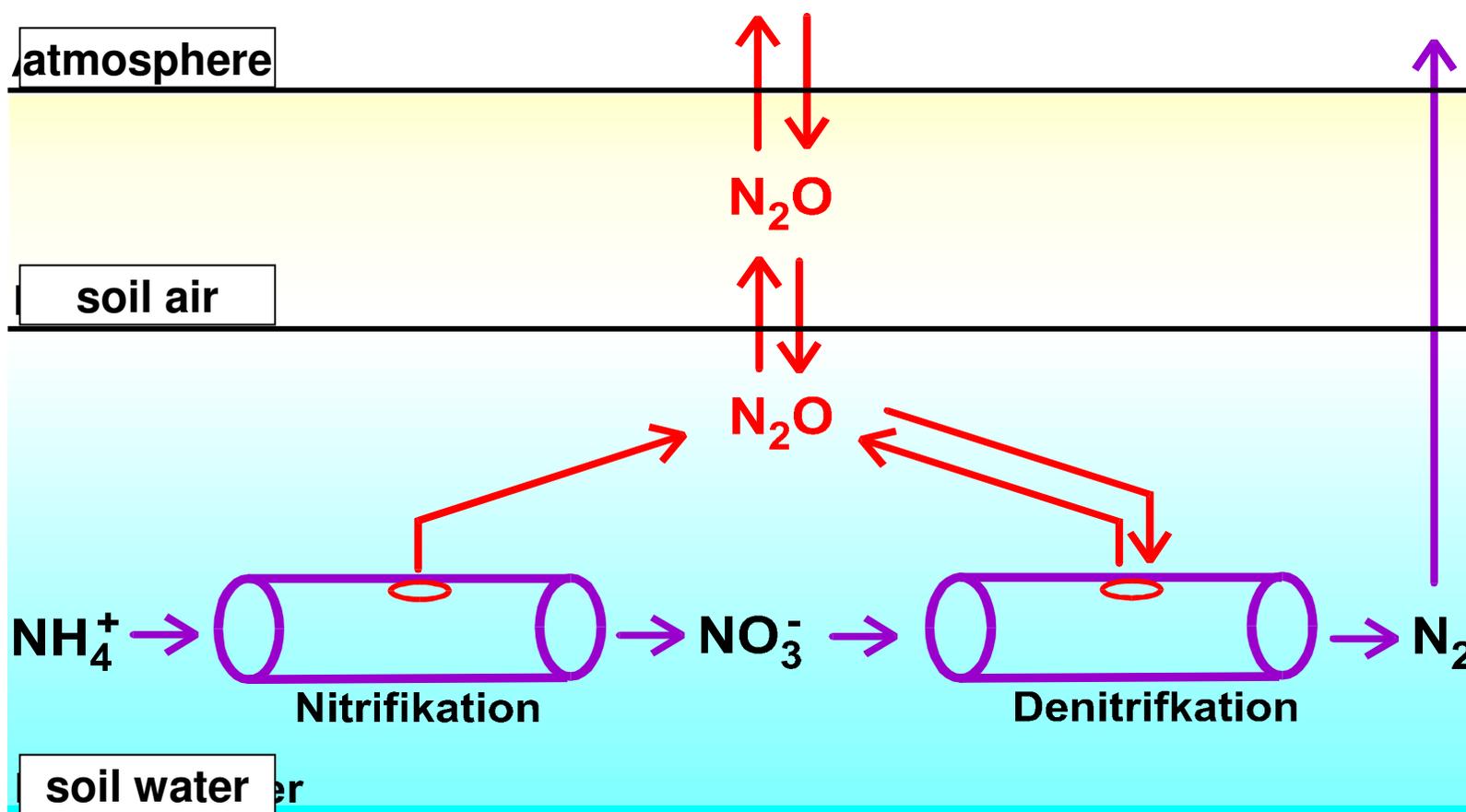


Bedeutung der Denitrifikation im Grundwasser für die Emission des Treibhausgases N₂O

Reinhard Well, Institut für Agrarrelevante Klimaforschung, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig, Germany

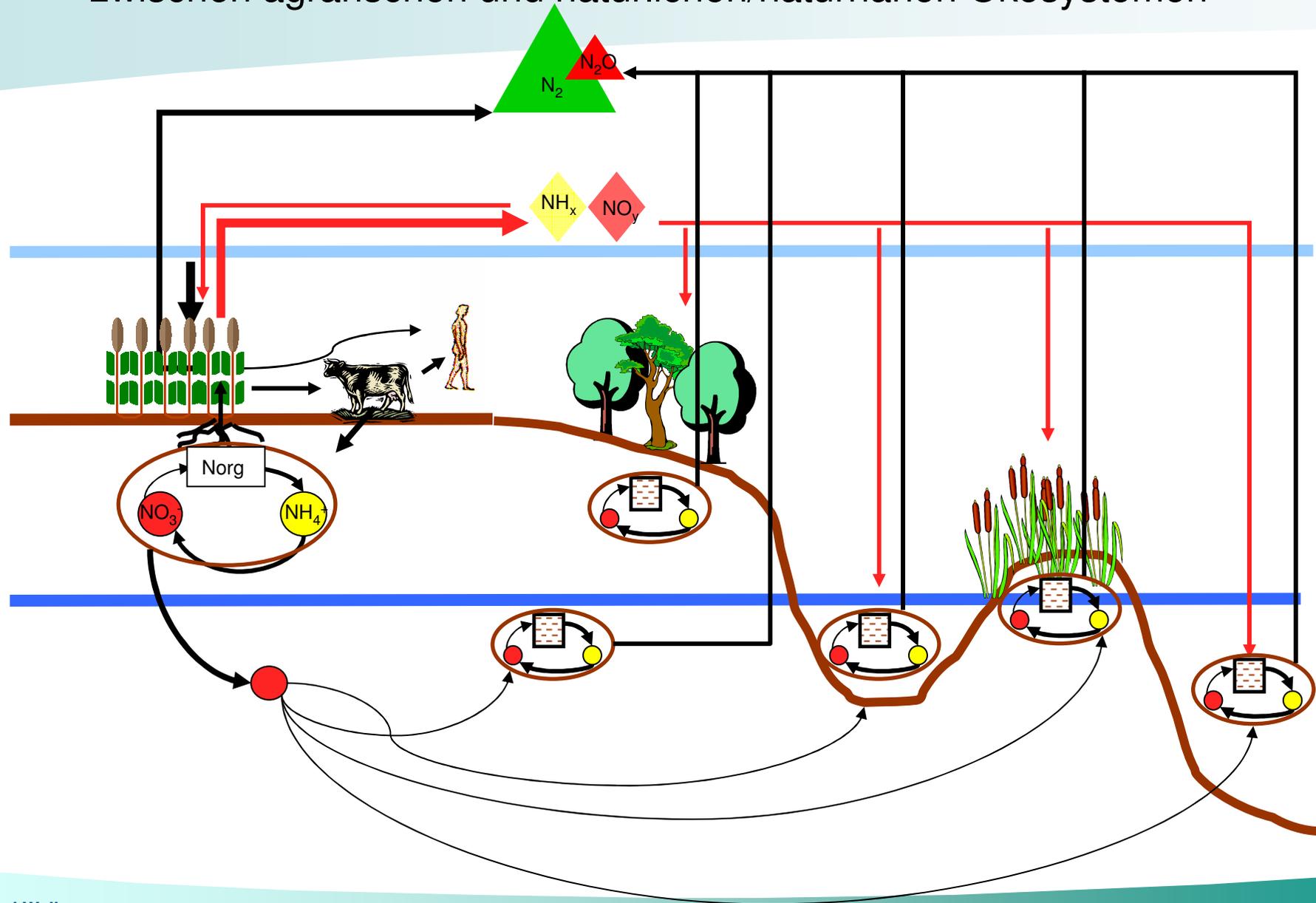
1. Bedeutung, Mechanismen und Pfade indirekter N₂O-Emissionen aus aquatischen Systemen
2. Konzepte von Emissionsfaktoren
3. Bildung und Abbau von N₂O im Grundwasser (konvektiver lateraler Pfad / diffusiver vertikaler Pfad)
4. Bedeutung der Denitrifikation im Grundwasser für N₂O-Emissionen aus weiteren aquatischen Systemen (Uferstreifen und künstliche Feuchtgebiete; Künstliche Entwässerungssysteme; Fließgewässer und Ästuare)
5. Schlussfolgerungen

