

Diss. ETH Nr. 12694

**Characterisation of the soil-atmosphere exchange fluxes  
of nitric oxide**

*A dissertation submitted to the*

**SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH**

for the degree of

**DOCTOR OF NATURAL SCIENCES**

presented by

**URS ANDREAS GUT**

Dipl. Natw. ETH

born on 10 January 1967

citizen of Maur (ZH)

*accepted on the recommendation of*

Prof. Dr. A. Waldvogel, examiner

Dr. A. Nefel, co-examiner

Dr. F. X. Meixner, co-examiner

Zurich, 1998

## Abstract

This thesis is a contribution to the Swiss research project BAT, which aims to quantitatively describe the surface flux budget of nitrous oxide, nitric oxide and ammonia over agricultural land on a regional scale. The thesis focused on the exchange of nitric oxide between the soil of a wheat field and the atmosphere.

For the investigations a new sampling technique for trace gases in soils was developed. The sampling technique is based on trace gases diffusing through the walls of a gas permeable hydrophobic membrane tube into an air stream flowing continuously through the tube. To prevent a concentration depletion of the measured trace gases in the soil the inlet concentration was adjusted to the measured concentration or the sampled air was recycled, depending if the detector destroyed the trace gas for the measurement or not. The sampling technique allowed to measure the concentration gradient of nitric oxide between soil and atmosphere, which drives the flux, continuously and at a time resolution of better than one hour with a collection efficiency of better than 96%.

A pilot study was conducted in a wheat field from April to July 1996, where the soil profile of nitric oxide was monitored with the new sampling technique during a growing season of wheat. The nitric oxide flux between soil and atmosphere is driven by the soil concentration at depths of a few centimetres from the surface due to the life time of nitric oxide in the soil, which is in the range of seconds. The soil concentration measured close to the surface was highest following application of  $40 \text{ kg NH}_4\text{NO}_3 \text{ N ha}^{-1}$  in spring. For 20 days following fertiliser application and rain, dissolving the fertiliser, elevated concentrations were measured with a maximum of 230 ppbV. During the rest of the field experiment the concentrations were generally below 5 ppbV.

In 1997 the field experiment focused on the period between March and May, when the wheat field was fertilised with cattle slurry and mineral  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  fertiliser. A fertilised plot was compared to a non-fertilised control plot. A one-dimensional soil diffusion model, developed by Galbally and Johansson (1989), was adapted to quantify the nitric oxide flux on the basis of the concentration gradient between soil and atmosphere measured with the new sampling technique. For fluxes higher than  $5 \text{ ng N}$

$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$  the fluxes calculated with the model of Galbally and Johansson agreed well with fluxes measured by means of dynamic chambers.

Nitric oxide emissions in 5 days following application of  $19 \text{ kg N ha}^{-1}$  in cattle slurry were  $31 \text{ g NO-N ha}^{-1}$  and in the same period  $5 \text{ g NO-N ha}^{-1}$  from the non-fertilised plot. Nitric oxide emissions in 15 days following application of  $40 \text{ kg NH}_4\text{NO}_3 \text{ N ha}^{-1}$  were  $95 \text{ g NO-N ha}^{-1}$ . In the same period  $10 \text{ g NO-N ha}^{-1}$  emitted from the non-fertilised plot. In 1996 the amount of nitric oxide emitted in 26 days following application of  $40 \text{ kg NH}_4\text{NO}_3 \text{ N ha}^{-1}$  was estimated to be  $640 \text{ g NO-N ha}^{-1}$ .

The emissions of the fertilised plot between March and end of May 1997 could be reproduced within a factor two with a simple nitrification model (Riedo et al., 1998). The nitrification model, mainly based on the available soil  $\text{NH}_4^+$  concentration and a ratio of nitric oxide production rate over nitrification rate of 0.7%, also reproduced the temporal development of the emissions. The algorithm of Williams et al. (1992), which is frequently used to assess nitric oxide fluxes from soils relates high emissions to high soil temperatures, which is in contradiction with the results of this thesis. This has important implications in assessing the importance of biogenically emitted nitric oxide on ozone production in rural areas.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Doktorarbeit ist ein Beitrag zum Schweizerischen Forschungsprojekt BAT, welches zum Ziel hat, die Biosphäre-Atmosphäre Austauschflüsse landwirtschaftlich genutzter Flächen von Lachgas, Stickstoffmonoxid und Ammoniak auf einer regionalen Skala zu quantifizieren. Die Stickstoffmonoxid Austauschflüsse zwischen einem Weizenfeld und der Atmosphäre waren Gegenstand der Doktorarbeit.

