

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta
Ústav pro životní prostředí

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí

Studijní obor: Ochrana životního prostředí



Sophie Künigl

Emise oxidu dusného ze sladkovodních ekosystémů mírného pásma
The emission of nitrous oxide from temperate freshwater ecosystems

Bakalářská práce

Vedoucí práce: Ing. Jaroslava Frouzová, Ph.D.

Praha, 2022

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce, ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu. Tištěná verze práce je shodná s elektronickou verzí vloženou do SIS.

V Praze dne

Podpis:

Abstrakt

Tato práce ve formě rešerše se zabývá oxidem dusným a jeho emisemi ze sladkovodních ekosystémů mírného podnebného pásma. Je uvedena základní problematika N_2O jako skleníkového plynu, jeho vznik z přírodních i antropogenních zdrojů. Základním způsobem jsou popsány mechanismy jeho vzniku při procesu nitrifikace a denitrifikace. V přehledu výzkumů jsou zastoupeny studie zabývající se problematikou tekoucích i stojatých vod se zaměřením na užívané metodologické postupy. Tato práce se snaží podat doporučení, které faktory je důležité brát v úvahu při plánování designu dalších výzkumů v oblasti emisí oxidu dusného, tak aby byla zajištěna lepší replikovatelnost výsledků a jejich celková validita.

Klíčová slova: Oxid dusný, skleníkový plyn, cyklus dusíku, emise, emisní faktor, mírné podnebné pásmo, vodní ekosystémy

Abstract

This research thesis deals with nitrous oxide and its emissions from freshwater ecosystems in the temperate climate zone. The fundamental subject matter of N_2O as a greenhouse gas is presented, as well as its origin from natural and anthropogenic sources. The mechanisms have been described in fundamental manner of its origin in the process of nitrification and denitrification. The overview of research includes studies dealing with the issue of running and stagnant waters, with a focus on the methodological procedures used. The thesis attempts to provide a recommendation as to what factors are to be taken into account when planning the design of further research in the area of nitrous oxide emissions in order to achieve a better replicability of results and to improve their overall validity.

Key words: nitrous oxide, greenhouse gas, nitrogen cycle, emissions, emission factor, temperate climate, water ecosystems

ÚVOD

Oxid dusný (N_2O) je bezbarvý, nehořlavý a netoxický plyn. Jedná se o velmi stabilní sloučeninu (Lassey & Harvey, 2007). N_2O je společně s CO_2 (oxid uhličitý), CH_4 (metan) a halogenderiváty (freony) významným skleníkovým plynem. Jejich emise významně přispívají ke klimatickým změnám. N_2O se velmi významně podílí na ztenčování ozonové vrstvy (Ravishankara et al., 2009). Tvoří sice jen 0,03 % skleníkových plynů, ale zasluhuje si velkou pozornost, z důvodu svého vysokého potenciálu globálního oteplování a vysoké kapacity absorbování infračerveného záření. Potenciál globálního oteplování je u N_2O až 265× vyšší, nežli je tomu u mnohem více zkoumaného oxidu uhličitého. Ve srovnání s předindustriální dobou (1750) byla v roce 2016 naměřena hodnota vyšší o 20 % (329 ppb). Doba setrvání N_2O v atmosféře je přibližně 121 let (IPCC 2014). Do atmosféry se N_2O dostává antropogenní činností i přírodními procesy (IPCC 2007). Ročně je do atmosféry emitováno asi 10 megatun (Mt) N_2O (Lassey & Harvey, 2007). Podle jiných odhadů se celosvětové emise oxidu dusného pohybují v rozmezí 10–12 Mt (Davidson & Kanter, 2016). Význam oxidu dusného tkví také v tom, že v důsledku jeho působení může docházet k rozkladu stratosférického ozonu (Beaulieu et al., 2010; Cubasch et al., 2013; Quick et al., 2019). Stratosférický N_2O je oxidován za působení ultrafialového záření. Při tomto procesu dochází k jeho hlavnímu úbytku ze stratosféry (Crutzen & Oppenheimer, 2008).

(Crutzen & Oppenheimer, 2008). Jelikož emise freonů se vrací na nižší hodnoty, N_2O společně s CO_2 jsou nyní považovány za největší hrozbu v problematice ztenčování ozonové vrstvy (Portmann et al., 2012).

Cílem této závěrečné práce je zpracování rešerše výzkumů koncentrace oxidu dusného v jezerech a vodních tocích mírného podnebného pásma. Rešerše bude sloužit jako základní přehled o problematice N_2O . Měla by poukázat na význam emisí tohoto skleníkového plynu pro globální oteplování, informovat o možnostech různého výzkumného designu a pokusit se přinést doporučení pro metodologii případného budoucího výzkumu v této oblasti.

Zdroje N_2O

Zdroje N_2O dělíme na přírodní a zdroje antropogenního původu. N_2O , vznikající přirozeně v půdách a vodních ekosystémech, je produktem metabolických procesů některých organismů (IPCC 2007). Druhou část celkové produkce N_2O tvoří antropogenní zdroje v důsledku činnosti člověka v oblasti zemědělství, energetiky, dopravy a spalování (Davidson & Kanter, 2016). Činnosti člověka je přisuzováno přibližně 48 % z odhadovaného emitovaného ročního množství 10 Mt N_2O (Ciais et al., 2014).

Antropogenní zdroje

Je obtížné stanovit přesné hodnoty ročního nárůstu koncentrace N_2O v atmosféře, a tudíž i přírůstek v důsledku antropogenní činnosti. Odhaduje se, že za poslední staletí se koncentrace zvýšila o 20 %. Ročně dochází ke zvyšování o 0,2 – 0,3 % (IPCC 2014, Thomson et al., 2012).

Dvě třetiny z antropogenních zdrojů připadají na zemědělství (Ciais et al., 2014). Vzhledem k rozšíření a zintenzivnění lidské činnosti za poslední desetiletí, především v oblasti zúrodnování půdy a intenzivního hnojení, se zvýšilo množství dusíku jak v terestrických, tak i ve vodních ekosystémech. To vše vedlo ke zvýšené akumulaci oxidu dusného v atmosféře (Howarth et al., 2012). Hlavním antropogenním zdrojem N_2O jsou dusíkatá hnojiva (Lassey & Harvey, 2007) a dalšími agrárními zdroji N_2O jsou trus a odpad hospodářských zvířat (Saggar et al., 2015). Přibližně 15 % antropogenních emisí N_2O připadá na energetiku a dopravu, 11 % na spalování biomasy (vypalování lesů, topení) a zbylých 8 % zahrnuje různé další zdroje (Davidson & Kanter, 2016). Nárůst produkce N_2O v důsledku spalování fosilních paliv, chemických industriálních procesů a působení odpadních vod byl předpokládán mezi roky 1990 a 2020 o 25 % (Bates et al., 2008).

Dříve byl z hlediska antropogenního znečištění prostředí ze zemědělské činnosti pokládán za nejvíce rizikový fosfor a fosfor obsahující hnojiva. Avšak v mnoha nedávných studiích je poukázáno na důležitost a rizika, která přinášejí dusíkatá hnojiva (Chalk a Smith, 2020; Steffen et al., 2014). Díky tomu se vznik oxidu dusného v přímém důsledku dodávání dusíku do půdy v hnojivech stává více zkoumaným tématem ve studiích poslední doby. Na základě zvýšeného zájmu o tuto problematiku předpokládají některé studie postupné omezení celkových emisí oxidu dusného

z těchto zdrojů. (Wanyama et al., 2018, Quick et al., 2019). Jiné studie považují za pravděpodobné, že v dohledné době nebude používání dusíkatých hnojiv výrazně omezeno, a tudíž emise N_2O z tohoto zdroje budou nadále působit na ztenčování ozonové vrstvy a změnu klimatu (Ravishankara et al., 2009). Mezivládní panel pro změnu klimatu předpokládá, že na základě oteplování klimatu, zvýšeného odtoku vod z krajiny a zvýšené zátěže vodních systémů dojde k nárůstu emisí atmosférického N_2O . Toto očekávané zvýšení produkce oxidu dusného a jeho exhalace ze sladkovodních ekosystémů poukazují na nutnost zabývání se problematikou oblasti sladkých vod jako významného zdroje N_2O (IPCC 2013).

Předpoklady ohledně dalšího vývoje emisí N_2O antropogenního původu jsou značně nejisté. Podle modelů, které předpokládají zhruba lineární vývoj ve srovnání se současností se emise způsobené člověkem do roku 2050 zvýší o 83 %. Zatím nelze zcela predikovat, jakou zátěž přinese druhá a třetí generace biopaliv. Existují však i modely případného snížení antropogenních emisí N_2O . Ty však předpokládají cílené zaměření lidstva na tuto problematiku. Ukazují, že je možné dosáhnout snížení celkového úhrnu antropogenních emisí v porovnání s množstvím emisí v roce 2005 (Davidson & Kanter, 2016).

