowano przy wysokich wartościach WFPS (70-90%) i przy relatywnie dużej koncentracji azotu. Emisje, mierzone na łąkach w Szkocji, gwałtownie wzrastają po aplikacji nawozu

i utrzymują się na wysokim poziomie, aż do momentu skoszenia trawy. Ponadto porównanie danych z 3 lat pokazuje ścisły związek między wielkością emisji a temperaturą gleby i miesięczną sumą opadów. Podczas mokrego lata emisja N_2O była blisko 3-krotnie większa niż w roku suchym i osiągnęła nawet $5,8 (\pm 1,2) \%$ zaaplikowanego nawozu, w stosunku rocznym. Mierzono także emisje z upraw zbóż, rzepaku, ziemniaków i brokułów. W przypadku pszenicy ozimej i jęczmienia jarego emisje były na poziomie $0,2-0,8\%$ zaaplikowanego N, dla rzepaku ok. 1% , emisje z upraw ziemniaka i brokułów były porównywalne do emisji z łąk.

W wielu pracach (4, 6, 11, 16) wykazano duży wzrost emisji GHG podczas wiosennych cykli przemarzania/rozmarzania gleby, a także przy wzroście wilgotności gleby po okresie suchym (opad atmosferyczny) i to zarówno w warunkach polowych jak i laboratoryjnych (11, 14). Porównanie wyników kilkudziesięciu opublikowanych prac, w których mierzono emisje N_2O (11), wskazuje znaczny procentowy wzrost emisji po wystąpieniu opadu (450% do $80\text{tys. } \%$) w porównaniu do emisji przed wystąpieniem opadu. Na przykład wzrost emisji podtlenku azotu w tropikalnych warunkach Kostaryki, nastąpił już 30 min po deszczu i osiągnął swój szczyt po ok. 8h, przy czym okazało się, że pojedynczy umiarkowany opad, może odpowiadać za $15\% - 90\%$ emisji tygodniowych. Przeanalizowanie wyników 165 doświadczeń polowych i laboratoryjnych ujawniło następowanie wzrostu emisji w okresie od 12 godzin do 14 dni po wystąpieniu opadu oraz jego wpływ na skumulowaną roczną emisję w zakresie od 2% do 50% . Opisujący tu wzrost emisji tłumaczyć można hipotetycznie jako wynik dwóch procesów: wzrostu aktywności metabolicznej mikroorganizmów glebowych oraz zmienności właściwości fizycznej gleb, prowadzącej do uwolnienia skumulowanych w porach glebowych gazów. Gleby zwarte, z większą pojemnością wodną i dostępnym C i N, emitują więcej podtlenku azotu niż gleby luźniejsze (30). Wpływ na ten proces mają także początkowa zawartość wody oraz długość suszy, czy wielkość opadu. Podobnie znaczny wzrost emisji N_2O następuje w temperaturach bliskich 0°C (przemarzanie/rozmarzanie). Strumienie N_2O wzrastały nawet o $17\text{ tys. } \%$ względem tła. Dla pól uprawnych i użytków zielonych względny wzrost emisji zawiera się w przedziale $750\% - 1760\%$. Na przykład Flessa i in. (6) przedstawili wyniki badań prowadzonych na glebach uprawnych południowych Niemiec, gdzie stwierdzono, iż 46% rocznej emisji podtlenku azotu przypada na zimowe cykle przemarzania/rozmarzania gleby. Na emisje podczas cykli zamarzania/rozmarzania prawdopodobnie wpływ mają procesy wspomniane wyżej. Na wielkość wzrostu emisji wpływ mają też czynniki związane z teksturą gleby oraz czasem, w którym gleba pozostawała zamarznięta. Dodatkowo wzrost emisji N_2O podczas rozmarzania jest większy w cieplejszym klimacie w porównaniu do zimniejszego. Spodziewane zmiany klimatu prowadzić będą do zwiększenia częstotliwości występowania cykli przemarzania/rozmarzania oraz wysuszania/nawadniania gleb, co sprawia, iż uwzględnienie tych procesów w badaniach i modelowaniu emisji staje się bardzo ważne (11).

Modele wykorzystywane do szacowania emisji N₂O

Najprostsze szacowanie emisji podtlenku azotu proponowane przez IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) Tier1, polega na użyciu domyślnych parametrów (np. współczynniki emisji), wyliczonych na poziomie globalnym, udostępnionych w *IPCC Guidelines* i przemnożeniu ich przez wielkości źródeł emisji na poziomie danego kraju (np. ilość zużywanych nawozów mineralnych). Metoda Tier1 jest jednak dużym uproszczeniem, z niepewnością dla standardowych czynników emisji bezpośrednich w zakresie od -70% do +300% (36). Używa się też metody Tier2, będącej ulepszeniem Tier1. Metoda ta bazuje na tych samych podstawach metodologicznych co Tier1, jednak współczynniki emisji (EF, ang. *emission factor*) oraz dane (ang. *activity data*) do wyliczeń, są definiowane na poziomie kraju dla najważniejszych sposobów użytkowania gruntów, lokalnych warunków klimatycznych i modeli. Emisje są wyliczane w skalach regionalnych (10⁴ do 10⁶ ha), uwzględnia się w nich także wpływ praktyk rolniczych oraz właściwości gleby. Metoda Tier3 jest kolejnym udoskonaleniem w/w metod. Używa modelowania i inwentaryzacji powtarzalnych pomiarów, wykonanych na terenie danego kraju, by jeszcze lepiej dopasować czynniki emisji do lokalnych warunków. Monitoruje również zmienność przestrzenną emisji (w obrębie regionów), dynamikę zmian parametrów glebowych i biomasy (25).

Do określania emisji N₂O używa się narzędzi, które można podzielić na dwie grupy: procesowe modele ekosystemu – Tier3 (powielające procesy i czynniki powodujące emisje w glebie) i modele statystyczne – Tier2 (określające regresje czynników kontrolujących i emisji odnotowanych w terenie). Oba podejścia można stosować w celu ewidencjonowania emisji gazów cieplarnianych na podstawie Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu (UNFCCC) (36). Do szacowania emisji GHG na poziomie europejskim używano modelu DNDC oraz modelu statystycznego opracowanego przez Stehfesta i Bouwmana (model S&B) (36, 37).

Poniżej przedstawiono bardziej szczegółowe porównanie dwóch modeli: rozwijanego głównie w Australii modelu APSIM oraz modelu DNDC (8, 38).

APSIM jest środowiskiem złożonym z modułów symulujących biologiczne i fizyczne procesy zachodzące w systemach rolniczych. Moduły SoilN oraz SurfaceOM symulują dynamikę obiegu azotu w kroku dziennym tj. mineralizację, demineralizację, nitryfikację, denitryfikację, absorpcję azotu dla każdej kolejnej warstwy gleby. Procesy te kontrolowane są przez zasobność gleby w wodę i jej obieg, symulowany modułem SoilWat, oraz właściwości gleby: pH, zawartość węgla i materii organicznej (38).

