

Untersuchungen zum N_2O -Gehalt der Bodenluft und zur N_2O -Emission sowie zum N_2O -Transport mit dem Sickerwasser an landwirtschaftlich genutzten Böden in Lysimetern

R. RUSSOW, S. KNAPPE und U. HAFERKORN

Abstract

Soils, especially those with high nitrogen supply, are one of the main sources of the anthropogenic emission of nitrous oxide (N_2O), an important trace gas with climatic relevance. Only part of the N_2O formed in the soil is emitted into the atmosphere. A considerable proportion may be further reduced en route to the surface of the soil in anaerobic microsites to form molecular nitrogen, or may owing to its good solubility in water - be removed in seepage. The lysimeter station at Brandis contains a host of online measuring and analysis equipment and is ideal for studying N_2O formation and discharge as sampling can take place at various soil depths and all relevant parameters (water and nitrate content at different depths, nitrate and DOC content in the leachate) can also be recorded. We report on our initial findings concerning the N_2O content in the soil atmosphere at various depths of monolithic cores of two soils (sandy-loess earth), as well as N_2O emissions at the surface of these soils. Over the observation period (November 1996 - October 1998) both soils displayed higher levels of N_2O in the soil air with increasing depth. At a depth of 50 cm, an average of < 2 ppv was measured, compared to 2-34 ppv N_2O at a depth of 250 cm. The N_2O emissions on the surface of the soil are not significantly related to these high concentrations.

In fact, apart from a few peaks in spring (60-118 $\mu g N/m^2 \cdot h$) they are very low, namely 1-5 $\mu g N/m^2 \cdot h$. Although it is unclear what happens to the large amounts of N_2O remaining in the soil air at lower depths, removal in the leachate seems a likely solution. We consequently measured the level of N_2O in the leachate. According to the findings so

far, leachate from sandy-loess earth contains up to 78 $\mu g N/l$.

1. Problemstellung

Böden, insbesondere solche mit einer hohen Stickstoffversorgung, bilden eine Hauptquelle für die anthropogene Emission von Distickstoffmonoxid (Lachgas, N_2O), einem wichtigen klimarelevanten Spurengas. Verantwortlich für die Bildung des N_2O sind die mikrobiellen Prozesse Nitrifikation und Denitrifikation (FIRESTONE und DAVIDSON, 1989, DAVIDSON und SCHIMMEL, 1995, RUSSOW et al., 1997). Die N_2O -Bildung hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab. Die wichtigsten sind: Verfügbarkeit von Ammonium, Nitrat, leicht abbaubarem Kohlenstoff und Sauerstoff sowie Wassersättigung und Temperatur des Bodens. Nur ein Bruchteil des gebildeten N_2O emittiert in die Atmosphäre. Ein erheblicher Anteil wird auf dem Weg zur Bodenoberfläche in anaeroben Mikrobereichen weiter zu molekularem Stickstoff (N_2) reduziert oder aufgrund seiner guten Löslichkeit in Wasser mit dem Sickerwasser abtransportiert. So wird der Export von N_2O aus dem System Boden über das Sicker- und Drainwasser seit langem diskutiert (DOWDEL et al., 1979) und es konnten hohe Konzentrationen an diesem Spurengas im Bodenwasser nachgewiesen werden (BOWDEN und BORMANN, 1986, DAVIDSON und FIRESTONE, 1988). Sie können in der Bodenlösung bis zum 1500-fachen der N_2O -Gleichgewichtskonzentrationen mit der freien Atmosphäre (10 °C: 0,32 $\mu g N/l$, berechnet nach WEISS und PRICE, 1980) betragen. Für das weitere Schicksal des gelösten N_2O gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder es gelangt mit dem Drainwasser in offene

