

## EMISJA TLENKÓW AZOTU ( $\text{NO}_x$ ) Z GLEB UPRAWNYCH I EKOSYSTEMÓW NATURALNYCH DO ATMOSFERY

**Andrzej SAPEK**

Instytut Melioracji i Użytków Zielonych w Falentach, Zakład Chemii Gleby i Wody

*Słowa kluczowe: emisja gazów, gleba, spalanie biomasy, tlenek azotu*

### Streszczenie

Omówiono zagadnienie emisji tlenków azotu  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_x$  z gleb uprawnych i gleb ekosystemów naturalnych, a także naturalnego spalania biomasy. Zjawisko rozpoznano dopiero przed trzydziestoma laty. Niemniej przeprowadzone od tego czasu badania wykazują, iż omawiana emisja z tych źródeł osiąga ok. 20 mln t N- $\text{NO}_x$  rocznie, co odpowiada nagłośnionej emisji ze spalania kopalnych zasobów energetycznych. Największa emisja tlenków  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$  z gleby i ze spalania biomasy pochodzi z obszarów zwrotnikowych i podzwrotnikowych. Proces nityfikacji jest głównym źródłem emisji tlenków  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$  z gleby, wydajność tego procesu zależy od dostępności amonu w glebie. Dostępność ta jest regulowana wilgotnością i temperaturą gleby oraz ilością i rodzajem stosowanych nawozów. W glebie powstaje znacznie więcej tlenku  $\text{NO}$  niż zeń emituje, gdyż tlenek  $\text{NO}$  ulega utlenieniu do  $\text{NO}_2$  i obydwa gazy są pobierane przez mikroorganizmy i rośliny. Emituje tylko niewielka porcja powstałego gazu, która dotrze do powierzchni gleby.

### WSTĘP

Gazowe nieorganiczne związki azotu: amoniak ( $\text{NH}_3$ ), tlenki azotu –  $\text{NO}_x$  i tlenek azotu (I) –  $\text{N}_2\text{O}$  (w pracach z zakresu ochrony środowiska nazywany nadal podtlenkiem azotu) ulatniają się z powierzchni Ziemi i przenikają do atmosfery w sposób ciągły na skutek procesów naturalnych i związanych z działalnością człowieka. Antropogeniczna emisja każdego z tych związków powoduje zakłócenia w środowisku. Amoniak i tlenki azotu ( $\text{NO}_x$ ) nasilają procesy eutrofizacji oraz zakwaszania ekosystemów lądowych i wodnych, a  $\text{N}_2\text{O}$  uczestniczy w efekcie cieplarnianym oraz w zjawisku zanikania strefy ozonowej.

---

Adres do korespondencji: prof. dr hab. A. Sapek, Instytut Melioracji i Użytków Zielonych, Zakład Chemii Gleby i Wody, al. Hrabaska 3, Falenty, 05-090 Raszyn; tel. +48 (22) 720-05-31, w. 223, e-mail: a.sapek@imuz.edu.pl

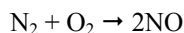
Tlenki azotu uczestniczą również w procesach utleniania w troposferze, których jednym z produktów jest ozon – gaz szkodliwy dla organizmów żywych w powietrzu, w pobliżu powierzchni ziemi. Obecnie głównym źródłem związanego azotu w środowisku jest synteza azotowych nawozów mineralnych i biologiczne wiązanie azotu. Powoduje to, iż najważniejszym źródłem ulatniania omawianych gazów jest rolnictwo i obszary wiejskie. Emisja amoniaku, pochodząca z tego źródła, stanowi ok. 90% jego emisji całkowitej (globalnej), a  $N_2O$  ponad 80%. Udział rolnictwa i ekosystemów naturalnych w emisji tlenków azotu –  $NO$  i  $NO_2$  jest przedmiotem dyskusji. W literaturze polskiej omówiono zagadnienie emisji amoniaku [SAPEK, 1995] oraz podtlenku azotu [SAPEK, 2002]. Brakuje omówienia emisji tlenku azotu ( $NO$ ) i tlenków azotu ( $NO_x$ ), co jest celem niniejszego opracowania.

### TLENKI AZOTU ATMOSFERZE

W atmosferze występują tlenki azotu w różnym stopniu utlenienia:  $N^{(I)}_2O$ ,  $N^{(II)}O$ ,  $N^{(III)}_2O_3$ ,  $N^{(IV)}O_2$ . Stosunkowo trwały jest tylko tlenek –  $N^{(I)}_2O$ , co umożliwia jego nagromadzenie się w atmosferze oraz przemieszczanie na duże odległości i docieranie do stratosfery, gdzie ulega on utlenieniu do  $N^{(II)}O$  i reaguje tam z ozonem, co jest najważniejszą reakcją powodującą zanikanie strefy ozonowej. Wartościowość tlenków azotu w atmosferze, w wyniku intensywnych procesów utleniania i redukcji w niej przebiegających, jest zmienna od II do IV. Jest to powodem, że stężenie tlenków azotu, oznaczane w oficjalnym monitoringu, podaje się w postaci  $NO_x$  i przelicza na  $NO_2$ . Przeliczenie na tę postać stwarza jednak nieporozumienia w trakcie bilansowania azotu w środowisku. Tlenki azotu, oprócz  $N_2O$ , reagują w atmosferze z parą wodną i powstaje w ostateczności kwas azotowy (V) ( $HNO_3$ ), który z mokrym i suchym opadem trafia na powierzchnię Ziemi, przyczyniając się do zakwaszania środowiska i jego eutrofizacji.

### ŹRÓDŁA EMISJI

Tlenki  $NO_x$  w atmosferze pochodzą z naturalnych procesów przebiegających w atmosferze, glebie i wodzie oraz z procesów spalania substancji organicznych pochodzenia współczesnego i kopalnego. W atmosferze, od zarania jej powstania, przebiegają wysoce energetyczne wyładowania atmosferyczne, sprzyjające reakcji utlenienia azotu atmosferycznego:



W wyniku tej reakcji powstaje rocznie w skali globalnej ok. 8 mln t N-NO według BOUWMANA [1990] lub 6 mln t N-NO według nowszych danych MARTINA i in. [2007]. Ten naturalny proces, trwający nieprzerwanie, dostarcza związany azot do środowiska, głównie z górnej warstwy troposfery nad równikiem. Przemysłowa działalność człowieka nie ma jednak bezpośredniego wpływu na przebieg i wydajność tego procesu. Innymi, naturalnymi źródłami związanego azotu nieorganicznego są mikrobiologiczne procesy nitryfikacji i denitryfikacji, zachodzące w środowisku glebowym i wodnym, oraz spalanie biomasy.

Działalność człowieka staje się obecnie głównym źródłem emisji tlenków azotu, zwłaszcza w wyniku spalania kopalnych źródeł energii, zwiększonej ilości spalanej biomasy oraz większej wydajności procesów nityfikacji i denityfikacji w glebach uprawnych, nasilanej przez stosowanie azotowych nawozów mineralnych. Węgiel kamienny i brunatny, ropa naftowa, a szczególnie biomasa zawierają związany azot, który spalany w niższej temperaturze uwalnia się w postaci amoniaku, ten zaś ulega utlenieniu, zwłaszcza gdy wzrasta temperatura spalania. Ponadto w wysokiej temperaturze spalania oraz w warunkach regulowanej, dostatecznej podaży tlenu, jak w kotłowniach elektrowni i w silnikach napędzanych benzyną lub olejem, następuje reakcja utleniania azotu tlenem z dodanego powietrza. Właśnie to spalanie nieodnawialnych źródeł energii jest głównym źródłem tlenków azotu w atmosferze, a co najmniej tak się uważa (tab. 1). Według nowszych, bardziej szczegółowych danych, opracowanych dla FAO, emisja  $NO$  z naturalnych gleb i spalania biomasy jest jeszcze większa (tab. 2). Ważnym naturalnym i antropogenicznym źródłem emisji  $NO_x$  jest spalanie biomasy. Faktu tego nie uwidacznia się w propozycjach zastępowania spalania surowców kopalnych spalaniem biomasy, podobnie zresztą, jak potrzeby stosowania nawozów mineralnych do uprawy surowców tej masy. Innym antropogenicznym źródłem jest także utlenianie w atmosferze amoniaku, emitowanego prawie wyłącznie z rolnictwa. Szacuje się, iż ok. 10% amoniaku ulatniającego się z rolnictwa ulega w atmosferze utlenieniu do tlenków azotu [BOUWMAN, 1990]. Światową roczną emisję tlenku azotu –  $NO$  do atmosfery z gleb uprawnych i ekosystemów naturalnych określa się na ok. 10 mln t azotu tlenkowego ( $N-NO_x$ ), co stanowi odpowiednik prawie 25% całkowitej ilości tego gazu emitowanego ze źródeł naturalnych i antropogenicznych [SKIBA, FOWLER, SMITH, 1997]. Tlenek  $NO$ , niezależnie od źródła pochodzenia, ulega w atmosferze utlenieniu do tlenków o wyższej wartościowości azotu i w takiej postaci w niej występuje. W polskich danych statystycznych jako źródło emisji tlenków azotu (od II do V) podaje się tylko spalanie surowców energetycznych z zasobów nieodnawialnych, a pomija gleby [Ochrona..., 2006], co nie obrazuje w pełni wpływu rolnictwa na środowisko. W światowych i krajowych danych, dotyczących ochrony środowiska, zagadnienie emisji  $NO$  z gleby jest często pomijane lub traktowane jako mające drugorzędne znaczenie.