Nitryfikacja w tym modelu oparta jest na równaniach reakcji enzymatycznej Michaelis-Menten i bazując na zawartości jonów NH₄⁺, obliczana jest następująco:

$$R_{\text{nit}} = k_{\text{max}} \frac{(\text{NH}_4)}{(\text{NH}_4) + K_{\text{NH}_4}} f(T)f(\Theta)f(\text{pH}) \quad (4)$$

gdzie: (NH_4) oznacza koncentrację jonów amonowych w glebie (mg kg^{-1}), k_{max} jest współczynnikiem maksymalnym nityfikacji (domyślnie $40 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dzień}^{-1}$), K_{NH_4} koncentracją przy której szybkość reakcji równa jest połowie szybkości maksymalnej, $f(T)$, $f(\Theta)$, $f(\text{pH})$ są funkcjami skalarnymi o wartościach z przedziału $(0,1)$ i zależnymi odpowiednio od temperatury, zawartości wody i współczynnika pH.

Współczynnik denityfikacji dany jest wzorem:

$$R_{\text{denit}} = k_{\text{denit}} (\text{NO}_3) C_A f(T) f(\Theta) f(\text{pH}) \quad (5)$$

gdzie: k_{denit} jest współczynnikiem denityfikacji (domyślna wartość $0,0006$), (NO_3) ilością jonów azotanowych w glebie (mg kg^{-1}) a C_A ilością aktywnego węgla ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), a funkcje $f(T)$, $f(\Theta)$, $f(\text{pH})$ jak w równaniu (4).

Emisja N_2O z procesu nityfikacji jest obliczana w modelu APSIM z równania:

$$\text{N}_2\text{O}_{\text{nit}} = k R_{\text{nit}} \quad (6)$$

gdzie k oznacza współczynnik nityfikacji (wartość domyślna $k=0,002$).

Emisja N_2O podczas denityfikacji liczona jest ze stosunku N_2 do N_2O jak poniżej:

$$\frac{\text{N}_2}{\text{N}_2\text{O}_{\text{denit}}} = \max \left\{ (0,16k_1), \exp \left(\frac{-0,8\text{NO}_3}{\text{CO}_2} \right) \right\} \max \left\{ 0,1, \left(1,5 \frac{\Theta}{\text{TP}} - 0,32 \right) \right\} \quad (7)$$

gdzie: k_1 jest współczynnikiem dyfuzji gazu w glebie, NO_3 koncentracją jonów w suchej masie (mg kg^{-1}), CO_2 jest wielkością oddychania glebowego (w $\text{mg C g gleby}^{-1} \text{ dzień}^{-1}$), TP jest porowatością ogólną.

Model DNDC składa się z czterech modułów: woda/gleba, roślina/wzrost, dekompozycja i denityfikacja. Model operuje na krokach dziennych, z wyjątkiem okresu bezpośrednio po opadach, kiedy stosuje kroki godzinowe. Jako danych wejściowych wymaga: informacji meteorologicznych, charakterystyki gleby i uprawy oraz informacji o zabiegach agrotechnicznych. Nityfikacja w modelu DNDC jest opisana przez serie procesów utleniania mikrobiologicznego za pomocą równania (38):

$$R_{\text{nit}} = k_{\text{max}} \text{NH}_4 B_n f(\text{pH}) \quad (8)$$

gdzie B_n jest masą mikroorganizmów nityfikacyjnych, k_{max} funkcją zależną od zawartości iłu koloidalnego i wilgotności gleby, $f(\text{pH})$ funkcją związaną z odczynem. Podobnie jak w modelu APSIM, emisja N_2O jest obliczana jako funkcja współczynnika nityfikacji R_{nit} .

Model denitryfikacji działa w sekwencji $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ bazując na wielkości populacji różnych grup mikroorganizmów denitryfikacyjnych w zależności od dostępności węgla w glebie. Kolejne związki azotu ze schematu powyżej, można wyznaczyć z równania:

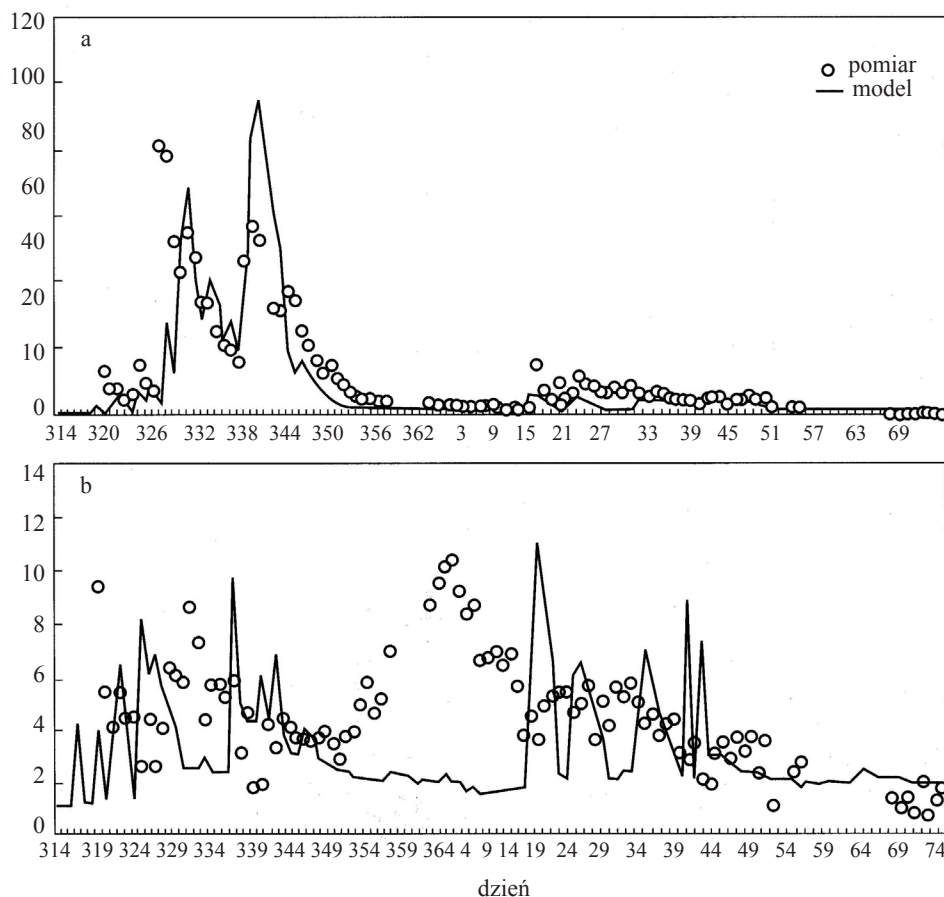
$$\frac{dN_i}{dt} = \left(\frac{UN_i}{YN_i} + MN_i \frac{N_i}{N_{\text{tot}}} \right) B(t) \mu_{\text{HN}_i} \mu_{\text{TDN}} \quad (9)$$

gdzie UN_i jest współczynnikiem wzrostu organizmów denitryfikacyjnych, YN_i maksymalnym wzrostem zawartości węgla spowodowanym denitryfikacją związku N_i , MN_i współczynnikiem efektywności (kg N kg^{-1} gleby h^{-1}), sumą substratów azotu a $B(t)$ jest masą bakterii denitryfikacyjnych, współczynniki μ są zależne od pH i temperatury.

