

EEN NIEUWE KIJK OP FOTOSYNTHESE DOOR STRATOSFERISCH KoolstofDIOXIDE

Hoe een natuurkundig verschijnsel kan bijdragen aan een beter begrip van de koolstofcyclus

Door fotosynthese kunnen planten energie afkomstig van de zon omzetten in organische verbindingen. Dit is niet alleen essentieel voor het overleven van planten zelf, maar ook de basis van onze voedselvoorziening op aarde. Daarnaast speelt fotosynthese een belangrijke rol in de koolstofcyclus, door het opnemen van koolstofdioxide (CO₂) uit onze atmosfeer, wat de verandering van het klimaat enigszins beperkt. Het is echter onzeker hoe dit zich zal ontwikkelen en mede daarom wordt gezocht naar manieren om fotosynthese op grote schalen te kunnen kwantificeren. Hiertoe biedt een bijzonder natuurkundig proces in de stratosfeer (boven circa tien kilometer hoogte) nieuwe mogelijkheden.

Kwantificeren van fotosynthese

Met behulp van onder meer statistieken over de productie van brandstoffen, modellen die de uitwisseling met vegetatie en oceanen beschrijven en satellietbeelden van branden kunnen de verschillende bronnen en putten van CO₂ gekwantificeerd worden (figuur 1). De opname door de biosfeer bedraagt circa 3 PgC/yr (dat wil zeggen, 3 · 10¹⁵ g koolstof per jaar). Deze netto-opname komt voort uit twee tegengestelde fluxen: de opname van CO₂ door fotosynthese (het vastleggen van koolstof in organische verbindingen gebruikmakend van energie uit licht) en het vrijkomen van CO₂ door respiratie (het omzetten van organische verbindingen voor de energiebehoefte). Schattingen voor de mondiale fotosyntheseflux variëren van circa 123 PgC/yr [1] tot wel 175 PgC/yr [2]. Zowel de hoeveelheid fotosynthese als de bijbehorende onzekerheidsmarge zijn dus veel groter dan de nettofluxen in de mondiale CO₂-balans uit figuur 1.

Voor een individuele plant in een laboratorium kan men redelijk nauwkeurig de fotosynthese-activiteit bepalen door te meten hoeveel CO₂ wordt opgenomen in een bepaald tijdsbestek. Voor een gedeelte van een bos, grasland of andere vegetatie kan de uitwisseling van CO₂ gemeten worden met de zogenoemde eddy-covariantietechniek [4] voor een oppervlakte van circa 1 km² met een half-uurlijkse tijdsresolutie. De uitdaging hierbij is dat tegelijkertijd met fotosynthese ook respiratie plaatsvindt, waardoor verschillende aannames en benaderingen nodig zijn om fotosynthese te schatten uit de netto-CO₂-uitwisseling.

Voor het meten van fotosynthese op grotere ruimte- en tijdschalen is geen bruikbare methode beschikbaar. Deze grotere schalen zijn echter van groot belang omdat die uiteindelijk bepalend zijn voor de concentraties van CO₂ in de atmosfeer, waarin de bijdragen van de individuele planten en ecosystemen gemengd worden (zie kader CO₂ in de atmosfeer). Het kwantificeren van fotosynthese is een belangrijk thema voor wetenschappers die de koolstofcyclus bestuderen, omdat klimaatverandering niet dezelfde impact heeft op fotosynthese (lichtafhankelijk) als op respiratie (voornamelijk temperatuurafhankelijk). Een verstoring van een paar procent van fotosynthese of respiratie kan een groot effect hebben op het totale CO₂-budget, en daarom wordt naarstig gezocht naar door observaties gedreven methoden om fotosynthese op continentale tot mondiale schaal te schatten.