Gewässer und kann hier in die Atmosphäre emittieren oder es wird im gelösten Zustand in anaeroben Mikrobereichen weiter zu dem umweltneutralem N_2 abgebaut. Zu dem hier skizzierten Zusammenhang von N_2O -Bildung im Boden und Emission und/oder Abtransport mit dem Sickerwasser gibt es wenig Untersuchungen. Lysimeter der Lysimeterstation Brandis (KNAPPE et al., 1993) mit ihrer Ausstattung an on line-Meß- und Analysetechnik bieten hervorragende Voraussetzungen zu Untersuchung dieser Problematik, da eine Beprobung in verschiedenen Bodentiefen möglich ist und alle relevanten Parameter (Wasser- und Nitratgehalt in verschiedenen Tiefen, Nitrat- und Nitritgehalt im Sickerwasser) mit erfaßt werden können. Im Folgenden wird über erste Ergebnisse an zwei landwirtschaftlich genutzten Böden berichtet.

2. Material und Methoden

2.1 Lysimeter und Böden

Genutzt wurden Lysimeter mit einer Oberfläche von 1 m², die mit monolithischen Bodenkernen von 3 m Tiefe gefüllt sind.

Lysimeter 4/6:

Braunerde-Fahlerde aus Sandlöß über kiesführenden Fluvisanden Oberboden (0-25 cm): $C_t = 1,59 \%$; $N_t = 0,135 \%$

Lysimeter 7/4:

Braunerde-Staugley aus Sandlöß über kiesführenden Moränenlehm Oberboden (0-25 cm): $C_t = 1,40 \%$; $N_t = 0,11 \%$

Details zu den Lysimetern einschließlich einer Beschreibung der Bodenprofile sowie die Daten zur landwirtschaftlichen Nutzung findet man bei KNAPPE et al. (1993), KNAPPE et al. (1997).

Autoren: Dr. R. RUSSOW und Dr. S. KNAPPE, UfZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Bodenforschung, Th.-Lieser-Straße 4, D-06120 HALLE; Dipl. Hydrol. Ulrike HAFERKORN, Umweltbetriebsgesellschaft mbH, Lysimeterstation Brandis, D-04821 BRANDIS

2.2 On-Line Meßtechnik und Probenahme

In Tiefen von 50; 150 und 250 cm der monolithischen Bodensäule erfolgt die in situ-Messung des Wassergehaltes (Tensiometer). Über in gleichen Tiefen eingebaute Saugkerzen kann Bodenwasser gewonnen werden, in dem neben dem pH-Wert die interessierenden Ionen Ammonium, Nitrit und Nitrat bestimmt wurden. Eine grundlegende Voraussetzung für die vorgestellten Untersuchungen war die Schaffung von Probenahmefähigkeiten für die N_2O -Emission sowie den N_2O -Gehalt in der Bodenluft und im Sickerwasser.

N_2O -Emission

Die Bestimmung der N_2O -Emission erfolgte nach der statischen Boxmethode (Übersicht bei LIVINGSTON und HUTCHINSON, 1995). Benutzt wurden Zylinderboxen mit einer Grundfläche von

0,071 m², deren Höhen durch Zwischenringe dem Pflanzenwuchs angepaßt werden können. Die Probenahme (20 ml Glasampullen) erfolgte nach einer Abdeckzeit von ein und zwei Stunden.

Bodenluft

In den bereits oben genannten Tiefen sind Edelstahlflanzen für die Entnahme von Bodenluft eingebaut. Um den Konzentrationsgradienten in der jeweiligen Bodenschicht möglichst nicht zu stören, erfolgte eine passive Entnahme der Bodenluft, basierend auf der Diffusion von Helium gegen Bodenluft. Zur Probenahme wurde eine mit Helium gefüllte Glasampulle mit dem Ausgang der Bodenluftlanze verbunden. Nach maximal 3 Tagen war der Gasaustausch vollständig.

Sickerwasser

Da der N_2O -Gehalt im Wasser im Wesentlichen vom N_2O -Partialdruck in der

Gasphase über dem Wasser und von der Temperatur abhängig ist und deutlich höhere Gehalte als die Gleichgewichtskonzentration mit der freien Atmosphäre (0,2-0,4 $\mu\text{g N/l}$) zu erwarten sind, sollte die Beprobung des Sickerwassers so geschehen, daß möglichst keine N_2O -Ausgasungen auftreten. Die konkreten Bedingungen am Lysimeter waren dafür jedoch nicht optimal, so daß mit N_2O -Verlusten während der Probenahme zu rechnen ist. Die gewonnenen Wasserproben wurden in luftdicht schließenden PP-Flaschen (50 ml) im Kühlschrank bei ca. 4 °C bis zu Analytik aufbewahrt.