Giltrap i in. (7) zestawili wyniki kilkudziesięciu prac, porównując symulowane przez model DNDC i zmierzone emisje gazów cieplarnianych. Stopień zgodności między wartościami symulowanymi a zmierzonymi, był bardzo różny – od dobrego do bardzo słabego. Model DNDC jest bardzo wrażliwy na dane wejściowe: klimat, gleba, uprawa więc błędne predykcje mogą być spowodowane brakiem właściwych danych pomiarowych przy kalibracji modelu.

W pracy Li i (17) przedstawił wyniki pomiarów i symulacji emisji N_2O z uprawy kukurydzy przeprowadzonych w La Selva Biological Station w Kostaryce w latach 1994-1995. Wyniki przedstawiono na rys. 2.

Podczas okresu pomiarowego emisja podtlenku azotu była relatywnie niska na polu bez nawożenia (ok. 10-krotnie niższa niż na polu gdzie stosowano nawożenie). Wyniki symulacji na polu z nawożeniem pokrywają się z wynikami pomiarów prowadzonych metodą komorową. Szczyty emisji wystąpiły po aplikacji nawozów, co wskazuje denitryfikację jako główny czynnik emisji. Symulowane i zmierzone wartości emisji wskazywały, że gdy inne czynniki takie jak temperatura, wilgotność i zawartość węgla nie ograniczają żywotności organizmów denitryfikacyjnych, dodatek azotu mineralnego bezpośrednio stymuluje proces denitryfikacji oraz emisji N_2O (17). Vogeler i in. (38) porównali działanie modeli DNDC i APSIM dla gleby piaszczystej (ang. *bare sandy loam*). Do opisanie parametrów glebowych użyto typowych wartości takich jak: gęstość objętościowa (ang. *bulk density*) 1 Mg m^{-3} , porowatość ogólna (ang. *total porosity*) 59%, pojemność polowa (ang. *field capacity*) 0,43 punkt trwałego wędnięcia (ang. *permanent wilting point*) 0,23, stosunek C:N ustalono na 12.



Rys. 2. Zmierzone i symulowane emisje N_2O z uprawy kukurydzy.

Wykres: a (górny) z pola nawożonego, b (dolny) z nienawożonego

Oś pozioma – dni roku (listopad 1994 -marzec 1995), oś pionowa – zmierzone/symulowane emisje (w $g\ N\ ha^{-1}\ doba^{-1}$)

Źródło: Li, 2000 (17)

Zmieniano wartości koncentracji jonów NH_4 (100 lub 500 kg/ha), współczynnika Θ (0,3; 0,45; 0,55), temperaturę gleby (5; 15; 30°C), zawartość węgla organicznego (3 lub 6%), opad ustawiono na 20 mm w pierwszym dniu i 5 mm w kolejnych. Symulację uruchomiono dla 10 dni i brano pod uwagę dzienne i skumulowane wartości nityfikacji, denityfikacji oraz emisji N_2 i N_2O . W modelu APSIM temperatura miała większy wpływ na nityfikację, w DNDC zawartość wody w glebie. Denityfikacja symulowana w modelach, była w modelu APSIM związana z zawartością wody w glebie, w DNDC uruchamiana bezpośrednio przez opad atmosferyczny. Symulowane w modelach APSIM i DNDC emisje podtlenku azotu pokazują podobne trendy jak symulowana denityfikacja; stały wzrost w DNDC, a lekki spadek w APSIM, w ciągu

10-dniowego okresu symulacji. Modele różnie reagują także na dostępność azotu, APSIM utrzymuje emisję na stałym poziomie a DNDC pokazuje wzrost liniowy. Zwiększenie intensywności opadów obniża emisję N_2O w APSIM a podwyższa w DNDC (38).

Systemy pomiarowe

Systemy pomiarowe używane do pomiarów emisji podtlenku azotu można podzielić na komorowe i mikrometeorologiczne (28).

Najszerzej rozpowszechnioną i stosowaną od ponad trzech dekad metodą pomiarów emisji N_2O jest metoda komorowa (31). Polega ona na umieszczaniu szczelnej komory na ramie wbitej w glebę i pomiarach zmian koncentracji stężenia gazu za pomocą analizatorów. Komory mogą pracować automatycznie lub być obsługiwane w sposób manualny. W pracy Rochette i in. (31) zebrano wyniki 356 eksperymentów pomiarowych i dokonano oceny ich jakości. W rozważanych pracach, czasy trwania cyklu pomiarowego wahają się od 10 do 1080 minut, liczba analizowanych próbek powietrza podczas jednego pomiaru zmienia się od 1 do 14, częstotliwość pomiarów od 1h do kilku tygodni. Stwierdzono też, że na jakość pomiarów wpływa: czas i sposób umieszczenia ramy glebowej, wymiary komory (zwłaszcza wysokość) i jej izolacja, wentylacja i wyrównywanie ciśnienia, a także warunki atmosferyczne (31). Emisja N_2O , a co za tym idzie rezultaty pomiarów z pojedynczej komory są bardzo zmienne. Na przykład Muñoz i in. (23) odnotowali emisje podtlenku azotu w zakresie od 0 do $520 \mu g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$. Dlatego do wyznaczania dziennych i skumulowanych emisji używa się uśrednionych wyników pomiarów z kilku komór. Emisję N_2O w jednostce czasu wyznacza się, korzystając z równania gazu doskonałego (23):

$$F = p \frac{V}{A} \frac{\Delta c}{\Delta t} \frac{273}{(T+273)} \quad (10)$$

gdzie: F - szukana emisja gazu ($\mu g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), p - gęstość gazu ($g \cdot m^{-3}$), V - objętość komory pomiarowej (m^3), A - powierzchnia komory (m^2), $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ - średnia zmiana koncentracji w czasie ($mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$), T jest temperaturą w $^{\circ}C$ wewnątrz komory.

Pomiary mikrometeorologiczne można przeprowadzać na powierzchniach 1-10 km^2 za pomocą analizatorów gazowych umieszczonych na wieżach pomiarowych, mierzących dodatkowo siłę wiatru, temperaturę w jednym lub większej ilości punktów nad powierzchnią ziemi lub łąnu roślinnego. Najbardziej rozpowszechnioną z metod mikrometeorologicznych jest metoda kowariancji wirów (ang. *Eddy covariance*). Zestaw pomiarowy mierzy pionową gęstość strumienia jako produkt ruchu wiatru i koncentracji gazu, w tym samym punkcie. Punktowe pomiary są uśredniane w cyklu pomiarowym, którego długość wynosi od 15 min do 1 h. Metoda jest kosztowna ze względu na wymagane przyrządy, zwłaszcza analizator gazu o częstotliwości próbkowania 10 Hz lub większej (28).

