

Landnutzung und Trockengebiete – raum-zeitliche Messung der biogenen Stickstoffmonoxid-Emission aus Böden

Landuse and drylands – spatio-temporal measurements of biogenic nitric oxide emissions from soils

Mamtimin, Buhalgem; Behrendt, Thomas; Badawy, Maowad; Qi, Yue; Meixner, Franz X.

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Korrespondierender Autor

Email: franz.meixner@mpic.de

Zusammenfassung

Die biogene Emission von Stickstoffmonoxid (NO) aus natürlichen und landwirtschaftlich genutzten Böden der terrestrischen Trockengebiete ist weithin unbekannt, jedoch von hoher Bedeutung für die dortige lokale und regionale Chemie der Atmosphäre. Die wesentlichen, raum-zeitlichen Bereiche der NO-Emission reichen von einigen cm² bis km², sowie von einigen Minuten bis Monaten. Mit einer Suite verschiedener Messmethoden (Labor-Inkubation von Bodenproben bis Fernerkundung) wird versucht, diese Bereiche übergreifend abzudecken und die unbekannte NO-Emission zu quantifizieren.

Abstract

The biogenic emission of nitric oxide (NO) from natural and agriculturally managed soils of the terrestrial drylands is largely unknown, but of high importance for the local and regional air chemistry. The basic spatio-temporal scales of NO-emission ranges from a few cm² to km², and from some minutes to months. A full suite of experimental methods (laboratory incubation of soil samples to remote sensing) is applied to cover these scales for overlapping quantification of the unknown NO-emissions.

Chemie der Atmosphäre – die Bedeutung der Stickoxide

Die Oxidation kohlenstoffhaltiger Spurengase (u. a. Kohlenmonoxid, Methan, flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen) in der Atmosphäre erfolgt durch das Hydroxyl- und andere Radikale in katalytischen Reaktionszyklen [1]. In diesen Zyklen stellen die Stickoxide die Rolle des Schlüsselkatalysators dar und bestimmen damit, ob in der bodennahen Atmosphäre das Spurengas Ozon chemisch gebildet oder zerstört wird (Bildung: Gebiete hoher Luftverschmutzung; Zerstörung: Ozeane, nicht-industrialisierte und naturbelassene Landschaften). Vor allem die bekannten, schädlichen Effekte des Ozons auf die menschliche Gesundheit, die Produktivität von Pflanzen, und den Klimawandel haben daher das Interesse der Forschung auf die globale Verteilung der bodennahen Quellen und der Konzentration der Stickstoffoxide gerichtet. Während der Verbrauch fossiler Brennstoffe zur Energieerzeugung die weltweit bestdokumentierte Stickoxidquelle darstellt, entwickelt sich unser Wissen über biogene Stickoxidemission aus Böden zwar stetig, jedoch für natürliche und landwirtschaftlich genutzte Böden der Trockengebiete, insbesondere der ariden und hyper-ariden, fehlt dieses Wissen fast vollständig. Dies ist umso bedauerlicher, als ca. 47% der terrestrischen Erdoberfläche den Trockengebieten zugerechnet werden können [2].

Stickstoffmonoxid aus Böden – ein ubiquitärer Vorgang

Eine weitgehend unbekannt Zahl von Mikroorganismen steckt hinter der Bildung und dem Verbrauch des Stickstoffmonoxids (NO) in allen belebten Böden der Erde [3]. Die zugrunde liegenden mikrobiologischen Prozesse sind abhängig von (a) Bodenwassergehalt, (b) Bodentemperatur, (c) Bodentextur und (d) stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Bodennährstoffen [4]. Für gut durchlüftete (aerobe), aride und hyper-aride Böden kann man davon ausgehen, dass NO als Beiprodukt der Nitrifikation entsteht, d. h. bei der enzymatischen Bildung von Nitrat aus Ammonium (letzteres gebildet durch die proteolytische Spaltung von Makromolekülen (Proteine) bzw. von Nuklein und Aminosäuren, Aminopolysacchariden, etc.). Trockengebiete zeichnen sich dadurch aus, dass in ihren Böden die Bildung von NO den Verbrauch von NO erheblich übersteigt [5]. Einmal in die Atmosphäre gelangt, reagiert NO dann zügig mit Ozon zu Stickstoffdioxid (NO₂), welches unter Tageslichtbedingungen wieder zu NO photolysiert bzw. mit dem Hydroxylradikal zu gasförmiger Salpetersäure weiter reagiert.