2.3 N_2O -Analytik

Die N_2O -Bestimmung erfolgt nach dem Standardverfahren, d.h. gaschromatographische Trennung an einer Porapak Q-Säule und Detektion mit einem Elektronen-anlagerungsdetektor (ECD). Für die automatische Analyse von N_2O , CO_2 und Methan in einem Analysenlauf wurde auf der Basis des Gaschromatographen GCH 14 (Shimadzu) mit zwei Detektoren (FID, ECD) und des Headspace Samplers HSS 86.50 (DANI) eine spezielle Gerätekonfiguration entwickelt (SEG-SCHNEIDER et al., 1996). Die Bestimmung der N_2O -Gehalte im Sickerwasser mit dieser GC-Einrichtung erfordert eine Vorbehandlung der Proben. Dazu wurden 10 ml der zur Minimierung von Ausgasungen auf ca. 1 °C gekühlten Sickerwasser-Proben in 20 ml Glasampullen, die zur Aussalzung des N_2O 3,5 g Kochsalz enthalten, abgefüllt und im Headspace Sampler 7 min. bei 50 °C geschüttelt. Danach erfolgte die Probeninjektion aus dem Gasraum der Probenampulle in den GC.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die N_2O -Emission an der Bodenoberfläche sowie die N_2O -Gehalte der Bodenluft in den Tiefen 50; 150 und 250 cm in beiden Lysimetern für den Beobachtungszeitraum 11/96 bis 10/98 sind in *Abbildung 1* dargestellt. Die Emissionswerte waren, abgesehen von einigen Spitzen bis zu 118 $\mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2\cdot\text{h}$ im Frühjahr und Frühsommer, sehr gering, bzw. wiesen teilweise sogar negative Werte (N_2O -Aufnahme) auf. Sie betragen beim Lysimeter 4/6 3 $\mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2\cdot\text{h}$