Metoda *Eddy accumulation* jest zmodyfikowaną metodą *Eddy covariance*, w której wstępujące i zstępujące prądy powietrza są zbierane do oddzielnych pojemników, w ilości proporcjonalnej do prędkości przepływu, a analizowane są skumulowane stężenia gazów. Dzięki temu można używać wolniejszych i tańszych analizatorów. Modyfikacjami tych metod są: IHF (ang. *Integrated Horizontal Flux*) używana do pomiarów na małych powierzchniach z dobrze zdefiniowanym kształtem – ze względu na uwzględnienie horyzontalnych ruchów powietrza oraz metoda bLs (ang. *backward Lagrangian stochastic dispersion technique*) używająca modelu Lagrangian’a do wyznaczenia przepływów powietrza na badanej powierzchni. Technik mikrometeorologicznych można używać także na mobilnych platformach pomiarowych, takich jak samoloty czy statki (28).

Techniki analityczne używane do wyznaczania koncentracji N_2O mogą być podzielone na trzy główne grupy: chromatograficzne, optyczne i amperometryczne (28).

Chromatografia gazowa z detektorem wychwytu elektronów ECD (ang. *Electron Capture Detector*) jest najszerzej rozpowszechnioną techniką pomiarową. Używa się jej do analizowania gazu zebranego w technice komorowej. Obecnie są już dostępne analizatory mogące pracować w warunkach polowych (28).

Do metod optycznych zaliczamy spektroskopię w podczerwieni IR (ang. *Infrared Spectroscopy*). Do pomiarów emisji N_2O szczególnie odpowiednie są: spektroskopia z transformacją Fouriera FTIR (ang. *Fourier-transform Infrared Spectroscopy*) oraz laserowa spektroskopia absorpcyjna (ang. *Infrared Laser Absorption Spectroscopy*). Dostępne są analizatory przenośne i wytrzymałe na warunki pogodowe.

Elektrochemiczne czujniki amperometryczne są rzadziej stosowane i wciąż rozwijane (28). Ich zasada działania polega na tym, iż analit (składnik próbki) wprowadzony do wnętrza czujnika ulega reakcji utleniania bądź redukcji. Natężenie generowanego w tej reakcji prądu jest proporcjonalne do stężenia analitu (28).

Praktyki ograniczania emisji

Praktyki rolnicze odpowiadają za: zmiany w strukturze gleby, jej napowietrzenie, aktywność mikrobiologiczną, stopień rozkładu resztek roślinnych, dostępność i stopień zmineralizowania azotu i są równie ważnym czynnikiem wpływającym na emisję N_2O , jak warunki pogodowe (18). Od wielu lat promowane są bezorkowe (NT - *no-tillage*) i uproszczone (RT, ang. *reduced tillage*) systemy uprawy, jako metody mające doprowadzić do redukcji erozji i zwiększenia sekwestracji węgla w glebie, w porównaniu do systemu konwencjonalnego (CT, ang. *conventional tillage*). Szacuje się, iż uprawy NT zajmują obecnie od 5% (10) do 9% (26) ogólnego areалу pól uprawnych na świecie. Wpływ tych systemów uprawy na emisje gazów cieplarnianych, szczególnie podtlenku azotu, był przedmiotem wielu badań, których wyniki nie są jednoznaczne.

W pracy Liu i in. (18) przeanalizowano uprawę monokultury kukurydzy w półpustynnym klimacie Kolorado o średniej temperaturze rocznej 10,6°C i rocznej sumie opadów atmosferycznych 382 mm na glinie lekkiej. Badano wpływ aplikacji nawozu bezpośrednio na powierzchni gleby oraz na głębokościach: 5, 10, 15 cm na emisje gazów cieplarnianych. Dokonano bezpośrednich pomiarów metodą komorową. Łączna emisja N_2O z NT była prawie 3-krotnie większa niż przy CT, przy wszystkich głębokościach nawożenia, w okresie rocznym. Część wyników zestawiono w Tabeli 2. Podobnie odnotowano większe emisje dwutlenku węgla oraz metanu.

Tabela 2

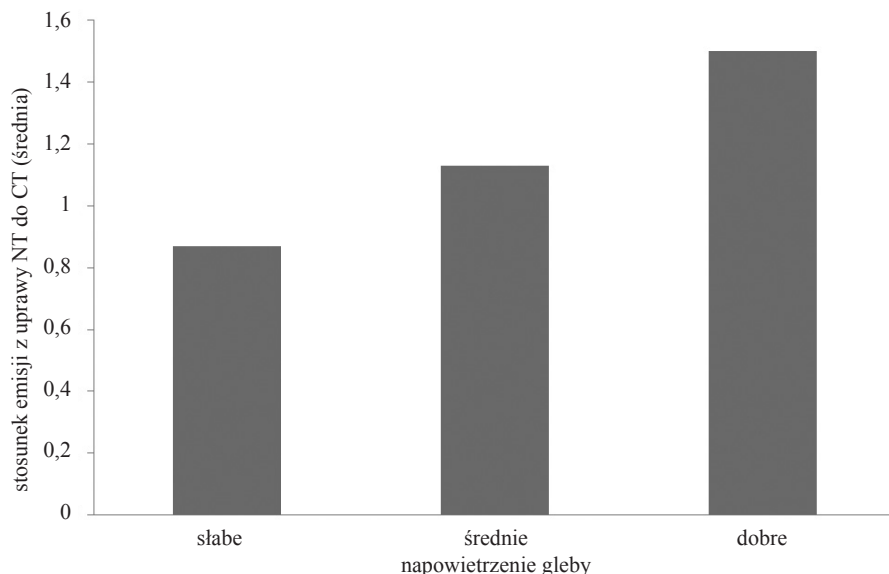
Skumulowane emisje NO i N_2O (w g N ha⁻¹) ze względu na głębokość aplikacji N i sposób uprawy.

Sposób uprawy głębokość aplikacji nawozu	CT 0,5 cm	CT 10 cm	CT 15 cm	NT 0,5 cm	NT 10 cm	NT 15 cm
NO	61,9	21,3	34,9	21,5	5,9	13,5
N_2O	385	174	125	1005	405	316

Źródło: Liu i in., 2006 (18)

Jednocześnie odnotowano kilkukrotny spadek emisji NO. Powierzchniowa aplikacja nawozu (0 lub 5 cm) znacznie zwiększa emisję tlenków azotu w obu sposobach uprawy. Sposobem na ograniczenie emisji jest nawożenie wgłębne (10 cm, 15cm). Zaobserwowano też zależność między współczynnikiem WFPS a emisją podtlenku azotu. Wartości WFPS pomiędzy 50-80% powodują wyższą emisję, a uprawa bezorkowa podnosi wilgotność gleby (18).