**Tabela 1.** Globalne źródła troposferycznego  $NO_x$  [BOUWMAN, 1990]

**Table 1.** Global tropospheric sources of  $NO_x$  [BOUWMAN, 1990]

Źródło emisji Sources of emissions	Średnio Mean	Zakres Range
	mln t $N \cdot rok^{-1}$	mln t $N \cdot year^{-1}$
Powierzchniowe Surface sources		
– spalanie surowców kopalnych fossil fuel combustion	21	14–28
– spalanie biomasy biomass burning	5	3,6–6,7
– nityfikacja i denityfikacja w glebie nitrification/denitrification in soils	8	4–16
Atmosferyczne Atmospheric		
– wyładowania atmosferyczne lightning	8	2–20
– utlenienie amoniaku ammonia oxidation		1–10
Razem Total	42	25–80

**Tabela 2.** Globalne źródła gazów  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$  i  $\text{N}_2\text{O}$  w atmosferze [FAO, 2001]**Table 2.** Global sources of atmospheric  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  [FAO, 2001]

Źródło emisji Source of emissions	Emisja, mln t N·rok <sup>-1</sup> Emissions, mln t N·year <sup>-1</sup>		
	$\text{NO}_x$	$\text{NH}_3$	$\text{N}_2\text{O}$
Naturalne Natural			
– gleby pod naturalną roślinnością soils under natural vegetation	13,0	2,4	6,6
– oceany oceans		8,2	3,6
– wyładowania atmosferyczne lightning	12,2		
– reakcje chemiczne w troposferze tropospheric chemistry	0,9		0,6
Antropogeniczne Anthropogenic			
– spalanie kopalnych zasobów energetycznych fossil fuel combustion	21,9	0,1	0,2
– procesy przemysłowe industrial processes	1,5	0,2	0,3
– nawozy naturalne animal manure	0,7	21,6	3,4
– nawozy mineralne mineral fertilizer	0,4	9,0	1,6
– spalanie biomasy i biopaliw biomass burning including biofuel combustion	7,7	5,9	0,7
– uprawa i rozkład resztek roślinnych crops and decomposition of plant remains		2,6	0,4
– odchody i odpady bytowe human faeces and wastes		2,6	0,2
– wody przybrzeżne coastal water			1,9
– reakcje chemiczne w stratosferze stratospheric chemistry	0,7		
Razem Total	59	54	20

Badania emisji gazowych związków azotu obejmują dwa kierunki – bezpośredni pomiar emisji związku z określonego źródła lub ośrodka oraz inwentaryzację tych emisji z różnych źródeł w skali regionalnej lub globalnej, wykonywaną z zastosowaniem w modelach współczynników emisji opracowanych na podstawie danych doświadczalnych. W Polsce pomiar emisji gazowych związków azotu z rolnictwa zapoczątkowano w Instytucie Melioracji i Użytków Zielonych. Pomiary emisji amoniaku rozpoczęto w 1997 r. w ramach projektu „Program ograniczenia zanieczyszczeń Bałtyku ze źródeł rolniczych” [MARCINKOWSKI, SAPEK, 1999], a pierwsze połowe pomiary emisji  $\text{N}_2\text{O}$  przeprowadzono w 1999 r. w ramach międzynarodowej kampanii pomiarowej w projekcie COGANOG [Effect..., 2000]. Te ostatnie uzupełniono dalszymi pomiarami emisji z gleb użytków zielonych w Falentach [SAPEK, SAPEK, PIETRZAK, 2002]. W ramach tej kampanii wykonano także nieliczne pomiary emisji tlenku azotu (NO) [YAMULKI i in., 2000]. Inwentaryzację emisji amoniaku z Polski przeprowadzono już w 1995 r. [SAPEK, 1995]. W tym samym czasie przeprowadzono też inwentaryzację emisji tlenku  $\text{N}_2\text{O}$  [MERCİK, MOSKAL, STĘPIEŃ, 1995], którą uzupełniono kilka lat później, uwzględniając emisję tego gazu z ekosystemów naturalnych, pochodzącą z azotu wnoszonego z rolnictwa poprzez opad atmosferyczny [OENEMA, PIETRZAK, SAPEK, 1999].

## NITRYFIKACJA I DENITRYFIKACJA ŹRÓDŁEM NO<sub>x</sub>

Tlenek NO powstaje w glebie jako produkt uboczny procesu nityfikacji oraz w mniejszym zakresie procesu denitryfikacji. Zjawisko to zostało opisane po raz pierwszy stosunkowo niedawno [GALBALLY, ROY, 1978]. STEHFEST, BOUWMAN [2006] podsumowali liczbę prac dotyczących emisji tlenków azotu z gleby, ogłoszonych od 1978 do 2005 r., z których 189 odnosiło się do gleb uprawnych, a 210 do gleb ekosystemów naturalnych. Liczba prac dotyczących emisji N<sub>2</sub>O wyniosła odpowiednio 1008 i 207.

Mineralizacja organicznej materii w glebie oraz stosowane mineralne nawozy azotowe są siłą sprawczą wydajności mikrobiologicznych procesów nityfikacji i denitryfikacji w glebie, a poniekąd i w wodzie. Nityfikacja jest procesem przebiegającym w warunkach tlenowych, a denitryfikacja w beztlenowych. Końcowym produktem reakcji nityfikacji są azotany (V) (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), a denitryfikacji – azot cząsteczkowy (N<sub>2</sub>). Obydwóm procesom towarzyszą reakcje uboczne o wydajności zależnej od licznych współdziałających uwarunkowań. Reakcja nityfikacji przebiega wieloetapowo [BAER, 1965]. W pierwszym etapie bakterie grupy *Nitrosomonas* utleniają amoniak do azotanów (III):



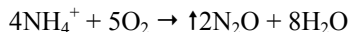
następnie bakterie grupy *Nitrobakter* utleniają je do azotanów (V):



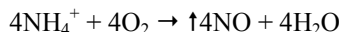
Końcowy efekt opisuje równanie:



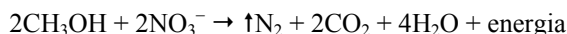
Gdy dostęp powietrza (tlenu) jest ograniczony i utlenianie amonu jest niepełne, to w reakcjach pośrednich lub ubocznych zamiast azotanów (V) powstaje tlenek azotu (I) – N<sub>2</sub>O:



lub tlenek azotu (II) – NO:



W reakcji denitryfikacji bakterie wykorzystują tlen azotanów (V) do utleniania substancji organicznych w celu pozyskania energii:

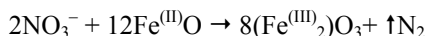
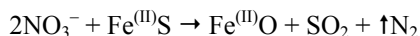


Przebieg i wydajność tej reakcji zależą nie tylko od stężenia azotanów w ośrodku, lecz zwłaszcza także od dostępności łatwo utleniających związków organicznych. Produktem końcowym tej sumarycznej reakcji jest azot cząsteczkowy. Reakcja składa się z dwóch etapów. W pierwszym azotany (V) ulegają redukcji do azotanów (III), które mogą nagro-

madzić się ośrodku. W następnych etapach biorą udział rzeczywiste bakterie denitryfikujące, doprowadzające do redukcji azotanów (V) i azotanów (III) do azotu cząsteczkowego, a w reakcjach ubocznych poprzez tlenek azotu (II) do tlenku azotu (I) [GRANLI, BOCKMAN, 1994]:



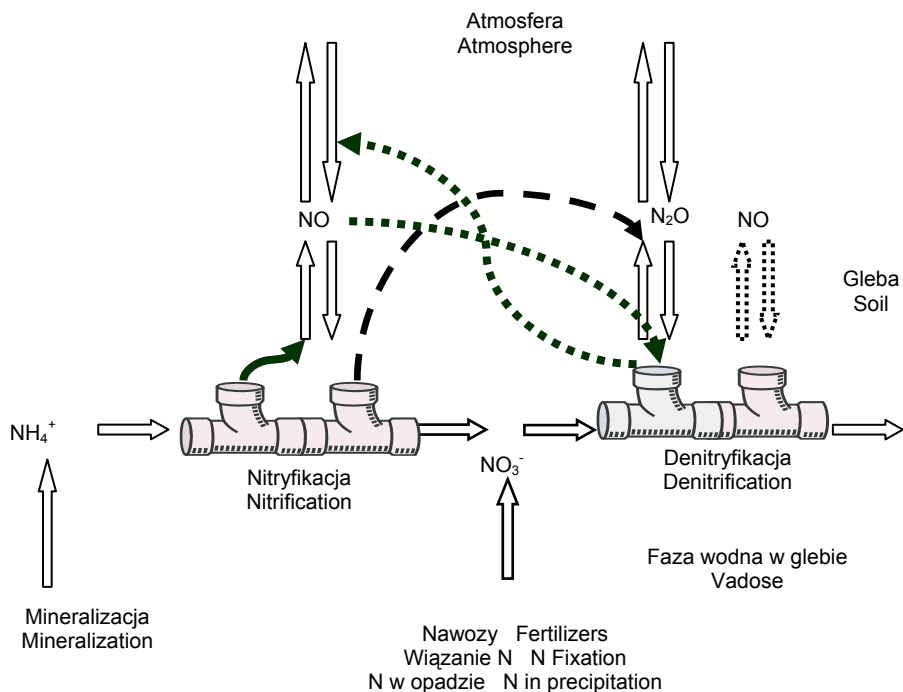
W warunkach, gdy bakterie denitryfikacyjne korzystają również ze śladowych ilości tlenu w glebie lub wodzie i gdy występuje niedostatek łatwo utleniającego materiału organicznego, to pobierają one tylko część tlenu azotanów i ich redukcja jest niepełna, a w reakcjach ubocznych zamiast azotu cząsteczkowego powstają tlenki  $\text{N}^{(I)}_2\text{O}$  i  $\text{N}^{(II)}\text{O}$ . Oprócz denitryfikacji mikrobiologicznej znane są procesy denitryfikacji chemicznej, w której produktami ubocznymi są również tlenki  $\text{N}^{(I)}_2\text{O}$  i  $\text{N}^{(II)}\text{O}$  [CLEEMPUT, 1998]:



Denitryfikacja chemiczna w podglebiu działa nań degradująco, gdyż w wyniku utleniania dwuwartościowego żelaza powoduje zmianę jego właściwości fizycznych.

Powstawanie produktów ubocznych w procesie nityfikacji i denitryfikacji przedstawił obrazowo BOUWMAN [1998] w postaci modelu „otworów w rurze” (ang. “hole-in-the-pipe”), przez które ulatniają się z gleby produkty uboczne reakcji i częściowo doń powracają, by uczestniczyć w kolejnych przemianach (rys. 1). Przyjmuje się, że w glebach wszystkich stref klimatycznych wydajność powstawania tlenków  $\text{N}^{(I)}_2\text{O}$  i  $\text{N}^{(II)}\text{O}$  w reakcjach nityfikacji i denitryfikacji wynosi od 1 do 8% azotu zawartego w końcowych produktach. Obydwa tlenki powstają w podobnych ilościach i światową roczną emisję każdego z nich szacuje się na 8 mln t N- $\text{NO}_x$ .