N₂O-Bildung in Böden und aquatischen Systemen

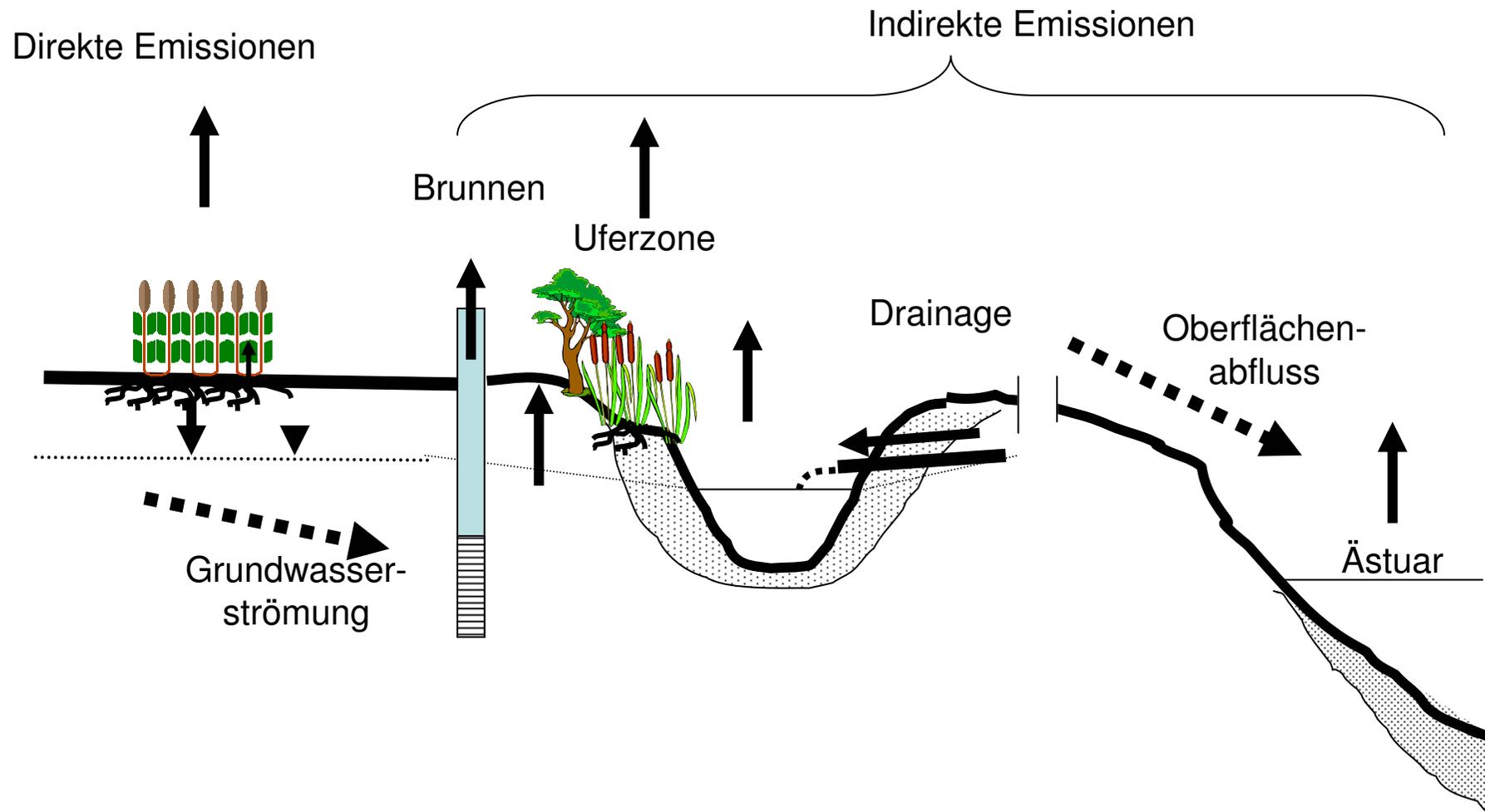


Davidson et al., 1991

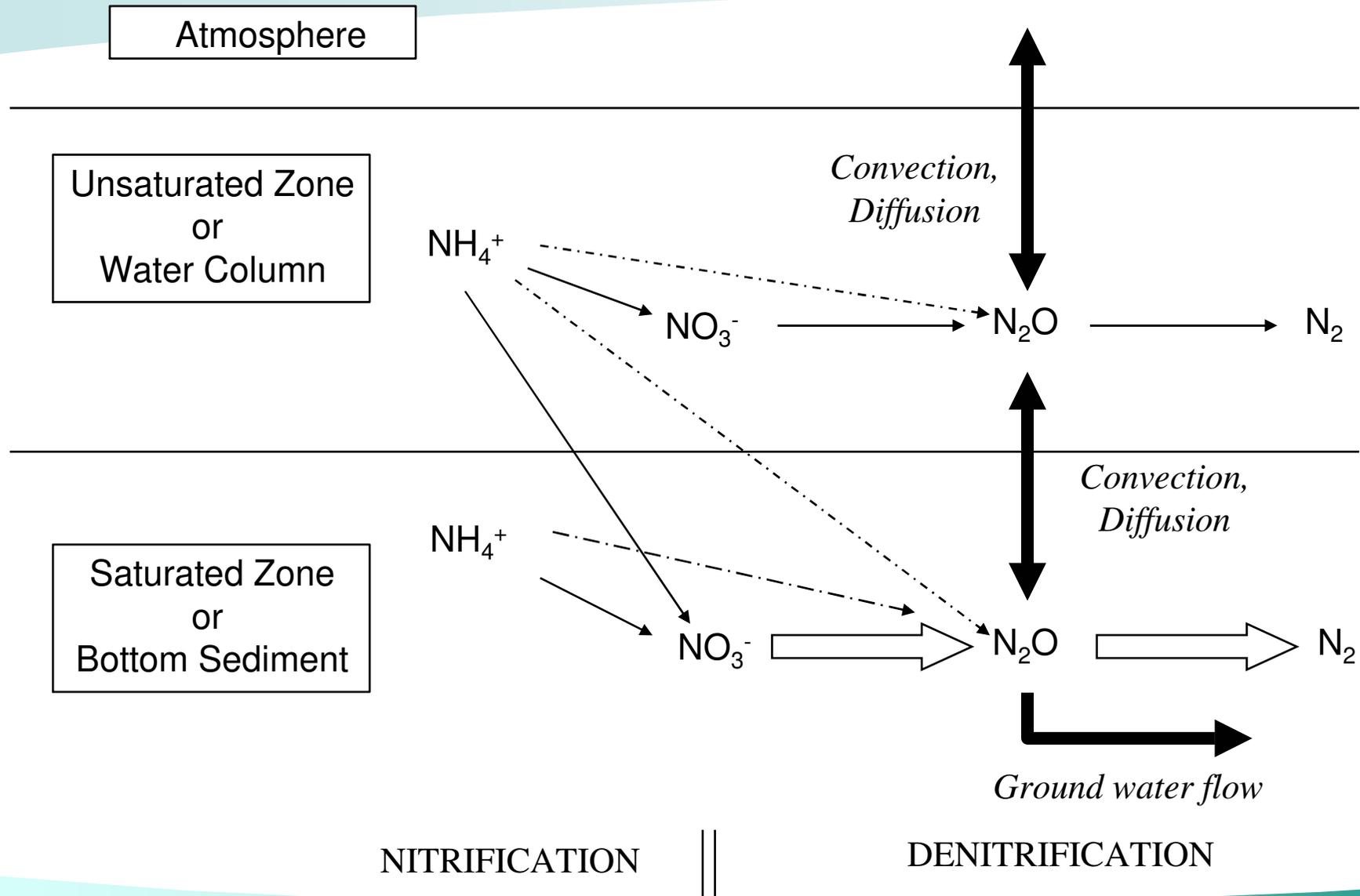
Belastungspfade für reaktiven Stickstoff (Nr) zwischen agrarischen und natürlichen/naturnahen Ökosystemen