Eine große Herausforderung an die Messmethodik

Die Emission von NO aus Böden wird üblicherweise als Massenflussdichte (= Masse NO pro Fläche und Zeit, kurz: „NO-Fluss“) bestimmt. Die Herausforderungen an die Messmethodik sind vielfach: (a) NO-Flüsse werden über die Messung von atmosphärischen NO-Konzentrationen

bestimmt, die in den (meist nicht industrialisierten) Trockengebieten extrem niedrig sind (ng m^{-3} bzw. *sub-ppb* ($<10^{-9}$)), (b) während NO-Bildung und -Verbrauch in Böden auf der mikroskopischen Ebene des Metabolismus von Mikroorganismen stattfinden, benötigt die Quantifizierung der NO-Emission aus Trockengebieten die flächenhafte Bestimmung des NO-Flusses ($\text{cm}^2 \rightarrow \text{km}^2$), (c) alle Formen des Ackerbaues, insbesondere die bewässerungs- und düngerintensive Landwirtschaft der Trockengebiete, beeinflussen erheblich diejenigen Bodengrößen, die die mikrobiologischen Prozesse (und damit die NO-Emission) kontrollieren; dies hat unausweichlich eine nicht unerhebliche räumliche Heterogenität der NO-Flüsse zur Folge, (d) da der NO-Fluss die Änderung der NO-Masse nicht nur pro Fläche, sondern auch pro Zeiteinheit beschreibt, müssen auch die zeitlichen Maßstäbe der NO-Emission beachtet werden; sowohl die Reaktion von Mikroorganismen auf Änderung der Bodengrößen, als auch die Reaktionszeit von NO und NO_2 in der Atmosphäre sind im Bereich von Minuten \rightarrow Stunden, während sich die charakteristische Zeit der Auswirkung von Niederschlag, Bewässerung und Düngung im Bereich von Tagen \rightarrow Wochen bewegt. Mess- bzw. Berechnungsmethoden zur raum-zeitlichen Erfassung der NO-Emission aus Böden müssen daher den gesamten Bereich von wenigen Quadratzentimetern bis zu einigen hundert Quadratkilometern bzw. von Minuten bis Monaten abdecken.

Ein Arsenal von Messmethoden

In den vergangenen 15 Jahren wurde im Bodenlabor der Abteilung „Biogeochemie“ des MPI für Chemie ein vollautomatisches Inkubationssystem entwickelt, in welchem an 12 Bodenproben (ca. 100 g) gleichzeitig die jeweiligen NO-Freisetzungsraten gemessen werden können, welche sich aus der Veränderung folgender Variablen ergeben: Bodentemperatur (0–45°C), Bodenwassergehalt (0-100%), NO-Konzentration (0-1000 ppb) sowie verschiedene Düngergaben [6]. Damit ist ein sehr effektives *scanning* des sogenannten potenziellen biogenen NO-Flusses (als Funktion der erwähnten Variablen) für die ganze Vielfalt von Ökosystemen eines Trockengebietes möglich (z. B. Wüste, Buschland, natürliche sowie landwirtschaftlich genutzte Oasen). Ist dann die aktuelle raum-zeitliche Verteilung der erwähnten Variablen (z. B. aus Standardmessungen meteorologischer Stationen) bekannt, kann ein sogenanntes *up-scaling* des NO-Flusses auf alle zu betrachtenden Maßstäbe durchgeführt werden [6].