Stabiele zuurstofisotopen

Voor het kwantificeren van fotosynthese is een methode in ontwikkeling die gebruikmaakt van de stabiele isotopen van zuurstof. Zuurstof heeft drie stabiele isotopen (¹⁶O, ¹⁷O en ¹⁸O), waarvan ¹⁶O veruit het meest voorkomt op aarde. De isotopensamenstelling van een monster kan beschreven worden met delta-notatie:

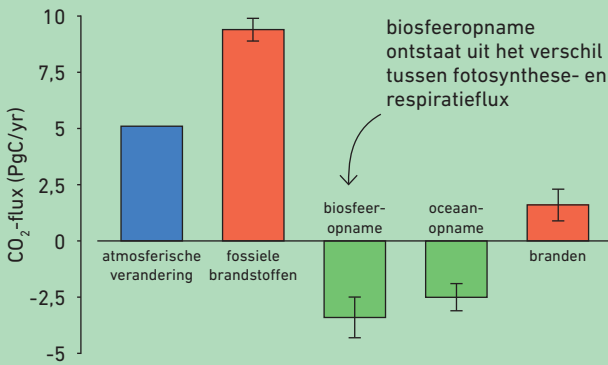
$$\delta^n\text{O} = \frac{[{}^n\text{O}/{}^{16}\text{O}]_{\text{monster}}}{[{}^n\text{O}/{}^{16}\text{O}]_{\text{referentie}}} - 1$$

voor $n = 17, 18$.

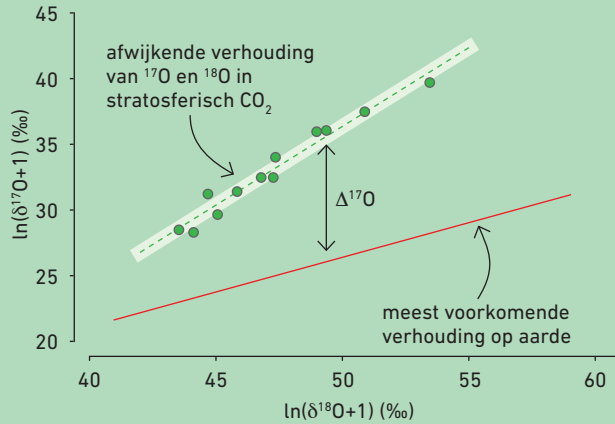
Hierin is $[{}^n\text{O}/{}^{16}\text{O}]_{\text{monster}}$ de verhouding van de zeldzame isotoop ⁿO ten opzichte van het meest voorkomende isotoop ¹⁶O in een monster. $[{}^n\text{O}/{}^{16}\text{O}]_{\text{referentie}}$ is



Gerbrand Koren studeerde technische natuurkunde in Delft. Na een korte periode in het bedrijfsleven koos hij voor een promotie in Wageningen wat resulteerde in het proefschrift *Constraining the exchange of carbon dioxide over the Amazon: New insights from stable isotopes, remote sensing and inverse modeling* (cum laude). Momenteel werkt hij als universitair docent aan de Universiteit Utrecht. g.b.koren@uu.nl.



Figuur 1. Overzicht van de mondiale toename van CO₂ in de atmosfeer (blauw), de gemiddelde bronnen van CO₂ (rood) en putten van CO₂ (groen) voor de periode 2010-2019. De foutbalk geeft een indicatie van de onzekerheid van de schattingen. Bron data: [3].

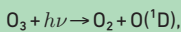


Figuur 2. Verhoudingen tussen $\ln(\delta^{17}\text{O} + 1)$ en $\ln(\delta^{18}\text{O} + 1)$ zijn in de meeste gevallen ongeveer 0,5 (rode lijn is representatief voor water op aarde met $\lambda \approx 0,528$). Een uitzondering is stratosferisch CO₂, waarvoor $\delta^{17}\text{O}$ hoger is dan te verwachten op basis van de $\delta^{18}\text{O}$ -waarde (groene punten). Bron data: [7]. De verticale afstand tussen de groene punten en rode lijn is de $\Delta^{17}\text{O}$ -waarde behorend bij die metingen.

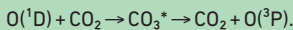
AFWIJKEND STRATOSFERISCH CO₂

Ozon (O₃) dat wordt gevormd uit zuurstofmoleculen onder invloed van uv-licht heeft een $\Delta^{17}\text{O}$ -waarde die veel groter is dan 0. Dit proces, dat van nature plaatsvindt in de stratosfeer (het gedeelte van de atmosfeer boven circa tien kilometer), kan ook in een laboratorium nagebootst worden [5].