Přírodní zdroje N_2O

Dvě třetiny celkového úhrnu globálních emisí N_2O mají původ v biologické mikrobiální produkci (IPCC 2007). Vznikají v půdě, oceánech i sladkovodních ekosystémech při respiraci některých zástupců bakterií a říše fungi (hub). Tento proces je klíčový při biologické fixaci dusíku v rámci biogeochemického děje koloběhu N_2 (Lassey & Harvey, 2007; Thomson et al., 2012). Vzhledem k tomu, že dusík je velmi stabilní látka díky své trojné vazbě, je k jeho štěpení potřebné velké množství energie. U některých organismů se za tímto účelem vyvinuly velmi účinné enzymy. Symbiotické bakterie a archea ke štěpení trojné vazby N_2 využívají nitrogenázu (existují tři její varianty) jako univerzální katalyzátor a produkují NH_3 , dále pak probíhá nitrifikace, při níž vznikají ionty, které jsou redukovány při denitrifikaci či za průběhu DNRA (Dissimilatory nitrate reduction to ammonium) (Thomsson et al., 2012).

Přibližně 62 % celkové biologické produkce N_2O pochází z půdy v přírodních i zemědělských oblastech (Skiba & Smith, 2000). Zbytek je připisován nitrifikaci a denitrifikaci v oceánech a sladkých vodách (Naqvi et al., 2010). Vodní ekosystémy jsou tedy označovány za důležitý zdroj N_2O , avšak ne nejvýznamnější (IPCC 2007). Nitrifikace a denitrifikace jsou ve vodním prostředí ovlivňovány mnoha faktory – obsah rozpuštěného kyslíku, množství organické hmoty ve vodě, pH a dostupností amonného kationtu (NH_4^+) a dusičnanů ve vodě. (Butterbach-Bahl et al., 2013). Je odhadováno, že v oceánské produkci N_2O převažuje nitrifikace, denitrifikací vzniká pouhých 7 % celkové produkce (Freing et al., 2012). Oceánská nitrifikace je připisována zástupcům archea (Santoro et al., 2011).

Při globální změně teploty dochází i ke zvyšování teploty oceánů, což pravděpodobně bude ovlivňovat kultury mikroorganismů a bakterií zde žijících. Další předpokládaná změna bude i v míře rozpustnosti N_2O , a tím pádem dojde i ke snížení kapacity hlubokomořské vody, která pojme menší množství N_2O (Thomson et al., 2012).

Nitrifikační bakterie

Nitrifikátoři produkují N_2O nejvíce při nízkých hodnotách O_2 (Goreau et al., 1980). Tento fenomén je ovšem možné vysvětlit i tak, že O_2 zpomaluje redukci N_2O na N_2 více než redukci NO_3^- na N_2O a tím pádem se N_2O ve vodě vyskytuje v daný moment ve větším množství (Betlach & Tiedje, 1981). Tato skupina zahrnuje bakterie oxidující amoniak a nitratační bakterie. Známým zástupcem je například *Nitrosomonas* (Kuypers, Marchant a Kartal, 2018). Nitrifikační bakterie jsou však schopny i denitrifikace, což je někdy nazýváno nitrifikační denitrifikace (Thomson et al., 2012).

Denitrifikační bakterie

Dříve převládala domněnka, že denitrifikace probíhá pouze u bakterií, později bylo zjištěno, že může probíhat i u eukaryotních hub, a to i anaerobně (Shoun et al., 2012). Významná je v biologické produkci N_2O u denitrifikačních bakterií reduktáza oxidu dusného (NOR), můžeme ji však najít i u některých bakterií oxidujících amoniak. Existuje několik dalších možných enzymatických procesů, při kterých N_2O vzniká (Shiro et al., 2012). Oxid dusný je redukován denitrifikačními bakteriemi na plynný N_2 pomocí enzymu reduktázy oxidu dusného (N_2OR), což je momentálně jediný známý způsob biologické degradace N_2O (Zumft, 1997). Jedna z teorií o produkci N_2O tvrdí, že jeho hlavním producentem jsou zelené řasy (Weathers, 1984). Další studie tvrdí, že velmi důležitým producentem jsou denitrifikační bakterie, které žijí na povrchu některých řas (Law et al., 1993).

Metanotrofové

Produkce oxidu dusného byla rovněž zjištěna jako vedlejší produkt u methanotrofů (Smith 1982). Methanotrofové jsou adaptovaní na život při nízkých hodnotách O_2 . Při oxidaci NH_4^+ probíhá produkce N_2O (Yoshinari, 1985).

Nitrifikace a denitrifikace

Oxid dusný je lineární asymetrická molekula, kde jeden atom N je centrální (α) a druhý je ve vedlejší pozici (β). Podle množství přirozeného výskytu ^{15}N v N_2O je možné určit, zdali N_2O vznikl nitrifikací či denitrifikací (Sutka et al., 2008).

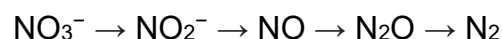
Stabilní izotopy mohou poskytnout náhled na produkční toky oxidu dusného. Můžeme sledovat tři mikrobiální cesty produkce oxidu dusného v dusíkových cyklech. Za prvé jako vedlejší produkt hydroxylaminové oxidace při nitrifikaci, za druhé jako mezistupňový produkt při denitrifikaci nebo jako produkt simultánní nitrifikace-denitrifikace (Wrage et al. 2001).

Při procesu nitrifikace dochází v první fázi, takzvané nitritaci, k oxidaci amoniaku (NH_3) na dusitanový anion (NO_2^-) a při druhé fázi, nitrataci, na dusičnanový anion (NO_3^-):



(Caranto & Lancaster, 2017)

Denitrifikace je vícestupňový proces, kdy je dusičnanový anion (NO_3^-) redukován působením enzymů na N_2 . Meziprodukty jsou dusitanový anion (NO_2^-), oxid dusnatý (NO) a oxid dusný (Thomson et al., 2012).



Kyslík funguje jako inhibitor při redukčních procesech NO_3^- na N_2O a rovněž u N_2O na N_2 , ovšem silněji než u první zmíněné reakce. (Betlach and Tiedje, 1981)

Nepřímý emisní faktor – EF_{5r}

Mezivládní panel pro změny klimatu (IPCC) poskytuje a stanovuje směrnice pro odhady regionálních emisí oxidu dusného vodního původu. Možný výpočet je vynásobením celkové sumy N s nepřímým emisním faktorem (EF_5). Tento faktor byl na základě přezkoumání IPCC postupně snižován (z původní hodnoty 2,5 % na 0,75 %). Nepřímý emisní faktor týkající se říčních hodnot (EF_{5r}) byl rovněž upraven (z 0,75 % na 0,26 %). Emisní faktor EF_{5r} byl stanoven na základě terénních pozorování a jeho hodnota nerozlišuje mezi topografickými či klimatickými rozdíly zkoumané oblasti. Proto může při zavedení faktoru EF_{5r} docházet k chybám. Tyto problémy byly poznamenány již v mnoha studiích, kde byly zmíněny i návrhy na případné zlepšení díky dodatečným hodnotám, které by mohly být do výpočtu faktoru zahrnuty. Jedná se například o faktory jako řádu toku (Turner et al., 2015), šíře řeky (Marzadri et al., 2017) nebo morfologie dna toku (Marzadri et al., 2014).

U výzkumů městských a příměstských povodí (Yu et al., 2013; He et al., 2017) došlo při zavedení faktoru EF_{5r} k zjištění, že byla produkce oxidu dusného značně podhodnocena. Naopak při výzkumech oxidu dusného v neurbánních povodích (Xia et al., 2013; Audet et al., 2017; Qin et al., 2019) docházelo k opačnému jevu.

Na základě těchto poznatků je vhodné brát v zřetel, že faktor EF_{5r} může způsobit jisté nepřesnosti v předpokládaných hodnotách oxidu dusného a je důležité uvážit, o jaký typ povodí se jedná.

Oblast rozvodí může v mnoha ohledech ovlivňovat mikrobiální produkci oxidu dusného. (Foley et al., 2005; Zhang et al., 2020) Je také jedním z klíčových faktorů přerozdělování živin a tím také fyzikálních i chemických podmínek celého povodí (Uriarte et al., 2011; Clément et al., 2017), což samozřejmě ovlivňuje koncentraci oxidu dusného a jeho emise.

Čínská studie z roku 2020 (Zhang et al., 2020) si vytyčila za cíl ověřit variace faktoru EF_{5r} na základě různých typů povodí. V rámci studie proběhlo měření na 95 lokalitách v ústí řek vtékajících do jezera Chatohu ve východní Číně.