Indirekte N₂O Emissionen aus aquatischen Systemen

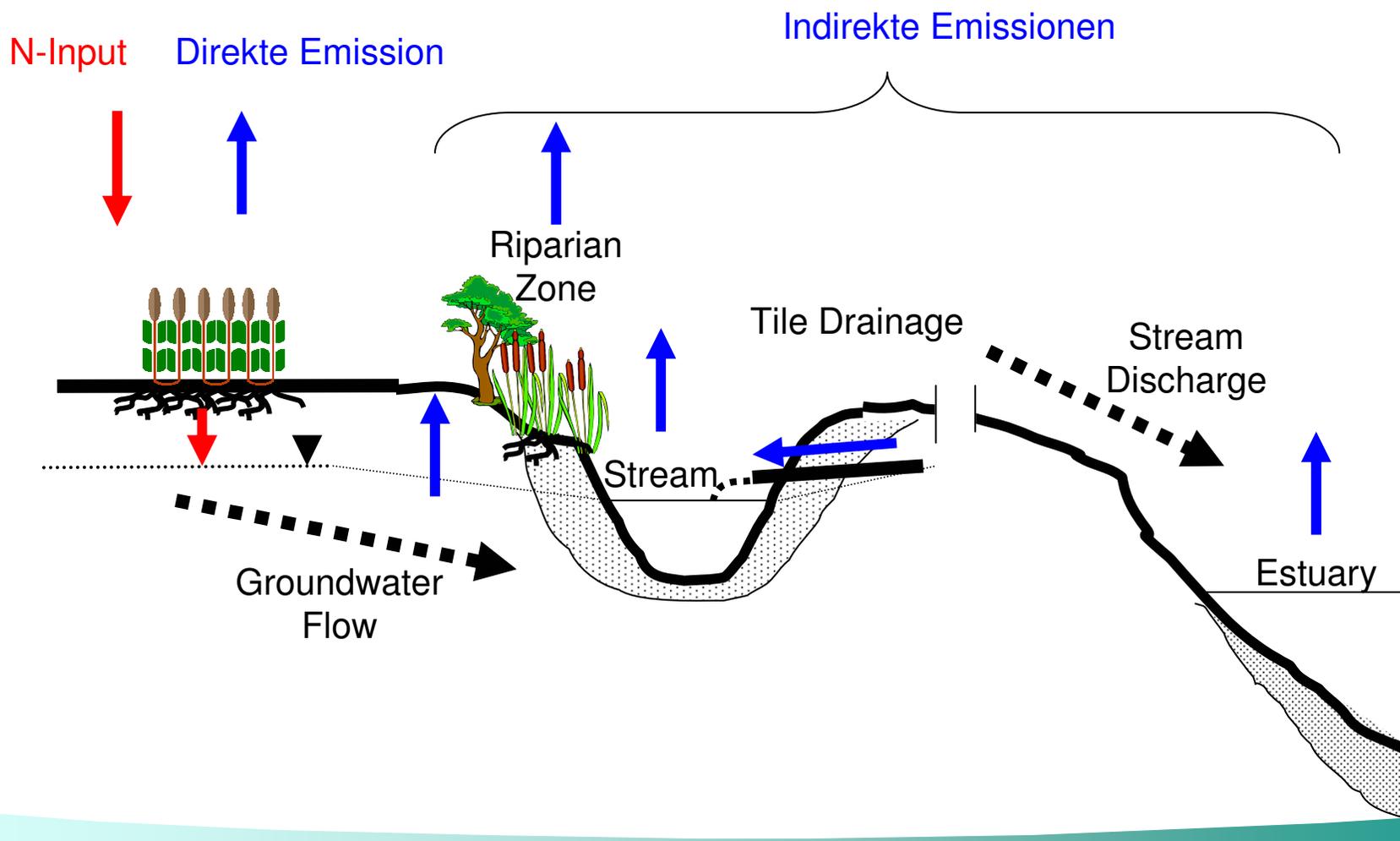


Umsatz und Transport von N_2O zwischen verschiedenen Zonen



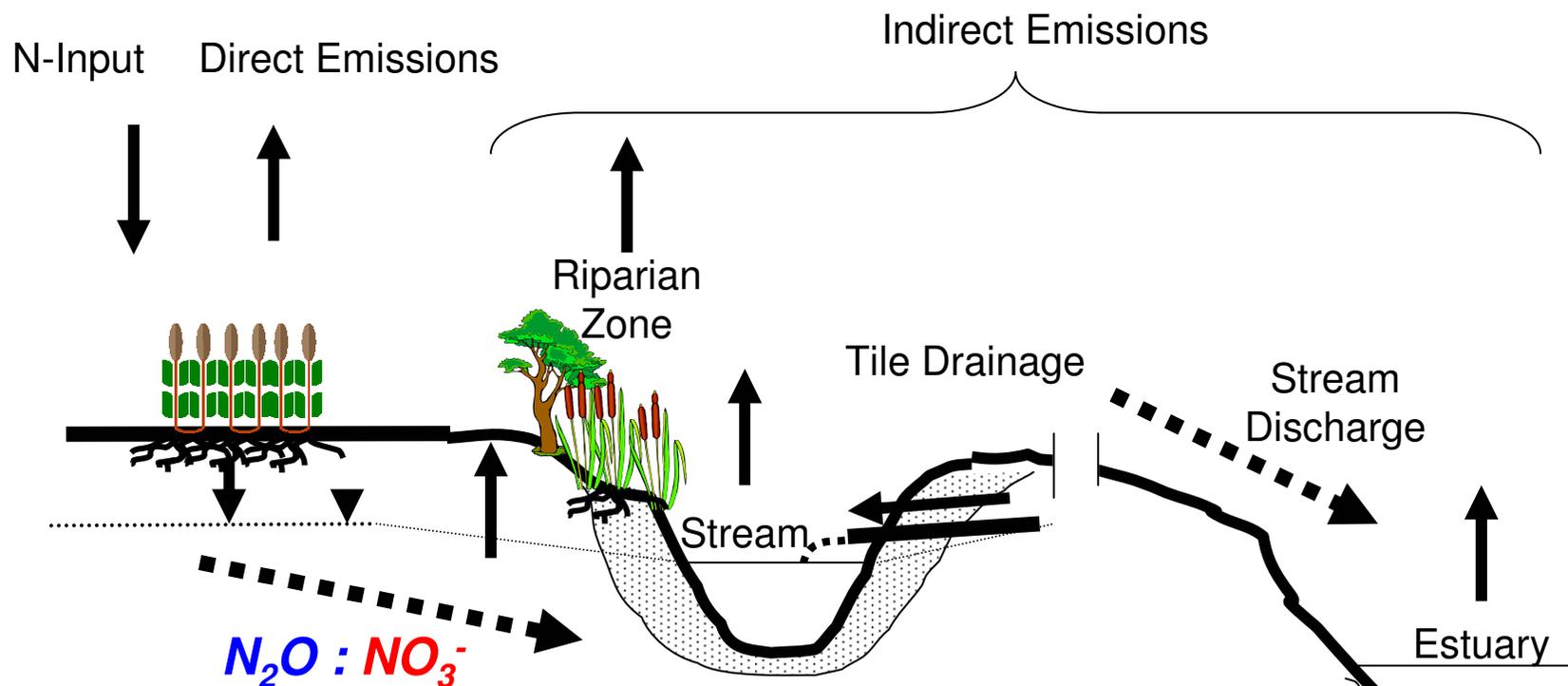
Konzeptionelle Emissionsfaktoren (1):

$$KEF(1) = N_2O\text{-Emission} / N\text{-Input}$$



Konzeptionelle Emissionsfaktoren(2):

$$KEF(2) = \text{gelöstes } N_2O / \text{gelöstes } NO_3^-$$



KEF(2) überschätzt EF5, da Umsatzprozesse im GW nicht berücksichtigt

IPCC-Standardemissionsfaktoren für N₂O



$$N_2O_{\text{INDIRECT}} = N_2O_{\text{Gas Emissions}} + N_2O_{\text{Sewage}} + N_2O_{\text{Leaching}}$$

$$N_2O_L = N_{\text{Leach}} \times EF5$$

$$N_{\text{Leach}} = 0,3 \times \text{N-Input}$$

$$N_2O\text{-Emission} = EF \times \text{N-Input}$$

$$EF5 (0,75\% *, \text{IPCC 2001: } 2,5\%) =$$

$$\quad EF5\text{-groundwater} (0,25\%, \text{IPCC 2001: } 1,5\%)$$

$$+ EF5\text{-rivers} \quad (0,25\%, \text{IPCC 2001: } 0,75\%)$$

$$+ EF5\text{-estuaries} \quad (0,25\%)$$

*Unsicherheit: 0,05 bis 2,5%

Globale Bilanz:

2001

2007

direkte Bodenemissionen:

2,1 Tg N a⁻¹

3,8 Tg N a⁻¹

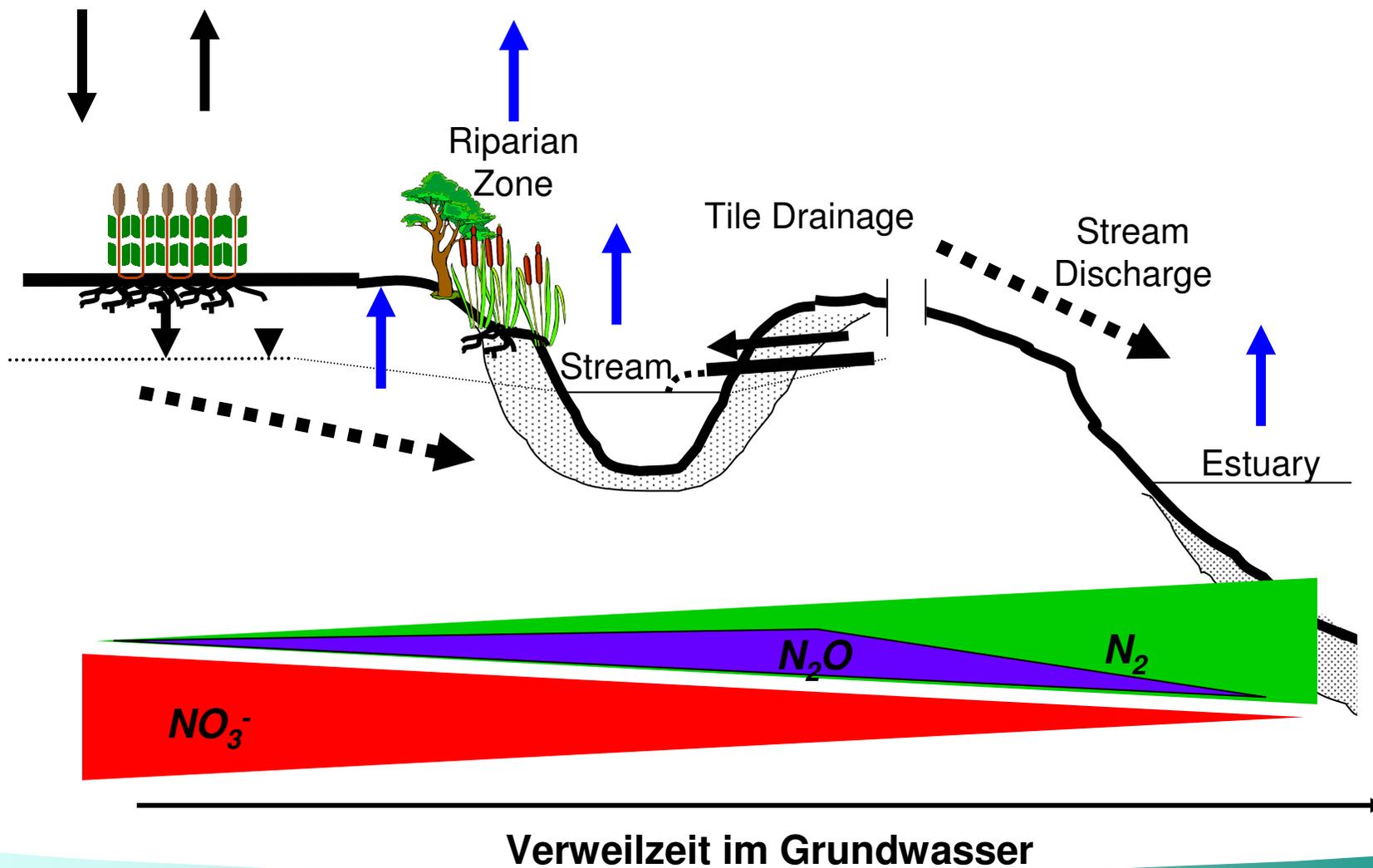
indirekte Emissionen :

1,6 Tg N a⁻¹

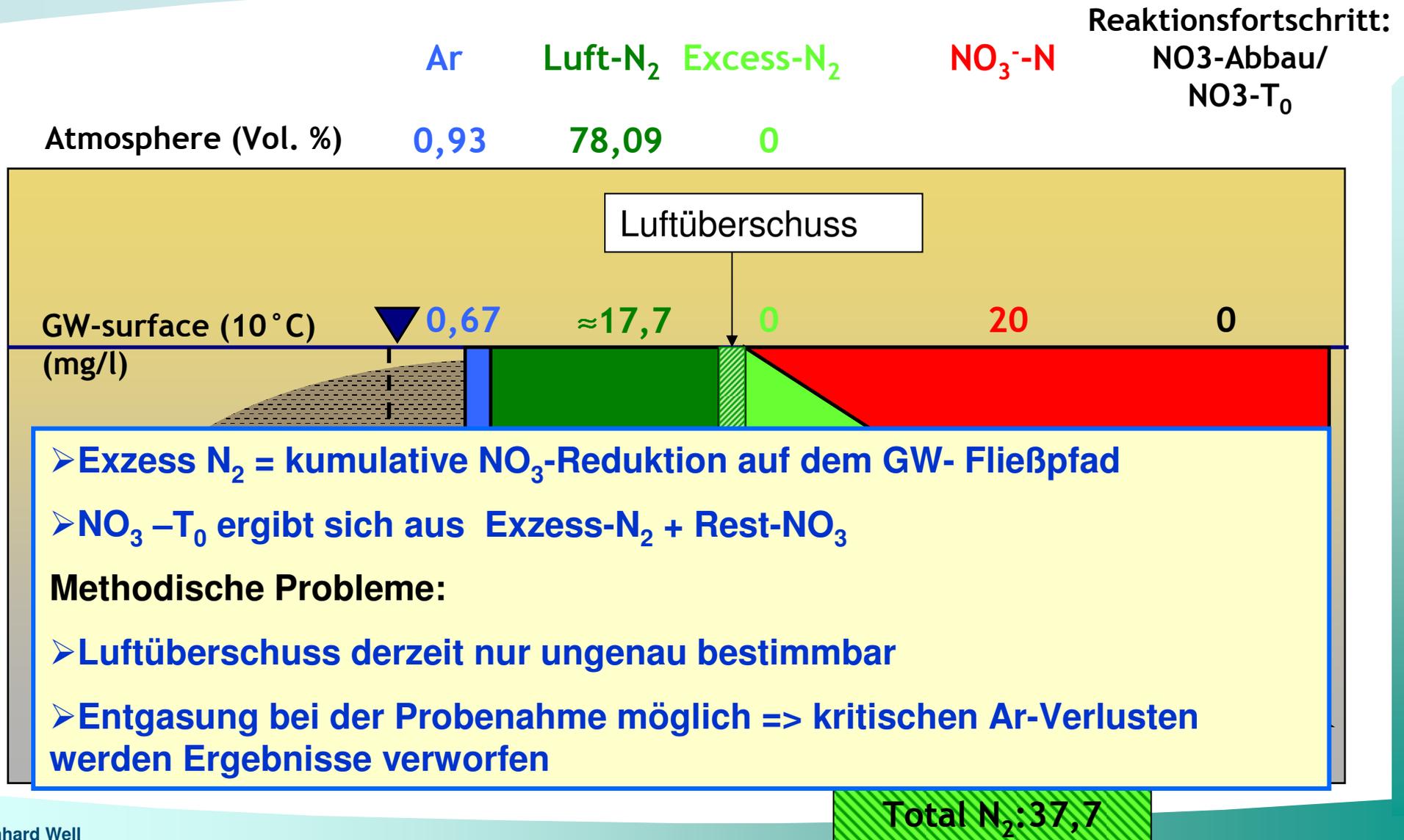
0.8 Tg N a⁻¹

Konzeptionelle Emissionsfaktoren (3):