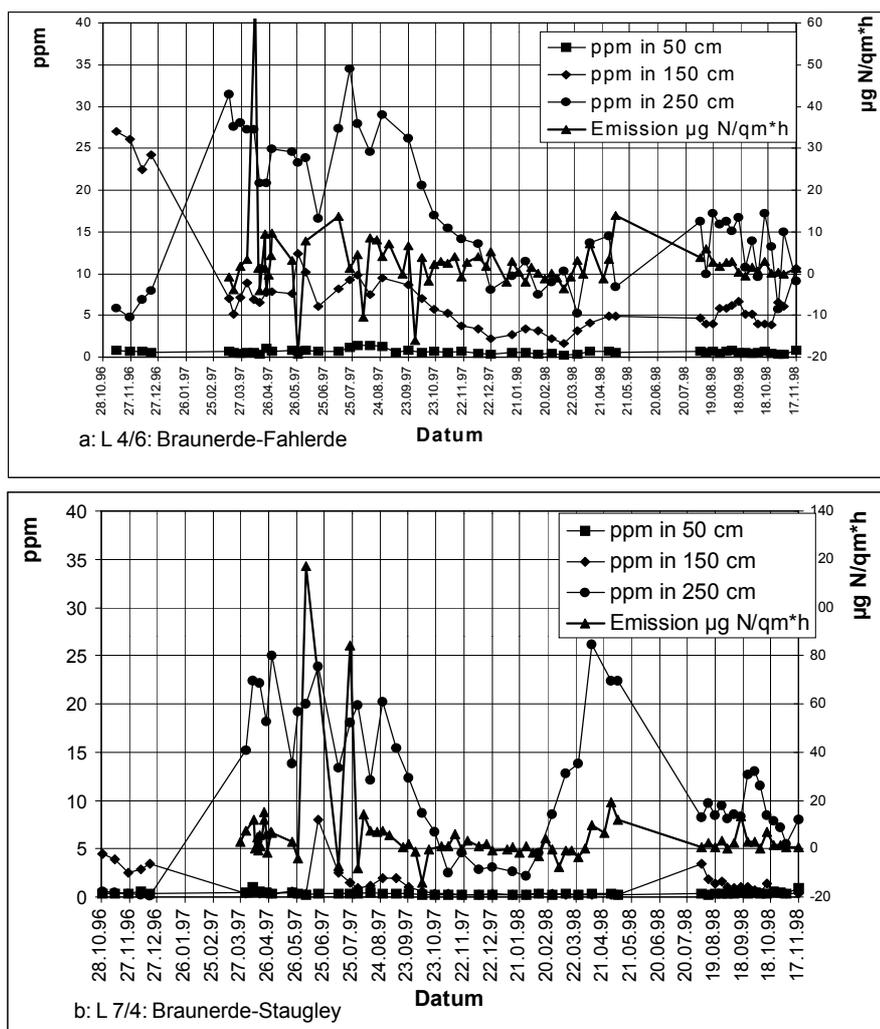


Abbildung 1: Emission und Gehalt in der Bodenluft von N_2O in zwei Lysimeterböden

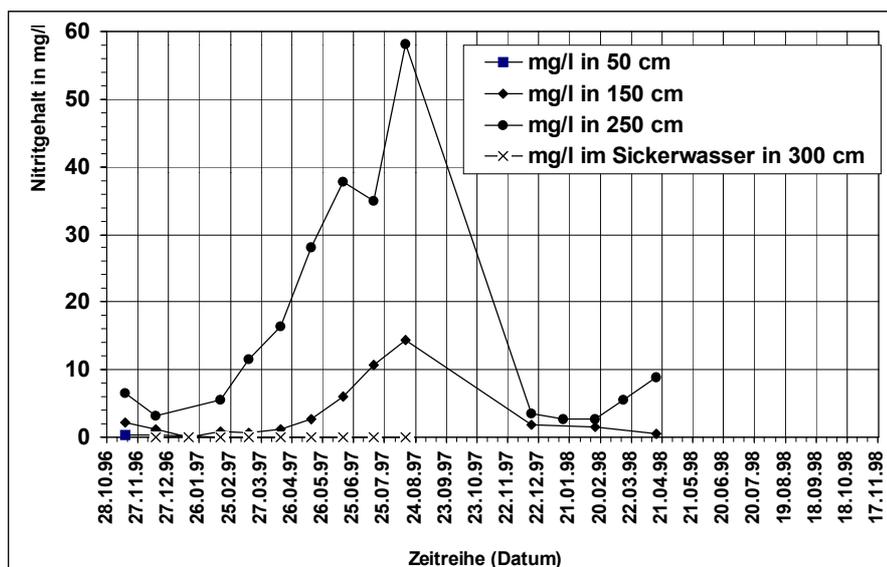


Abbildung 2: Nitritgehalt im Bodenwasser verschiedener Bodenschichten und im Sickerwasser für Lysimeter 7/4: Braunerde-Staugley

= 0,26 kg N/ha.a und beim Lysimeter 7/4 $5 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \cdot \text{h} = 0,44 \text{ kg N/ha.a}$. Die Niederschlagsmengen (nicht dargestellt) hatten keinen Einfluß auf die Emission. Ebenfalls ist keine Abhängigkeit der Emission vom N₂O-Gehalt in der Bodenluft der oberen Ebene (50 cm) erkennbar. Die N₂O-Gehalte in der Bodenluft der tieferen Schichten sind beim Boden im Lysimeter 7/4 geringer (2-26 ppv) als im Boden des Lysimeters 4/6 (5-34 ppv), obwohl im ersteren Boden aufgrund seines Lehm- und Tonanteils eher anaerobe Verhältnisse auftreten sollten. Wie in Laboruntersuchungen nachgewiesen, ist anzunehmen, daß in folge stärker ausgeprägter anaerober Verhältnisse die Denitrifikation bis zum N₂ verläuft, so daß geringere N₂O-Mengen emittiert wurden.