Jezero Chatohu patří mezi pět největších sladkovodních jezer v Číně a jeho rozloha činí přibližně 780 km^2 . Oblast jezera Chatohu sousedí s nejlidnatější a nejvíce hospodářsky využívanou oblastí povodí Jang-c'-t'iang. Nadmořská výška oblasti se pohybuje od 1632 po 10 metrů nad mořskou hladinou, kde je jihozápadní oblast poměrně hornatá a severozápadní část lokality je urbánní a rovinatá. Průměrné roční srážky se pohybují okolo 1242 mm ročně. Procentuální rozdělení typů krajiny v oblasti z roku 2018 bylo stanoveno takto: 46 % zemědělská půda, 29 % lesní a luční oblasti, 12 % urbánní plocha a 13 % vodní plocha.

Typy řek jsou z hlediska znečištění vod různé. Proto byly rozděleny do čtyř skupin, dle míry předpokládaného znečištění: toky z lesnatých (les > 50 %), zemědělských (zemědělská půda > 60 %), městských oblastí (zastavěná plocha > 20 %) a toky smíšené (les ≤ 50 %, zemědělská půda ≤ 60 %, zastavěná plocha ≤ 20 %). Ve studii je zmíněno, že toto dělení není zcela přesné a ideální, ale mělo by postačit účelům studie k zodpovězení otázky, zda se nepřímý emisní faktor říčních hodnot liší u různých typů povodí.

Při této studii, probíhající od února 2018 do prosince téhož roku, proběhlo šest odběrových kampaní. Celkově bylo odebráno 570 vzorků z různých 95 lokalit. Hodnoty z měření šířky řeky, hloubky vody v dané lokalitě či rychlost průtoku byly získány pomocí přístroje připevněného k lodi Acoustic Doppler Current Profiler (ADCP). Tyto vzorky byly pro měření rozpuštěného oxidu dusného připraveny headspace ekvilibrační technikou. Poté byly vzorky zakonzervovány 0,2 ml $ZnCl_2$ při 4 °C, dokud neproběhla jejich analýza (maximálně sedm dnů). V rámci měření oxidu dusného byl dodržován následující postup: do tuby se vzorkem bylo vpíchnuto 50 ml extra čistého N_2 . Poté probíhalo pětiminutové důkladné protřepání obsahu, aby došlo k ekvilibraci. Pak byl plyn vypařený v rámci trubky z kapaliny odčerpán a injektován do chromatografu a zachycen pomocí detektoru elektronového záchytu (ECD). Analytické ocelové válce byly dlouhé 1,8 a 3,6 m. Pro zlepšení citlivosti ECD byl N_2 použit jako nosný plyn ve směsi s argonem a metanem. Jako limit citlivosti N_2O je uvedena hodnota 0,014 ppm.

Procento nasycení vody oxidem dusným bylo počítáno jako podíl hodnot C_w (koncentrace N_2O ve vodě zjištěného headspace ekvilibrační technikou) a C_{eq} (koncentrace N_2O ve vodě o stejných teplotních a tlakových podmínkách, které panují v místě výskytu odebraného vzorku).

Emise N_2O z vody do atmosféry se počítala jako násobek hodnoty k (koeficient přenosu plynu pro N_2O) s rozdílem hodnot C_w a C_{eq} . Podrobnější informace o výpočtu koeficientu k pro oxid dusný jsou dostupné ve studii Zhang et al., 2020.

Pro výpočet emisního faktoru emisí oxidu dusného z řek byla pro tuto studii převzata rovnice IPCC 2019:

$$EF_{5r} = \frac{N_2O - N}{NO_3 - N}$$

Tato rovnice byla použita v mnohých dalších studiích (Turner et al., 2015; Hama-Aziz et al., 2019; Qin et al., 2019; Xiao et al., 2019).

V rámci výzkumu bylo, dle předpokladů, zjištěno, že urbánní vody měly výrazně vyšší koncentraci rozpuštěného N, hodnoty rozpuštěného kyslíku byly naopak nižší, stejně tak pH vody. Relativně vyšší byla chemická spotřeba kyslíku v urbánních vodách, nejvyšší však byla v zemědělských vodách, nejnižší v lesních. Celkově obsažený dusík (TN) v urbánních vodách dosahoval hodnot v průměru $7,7 \text{ mg } L^{-1}$. Celkový fosfor ve vodě a hodnoty fDOM (Fluorescent Dissolved Organic Matter) byly rovněž vyšší v městských vodách. Koncentrace N_2O naměřené v řekách, dle již zmíněného dělení byly následovné: lesní toky: $6,44 - 88,16 \text{ nmol } L^{-1}$, zemědělské toky: $7,84 - 373 \text{ nmol } L^{-1}$, městské toky: $11,73 - 5968,27 \text{ nmol } L^{-1}$, smíšené toky: $7,25 - 1935,76 \text{ nmol } L^{-1}$. Další výkyvy koncentrací rozpuštěného N_2O byly zjištěny v závislosti na ročním období, konkrétně v únoru a prosinci byly hodnoty vyšší, v červenci a srpnu naopak nižší. K výraznější výjimce docházelo jen u urbánních vod, kde byl N_2O zjištěn v nápadně vyšší koncentraci v říjnu.

Výsledky ukázaly, že voda na většině zkoumaných lokalit obsahovala N_2O . Dále byla zjištěna pozitivní korelace mezi množstvím rozpuštěné organické hmoty ve vodě a nasycením vody N_2O , která byla nejvýraznější v městských vodách, což by mohlo poukazovat na důležitost fDOM jako limitujícího faktoru produkce N_2O . Další souvislost výskytu N_2O byla zjištěna s měrnou vodivostí vody, což bylo pozorováno

zejména u městských a zemědělských vod. Ovšem žádná prokazatelná korelace nebyla sledována u faktorů jako chemická spotřeba vody nebo pH vody.

Další sladkovodní tekoucí vody

Říční ekosystémy jsou sice nejspíše menšími zdroji emisí oxidu dusného, ale také se jimi zabývá méně studií (Borges et al., 2015). Oxid dusný je zvláště ve sladkých tekoucích vodách zkoumán podstatně méně než například metan nebo oxid uhličitý (Kortelainen et al., 2019; Fernandez et al., 2019).

Ústí Labe

Studie Brase et al. z roku 2017, která se zabývala měřením N_2O v ústí Labe do Severního moře, a jejíž výzkum probíhal v dubnu a červnu 2015, nabízí srovnání se dvěma dřívějšími výzkumy zaměřenými rovněž na koncentraci N_2O . První z nich (Hanke & Knauth, 1990)

Řeka Labe je považována za největší zdroj živin Severního moře. V rámci této studie bylo v dubnu sebráno 16 vzorků, v červnu jich bylo 20. Rovněž probíhalo měření koncentrace O_2 (μM), saturace O_2 (%), salinity a teploty vody ($^{\circ}C$). Vzorky byly odebrány z hloubky 2 m a před analýzou zamrazeny na teplotu $-18^{\circ}C$. Byl použit N_2O analyzátor (Model 914-0022) a byla provedena ekvilibrace headspace technikou (7 minut).

Mezi hodnotami koncentrace N_2O a O_2 byla zjištěna inverzní korelace. Hodnoty N_2O na odběrném místě na vyšším toku byly nižší. Naopak zcela nejvyšší byly zjištěny na spodním toku v Hamburku v přístavu (32,3 – 52,2 nM N_2O). V ústí do moře se zvyšující se salinitou koncentrace N_2O klesala až na hodnotu ~ 10 nM N_2O .

Studie došla k závěru, že estuár Labe je zdrojem N_2O , který nepřispívá emisemi do atmosféry příliš významně. Hodnoty s nejvyšším výparem N_2O do atmosféry v hamburském přístavu byly v dubnu 2015 $100 \mu \text{ mol } m^{-2} d^{-1}$ a v červnu $200 \mu \text{ mol } m^{-2} d^{-1}$. Studie rovněž poukazuje na změnu, která proběhla od doby studie z roku 1990 v této oblasti – a sice, že dříve dominantní denitrifikaci dnes nahradila ve velké

míře nitrifikace. Na základě výzkumů této studie není zcela jasné, jak významným zdrojem N_2O ústí Labe v dohledné době bude.