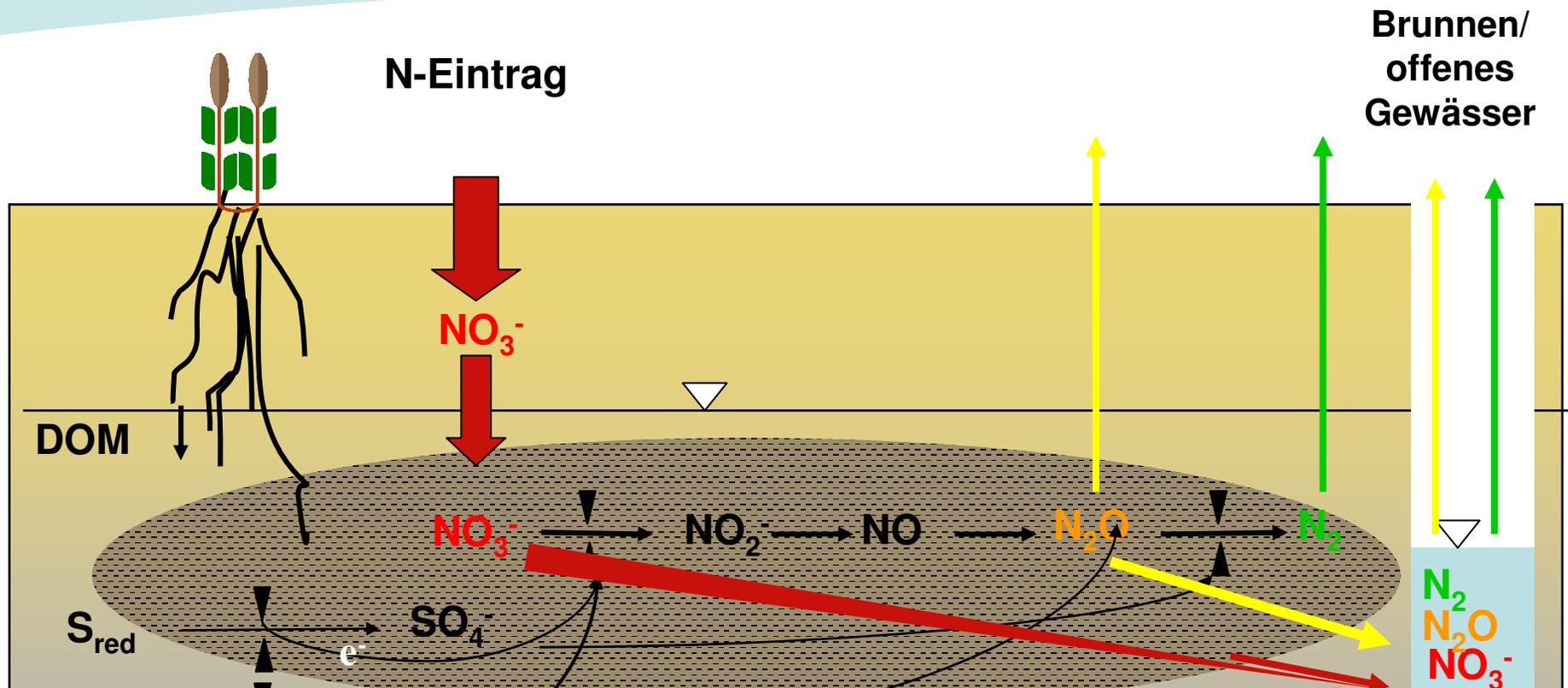
$$KEF(3) = N_2O\text{-Emission} / NO_3^-\text{-Abbau}$$



Bestimmung der abgelaufenen Denitrifikation im Grundwasser anhand von „Exzess-N₂“



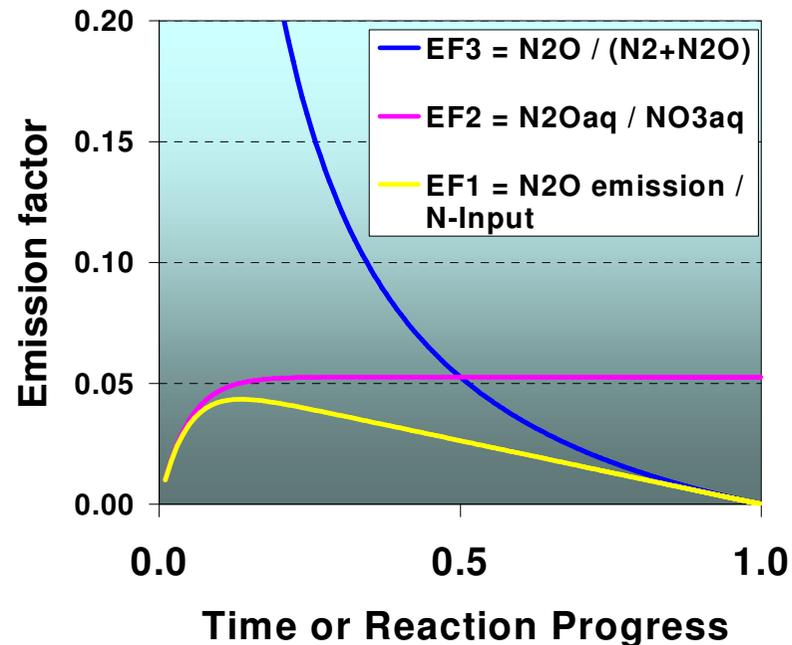
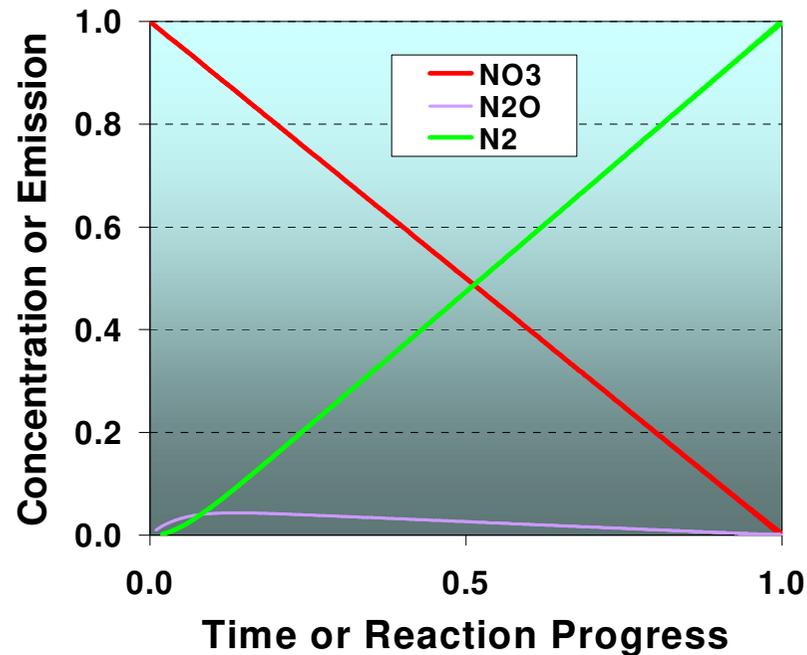
N₂O-Umsatz bei der Denitrifikation im Grundwasser



➤ N₂O-Emission über Grundwasseraustritt ist abhängig von der Balance zwischen Produktion und Reduktion im Aquifer

➤ Emissionsfaktor für *potentiellen* N₂O-Flux:
KEF1 = gelöstes N₂O am Messpunkt / NO₃-Eintrag in den Grundwasserströmungspfad

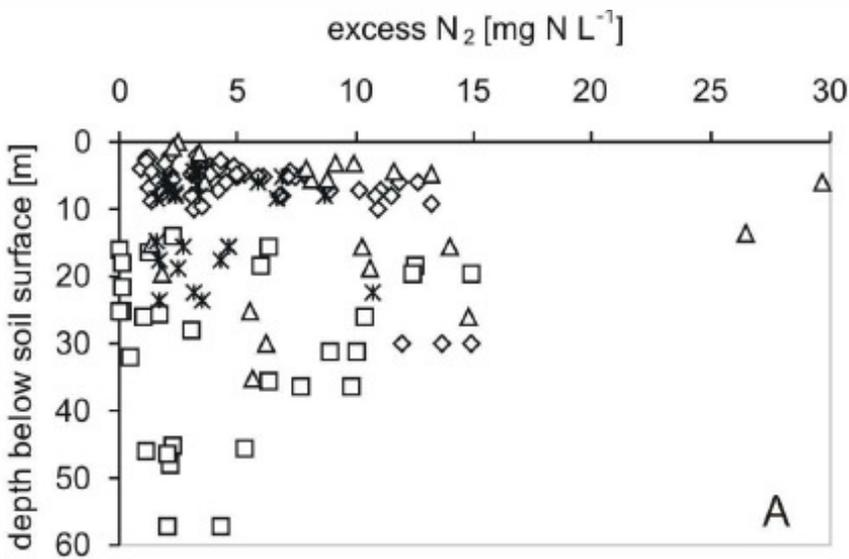
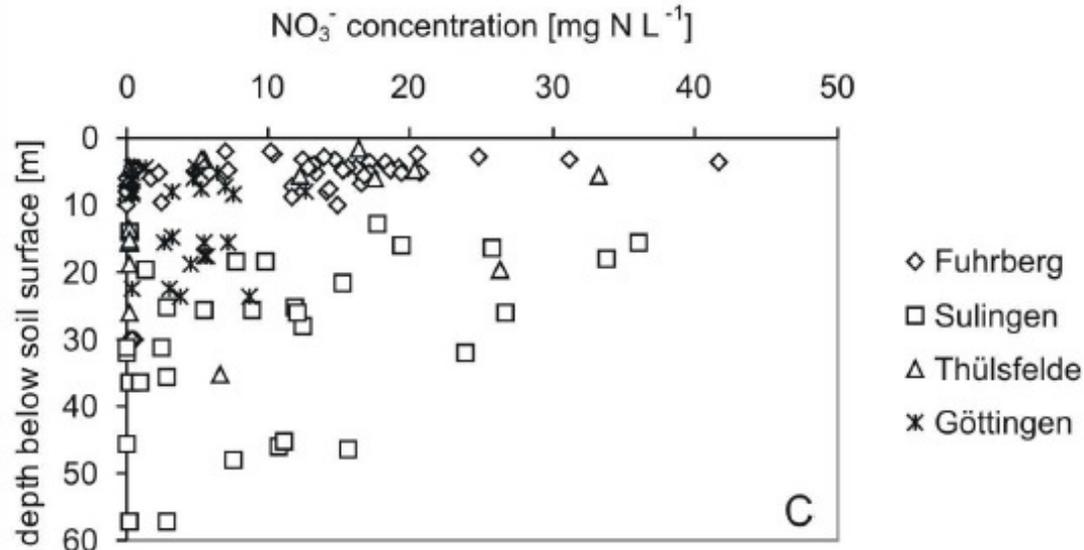
Simulierte Zeitverläufe von NO_3 , N_2O and N_2 im Grundwasser und vTI Ableitung von Emissionsfaktoren