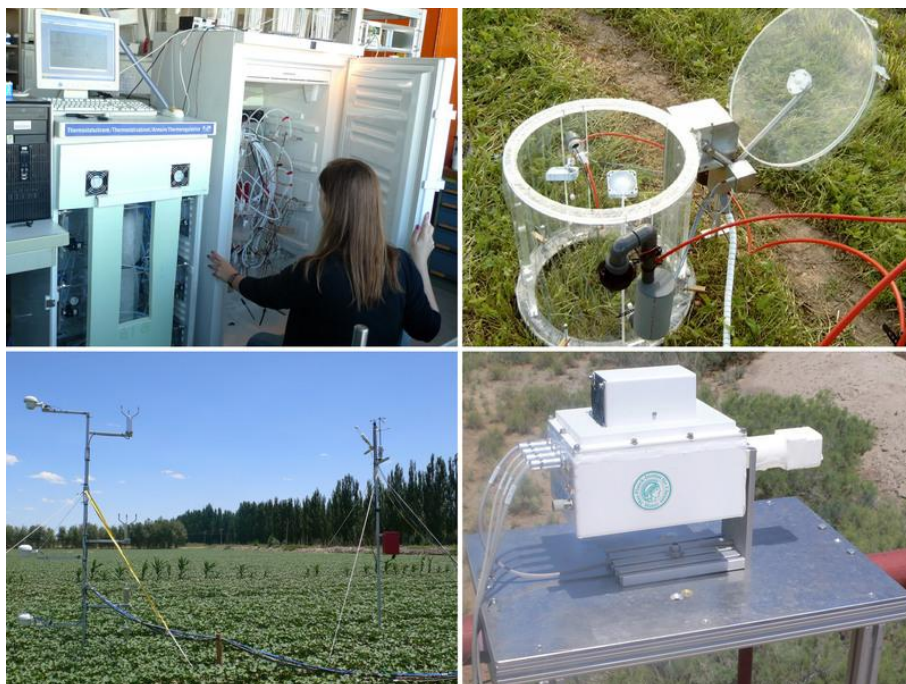


Abb. 1: Einige Messverfahren des MPI für Chemie zur Bestimmung des Spurengasaustausches („Flüsse“) zwischen Biosphäre und Atmosphäre: Labor-Inkubationssystem zur Bestimmung der NO-Freisetzungsrates aus Bodenproben (links oben), dynamisches Bodenkammersystem (rechts oben), mikrometeorologische Profil- und *eddy-covariance*-Methode (links unten), Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie, MAXDOAS (rechts unten).

© Max-Planck-Institut für Chemie

Zur Verifizierung dieser Labormessungen sowie des anschließenden *up-scaling* setzen wir solche Methoden ein, mit denen man den NO-Fluss *in-situ* und räumlich integrierend messen kann (**Abb. 1**). Dazu gehören die sogenannte dynamische Kammermethode (Bestimmung der NO-Massenbilanz einer von Außenluft durchströmten, zum Boden hin offenen Kammer [7]; 30 cm Ø, Zeitauflösung: ca. 5–10 min) sowie alle Formen der mikrometeorologischen Flussmessung. Für die integrierende Messung einer Fläche von 0,1–5 ha mit einer zeitlichen Auflösung von 30 Minuten wird (in Analogie zum 1. Fick'schen Gesetz) bei der aerodynamischen Profil- bzw. der sogenannten *Bowen-ratio*-Methode der NO-Fluss aus dem vertikalen NO-Konzentrationsgradienten und dem turbulenten vertikalen Diffusionskoeffizienten bestimmt [8]. Letzterer wird aus gemessenen Vertikalprofilen der Windgeschwindigkeit, der Lufttemperatur sowie der relativen Feuchte berechnet. Die gleichen raum-zeitlichen Maßstäbe deckt die direktere, sogenannte *eddy-covariance*-Methode ab, die ohne die separate und schwierige Bestimmung des turbulenten Diffusionskoeffizienten auskommt. Vorausgesetzt, alle Sensoren können (bei gleichbleibender Genauigkeit) hinsichtlich Größe und Gewicht ausreichend miniaturisiert werden, dann bietet sich der Einsatz dieser Sensoren am Fesselballon bzw. Leistungsdrachen zur integrierenden Bestimmung des NO-Flusses über 10–50 km² (20–60 min) an. Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, dass wegen den schnellen atmosphärischen Reaktionen der NO-NO₂-O₃-Triade bei allen Flussmessungen nicht