Švédské vodní toky v lesnatých oblastech

Dále bych chtěla zmínit studii (Audet et al., 2019), která se věnuje emisím N_2O z lesních říčních ekosystémů, která upozorňuje na tyto toky jako na důležitý činitel v celosvětovém úhrnu emisí N_2O , jakkoliv se většina výzkumů v této souvislosti zabývá spíše zemědělskými oblastmi. Studie se konkrétně zabývá 172 říčními toky Švédska a zahrnuje oblasti od mírného po boreální pásmo. Měření probíhala v šesti oblastech, kde bylo vždy vybráno více toků. Řád toku byl na místech odběru dle Srahlery klasifikace vodních toků nízký, až na jednu lokalitu, kde se jednalo o tok pátého řádu. Tři oblasti se nacházely v zalesněné krajině, ostatní tři měly vyšší podíl zemědělské půdy. Průměrná koncentrace N_2O ve všech odběrných místech se pohybovala mezi $1.4 \pm 1.9 \mu\text{g N/L}$. Voda naprosté většiny vzorků (99 %) byla N_2O přesycena, jen 10 vzorků mělo průměrnou saturaci N_2O 85 %. Při měření celkového N bylo pozorováno, že jeho hodnoty jsou vyšší v zemědělských oblastech, stejně tak tomu bylo i u pH. U lesních toků si můžeme všimnout jiného sezónního výkyvu průměrných hodnot nasycení rozpuštěného N_2O než tomu bylo u vod v zemědělských oblastech. Podzimní hodnoty u lesních toků byly zdaleka nejvyšší ($546 \pm 880 \%$), dále pak na jaře ($273 \pm 254 \%$), v létě ($227 \pm 68 \%$) a nejnižší v zimě ($221 \pm 124 \%$). Saturace N_2O vod ze zemědělských oblastí měla nejvyšší hodnoty v zimě ($721 \pm 655 \%$), oproti jaru ($284 \pm 343 \%$) a létu ($302 \pm 455 \%$). Dalším zjištěním této studie je, že u lesnatých oblastí se nasycení vody N_2O snižovalo se zvyšujícím se řádem toku, oproti tomu u zemědělských lokalit, kde tomu bylo naopak.

N_2O ve stojatých vodách

V další části této rešerše bych chtěla uvést několik studií, které se zabývají tématem obsahu oxidu dusného ve sladkovodních stojatých vodách a jeho emisemi do atmosféry. Zvolila jsem studie, které zahrnují vodní ekosystémy mírného pásma. V rámci těchto výzkumů byla u jezer hodnocena míra trofie. Jedná se o pojem, který označuje míru úživnosti vody, tedy množství obsažených živin, hodnocen je především fosfor a dusík. Oligotrofní vody jsou chudé na živiny, mezotrofní vody obsahují střední množství živin a eutrofní jsou na živiny velmi bohaté (Pitter, 2009).

Švýcarská jezera

Sources and sinks of nitrous oxide in deep lakes (Mengis et al., 1997)

V této studii bylo zkoumáno 15 švýcarských jezer. Studie probíhala od jara 1994 do podzimu roku 1995. V rámci výzkumu byla jezera rozdělena do čtyř skupin, dle fyzických vlastností jezer i chemických podmínek vody. Skupina 1 zahrnuje hluboká (> 100 m) oligotrofní a mezotrofní jezera, kde je voda okysličená v celém vodním sloupci. Patří sem: Bodamské jezero, Brienzské jezero, Ženevské jezero, Neuchâtelské jezero, Lago Maggiore, Lucernské jezero, Walenstadtské jezero a Curyšské jezero. Do druhé skupiny patří rovněž hluboká jezera (> 100 m), ovšem eutrofní s permanentní anoxickou vrstvou vody: Luganské jezero (severní pánev), Zugské jezero. Třetí skupina zahrnuje jezera mělká (< 40 m) mezotrofní a eutrofní s přechodně či částečně anoxickým hypolimnionem v období letní stagnace: Alpnachersee, Greifensee, Rotsee. Do poslední čtvrté skupiny řadíme v tomto výzkumu jezera se stále okysličenou vodou v hypolimnionu, z důvodu umělého provzdušňování: jezero Baldeggersee a jezero Sempach.

Vzorky z jezer byly odebírány v různých hloubkách do pětilitrových Niskinových lahví. Pro analýzu oxidu dusného byly vzorky pomocí plastových trubiček převedeny do 125 mL baněk, s předchozím propláchnutím vodou minimálně dvojnásobným objemem každé baňky a bylo dbáno na to, aby vzorky neobsahovaly vzduchové bubliny. Z důvodu docílení zvýšení pH roztoku, bylo do každé baňky přidáno 200 μ L

NaOH (10M). Poté byly vzorky uskladněny za teploty 2 °C maximálně po dobu sedmi hodin až do rozboru. Studie uvádí, že žádné změny v množství rozpuštěného N_2O neprobíhají po dobu až tří týdnů za takového uskladnění. Za pomoci heliové injekce bylo beze zbytku vytlačeno 20 mL kapaliny a po dvaceti minutách důkladného protřepání ve vodní lázni byla teplota ustálena na 30 °C, byla provedena plynová chromatografie za pomoci headspace detektoru elektronového záchyty. Jako nosný plyn byla použita směs Ar (95 %) a CH_4 (5 %). Jako standardy pro kalibraci se známou koncentrací N_2O byly využity vzorky 0,5 ppm (Scott Speciality Gases, New Jersey, USA) a 20 ppm (LINDE AG, Unterschleissheim, Německo). Koncentrace oxidu dusného byla spočtena za užití vzorce Butlera & Elkinse (1991). Míra nasycení N_2O byla spočtena podle následujícího vzorce:

$$\text{míra nasycení } N_2O = \{(N_2O)^{meas} / (N_2O)^{sat}\} \times 100$$

[%]

kde $(N_2O)^{meas}$ je změřená koncentrace a $(N_2O)^{sat}$ označuje saturační koncentraci a bere v potaz atmosférickou koncentraci, celkový tlak na povrch hladiny jezera a součin rozpustnosti za dané teploty. Dále bylo spočteno AOU (zdánlivé využití kyslíku) a $\Delta(N_2O)$ pro bližší údaje o produkci N_2O a spotřebě O_2 .

Výsledným zjištěním této studie bylo, že všechny povrchové vody byly přesyceny N_2O . Ve většině zkoumaných jezer bylo největší množství N_2O zjištěno ve vrstvě horních 20 m či nad vrstvou sedimentu. Ve skupině jezer s anoxickým hypolimnionem byly maximální hodnoty N_2O naměřeny na rozmezí okysličené vody a anoxického hypolimnionu.

Skupina 1 - hluboká oligotrofní a mezotrofní jezera: u části jezer z této skupiny se množství N_2O zvyšovalo s rostoucí hloubkou. U zbytku jezer byly zjištěny konstantní hodnoty v celém hypolimnionu. U Brienzského a Lucernského jezera výrazněji zvýšené hodnoty těsně pod termoklinou (20 m). Mimo Ženevského jezera bylo u všech jezer v horních 20 m detekováno zvýšené množství N_2O .

Druhá zkoumaná skupina zahrnuje hluboká eutrofní jezera se stále anoxickým hypolimnionem. Z jezer zahrnutých do této skupiny, patřilo Luganské jezero a Zugské jezero mezi ta, jejichž hladina byla přesycena N_2O , ovšem v jejich permanentně anoxickém hypolimnionu téměř či dokonce vůbec nebyl zjištěn N_2O . V horních

10 metrech od hladiny Zugského jezera byla opakovaně již na jaře 1994 vysoká maxima N_2O .

Třetí skupina, ve které se výzkum věnoval mělkým eutrofním jezerům s přechodně anoxickým hypolimnionem, vykazovala výsledky jezer Greifensee a Rotsee, kde byl N_2O v anoxické vrstvě vody přítomen, ovšem s hodnotami výrazně nižšího nasycení. V případě Greifensee přibližně 60% nasycení N_2O v hloubce 15–30 m, tedy v hypolimnionu. Nízká úroveň nasycení byla zjištěna rovněž v neokysličené vrstvě vody jezera Rotsee. Lehce vyšší nasycení u těchto dvou jezer bylo zjištěno v nižší části okysličené vrstvy vody, u Rotsee byly ovšem výrazně zvýšené hodnoty i v okysličené vrstvě blíže hladiny v hloubce 4 m. Ovšem u jezera Alpnacher byla voda v době výzkumu okysličená i v místech odběru u dna, kde byly nejvyšší hodnoty N_2O ve vrstvě vody nad sedimentem a celý sloupec vody vykazoval vysokou úroveň nasycení N_2O .

Eutrofní okysličená jezera čtvrté skupiny vykazovala výsledky vyššího nasycení N_2O v hypolimnionu než v povrchové vrstvě vody. U obou jezer z této skupiny byla míra nasycení v hypolimnionu relativně konstantní. Jezero Baldeggersee bylo celkově nejvíce přesycené N_2O ze všech zkoumaných jezer.