=>Balance zwischen Produktion und Abbau von N_2O
 =>die N_2O Konzentration nimmt während des fortschreitenden Nitrat-Abbaus zunächst zu.
 =>Im weiteren Reaktionsfortschritt nimmt die N_2O -Konzentration wieder ab (=> 0).

=>Die Relation zwischen den verschiedenen konzeptionellen Emissionsfaktoren EF1, EF2 und EF3 ändert sich im Verlauf des Reaktionsfortschrittes in extremer Weise.

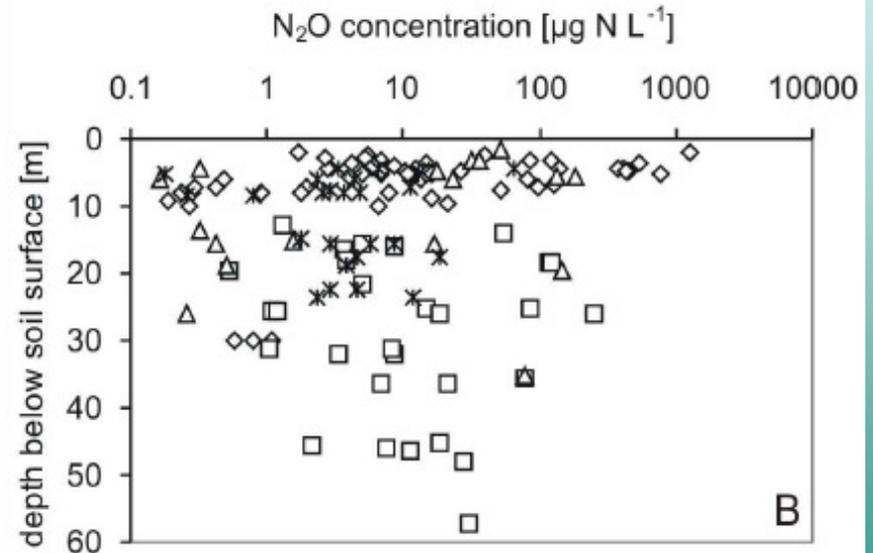
NO₃⁻, N₂O und N₂ in denitrifizierenden Aquiferen mit agrarischen Einzugsgebieten(1)



=> Variable Nitratkonzentrationen

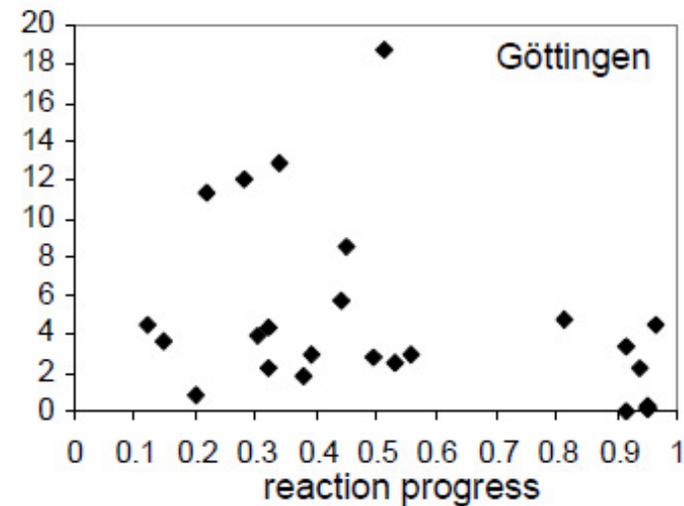
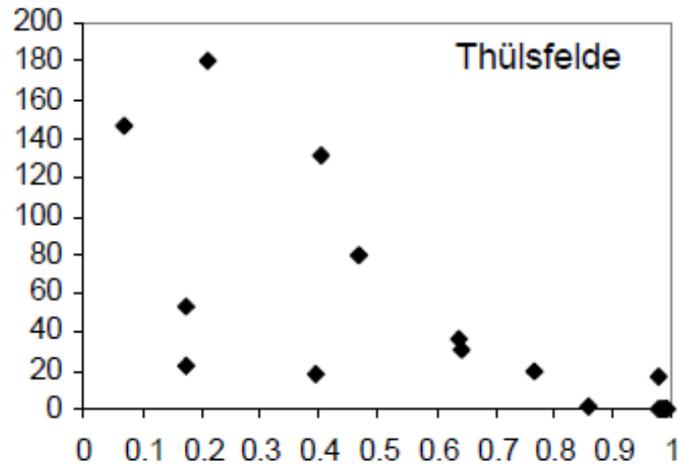
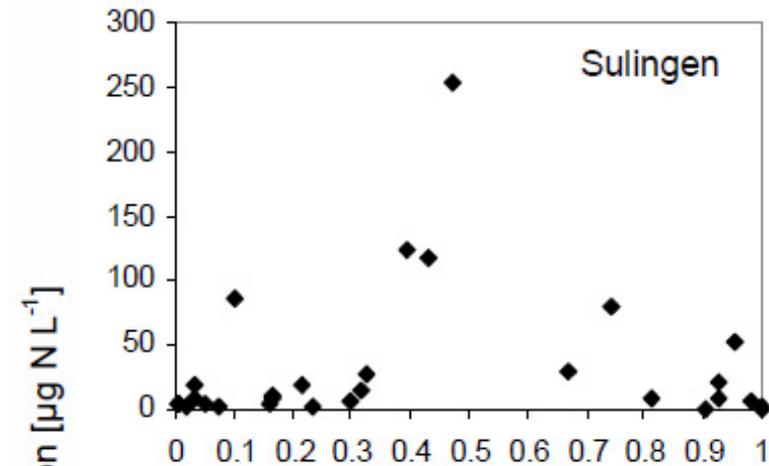
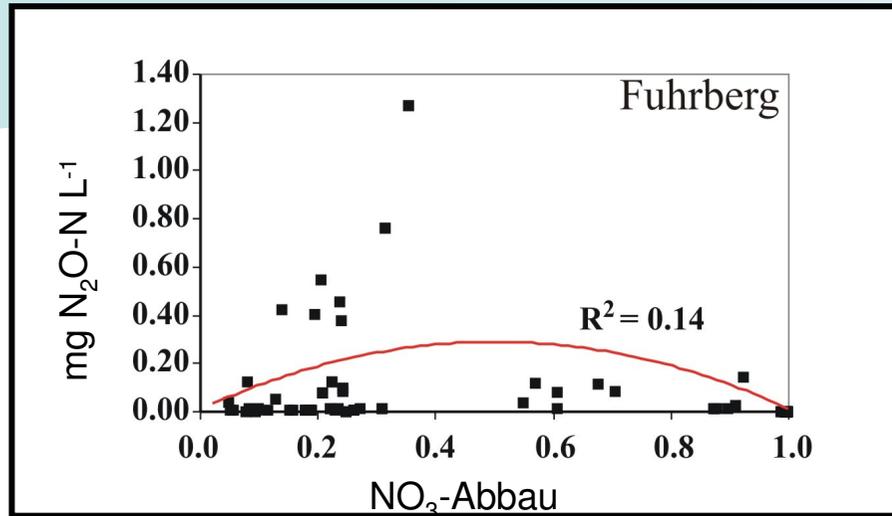
=> Variable Denitrifikation als eine Ursache

=> N₂O-Konzentrationen variieren über 4 Zehnerpotenzen



Weymann et al. (2008) Biogeosciences 5, 1215–1226.