Wytwarzanie NO w glebie i jego zeń ulatnianie zależy od szybkości dyfuzji gazu i zdolności gleby do jego ponownego mikrobiologicznego wiązania lub pobierania przez rośliny. Tlenek azotu wytworzony w glebie ma dużą reaktywność, zwłaszcza dlatego, że może ponownie uczestniczyć w reakcji nityfikacji w kierunku powstawania  $\text{NO}_2$ , a także w reakcji denitryfikacji w kierunku powstawania  $\text{N}_2$ . Stężenie obydwóch tlenków w glebie zależy od stanu równowagi między ich obecnością w fazie gazowej gleby a ich pobieraniem przez mikroorganizmy i rośliny. Powoduje to, iż największe prawdopodobieństwo ich emisji może zachodzić z samej powierzchni gleby, której warstwę emisyjną niektórzy autorzy określają na 0–1 cm [DUNFIELD, KNOWLES, 1999]. W tej warstwie droga dyfuzji jest krótsza i jest ona wystawiona na działanie wiatru, unoszącego dyfundujący gaz. Wydłużenie drogi dyfuzji z głębszych warstw gleby zwiększa prawdopodobieństwo utlenienia NO do  $\text{NO}_2$ , który z łatwością ulega wiązaniu biologicznemu [MCKENNEY, DRURY, 1997]. Zwięzła struktura gleby lub zasklepienie jej powierzchni ogranicza dyfuzję gazu i jego emisję. Tekstura gleby decyduje ostatecznie o wydajności emisji. Stwierdzono, że z gleb zwięzłych emisja NO jest minimalna (tab. 3). Odwadnianie gleb (drenowanie) polepsza ich strukturę przez zwiększenie ich porowatości i lepsze napowietrzenie, przeto w odpowiednio zdrenowanych glebach emisja NO jest ograniczana przez jego wiązanie [STARK i in., 2002].



Rys. 1. Model „dziury w rurze” opisujący zależność między wypełnieniem wodą przestrzeni porowatej gleby a powstawaniem i emisją tlenków azotu [BOUWMAN, 1998]

Fig. 1. “Hole-in-the-pipe” model describing the relationship between fulfillment of soil pores with water and the formation and emission of nitrogen oxides [BOUWMAN, 1998]

**Tabela 3.** Zależność między teksturą gleby a emisją  $\text{NO}$  [FAO, 2001]

**Table 3.** The relationship between soil texture and  $\text{NO}$  emissions [FAO, 2001]

Uziarnienie gleby Soil texture	Liczba obserwacji Number of observations	Średnia emisja $\text{NO}$ , $\text{kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ Mean $\text{NO}$ emission, $\text{kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$
Grube Coarse	71	1,5
Średnie Medium	13	0,4
Drobne Fine	5	0,0

Powstawanie  $\text{NO}$  i jego ulatnianie z gleby są wypadkową licznych uwarunkowań, takich jak umiejscowienie reakcji w profilu, tekstura gleby, zawartość w niej wody, dostępność tlenu, zawartość organicznych i mineralnych związków azotu, postaci i ilości stosowanych nawozów zawierających azot, zawartości materii organicznej i jej łatwo utleniających postaci, stosowanie inhibitorów nityfikacji itp. Znaczenie każdego z tych czynników omówiono poniżej.

## CZYNNIKI REGULUJĄCE EMISJĘ NO

**Klimat.** Emisja NO z gleb w klimacie ciepłym jest większa niż w klimacie umiarkowanym, co wynika z nielicznych, zresztą, pomiarów. Potwierdzają one przypuszczenie, że w klimacie zwrotnikowym emisja NO jest większa niż emisja N<sub>2</sub>O, aczkolwiek tylko liczba pomiarów emisji N<sub>2</sub>O jest wystarczająco duża (tab. 4).

**Tabela 4.** Wpływ klimatu na emisję N<sub>2</sub>O i NO [FAO, 2001]

**Table 4.** The impact of climate on N<sub>2</sub>O and NO emission [FAO, 2001]

Typ klimatu Climate type	Emisja N <sub>2</sub> O N <sub>2</sub> O emissions		Emisja NO NO emissions		NO:N <sub>2</sub> O
	<i>n</i>	kg N·ha <sup>-1</sup> ·rok <sup>-1</sup> kg N·ha <sup>-1</sup> ·year <sup>-1</sup>	<i>n</i>	kg N·ha <sup>-1</sup> ·rok <sup>-1</sup> kg N·ha <sup>-1</sup> ·year <sup>-1</sup>	
Umiarkowany kontynentalny Temperate continental	253	2,2	19	1,1	0,5
Umiarkowany oceaniczny Temperate oceanic	389	2,5	34	1,1	0,44
Podzwrotnikowy, opady latem Podzwrotnikowy, summer rains	50	4,2	18	1,0	0,11
Podzwrotnikowy, opady zimą Subtropical, winter rains	61	5,7			
Zwrotnikowy, gorący i wilgotny Tropical, hot and humid	77	2,1	18	2,7	2,3

Objaśnienia: *n* – liczba obserwacji.

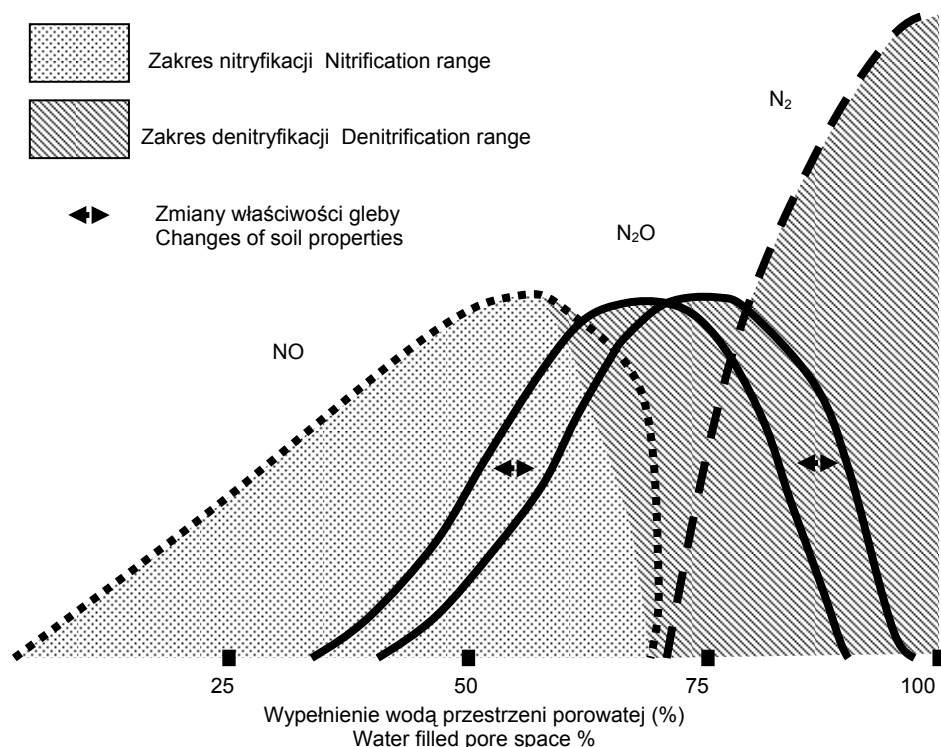
Explanations: *n* – number of observations.

**Tekstura gleby.** Porowatość gleby decyduje o szybkości dyfuzji w niej gazów i w efekcie o docieraniu tlenu z powietrza w głąb gleby i uwalnianiu zeń gazowych produktów nityfikacji i denityfikacji. Liczne badania wykazały największą emisję z gleb luźnych i małą, prawie na pograniczu czułości pomiarów, z gleb zwięzłych, co potwierdza powyższe przypuszczenia (tab. 3).

**Temperatura gleby.** Podwyższenie temperatury o 10°C zwiększa dwukrotnie wydajność reakcji chemicznej, co powoduje, że emisja tlenków azotu z gleb w tropiku jest wyraźnie większa niż z gleb strefy umiarkowanej. Zależność tę potwierdzono w licznych badaniach na przykładzie gleb tropikalnych sawann [CARDENAS i in., 1993; SKIBA, FOWLER, SMITH, 1994; WILLIAMS, FEHSENFELD, 1991] stwierdzili, że w klimacie umiarkowanym temperatura gleby i stężenie w niej azotanów decyduje w 60% o emisji NO z gleb rolniczych i naturalnych, z których stosunkowo największe ilości tego tlenu emitują w sezonie letnim, gdy temperatura gleby jest większa, a uwilgotnienie mniejsze.

**Zawartość wody w glebie.** BOUWMAN [1998] przedstawił model ilustrujący zależność składu emisji gazowych w zależności od wilgotności gleby, wyrażonej wypełnieniem wodą przestrzeni porowatej gleby (ang. „water filled pore space” – WFPS) (rys. 2). Kierunki przemian związanego azotu w glebie zależą od jej uwilgotnienia, określanego często jako WFPS. Największa emisja NO następuje, gdy WFPS jest w granicach od 30 do 60%, a emi-





© PN 2007

Rys. 2. Zależność między wypełnieniem wodą przestrzeni porowatej gleby a powstawaniem tlenków azotu

Fig. 2. The relationship between the fulfillment of soil pores with water and formation of nitrogen oxides

cja  $\text{N}_2\text{O}$ , gdy WFPS mieści się w zakresie od 50 do 80% lub od 60 do 90%, w zależności od właściwości gleby. Niestety, powyższe dane odnoszą się do gleb w tropiku, w których obydwie omawiane reakcje mają bardziej wyrazisty przebieg. Właściwości dyfuzyjne gleby i długość drogi przenikania w niej  $\text{NO}$  powodują, że emisja tego gazu może być spowalniana lub nasilana w zależności od zmieniającego się uwilgotnienia gleby. Według DAVIDSONA [1991] wypełnienie WFPS w 60% jest wartością graniczną, zapewniającą dostatek wody lub tlenu niezbędnych do przebiegu procesów mikrobiologicznych w glebie. Optymalne uwilgotnienie gleby, sprzyjające emisji  $\text{NO}$ , mieści się między 30 a 60% WFPS [CARDENAS i in., 1993].

Nawilżanie przesuszonych gleb powoduje pulsacyjne nasilenie procesów mineralizacji, nityfikacji i denityfikacji, co skutkuje zwiększoną emisją  $\text{NO}$ , która jednak może zmniejszać się w kolejnych zdarzeniach nawilżania. Zmienność (pulsacja) emisji  $\text{NO}$  jest ważnym zjawiskiem w klimacie z wyraźnie występującymi sezonami wilgotnymi i suchymi. Pierwszy deszcz w suchej glebie może wywołać emisję  $\text{NO}$  o 10–100 razy większą od emisji tła. Ta nasiloną emisją szybko zanika po kilku dniach. Zjawisko to wynika z dużego nagromadzenia nieorganicznych związków azotu w suchej glebie i ponownego uaktywnienia bakte-

rii glebowych [DAVIDSON, 1992; DAVIDSON i in., 1993]. Według YIENGERA i LEVY'EGO [1995], to emisja w tropiku o dużej zmienności przyczynia się do emisji w skali światowej, wynoszącej 1,3 mln t N-NO<sub>x</sub>·r<sup>-1</sup>, co stanowi 24% emisji całkowitej z gleb, szacowanej przez autorów na 5,5 mln t N-NO<sub>x</sub>·r<sup>-1</sup>.