Nitrat ist das Ausgangsprodukt der N₂O-Bildung über Denitrifikation. Sein Gehalt in den tieferen Bodenschichten zeigte über den Beobachtungszeitraum keine ausgeprägten Veränderungen (nicht dargestellt). Der deutlich erkennbare N₂O-Peak in 250 cm Tiefe (vgl. *Abbildung 1b*) kann also nicht mit einem höheren Nitratangebot erklärt werden. Offenbar war der Nitratgehalt stets hinreichend hoch und somit nicht limitierend für die N₂O-Bildung. Dagegen zeigte das Nitrit, ein wichtiges Zwischenprodukt für die N₂O-Bildung, ebenfalls einen breiten Peak im gleichen Zeitraum (siehe *Abbildung 2*). Die Ursachen für den hohen N₂O-Gehalt in der Bodenluft sind

also nicht im Angebot an Nitrat, sondern wahrscheinlicher in dessen Umwandlungsbedingungen (Temperatur, pO₂, C-Angebot) zu suchen.

Auffallend ist die Diskrepanz zwischen den hohen Bodenluftgehalten und der geringen Emission an N₂O. Wie einleitend bereits erläutert, kann das N₂O im Boden weiter zu N₂ mikrobiell abgebaut, oder wegen seiner guten Wasserlöslichkeit mit dem Sickerwasser abtransportiert werden. Nachdem eine geeignete Methode für die N₂O-Bestimmung im Sickerwasser (vgl. Pkt. 2.3) entwickelt worden war, wurde die letzte Möglichkeit näher untersucht.

Tabelle 1 zeigt ausschnittsweise die N₂O-Konzentrationen im Sickerwasser und die N₂O-Gehalte in der Schicht 250 cm, also 50 cm oberhalb des Sickerwasser-austritts. Bereits unter Pkt. 2.2 wurde darauf verwiesen, daß bei der Beprobung des Sickerwassers Gasverluste auftreten können. Aus dem Vergleich der Analysenwerte bei verschiedenen Probenahmeverfahren darf man auf einen max. Verlust von 20 % schließen. Auch unter Berücksichtigung dieses systematischen Fehlers läßt sich kein synchroner Verlauf zwischen N₂O-Gehalt im Sickerwasser und in der Bodenluft erkennen, d.h. auf der Passage durch die Bodenschicht von 250 bis 300 cm (Sickerwasseraustritt) muß eine weitere N₂O-Reduktion in unterschiedlichem Umfang auftreten. Durch die Berechnung der theoretisch zu

Tabelle 1: Vergleich der N₂O-Gehalte im Sickerwasser mit der Konzentration in der Bodenluft bei einer Tiefe von 250 cm für Lysimeter 4/6 und Lysimeter 7/4

Datum	Lysimeter 4/6		Lysimeter 7/4	
	S.Wasser µg N/l	B.-Luft ppv	S.Wasser µg N/l	B.-Luft ppv
32.09.98	31,8	10,8	5,2	12,7
30.09.98	77,8	14,0	6,9	13,0
07.10.98	32,3	9,6	6,3	11,5
14.10.98	35,6	17,2	6,3	8,4
21.10.98	41,1	13,2	6,1	7,9
28.10.98	47,1	5,7	5,6	7,2
04.11.98	42,0	15,0	5,6	5,5
11.11.98	91,0	n.b.	5,8	n.b.
17.11.98	58,6	9,1	6,3	8,0

erwartenden Sickerwasserkonzentrationen auf der Basis der gemessenen Bodenluftgehalte nach der für reale Gaseigenschaften korrigierten Henry'schen Gleichung (WEISS und PRICE, 1980), soll der Abtransport von N₂O mit dem Sickerwasser weiter verifiziert werden.

4. Zusammenfassung

Berichtet wird über erste Ergebnisse zum N₂O-Gehalt der Bodenluft in verschiedenen Tiefen monolithischer Kerne einer Braunerde-Fahlerde und eines Braunerde-Staugleys und zur damit verbundenen N₂O-Emission in die Atmosphäre sowie zum N₂O-Transport mit dem Sickerwasser.