W pracy Rochette i in. (30) przeanalizowano pomiary z 25 różnych doświadczeń opisanych w literaturze i porównano tradycyjny (CT) i bezorkowy (NT) system uprawy, pod względem emisji podtlenku azotu. Doświadczenia podzielono na grupy w zależności od napowietrzenia gleby, które bezpośrednio powiązano z opadami i zwięzłością gleby. Uśrednionych wartości emisji N_2O dla każdej klasy napowietrzenia gleby i praktyki rolniczej, użyto do wyliczenia stosunku emisji z uprawy NT do emisji z uprawy CT. Wyniki, w podziale na klasy napowietrzenia, przedstawiono na Rysunku 3. Wyniki te sugerują że, napowietrzenie gleby ma kluczowy wpływ na emisje N_2O w uprawie bezorkowej. W dobrze napowietrzonych glebach emisje są mniejsze o 0,06 kg N·ha⁻¹ wzrastają o odpowiednio 0,12 kg N·ha⁻¹, 2 kg N·ha⁻¹ w średnio i słabo napowietrzonych.



Rysunek 3. Średni stosunek emisji N_2O z uprawy bezorkowej (NT) do uprawy konwencjonalnej (CT) w zależności od stopnia napowietrzenia gleby

Źródło: Rochette, 2008 (30)

Six i in. (34) dokonali porównania 44 zestawów danych pomiarowych emisji podtlenku azotu w uprawie NT i CT. Zestawy danych podzielono ze względu na klimat, bazując na klasyfikacji Holdridge'a. Jako wskaźnika użyto stosunku potencjalnego parowania do sumy rocznych opadów. Za klimat suchy uznano taki gdzie wskaźnik ten jest większy niż 1, a wilgotny gdy wskaźnik jest mniejszy od 1. Różnice w emisji N_2O pomiędzy uprawą bezorkową a tradycyjną przeanalizowano używając liniowego modelu mieszanego (ang. *linear mixed-effect model*). Wyznaczono różnice w emisji podtlenku azotu pomiędzy systemami uprawy CT a NT jako sumę różnic w kolejnych latach. Użyto wskaźnika stosowanego przez IPCC do wyznaczenia potencjału cieplarnianego GWP w ekwiwalentach CO_2 w 100-letnim horyzoncie czasowym, przyjmując:

$$\Delta GWP(N_2O) = \Delta N_2O \times 296 \quad (11)$$

W obu podstrefach klimatycznych i sposobach uprawy emisje N_2O zmieniały się wraz upływem czasu. W pierwszych 10-ciu latach emisja N_2O była wyższa w systemach NT niż CT, niezależnie od rodzaju klimatu. Jednakże po 20 latach, emisja podtlenku azotu w systemie bezorkowym stała się niższa w klimacie wilgotnym, a zbliżona w klimacie suchym.

W pracy Chatskikh i in. (2) przedstawiono wyniki badań i pomiarów prowadzonych w Research Centre Foulum w Danii w latach 2003-2005. Porównano wpływ praktyk rolniczych trzech systemów uprawy: konwencjonalnego CT, z orką ograniczoną RT, siewu bezpośredniego DD (ang. *direct drilling*), na emisję N_2O i CO_2 w uprawie rzepaku ozimego. Pomiary emisji podtlenku azotu wykonywane były metodą komór statycznych. Następnie dokonano symulacji emisji gazów cieplarnianych skalibrowanym modelem FASSET w okresie 30 lat. Spadek emisji N_2O w systemach RT i DD w porównaniu do uprawy tradycyjnej wyniósł odpowiednio 0,56 i 1,84 Mg $CO_2eq\ ha^{-1}rok^{-1}$.

Wpływ systemów uprawy na emisję N_2O zbadano też za pomocą modelu LandscapeDNDC (21). Do kalibracji modelu wykorzystano wyniki pomiarów metodą komorową (5 lokalizacji) i kowariancji wirów (w jednym przypadku). Model przetestowano i skalibrowano dla 6 gruntów ornych i dwóch użytków zielonych z terenu środkowej i centralnej Europy, reprezentujących różne warunki klimatyczne i glebowe. Do oceny wpływu zabiegów agrotechnicznych na emisję wykorzystano metodę Monte Carlo, biorąc pod uwagę termin siewu, zbioru, nawożenia, częstotliwość i rodzaj nawożenia, głębokość orki, ilość pozostałości roślinnych po zbiorze. Oceniono, że redukcja strat azotu poprzez emisje może być uzyskana poprzez synchronizację zapotrzebowania roślin uprawnych na azot i jego dostępności w glebie (rolnictwo precyzyjne), zmniejszenie lub podział dawek, czy użycie inhibitorów spalniających rozkład azotu i wydzielanie N_2O . Obniżenie dawek nawozu o 10% nie spowodowało spadku plonów. Optymalizacja nawożenia polegająca na podziale dawek nawozu i jego aplikacji w zależności od zapotrzebowania roślin doprowadziła do spadku emisji w przedziale od 18% do 31%.

W metaanalizie dokonanej przez Kessel i in. (10) porównano 239 badań zestawiających bezpośrednio emisje z systemów NT, RT i CT. Wpływ agrotechniki na emisje był zmienny, odnotowano zarówno wzrosty jak i spadki emisji. Podzielono uprawy ze względu na: rodzaj rośliny, czas stosowania technik uproszczonych (mniej niż 10 lat, więcej niż 10 lat), klimat (suchy, wilgotny), głębokość nawożenia (płycej niż 5 cm, głębiej niż 5 cm). Otrzymane wyniki wykazały, że sposób uprawy nie wpływa na emisje (skalowaną do powierzchni), gdy uśredniono wszystkie porównania. Jednakże uprawa bezorkowa i uproszczona redukują emisje, w porównaniu z konwencjonalną, po 10 latach od wprowadzenia, zwłaszcza w klimacie suchym (34%). Nie znaleziono znaczącej zależności między teksturą gleby a emisjami. Nawożenie wgłębne (> 5cm) zmniejsza znacząco emisje N_2O (skalowane do powierzchni), zwłaszcza w klimacie wilgotnym. Emisja (skalowana do plonu) w klimacie suchym, wzrasta znacząco (57%) przed upływem 10 lat od wprowadzenia systemów uproszczonych, ale zmniejsza się (27%) w dłuższym okresie po wprowadzeniu. Analiza wykazała także zmniejszenie emisji (skalowanej do plonu) w klimacie wilgotnym, gdy nawóz był stosowany wgłębnie. Porównanie wielkości plonów wykazało średni spadek plonu w systemach NT i RT o ok. 5%. Większy spadek odnotowano w klimacie suchym, mniejszy w wilgotnym (10).

Uproszczeniu agrotechniki muszą towarzyszyć inne działania, aby doprowadzić do zmniejszenia emisji i utrzymania plonowania. Uprawa konserwująca opiera się na trzech głównych zasadach: uproszczeniach agrotechniki (RT, NT), pozostawianiu resztek poźniwnych, wykorzystaniu wsiewek międzyplonowych oraz stosowaniu racjonalnego płodozmianu. Z przeprowadzonych porównań (27, 26) wynika, iż w klimacie suchym, bez nawadniania, uprawa konserwująca zwiększa plony (o 7,3%), co może być ważne na obszarach Afryki subsaharyjskiej i południowej Azji. Pozostawianie resztek poźniwnych i płodozmian zmniejszają negatywny wpływ praktyk uproszczonych na wielkość plonu.