Für die Untersuchungen wurde eine neue Technik entwickelt, mit der Spurengase im Porenraum von Böden gesammelt werden können. Das Prinzip der neuen Technik basiert darauf, dass Spurengase im Porenraum des Bodens durch die Wand eines gasdurchlässigen hydrophoben Membranschlauches diffundieren und in einen kontinuierlich strömenden Luftstrom im Membranschlauch aufgenommen werden. Um einer Verarmung des zu messenden Spurengases im Boden vorzubeugen, wurde die

Konzentration des Luftstromes am Eingang des Membranschlauches der gemessenen Konzentration angepasst oder die Luft wurde nach der Messung in den Membranschlauch zurückgeführt, je nachdem, ob bei der Messung das Spurengas zerstört wurde oder nicht. Durch die neue Technik konnte der Stickstoffmonoxid Gradient zwischen dem Boden und der Atmosphäre, welcher den Austauschfluss antreibt, kontinuierlich, mit einer zeitlichen Auflösung von weniger als einer Stunde und mit mehr als 96% Sammel Effizienz gemessen werden.

Zwischen April und Juli 1996 wurde in einem Weizenfeld ein Pilot Experiment durchgeführt, bei welchem das Bodenprofil von Stickstoffmonoxid mit der neuen Technik während der ganzen Wachstumsphase des Weizens kontinuierlich gemessen wurde. Der Austauschfluss von Stickstoffmonoxid zwischen Boden und Atmosphäre wird von der Bodenkonzentration in einer Tiefe von wenigen Zentimetern von der Bodenoberfläche angetrieben, da die Lebensdauer von Stickstoffmonoxid im Boden im Bereich von einigen Sekunden liegt. Die Bodenkonzentrationen nahe der Oberfläche waren im Frühling nach der Ausbringung von  $40 \text{ kg NH}_4\text{NO}_3 \text{ N ha}^{-1}$  am höchsten. Während 20 Tagen nach der Dünger Ausbringung und Regen, welcher den Dünger löste, wurden erhöhte Konzentrationen gemessen, mit einem Maximum von 230 ppbV. In der übrigen Zeit des Feldexperimentes waren die Konzentrationen normalerweise tiefer als 5 ppbV.

Die Aktivitäten des Feldexperimentes 1997 wurden auf die Zeit zwischen März und Mai konzentriert, als das Feld mit Kuhgülle und mit mineralischem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  Dünger gedüngt wurde. Eine gedüngte Fläche wurde mit einer ungedüngten Kontrollfläche verglichen. Ein eindimensionales Boden Diffusionsmodell, welches von Galbally und Johansson (1989) entwickelt wurde, ist angepasst worden, um den Stickstoffmonoxidfluss auf der Grundlage des Konzentrationsgradienten zwischen Boden und Atmosphäre, welcher mit der neuen Technik gemessen wurde, zu quantifizieren. Für Flüsse grösser als  $5 \text{ ng N m}^2 \text{ s}^{-1}$  stimmten die Flüsse, die mit dem Modell von Galbally und Johansson berechnet wurden, gut mit den Flüssen überein, welche mit dynamischen Kammern gemessen wurden.

Die Stickstoffmonoxid Emissionen in 5 Tagen nach der Ausbringung von  $19 \text{ kg N ha}^{-1}$  in Kuhgülle betragen  $31 \text{ g NO-N ha}^{-1}$  und im selben Zeitraum  $5 \text{ g NO-N ha}^{-1}$  von der ungedüngten Fläche. Die Stickstoffmonoxid Emissionen in 15 Tagen nach der

Ausbringung von  $40 \text{ kg NH}_4\text{NO}_3 \text{ N ha}^{-1}$  betrug  $95 \text{ g NO-N ha}^{-1}$ . Die ungedüngte Fläche emittierte im gleichen Zeitraum  $10 \text{ g NO-N ha}^{-1}$ . Im Experiment von 1996 wurden die Stickstoffmonoxid Emissionen nach der Ausbringung von  $40 \text{ kg NH}_4\text{NO}_3 \text{ N ha}^{-1}$  bis 26 Tage nach der Ausbringung auf  $640 \text{ g NO-N ha}^{-1}$  geschätzt.

Die Emissionen der gedüngten Fläche zwischen März und ende Mai 1997 konnten mit einem einfachen Nitrifikationsmodell (Riedo et al., 1998) innerhalb eines Faktors zwei reproduziert werden. Das Nitrifikationsmodell, welches im Wesentlichen auf der verfügbaren Boden  $\text{NH}_4^+$  Konzentration und einem Verhältnis von Stickstoffmonoxid Produktions- zu Nitrifikationsrate von 0.7% basiert, gab auch die zeitliche Entwicklung der Emissionen wieder. Der Algorithmus von Williams et al. (1992), der oft zur Abschätzung von Stickstoffmonoxid Flüssen von Böden verwendet wird, ordnet hohe Emissionen hohen Bodentemperaturen zu, was im Widerspruch zu den Resultaten dieser Doktorarbeit steht. Das hat wichtige Konsequenzen, wenn das Gewicht biogener Stickstoffmonoxid Emissionen für die Ozonproduktion in ländlichen Gebieten abgeschätzt wird.