NO₃⁻, N₂O und N₂ in denitrifizierenden Aquiferen mit agrarischen Einzugsgebieten(2)



=>Kinetik der Zu- und Abnahme mit Reaktionsfortschritt in allen Aquiferen tendenziell erkennbar

Weymann et al. (2008) Biogeosciences 5, 1215–1226.

Wovon ist die N₂O-Konzentration im GW abhängig?

=> Vage Hinweise aus Korrelationen

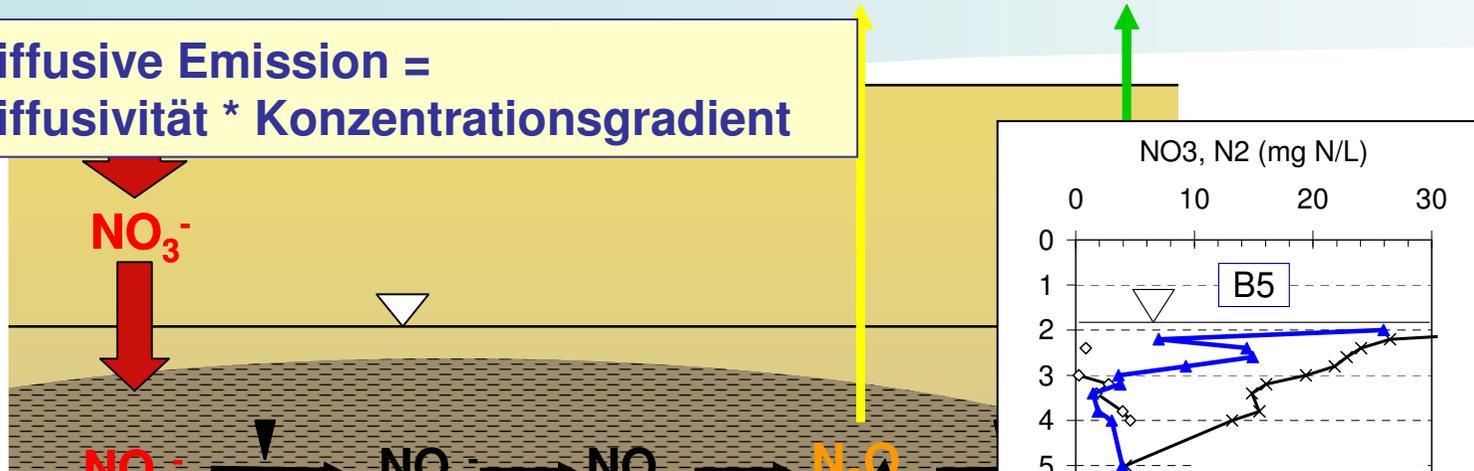
Korrelationskoeffizienten

	N ₂ O
N ₂ O	
NO ₃	0.43***
excess N ₂	-0.19*
NO _{3 t0} ⁻	0.25**
RP	-0.39***
EF(1)	0.93***
EF(2)	0.48***
pH	-0.25**
O ₂	-0.05 ns

Weymann et al. (2008) Biogeosciences 5, 1215–1226.

Diffusive Entgasung von N₂O-Umsatz aus dem Grundwasser

**Diffusive Emission =
Diffusivität * Konzentrationsgradient**



study	site	N ₂ O flux from groundwater [kg N ₂ O - N ha ⁻¹ year ⁻¹]
Deurer et al. (2008)	Fuhrberg; (Konzentrationsgradienten , Diffusion)	0.0006 – 0.2
McMahon et al. (2000)	Central High Plains aquifer (USA)	0.005
Ronen et al. (1988)	Coastal Plain aquifer (Israel)	3.4 - 7.8

- Aus Konzentrationsgradienten erwartet diffusive Emission sind i.d.R. vernachlässigbar
- Größenordnung wurde durch 15N-Tracerversuche bestätigt (Weymann et al., 2009)
- Werte von Ronen et al.(1988) beruhen auf Einheitenfehler!

Überblick N₂O-Flüsse und Emissionsfaktoren: Uferbereiche, Aquifere



	<i>Flux</i> gN/ha/d	<i>Conc.</i> (nM)	<i>KEF1</i>	<i>KEF2</i>	<i>KEF3</i>	<i>Ref.</i>
Riparian areas						
Sandy soils, Netherlands	2.6 to 55			0.01 to 0.08	0.03 to 2.6 ³	Hefting et al., 2006

=> Uferbereiche evtl. hot spots (> IPCC-EF5g), EF-Angaben fehlen weitgehend

Aquifers						
bedrock aquifers, U.K.		149 to 1928 (602)	0.001	0.0019		Hiscock 2003
3 sandy aquifers, D		121 to 657	0.0006 to 0.004	0.001 to 0.04	0.001 to 0.005	Weymann 2008a
China, upland rice		15 to 571 (161)		0.0001 (0.00003 to		Xiong et al., 2006

=> Aquifere sehr heterogen, Übereinstimmung mit IPCC-EF5g

=> KEF3 in Aquiferen rel. klein

Überblick N₂O-Flüsse und Emissionsfaktoren: Drainagen



	<i>Flux</i> <i>gN/ha/d</i>	<i>Conc.</i> <i>(nM)</i>	<i>KEF1</i>	<i>KEF2</i>	<i>KEF3</i>	<i>Ref.</i>
Tile drainage						
Review of 3 sites		11 to 356571		0.00003 to 0.04		Hiscock et al 2003
arable and grassland, U.K.		< 2500		0.002		Reay 2004,, 2005
glacial till, D		139 to 1519		0.0003 to 0.003		Well & Kahle unpublished

=> Übereinstimmung mit IPCC-EF5g, bisherige (wenige) Studien deuten nicht auf erhöhte EF durch geringe Verweilzeit im GW hin. KEF3 bisher nicht untersucht (methodisch schwierig)

	Flux <i>gN/ha/d¹</i>	Conc. <i>(nM)</i>	KEF1	KEF2	KEF3	Ref.
<i>Constructed wetlands</i>						
river bank marshes, USA	1 to 3.5				0.005 to 0.03 ⁴	Hernandez & Mitsch, 2005
waste water treatment, Estonia	1 to 590				aprox.. 0.001 to 0.01 ⁵	Mander et al., 2003

KEF3 tendenziell größer als in Aquiferen => Verbesserung der Gewässerqualität könnte evtl. nur mit EF höheren N₂O-Emissionen erkauft

Bisher keine Werte für KEF1

Überblick N₂O-Flüsse und Emissionsfaktoren: Rivers & Estuaries (1)



	Flux <i>gN/ha/d¹</i>	Conc. <i>(nM)</i>	KEF1	KEF2	KEF3	Ref.
<i>Rivers and estuaries</i>						
Review of 9 rivers		12.6 to 301 (83) ³				Toyoda et al., 2009
Review of 17 estuaries		8.6 to 220 (24.7) ³				Toyoda et al., 2009

N₂O-Konzentration ist

- i.d.R höher als atm. Gleichgewichtskonzentration, hohe Variabilität
- Sehr variabel

Emissionsfaktoren lassen sich i.d.R. nicht direkt aus Messdaten ableiten

$$\begin{aligned} \text{EF5 (0,75\%*, IPCC 2001: 2,5\%)} &= \\ &\quad \text{EF5-groundwater (0,25\%, IPCC 2001: 1,5\%)} \\ &+ \text{EF5-rivers (0,25\%, IPCC 2001: 0,75\%)} \\ &+ \text{EF5-estuaries (0,25\%)} \end{aligned}$$

- 2/3 der indirekten Emissionen kommen aus Systemen die u.a vom Grundwasser gespeist werden
- Jedes im Grundwasser denitrifizierte Nitratmolekül vermindert die N₂O – Emission aus Fließgewässern und Ästuaren
- Ein weiterer Grund, die Denitrifikation im Grundwasser genauer zu untersuchen

Classifying the „leakyness“ of systems using theory and observations



	“Closed”	“Intermediate”	“Open”
Closeness =water column distance between reactive site and atmosphere	Large (> several metres)	Medium (cm to m scale)	Small (mm to μ m scale)
Systems	Deep (aquifers, lakes, ocean)	Riparian zones, shallow water bodies, rivers, estuaries	unsaturated soils
CEF(3)	< 0.1%	0.1 to 3 %	1 to 100 %