Areał roślin motylkowatych zmniejszył się w Europie z 5,8 Mha w roku 1961 (4,7% obszaru) do 1,8 Mha w roku 2013 (1,6%) (29). Dobrze zbadany jest efekt zwiększania plonu rośliny następczej, zazwyczaj zboża (0,5-1,6 tony ha^{-1}), mniej znane są inne korzyści, takie jak: możliwość ograniczenia nawożenia (wiązanie atmosferycznego N_2), mniejsza emisja GHG w całej rotacji, ograniczenie występowania chorób, chwastów i szkodników, w porównaniu do monokultury (29).

Głównymi źródłami mineralnych nawozów azotowych stosowanymi w Europie są: saletra amonowa (azotan amonu AN) - zawierająca azot amonowy NH_4^+ i azot azotanowy NO_3^- w równych częściach; saletrzak (azotan wapniowo-amonowy CAN) o składzie zbliżonym do AN, zawiera ponadto dolomit lub wapień; UAN (roztwór mocznikowo-saletrzany) - wodny roztwór mocznika i saletry amonowej; mocznik (U) zawierający azot w postaci amidowej (NH_2)₂ (28). Kompleksowe badania porównujące emisje w zależności od formy nawozów azotowych przeprowadzono w okresie 2003 - 2005 dla brytyjskiego Departamentu Środowiska, Żywności i Spraw Wsi (DEFRA) (35). Testowano użycie różnych form nawozów: saletry amonowej AN (*ammonium nitrate*), mocznika U (*urea*), nawozu mocznikowo-saletrzanego UAN (*urea ammonium nitrate*), nawozu mocznikowo-siarczanowego UAS (*urea ammonium sulphate*) oraz dodatku inhibitora urolizy nBTPT (trójamid kwasu n-butylolio-fosforowego), pod nazwą handlową Agrotain, w dawkach 250/500/1000 mg czynnika aktywnego na kg nawozu (+Ag250, +Ag500, +Ag1000). Na sześciu obiektach doświadczalnych (pszenica ozima – 3 obiekty, użytek zielony – 3 obiekty), mierzono emisje N_2O metodą komorową w zależności od rodzaju zaaplikowanego nawozu. Wyniki prac przedstawia tabela 3.

Tabela 3

Emisja N₂O, wyrażona współczynnikiem EF (% zaaplikowanego N) dla poszczególnych dawek nawozu (N1-N4) - interpolowana na emisję roczną, oraz ważona średnia roczna, dla trzech obiektów upraw pszenicy ozimej (pszenica o.) i trzech obiektów trwałych użytków zielonych (TUZ) w latach 2004 i 2005. Wartości w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie (P<0,05).

Wartość N/A oznacza niezastosowanie dawki nawozu.

Obiekt i uprawa	Nawóz	Współczynnik emisji podtlenku azotu w % zaaplikowanego N EF (%)				
		N1	N2	N3	N4	Średnia roczna
Rowden (TUZ)	2004 AN	0,84	1,88	2,1	2,83	2,07 ± 0,64a
	U	0,37	0,73	1,84	4,18	1,97 ± 1,34a
	U+Ag1000	0,02	0,06	0,82	1,36	0,65 ± 0,22a
	U+Ag500	0,11	0,33	1,14	1,21	0,81 ± 0,31a
	UAS	0,19	0,17	1,22	3,09	1,30 ± 0,60a
Crichton (TUZ)	2004 AN	1,02	0,6	0,84	N/A	0,78 ± 0,31a
	U	0,31	0,36	0,61	N/A	0,47 ± 0,29a
	U+Ag1000	0,23	0,22	0,65	N/A	0,42 ± 0,23a
	U+Ag500	0,4	0,91	0,99	N/A	0,85 ± 0,41a
	UAS	0,36	0,53	0,62	N/A	0,54 ± 0,26a
Terrington (pszenica o.)	2004 AN	0,34	0,31	0,65	N/A	0,45 ± 0,09a
	U	0,15	0,54	1,03	N/A	0,67 ± 0,08a
	U+Ag1000	0,26	0,47	1,07	N/A	0,68 ± 0,22a
	UAN	0,3	0,15	1,43	N/A	0,70 ± 0,08a
	UAN+Ag1000	0,2	0,14	0,42	N/A	0,27 ± 0,16a
De Bathe (TUZ)	2005 AN	0,39	1,13	N/A	N/A	0,87 ± 0,25a
	Urea	0,07	0,15	N/A	N/A	0,12 ± 0,02b
	U+Ag500	0,12	0,29	N/A	N/A	0,24 ± 0,03b
	U+Ag500	0,06	0,21	N/A	N/A	0,16 ± 0,01b
	U+Ag250	0,12	0,20	N/A	N/A	0,17 ± 0,01b
Bush (pszenica o.)	2005 AN	0,45	1,01	2,99	N/A	1,72 ± 0,43a
	U	0,49	0,3	2,73	N/A	1,32 ± 0,30ab
	U+Ag500	0,41	0,33	2,33	N/A	1,16 ± 0,22ab
	UAN	0,30	0,52	2,27	N/A	1,19 ± 0,31ab
	UAN+Ag500	0,40	0,51	1,75	N/A	1,00 ± 0,24b

Tabela 3 cd.

Boxworth (pszenica o.)	AN	0,17	0,11	0,38	N/A	0,23 ± 0,19a
	2005 U	0,23	0,38	1,08	N/A	0,60 ± 0,20a
	U+Ag500	0,18	0,41	0,78	N/A	0,49 ± 0,25a
	UAN	0,10	0,46	0,50	N/A	0,39 ± 0,22a
	UAN+Ag500	0,08	0,44	0,37	N/A	0,33 ± 0,10a

Źródło: Smith i in. (35)