nur die NO-Konzentration (der NO-Fluss), sondern auch die der beteiligten Reaktionspartner gemessen werden müssen.

In Zusammenarbeit mit der Satellitengruppe der Abteilung „Chemie der Atmosphäre“ setzen wir noch eine weitere, hochinteressante, weil flächen- bzw. volumenintegrierende Methode ein: die „Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie“ (DOAS), welche das gestreute Sonnenlicht als Lichtquelle verwendet [9]. Bei Tageslicht wird die Anzahl der NO₂-Moleküle in der atmosphärischen Luftsäule (NO₂-Moleküle pro cm²) als erstes Reaktionsprodukt der vom Boden emittierten NO-Moleküle gemessen. Mit entsprechender Instrumentierung setzt man diese Methode entweder am Boden (MAXDOAS) oder auf satellitengetragenen Plattformen ein (OMI, SCIAMACHY, GOME). Für nicht industrialisierte Trockengebiete kann davon ausgegangen werden, dass die durch DOAS gemessene NO₂-Säulendichte identisch ist mit der bis zur Höhe der atmosphärischen Grenzschicht integrierten NO₂-Konzentration (welche von den entsprechenden NO-Bodenemissionen herrührt). Aus bodengebundenen Messungen der NO-, NO₂- und O₃-Konzentrationen sowie der kurzwelligen Strahlung lässt sich das NO/NO₂-Verhältnis und damit auch die NO-Säulendichte berechnen. Bei gegebener (horizontaler) Windgeschwindigkeit wird dann aus der Differenz der durch MAXDOAS (im Luv und Lee einer landwirtschaftlich genutzten Fläche) gemessenen NO₂-Säulendichten der (über die Fläche integrierte) NO-Fluss bestimmt.

Sind diese Methoden vergleichbar?

Um diese Frage zu beantworten, haben wir für ein geeignetes Feldexperiment nach langer Suche die Oase *Milan* identifiziert, die (schon seit Existenz der Seidenstraße bekannt) am Südrand der Taklimakan-Wüste liegt (*Autonome Uighurische Provinz Xinjiang*, NW-China). Diese Oase ist seit den frühen 50er Jahren des vergangenen Jahrhunderts eine mittlerweile ca. 60 km² große, sogenannte *Staatsfarm* (vergleichbar einer *Landwirtschaftlichen Produktionsgenossenschaft*, LPG). Sie zeichnet sich durch ca. 10 ha große, einheitlich bepflanzte, bewässerte und gedüngte Baumwollfelder bzw. *Jujube*-Plantagen aus (*Ziziphus jujuba* L., *Rote Dattel*). Die elektrische Energie für Haushalte, Kleinkrafträder und zunehmend auch Personenkraftwagen stammt aus lokalen Wasserkraftwerken, womit der von der Oase anthropogen erzeugte NO-Anteil gering ist.