Model BOUWMANA [1998], symulujący emisję tlenków azotu w zależności od wilgotności gleby (rys. 2), znalazł potwierdzenie również w odniesieniu do gleb strefy umiarkowanej. LANG i in. [1995] nie stwierdzali emisji tych gazów z dziewiczych torfowisk, jednak po odwodnieniu tych gleb i ich zalesieniu emisja nadal była niewielka i wynosiła 1,4 g N·ha<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>, a po przeznaczaniu ich pod łąki osiągnęła już 15,4 g N·ha<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>. Pozostawienie gleb torfowych bez okrywy roślinnej sprzyjało nasilonej emisji, która średnio dochodziła aż do 72 g N·ha<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>. Autorzy ci wnioskuje, że obniżeniu poziomu wody w glebach torfowych będzie towarzyszyła emisja tlenków azotu, a sposób zagospodarowania pomelioracyjnego tych gleb będzie miał największy wpływ na emisję. Podobne zależności stwierdzili STARK i in. [2002], badając emisję NO z mineralnych gleb pod pastwiskami i lasami w Ameryce Północnej. Emisja z nich zwiększała się od 0,02 z suchych gleb do 5,8 g N·ha<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> po godzinie od ich nawodnienia. DEL PRADO i in. [2006] stwierdzili, iż zwiększanie uwilgotnienia gleby ogranicza w niej dostępność tlenu i zmniejsza produkcję i emisję NO, a zwiększa emisję N<sub>2</sub>O i N<sub>2</sub>, co jest zgodne z obserwacjami innych autorów, świadczącymi że optymalna emisja NO następuje z gleby, gdy WFPS wynosi 30–40%.

**Wtórne wiązanie NO powstałego w glebie.** Przed dotarciem NO do powierzchni gleby dyfunduje on przez system porowaty gleby, w którym mikroorganizmy lub korzenie roślin mogą go związać [LUDWIG i in., 2001]. CELLIER i in. [1997] uważają ponadto, że NO i NO<sub>2</sub> są pobierane bezpośrednio przez rośliny z atmosfery. Zagadnienie wtórnego wiązania tlenków w glebie obrazują wyniki doświadczenia DUNFIELDA i KNOWLESA [1999], którego założeniem było, że nityfikacja jest głównym źródłem NO przenikającego w profilu gleby, nawet gdy jest on bliski wysycenia wodą. Stwierdzono, że w glebie nawożonej NH<sub>4</sub>Cl zwiększyła się emisja NO zarówno przez stymulację jego powstawania w procesie nityfikacji, jak i względne mniejsze jego pobieranie przez rośliny w wyniku większej podaży przyswajalnego azotu. Ostatecznie ilość NO powstałego w wyniku nityfikacji stanowiła aż 26% azotu dodanego z nawozem, z której to ilości tylko 5% przeniknęło przez glebę i ulotniło się z jej powierzchni.

W doświadczeniu laboratoryjnym badano powstawanie i przepływ NO w cylindrze gleby (gliny). W warunkach tlenowych powstawało w glebie 3,7 ng N-NO<sub>x</sub>·g<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup> – ponad 60 razy więcej niż w warunkach beztlenowych. Z ok. 30% ulegających redukcji azotanów (V) powstawał NO, w większości, prawie 90%, w wyniku przemian biologicznych [JOHANSSON, GALBALLY, 1984]. Wilgotne gleby są bardziej podatne na wiązanie NO z atmosfery.

**Użytkowanie i uprawa.** Uprawa roli i uprawiane rośliny decydują o fizycznych właściwościach gleby, od których w dużym stopniu zależy emisja NO. Rośliny wieloletnie poprawiają strukturę gleby, co ułatwia ulatnianie gazów, natomiast uprawa płużna pogarsza tę strukturę i sprzyja emisji NO (tab. 5). Uprawa płużna zwiększa porowatość i napowietrzenie gleby, a także powierzchnię pokrywy glebowej. Te zmiany fizyczne sprzyjają powstawaniu azotanów (V) oraz ułatwiają penetrację tlenu w głąb gleby, a tlenu azotu z gleby do atmosfery [YAMULKI, JARVIS, 2000]. Zaoranie sawanny w Wenezueli spowodowało zwiększenie się w glebie zawartości azotanów (V), co skutkowało pięciokrotnym zwiększeniem emisji NO [SANHUEZA i in., 1994]. PARSONS i KELLER [1995] określili, że w kli-

**Tabela 5.** Wpływ uprawianej rośliny na emisję NO**Table 5.** The effect of grown plants on NO emissions

Rodzaj uprawy Crops	Liczba obserwacji Number of observations	Średnia emisja NO, kg N·ha <sup>-1</sup> ·rok <sup>-1</sup> Mean NO emission, kg N·ha <sup>-1</sup> ·year <sup>-1</sup>
Trawa Grass	23	1,9
Motylkowe Legume	16	0,7
Ryż Rice	2	1,4
Inne Others	51	1,3

macie umiarkowanym głównym źródłem emisji NO są gleby uprawne, a w tropiku – gleby pastwisk. Wpływ mechanicznej uprawy gleby na mineralizację materii organicznej jest dobrze rozpoznany, nie dziwi więc, że uprawa ta sprzyja emisji tlenków azotu zarówno w klimacie umiarkowanym, jak i tropikalnym. Emisja NO zależy od zawartości organicznego węgla w glebie (tab. 6). Proces mineralizacji jest bardziej nasilony w glebach bogatych w węgiel, w konsekwencji nasila się także proces nityfikacji. VALENTE i THORNTON [1993] porównywali wpływ różnego użytkowanie gleby i obserwowali największą emisję NO z gleby pastwisk, bogatszych w węgiel, mniejszą z gleb uprawnych, a najmniejszą z leśnych. Natomiast PARSONS i KELLER [1995] stwierdzili w Kostaryce odwrotną zależność, to jest większą emisję NO z gleb użytkowanych leśnie niż z tych samych gleb wykorzystywanych od 20 lat jako pastwiska.

**Tabela 6.** Wpływ zawartości węgla organicznego w glebie na emisję NO**Table 6.** The effect of organic carbon content in soil on NO emissions

Zawartość węgla organicznego, % Organic carbon content, %	Liczba obserwacji Number of observations	Średnia emisja NO, kg N·ha <sup>-1</sup> ·rok <sup>-1</sup> Mean NO emission, kg N·ha <sup>-1</sup> ·year <sup>-1</sup>
<3,0	47	0,5
>3,0	8	4,5

VENTEREA i in. [2004] uważają, że powstawanie NO w glebach leśnych świadczy, iż ekosystem ten zmierza do stanu wysycenia azotem. Pogląd ten autorzy oparli na doświadczeniu, w którym obszar jednej zlewni nawozili przez 13 lat z powietrza nawozem azotowym w dawce 30 kg N·ha<sup>-1</sup>·rok<sup>-1</sup>, a sąsiednią zlewnię, traktowaną jako odniesienie, pozostawili bez nawożenia. Po tym okresie średnia emisja z nawożonych gleb w zlewni wynosiła 0,15–1,6, a z gleb zlewni odniesienia 0,05–0,37 g N-NO·ha<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>.

BUTTERBACH-BAHL i in. [1997] badali emisję NO<sub>x</sub> z gleb leśnych w Niemczech. Największą ich emisję stwierdzili z gleb lasów świerkowych, dochodzącą do 112 g N·ha<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>, a mniejszą z gleb lasów brzoźowych i sosnowych. Wapnowanie gleb leśnych zmniejszyło tę emisję o 25–30%. Stosunek azotu w emitowanych gazach (NO:N<sub>2</sub>O) był największy dla gleb z lasów świerkowych – 10,9 i znacznie mniejszy z lasów sosnowych i najmniejszy z lasów brzoźowych – 0,6. Powyższe wyniki pozwoliły autorom na wnioskowanie, że emisja obydwóch gazów pochodzi głównie ze ściółki. HORVÁTH, FÜHRER i LAJTHA [2006] stwierdzili, że emisja NO z gleb pod lasami świerkowymi na Węgrzech wynosiła 2,9, a pod

lasami dębowymi –  $5,0 \text{ g N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ . Emisje te były odpowiednio aż dziesięciokrotnie mniejsze niż emisje  $\text{N}_2\text{O}$ , gdyż z uwagi na duże uwilgotnienie gleb i mały w nich stosunek zawartości C i N dominował w nich proces denitryfikacji. Badania PILEGAARDA, HUMMELSHRJA i JENSENA [1999], przeprowadzone w świerkowych lasach duńskich, pozwoliły na oszacowanie emisji NO na  $3,15 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ , co przeczy poglądom o niewielkiej emisji NO z gleb leśnych w klimacie umiarkowanym. Autorzy przypisują ten fakt dużemu ładunkowi amoniaku w opadzie atmosferycznym.

KELLER i REINERS [1994] prowadzili badania na terenach leśnych i pól w tropiku, gdzie stwierdzili największą emisję NO z gleb porzuconych pastwisk, większą niż z gleb po wylesieniu. Wykarczowanie i zamiana tropikalnego lasu na pastwisko skutkowało zwiększoną emisją NO z gleby w ciągu pierwszych lat. Emisja ta, zarówno z gleby pastwiska, jak i z odnawiającego się lasu, ulegała istotnemu zmniejszeniu następnymi latami [SANHUEZA, 1997]. W warunkach półpustynnych sawanny Kalahari badano emisję NO z gleb pod różną roślinnością – drzewiastą, krzaczastą, trawiastą oraz gleby bez roślinności. Największą emisję stwierdzono z gleb najmniej naruszonych ekosystemów – łąk wieloletnich i lasów [FEIG, MEIXNER, 2007]. Emisja NO z gleby pastwiska w Brazylii, mierzona w tej samej temperaturze i podobnej wilgotności gleby, była 9 razy mniejsza niż z gleby sąsiadującego starego lasu. Powierzchnia gleby badanego starego lasu wiązała z atmosfery ok. 7 razy więcej azotu  $\text{NO}_2$  niż emitowało zeń azotu w postaci NO [KIRKMAN i in., 2002].