Wyniki sugerują, iż nie ma uniwersalnego nawozu (lub mieszanki nawozów) o niskiej emisji N_2O . Emisja podtlenku azotu związana jest z warunkami pogodowymi i właściwościami gleby. I tak na przykład w Rowden (TUZ) nie zanotowano w roku 2004 znaczącej różnicy między nawozami AN i U stosowanymi samodzielnie (EF~2%), przy czym zastosowanie inhibitora urolizy obniżyło emisję do ok. 1/3 (EF~0,7%). Dużo mniejsze emisje zanotowano w Crichton, nie stwierdzając różnic między formami azotu i stosowaniem inhibitora (EF od 0,42%-0,85%). W Terrington (pszenica o.) nie stwierdzono różnic istotnych statystycznie między formami nawozu uzyskując EF w przedziale od 0,27% do 0,70%. Po pierwszej aplikacji nawozu (N1) emisje w Rowden (TUZ) były większe dla AN (0,42 kg N_2O-N ha⁻¹) niż dla U (0,23 kg N_2O-N ha⁻¹) lub UAS (0,16 kg N_2O-N ha⁻¹), przy czym dodanie inhibitora obniżyło emisję do 0,12 i 0,09 kg N_2O-N ha⁻¹ dla odpowiednio U+Ag500 i U+Ag1000. Temperatura gleby wynosiła 3-6°C a WFPS 70-80%. Druga aplikacja nawozu pokazała większe różnice między typami nawozów. Przy temperaturze gleby wynoszącej 8-10°C i WFPS~90% różnice emisji wyrażane jako EF były w zakresie od 0,06% (U+Ag1000) do 1,88% (UAN). Kolejna aplikacja nawozu miała miejsce przy temperaturze gleby 15°C i WFPS~70% przy której zanotowano emisję w przedziale od EF=0,82 % (U+AG1000) do EF=2,1% (AN). W przypadku mocznika i UAN (roztwór mocznikowo-saletrzany) powstają wyższe straty z uwalniania amoniaku niż w przypadku saletry amonowej lub saletrzaka (azotanu wapniowo-amonowego). Straty amoniaku z mocznika można zmniejszać przez wymieszanie go z glebą po wysianiu. Jednak jest to praktycznie możliwe tylko dla upraw jarych. Straty z użytków zielonych są wyższe, gdyż nawozy zazwyczaj rozsiewane są po powierzchni. Stosowanie mocznika powoduje straty N do 58% w formie amoniaku, w zależności od warunków naturalnych. Poza różnicami ilościowymi badania pokazały zmienność wyników zaobserwowanych w przypadku U i UAN. W związku z tym wielkości dodatkowych dawek tych nawozów nie można przewidywać z taką samą pewnością jak w przypadku AN. Plon pszenicy ozimej był niższy o odpowiednio 0,31t ha⁻¹ (UAN) i 0,39t ha⁻¹ (U) w porównaniu z obiektami na których użyto saletry amonowej.

Podsumowanie

Wpływ emisji rolniczych na powstawanie antropogenicznego efektu cieplarnianego jest przedmiotem badań naukowych od lat 70-tych XX wieku (24). Pomiary zarówno laboratoryjne jak i na terenach uprawnych wykazują dużą zmienność emisji N_2O pod wpływem warunków środowiskowych. Wielkość emisji bezpośredniej podtlenku azotu zależy od wilgotności, temperatury, właściwości fizyczno-chemicznych gleby a także sposobu użytkowania. Wydaje się, że najważniejszym czynnikiem wpływającym na emisję N_2O jest wilgotność gleby, ponieważ kontroluje ona aktywność mikrobiologiczną i związane z nią procesy. Bakterie nitryfikacyjne wymagają dostępu tlenu i proces ten osiąga swoje maksimum przy WFPS $\sim 20\%$. Procesy denitryfikacyjne (beztlenowe) przebiegają najszybciej dla WFPS w zakresie 50-80%. Długotrwała susza znacząco obniża emisję podtlenku azotu (zaobserwowano nawet pochłanianie N_2O). Jednakże opad atmosferyczny następujący po suszy powoduje wielokrotne podwyższenie emisji w czasie od kilku minut do kilku godzin i powrót do wcześniejszych wartości po upływie kilku dni. Temperatura gleby jest kolejnym czynnikiem wpływającym na emisję. Wzrost temperatury prowadzi do wyższej emisji, choć może być ona hamowana brakiem wody, potrzebnej mikroorganizmom do przekształcania składników pokarmowych. Emisja podtlenku azotu wzrasta wraz z temperaturą do ok. $37^\circ C$, a wartości współczynnika Q_{10} (wzrost szybkości reakcji przy podwyższeniu temperatury o $10^\circ C$) zmieniają się w zakresie 1,7-9,3. W temperaturze bliskiej $0^\circ C$ (cykle zamarzania/rozmarzania), emisje podtlenku azotu mogą osiągać do 50% emisji rocznych. Wpływ wilgotności i temperatury gleby może wyjaśniać do 86% zmienności emisji podtlenku azotu. W warunkach polowych wpływ wilgotności i temperatury może być trudny do zaobserwowania ze względu na inne czynniki wpływające na emisję, takie jak właściwości gleby (zwłaszcza tekstury) oraz rodzaju nawozu i sposobu nawożenia. W okresie kilku tygodni po aplikacji nawozu, w odpowiednich warunkach (wilgotność, temperatura), może dojść do strat nawet 77% N. Zalecanymi technikami ograniczającymi emisję N_2O z gruntów uprawnych są: dostosowanie wielkości dawek azotu do potrzeb roślin, zmniejszenie lub podział dawek. Związki azotu, stosowane w formie niedostępnej bezpośrednio dla roślin (np. mocznik), zwiększają emisję, zwłaszcza w uproszczonej agrotechnice (gdy zostają wysiane na powierzchni gleby). Stosowanie nawozów zawierających związki o powolnym uwalnianiu oraz stosowanie inhibitorów denitryfikacji może prowadzić do redukcji emisji. Z reguły, emisje zmniejszane są przez wgłębne stosowanie nawozu. Uprozczone praktyki uprawy (RT, NT) muszą być wprowadzane łącznie z wzbogaconym płodozmianem i pozostawianiem resztek poźniwnych, by nie prowadzić do zmniejszenia plonów. Potrzebne są dalsze badania nad emisją podtlenku azotu i innych gazów cieplarnianych, by wyeliminować istniejące niepewności i wprowadzić bardziej efektywne techniki uprawy, które jednocześnie będą przyjazne dla klimatu.