V rámci tohoto výzkumu proběhla případová studie u dvou jezer. Prvním z nich je Zugské jezero o hloubce 200 m. Jedná se o jezero meromiktické a eutrofní. V hloubce pod 160 m je voda permanentně anoxická a hlouběji než 180 m se nachází vrstva s naprosto neustálou absencí N_2O . Avšak povrchová voda jezera je naopak N_2O přesycena. Z jarního měření (1994) byl zjištěn výraznější nárůst nasycení v epilimnionu, na podzim byly pozorovány mírně vyšší hodnoty v hlubší okysličené vrstvě vody. Druhá případová studie byla zaměřena na jezero Alpnacher, které má mezotrofní vody a je hluboké jen 35 metrů. Měření na jaře a v létě odhalily, že v okysličený hypolimnion byl přesycen N_2O . V listopadu byla nejhlubší vrstva (pod 27 m) anoxická a po vyčerpání kyslíku v hypolimnionu docházelo postupně narůstajícímu, koncem prosince velmi silnému, přesycení N_2O . Začátkem ledna došlo homogenizaci vodního sloupce a velice výraznému snížení naměřených hodnot N_2O .

Tato studie na základě výsledků měření v některých jezerech potvrzuje závěr studií (Weathers, 1984; Law et al., 1993), kde jsou jako významný zdroj produkce N_2O označeny řasy a denitrifikační bakterie, jak již bylo zmíněno v úvodní části této práce.

Produkce tohoto typu je významná především v okysličeném epilimnionu. V méně produktivním Bodamském a Lucernském jezeře byly v hloubkách 8 a 10 m naměřeny relativně malé maximální hodnoty N_2O a neshodovaly se s maximy O_2 . Jezero Rotsee, kde byly v epilimnionu naměřeny vysoké hodnoty N_2O , je jezerem s velkou litorální oblastí a je tedy možné, že se N_2O do vody ve větší míře uvolňuje z pobřežního sedimentu.

Produkce N_2O v oxickém hypolimnionu byla zjištěna v jezeře Neuchâtel a v Curyšském jezeře, ovšem v hloubkách 18–25 m, takže je velmi nepravděpodobné, že by se zde vyskytovaly řasy, čemuž by odpovídalo i zjištění, že vrcholné body produkce N_2O se neshodovaly s maximy O_2 .

Vysoké hodnoty N_2O byly naměřeny téměř ve všech případech na pomezí okysličené vrstvy vody a anoxické vrstvy. Vrožky z Greifensee a Luganského jezera ukázaly, že ve vrstvě s vysokým obsahem N_2O byly naměřeny rovněž zvýšené hodnoty NO_4^+ , NO_3^- a CH_4 . Je tedy pravděpodobné, že ke zvýšenému množství N_2O ve vrstvě na pomezí oxické a anoxické oblasti přispěla nitrifikace, denitrifikace, amonifikace dusičnanů a oxidace metanu. V jezeře Alpnacher dochází přibližně koncem listopadu k úplnému vyčerpání O_2 v hypolimnionu. Ve chvíli, kdy k tomuto došlo byl zaznamenán velký nárůst N_2O . Následně došlo k promíchání vody a její homogenizaci a v tento moment došlo výraznému poklesu N_2O . Na základě měření rychlosti větru a spočtení koeficientu přenosu vlhkosti do vzduchu bylo zjištěno, že v době poklesu N_2O ve vodě mohlo být maximálně 60 % N_2O přeneseno do atmosféry. Přibližně 40 % N_2O muselo být tedy zredukováno na N_2 .

Při zcela anoxických podmínkách se N_2O nevyskytuje či je rychle spotřebován denitrifikací. K výrazné redukci N_2O na N_2 v anoxickém hypolimnionu docházelo podle této studie především v Greifensee, v severní části Luganského jezera, v Rotsee a Zugském jezeře.

Studie uvádí, že pokud by se vycházelo z hodnot zjištěných v tomto výzkumu, dalo by se spočítat na základě rozlohy povrchu všech jezer ve Švýcarsku, že jejich produkce by byla přibližně $3,5 \cdot 10^6$ mol N_2O ročně.

Velká jezera

Nitrous oxide in the Great Lakes: insights from two tropic extremes (Kateri L. Salk, Nathan E. Ostrom)

Studie Salk & Ostrom z roku 2019 se věnuje průzkumu emisí N_2O dvou z Velkých jezer v Severní Americe (Erijského jezera a jezera Superior). Tato studie si stanovila za cíl porovnat produkci dvou troficky odlišných lokalit – hluboké oligotrofní vody jezera Superior a mělké eutrofní oblasti západních vod Erijského jezera. Zda ve zkoumané lokalitě probíhala denitrifikace či nitrifikace bylo vyhodnoceno přes stabilní izotopovou analýzu. Emise do atmosféry byly stanoveny z koncentrace N_2O u hladiny a rychlosti větru.

Velká jezera jsou největším sladkovodním systémem jezer. Je tedy zřejmé, že emitují patrnou položkou globálního množství oxidu dusného z celkové produkce sladkovodních jezer. U Velkých jezer můžeme pozorovat silnou reakci na zvýšené zatížení živinami a klimatické změny.

Největším z Velkých jezer je jezero Superior s rozlohou 82 103 km^2 a průměrnou hloubkou 147 m. Vzorky z výzkumu na tomto jezeře byly sebrány v srpnu 2015 při výzkumné plavbě R/V Blue Heron. Vzorky pocházejí ze tří lokalit tohoto jezera o maximální hloubce 30, 147 a 179 m. Teploty v při odběru vzorků se pohybovaly v rozmezí 11, 5 °C u povrchu po 4 °C u dna. Hodnoty rozpuštěného kyslíku se pohybovaly od povrchových 11 $mg L^{-1}$ po 13,5 $mg L^{-1}$ u dna. Vzorky vody byly odebrány pomocí Niskinových lahví, které byly spuštěny do požadovaných hloubek: povrch (1 m), střed termokliny, spodní termoklina, střed hypolimnionu a dno. U první lokality byl sebrán pouze jeden vzorek z hypolimnionu a jeden dodatečný vzorek ze středního epilimnionu, z důvodu přílišné blízkosti termokliny a sedimentu. Měření rychlosti větru probíhalo pomocí navigačního systému lodi a bylo zprůměrováno na základě množství času, stráveného na každé ze zkoumaných lokalit.

Sandusky Bay je oblast zálivu, kde se řeka vlévá do Erijského jezera. Průměrná hloubka vody zde činí 2,6 m a jedná se o oblast s rozlohou o 126 km^2 . Odebírání vzorků pro tento výzkum probíhalo od května do října 2015. V zálivu Sandusky Bay bylo vybráno šest odběrných lokalit od ústí řeky až po oblast pánve Erijského jezera. Odběry vzorků na jedné z lokalit byly odebírány pětkrát od května po říjen, na

zbývajících pěti odběrných místech třikrát od června do srpna. Teploty se pohybovaly od 16 do 26,5 °C. Koncentrace kyslíku byly naměřeny v rozmezí 8,14 a 14,34 mg L⁻¹. Odběry v hloubce 1 m byly prováděny s Van Dornovými lahvemi na každé ze šesti lokalit odběru z důvodu mělkosti a dobré promíchanosti vody v oblasti. V této studii byly zvoleny různé výzkumné přístupy u obou lokalit, a to z důvodu jejich relativně velké rozlišnosti v mnoha faktorech jako morfologie obou jezer, různé hydrologické podmínky a také různé předpokládané množství rozpuštěného oxidu dusného. V jezeře Superior probíhaly poměrně mírné změny v produkci oxidu dusného, a především anorganického dusíku. Koncentrace kyslíku vzhledem k teplotě rovněž odpovídala předpokladům. Z toho bylo usouzeno, že jedno měření v srpnu bylo jako takové dostačující k přehledu o daném letním období a mělo by poskytovat komplexní údaje, které by odpovídaly ve většině lokalit jezera Superior. Hloubkový profil odběrů byl však nutný, aby byly informace ohledně koncentrace oxidu dusného vypovídající. Vzorky ze Sandusky Bay jsou, co se týká živin a hydrologických podmínek nestálé, bylo tudíž nutné odebrat více měřených vzorků i v rámci léta. Vzorky z obou jezer byly odebrány jak z míst poblíž břehu, tak i těch více středu se blížících tak, aby byl do měření zahrnut faktor případného účinku živin ze břehu.

Skleněné vzorkové lahve o 60 a 250 mL byly plněny stříčkami z trubek z Niskinových či Van Dornových lahví tak, aby byla každá lahev před naplněním propláchnuta přibližně dvojnásobným objemem vody. Ihned co byly vzorky odebrány, byly lahve uzavřeny zátkami a zakonzervovány 4 mL⁻¹ roztokem HgCl₂.

Hodnoty rozpuštěného oxidu dusného byly stanoveny pomocí headspace ekvilibrační metody.