Er zijn verschillende studies uitgevoerd naar de oorsprong van dit verschijnsel, maar deze hebben nog geen complete verklaring gegeven. Ook de Amerikaanse Nobelprijswinnaar Rudy Marcus werkte aan dit opmerkelijke effect en beschreef dat symmetrie hierin een belangrijke rol speelt [6]. De afwijkende samenstelling van O₃ wordt ook doorgegeven aan stratosferisch CO₂ door een serie reacties die begint met de splijting van O₃ door hoogenergetisch zonlicht



het zeer reactieve zuurstof radicaal O(¹D) dat hierbij gevormd wordt, kan vervolgens reageren met CO₂



Hierbij wordt kortstondig het instabiele CO₃* gevormd dat snel uiteenvalt. Op het eerste gezicht lijkt hier weinig te gebeuren (er wordt CO₂ omgezet in CO₂), maar bij het uiteenvallen van CO₃* kan een zuurstofatoom verwijderd worden dat aanvankelijk in het CO₂ zat, waardoor er effectief een zuurstofatoom uit O₃ naar CO₂ is overgegaan. Hierdoor heeft stratosferisch CO₂ ook een afwijkende zuurstofisotopensamenstelling, met $\Delta^{17}\text{O} \gg 0$.

dezelfde verhouding, maar dan van een internationaal gebruikte referentie. Omdat de waarden van $\delta^{18}\text{O}$ vaak klein zijn, is het gebruikelijk om deze uit te drukken in per mil (10⁻³) met symbool ‰.

Een stof die een $\delta^{18}\text{O}$ waarde heeft groter dan 0 is ‘verrijkt’ in isotoop ¹⁸O ten opzichte van het referentiemateriaal, en stoffen met $\delta^{18}\text{O} < 0$ worden ‘verarmd’ genoemd. De isotopensamenstelling van materialen

ligt niet altijd vast, maar kan veranderen. Neem bijvoorbeeld een oppervlakte water waarbij verdamping plaatsvindt. Dit is een massa-afhankelijk proces, waarbij watermoleculen met ¹⁶O sneller verdampen dan watermoleculen die ¹⁸O bevatten. De $\delta^{18}\text{O}$ waarde van het niet-verdampte water zal hierdoor toenemen. Een dergelijk proces, waarbij de isotopensamenstelling verandert, wordt fractionering genoemd.

Massa-onafhankelijke fractionering

Monsters die verrijkt of verarmd zijn in ¹⁷O, zijn vaak nog sterker verrijkt of verarmd in ¹⁸O, vanwege de massa-afhankelijkheid van de meeste processen die leiden tot fractionering. Deze verhouding kan beschreven worden als:

$$\ln(\delta^{17}\text{O} + 1) = \lambda \cdot \ln(\delta^{18}\text{O} + 1),$$

waarin λ een coëfficiënt is die ongeveer gelijk is aan 0,5 (voor water op aarde is bijvoorbeeld een waarde van ongeveer 0,528 vastgesteld op basis van metingen op verschillende locaties). De meeste metingen van verbindingen die zuurstof bevatten