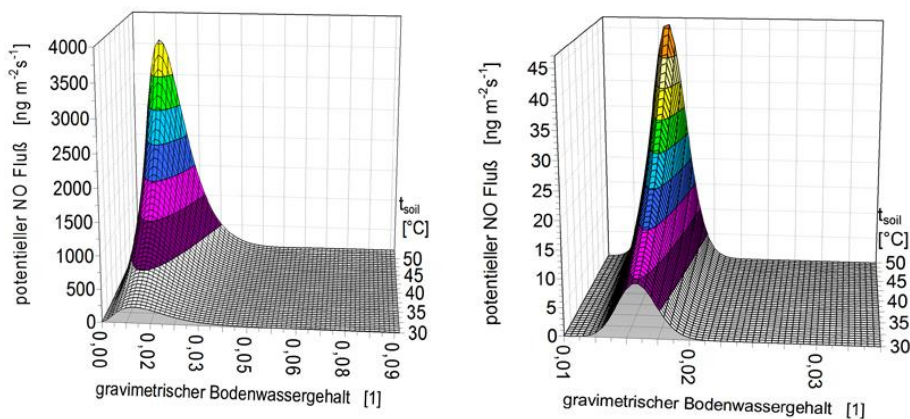


Abb. 2: Durch Laboruntersuchungen an Bodenproben (links: Baumwollfeld; rechts: Wüste) ermittelter potenzieller NO-Fluss (in Einheiten atomaren Stickstoffs) als Funktion der Bodentemperatur (t_{soil}) und des gravimetrischen Bodenwassergehaltes.

© Max-Planck-Institut für Chemie

Der durch unsere Labormessungen bestimmte potenzielle NO-Fluss als Funktion des Bodenwassergehaltes und der Bodentemperatur ist für Bodenproben der beiden gegensätzlichsten Landnutzungen (Baumwollfeld und Wüste) in **Abbildung 2** dargestellt. Der bei optimalen Bedingungen ($<8\%$ WFPS (*water-filled pore space*); 50°C) höchstmögliche NO-Fluss des Wüstenbodens wird von dem der (bewässerten und gedüngten) Baumwollfelder etwa 100-fach übertroffen (von denen der *Jujube*-Plantagen um 3–4). Aufgrund der am 9. Juni 2011 (08:30–14:30) in der Oase *Milan* gemessenen Bodentemperaturen und -wassergehalte konnten für die entsprechenden Flächenanteile der Baumwollfelder, *Jujube*-Plantagen und Wüste ($42 : 18 : 102 \text{ km}^2$) die jeweilige biogene NO-Emission zu 13,4, 2,2 und 2,2 kg abgeschätzt werden (während 6 Stunden; in Einheiten atomaren Stickstoffs). Mit diesen Emissionswerten wurde dann mithilfe des Lagrange'schen Ausbreitungsmodells LASAT die tageszeitabhängige, dreidimensionale NO- und NO_2 -Konzentrationsverteilung in der atmosphärischen Grenzschicht (0–1500 m) über der Oase Milan berechnet.

Am gleichen Tag wurde mit zwei MAXDOAS-Instrumenten sowohl an der windzugewandten (Luv) als auch der windabgewandten Seite (Lee) der Oase die NO_2 -Säulendichte der atmosphärischen Grenzschicht gemessen. Stets war der Wert im Lee 6–8 Mal höher als der im Luv der Oase. Die Erhöhung der NO_2 -Werte im Luv ist auf die biogene NO-Emission aus den Böden der Oase (mit nachfolgender, rascher Umwandlung zu NO_2) zurückzuführen.