Wydaje się, że struktura gleby pod trwałymi użytkami zielonym sprzyja dyfuzji NO ku powierzchni, co powoduje większe zainteresowanie emisją tlenków azotu z tych gleb, zwłaszcza  $\text{N}_2\text{O}$  (tab. 5). Gleby trwałych użytków zielonych są bogatsze w materię organiczną, co sprzyja większej dyfuzji w nich gazów, ze względu na ich większą porowatość. Szacowana emisja  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) z gleb użytków zielonych w klimacie umiarkowanym mieści się w granicach od 0,003 do  $101 \text{ ng N}\cdot\text{NO}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $0,0026\text{--}87 \text{ g N}\cdot\text{NO}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ), średnio  $4,17 \text{ ng N}\cdot\text{NO}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $3,6 \text{ g N}\cdot\text{NO}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ) [MARTIN i in., 1998]. Tak duża rozbieżność wyników utrudnia inwentaryzację emisji z tych ekosystemów, a z uwagi na bardziej urozmaicone przemiany i obieg w nich azotu można oczekiwać z nich większych strat gazowych związków azotu. Autorzy ci badali emisję  $\text{NO}_x$  z gleb w 4 miejscach na pastwiskach w Kolorado, największą obserwowali w sezonie letnim – od 4,7 do 9,0, a w sezonie zimowym – od 0,17 do  $1,3 \text{ g N}\cdot\text{NO}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ . Niemniej emisja w sezonie zimowym stanowiła 25% emisji rocznej. Zbiór roślinności łąkowej sprzyja emisji NO wkrótce po pokosie, jednak rosnąca ruń łąkowa wiąże jego produkt utlenienia –  $\text{NO}_2$  i sumaryczna emisja jest ujemna. Zjawisko to wynika z utleniania NO ozonem w atmosferze runi i osadzania się powstałego  $\text{NO}_2$  na powierzchni roślin, a zarazem dyfuzji tego gazu w głąb rośliny [YIENGER, LEVY, 1995]. WALKER i in. [2002] badali w czasie dwóch lat emisję gazowych związków azotu ze strefy buforowej (ang. “riparian zone”), wydzielonej na wieloletnim pastwisku dla bydła. Średnia emisja NO,  $\text{NH}_3$  i  $\text{N}_2\text{O}$  z pastwiska wyniosła odpowiednio 2,9, 1,35 i  $24,2 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ . Zaprzestanie wypasu spowodowało niewielkie zmiany w tych emisjach, które stanowiły stosownie 1,8, 0,63 i  $24,5 \text{ N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ . Emisja NO była dodatnio skorelowana z temperaturą gleby i stężeniem w niej azotanów (V).

Zaniechanie pluznej uprawy gleby (ang. “notill”) sprzyja ograniczeniu emisji NO, która z nieoranego pola wyniosła średnio 1,0, a z oranego aż  $7,4 \text{ N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  [KEVIN, DICKERSON, 1998]. Z gleb pod uprawą warzyw emisja tego gazu może być duża. AKIYAMA i TSURUTA [2003] mierzyli emisję NO z gleby, na której przez dwa miesiące uprawiano kapustę

(*Brassica* spp.), a przez pozostałą część roku ugorowano. Stosowano trzy rodzaje nawozów w dawce  $150 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$ : mocznik, pomiot drobiu lub gnojowicę świńską. Emisja NO wyniosła odpowiednio: 100, 166 i  $1480 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ . W Korei emisja NO z pól ryżowych i z gleb zalewanych przyplływem morza była wyraźnie mniejsza niż z pola położonego powyżej zalewu, na którym uprawiano cebulę. Na tym ostatnim polu emisja NO była największa tuż po nawiezieniu azotanem amonu, a w ciągu doby – w godzinach popołudniowych, gdy gleba była najbardziej nagrzana [KIM, KIM, 2002].

**Wpływ nawożenia.** Głównym czynnikiem stymulującym emisję NO z gleb uprawnych jest ich nawożenie, zwłaszcza azotowymi nawozami mineralnymi. Emisja NO z nawozów stanowi od 5 do 50% jego całkowitej emisji z gleby [SKIBA i in., 1997]. YIENGER i LEVY [1995] oszacowali, że globalnie z nawozami mineralnymi i naturalnymi wprowadza się do gleby rocznie ok. 170 mln t azotu (N), z której to ilości 0,3–3% ulatnia się do atmosfery w postaci NO. W Szwajcarii badano emisję NO z gleby pod uprawą pszenicy, nienawożoną i nawożoną  $40 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$  w postaci azotanu amonu. Pomiary wykonywano w sposób ciągły, od początku ruszenia wegetacji do końca maja. Największą emisję obserwowano tuż po zastosowaniu nawozu lub po nawodnieniu gleby. Emisja miała charakter pulsujący i współwystępowała ze zmieniającą się zawartością amonu w glebie, co trwało od 4 do 21 dni po zabiegu nawożenia [GUT i in., 1999]. MALJANEN i in. [2007] stwierdzili, że emisja NO z plam moczu pozostawionego przez krowy na pastwisku w Finlandii wynosiła  $12,5 \text{ g N}\cdot\text{d}^{-1}$ , była 5 razy większa niż z poletek kontrolnych i utrzymywała się na tym poziomie do następnego roku. Emisja z plam krowieńca osiągała tylko  $3,5 \text{ g N}\cdot\text{d}^{-1}$  i była tylko niewiele większa niż z poletek kontrolnych. Łączna emisja  $N_2O$  i NO z plam odchodów stanowiła przeciętnie 14% całkowitej emisji z pastwiska jesienią i aż 34% latem.

Uważa się, iż stosowanie nawozów o spowolnionym działaniu lub inhibitorów nityfikacji może przyczyniać się do ograniczenia emisji tlenków azotu. SKIBA, SMITH i FOWLER [1993] stwierdzili, że zastosowanie inhibitora DCD (dwucyjanodwuamidu) zmniejszyło emisję NO o 92% z uprawy rajgrasu. Nawozy azotowe o spowolnionym działaniu oraz inhibitory nityfikacji powodują zmniejszanie emisji NO [SMITH, MCTAGGART, TSURUTA, 1997]. YIENGER i LEVY [1995] stwierdzili znacznie mniejszą emisję z gleb z pokrytych zieloną roślinnością, niż z jej pozbawionych.

**Rodzaj nawozu azotowego.** Proces nityfikacji jest głównym źródłem powstawania i emisji NO, dlatego można spodziewać się jego większej emisji po zastosowaniu nawozów, zawierających amon. Liczne badania tylko częściowo potwierdziły ten pogląd (tab. 7). Nieproporcjonalnie dużą emisję stwierdzano po zastosowaniu bezwodnego amoniaku, po którym odczyn gleby jest przez jakiś czas zasadowy. Liczba badań na ten temat jest jednak niewielka, podobnie jak liczba pomiarów po zastosowaniu nawozów niezawierających amonu. Wprawdzie bardziej rozbudowane badania SEILERA i SLEMRA [1991] wykazały inny obraz. Mierzyli oni emisję NO z gleb ornych przez 4 tygodnie po zastosowaniu różnych nawozów azotowych. Największą emisję, wyrażoną procentowym udziałem azotu w nawozie, stwierdzili po zastosowaniu mocznika – 3,2% oraz kolejno mniejsze po zastosowaniu  $NH_4Cl$  – 1,2%,  $NH_4NO_3$  – 0,70% i  $NaNO_3$  – 0,14%. Stwierdzili również, iż po nawiezieniu ugorowanej gleby mocznikiem emisja NO była pięciokrotnie większa niż po nawiezieniu jej azotanem amonu.

Na wieloletnim doświadczeniu ściśłym założonym na użytku zielonym w IMUZ ZD w Falentach wykonano pomiar emisji NO w maju 1999 r. z gleb na kwaterach nawożonych

**Tabela 7.** Wpływ rodzaju nawozu azotowego na emisję NO**Table 7.** The effect of various nitrogen fertilizers on NO emissions

Rodzaj nawozu Kind of fertiliser	Emisja NO [FAO, 2001]	NO emissions [FAO, 2001]
	liczba obserwacji number of observations	średnia emisja NO kg N·ha <sup>-1</sup> ·rok <sup>-1</sup> mean NO emission kg N·ha <sup>-1</sup> ·year <sup>-1</sup>
Bezwodny amoniak Anhydrous ammonia	2	16,3
Azotan amonu Ammonium nitrate	17	1,7
Azotan wapnia Calcium nitrate	5	0,5
Mocznik Urea	19	1,3

240 kg N·ha<sup>-1</sup>. Średnia czterodniowa emisja NO z poletek nawożonych azotanem amonu wyniosła 25,7 g N·ha<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> i była ośmiokrotnie większa niż z poletek nawożonych azotanem wapnia w dawce 3,1 g N·ha<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> [YAMULKI i in., 2000].

Przeprowadzono tylko nieliczne badania emisji NO z gleby po zastosowaniu nawozów naturalnych lub ścieków czy osadów ściekowych. PEIRCE i ANEJA [2000] stosowali w doświadczeniach osady ściekowe i po ich zastosowaniu obserwowana emisja NO z gleby mieściła się w granicach 36–65 g N·ha<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>, a ponad 42% tej emisji pochodziło z warstwy gleby 0–1 cm. Emisja ta z głębokości 20 cm była już nieistotna. Badania wykonane w stanie Nowa Karolina wykazały także, że ścieki komunalne lub osady ściekowe wprowadzone do gleby, podobnie jak odchody zwierzęce, przyczyniają się do nasilania emisji NO, która po zastosowaniu ścieków osiągała średnio 54 g N·d<sup>-1</sup>, osadów ściekowych – 39 g N·d<sup>-1</sup>, a mineralnych nawozów azotowych – 38 g N·d<sup>-1</sup>, podczas gdy emisja po zastosowaniu gnojowicy świńskiej wyniosła tylko 3,5 g N·d<sup>-1</sup> [JOUSSET, TABACHOW, PEIRCE, 2001; KI DON CHO, PEIRCE, 2005; TABACHOW i in., 2001]. MCKENNEY i DRURY [1997] sądzą, że zastosowanie nawozów naturalnych nie zwiększa produkcji NO w glebie, lecz prawdopodobnie powoduje nasilenie denitryfikacji i konsumpcji NO przez mikroorganizmy.