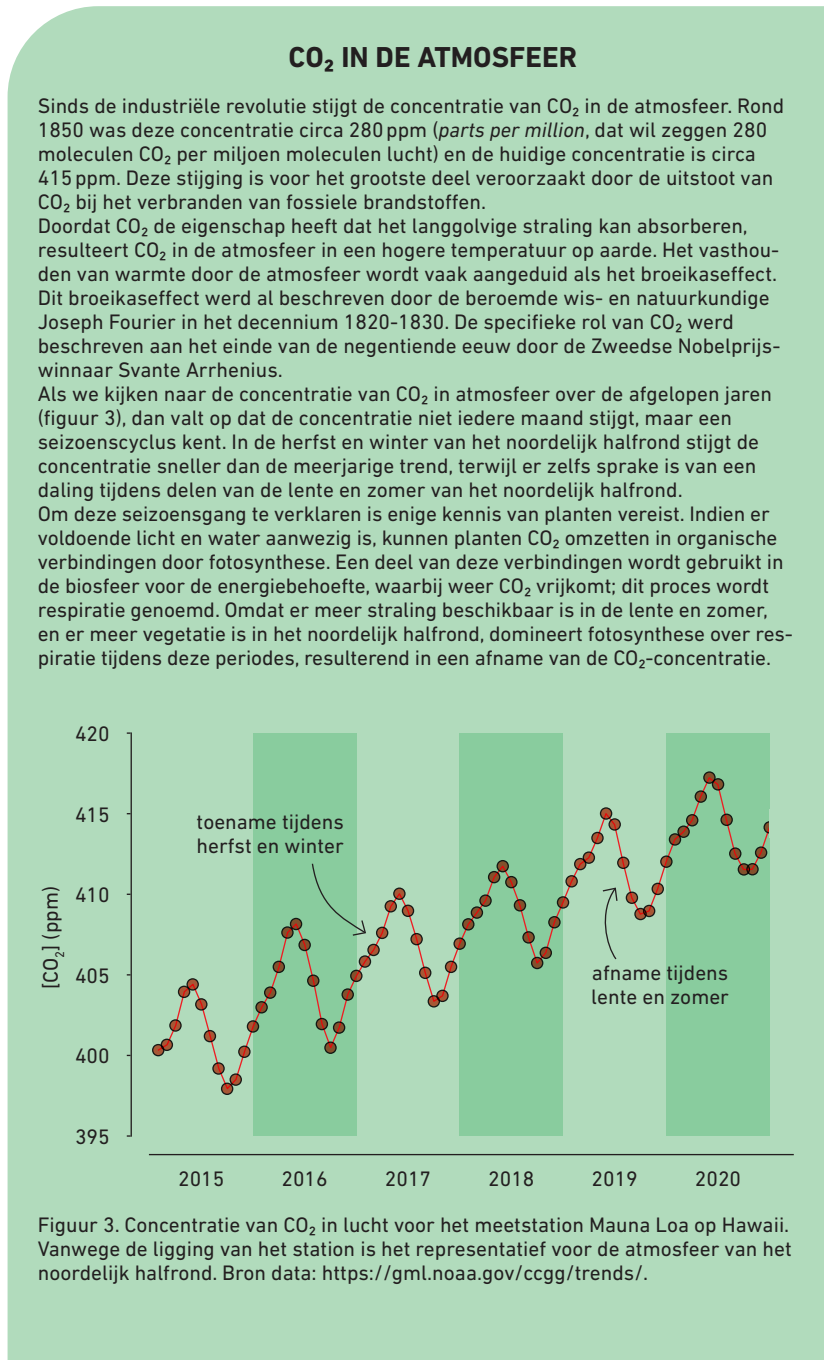
zijn in overeenstemming met deze verhouding, maar er zijn een aantal afwijkingen bekend, bijvoorbeeld stratosferisch ozon en CO₂ (zie kader *Afwijkend stratosferisch CO₂*) waarvan monsters sterker verrijkt zijn in δ¹⁷O dan je zou verwachten ten opzichte van de gemeten δ¹⁸O (figuur 2). Deze afwijking wordt ook wel het ¹⁷O-exces genoemd, en is gedefinieerd als

$$\Delta^{17}\text{O} = \ln(\delta^{17}\text{O} + 1) - \lambda \cdot \ln(\delta^{18}\text{O} + 1).$$

Als een proces $\Delta^{17}\text{O} \neq 0$ kan veroorzaken, wordt gesproken van massa-onafhankelijke fractionering, dit in tegenstelling tot de meer gebruikelijke massa-afhankelijke processen (zoals bijvoorbeeld diffusie, verdamping en condensatie). Echter, wanneer een stof al een $\Delta^{17}\text{O} \neq 0$ heeft, zoals CO₂ afkomstig uit de stratosfeer, dan kan een massa-afhankelijk proces dit niet ongedaan maken. Een $\Delta^{17}\text{O}$ -waarde ongelijk aan nul kan daarom lang meege dragen worden door een molecuul, hetgeen belangrijke toepassingen kan hebben.