Literatura

1. Brentrup F., Kusters J., Lammel J., Kuhlmann H.: Methods to estimate on-field nitrogen emissions from crop production as an input to LCA studies in the agricultural sector. *The Int. J. Life Cycle Ass.*, 2000, **5(6)**: 349-357.
2. Chatskikh D., Olesen J.E., Hansen E. M., Elsgaard L., Petersen B. M. : Effects of reduced tillage on net greenhouse gas fluxes from loamy sand soil under winter crops in Denmark. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 2008, **128(1)**: 117-126.
3. Dobbie K.E., McTaggart I.P., Smith K.A.: Nitrous oxide emissions from intensive agricultural systems: variations between crops and seasons, key driving variables, and mean emission factors. *J. Geoph. Res.*, 1999, **104 (D21)**: 26891-26899.
4. Dobbie K.E., Smith K.A.: Nitrous oxide emission factors for agricultural soils in Great Britain: the impact of soil water-filled pore space and other controlling variables. *Global Change Biology*, 2003, **9(2)**: 204-218.
5. Fertilizers Europe (Europejska Organizacja Producentów Nawozów) http://www.danfertilizers.eu/index.php?eID=tx_nawsecuredl&u=0&g=0&t=1468913359&hash=e96d11cac68d33e06a3dbfdba5d1f5eb6ae2369d&file=fileadmin/user_upload/documents/DAN_website/Smart_Agriculture-PL_V3.pdf - dostęp online 18.07.2016.
6. Flessa H., P., Dorsch F., Beese F.: Seasonal variation of N₂O and CH₄ fluxes in differently managed arable soils in southern Germany. *J. Geoph. Res.: Atmospheres*, 1995, **100(D11)**: 23115-23124.
7. Giltrap D.L., Li C., Saggar S.: DNDC: A process-based model of greenhouse gas fluxes from agricultural soils. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 2010, **136 (3)**: 292-300.
8. <https://www.apsim.info/Documentation/Model,CropandSoil/SoilModulesDocumentation/SoilN.aspx> -dostęp online 18.07.2016.
9. International Panel on Climate Change (IPCC), Climate Change 2007—The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC. Cambridge University Press, 2007.
10. Kessel C., Venterea R., Six J., Adviento-Borbe M.A., Linquist B., Groenigen K. J.: Climate, duration, and N placement determine N₂O emissions in reduced tillage systems: a meta analysis. *Global Change Biology*, 2013, **19(1)**: 33-44.
11. Kim D.G., Vargas R., Bond-Lamberty B., Turetsky M. R.: Effects of soil rewetting and thawing on soil gas fluxes: a review of current literature and suggestions for future research. *Biogeosciences*, 2012, **9(7)**: 2459-2483.
12. Kołasa-Więcek A.: Modelowanie emisji podtlenku azotu ze źródeł rolniczych z wykorzystaniem regresji liniowej. *J. Res. App. Agric. Eng.*, 2013, **58(1)**: 86-89.
13. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBiZE). Krajowy Raport Inwentaryzacyjny 2014. Inwentaryzacja gazów cieplarnianych w Polsce dla lat 1988-2012, KOBiZE, 2014.
14. Koponen H.T., Flojt L., Martikainen P.J.: Nitrous oxide emissions from agricultural soils at low temperatures: a laboratory microcosm study, *Soil Biology & Biochemistry*, 2004, **36(5)**: 757-766.
15. Laville P., Lehuger S., Loubet B., Chaumartin F., Cellier P.: Effect of management, climate and soil conditions on N₂O and NO emissions from an arable crop rotation using high temporal resolution measurements. *Agric. Forest Meteorol.*, 2011, **151(2)**: 228-240.
16. Lesschen J.P., Velthof G.L., Wim de Vries, Kros J.: Differentiation of nitrous oxide emission factors for agricultural soils. *Environ. Pollut.*, 2011, **159**: 3215-3222.
17. Li C.: Modeling trace gas emissions from agricultural ecosystems. *Nutr. Cycl. Agroeco.*, 2000, **58**: 259-327.

18. Liu X.J., Mosier A.R., Halvorson A.D., Zhang F.S.: The impact of nitrogen placement and tillage on NO , N_2O , CH_4 and CO_2 fluxes from a clay loam soil. *Plant and soil*, 2006, **280**(1-2): 177-188.
19. Maag M., Vinther F., P.: Nitrous oxide emission by nitrification and denitrification in different soil types and at different soil moisture contents and temperatures. *App. Soil Ecol.*, 1996, **4**(1): 5-14.
20. Mercik S., Moskal S.: Ocena emisji podtlenku azotu (N_2O) w Polsce z rolnictwa w 1999 roku. *Nawozy i Nawożenie*, IUNG, 2002, **4**(1(10)).
21. Molina-Herrera S., Hass E., Klatt S., Kraus D.: A modeling study on mitigation of N_2O emissions and NO_3 leaching at different agricultural sites across Europe using LandscapeDNDC. *Sci. Total Environ.*, 2016, **553**: 128-140.
22. Mosier A.R., Duxbury J.M., Freney J.R., Heinemeyer O., Minami K.: Nitrous oxide emissions from agricultural fields: Assessment, measurement and mitigation. *Plant and Soil*, 1996, **181**: 95-108.
23. Muñoz C., Sagar S., Berben P., Giltrap D., Jha N.: Influence of waiting time after insertion of base chamber into soil on produced greenhouse gas fluxes. *Chil. J. Agric. Res.*, 2011, **71**(4): 610.
24. Oertel C., Matschullat J., Zurba K., Zimmermann F., Erasmí S.: Greenhouse gas emissions from soils - A review. *Chemie Erde – Geochemistry*, 2016.
25. Penman J., Gytarsky M., Hiraishi T., Krug T., Kruger D., Pipatti R., Wagner F.: Good practice guidance for land use, land-use change and forestry, 2003.
26. Pittelkow C.M., Liang X., Linnquist B.A., Van Groenigen K.J., Lee J.: Productivity limits and potentials of the principles of conservation agriculture. *Nature*, 2015, **517**(7534): 365-368.
27. Powlson D. S., Stirling C. M., Thierfelder C., White R. P., Jat M.L.: Does conservation agriculture deliver climate change mitigation through soil carbon sequestration in tropical agroecosystems? *Agr. Ecosys. Environ.*, 2016, **220**: 164-174.
28. Rapson T.D., Dacres H.: Analytical techniques for measuring nitrous oxide. *Trac-Trend. Anal. Chem.*, 2014, **54**: 65-74.
29. Reckling M., Hecker J.M., Bergkvist G., Watson C.A., Zander P., Schlafke N.: A cropping system assessment framework-evaluating effects of introducing legumes into crop rotations. *Eur. J. Agron.*, 2016, **76**: 186-197.
30. Rochette P.: No-till only increases N_2O emissions in poorly-aerated soils. *Soil Till. Res.*, 2008, **101**(1): 97-100.
31. Rochette P., Eriksen-Hamel N.: Chamber measurements of soil nitrous oxide flux: are absolute values reliable? *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2008, **72**(2): 331-342.
32. Sapek A.: Emisja tlenków azotu (NO_x) z gleb uprawnych i ekosystemów naturalnych do atmosfery. *Woda-Środowisko-Obszary wiejskie*, 2008, **8**: 283-304.
33. Signor D., Pellegrino C.E.: Nitrous oxide emissions in agricultural soils: a review. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, 2013, **43**(3): 322-338.
34. Six J., Ogle S.M., Breidt F.J., Conant R.T., Mosier A.R., Paustian K.: The potential to mitigate global warming with no-tillage management is only realized when practised in the long term. *Global Change Biol.*, 2004, **10**: 155-160.
35. Smith K., Dobbie K.: WP2 The effect of N fertiliser forms on nitrous oxide emissions. Component report for DEFRA Project NT2605 (CSA 6579), 2006.
36. Sprawozdanie Komisji Europejskiej. Sprawozdanie komisji dla Parlamentu Europejskiego i Rady Europy na temat wykonalności sporządzenia wykazów obszarów w państwach trzecich o niskim poziomie emisji gazów cieplarnianych z upraw rolnych, 2010, KOM(2010) 427 - dostęp online dnia 17-05-2016 <http://eurlex.europa.eu/legalcontent/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:52010DC04:from=PL>.
37. Stehfest E., Bouwman A.: N_2O and NO emission from agricultural fields and soils under natural vegetation: summarizing available measurement data and modelling of global annual emissions. *Nutr. Cycl. Agroecosys.*, 2006, **74**(3): 207-288.