**Dawka nawozu azotowego.** Największa liczba doświadczeń nad emisją NO z pól uprawnych dotyczyła poziomu nawożenia azotem. Wykonywali je różni autorzy i w odmiennych warunkach. Porównanie wyników pomiarów wykazało wyraźne zwiększanie się emisji wraz ze zwiększaniem dawki nawozu azotowego (tab. 8). Emisję NO z użytku zielonego w zależności od dawki nawozu azotowego badano na doświadczeniu ścisłym w IMUZ w Falentach, w którym wykazano, że średnia emisja z czterodniowych pomiarów, z poletek

**Tabela 8.** Wpływ dawek azotu na emisję NO [Global estimates..., 2001]**Table 8.** The effect of N application rate on NO emissions [Global estimates..., 2001]

Dawka nawozów N, kg N·ha <sup>-1</sup> N application rate, kg N·ha <sup>-1</sup>	Liczba obserwacji Number of observations	Średnia emisja NO, kg N·ha <sup>-1</sup> ·rok <sup>-1</sup> Mean NO emission, kg N·ha <sup>-1</sup> ·year <sup>-1</sup>
0,0	21	1,7
1–100	45	2,4
100–200	16	2,5
>200	17	4,3

nawożonych dawką  $120 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$  była stosunkowo mała –  $3,1 \text{ g N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ , natomiast z poletek nawożonych dawką  $240 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$  była już wielokrotnie większa –  $20,1 \text{ g N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  [YAMULKI i in., 2000]. VELDKAMP i KELLER [1997] podsumowali wyniki 12 obserwacji przeprowadzonych przez różnych autorów i stwierdzili, że emisja NO jest liniowo skorelowana z ilością azotu zastosowanego w nawozach ( $R^2 = 0,64$ ), a w czasie sezonu wegetacyjnego ulotniło się w ten sposób ok. 0,5% azotu zastosowanego z nawozami. Znacznie różniące się od poprzednich wyniki uzyskali KENNEY i DRURY [1997], którzy pod nawadnianą uprawę kukurydzy zastosowali  $250 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$ , uzupełnione pogłówną dawką  $30 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$ . Na podstawie odpowiednich pomiarów oszacowali emisję gazowych związków azotu, wyrażoną w procentach azotu z nawozów:  $\text{NH}_3$  – 1, NO – 40,  $\text{N}_2\text{O}$  – 14 i jako  $\text{N}_2$  – 46. Dane te były zgodne z bilansem azotu na powierzchni pola, który wykazywał dodatnie saldo w granicach  $50\text{--}100 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$ .

**Modelowanie i inwentaryzacja.** Prace nad modelowaniem emisji  $\text{NO}_x$ , podobnie jak prace doświadczalne, zmierną w dwóch kierunkach

- symulacji procesów glebowych związanych z produkcją tlenków azotu i ich ulatnianiem z powierzchni gleby oraz ich wiązaniem z atmosfery przez materiał glebowy,
- inwentaryzacji emisji w różnych skalach przestrzennych.

Żaden z tych modeli nie jest stosowany na całym świecie, jednak wszystkie posłużyły do inwentaryzacji globalnej emisji tlenków NO i  $\text{N}_2\text{O}$ .

Przykładem pierwszego postępowania są prace BUTTERBACH-BAHL i in. [2001]. Zespół ten w swoich badaniach stosował model PnET-N-DNDC (ang. „Photosynthesis and Evapotranspiration-Nitrification-Denitrification and Decomposition”), zastosowany do wszystkich gleb leśnych w Bawarii. Wykazali oni, że w 1997 r. uległo emisji 4,2 mln t N-NO i 66 mln t N- $\text{N}_2\text{O}$ . Emisja NO stanowiła jednak tylko 4,6% emisji  $\text{NO}_x$  ze wszystkich źródeł w Bawarii. DAVIDSON i KINGERLEE [1997] stosowali, między innymi, model CASA i przeprowadzili symulację emisji NO z obszarów południowo-wschodnich Stanów Zjednoczonych. Największą emisję NO stwierdzono na terenach rolniczych wzdłuż rzeki Mississippi, stanowiła ona tylko 10% emisji z innych sektorów, miała jednak duże znaczenie lokalne. JAEGLE i in. [2004] badali stężenie  $\text{NO}_2$  w słupach atmosfery nad Afryką w 2000 r. i stwierdzili zwiększanie się stężenia tego gazu nie tylko w wyniku palenia się biomasy w sezonach posusznych, lecz także w porze deszczowej – nad pustynią Sahel. Zwiększanie się stężenia rozpoczynało się po 1–3 tygodniach od nastania pory deszczowej. Autorzy ekstrapolowali te wyniki na cały tropik. Emisję z gleby oszacowali na  $3,3 \pm 1,8 \text{ mln t N}\cdot\text{rok}^{-1}$ , i na podobnym poziomie  $3,8 \pm 1,8 \text{ mln t N}\cdot\text{rok}^{-1}$  ze spalania biomasy. Sumaryczna emisja z tropiku wynosiłaby  $7,3 \text{ mln t N}\cdot\text{rok}^{-1}$ , co stanowiłoby 2 razy więcej w stosunku do poprzednich ocen.

Inwentaryzację globalnej emisji NO i  $\text{N}_2\text{O}$  z gleby z wykorzystaniem modeli symulujących emisję z różnych ekosystemów i zastosowanych uprzednio wyznaczonych współczynników emisji przeprowadzili BOUWMAN [1990], DAVIDSON [1991], YIENGER i LEVY, 1995], DAVIDSON i KINGERLEE [1997], OLIVER in. [1998] oraz MOSIER [1999]. Otrzymane wyniki nie wykazywały większego zróżnicowania, gdyż stosowano to samo postępowanie i wykorzystywano podobne przeliczniki, wprowadzając niewielkie poprawki lub uzupełnienia. MOSIER [1999] uważa, że jeśli uwzględni się pobieranie  $\text{NO}_2$  z atmosfery przez rośliny, to całkowita emisja NO z gleby stanowi co najmniej  $13 \text{ mln t N}\cdot\text{NO}_x\cdot\text{rok}^{-1}$ . Wszystkie powyższe dane, opracowane przez BOUWMANA [2001], zestawiono w tabeli 1.

Na szczególną uwagę zasługuje inwentaryzacja emisji NO z gleb uprawnych przeprowadzona przez STOHLA i in. [1996], gdyż szacunki obejmują również Polskę. Emisja NO z gleb uprawnych w 1994 r. w całej Europie wynosiła 535 kt N-rok<sup>-1</sup>, co stanowi 8% emisji pirogeniczej. Te szacunki emisji są jedynymi wykonanym dla Polski i określają ją na 19,7 mln t N-NO-rok<sup>-1</sup>, co stanowi 5,8% całkowitej emisji z Polski w 1994 r. (tab. 9). Dla porównania całkowita emisja NO<sub>x</sub> w Holandii w latach 1997–1998 wyniosła 144 000 t N, w tym 9 050 t z sektora rolniczego i 16 300 t z ekosystemów naturalnych [COENEN i in., 2000]. W Austrii natomiast emisja NO<sub>x</sub> wyniosła 11 130 t N w 1995 r., 35% z tej ilości pochodziło z gleb uprawnych. Emisja ta zwiększyła się dwukrotnie w latach 1955–1995 [DERSCH, BÖHM, 1997].

**Tabela 9.** Emisja NO w wybranych krajach europejskich z gleb i ze źródeł pirogeniczných, kt N-rok<sup>-1</sup> [STOHL i in., 1996]

**Table 9.** NO emission from some European countries: from soils and fossil fuel combustion, kt N-year<sup>-1</sup> [STOHL *et al.*, 1996]

Kraj Country	Emisja z gleb Emissions from soil	Emisja pirogeniczna Fossil fuel combustion
Francja France	61,6	549,2
Niemcy Germany	45,3	972,1
Grecja Greece	12,5	198,0
Irlandia Ireland	9,8	38,4
Włochy Italy	31,5	362,4
Holandia The Netherlands	8,8	120,6
Polska Poland	19,7	340,7
Dawny ZSRR Former USSR	120,1	825,8
Hiszpania Spain	35,6	151,8
Wielka Brytania UK	25,4	770,5
Razem Europa Total	535,4	6 437,3

Holland i Lamarque za: MOSIER [1999] oszacowali opad NO na powierzchnię Ziemi z wyróżnieniem różnych ekosystemów. Oceany, mimo największej powierzchni, nie są największym odbiorcą tego gazu. Są nim grunty uprawne, mimo ich małej powierzchni (tab. 10).

**Spalanie biomasy.** Wprawdzie proces ten tylko pośrednio dotyczy emisji NO z gleby, ma on jednak istotne znaczenie w całkowitym bilansie emisji. W skali światowej spalaniu ulega od 2 do 5% roślinności pokrywającej gleby. Palenie suchej roślinności na powierzchni gleby zwiększa w niej przejściowo zawartość azotu mineralnego, a równocześnie ogranicza jego pobieranie przez rośliny oraz mikroorganizmy glebowe, co powoduje istotne zwiększenie emisji tlenków NO<sub>x</sub> [SKIBA, FOWLER, SMITH, 1997]. Osobnym zagadnieniem jest spalanie biomasy w celach energetycznych, stosowane nagminnie do dzisiaj w krajach rozwijających się, a propagowane obecnie w krajach rozwiniętych jako odnawialne źródło energii, co w odniesieniu do emisji NO<sub>x</sub> wymaga rozważenia. Biomasa, zwłaszcza pochodząca z uprawy, zawiera do 2% azotu w s.m. Jej spalanie powoduje uwalnianie amoniaku, który częściowo emituje do atmosfery, lecz w procesie spalania w większości utlenia się do



**Table 10.** Całkowity opad N- $NO_x$  na powierzchnię Ziemi [MARTIN i in., 2007]**Table 10.** Total N- $NO_y$  deposition on the earth's surface [MARTIN *et al.*, 2007]

Rodzaj powierzchni Deposition on	Średnio, mln t N-rok <sup>-1</sup> Mean, mln t N-year <sup>-1</sup>
Oceany Oceans	16,2
Łąd Lands	22,9
– obszary wiejskie rural areas	10,6
– naturalna roślinność natural vegetation	10,9
– lasy forests	3,1
– tereny niezalesione non-forested land	7,8
Całkowity opad światowy Total global deposition	39,1

$NO_x$  i w tej postaci przenika do atmosfery. Ponadto uprawa roślin przeznaczonych na biomasę wymaga, ze względów ekonomicznych, raczej intensywnego nawożenia, nie tylko azotem. Końcowy bilans może zatem okazać jednak niezbyt korzystny dla środowiska.