Equilibratie in vegetatie

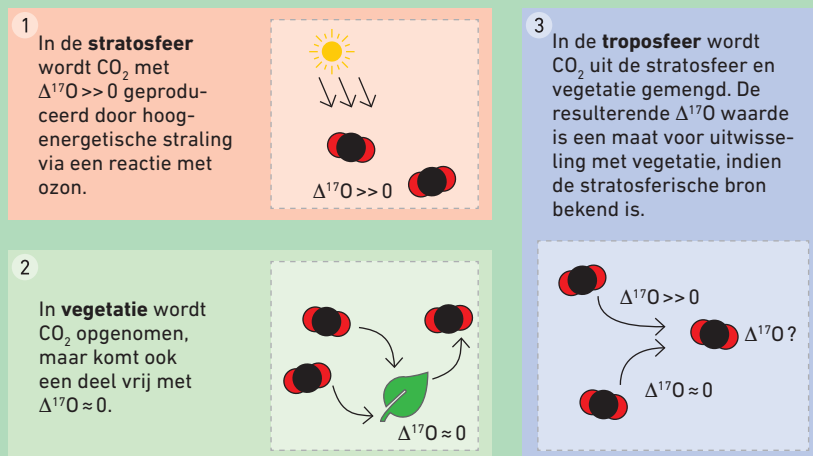
Het afwijkende (met $\Delta^{17}\text{O} \gg 0$) stratosferische CO₂ (paneel 1 in figuur 4) kan getransporteerd worden naar de troposfeer (het laagste deel van de atmosfeer waarin de weerpatronen zich bevinden en waarin wij leven). Hier komt het CO₂ ook in contact met vloeibaar water, bijvoorbeeld regendruppels, het oceaanoppervlak en water in bladeren. Wanneer CO₂ oplost in water, kan het zuurstofatomen uitwisselen met water, waarna het ook weer kan vrijkomen als CO₂ in de atmosfeer. De uitwisseling tussen CO₂ en water wordt equilibratie genoemd en vindt vooral plaats in bladeren (paneel 2 in figuur 4) door de aanwezigheid van het enzym carbo-anhydrase dat het oplossen van CO₂ aanzienlijk versnelt [8]. Voor water op aarde geldt $\Delta^{17}\text{O} \approx 0$ en de hoeveelheid watermoleculen is bij de meeste uitwisselingen veel groter dan de hoeveelheid CO₂-moleculen, waardoor de afwijkende isotopensamenstelling van het CO₂ effectief



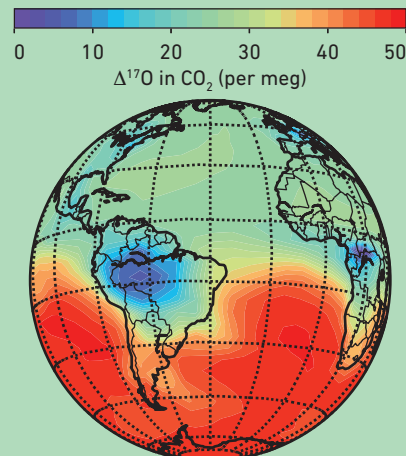
‘uitgewist’ wordt. De $\Delta^{17}\text{O}$ -waarde van troposferisch CO₂ is een dynamische balans tussen aanvoer uit de stratosfeer en ‘verlies’ van $\Delta^{17}\text{O}$ in de uitwisseling met vegetatie (paneel 3 in figuur 4). Deze uitwisseling is een maat voor de fotosyntheseflux, die geschat kan worden indien de aanvoer van $\Delta^{17}\text{O}$ uit de stratosfeer bekend is.