Dle získaných dat se nasycení N₂O pohybovalo mezi 98 a 129 % v jezeře Superior a mezi 93 a 676 % v Sandusky Bay v Erijském jezeře, což indikuje, že tato jezera jsou významnými zdroji N₂O, přispívajícími do atmosféry. Studií se potvrdil předpoklad, že produkce N₂O bude vyšší v Erijském jezeře. Hlavním zdrojem N₂O byla nitrifikace. N₂O pocházející z denitrifikačních procesů byl zjištěn především v mělkém Erijském jezeře, pravděpodobně díky vysokému přísunu N z přítoků. Dále tato srovnávací studie vyhodnotila, že oligotrofní hluboké oblasti vod vykazovaly relativně

konzistentní emise N_2O , kdežto u mělkých eutrofních lokalit dochází k výkyvům emisí na základě ročního období.

Erijské jezero

Další studie (Fernandez et al., 2019) se zabývala eutrofním Erijským jezerem. V této studii je popisována re-eutrofizace jezera za poslední dobu, především v západní části jezera v ústí řeky Maumee, která zajišťuje velký přísun živin zvláště po deštích. Tato eutrofizace vedla k velice výraznému přemnožení fytoplanktonu a sinic a následnému zhoršení kvality vody, až k toxicitě. Rovněž i ke zvýšené produkci skleníkových plynů (Beaulieu et al., 2019).

Erijské jezero je nejmělkějším (průměrná hloubka 19 m) a nejnižěji situovaným jezerem z komplexu Velkých jezer v Severní Americe. Nachází se ve velmi urbanizované a zemědělsky činné oblasti. Měření probíhalo napříč všemi ročními obdobími od května 2015 po srpen 2016 a zaměřovalo se především na N_2O a CH_4 , ale i na CO_2 .

Pro odběr vzorků byly použity Niskinovy lahve (5 nebo 20 L), pomocí kterých se voda odebírala do 155 mL skleněných lahvíček z hloubky 1 m. Lahvičky byly naplněny tak, aby byla každá před naplněním propláchnuta přibližně trojnásobným objemem vody, za použití trubičky na dně lahve, z důvodu co největšího omezení kontaminace vzorku znečištěním z atmosféry či úniku měřených plynů. Poté proběhla konzervace vzorků, do kterých byl napipetován roztok $HgCl_2$ (100 μ L). Vzorky byly zazátkovány a do analýzy uschovány za pokojové teploty. Rozbor skleníkových plynů byl proveden extrakční headspace metodou. Do vzorků byl injektován čistý N_2 (30 mL) a směs byla minutu promíchávána. Byla provedena plynová chromatografie (přístrojem Shimadzu Scientific Instruments Gas Chromatograph (GC)-2014 Greenhouse Analyzer).

Emise N_2O a CH_4 byly spočteny na základě plochy hladiny západní, centrální a východní pánve a zprůměrovány za únor, květen, srpen (zprůměrovaná data za roky 2015 a 2016) na základě počtu dnů v jednotlivých měsících.

Emise metanu byly zaznamenány v průběhu celého roku, nejvyšší hodnoty se týkaly jara a léta, především oblastí s mělkými vodami – západní pánve (především

anoxický sediment). Studie poskytuje srovnání s měřeními (Howard et al., 1977), která proběhla v Erijském jezeře v létě roku 1969, oproti kterým jsou hodnoty CH_4 z roku 2015 přibližně desetinásobné. Jelikož produkce i spotřeba N_2O probíhá za aerobních i anaerobních podmínek, nebyly lokality i období, kde a kdy byl naměřen N_2O v nejvyšší míře shodné s nálezy CH_4 . Nejvyšší hodnoty N_2O byly naměřeny v centrální pánvi Erijského jezera v srpnu 2015. Naopak v únoru 2016 v celém Erijském jezeře a v květnu 2015 a srpnu 2016 v některých oblastech jezera došlo k naměření velice nízkých hodnot, a tedy zřejmě vysoké spotřebě N_2O .

Diskuse

Souhrnné výsledky studií se jeví jako obtížně porovnatelné nejen pro jejich odlišnou metodologii, ale i proto, že každé vodní těleso je ze své podstaty jiné. Můžeme však i tak vyzorovat jisté zákonitosti. Emise N_2O jsou obvykle vyšší v urbánních a zemědělských prostředích (Fernandez et al. 2019, Kortelainen et al. 2019; Brase et al., 2017).

Nejvyšší hodnoty jsou obvykle naměřeny v letním období a spolu se zvyšující se teplotou (Brase et al., 2017, Fernandez et al. 2019; Salk a Ostrom, 2019). naproti tomu v jiné studii však byly v řekách naměřeny nejvyšší koncentrace v chladnějších měsících, konkrétně prosinci a únoru (Zhang et al., 2020). V zemědělských oblastech došlo ke zvýšení obsahu N_2O v říjnu, kdy lze hypotetizovat o souvislosti se zemědělským cyklem (Zhang et al., 2020).

Mnoho studií se domnívá, že oficiální výpočet nepřímého emisního faktoru užívaný pro odhad množství oxidu dusného je nepřesný a toto množství je podhodnocováno v případech urbánních a zemědělských oblastí, a naopak nadhodnocováno v oblastech více přírodních.

Nepřesnost vzorce pro výpočet odhadu oxidu dusného pak potvrzují opakovaně přímé odběry z vod (Xia et al., 2013; Audet et al., 2017; Qin et al., 2019; Zhang et al., 2020).

Do budoucna by tak bylo vhodné, aby bylo v designech studií počítáno nejen s ročním obdobím, ale i s hypotetickým příspěvkem k množství oxidu dusného v závislosti na zemědělském cyklu. Studie, která by mapovala množství oxidu dusného opakovaně v krátkých časových intervalech a porovnávala tyto údaje nejen spolu s teplotou, množstvím srážek či ročním obdobím, ale i fází hospodaření na přilehlých zemědělských oblastech a typem používaných hnojiv v těchto oblastech by tak mohla pomoci lépe porozumět příspěvku zemědělství k výskytu N_2O ve vodě.

Studie, jako v případě Erijského jezera (Salk a Ostrom, 2019), která zahrnula pouze jeden den v srpnu s předpokladem, že se jedná o reprezentativní vzorek pro celé letní období, tak mohla opomenout důležitou nezávislou proměnnou.

U výzkumů se obvykle jedná jen o průřezový náhled do výskytu emisí ve vodním tělese. To je samozřejmě prospěšné pro pochopení vlastností a specifik dané vodní plochy, ale údaje sesbírané v rámci jednoho, obvykle necelého jednoho roku nijak zásadněji nepřispívají k debatě o vlivu oxidu dusného na klimatické změny. Teprve alespoň jednou opakované měření, kdy lze porovnávat výskyt N_2O ve stejných měsících či podnebných podmínkách v průběhu minimálně dvou let lze usuzovat na nějaký trend ve vývoji jeho množství. I faktory, které vedou ke změnám výskytu

v průběhu jednoho půlroku například mezi březnem a srpnem mohou být dány specifiky daného roku a neposkytují tak dostatečně komplexní obraz. Obvykle bohužel není možné porovnat údaje s nějakými přechozími měřeními v minulých letech. Takové studie však mohou dobře posloužit jako základ pro porovnání údajů ve studiích budoucích. Nicméně i nyní lze nalézt některé studie, kde již probíhal výzkum opakovaně. V řece Labe tak například poklesla míra saturace N_2O , která se v 80. letech pohybovala v rozmezí 199 až 1600 % (Hanke a Knauth, 1990), k rozmezí 139 až 376 % v 90. letech (Barnes a Upstill-Goddard, 2011) a rozmezí 118 až 554 % v roce 2015, kdy byly nejvyšší hodnoty naměřeny v urbánní oblasti kolem přístavu v Hamburku (Brasse et al., 2017). Výzkum v Erijském jezeře sice probíhal také opakovaně, ale obě měření probíhaly v překrývajícím se období (Silk a Ostrom, 2019; Fernandez et al., 2019). Nicméně i tak se emise v porovnání srpnu 2015 a 2016 lišily až více než desetinásobně. (Fernandez et al., 2019). Často se liší vzorky i napříč jednotlivou vodní plochou (Fernandez et al., 2019; Mengis et al., 2017). Bylo by proto do budoucna vhodné snažit se v budoucích studiích popsat co nejpřesnější souřadnice míst odběru spolu s konkrétními hodnotami daného vzorku, aby tak byla zajištěna co nejlepší možnost opakování. Stejně tak by mělo být samozřejmostí udávat teplotu vody při odběru, při odběru blíže při hladině i povětrnostní podmínky. Otázkou je také reprezentativnost vzorků při jejich nižším počtu. Zde však mohou hrát roli zvyšující se náklady na výzkum, kdy při zadání do vyhledávače Google zjistíme, že jedna Niskinova lahev se prodává za 760 dolarů. Dalšími faktory, které je třeba brát při plánování i následném reportování výsledků v potaz je hloubka odběru, která je obvykle uváděna. Údaj o hloubce by měl obsahovat i popis vrstvy, odpovídající hloubce odběru. Stejně tak způsob odběru. Pokud by byla zavedena jednotná metodologie odběru a zacházení se vzorky, omezila či eliminovala by se možnost rozdílu způsobeného právě odlišnou metodologií, kdy je v některé studii vzorek udržován následně při pokojové teplotě, jindy se jedná o 30 stupňů Celsia (Mengis et al., 1997; Fernandez et al., 2019). U řek je třeba brát v potaz i šířku řeky, řád toku.