## PODSUMOWANIE

Zjawisko emisji tlenków  $NO$  i  $NO_2$  z gleby rozpoznano dopiero 30 lat temu, mimo to oszacowano ich globalną emisję oraz wyznaczono rolę głównych czynników ją kształtujących. Globalna emisja  $NO_x$  z gleby i ze spalania biomasy osiąga ok. 20 mln t N- $NO_x$  rocznie, co odpowiada nagłośnionej emisji ze spalania kopalnych zasobów energetycznych. Największa emisja  $NO$  i  $NO_2$  z gleby i ze spalania biomasy pochodzi z kontynentów zwrotnikowych i podzwrotnikowych. Propagowane stosowanie biomasy w celu zmniejszenia emisji  $CO_2$  ze spalania zasobów kopalnych zwiększy emisję tlenków azotu, co należy brać pod uwagę w obliczaniach zakładanych zysków środowiskowych.

Emisja tlenków  $NO$  i  $NO_2$  z gleby pochodzi głównie z procesu nityfikacji, którego wydajność zależy od przebiegu mineralizacji glebowej materii organicznej i dostępności amonu w glebie. Innym czynnikiem regulującym tę emisję jest wypełnienie wodą przestrzeni porowatej gleby, a w glebach uprawnych rodzaj i ilość stosowanych nawozów azotowych. Emisja tlenków azotu z gleby pochodzi w 41% z gleb uprawnych, w 35% z użytków trawiastych i w 16% z gleb lasów tropikalnych [SKIBA, FOWLER, SMITH, 1997].

W glebie powstaje znacznie więcej tlenu  $NO$  niż zeń emituje. Tlenek  $NO$  ulega w niej utlenieniu do  $NO_2$  i obydwa gazy są pobierane przez mikroorganizmy i rośliny. Emituje tylko niewielka porcja powstałego gazu, która dotrze do powierzchni gleby i zeń się ulotni. Emisja  $NO$  i  $NO_2$  jest największa z gleb o luźnej strukturze, a najmniejsza z gleb zwięzłych. Emitowane tlenki powracają na powierzchnię Ziemi z suchym i mokrym opadem atmosferycznym, przyczyniając się do eutrofizacji i zakwaszania środowiska.

Nie ma specjalnych propozycji przeciwdziałania emisji tlenków  $NO$  i  $NO_x$  z gleby, oprócz postępowań przewidzianych do ograniczania rozpraszania związków azotu do środowiska – z rolnictwa w wyniku skuteczniejszego wykorzystywania nawozów azotowych, a z rolnictwa i z ekosystemów naturalnych przez zmniejszenie mineralizacji glebowej materii organicznej.

## LITERATURA

- AKIYAMA H., TSURUTA H., 2003. Nitrous oxide, nitric oxide, and nitrogen dioxide fluxes from soils after manure and urea application. *J. Env. Qual.* 32 s. 423–431.
- BEAR F. E., 1965. *Chemistry of the soil*. New York: Reinhold Publ. Corp. s. 264–275.
- BOUWMAN A. F., 1990. Exchange of greenhouse gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere. W: *Soils and the greenhouse effect*. Pr. zbior. Red. A. F. Bouwman. Chichester: John Wiley s. 61–127.
- BOUWMAN F., 1998. Nitrogen oxides and tropical agriculture. *Nature* 392 (30 April) s. 866–867.
- BUTTERBACH-BAHL K., GASCHÉ R., BREUER L., PAPEN H., 1997. Fluxes on NO and N<sub>2</sub>O from temperate forest soils: impact of forest type, N deposition and of liming on the NO and N<sub>2</sub>O emissions. *Nutrient Cycling Agroecosyst.* 48 (1/2) s. 79–90.
- BUTTERBACH-BAHL K., STANGE F., PAPEN H., LI CH., 2001. Regional inventory of nitric oxide and nitrous oxide emissions for forest soils of southeast Germany using the biogeochemical model PnET-N-DNDC. *J. Geophys. Res.* 106 (D24) s. 34155–34166.
- CARDENAS L., RONDON A., JOHANSSON CH., SANHUEZA E., 1993. Effects of soil moisture, temperature, and inorganic nitrogen on nitric oxide emissions from acidic tropical savannah soils. *J. Geophys. Res.* 98 D8. s. 14783–14790.
- CELLIER P., GERMON J.C., HENAU C., GENERMONT S., 1997. Les émissions d'ammoniac (NH<sub>3</sub>) et d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub> et N<sub>2</sub>O) par les sols cultivés: mécanismes de production et quantification des flux. W: *Maitrise de l'azote dans les agrosystèmes*. Les colloques n° 83. Paris: INRA s. 26–37.
- CHENG W., TSURUTA H., CHENB G., YAGI K., 2004. N<sub>2</sub>O and NO production in various Chinese agricultural soils by nitrification. *Soil Biol. Biochem.* 34 s. 953–963.
- CLEEMPUT VAN O., 1998. Subsoil; chemo- and biological denitrification, N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> emissions. *Nutrient Cycling Agroecosyst.* 52 s. 187–194.
- COENEN P.W.H.G., HARMELEN A.K., DRAAIJERS G.P.J., GROOTVELD VAN G., 2000. Emission data for The Netherlands 1997 and estimates for 1998. Report Series Monitoring of Target Groups no 2. Department for Emission Inventory and Information Management ss. 59.
- DAVIDSON E.A., 1991. Fluxes of nitrous oxide and nitric oxide from terrestrial ecosystems. In: *Microbial production and consumption of greenhouse gases: methane, nitrogen oxides and halomethanes*. Pr. zbior. Red. J.E. Rogers, W.B. Whitman. Washington: Am. Soc. Microbiol. s. 210–235.
- DAVIDSON E.A., 1992. Sources of nitric oxide and nitrous oxide following wetting of dry soil. *J. Soil Sci. Soc. Am.* 56 s. 95–102.
- DAVIDSON E.A., MATSON P.A., VITOUSEK P.M., RILEY R., DUNKIN K., GARCIA-MENDEZ G., MAASS J.M., 1993. Processes regulating soil emissions of NO and N<sub>2</sub>O in a seasonally dry tropical forest. *Ecol.* 74 s. 130–139.
- DAVIDSON E.A., KINGERLEE W., 1997. A global inventory of nitric oxide emissions from soils. *Nutrient Cycling Agroecosyst.* 48 (1/2) s. 37–50.
- DEL PRADO A., MERINO P., ESTAVILLO J. M., PINTO M., GONZALEZ-MURUA C., 2006. N<sub>2</sub>O and NO emissions from different N sources and under a range of soil water content. *Nutrient Cycling Agroecosyst.* 74 s. 229–243.
- DERSCH G., BÖHM K., 1997. Anteil der Landwirtschaft an der Emission klimarelevanter Spuren Gasen in Österreich. *Bodenkultur* 48 (2) s. 115–129.
- DUNFIELD P.F., KNOWLES R., 1999. Nitrogen monoxide production and consumption in an organic soil. *Biol. Fert. Soil* 30 s. 153–159.
- Effects of liming and nitrogen fertilizer application on soil acidity and gaseous nitrogen oxide emissions in grassland systems. Pr. zbior. Red. O. Oenema, A. Sapek. Falenty: IMUZ Publ. s. 5–102.

- ERISMAN J.W., BRYDGES T., BULL K., COWLING E., GRENFELT P., NORDBERG L., SATAKE K., SCHNEIDER T., SMEULDERS S., van der HOEK K. W., WISNIEWSKI J.R., WISNIEWSKI J., 1998. Summary statement. *Env. Pollut.* 102 Suppl. 1 s. 3–12.
- FEIG G.T., MEIXNER F.X., 2007. Disturbance and vegetation properties affect soil biogenic nitric oxide emissions from an arid Kalahari Savanna. *Geophys. Res. Abstr.* vol. 9:06469.
- GALBALLY I.E., ROY C.R., 1978. Loss of fixed nitrogen from soils by nitric oxide exhalation. *Nature* 275 s. 734–735.
- Global estimates of gaseous emissions of  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{N}_2\text{O}$  from agricultural land, 2001. Rome: FAO.
- GRANLI O., BOCKMAN Ch., 1994. Nitrous oxide from agriculture. *Norw. J. Agricult. Sci.* s. 7–128.
- GUT A., NEFTEL A., STAFFELBACH T., RIEDO M., LEHMANN B.E., 1999. Nitric oxide flux from soil during the growing season of wheat by continuous measurements of the  $\text{NO}$  soil-atmosphere concentration gradient: A process study. *Plant Soil* 216 (1–2) s. 165–180.
- HORVÁTH L., FÜHRER E., LAJTHA K., 2006. Nitric oxide and nitrous oxide emission from Hungarian forest soils; linked with atmospheric N-deposition. *Atmosph. Env.* 40 s. 7786–7795.
- JAEGLE L., MARTIN R.V., CHANCE K., STEINBERGER L.T., KUROSU P., JACOB D.J., MODI A.I., YOBOUE V., SIGHA-NKAMDJOU L., GALY-LACAUX C., 2004. Satellite mapping of rain-induced nitric oxide emissions from soils. *J. Geophys. Res.* 109 D21310.
- JAMBERT C., SERCA D., DELMAS R., 1997. Quantification of N-losses as  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{N}_2$  from fertilized maize fields in southwestern France. *Nutrient Cycling Agroecosyst.* 48 s. 91–104.
- JOHANSSON C., GALBALLY I.E., 1984. Production of nitric oxide in loam under aerobic and anaerobic conditions. *Appl. Env. Microbiol.* 47 (4) s. 1284–1289.
- JOUSSET S., TABACHOW R.M., PEIRCE J.J., 2001. Soil nitric oxide emissions from nitrification and denitrification. *J. Env. Engrg.* 127 4 s. 322–328.
- KELLER M., REINERS W.A., 1994. Soil-atmosphere exchange in nitrous oxide, nitric oxide, and methane under secondary succession of pasture to forest in the Atlantic lowlands of Costa Rica. *Global Biochem. Cycles* 8 4 s. 399–410.
- KENNEY D.J., DRURY C.F., 1997. Nitric oxide production in agricultural soils. *Global Change Biol.* 3 (4) s. 317–326.
- KEVIN L.C., DICKERSON R.R., 1998. Nitric oxide soil emissions from tilled and untilled cornfields. *Agricult. Forest Meteorol.* 90 (4) s. 307–311.
- KI DON CHO, PEIRCE J.J., 2005. Nitric oxide emissions from the soil to lower levels of the Troposphere. *Env. Engrg. Sci.* 22 (1) s. 46–57.
- KIM D., KIM J., 2002. Soil nitric and nitrous oxide emissions from agricultural and tidal flat fields in southwestern Korea. *J. Env. Engrg. Sci.* 1 s. 359–369.
- KIRKMAN G.A., GUT A., AMMANN C., GATTI L.V., CORDOVA A.M., MOURA M.A.L., ANDREA M.O., MEIXNER F.X., 2002. Surface exchange of nitric oxide, nitrogen dioxide, and ozone at a cattle pasture in Rondônia, Brazil. *J. Geophysic. Res.* 107 D20.
- LANG K., SILVOLA J., RUUSKANEN J., MARTIKAINEN P.J., 1995. Emissions of nitric oxide from boreal peat soils. *J. Biogeogr.* 22 s. 359–364.
- LUDWIG J., MEIXNER F.X., VOGEL B., FORSTNER J., 2001. Soil-air exchange of nitric oxide: an overview of processes, environmental factors, and modeling studies. *Biogeochem.* vol. 52 no. 3 s. 225–257.
- MARCINKOWSKI T., SAPEK A., 1999. Estimation of ammonia emissions from agricultural source in Poland. W: Nitrogen cycle and balance in Polish agriculture. Pr. zbior. Red. A. Sapek. Falenty: IMUZ Publ. s. 140–148.
- MARTIN R.E., SCHOLLES M.C., MOSIER A.R., OJIMA D.S., HOLLAND E.A., PARTON W.J., 1998. Controls on annual emissions of nitric oxide from soils of the Colorado shortgrass steppe. *Global Biogeochem. Cycles* 12 (1) s. 81–92.