Recente ontwikkelingen

De toepassing van $\Delta^{17}\text{O}$ voor het schatten van fotosynthese werd voor het eerst voorgesteld in 2005 [9]. De meettechnieken waren destijds echter niet voldoende nauwkeurig om de subtiele signalen in troposferisch CO₂ te kunnen meten. Er zijn momenteel verschillende technieken beschikbaar, bijvoorbeeld in Utrecht gebaseerd



Figuur 4. Conceptuele weergave van de belangrijkste bron (paneel 1: stratosfeer) en het belangrijkste verwijderingsproces (paneel 2: vegetatie) van $\Delta^{17}\text{O}$ in CO₂. De troposfeer (paneel 3) is het medium waarin deze stromen samenkomen. Door $\Delta^{17}\text{O}$ in CO₂ in de troposfeer te meten en te vergelijken met gesimuleerde waarden, kunnen schattingen voor de fotosynthesesnelheid worden bijgesteld.



Figuur 5. Gesimuleerde $\Delta^{17}\text{O}$ in CO₂ voor de laagste vijfhonderd meter van de atmosfeer. De lage waarden (blauw) boven de Amazone en het Congo-regenwoud duiden op een hogere fotosyntheseflux in deze regio. Omdat de signalen van $\Delta^{17}\text{O}$ in de troposfeer veel kleiner zijn dan in de stratosfeer, is gebruikgemaakt van de eenheid 'per meg' (10⁻⁶).

“Het uiteindelijke doel is om het model in te zetten om onafhankelijke schattingen van fotosynthese over grote gebieden te maken.”

op atomaire fragmenten [10], en in Groningen met een lasertechniek [11], die met een nauwkeurigheid van circa tien per meg kunnen meten. Een belangrijk onderdeel van mijn promotieonderzoek in Wageningen was het ontwikkelen van een computermodel dat de ruimtelijke en temporele variatie van $\Delta^{17}\text{O}$ in troposferisch CO₂ beschrijft [12]. Dit model is gekoppeld aan een driedimensionaal atmosferisch transportmodel, waarin realistische weersvelden van het European Centre for Medium-Range Weather Forecasts worden gebruikt, waarmee voor het eerst ruimte- en

tijdsafhankelijke simulaties van $\Delta^{17}\text{O}$ in troposferisch CO₂ zijn uitgevoerd (figuur 5). De simulaties die met dit model zijn uitgevoerd kunnen onder meer gebruikt worden om geschikte locaties te vinden voor het organiseren van meetcampagnes. Daarnaast wordt het model momenteel ingezet voor de interpretatie van metingen boven grasland en bosgebieden in Nederland, en in de toekomst mogelijk ook voor een set unieke monsters verzameld met vliegtuigen boven de Amazone en van een meetmast in Siberië. Het uiteindelijke doel is om het

model in te zetten om, gebruikmakend van zo veel mogelijk metingen van $\Delta^{17}\text{O}$, onafhankelijke schattingen van fotosynthese over grote gebieden te maken. Hiermee zou $\Delta^{17}\text{O}$ in CO₂ een belangrijke bijdrage kunnen leveren aan het verkleinen van de grote onzekerheid in de voorspellingen van klimaatmodellen die onder meer gebruikt worden voor de IPCC-rapporten en daarmee een basis vormen voor het wereldwijd gevoerde klimaatbeleid.

REFERENTIES

- 1 C. Beer et al., *Science* **329**, 5993 (2010).
- 2 L. Welp et al., *Nature* **477**, 7366 (2011).
- 3 P. Friedlingstein et al., *Earth Syst. Sci. Data* **12**, 4 (2020).
- 4 M. Reichstein et al., *Glob. Chang. Biol.* **11**, 9 (2005).
- 5 M. H. Thiemens & J. E. Heidenreich, *Science* **219**, 4588 (1983).
- 6 Y. Q. Gao & R. A. Marcus, *Science* **293**, 5528 (2001).
- 7 M. H. Thiemens et al., *Science* **270**, 5238 (1995).
- 8 R. J. Francey & P. P. Tans, *Nature* **327**, 6122 (1987).
- 9 K. J. Hoag et al., *Geophys. Res. Lett.* **32**, 2 (2005).
- 10 G. A. Adnew et al., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **33**, 17 (2019).
- 11 P. M. Steur et al., *Atmos. Meas. Tech.* **14**, 6 (2021).
- 12 G. Koren et al., *J. Geophys. Res. Atmos.* **124**, 15 (2019).