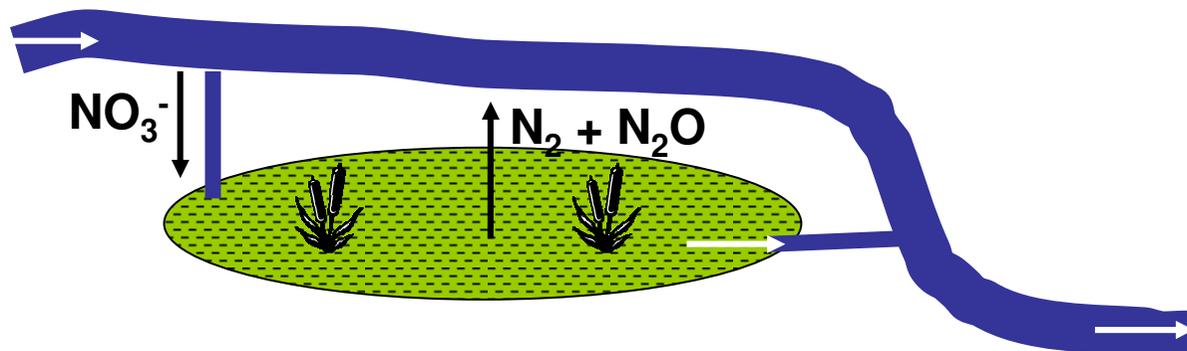
⇒ The harmfulness of gross N_2O production increases with „leakyness“

⇒ Denitrifikation im GW verursacht in Relation zum Nitratabbau die geringsten N_2O -Emissionen

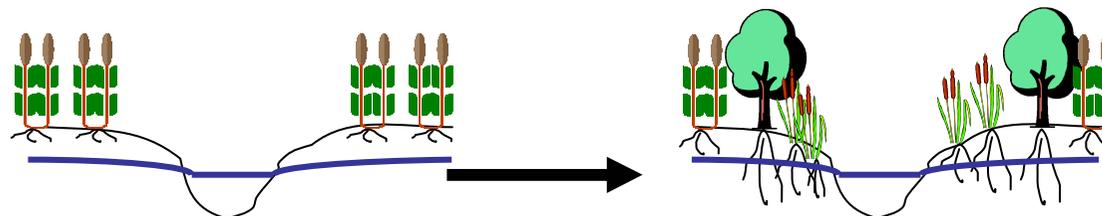
Beispiele für Maßnahmen zur Verminderung des Eintrags von Nr in die Ozeane durch Förderung der Denitrifikation stromaufwärts

Förderung der Denitrifikation durch

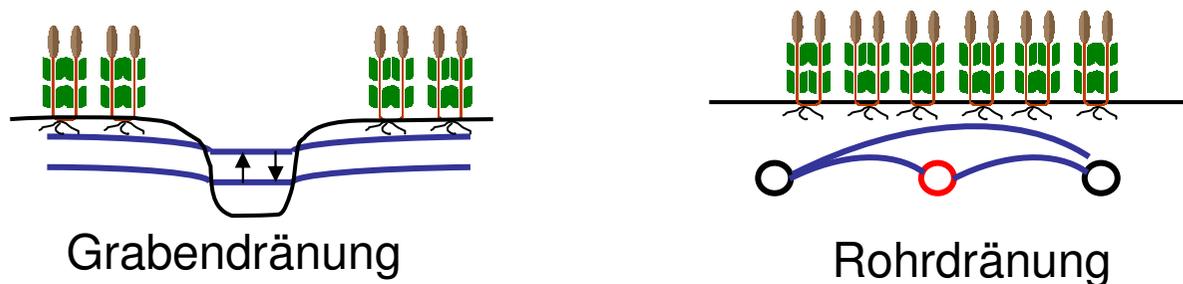
Künstliche Feuchtgebiete



Bewachsene Uferzonen



Gesteuerte Entwässerung

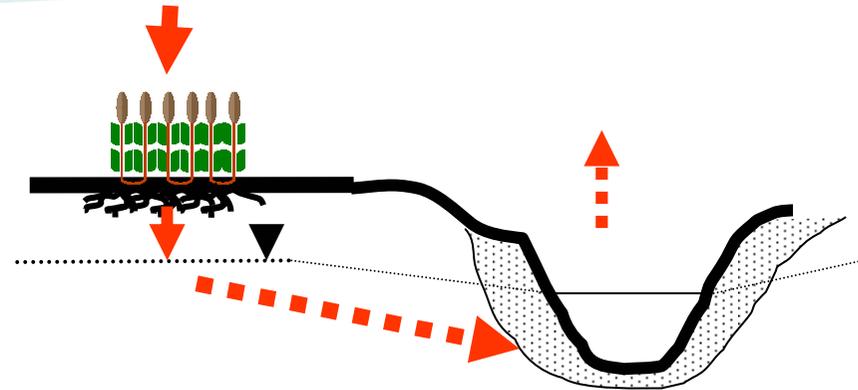


- Förderung des Nr-Abbaus ist möglich
- Bewertung im Hinblick auf indirekte Emissionen erfordert Werte für KEF3 in allen Systemen inkl. der Ozeane, ist bisher also nicht möglich.

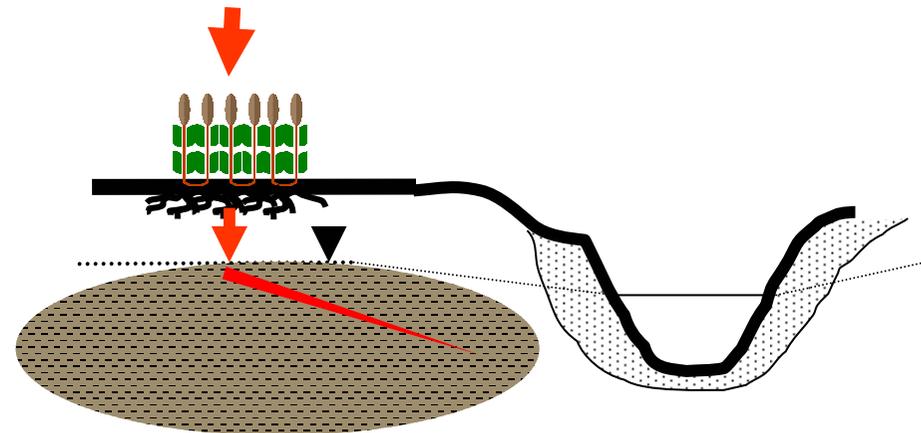
Mitigation (2): Improve efficiency of Nr mitigation measures by focussing on systems with minor denitrification



Oxic groundwater without denitrification



anoxic groundwater with intense denitrification



- Lowering Nr input to systems with complete denitrification in groundwater is inefficient with respect to indirect N₂O fluxes
- Highest efficiency is obtained in systems with minor groundwater denitrification

Projekt: Validierung des modellierten Nitratabbaus in nordwestdeutschen Flusseinzugsgebieten durch direkte Messung der Denitrifikation im Grundwasser

Projektbearbeitung:

- Johann Heinrich von Thünen-Institut, Institut für Agrarrelevante Klimaforschung (vTI-AK)
- Forschungszentrum Jülich, Institut Agrosphäre (FZJ)Niedersächsisches
- Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG)
- Johann Heinrich von Thünen-Institut, Institut für Ländliche Räume (vTI-LR)

Ziele

1. Validierung der bisher verfügbaren Modellergebnisse zum Nitratabbau (Modell WEKU, Kunkel und Wendland 1997) im Grundwasser über die direkte Messung der Denitrifikation („excess N₂“, Weymann et al. 2008) an Modellgebieten in Niedersachsen
2. Auswirkung der Denitrifikation im GW auf die indirekten N₂O Emissionen durch verbesserte Vorhersage der grundwasserbürtigen Nitratfracht in Oberflächengewässern; somit genauere Prognose der indirekten N₂O-Emissionen aus Oberflächengewässern.

Schlussfolgerungen



- Die Quantifizierung der indirekten N₂O-Emissionen aus aquatischen Systemen ist i.d.R. sehr ungenau.
- Der Beitrag der Aquifere ist gering.
- Die Herabsetzung von IPCC-EF_{5g} von 0,75 % auf 0,25% ist angemessen. Der neue Wert sollte daher für Emissionsinventare verwendet werden.
- Die Verminderung der N-Fracht aus Agrarökosystemen durch Denitrifikation im Grundwasser ist für Oberflächengewässer sehr bedeutend (=> Minderung der Eutrophierung und indirekter N₂O-emissionen) aber bisher unzureichend untersucht

Die Inhalte des Vortrags basieren weitgehend auf folgenden Artikeln:

Weymann et al. (2008) Groundwater N₂O emission factors of nitrate-contaminated aquifers as derived from denitrification progress and N₂O accumulation.

Biogeosciences 5, 1215–1226

Well R., Butterbach-Bahl K. (2010) Indirect Emissions of N₂O from Nitrogen Deposition and Leaching of Agricultural Nitrogen. In: K. Smith (Ed.), *Nitrous Oxide and Climate Change*, Earthscan, London, U.K. 256 pp.