- MALJANEN M., MARTIKKALA M., KOPONEN H.T., VIRKAJÄRVI P., MARTIKAINEN P.J., 2007. Fluxes of nitrous oxide and nitric oxide from experimental excreta patches in boreal agricultural soil. *Soil Biol. Biochem.* 39 (4) s. 914–920.
- MARTIN R.E., SCHOLLES M.C., MOSIER A.R., OJIMA D.S., HOLLAND E.A., PARTON W.J., 1998. Controls on annual emissions of nitric oxide from soils of the Colorado shortgrass steppe. *Global Biogeochem. Cycles* 12 (1) s. 81–92.
- MARTIN R.V., SAUVAGE B., FOLKINS I., STORIS C.H.E., BOONE CH., BERNATH P., ZIEMKE J., 2007. Space-based constraints on the production of nitric oxide by lightning. *J. Geophys. Res.* 112 D09309.
- MCKENNEY D.J., DRURY C.F., 1997. Nitric oxide production in agricultural soils. *Global Change Biol.* 3 (4) s. 317–326.
- MERCIK S., MOSKAL S., STĘPIEŃ W., 1995. Emisja do atmosfery podtlenku azotu ( $N_2O$ ) z użytków rolnych w aspekcie efektu cieplarnianego. *Rocz. Gleb.* 46 (1/2) s. 135–148.
- MOSIER A.R., 1999. Exchange of gaseous nitrogen compounds between agricultural systems and the atmosphere. W: *Programme and Abstracts 10th N Workshop*, Copenhagen 23–26 August s. 1–4.
- Ochrona środowiska, 2006. Warszawa: GUS ss. 540.
- OENEMA O., PIETRZAK S., SAPEK A., 1999. Controlling nitrous oxide emissions from grassland farming systems in Poland; preliminary results. In: *Nitrogen cycle and balance in Polish agriculture*. Pr. zbior. Red. A. Sapek. Falenty: IMUZ. Publ. s. 126–139.
- OLIVER J., BOUWMAN A.F., VAN DER HOEK K.W., BERDOWSKI J.J.M., 1998. Global air emission inventories for anthropogenic sources of  $NO_x$ ,  $NH_3$  and  $N_2O$  in 1990. *Env. Pollut.* 102 Suppl. s. 135–148.
- PARSONS W.F.J., KELLER M., 1995. Controls on nitric oxide emissions from tropical pasture and rain forest soils. *Biol. Fertil. Soils* vol. 20 no 3 s. 151–156.
- PEIRCE J.J., ANEJA V.P., 2000. Nitric oxide emissions from engineered soil systems. *J. Env. Engrg.* vol. 126 3 s. 225–232.
- PILEGAARD K., HUMMELSHRJ P., JENSEN N.O., 1999. Nitric oxide emission from a Norway spruce forest floor. *J. Geophys. Res.* 104 D3 s. 3433–3446.
- SANHUEZA E., CARDENAS L., DONOSO L., SANTANA M., 1994. Effect of plowing on  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$   $N_2O$  and  $NO$  fluxes from tropical savannah soils. *J. Geophys. Res.* 99 s. 16429–16434.
- SANHUEZA E., 1997. Impact of human activity on  $NO$  soil fluxes. *Nutrient Cycling Agroecosyst.* 48 (1/2) s. 61–68.
- SAPEK A., 1995. Emisja amoniaku z produkcji rolnej. *Post. Nauk Rol.* nr 2/95 s. 3–23.
- SAPEK A., 2002. Emisja podtlenku azotu z rolnictwa i jej skutki w środowisku. *Zesz. Edukac.* 8. Falenty: Wydaw. IMUZ s. 9–22.
- SAPEK A., SAPEK B., PIETRZAK S., 2002. Pomiar emisji podtlenku azotu z gleb trwałych użytków zielonych. *Zesz. Edukac.* 8. Falenty: Wydaw. IMUZ s. 37–56.
- SKIBA U., SMITH K.A., FOWLER D., 1993. Nitrification and denitrification as sources of nitric oxide and nitrous oxide in a sandy loam soils. *Soil Biol. Biochem.* 25 s. 1527–1536.
- SKIBA U., FOWLER D., SMITH K.A., 1994. Emissions of  $NO$  and  $N_2O$  from soils. W: *Non- $CO_2$  greenhouse gases*. Pr zbior. Red. J. Ham van, L.J.H.M. Janssen, R.J. Swart. Dordrecht: Kluwer s. 153–158.
- SKIBA U., FOWLER D., SMITH K.A., 1997. Nitric oxide emissions from agricultural soils in temperate and tropical climates: sources, controls and mitigation options. *Nutrient Cycling Agroecosyst.* 48 (1/2) s. 139–153.
- SLEMR F., SEILER W., 1991. Field study of environmental variables controlling the  $NO$  from soil and the  $NO$  compensation points. *J. Geophys. Res.* 96 s. 13017–13031.
- SMART D.R., STARK J.M., DIEGO V., 1999. Resource limitations to nitric oxide emissions from a sagebrush-steppe ecosystem. *Biogeochem.* 47 s. 63–86.

- SMITH K.A., MCTAGGART I., TSURUTA H., 1997. Emissions of  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}$  associated with nitrogen fertilization in intensive agriculture, and the potential for mitigation. *Soil Use Manag.* 13 (4) s. 296–304.
- STARK J.M., SMART D.R., HART S.C., HAUBENSAK K.A., 2002. Regulation of nitric oxide emissions from forest and rangeland soils of Western North America. *Ecol.* 83 (8) s. 2278–2282.
- STEHFEST E., BOUWMAN L., 2006.  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}$  emission from agricultural field and soils under natural vegetation: summarizing available measurement data and modeling of global annual emissions. *Nutrient Cycling Agroecosyst.* 74 s. 207–228.
- STOHL A., WILLIAMS E., WOTAWA G., KROMP-KOLB H., 1996. A European inventory of soil  $\text{NO}$  emissions. *Atmosph. Env.* 30 s. 3741–3755.
- TABACHOW R.M., PEIRCE J.J., JOUSSET S., 2001. Nitric oxide emissions from fertilized and biosolids-amended soil. *J. Env. Engrg.* 127 no. 6 s. 517–523.
- VALENTE R.J., THORNTON F.C., 1993. Emissions of  $\text{NO}$  from soil at a rural site in central Tennessee. *J. Geophys. Res.* 98 s. 16745–16753.
- VELDKAMP E., KELLER M., 1997. Fertilizer-induced nitric oxide emissions from agricultural soils. *Nutrient Cycling Agroecosyst.* 48 s. 69–77.
- VENTEREA R.T., GROFFMAN P.M., CASTRO M.S., VERCHOT L.V., FERNANDEZ I.J., 2004. Soil emissions of nitric oxide in two forest watersheds subjected to elevated N inputs. *Forest Ecol. Manag.* 196 (2–3) s. 335–349.
- WILLIAMS E.J., FEHSENFELD F.C., 1991. Measurements of soil nitrogen oxide emissions from North American ecosystems. *J. Geophys. Res.* 93 s. 1033–1042.
- YAMULKI S., JOSCELYNE P., JARVIS S.C., SAPEK B., PIETRZAK S., 2000. Effects of soil pH and application of nitrogen fertilisers on emissions of nitrogen oxides from grassland. The Janki experiment. W: Effects of liming and nitrogen fertilizer application on soil acidity and gaseous nitrogen oxide emissions in grassland systems. Pr. zbior. Red. O. Oenema, A. Sapek. Falenty: Wydaw. IMUZ s. 54–60.
- YAMULKI S., JARVIS S., 2000. Short-term effects of tillage and compaction on nitrous oxide, nitric oxide, nitrogen dioxide, methane and carbon dioxide fluxes from grassland. *Biol. Fertil. Soil* 36 s. 224–231.
- YIENGER J.J., LEVY H.H., 1995. Empirical model of the global soil-biogenic  $\text{NO}_x$  emissions. *J. Geophys. Res.* 100 s. 11447–11464.

*Andrzej SAPEK*

### **EMISSION OF NITROGEN OXIDES ( $\text{NO}_x$ ) FROM CROP SOILS AND NATURAL ECOSYSTEMS**

*Key words: biomass combustion, emission of gases, nitrogen oxide, soil*

#### **S u m m a r y**

The problem of  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_x$  emissions from arable and natural soils and from biomass burning is presented in this paper. The phenomenon was first recognized 30 years ago. The studies made so far estimate the global emissions from these sources at about 20 million tons per year which is comparable with the emissions from burning fossil fuels. The greatest emissions take place from the tropical and subtropical areas. Nitrification is the main cause of the  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_x$  production and emissions from soils. Its efficiency depends on the availability of ammonium in soil. Ammonium

availability is controlled by soil temperature, water content and the type and amount of applied fertilisers. More NO is produced in soil than emitted from it as NO is oxidized to NO<sub>2</sub> in soil and both gases are taken up by microorganisms or plants. At the end, only a small portion of produced gases that reaches the soil surface is emitted to the atmosphere.

---

Recenzenci:

*prof. dr hab. Tadeusz Filipek*

*prof. dr hab. Stanisław Kalembasa*

Praca wpłynęła do Redakcji 27.11.2007 r.