Přehled možných metodologických problémů, které je třeba vzít v úvahu by měly poskytnout vodítko pro plánování budoucích výzkumů.

Závěr

Oxid dusný je dle zmíněných výzkumů obsažen v téměř všech vodách mírného podnebného pásma, až na permanentně anoxické vody. Mnohé ze studií udávají hodnoty, které svědčí o přesycení vody N_2O . Jeho emise jsou zpravidla vyšší v urbánních a zemědělských oblastech. V důsledku antropogenní činnosti je v 21. století zasažena alespoň minimálně většina vodních toků. Emise oxidu dusného lze alespoň částečně ovlivnit, například omezením dusíkatých hnojiv a pěstování plodin, pro které jsou dusíkatá hnojiva nezbytná.

Téma působení N_2O na životní prostředí je sice v poslední době více mapováno, ale aby bylo možno zhodnotit co nejpřesněji další vývoj jeho emisí, bylo by vhodné zaměřit se ve výzkumu na konkrétní lokalitu, která bude dlouhodobě sledována, kde budou v co nejčastějších možných intervalech probíhat odběry.

Tato práce pokládá přehled pro případné další využití, například u diplomové práce.

Citace

AUDET, Joachim et al., 2017. *Nitrous oxide emissions from streams in a Swedish agricultural catchment*. **236**, 295-303. ISSN 01678809. Dostupné z: doi:10.1016/j.agee.2016.12.012

AUDET, Joachim et al., 2020. Forest streams are important sources for nitrous oxide emissions. *Global Change Biology* [online]. **26**(2), 629-641 [cit. 2021-5-12]. ISSN 1354-1013. Dostupné z: doi:10.1111/gcb.14812

AUDET, Joachim et al., 2017. *Nitrous oxide emissions from streams in a Swedish agricultural catchment*. **236**, 295-303. ISSN 01678809. Dostupné z: doi:10.1016/j.agee.2016.12.012

BATES, Bryson; KUNDZEWICZ, Zbigniew; WU, Shaohong. *Climate change and water*. Intergovernmental Panel on Climate Change Secretariat, 2008. ISBN: 978-92-9169-123-4

BEAULIEU, J. J., W. D. SHUSTER a J. A. REBHOLZ, 2010. *Nitrous Oxide Emissions from a Large, Impounded River: The Ohio River* [online]. **44**(19), 7527-7533 [cit. 2020-09-25]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es1016735

BEAULIEU, Jake J., Tonya DELSONTRO a John A. DOWNING, 2019. Eutrophication will increase methane emissions from lakes and impoundments during the 21st century. *Nature Communications*. **10**(1). ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-019-09100-5

BETLACH, Michael R. a James M. TIEDJE, 1981. Kinetic Explanation for Accumulation of Nitrite, Nitric Oxide, and Nitrous Oxide During Bacterial Denitrification. *Applied and Environmental Microbiology*. **42**(6), 1074-1084. ISSN 0099-2240. Dostupné z: doi:10.1128/aem.42.6.1074-1084.1981

BORGES, Alberto V. et al., 2015. Globally significant greenhouse-gas emissions from African inland waters. *Nature Geoscience*. **8**(8), 637-642. ISSN 1752-0894. Dostupné z: doi:10.1038/ngeo2486

BRASE, Lisa, et al. High resolution measurements of nitrous oxide (N₂O) in the Elbe estuary. *Frontiers in Marine Science*, 2017, 4: 162.

BUTLER, James H a James W ELKINS, 1991. An automated technique for the measurement of dissolved N₂O in natural waters. *Marine Chemistry*. **34**(1-2), 47-61. ISSN 03044203. Dostupné z: doi:10.1016/0304-4203(91)90013-M

BUTTERBACH-BAHL, Klaus et al., 2013. Nitrous oxide emissions from soils: how well do we understand the processes and their controls? *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. **368**(1621). ISSN 0962-8436. Dostupné z: doi:10.1098/rstb.2013.0122

CARANTO, Jonathan D. a Kyle M. LANCASTER, 2017. Nitric oxide is an obligate bacterial nitrification intermediate produced by hydroxylamine oxidoreductase. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **114**(31), 8217-8222. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1704504114

Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., al., E. , & House, J. I. (2014). Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, Z. T., & M. J.C. (Eds.), *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (pp. 465-570).

CHALK, Phillip M. a Christopher J. SMITH, 2020. *The role of agroecosystems in chemical pathways of N₂O production*. **290**. ISSN 01678809. Dostupné z: doi:10.1016/j.agee.2019.106783

CLÉMENT, Francis et al., 2017. Landscape diversity and forest edge density regulate stream water quality in agricultural catchments. *Ecological Indicators*. **72**, 627-639. ISSN 1470160X. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecolind.2016.09.001

Cubasch, U., D. Wuebbles, D. Chen, M.C. Facchini, D. Frame, N. Mahowald, and J.-G. Winther, 2013: Introduction. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

CRUTZEN, Paul J.; OPPENHEIMER, Michael. Learning about ozone depletion. *Climatic Change*, 2008, 89.1-2: 143-154.

DAVIDSON, Eric a David KANTER, 2016. Inventories and Scenarios of Nitrous Oxide Emissions. *Climate Policy* [online]. Apple Academic Press, 143-171 [cit. 2020-09-24]. ISBN 978-1-77188-414-3. Dostupné z: doi:10.1201/b20720-11

FERNANDEZ, Julianne M., et al. Large increases in emissions of methane and nitrous oxide from eutrophication in Lake Erie. *bioRxiv*, 2019, 648154.

FOLEY, Jonathan A. et al., 2005. Global Consequences of Land Use. *Science*. **309**(5734), 570-574. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1111772

FREING, Alina, Douglas W. R. WALLACE a Hermann W. BANGE, 2012. Global oceanic production of nitrous oxide. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. **367**(1593), 1245-1255. ISSN 0962-8436. Dostupné z: doi:10.1098/rstb.2011.0360

GOREAU, Thomas J. et al., 1980. Production of NO₂ - and N₂O by Nitrifying Bacteria at Reduced Concentrations of Oxygen. *Applied and Environmental Microbiology*. **40**(3), 526-532. ISSN 0099-2240. Dostupné z: doi:10.1128/aem.40.3.526-532.1980

HAMA-AZIZ, Zanist Q., Kevin M. HISCOCK a Richard J. COOPER, 2017. *Indirect Nitrous Oxide Emission Factors for Agricultural Field Drains and Headwater Streams*. **51**(1), 301-307. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.6b05094

HANKE, V.-R., and Knauth, H.-D. (1990). N₂O-Gehalte in Wasser-und Luftproben aus den Bereichen der Tidelbe und der Deutschen Bucht. *Vom Wasser* 75, 357–374.

HE, Yixin et al., 2017. Effect of watershed urbanization on N₂O emissions from the Chongqing metropolitan river network, China. *Atmospheric Environment*. **171**, 70-81. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2017.09.043

HOWARTH, Robert et al., 2012. Nitrogen fluxes from the landscape are controlled by net anthropogenic nitrogen inputs and by climate. *Frontiers in Ecology and the Environment*. **10**(1), 37-43. ISSN 1540-9295. Dostupné z: doi:10.1890/100178

IPCC. 2007. Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva, Switzerland. Edited by R.K Pachauri and A. Reisinger. IPCC.

IPCC, 2013: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.

IPCC. 2014. Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Edited by R.K. Pachauri and L.A. Mayer. IPCC, Geneva, Switzerland.

KORTELAJNEN, Pirkko et al., 2020. Lakes as nitrous oxide sources in the boreal landscape. *Global Change Biology*. **26**(3), 1432-1445. ISSN 1354-1013. Dostupné z: doi:10.1111/gcb.14928

KUYPERS, Marcel M. M., Hannah K. MARCHANT a Boran KARTAL, 2018. The microbial nitrogen-cycling network. *Nature Reviews Microbiology*. **16**(5), 263-276. ISSN 1740-1526. Dostupné z: doi:10.1038/nrmicro.2018.9

LASSEY, K.; HARVEY, M. Nitrous oxide: the serious side of laughing gas. *Water Atmos*, 2007, 15.2: 10-11.