Beide Böden weisen im Beobachtungszeitraum 11/96 bis 10/98 mit zunehmender Tiefe steigende Gehalte an N₂O in der Bodenluft auf. In 50 cm Tiefe werden durchschnittlich 0,3-2 ppv und in 250 cm Tiefe 2-34 ppv N₂O gemessen. Die N₂O-Emission ist, abgesehen von einigen Spitzen im Frühjahr (60-118 µg N/m²·h) mit 1-5 µg N/m²·h sehr gering und steht mit seinen hohen Konzentrationen in der Bodenluft in keinem signifikanten Zusammenhang. Unklar ist bisher der Verbleib der hohen N₂O-Mengen in der Bodenluft der tieferen Bodenschichten, ein Abtransport mit dem Sickerwasser liegt nahe.

Der daraufhin bestimmte N₂O-Gehalte im Sickerwasser ergab für beide hier dargestellten Böden sehr unterschiedliche Werte. Nach bisher vorliegenden Ergebnissen betragen sie für Braunerde-Fahlerde bis zu 78 und für Braunerde-Staugley nur bis zu 6 µg N/l Sickerwasser.

Literatur

- BOWDEN, W.B. und F.H. BORMANN, 1986: Transport and loss of nitrous oxide in soil water after forest clear-cutting. *Science* **233**, 867-869
- DAVIDSON, E.A. und J.P. SCHIMMEL, 1995: Microbial processes of production and consumption of nitric oxide, nitrous oxide and methane. In: P.A. Matson, R.C. Harriss (Ed.): *Biogeochemical Trace Gases: Measuring Emission from Soil and Water*. Blackwell Science, p. 327-357
- DOWDELL, R.J., J.R. BURFORD und R. CREES, 1979: Losses of nitrous oxide dissolved in drainage water from agricultural land. *Nature* **278**, 342-343
- FIRESTON, M.K. und E.A. DAVIDSON, 1989: Microbial basis of NO and N₂O production and consumption in soil. In: M.O. Andrae, J.P. SCHIMMEL (Ed.): *Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere*, p. 7-21
- KNAPPE, S., Ch. MORITZ und U. KEESE, 1993: Grundwasserneubildung und N-Austrag über Sickerwasser bei intensiver Landnutzung - Lysimeteruntersuchungen an acht Bodenformen in der Anlage Brandis. *Archives of Agronomy and Soil Science* **38**, 393-403
- KNAPPE, S., U. KEESE und K. KALBITZ, 1997: Lysimeteruntersuchungen zur Wirkung von Flächenstilllegungsmaßnahmen auf den Stickstoffaustrag und den Nitratgehalt von Sickerwasser von vier Bodenformen. Bericht über die 7. Lysimetertagung. BAL Gumpenstein, 105-110
- LIVINGSTON, G.P. und G.L. HUTCHINSON, 1995: Enclave based measurement of trace gas exchange: applications and sources of error. In: P.A. Matson, R.C. Harriss (Ed.): *Biogeochemical Trace Gases: Measuring Emission from Soil and Water*. Blackwell Science, p. 14-51
- RUSSOW, R. und I. SICH, 1997: Pathways of NO and N₂O formation in agricultural black earth soil: results of ¹⁵N aided kinetic incubation experiments. Intern. Workshop on Dissipation of N from the Human N-cycle, and its Role in Present and Future N₂O Emissions to the Atmosphere, Agricultural University of Norway, Oslo, 22-25 May 1997
- SEGSCHNEIDER, H.J., I. SICH, I. und R. RUSSOW, 1996: Use of a specially configured gas chromatography system for the simultaneous determination of methane, nitrous oxide and carbon dioxide in ambient air and soil atmosphere. Int. Workshop on Gaseous Emission from Grasslands, Institute of Grassland & Environmental Research (IGER), Okehampton, UK, p. 211-218
- WEISS, R.F. und B.A. PRICE, 1980: Nitrous oxide solubility in water and sea water. *Mar. Chem.* **8**, 347-359