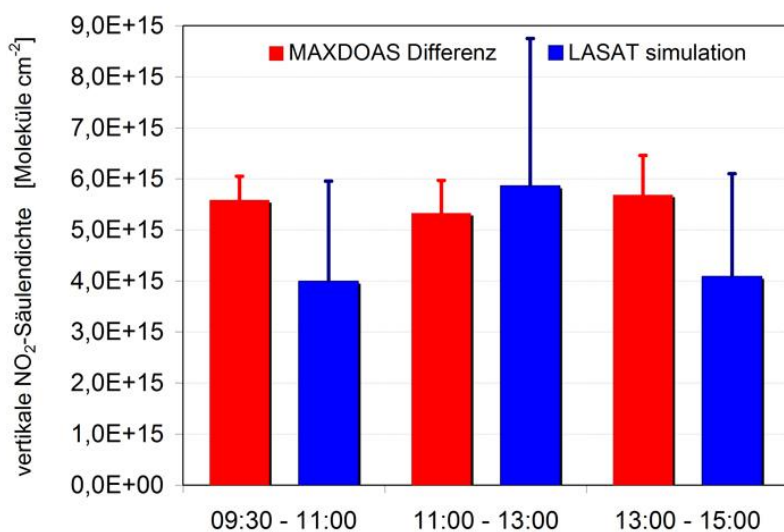


Abb. 3: Differenz der am 9. Juni 2011 durch MAXDOAS-Instrumente im Luv und Lee der Oase *Milan* gemessenen NO₂-Säulendichten gegenübergestellt der Luv-Lee-Differenz von NO₂-Säulendichten, die durch vertikale Integration der von LASAT simulierten, dreidimensionalen NO₂-Konzentrationen berechnet wurden (als *input* für die LASAT wurden NO-Emissionen verwendet, die mithilfe von Laboruntersuchungen an Bodenproben bestimmt wurden).

© Max-Planck-Institut für Chemie

An den Punkten innerhalb der LASAT-Domäne, die mit den beiden Standorten der MAXDOAS-Messungen identisch sind, wurden die jeweiligen NO₂-Säulendichten der atmosphärischen Grenzschicht ebenfalls berechnet (durch vertikale Integration der durch LASAT simulierten dreidimensionalen NO₂-Konzentrationsverteilungen). Auch hier ist die Lee-Luv-Differenz ein Maß für die NO-Emission der gesamten Oase (hier jedoch aus Labormessungen von Bodenproben bestimmt). Mit der Gegenüberstellung der NO₂-Säulendichten, die mit MAXDOAS-Instrumenten gemessen bzw. im Labor ermittelt wurden, steht dann die Vergleichbarkeit zweier Methoden am gegensätzlichen Ende der räumlichen Maßstäbe der NO-Emission (cm² ↔ m²) auf dem Prüfstand. In **Abbildung 3** ist dieser Vergleich graphisch dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden darf als gut bezeichnet werden, da sich bei Berücksichtigung der jeweiligen Standardabweichungen kein signifikanter Unterschied bestimmen lässt.

Bereits früher konnte gezeigt werden, dass die im Bodenlabor bestimmten NO-Emissionen im Vergleich mit *in-situ* Messungen des NO-Flusses durch dynamische Bodenkammern zu gleichen Ergebnissen gelangt (d. h., cm² ↔ m²; [10]), ebenso im Vergleich zu mikrometeorologischen Flussmessungen (cm² ↔ ha; [8]). Für die Oase *Milan* konnte nun erstmals gezeigt werden, dass wiederum zwei vom Messprinzip her völlig verschiedene und damit voneinander unabhängige Messverfahren auch auf den Maßstäben cm² ↔ km² in Rahmen der Fehlerbreite zu gleichen Ergebnissen gelangen.

Wissenschaftliche Bedeutung & Ausblick

Unsere vorläufig durch MAXDOAS-Messungen verifizierten Laboruntersuchungen zeigen, dass insbesondere die durch große jährliche Düngergaben ($350\text{--}600\text{ kg N ha}^{-1}$) und effiziente Bewässerung charakterisierten Baumwollfelder am Rande der Taklimakan-Wüste enorme biogene NO-Emissionen aufweisen. Mit $10\text{--}30\text{ ng m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ (in Einheiten atomaren Stickstoffs) sind diese etwa 5–10 Mal größer als die mitteleuropäischer Weizenfelder. Etwa 80 Prozent der chinesischen Baumwollproduktion stammen aus den Feldern des etwa 3.000 km langen Oasengürtels, der die Taklimakan-Wüste umgibt. Angesichts der dortigen, für chinesische Verhältnisse geringen Bevölkerungs- und Industrialisierungsdichte überwiegt die biogene NO-Emission aus Böden die anthropogene NO-Emission. Dies ist umso wahrscheinlicher, als um die Taklimakan-Wüste auch in den kommenden Dekaden weiterhin eine aggressive Landnutzungsänderung (Wüste→Ackerland) betrieben werden wird.