LAW, C S, Rees, A P, and Owens, N J.P. *Nitrous oxide production by estuarine epiphyton*. United States: N. p., 1993. Web. doi:10.4319/lo.1993.38.2.0435.

LE QUÉRÉ, C. et al., 2014. Global carbon budget 2013. *Earth System Science Data*. **6**(1), 235-263. ISSN 1866-3516. Dostupné z: doi:10.5194/essd-6-235-2014

MARZADRI, A. et al., 2014. A hydrologic model demonstrates nitrous oxide emissions depend on streambed morphology. *Geophysical Research Letters*. **41**(15), 5484-5491. ISSN 00948276. Dostupné z: doi:10.1002/2014GL060732

MARZADRI, Alessandra et al., 2017. Role of surface and subsurface processes in scaling N₂O emissions along riverine networks. *Proceedings of the National*

- Academy of Sciences*. **114**(17), 4330-4335. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1617454114
- MENGIS, Martin et al., 1997. Nitrogen elimination in two deep eutrophic lakes. *Limnology and Oceanography*. **42**(7), 1530-1543. ISSN 00243590. Dostupné z: doi:10.4319/lo.1997.42.7.1530
- MWANAKE, R.M. et al., 2019. Land Use, Not Stream Order, Controls N₂O Concentration and Flux in the Upper Mara River Basin, Kenya. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. **124**(11), 3491-3506. ISSN 2169-8953. Dostupné z: doi:10.1029/2019JG005063
- NAQVI, S. W. A. et al., 2010. Marine hypoxia/anoxia as a source of CH₄ and N₂O. *Biogeosciences*. **7**(7), 2159-2190. ISSN 1726-4189. Dostupné z: doi:10.5194/bg-7-2159-2010
- PITTER, Pavel, 2009. *Hydrochemie*. 4., aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha. ISBN 978-80-7080-701-9.
- PORTMANN, R. W., J. S. DANIEL a A. R. RAVISHANKARA, 2012. Stratospheric ozone depletion due to nitrous oxide: influences of other gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* [online]. **367**(1593), 1256-1264 [cit. 2020-09-25]. ISSN 0962-8436. Dostupné z: doi:10.1098/rstb.2011.0377
- QIN, Xiaobo et al., 2019. *Assessment of Indirect N₂O Emission Factors from Agricultural River Networks Based on Long-Term Study at High Temporal Resolution*. **53**(18), 10781-10791. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.9b03896
- QUICK, Annika M. et al., 2019. Nitrous oxide from streams and rivers: A review of primary biogeochemical pathways and environmental variables. *Earth-Science Reviews* [online]. **191**, 224-262 [cit. 2020-09-25]. ISSN 00128252. Dostupné z: doi:10.1016/j.earscirev.2019.02.021
- RAVISHANKARA, A. R., J. S. DANIEL a R. W. PORTMANN, 2009. Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. *Science* [online]. **326**(5949), 123-125 [cit. 2020-09-25]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1176985
- SAGGAR, Surinder et al., 2015. *Estimating direct N₂O emissions from sheep, beef, and deer grazed pastures in New Zealand hill country: accounting for the effect of land slope on the N₂O emission factors from urine and dung*. **205**, 70-78. ISSN 01678809. Dostupné z: doi:10.1016/j.agee.2015.03.005
- SALK, Kateri R. a Nathaniel E. OSTROM. Nitrous oxide in the Great Lakes: insights from two trophic extremes. *Biogeochemistry*. 2019, **144**(3), 233-243. DOI: 10.1007/s10533-019-00583-4. ISSN 0168-2563.

SANTORO, Alyson E. et al., 2011. Isotopic Signature of N₂O Produced by Marine Ammonia-Oxidizing Archaea. *Science*. **333**(6047), 1282-1285. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1208239

SHIRO, Yoshitsugu, 2012. Structure and function of bacterial nitric oxide reductases. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*. **1817**(10), 1907-1913. ISSN 00052728. Dostupné z: doi:10.1016/j.bbabi.2012.03.001

SHOUN, Hirofumi et al., 2012. Fungal denitrification and nitric oxide reductase cytochrome P450nor. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. **367**(1593), 1186-1194. ISSN 0962-8436. Dostupné z: doi:10.1098/rstb.2011.0335

SKIBA, U et al., 2000. The control of nitrous oxide emissions from agricultural and natural soils. *Chemosphere - Global Change Science*. **2**(3-4), 379-386. ISSN 14659972. Dostupné z: doi:10.1016/S1465-9972(00)00016-7

SMITH, C.J., M. BRANDON a W.H. PATRICK, 1982. Nitrous oxide emission following Urea-N fertilization of Wetland rice. *Soil Science and Plant Nutrition*. **28**(2), 161-171. ISSN 0038-0768. Dostupné z: doi:10.1080/00380768.1982.10432433

STEFFEN, Morgan M. et al., 2014. Status, causes and controls of cyanobacterial blooms in Lake Erie. *Journal of Great Lakes Research*. **40**(2), 215-225. ISSN 03801330. Dostupné z: doi:10.1016/j.jglr.2013.12.012

STOCKER, Thomas F., et al. Technical summary. In: *Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, 2013. p. 33-115.

SUTKA, Robin L. et al., 2008. Isotopologue fractionation during N₂O production by fungal denitrification. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. **22**(24), 3989-3996. ISSN 09514198. Dostupné z: doi:10.1002/rcm.3820

THOMSON, Andrew J. et al., 2012. Biological sources and sinks of nitrous oxide and strategies to mitigate emissions. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* [online]. **367**(1593), 1157-1168 [cit. 2020-09-13]. DOI: 10.1098/rstb.2011.0415. ISSN 0962-8436.

TURNER, Peter A. et al., 2015. Indirect nitrous oxide emissions from streams within the US Corn Belt scale with stream order. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **112**(32), 9839-9843. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1503598112

URIARTE, María et al., 2011. Influence of land use on water quality in a tropical landscape: a multi-scale analysis. *Landscape Ecology*. **26**(8), 1151-1164. ISSN 0921-2973. Dostupné z: doi:10.1007/s10980-011-9642-y

WANYAMA, I. et al., 2018. Land Use, Land Use History, and Soil Type Affect Soil Greenhouse Gas Fluxes From Agricultural Landscapes of the East African

Highlands. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. **123**(3), 976-990. ISSN 21698953. Dostupné z: doi:10.1002/2017JG003856

WEATHERS, Pamela J. et al., 1984. N₂O Evolution by Green Algae: implications for the effects of urban sewage and IPCC methodology. *Applied and Environmental Microbiology*. **48**(6), 1251-1253. ISSN 0099-2240. Dostupné z: doi:10.1128/aem.48.6.1251-1253.1984

WRAGE, N et al., 2001. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide: a multi-scale analysis. *Soil Biology and Biochemistry*. **33**(12-13), 1723-1732. ISSN 00380717. Dostupné z: doi:10.1016/S0038-0717(01)00096-7

XIA, Yongqiu et al., 2013. Is indirect N₂O emission a significant contributor to the agricultural greenhouse gas budget? A case study of a rice paddy-dominated agricultural watershed in eastern China: implications for the effects of urban sewage and IPCC methodology. *Atmospheric Environment*. **77**(6), 943-950. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2013.06.022

XIAO, Qitao et al., 2019. Surface nitrous oxide concentrations and fluxes from water bodies of the agricultural watershed in Eastern China: implications for the effects of urban sewage and IPCC methodology. *Environmental Pollution*. **251**(6), 185-192. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2019.04.076

YOSHINARI, T., Wahlen, M. Oxygen isotope ratios in N₂O from nitrification at a wastewater treatment facility. *Nature* **317**, 349–350 (1985). <https://doi.org/10.1038/317349a0>

YU, Zhongjie et al., 2013. Nitrous oxide emissions in the Shanghai river network: implications for the effects of urban sewage and IPCC methodology. *Global Change Biology*. **19**(10), 2999-3010. ISSN 13541013. Dostupné z: doi:10.1111/gcb.12290

ZHANG, Wangshou et al., 2020. Surface nitrous oxide (N₂O) concentrations and fluxes from different rivers draining contrasting landscapes: Spatio-temporal variability, controls, and implications based on IPCC emission factor. *Environmental Pollution* [online]. **263** [cit. 2021-5-11]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2020.114457

ZUMFT, Walter G. et al., 1982. A novel kind of multi-copper protein as terminal oxidoreductase of nitrous oxide respiration in *Pseudomonas perfectomarinus*: implications for the effects of urban sewage and IPCC methodology. *FEBS Letters*. **148**(1), 107-112. ISSN 00145793. Dostupné z: doi:10.1016/0014-5793(82)81253-2