Unsere weiteren Aktivitäten werden sich als nächstes der Gegenüberstellung der NO_2 -Säulendichten der bodengebundenen MAXDOAS-Messungen und der OMI-Satellitenmessungen widmen, um künftig eine quantifizierbare, satellitengestützte Bestimmung von NO-Emissionen aus (landwirtschaftlich genutzten) Trockengebieten vornehmen zu können. Darüber hinaus liegt es nahe, sich auf weitere aride und hyper-aride Gebiete zu konzentrieren, in denen bereits jetzt gleiche Landnutzungen vorliegen, bzw. in denen ähnliche Landnutzungsänderungen zu erwarten sind (z. B. Gobi (Mongolei), Kysylkum bzw. Hungersteppe (Kasachstan), Thar (Indien), Dasht-e Loot (Iran), Arabische Wüste, Sahara (Ägypten/Lybien), Atacama (Chile), etc.).

Die Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG MA 4798/1-1) und die Max-Planck-Gesellschaft gemeinsam finanziert. Unser Dank für die wertvolle Unterstützung vor, während und nach dem Feldexperiment in *Milan* (Mai/Juni 2011) gilt Günter Schebeske, Nils Hempelmann, Veit Nottebaum, Achim Zipka, Yanhong Li, Fanxia Wang, Aixia Yang, Sijjun Luo, Thomas Wagner, Steffen Beirle, und Zhilin Zhu.

Literaturhinweise

- [1] Crutzen, P. J.
Role of the tropics in atmospheric chemistry
In: *The Geophysiology of Amazonia*. (Ed.) Dickinson, R. E. John Wiley & Sons, New York
1987, pp. 107-132

- [2] UNEP, United Nations Environment Programme
World atlas of desertification
Edward Arnold, London, Baltimore 1992, 69 pp. (ISBN 0340555122)
- [3] Conrad, R.
Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases (H₂, CO, CH₄, OCS, N₂O, and NO)
Microbiological Reviews 60, 609–640 (1996)
- [4] Ludwig, J.; Meixner, F. X.; Vogel, B.; Förstner, J.
Processes, influencing factors, and modelling of nitric oxide surface exchange—an overview
Biogeochemistry 52, 225-257 (2001)
- [5] Meixner, F. X.; Yang, W. X.
Biogenic emissions of nitric oxide and nitrous oxide from arid and semi-arid land
In: Dryland Ecohydrology. (Eds.) D'Odorico, P.; Porporato, A. Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2006, pp. 233-255
- [6] Feig, T. G.; Mamtimin, B.; Meixner, F. X.
Soil biogenic emissions of nitric oxide from a semi-arid savanna in South Africa
Biogeosciences 5, 1-16 (2008)
- [7] Pape, L.; Ammann, C.; Nyfeler-Brunner, A.; Spirig, C.; Hens, K.; Meixner, F. X.
An automated dynamic chamber system for measuring reactive trace gas exchange of grassland ecosystems
Biogeosciences 6, 405–429 (2009)
- [8] Mayer, J.-C.; Bargsten, A.; Rummel, U.; Meixner, F. X.; Foken, T.
Distributed modified Bowen ratio method for surface layer fluxes of reactive and non-reactive trace gases
Agricultural and Forest Meteorology 151, 655-668 (2011)
- [9] Hönninger, G.; von Friedeburg, C.; Platt, U.
Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS)
Atmospheric Chemistry and Physics 4, 231–254 (2004)
- [10] van Dijk, S. M.; Gut, A.; Kirkman, G. A.; Gomes, B. M.; Meixner, F. X.; Andreae, M. O.
Biogenic NO emissions from forest and pasture soils: relating laboratory studies to field measurements
Journal of Geophysical Research 107 (D20), 8050, doi: 10.1029/2001JD000358 (2002)